

P variiert. Endgültige gewichtete Diskrepanz-Indices ($R_w = [\sum w(|F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|)^2 / \sum w|F_{\text{beob}}|^2]^{1/2}$) sind 7.9% für (x, y, z) und 7.7% für ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$). Nach dem R-Faktor-Test von Hamilton^[5] kann das Modell (x, y, z) mit einem Verlässlichkeitsindex < 0.005 ausgeschlossen werden. (–)/(1) ist demnach S-konfiguriert^[6] (Abb. 1).

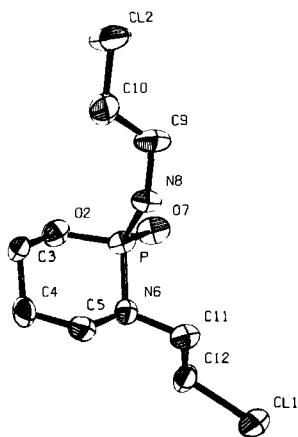


Abb. 1. Molekülstruktur von S(-)/(1) (ORTEP-Zeichnung). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20%.

Der sechsgliedrige Ring hat Sesselform. O7 ist äquatorial angeordnet, in der Kristallstruktur des Racemats dagegen axial^[7]. Die P–N-Bindungen haben partiellen Doppelbindungscharakter; die Hybridisierung von N6 liegt zwischen sp^2 und sp^3 . Im Kristall werden die Moleküle lediglich durch eine 2.79 Å lange Wasserstoffbrücke zwischen N8 und O7 zusammengehalten.

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [Z 497]

- [1] P. J. Creaven, L. M. Allen, M. H. Cohen, R. L. Nelson, *Cancer Treat. Rep.* 60, 445 (1976); G. Falkson, H. C. Falkson, *ibid.* 60, 955 (1976).
- [2] Bisher wurden alle Untersuchungen mit racemischem (1) durchgeführt.
- [3] R. W. Kinas, K. Pankiewicz, W. J. Stec, P. B. Farmer, A. B. Foster, M. Jarman, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 24, 39 (1978).
- [4] Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, θ –2 θ -Abtastung, 665 Reflexe mit $I \leq 1.96 \sigma(I)$, Korrektur für geometrische und Absorptionsfaktoren, Lösung mit Standard-Patterson- und Fourier-Schweratommethoden.
- [5] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* 18, 502 (1965).
- [6] Aufgrund der stereospezifischen Umwandlung in ein auch aus S(–)-Cyclophosphamid erhaltenes Produkt wurde (+)/(1) R-Konfiguration zugeordnet; K. Pankiewicz, R. Kinas, W. J. Stec, A. B. Foster, M. Jarman, J. M. S. Van Maanen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [7] H. A. Brassfield, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4143 (1975); A. Perales, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr. B* 33, 1935 (1977).

Gold(1)-Gold(1)-Wechselwirkungen im tetrameren Gold(1)-dithioacetat

Von Olivo Piovesana und Pier Francesco Zanazzi^[*]

Die elektronischen Faktoren, die über Geometrie und Stabilität vielkerniger d^{10} -Systeme bestimmen^[1], sind immer noch nicht völlig geklärt; vor allem weiß man noch nicht, inwieweit die Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -Zentren (mit formal abgeschlossenen Schalen) zur Stabilisierung beitragen^[2].

Anders als Kupfer(1), das Cluster mit zwei bis acht Metallatomen bildet^[2c], scheint es bei Gold(1) recht wenige vielkernige Systeme zu geben^[3], in denen die Abstände zwischen

den Metallatomen kurz genug für eine M–M-Bindung sind. Mit einer möglichen Ausnahme^[4] (s. u.) enthalten alle diese Verbindungen zweikernige Einheiten oder einkernige Moleküle, die zu Polymeren mit Goldketten oder -schichten verbunden sind^[3].

Wir berichten über eine einfache Synthese des luftbeständigen Gold(1)-dithioacetats, anscheinend der ersten Dithiocarbonsäure-Verbindung von Gold, und teilen vorläufige Röntgen-Strukturdaten mit. Diese deuten auf diskrete vierkernige Einheiten, $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$, mit direkter Gold-Gold-Wechselwirkung.

Im tetrameren Molekül (Abb. 1) befinden sich die vier Goldatome an den Ecken eines Rhombus. Die vier Liganden sind als Brücken abwechselnd oberhalb und unterhalb des Metallclusters angeordnet. Das Molekül hat ungefähr D_2 -Symmetrie. Die vier äquivalenten Au–Au-Abstände betragen im Mittel 3.01 Å; Au(2)–Au(4) hat eine Länge von 3.29 Å. Bei einem Au–Au-Abstand von 3.01 Å liegt höchstwahrscheinlich eine anziehende Metall-Metall-Wechselwirkung vor; zum Vergleich: Im Metall beträgt der Au–Au-Abstand 2.884 Å^[5], in der Peripherie unverbrückter Cluster wie $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ 3.02 Å^[6a] und $\text{Au}_{11}\text{I}_3[\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3]_7$ 2.98 Å^[6b]. Diese Annahme beträchtlicher Bindung wird durch MO-Rechnungen an diesen Clustern gestützt^[7a]. Die Au–S-Abstände von durchschnittlich 2.30 Å sind normal. Die mittleren Winkel S–Au–Au und S–Au–S betragen 94 bzw. 193°. Die Ebenen der Liganden auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls bilden einen Diederwinkel von etwa 16°.

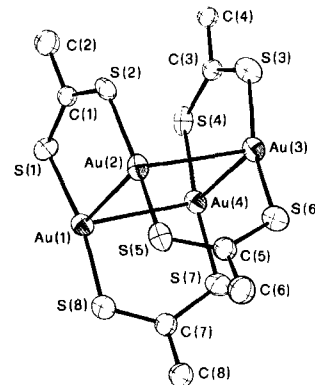


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ im Kristall. Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 12.200(5)$, $b = 9.728(3)$, $c = 8.876(3)$ Å, $\alpha = 95.32(2)$, $\beta = 110.71(3)$, $\gamma = 92.67(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 3.914 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitäten wurden durch θ –2 θ -Registrierung mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer gemessen. Von 3347 unabhängigen Reflexen mit $3^\circ < \theta < 25^\circ$ wurden 1828 mit $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet angesehen und zur Analyse verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der Vollmatrix-Kleinstquadratmethode (Programm SHELX-76) bis $R = 0.10$ verfeinert (anisotrop für Au und S). Wichtigste Bindungslängen und -winkel: Au(1)–Au(2), 2.989(3); Au(1)–Au(4), 3.003(3); Au(2)–Au(3), 3.020(3); Au(3)–Au(4), 3.022(3); Au(1)–S(1), 2.30(1); Au(1)–S(8), 2.29(1); Au(2)–S(2), 2.31(1); Au(2)–S(5), 2.32(1); Au(3)–S(3), 2.26(1); Au(3)–S(6), 2.30(1); Au(4)–S(4), 2.30(1); Au(4)–S(7), 2.30(1) Å; Au(2)–Au(1)–Au(4), 66.6(1); Au(2)–Au(3)–Au(4), 66.1(1); Au(1)–Au(2)–Au(3), 113.8(1); Au(1)–Au(4)–Au(3), 113.3(1)°.

Bisher waren Au_4 -Einheiten nur im instabilen, farblosen Chloro(piperidin)gold(1) bekannt^[4]. In diesem Komplex bilden die unverbrückten, linear koordinierten Goldatome einen lockeren quadratischen Cluster mit mittleren Au–Au-Abständen von 3.30 Å. Ob es zu bindenden M–M-Wechselwirkungen kommt, ist nicht sicher^[4].

Die Geometrie der Au_4 -Einheiten und die M–M-Wechselwirkungen in der Titelverbindung beruhen auf sterischen und elektronischen Faktoren. Bei zwei alternierenden Paaren ekliptisch angeordneter Liganden mit Abständen der Ebenen von ca. 3 Å wäre starke S–S- und Methyl-Methyl-Abstoßung zu erwarten. Andererseits gibt es wenige Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichung von der Linearität

[*] Prof. Dr. O. Piovesana [¹]
 Università di Perugia, Dipartimento di Chimica
 Via Elce di Sotto 10, I-06100 Perugia (Italien)
 Prof. Dr. P. F. Zanazzi
 Università di Perugia, Istituto di Mineralogia e Cristallografia
 [*] Korrespondenzautor.

bei der Au-S-Koordination, es sei denn restliche gegenseitige Abstoßungen der Liganden.

Auf elektronischen Faktoren scheint die Fähigkeit des Dithioacetato-Ligandsystems zu beruhen, beim Goldatom die Mischung von d- und s-Orbitalen zu fördern^[7] und anti-bindende Dichte aus der Ebene des Clusters unter Beteiligung seiner virtuellen π -Orbitale zu verteilen.

Stark vereinfacht ausgedrückt stehen leere ($d_z^2 + \lambda s$)-Hybridorbitale am Gold (in Richtung der S-Au-S-Achsen) für die Aufnahme der Schwefelelektronen zur Verfügung, und gefüllte ($d_z^2 - \lambda s$)-Orbitale treten in der Clusterebene in Wechselwirkung. Wegen des ungerichteten Charakters dieser Orbitale sind die Gold-Gold-Wechselwirkungen und die π -Wechselwirkungen mit dem Ligandsystem winkelunabhängig. Die Goldatome können sich demnach gegeneinander verschieben, ohne Orbitalüberlappung zu opfern, und sie nehmen Positionen ein, bei denen die Abstoßung der Liganden so klein wie möglich ist.

Die vier Hybridorbitale führen zu vier Cluster-MOs (einem bindenden, zwei nichtbindenden und einem antibindenden) mit acht Elektronen und insgesamt einem antibindenden Effekt. Das Ausmaß der anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen sollte daher von der Fähigkeit der delokalisierten virtuellen π -Orbitale des Tetraakis(dithiocarboxylato)-Ligandengerüsts abhängen, antibindende Ladungsdichte aus der Clusterebene zu entfernen. – Wie kürzlich gefunden wurde, ist die Mischung von d- und s-Orbitalen bei Gold und π -Rückbildung zu den Liganden bei zahlreichen einkernigen, linearen Gold(I)-Komplexen zu vernachlässigen^[8].

Arbeitsvorschrift

Die heterogene Mischung aus 1 g (2.51 mmol) $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1 g (10.87 mmol) CH_3CSSH in 50 ml Diethylether wurde nach ca. 20 h bei Raumtemperatur filtriert. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CS_2 konnten ca. 30% rotes $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ erhalten werden.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 509]

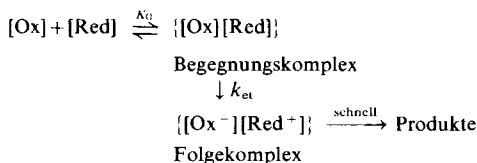
- [1] J. P. Fackler, Jr., *Prog. Inorg. Chem.* 21, 55 (1976).
 [2] a) F. J. Hollander, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6268 (1977); zit. Lit.; b) A. Audef, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* 17, 2182 (1978); c) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* 17, 2187 (1978).
 [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 88, 830 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 728 (1976); R. J. Puddephatt: *Topics in Inorganic and General Chemistry*, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam 1978.
 [4] J. J. Guy, P. G. Jones, M. G. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 8.
 [5] W. D. Pearson: *Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, London 1957.
 [6] a) J. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2423; b) 1972, 1481.
 [7] a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163; b) L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1958, 4186.
 [8] P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1434.

„Outer-sphere“-Elektronentransferreaktionen: Eine neuartige, lineare Beziehung zwischen der Selektivität und dem Normalpotential des Reduktionsmittels

Von Hans-Michael Huck und Karl Wieghardt^[*]

Beim einfachsten Mechanismus des Elektronentransfers (ET) zwischen zwei Übergangsmetallkomplexen (dem „outer-sphere“-Mechanismus) bilden die Reaktanden in Lösung – in einem vorgelagerten Gleichgewicht – einen Begegnungs-

komplex. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das Elektron durch die intakten ersten Koordinationssphären beider Komplexe übertragen; anschließend zerfällt der Folgekomplex in die Produkte^[1]:



Für dieses Schema kann Gl. (a) abgeleitet werden:

$$RG = \frac{k_{\text{et}} \cdot K_0 [\text{Ox}][\text{Red}]}{1 + K_0 [\text{Red}]} \quad (\text{a})$$

Für die Einelektronenreduktion der inerten Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ durch die Aquakomplexe von Sm^{II} ^[2], Yb^{II} ^[3], U^{III} ^[4], Eu^{II} ^[5], Cr^{II} ^[6], V^{II} ^[6] und durch $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ^[7] sowie durch $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[6a] vereinfacht sich Gl. (a) zu Gl. (b), weil $K_0[\text{Red}] \ll 1$.

$$RG = k[\text{Ox}][\text{Red}]; k = k_{\text{et}} \cdot K_0 \quad (\text{b})$$

Da im allgemeinen K_0 nicht bekannt ist, ist es unmöglich, Aussagen über die interessierende Reaktivität ($\log k_{\text{et}}$) der jeweiligen Begegnungskomplexe zu erhalten.

Die Strukturen der Kationen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Ox1) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ (Ox2) unterscheiden sich nur wenig; Ox2 ist aber das stärkere Oxidationsmittel. Es erscheint daher plausibel anzunehmen, daß für ein gegebenes Reduktionsmittel y aus obiger Reihe die Bildungskonstanten K_0 der Begegnungskomplexe $\{[\text{Ox1}], y\}$ und $\{[\text{Ox2}], y\}$ gleich groß sein werden (bei sonst identischen Reaktionsbedingungen). Somit ist es sinnvoll, die Differenz der Logarithmen der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten zu bilden [Gl. (c)].

$$\log(k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} \cdot K_0) - \log(k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} \cdot K_0) = \log k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} - \log k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} \quad (\text{c})$$

Diese Differenz beschreibt dann den Reaktivitätsunterschied zwischen den Komplexen $\{[\text{Ox1}], y\}$ und $\{[\text{Ox2}], y\}$; er wird als Selektivität bezeichnet^[8].

Es zeigt sich, daß die Selektivität linear mit dem Normalpotential des Reduktans y korreliert werden kann: je stärker reduzierend das Reduktionsmittel wirkt, desto geringer ist die beobachtete Selektivität (Abb. 1):

$$\log k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} - \log k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} = (1.3 \pm 0.1) E_0^y + (2.3 \pm 0.1) \quad (\text{d})$$

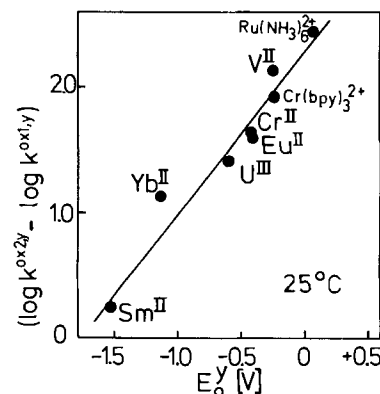


Abb. 1. Differenz der Logarithmen der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten k [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Ox1) und von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ (Ox2) bei Reaktion mit den Aqua-Ionen von Sm^{II} , Eu^{II} , Yb^{II} , U^{III} , Cr^{II} , V^{II} und mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sowie mit $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Funktion der Normalpotentiale E_0^y der Reduktionsmittel y.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H. M. Huck
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1