

tion bei  $\lambda_{\max} = 549$  nm), welches durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 396 nm ( $\lambda_1$ ) in das Dibetain **6g** ( $\lambda_{\max} = 585$  nm) umgewandelt werden kann. Die Reaktion von **4b** mit **1a** ( $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) führt dagegen zum grünen Monobetain **7g'** ( $\lambda_{\max} = 645$  nm), das bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm ( $\lambda_2$ ) ebenfalls zu **6g** weiterreagiert, welches thermisch wieder zu **5g** cyclisiert.

Die UV-spektroskopisch bestimmten Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierung **6** → **5** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) haben folgende Werte:  $\Delta G^+ = 16.4\text{--}20.3$  kcal/mol,  $\Delta H^+ = 4.2\text{--}17.9$  kcal/mol,  $\Delta S^+ = -11.7\text{--}40.9$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ .

Somit sind erstmals in der Reihe der Dihydroindolizine Moleküle mit „maßgeschneiderten“ spektroskopischen Eigenschaften synthetisiert worden. Durch gezielte monochromatische Anregung ist die selektive Öffnung eines bestimmten Ringes in unsymmetrisch substituierten Verbindungen **5** möglich. Diese speziellen Eigenschaften lassen praktische Anwendungen möglich erscheinen.

Eingegangen am 31. Oktober,  
in veränderter Fassung am 22. Dezember 1983 [Z 610]

- [1] G. H. Brown in A. Weissberger: *Techniques of Chemistry, Vol. 3: Photochromism*, Wiley-Interscience, New York 1971; E. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* 9 (1975) 85.
- [2] H. G. Heller, P. J. Darcy, R. J. Hart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1978, 571.
- [3] a) T. Laird, *Chem. Ind. (London)* 1978, 186; H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 652; b) Meeting on Compounds with New Physical and Chemical Properties, Nof Ginosar (Israel), 9.–14. Oktober 1983.
- [4] a) G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 945; b) H. Groß, H. Dürr, *ibid.* 94 (1982) 204 bzw. 21 (1982) 216; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 559.
- [5] R. Gautron, Fr. Pat. 1450583, 1451332 (Saint-Gobain); *Chem. Abstr.* 66 (1967) 105903n, 105904p.

## Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuS}_9]$ , einem cyclischen Nona-sulfidoaurat(1)<sup>\*\*</sup>

Von Gerolf Marbach und Joachim Strähle\*

Über Goldsulfide und Thioaurate ist wenig bekannt.  $\text{Au}_2\text{S}$  kristallisiert in der Cuprit-Struktur<sup>[1]</sup>; die Struktur von  $\text{Au}_2\text{S}_3$ <sup>[2]</sup>, das bisher nur amorph erhalten werden konnte, ist noch unbekannt. Hinweise auf Thioaurate findet man in älteren Publikationen<sup>[3]</sup>. Danach lösen sich die Goldsulfide unter Bildung von Thioauraten in wässriger Sulfidlösung. Beim Studium von Gold-Schwefel-Verbindungen haben auch wir versucht, Thioaurate zu synthetisieren und ihre Struktur aufzuklären. Dabei gelang es, neben anderen Thio- und Polysulfidoauraten das neuartige, ringförmige Anion  $\text{AuS}_9^{\ominus}$  mit Tetraphenylarsonium als Gegenion zu isolieren.

$[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuS}_9]$  **1** entsteht in wasserfreiem Ethanol bei der Umsetzung von  $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$  mit Tetraphenylarsoniumpolysulfid als Hauptprodukt in Form hellgelber Kristallplättchen<sup>[4]</sup>. Das Nona-sulfidoaurat **1** ist an Luft und gegen Lichteinwirkung beständig. Es löst sich mit roter Farbe in Dimethylsulfoxid; in anderen organischen Lösungsmitteln und Wasser ist es hingegen unlöslich. Säuren bewirken Zersetzung unter Bildung von  $\text{Au}_2\text{S}$ .

[\*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. G. Marbach  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt neben den bekannten Banden für das Kation die schwache Bande der  $\text{Au-S}$ -Valenzschwingung bei  $325\text{ cm}^{-1}$ ; die  $\text{S-S}$ -Schwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen, da die zugehörigen Banden von denen des Kations verdeckt werden.

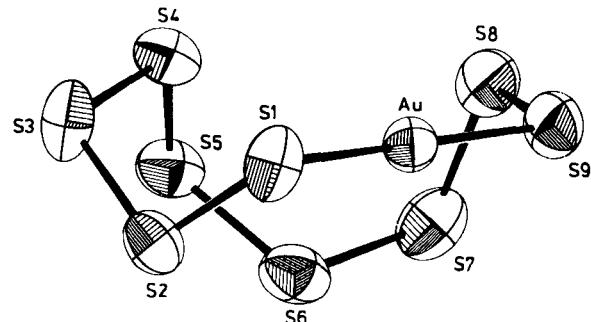


Abb. 1. Struktur des cyclischen Nona-sulfidoaurat(1)-Ions  $\text{AuS}_9^{\ominus}$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Au-S} 227.7(1)$ ,  $\text{Au-S} 226.5(3)$ ,  $\text{S-S}$  203.6(4) bis 206.1(5);  $\text{S-S-S}$  105.9(2) bis 108.2(2),  $\text{S-Au-S}$  176.0(1).

Wie die Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> von **1** ergab, besteht das Anion aus einem gewellten  $\text{AuS}_9$ -Ring (Abb. 1), in dem eine Kette aus neun Schwefelatomen als Chelatligand an das Gold(1)-Atom gebunden ist. Der  $\text{SAuS}$ -Winkel von  $176^\circ$  entspricht der erwarteten linearen Koordination, die vermutlich auch für die ungewöhnliche Kettenlänge des Polysulfidliganden ausschlaggebend ist. Nach Modellbetrachtungen haben kürzere Schwefelketten ungünstigere Bindungswinkel an den S-Atomen zur Folge. In  $\text{AuS}_9^{\ominus}$  erreichen die SSS-Winkel normale Werte (ca.  $107.2^\circ$ ), die S-S-Bindungslängen betragen im Mittel 204.5 pm. Die  $\text{Au-S}$ -Abstände entsprechen mit durchschnittlich 227.1 pm kovalenten Einfachbindungen. Wechselwirkungen zwischen dem Au-Atom und im Ring gegenüberliegenden S-Atomen können aufgrund der großen Abstände ausgeschlossen werden. Auch treten keine kurzen  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte auf, wie sie sonst häufig in  $\text{Au}^1$ -Verbindungen beobachtet werden.

Die Gestalt des  $\text{AuS}_9$ -Rings wird wesentlich durch die gestreckte  $\text{S-Au-S}$ -Gruppe beeinflusst. Der dem Au-Atom entferntere Ringteil erinnert an eine „endo-Konformation“. Bei Schwefelketten als Chelatliganden an anderen Übergangsmetallen führt der jeweils kleinere Bindungswinkel am Zentralatom zu kürzeren Ketten mit drei, vier, fünf oder sechs S-Atomen. Als typische Beispiele seien  $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{TiS}_3$ <sup>[6]</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ <sup>[7]</sup>,  $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2\ominus}$ <sup>[8]</sup>,  $[(\text{S}_4)_2\text{MoS}]^{2\ominus}$ <sup>[9]</sup>,  $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2\ominus}$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$ <sup>[11]</sup> genannt.

Eingegangen am 23. November 1983,  
ergänzt am 12. Januar 1984 [Z 630]

CAS-Registry-Nummern:

1: 88867-22-5 /  $[\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]]$ : 40791-29-5 /  $[\text{Ph}_4\text{As}]_{\text{S}_6}$ : 88867-23-6.

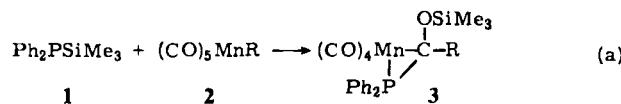
- [1] H. Hirsch, A. De Cugnac, M.-C. Gadet, J. Pouradier, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* 263 (1966) 1328.
- [2] A. Gutbier, E. Dürwächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 121 (1922) 266.
- [3] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System-Nr. 62: Gold, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [4] Arbeitsvorschrift: Zu 60 mL einer 0.025 M Lösung von  $\text{Ph}_4\text{AsS}_x$  (Verhältnis  $\text{Ph}_4\text{As} : \text{S} = 2 : 6$ ) in wasserfreiem EtOH werden 540 mg (1.45 mmol)  $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$  in 20 mL EtOH tropfenweise zugegeben. Es entsteht sofort ein rotbrauner, flockiger Niederschlag. Nach einigen Stunden bilden sich gelbe Kristalle von **1**. Diese werden zusammen mit dem zuerst entstandenen Niederschlag abfiltriert und nach Auswaschen mit wasserfreiem EtOH im Vakuum getrocknet.
- [5] Die Verbindung **1** kristallisiert triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 1117.3(5)$ ,  $b = 1244.4(4)$ ,  $c = 1309.8(2)$  pm,  $\alpha = 110.19(2)$ ,  $\beta = 100.68(3)$ ,  $\gamma = 110.69(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $R = 0.051$  für 1748 unabhängige Reflexe (ENRAF-NONIUS, CAD4; Mo $\text{K}\alpha$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hin-

- terlegungsnummer CSD 50641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Sewardane, *Angew. Chem.* 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 384.
- [7] H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggel, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1006.
- [9] M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucovani, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3321.
- [10] M. Spangenberg, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 482.
- [11] A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 159.

## Reaktionen von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan mit Alkyl(pentacarbonyl)mangan; Synthese der Ylidkomplexe $(CO)_4MnCR(OSiMe_3)PPh_2$ unter Beteiligung einer CO-Einschiebung\*\*

Von George D. Vaughn, K. Alex Krein und John A. Gladysz\*

Da die Insertion von CO in Alkyl-Metall-Bindungen ein Schlüsselschritt vieler katalytischer Prozesse ist<sup>[1]</sup>, besteht erhebliches Interesse daran, diese Reaktion kinetisch und/oder thermodynamisch zu begünstigen<sup>[2,3]</sup>. Kürzlich wurde gezeigt, daß Lewis-Säuren<sup>[2]</sup> und Liganden mit Lewis-sauren Zentren<sup>[3]</sup> die schnelle Umwandlung von Alkyl(carbonyl)mangan-Verbindungen in Acylmetall-Derivate bewirken. Wir fanden nun, daß der Ligand **1**<sup>[4]</sup> mit den Alkyl(carbonyl)mangan-Verbindungen **2** zu neuartigen Ylidkomplexen **3** reagiert [Gl. (a)]<sup>[5]</sup>, wobei die Bildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung die Reaktion begünstigt.

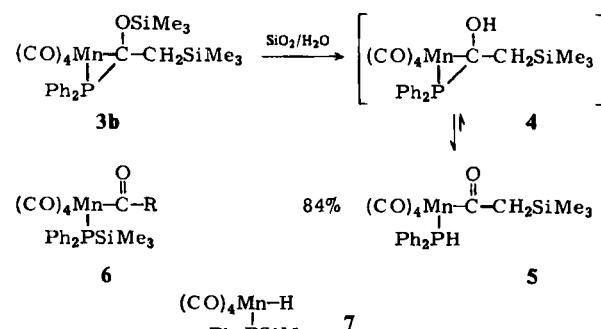


a, R = Me; b, R =  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; c, R = Ph; d, R = 2-Naphthyl

Die Reaktion von **1** mit **2a** (Molverhältnis 1:1.1) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab innerhalb von 12 h den Komplex **3a** in 75% Ausbeute (Tabelle 1)<sup>[6]</sup>. Die Komplexe **3b-d** wurden in

Benzol hergestellt (**3b**: 25°C, 52% Ausbeute; **3c** und **3d**: Rückfluß, 67 bzw. 42% Ausbeute) (Tabelle 1)<sup>[6]</sup>.

Folgende Befunde geben Hinweise auf den Mechanismus der Komplexbildung: 1) Die Geschwindigkeit des Verbrauchs von **2a** änderte sich praktisch nicht, wenn **1** durch Triphenylphosphan ersetzt wurde. 2) Wenn man **1** und  $\text{PPh}_3$  im Überschuß um **2a** konkurrierten ließ, wurde ca. sechsmal soviel **1** wie  $\text{PPh}_3$  verbraucht. 3) **1** und der Benzoylkomplex  $(CO)_5\text{MnCOPh}$  reagierten glatt zu **3c** (63% isoliert); der Komplex bildete sich etwa viermal schneller als aus **1** und **2c**. 4) Bei der Passage von **3b** durch feuchtes Silicagel entstand der acyclische Acylkomplex **5**<sup>[6]</sup> in 84% Ausbeute. Wir nehmen an, daß sich **5** über den Hydroxy-ylidkomplex **4** bildet, der gegenüber **5** thermodynamisch instabil ist, da die O—H-Bindung schwächer als die O—Si-Bindung ist (103 kcal/mol bzw. 106–127 kcal/mol<sup>[7]</sup>). Aus diesen Befunden schließen wir, daß die Reaktion von **1** und **2** zu den Ylidkomplexen **3** über die Acylkomplexe **6** verläuft, die ihrerseits durch Angriff von **1** an den koordinativ ungesättigten Acylkomplexen  $(CO)_4\text{MnCOR}$  entstehen<sup>[8]</sup>.



Im Hinblick auf einen möglichen Ausbau der Reaktion nach Gl. (a) interessieren folgende Beobachtungen: 1) Der Komplex **3a** ist gegenüber CO (20–25 bar) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  oder Benzol inert. 2) **1** reagiert mit dem Hydrid  $(CO)_5\text{MnH}$  in Hexan zum *cis*-Komplex **7** (76% Ausbeute)<sup>[6]</sup>. **7** ist in He-

Tabelle 1. Spektroskopische Charakterisierung der Ylidkomplexe **3**. Kopplungskonstanten *J* in Hz.

Verb.	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) [a]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ -Werte) [b]	CO	$^{13}\text{C-NMR}$ [c, d] andere C	$^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ [e]
<b>3a</b>	2054 ms, 1980 s, 1962 vs, 1943 vs	2.14 (d, $J_{\text{HP}} = 8.4$ , 3 H), 0.14 (s, 9 H) [f]	226.5 (s), 221.1 (d, $J = 12.6$ ) [d], 219.3 (d, $J = 20.5$ ), 216.9 (d, $J = 15.6$ ) [f]	68.7 (d, $J = 10.2$ , MnC) [d], 32.2 (s, $\text{CCH}_3$ ), 1.8 (s, SiC) [f]	7.91 [f]
<b>3b</b>	2053 m, 2048 ms, 1978 m, 1974 ms, 1962 s, 1956 s, 1941 vs	2.02 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.2$ , $J_{\text{HP}} = 16.5$ , 1 H), 1.79 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.2$ , $J_{\text{HP}} = 1.1$ , 1 H), 0.07 (s, 9 H), 0.03 (s, 9 H)	224.9 (s), 220.0 (br s), 218.9 (d, $J = 16.6$ ), 216.8 (d, $J = 16.6$ )	73.6 (d, $J = 37.0$ , MnC), 36.2 (s, $\text{CH}_3$ ), 1.4 (s, SiC), 0.2 (s, SiC)	11.7
<b>3c</b>	2057 ms, 1983 s, 1966 vs, 1945 vs	−0.13 (s, 9 H)	225.0 (s), 219.5 (d, $J = 12.9$ ), 217.8 (d, $J = 18.0$ ), 214.8 (d, $J = 17.8$ )	76.9 (d, $J = 25.4$ , MnC), 0.5 (s, SiC)	5.93
<b>3d</b>	2057 ms, 1983 s, 1967 vs, 1945 vs	−0.15 (s, 9 H)	224.9 (s), 219.5 (d, $J = 10.3$ ), 217.7 (d, $J = 17.9$ ), 214.9 (d, $J = 15.5$ )	76.4 (d, $J = 25.5$ , MnC), 0.6 (s, SiC)	7.37

[a] In Hexan. [b] 300 MHz, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT, Standard  $\text{CHDCl}_2$  (5.32). [c] 75 MHz, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , −20°C, Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (53.8). [d] Alle Kopplungen mit Phosphor.  
[e] 121 MHz, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT, Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern). [f] In  $\text{CD}_3\text{CN}$ , Standard  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

[\*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, G. D. Vaughn, K. A. Krein  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8205730) unterstützt. K. A. K. dankt dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund für ein Summer Research Fellowship.

xan gegenüber CO (ca. 23 bar) inert (25°C, 3 d), nicht jedoch in stärker polaren Lösungsmitteln. – Die Reaktion nach Gl. (a) bietet eine bequeme neue Methode<sup>[5]</sup> für die Synthese einer Vielfalt potentiell nützlicher Ylidkomplexe, die sich auf andere Übergangsmetalle übertragen lassen sollte.

Eingegangen am 18. November 1983 [Z 625]