

tion bei $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$), welches durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 396 nm (λ_1) in das Dibetain **6g** ($\lambda_{\max} = 585 \text{ nm}$) umgewandelt werden kann. Die Reaktion von **4b** mit **1a** ($R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$) führt dagegen zum grünen Monobetain **7g'** ($\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$), das bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm (λ_2) ebenfalls zu **6g** weiterreagiert, welches thermisch wieder zu **5g** cyclisiert.

Die UV-spektroskopisch bestimmten Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierung **6** \rightarrow **5** (in CH_2Cl_2 bei 25°C) haben folgende Werte: $\Delta G^\ddagger = 16.4\text{--}20.3 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 4.2\text{--}17.9 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -11.7\text{--}-40.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

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 Ginossar (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) 105903 n, 105904 p.

Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuS}_9]$, einem cyclischen Nonasulfidoaurat(I)**

Von Gerolf Marbach und Joachim Strähle*

Über Goldsulfide und Thioaurate ist wenig bekannt. Au_2S kristallisiert in der Cuprit-Struktur^[1]; die Struktur von Au_2S_3 ^[2], das bisher nur amorph erhalten werden konnte, ist noch unbekannt. Hinweise auf Thioaurate findet man in älteren Publikationen^[3]. 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 AuS_9^- 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^[4]. Das Nonasulfidoaurat **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 Au_2S .

[*] 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 Au–S-Valenzschwingung bei 325 cm^{-1} ; die S–S-Schwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen, da die zugehörigen Banden von denen des Kations verdeckt werden.

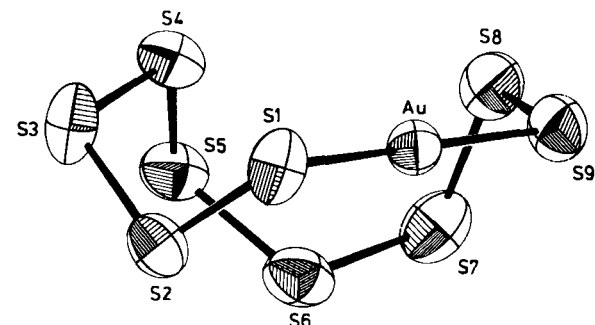


Abb. 1. Struktur des cyclischen Nonasulfidoaurat(I)-Ions AuS_9^- . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Au–S1 227.7(1), Au–S9 226.5(3), S–S 203.6(4) bis 206.1(5); S–S 105.9(2) bis 108.2(2), S–Au–S 176.0(1).

Wie die Kristallstrukturanalyse^[5] von **1** ergab, besteht das Anion aus einem gewellten AuS_9 -Ring (Abb. 1), in dem eine Kette aus neun Schwefelatomen als Chelatligand an das Gold(I)-Atom gebunden ist. Der SAuS-Winkel von 176° 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 AuS_9^- erreichen die SSS-Winkel normale Werte (ca. 107.2°), die S–S-Bindungslängen betragen im Mittel 204.5 pm . Die 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 Au...Au-Kontakte auf, wie sie sonst häufig in Au-Verbindungen beobachtet werden.

Die Gestalt des AuS_9 -Rings wird wesentlich durch die gestreckte 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 $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{TiS}_3$ ^[6], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ ^[7], $[\text{Ni}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ^[8], $[(\text{S}_4)_2\text{MoS}]^{2-}$ ^[9], $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$ ^[10] und $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2-}$ ^[11] 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. Dürrwächter, *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 Ph_4AsS_6 (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 $P\bar{1}$, $a = 1117.3(5)$, $b = 1244.4(4)$, $c = 1309.8(2) \text{ pm}$, $\alpha = 110.19(2)$, $\beta = 100.68(3)$, $\gamma = 110.69(3)^\circ$, $Z = 2$; $R = 0.051$ für 1748 unabhängige Reflexe (ENRAF-NONIUS, CAD4; MoK α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hin-

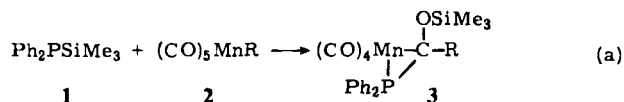
terlegungsnummer CSD 50641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *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. Bögge, 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. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3321.
 [10] M. Spangenberg, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B* 33 (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 $(\text{CO})_4\text{MnCR}(\text{OSiMe}_3)\text{PPh}_2$ 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^[1], besteht erhebliches Interesse daran, diese Reaktion kinetisch und/oder thermodynamisch zu begünstigen^[2,3]. Kürzlich wurde gezeigt, daß Lewis-Säuren^[2] und Liganden mit Lewis-sauren Zentren^[3] die schnelle Umwandlung von Alkyl(carbonyl)metall-Verbindungen in Acylmetall-Derivate bewirken. Wir fanden nun, daß der Ligand **1**^[4] mit den Alkyl(carbonyl)mangan-Verbindungen **2** zu neuartigen Ylidkomplexen **3** reagiert [Gl. (a)]^[5], wobei die Bildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung die Reaktion begünstigt.

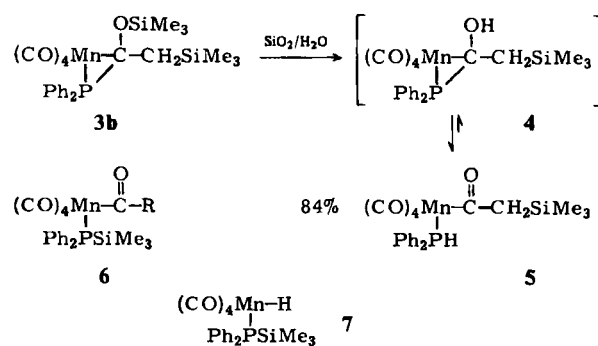


a, R = Me; b, R = CH_2SiMe_3 ; c, R = Ph; d, R = 2-Naphthyl

Die Reaktion von **1** mit **2a** (Molverhältnis 1:1.1) in CH_2Cl_2 ergab innerhalb von 12 h den Komplex **3a** in 75% Ausbeute (Tabelle 1)^[6]. Die Komplexe **3b-d** wurden in

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

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 PPh_3 im Überschuß um **2a** konkurrieren ließ, wurde ca. sechsmal soviel **1** wie PPh_3 verbraucht. 3) **1** und der Benzoylkomplex $(\text{CO})_5\text{MnCOPh}$ 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**^[6] 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^[7]). 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 $(\text{CO})_4\text{MnCOR}$ entstehen^[8].



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 CD_3CN oder Benzol inert. 2) **1** reagiert mit dem Hydrid $(\text{CO})_5\text{MnH}$ in Hexan zum *cis*-Komplex **7** (76% Ausbeute)^[6]. **7** ist in He-

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

Verb.	IR [cm^{-1}] ($\nu(\text{C}=\text{O})$) [a]	¹ H-NMR (δ -Werte) [b]	CO	¹³ C-NMR[c, d] andere C	³¹ P[¹ H]-NMR [e]
3a	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, CCH_3), 1.8 (s, SiC) [f]	7.91 [f]
3b	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, CH_2), 1.4 (s, SiC), 0.2 (s, SiC)	11.7
3c	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
3d	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 CD_2Cl_2 , RT, Standard CH_2Cl_2 (5.32). [c] 75 MHz, in CD_2Cl_2 , −20°C, Standard CD_2Cl_2 (53.8). [d] Alle Kopplungen mit Phosphor. [e] 121 MHz, in CD_2Cl_2 , RT, Standard H_3PO_4 (extern). [f] In CD_3CN , Standard Me_4Si .

[*] 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^[5] für die Synthese einer Vielfalt potentiell nützlicher Ylidkomplexe, die sich auf andere Übergangsmetalle übertragen lassen sollte.

Eingegangen am 18. November 1983 [Z 625]