

Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Ti-C1 2.278(1), Ti-C12 2.280(1), Ti-C 1.957(2), Ti-C1* 1.957(2), P-C1 1.729(2), P-N1 1.656(2), P-N2 1.665(2), P-N3 1.644(2); C1-Ti-C12 110.69(3), C1-Ti-C1 116.32(7), C1-Ti-C1* 113.12(7), C12-Ti-C1 110.76(7), C12-Ti-C1* 117.04(7), C1-Ti-C1* 87.27(9), Ti-C1-Ti* 92.73(9), Ti-C1-P 128.0(1), Ti*-C1-P 136.9(1).

Wichtigstes Detail dieser Struktur mit fast planarem PCTi_2CP -Gerüst sind vier gleiche, auffallend kurze Ti-C-Abstände von 1.957(2) Å. Dieser Befund kann mit der Delokalisierung der negativen Ladung des Ylid-C-Atoms in den Ti_2C_2 -Vierring erklärt werden. Die vier Cl-Atome sind nicht völlig symmetrisch zum Vierring angeordnet, was unter anderem aus den deutlich verschiedenen C1-Ti-C11(2)-Winkeln hervorgeht. Der leicht zugängliche Komplex 4 ist Ausgangspunkt für mannigfaltige chemische Reaktionen.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 163K]

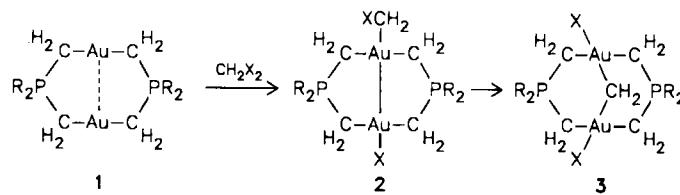
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1; L. Weber in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [2] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466; W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *ibid.* 95 (1983) 505 bzw. 22 (1983) 503; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 655; K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [3] Ylide mit Substituenten aus den Hauptgruppen des Periodensystems: H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 205; Derivate der frühen Übergangselemente: a) H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 858; b) H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* 40 (1985) 352; c) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *ibid.* 35 (1980) 1289; d) K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* 19 (1981) 3207; e) G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 2 (1983) 154; f) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *ibid.* 4 (1985) 2059; g) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589; 100 (1978) 5562; *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2466; 19 (1980) 2564.
- [4] Siehe dazu [3a-f]; unveröffentlichte Ergebnisse (R. Pichl, München 1985) sind damit ebenfalls in Einklang.
- [5] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 395.
- [6] *Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von 5 mL (4.76 g, 18.2 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$ in 30 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 1.33 mL (2.30 g, 12.1 mmol) TiCl_4 (gelöst in 20 mL Toluol) langsam zugegeben. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -78 °C fällt 3 aus (Ausbeute 3.8 g, 79%), das abfiltriert und mit Toluol gewaschen wird. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert (1.6 g, 69%). Das Produkt 4 ergab korrekte Elementaranalysen, Zers.-Temp. = 180°C. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.07$ (t, $^3\text{J}(\text{HCCH}) = 7.2$ Hz; CH_3), 3.04 (dq, $^3\text{J}(\text{PNCH}) = 10.4$ Hz; CH_2), $^1\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 36.22$ (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.7$ Hz; CH_3), 62.2 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.4$ Hz; CH_2), $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.22$ (s). - 3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (t, $^3\text{J}(\text{HCCH}) = 7.4$ Hz; CH_3), 2.45 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 12.2$ Hz; CH_3P), 3.01 (dq, $^3\text{J}(\text{PNCH}) = 10.8$ Hz; CH_2), $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 58.9$ (s).
- [7] Kristallstrukturdaten: orthorhombisch, $Pbca$ (Nr. 61), $a = 14.827(1)$, $b = 16.399(1)$, $c = 16.223(1)$ Å, $V = 3944.6$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.273$ g cm $^{-3}$, $\mu = 7.8$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1600$. 5723 unabhängige Reflexe, 3388 beobachtet mit $I > 2.0\sigma(I)$. ($\theta - 2\theta$)-Scan, $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/2)_{\text{max}} = 0.703$, $hkl + 20$, $+23$, $+22$, MoK_{α} , $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 22$ °C, CAD4). Direkte Me-

thoden (MULTAN 82), $R = 0.041$, $R_w = 0.052$, GOF: 1.32 für 181 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SDP-PLUS), $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max}) = 0.35$ eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51739, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Methylen-verbrückte zweikernige Gold(III)-Komplexe mit terminalen und verbrückenden Ylid-Liganden**

Von Hubert Schmidbaur* und Christoph Hartmann

Cyclische Au^I-Ylid-Komplexe **1**^[1-3] sind wichtige Modelle für die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an mehrkernige Metallkomplexe^[4,5]. Spektroskopische Befunde und Strukturdaten sprechen für eine Au...Au-Wechselwirkung in **1**, die es ermöglicht, beide Metallatome leicht in die ungewöhnliche Oxidationsstufe +II überzuführen. Sowohl Monohalogenalkane als auch geminale Di- und Trihalogenalkane, ja sogar Tetrahalogenmethane addieren sich so an das Ringsystem, daß zunächst eine echte transanulare Metall-Metall-Bindung entsteht (**2**), die bei Polyfunktionalität des Halogenalkans in einem Folgeschritt zugunsten einer Methylen-Brücke aufgegeben wird (**3**)^[5]. Mitunter sind diese Prozesse teilweise reversibel: So kann nach Methylierung der Goldatome in **3** bei der Thermolyse Propan abgespalten werden^[6].



Wir haben nun versucht, die Substituenten X in **3** durch Phosphor-Ylide zu ersetzen, um zu kationischen Komplexen zu gelangen, die mit Ausnahme der CH_2 -Brücke nur onium-stabilisierte Au-C-Bindungen enthalten. Bei der Thermolyse einkerniger, kationischer Au^{III}-Komplexe hatten sich die nicht-ylidischen Au-C-Bindungen als die labilen erwiesen [Gl. (a)]^[7].

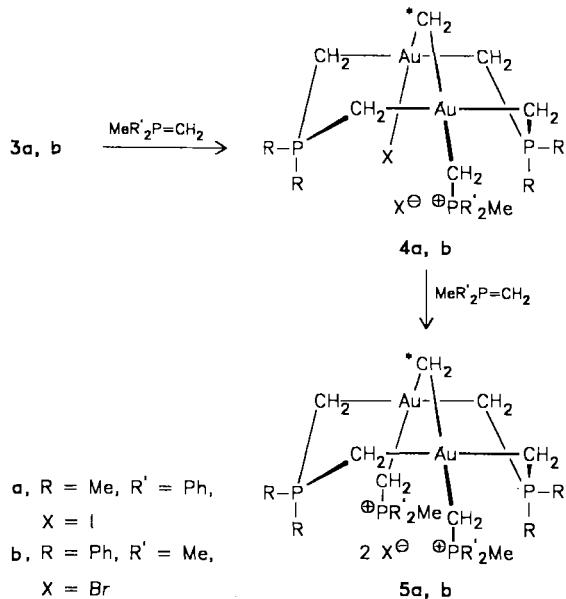


Die Umsetzungen von **3a** ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$) und **3b** ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$) mit $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}_2$ ^[8] bzw. $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ^[9] ergeben glatt und in guten Ausbeuten die Produkte der doppelten Substitution **5a** bzw. **5b**. Bei 1:1-Stöchiometrie können auch die Zwischenstufen **4a** bzw. **4b** beobachtet werden^[10].

5a,b sind farblose, luftstabile, in Chloroform und Methanol lösliche, in Diethylether, Toluol und Pentan aber unlösliche Salze. Da die Strukturen von **1-3** bekannt sind^[4,5], kann die Konstitution von **5a,b** leicht aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden: Die Signale der hochaufgelösten ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. C. Hartmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Degussa AG gefördert.



Spektren sind eindeutig zuzuordnen^[11] und sprechen für eine C_{2v} -Symmetrie der Kationen in Lösung (Spiegelachsen durch $\text{P}^*\text{CH}_2\text{P}$ und Au^*CAu). Für den Achtring ist eine weitgehend starre Bootkonformation anzunehmen^[4,5]. Dies und die Fixierung der $^*\text{CH}_2$ -Brücke auf einer Seite des Achtrings verursacht eine Nichtäquivalenz der H-Atome ($\text{A}_2\text{A}'_2\text{B}_2\text{B}'_2\text{XX}'$ -System) und der Substituenten R am Achtring ($\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ -System im Fall von R = CH₃). Dagegen sind die H-Atome der $^*\text{CH}_2$ -Brücke und der exocyclischen CH₂-Gruppen jeweils äquivalent. Entsprechend zeigen die ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektren für 5a, b jeweils nur ein Dublett mit nahezu gleichen Werten für die Isomerieverziehung IS und die Quadrupolkopplungskonstanten QS (Abb. 1), womit auch die Äquivalenz der Metallatome und ihre Oxidationsstufe (+ III) bewiesen sind^[12].

Die Konstitutionsisomerie der Komplexbeständteile von 5a, b zeigt sich in den Felddesorptions-Massenspektren. Neben dem Dikation (m/z 508) wird bei 5a auch noch das

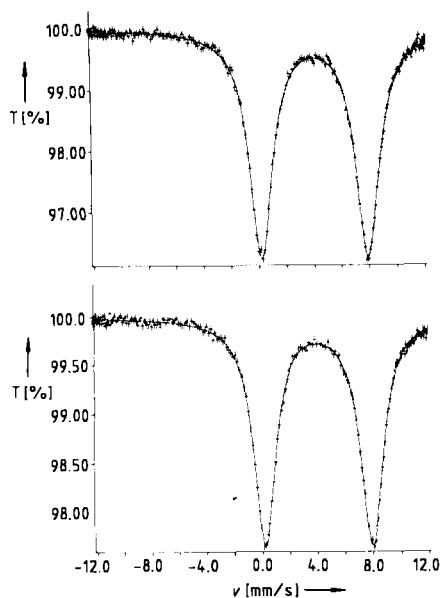
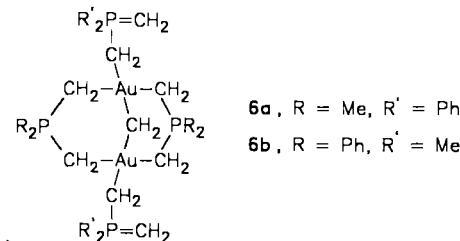


Abb. 1. ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektren von 5a (oben) und 5b (unten) bei 4 K (T = relative Transmission, v = Relativgeschwindigkeit). 5a: IS = 4.04 mm/s, QS = 7.72 mm/s. 5b: IS = 4.10 mm/s, QS = 7.73 mm/s.

mit einem Iodid-Ion vergesellschaftete Monokation (m/z 1141) registriert. Das Auftreten des zunächst unerwarteten Kations [Me₃PCH₂AuCH₂PMe₃]⁺ demonstriert die hohe Bildungstendenz und Stabilität dieser auch nach Gleichung (a) gebildeten Ionen. Die Massenspektren von 5a, b enthalten auch Signale der Kationen der Heterocyclen 1 (R = Me bzw. Ph). Die IR-Spektren von 5a, b weisen keine für Au-X-Schwingungen typischen Banden auf.



Aus den Salzen 5a, b können unter schonenden Bedingungen mit starken Basen die korrespondierenden Ylide 6a, b erhalten werden. Sie sind in Lösung gelb, haben andere ³¹P-NMR-Spektren und lassen sich durch Halogenwasserstoffsäuren in die Salze zurückverwandeln. Die Umlagerung des Kations von 5a in das von 5b über eine ylidische Zwischenstufe, indem das terminale Ylid die Brückenposition einnimmt und umgekehrt, war nicht nachweisbar.

Eingegangen am 24. Januar,
ergänzt am 14. März 1986 [Z 1639]

- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [2] H. Schmidbaur in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980, S. 263.
- [3] H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* 18 (1980) 136.
- [4] a) H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 84; b) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1; c) H. Schmidbaur, P. Jandik, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 97.
- [5] H. H. Murray III, J. P. Fackler, Jr., D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1278; H. H. Murray III, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazzanti, *Organometallics* 3 (1984) 1310.
- [6] H. Schmidbaur, C. Hartmann, J. Riede, B. Huber, G. Müller, *Organometallics*, im Druck.
- [7] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 79.
- [8] H. Schmidbaur, M. Heimann, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 485.
- [9] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 595.
- [10] *Arbeitsvorschrift:* Die Salze 5a, b bilden sich bei Umsetzung der Reaktanten im Molverhältnis 1:2 in Benzol als farblose Niederschläge, die nach Filtration, Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum analysenrein sind. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. 5a: Fp = 158–162°C (Zers.); 5b: Fp = 187–192°C (Zers.). Die Zwischenstufen 4 können ³¹P-NMR-spektroskopisch (CDCl₃/CD₃OD) charakterisiert werden. 4a: δ = 38.7, 30.5 (2 : 1); 4b: δ = 38.6, 27.9 (2 : 1).
- [11] 5a (CDCl₃/CD₃OD): ³¹P-NMR: δ = 37.1, 27.0 (jeweils s; 1 : 1). ¹H-NMR: δ = 0.66 (*N* = 13.0 Hz; AuCH₂P(Ring)), 1.07 (s; $^*\text{CH}_2$), 1.42 (d, ²J(PH) = 16 Hz; AuCH₂PPh₂Me), 1.25, 1.45 (jeweils d, ²J(PH) = 12.1 bzw. 12.8 Hz; P(CH₃)₂), 2.00 (d, ²J(PH) = 13 Hz; PPh₂CH₃), 7.15–7.50 (m; C₆H₅). ¹³C-NMR: δ = 9.8 (d, ¹J(PC) = 33 Hz; CH₂PPh₂Me), 10.6 (d, ¹J(PC) = 62.3 Hz; AuCH₂P(Ring)), 12.9, 18.9 (*N* = 50.4 bzw. 46.7 Hz; P(CH₃)₂), 13.6 (d, ¹J(PC) = 64.2 Hz; PPh₂CH₃), 38.2 (br. s; $^*\text{CH}_2$), 126.1, 128.7, 131.5 und 132.6 (*J* = 81.6, 11.9, 10.1 bzw. 2.8 Hz; C₆H₅). – 5b (CDCl₃/CD₃OD): ³¹P-NMR: δ = 41.1, 27.0 (jeweils s; 1 : 1). ¹H-NMR: δ = 0.66 (d, ²J(PH) = 15.4 Hz; CH₂PMes₃), 1.42 (s; $^*\text{CH}_2$), 1.57 (d, ²J(PH) = 13.2 Hz; P(CH₃)₂), 1.78 (*N* = 13 Hz; AuCH₂P(Ring)), 7.0–7.5 (m; C₆H₅). ¹³C-NMR: δ = 10.5 (*N* = 48.2 Hz; AuCH₂P(Ring)), 13.6 (d, ¹J(PC) = 55.5 Hz; P(CH₃)₂), 14.3 (d, ¹J(PC) = 36.0 Hz; CH₂PMes₃), 38.9 (br. s; $^*\text{CH}_2$), 134.9–123.7 (C₆H₅) (*N* = gemittelte Kopplungskonstante).
- [12] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170; siehe auch [6].