

Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C1 2.278(1), Ti-Cl2 2.280(1), Ti-C1 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); C11-Ti-Cl2 110.69(3), C11-Ti-C1 116.32(7), C11-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<sub>2</sub>CP-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<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Vierring erklärt werden. Die vier Cl-Atome sind nicht völlig symmetrisch zum Vierring angeordnet, was unter anderem aus den deutlich verschiedenen C1-Ti-Cl(2)-Winkeln hervorgeht. Der leicht zugängliche Komplex 4 ist Ausgangspunkt für mannigfaltige chemische Reaktionen.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 1638]

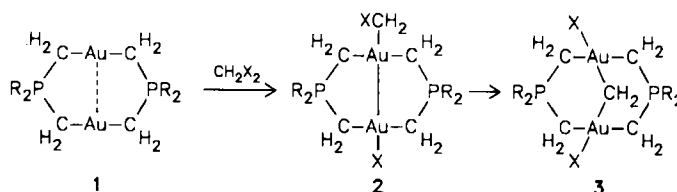
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1; L. Weber in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [2] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, 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. Ostojka 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. B32* (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. B41* (1986) 395.
- [6] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 5 mL (4.76 g, 18.2 mmol) (Et<sub>3</sub>N)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in 30 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 1.33 mL (2.30 g, 12.1 mmol) TiCl<sub>4</sub> (gelöst in 20 mL Toluol) langsam zugegeben. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Beim Abkühlen des Reaktionsgemischs 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. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.07 (t, <sup>3</sup>J(H(HCCH)) = 7.2 Hz; CH<sub>3</sub>), 3.04 (dq, <sup>3</sup>J(PNCH) = 10.4 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 36.22 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 17 Hz; CH<sub>3</sub>), 62.2 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 2.4 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 26.22 (s). - <sup>3</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.12 (t, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.4 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.45 (d, <sup>2</sup>J(PCH) = 12.2 Hz; CH<sub>3</sub>P), 3.01 (dq, <sup>3</sup>J(PNCH) = 10.8 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 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<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ*<sub>calc</sub> = 1.273 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 7.8 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1600, 5723 unabhängige Reflexe, 3388 beobachtet mit *I* > 2.0 σ(*I*). ((θ-2θ)-Scan, Δω = 1.0 + 0.35 tan θ, (sin θ/λ)<sub>max</sub> = 0.713, *hkl* + 20, + 23, + 22, MoKα, λ = 0.71069 Å, *T* = 22°C, CAD4). Direkte Me-

thoden (MULTAN 82), *R* = 0.041, *R*<sub>w</sub> = 0.052, GOF: 1.32 für 181 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SDP-PLUS), Δ*ρ*<sub>min</sub>(max) = 0.35 e Å<sup>-3</sup>. 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<sup>I</sup>-Ylid-Komplexe 1<sup>[1-3]</sup> sind wichtige Modellverbindungen für die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an mehrkernige Metallkomplexe<sup>[4,5]</sup>. 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 transannuläre Metall-Metall-Bindung entsteht (2), die bei Polyfunktionalität des Halogenalkans in einem Folgeschritt zugunsten einer Methylen-Brücke aufgegeben wird (3)<sup>[5]</sup>. Mitunter sind diese Prozesse teilweise reversibel: So kann nach Methylierung der Goldatome in 3 bei der Thermolyse Propan abgespalten werden<sup>[6]</sup>.



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<sub>2</sub>-Brücke nur onium-stabilisierte Au-C-Bindungen enthalten. Bei der Thermolyse einkerniger, kationischer Au<sup>III</sup>-Komplexe hatten sich die nicht-ylidischen Au-C-Bindungen als die labileren erwiesen [Gl. (a)]<sup>[7]</sup>.

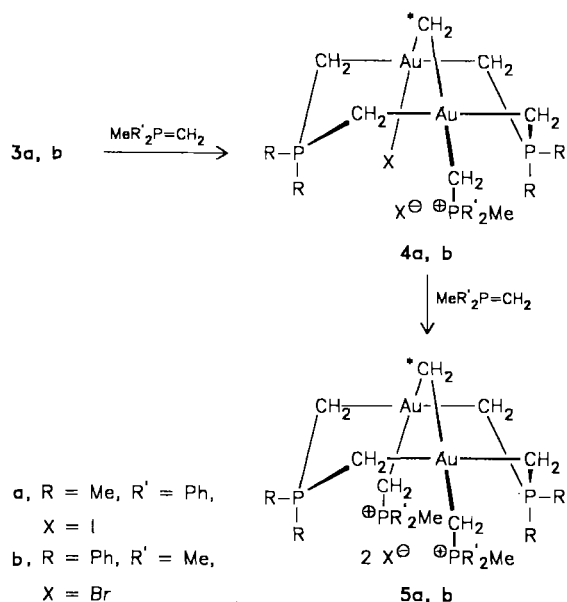


Die Umsetzungen von 3a (R = Me, X = I) und 3b (R = Ph, X = Br) mit MePh<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>[8]</sup> bzw. Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>[9]</sup> ergeben glatt und in guten Ausbeuten die Produkte der doppelten Substitution 5a bzw. 5b. Bei 1:1-Stöchiometrie können auch die Zwischenstufen 4a bzw. 4b beobachtet werden<sup>[10]</sup>.

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<sup>[4,5]</sup>, kann die Konstitution von 5a,b leicht aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden: Die Signale der hochaufgelösten <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>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<sup>[11]</sup> und sprechen für eine  $C_{2v}$ -Symmetrie der Kationen in Lösung (Spiegelebenen durch  $\text{P}^*\text{CH}_2\text{P}$  und  $\text{Au}^*\text{CAu}$ ). Für den Achtring ist eine weitgehend starre Bootkonformation anzunehmen<sup>[4,5]</sup>. 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  $\text{R}=\text{CH}_3$ ). Dagegen sind die H-Atome der  $^*\text{CH}_2$ -Brücke und der exocyclischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen jeweils äquivalent. Entsprechend zeigen die  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren für 5a,b jeweils nur ein Dublett mit nahezu gleichen Werten für die Isomerieverschiebung IS und die Quadrupolkopplungskonstanten QS (Abb. 1), womit auch die Äquivalenz der Metallatome und ihre Oxidationsstufe (+III) bewiesen sind<sup>[12]</sup>.

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

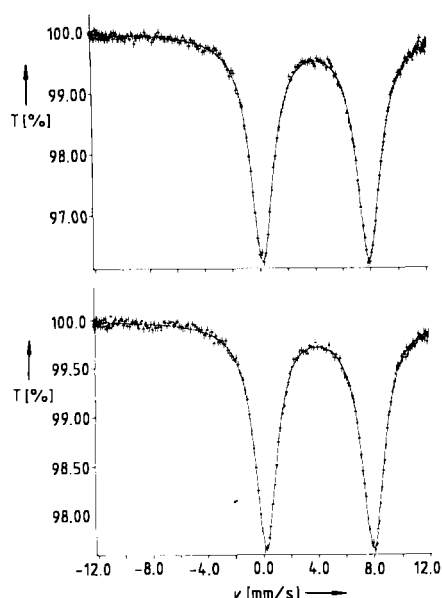
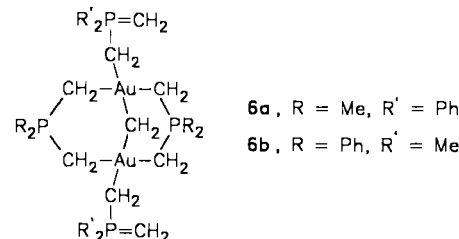


Abb. 1.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren von 5a (oben) und 5b (unten) bei 4 K ( $T$  = relative Transmission,  $v$  = Relativgeschwindigkeit). 5a: IS = 4.04 mm/s, QS = 7.72 mm/s. 5b: IS = 4.10 mm/s, QS = 7.73 mm/s.

mit einem Iodid-Ion vergesellschaftete Monokation ( $m/z$  1141) registriert. Das Auftreten des zunächst unerwarteten Kations  $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{AuCH}_2\text{PMe}_3]^{\oplus}$  demonstriert die hohe Bildungstendenz und Stabilität dieser auch nach Gleichung (a) gebildeten Ionen. Die Massenspektren von 5a,b enthalten auch Signale der Kationen der Heterocyklen 1 ( $\text{R}=\text{Me}$  bzw.  $\text{Ph}$ ). 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  $^{31}\text{P}$ -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. Mazany, *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 analyserein sind. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. 5a: Fp = 158–162°C (Zers.); 5b: Fp = 187–192°C (Zers.). Die Zwischenstufen 4 können  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ) charakterisiert werden. 4a:  $\delta$  = 38.7, 30.5 (2:1); 4b:  $\delta$  = 38.6, 27.9 (2:1).
- [11] 5a ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 37.1, 27.0 (jeweils s; 1:1).  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.66 ( $N$  = 13.0 Hz;  $\text{AuCH}_2\text{P}(\text{Ring})$ ), 1.07 (s;  $^*\text{CH}_2$ ), 1.42 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 16 Hz;  $\text{AuCH}_2\text{PPh}_2\text{Me}$ ), 1.25, 1.45 (jeweils d,  $^2J(\text{PH})$  = 12.1 bzw. 12.8 Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.00 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 13 Hz;  $\text{PPh}_2\text{CH}_3$ ), 7.15–7.50 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 9.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 33 Hz;  $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Me}$ ), 10.6 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 62.3 Hz;  $\text{AuCH}_2\text{P}(\text{Ring})$ ), 12.9, 18.9 ( $N$  = 50.4 bzw. 46.7 Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ), 13.6 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 64.2 Hz;  $\text{PPh}_2\text{CH}_3$ ), 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;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – 5b ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 41.1, 27.0 (jeweils s; 1:1).  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.66 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 15.4 Hz;  $\text{CH}_2\text{PMe}_3$ ), 1.42 (s;  $^*\text{CH}_3$ ), 1.57 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 13.2 Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.78 ( $N$  = 13 Hz;  $\text{AuCH}_2\text{P}(\text{Ring})$ ), 7.0–7.5 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 10.5 ( $N$  = 48.2 Hz;  $\text{AuCH}_2\text{P}(\text{Ring})$ ), 13.6 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 55.5 Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ), 14.3 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 36.0 Hz;  $\text{CH}_2\text{PMe}_3$ ), 38.9 (br. s;  $^*\text{CH}_2$ ), 134.9–123.7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $N$  = 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].