

reihenfolge Hexan, Toluol, Ether, THF). Die Hauptfraktionen werden nach Einengen aus THF/Hexan umkristallisiert; zum Teil erhält man auch zwei- und dreikernige Komplexe [12]. – **1a**: Goldglänzende Nadeln (Lösung dunkelgrün), Ausbeute 26%, korrekte C,H,N-Analyse. – **1b**: Goldglänzende Nadeln, 58%, korrekte C,H,N,Mn-Analyse. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.21. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 232.2 (CO), 117.7, 112.2 (C=N), 104.6, 104.5 (C=C), 88.7 (CCH₃), 11.1 (CH₃). – **3a**: Dunkles Pulver, 20%, korrekte C,H,N,Mn-Analyse. ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 4.70, 4.51 (CH), 1.83 (CH₃). ¹³C-NMR (THF): δ = 232.2 (CO), 132.3 (C=N), 107.6 (C=C), 85.0, 84.0 (C₅H₄CH₃), 13.3 (CH₃). – **3b**: Dunkles Pulver, 24%, korrekte C,H,N-Analyse. – **4b**: Olivgrüne Plättchen, 30%, korrekte C,H,N-Analyse. MS (FD): Molekülpeak bei m/z 1189; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.65 (CH₃), TCNQ-CH nicht beobachtet.

Eingegangen am 4. November 1986 [Z 1977]

- [1] a) K. Wiegardt, *Chem. Unserer Zeit* 13 (1979) 118; b) H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329; c) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; d) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 160.
- [2] Eine Verbindung [(C₅H₅)(CO)₂Mn(tcne)] wurde als π-Komplex beschrieben: M. Herberhold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 305; *ibid.* 84 (1972) 773 bzw. 11 (1972) 730. Vgl. jedoch σ-Komplexe von 1,2-Dicyanethen: M. Herberhold, H. Brabatz, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3896, 3909.
- [3] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.
- [4] Zweikernige σ-Komplexe des TCNE-Dianions: W. Beck, R. Schlodder, K. H. Lechler, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 303.
- [5] a) R. Groß, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 498; b) *Angew. Chem.* 97 (1985) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 856; c) *J. Organomet. Chem.* 292 (1985) C21; d) *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4865.
- [6] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [7] Spin-Kopplung wurde für σ-koordinierte Komplexe [(C₅H₅)₂XV⁺][TCNE²⁻], X = Halogen, mitgeteilt: M. F. Rettig, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2685.
- [8] Lösungsmittel-separierte Radikationen-Paare mit TCNQ^{•-}: a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 96 (1984) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 613; b) H. G. Fitzky, J. Hocker, *Synth. Met.* 13 (1986) 335.
- [9] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [10] Gemischtvalente Tetramangan-Komplexe in höheren Metall-Oxidationszuständen werden für mehrere Zwischenstufen des O₂-produzierenden Komplexes in der photosynthetischen Membran diskutiert: J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4002; G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 4586.
- [11] Herstellung von [Mn]-THF: W. A. Herrmann, R. Serrano, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C57.
- [12] R. Groß, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987.

Energietransfer-Lumineszenz von Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptaten mit makrobicyclischen Polypyridinliganden**

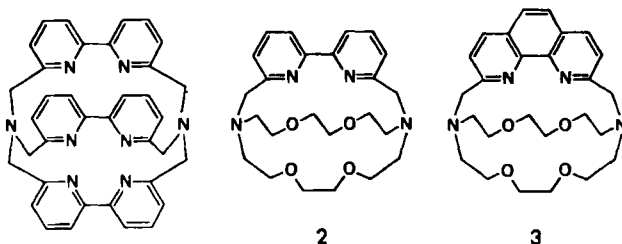
Von Béatrice Alpha, Jean-Marie Lehn* und Gérard Mathis

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Cryptatbildung durch Einschluß eines Substrats in den intramolekularen Hohlraum eines makropolycyclischen Liganden^[1] bewirkt, daß Wechselwirkungen mit dem Solvens und mit anderen gelösten Molekülen nicht mehr möglich sind. Dadurch können die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl der eingeschlossenen als auch der externen Spezies deutlich beeinflusst werden^[2]. Europium-Cryptate z. B. zeigen bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung eine deutliche Emission, während einfache Aqua-

Komplexe unter gleichen Bedingungen nicht lumineszieren^[3]. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die eingeschlossenen Europium-Ionen vor einer strahlungslosen Desaktivierung durch die Solvensmoleküle geschützt sind^[3-6]. In ähnlicher Weise unterscheiden sich andere Eigenschaften der Lanthanoid-Cryptate, insbesondere ihre Redox-Potentiale, deutlich von denen der Aqua-Komplexe^[7,8].

In Anbetracht der vielen physikalischen, chemischen und biologischen Studien mit lumineszierenden Lanthanoid-Ionen ist eine Effizienzsteigerung bei der Umwandlung von absorbiertem in emittiertes Licht durch Energietransfer von angeregten photosensitiven Gruppen organischer Liganden von sehr großem Interesse^[9]. Wir zeigen nun, daß die drei Faktoren Einschluß, Schutz vor Desaktivierung und Energietransfer vom Liganden auf das Metallion in einem Komplex vereint werden können: in photoaktiven Europium- und Terbium-Cryptaten makrobicyclischer Liganden mit α,α'-Bipyridin(bpy)- und 1,10-Phenanthrolin-Einheiten (phen) als lichtabsorbierenden Gruppen (Photosensibilisatoren)^[10]. Cryptate dieser Liganden mit anderen Metallionen sind bekannt^[10-12].



Die Eu^{III}- und Tb^{III}-Cryptate der Liganden 1 und 2 sowie das Eu^{III}-Cryptat von 3 können durch Zugabe einer Lösung der entsprechenden Natrium-Cryptate (als Bromide) in möglichst wenig Chloroform zu einer Acetonitril-Lösung von einem Äquivalent Eu^{III}- bzw. Tb^{III}-Salz (Nitrat oder Chlorid)^[14] und Erhitzen unter Rückfluß (24 h) hergestellt werden. Nach Filtration wird die Lösung bis zur einsetzenden Trübung im Vakuum eingengt, worauf der Komplex in der Kälte kristallisiert. Das Solvens wird abpipettiert, und der Feststoff wird zunächst mehrfach mit kleinen Portionen CH₂Cl₂/CH₃OH (98/2) und abschließend mit Ether gewaschen. Der La^{III}-Komplex von 1 wurde ebenfalls hergestellt. Die Komplexe können in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen verwandter Cryptate^[8,11,15] als Lanthanoid-Cryptate [Ln³⁺⊂L] mit Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ und La³⁺ und L = 1–3 beschrieben werden, wobei das Kation im Hohlraum des Liganden eingeschlossen ist (siehe Abb. 1). Lanthanoid-Cryptate sind stabile und kinetisch sehr inerte Komplexe^[7,16]. Die Einführung der starren bpy- und phen-Gruppen sollte den Kationenaustausch besonders erschweren und verlangsamen.

Die ¹H-NMR-Spektren dieser Komplexe sind sehr charakteristisch, da Lanthanoid-Ionen wie Eu³⁺ und Tb³⁺ die NMR-Signale der Liganden stark beeinflussen^[17]. Die ¹H-NMR-Spektren der Eu^{III}- und Tb^{III}-Cryptate von 1 (Abb. 1) unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden Na-Cryptate. Besonders stark sind die Signale des Tb^{III}-Komplexes verschoben; zusätzlich tritt dabei auch eine starke Linienverbreiterung auf. Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reduktion von [Eu³⁺⊂1] reversibel ist (–555 mV, SCE, 0.1 M NMe₄ClO₄); damit ist der Eu^{II}-Zustand im Vergleich zum Aqua-Ion (–625 mV) stabilisiert, aber weitaus weniger als im Falle des Eu^{III}-Cryptats mit dem Makrobicyclus „(2.2.2)“^[17].

[*] Prof. Dr. J. M. Lehn, B. Alpha
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Dr. G. Mathis
ORIS LAPAM, Centre de Marcoule
B.P. 171, F-30205 Bagnols-sur-Cèze (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma ORIS gefördert.

Die photophysikalischen Eigenschaften der Eu^{III} - und Tb^{III} -Cryptate mit den Liganden 1–3 sind besonders interessant. Einige Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt^[18]. Die Eu^{III} - und Tb^{III} -Cryptate mit den Liganden 1–3 zeigen bei Raumtemperatur in wässriger Lösung starke rote bzw. grüne Emissionen, während die Aqua-Ionen unter diesen Bedingungen nicht emittieren. Die Anregungsspektren

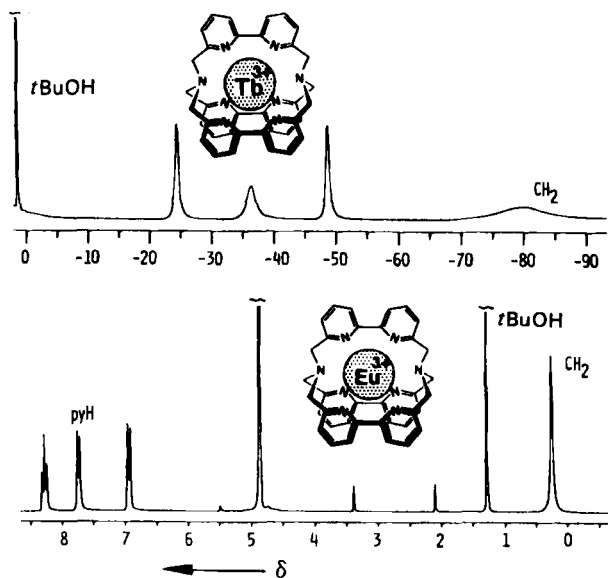


Abb. 1. 200-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Europium(III)- (unten) und der Terbium(III)-Cryptate (oben) mit dem Liganden 1 (D_2O , 20°C); δ -Werte bezogen auf Natrium-trimethylsilylpropansulfonat (TMPS); interner Standard: $t\text{BuOH}$.

sind der Absorptionsbande der Komplexe sehr ähnlich, die vom Liganden herrührt. Die Emissionsspektren sind charakteristisch für Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Lumineszenz. Nach diesen Befunden wird das von der bpy- bzw. phen-Gruppe der Liganden absorbierte UV-Licht in den Eu^{III} - und Tb^{III} -Cryptaten als sichtbares Licht von den Lanthanoid-Ionen wieder emittiert (siehe Abb. 2 für $[\text{Eu}^{3+} \subset 1]$).

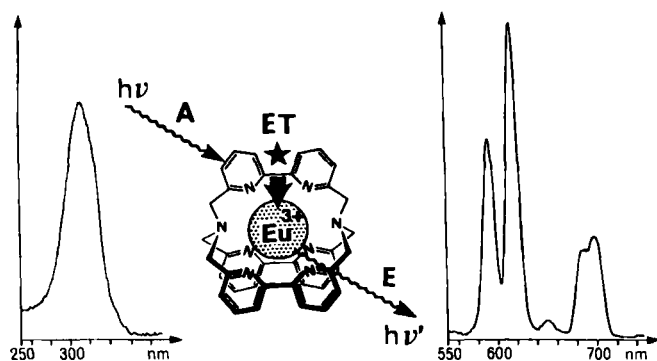


Abb. 2. Darstellung des Lichtumwandlungsprozesses Absorption-Energie-transfer-Emission (A-ET-E) am Beispiel des Cryptats $[\text{Eu}^{3+} \subset 1]$ (Mitte). Links: Anregungsspektrum (Emission bei 700 nm); rechts: Emissionsspektrum (Anregung bei 320 nm); 10^{-6} M wässrige Lösung des Nitrats bei 20°C ; unkorrigierte Spektren.

Die spektralen Eigenschaften können einem intramolekularen Energietransfer von angeregten π, π^* -Zuständen der Liganden in angeregte Zustände von Eu^{3+} und Tb^{3+} zugeschrieben werden, die dann ihrerseits aus $^5\text{D}_0$ - bzw. $^5\text{D}_4$ -Zuständen emittieren. Ein Charge-Transfer-Absorptionsbeitrag^[3b] kann nicht ausgeschlossen werden, auch wenn eine derartige Bande nicht beobachtet wird. Die Ef-

Tabelle 1. Photophysikalische Eigenschaften von Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptaten mit den makrobicyclischen Liganden 1–3 [18] [a].

| Cryptat | λ_{exc} [nm] | Lebensdauer [ms] |
|------------------------------|-----------------------------|------------------|
| $[\text{Eu}^{3+} \subset 1]$ | 300 | 0.34 |
| $[\text{Eu}^{3+} \subset 2]$ | 310 | 0.41 |
| $[\text{Eu}^{3+} \subset 3]$ | 280 | 0.27 |
| $[\text{Tb}^{3+} \subset 1]$ | 302 | 0.33 |
| $[\text{Tb}^{3+} \subset 2]$ | 310 | 0.72 |

[a] Alle Messungen wurden in neutraler wässriger Lösung bei 300 K durchgeführt; Lebensdauer $\pm 20\%$. Die Konzentrationen lagen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} M. Die Lebensdauer für Eu^{III} wurde bei $\lambda_{\text{em}} = 619$ nm, die für Tb^{III} bei $\lambda_{\text{em}} = 545.5$ nm bestimmt; Anion: NO_3^- .

fizienz der Umwandlung ist hoch, für $[\text{Eu}^{3+} \subset 1]$ ^[18] wahrscheinlich fast 1. Die Lichtumwandlung Absorption-Energie-transfer-Emission (A-ET-E) durch diese Lanthanoid-Cryptate ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die Emissions-Lebensdauern der Europium-Cryptate (Tabelle 1) sind größer als die des Aqua-Ions ($0.11 \text{ ms}^{[3b]}$) und sogar größer als die des $[\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.1]$ -Cryptats ($0.215 \text{ ms}^{[3b]}$). Hierfür kann, zumindest teilweise, die bessere Abschirmung des Metallions durch die makrobicyclischen Liganden 1–3 verantwortlich sein. Vorläufige Messungen ergaben Emissionsquantenausbeuten $> 10^{-2}$ für die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe von 1 und 2 (in wässriger Lösung)^[8]; dieser Wert ist hoch für derartige Ionen, und für $[\text{Eu}^{3+} \subset 1]$ ist er mindestens eine Größenordnung höher als für $[\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.1]$ ($3 \cdot 10^{-3}$ in D_2O)^[3b].

Die hier beschriebenen photoaktiven Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptate sind effiziente Luminophore, die als molekulare A-ET-E-Lichtwandler fungieren. Dabei wird das von Liganden absorbierte UV-Licht über einen intramolekularen Energietransfer in sichtbare Lanthanoid-Emission umgewandelt. Diese und verwandte Komplexe sind nicht nur photophysikalisch und photochemisch von Interesse; es ist auch eine Reihe potentieller Anwendungen denkbar, beispielsweise für die Entwicklung von Lumineszenz-Materialien und -Markern für biologische Anwendungen^[19], z. B. zeitaufgelöste Lumineszenz-Immunoassays^[20] mit monoklonalen Antikörpern.

Eingegangen am 18. Dezember,
veränderte Fassung am 29. Januar 1987 [Z 2016]

- [1] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* 16 (1973) 1; *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.
- [2] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2303.
- [3] a) N. Sabbatini, M. Ciano, S. Dellonte, A. Bonazzi, V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 90 (1982) 265; b) N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi, V. Balzani, *ibid.* 107 (1984) 212; c) N. Sabbatini, M. Ciano, S. Dellonte, A. Bonazzi, F. Bolletta, V. Balzani, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1534; d) N. Sabbatini, S. Dellonte, G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 541.
- [4] G.-Y. Adachi, K. Sorita, K. Kawata, K. Tomokiyo, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* 93 (1983) 81.
- [5] F. Halverson, J. S. Brinen, J. R. Leto, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 157.
- [6] W. De-W. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 334; *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 384.
- [7] O. A. Gansow, A. R. Kausar, K. M. Triplett, M. J. Weaver, E. L. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7087; E. L. Yee, O. A. Gansow, M. J. Weaver, *ibid.* 102 (1980) 2278; J. Tabib, J. T. Hupp, M. J. Weaver, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1916.
- [8] J.-C. G. Bünzli, D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 191.
- [9] A. Heller, E. Wasserman, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 949; R. G. Charles, E. P. Riedel, P. G. Haverlack, *ibid.* 44 (1966) 1356; A. Abusaleh, C. F. Meares, *Photochem. Photobiol.* 39 (1984) 763.
- [10] J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264.
- [11] A. Caron, J. Guilhem, C. Riche, C. Pascard, B. Alpha, J.-M. Lehn, J.-C. Rodriguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1577.
- [12] Der Makrobicyclus 2 wurde als Natrium-Cryptat in 35% Ausbeute durch Umsetzung des achtzehngliedrigen N_2O_4 -Makrocyclus mit 6,6'-Bisbrommethylbipyridin in Gegenwart von Natriumcarbonat erhalten.

(wie früher für andere Liganden beschrieben [10]). Das gleiche Natrium-Cryptat wurde auch auf anderem Weg, allerdings in weit geringerer Ausbeute, dargestellt [13].

- [13] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111** (1978) 200.
 [14] Wasserfreie Lösungen der Salze wurden durch Behandlung des kommerziellen Pentahydrats (Aldrich) mit Trimethylorthoformiat im Überschuß (ca. 10fach) in Acetonitril hergestellt. Die Mischung wurde 1–2 h unter Rückfluß erhitzt. Siehe auch: O. A. Gansow, K. B. Triplett, US-Pat. 4257955 (1981).
 [15] F. A. Hart, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 549; M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nardi, *ibid.* **1978**, 788.
 [16] a) G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1790; b) J. H. Burns, C. F. Baes, Jr., *Inorg. Chem.* **20** (1981) 616; c) M.-C. Almasio, F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1296.
 [17] NMR-Spektren einiger Lanthanoid-Cryptate: O. A. Gansow, D. J. Pruett, K. B. Triplett, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4408.
 [18] Wir danken N. Sabbatini und V. Balzani (Istituto Chimico „G. Ciamician“, Universität Bologna) für die photophysikalischen Untersuchungen an $[Eu^{3+} \subset 1]$ sowie F. Grenier und P. Bouchy (UA 329 (Prof. J. C. Andre) ENSIC, Nancy) für die Messung der Quantenausbeuten der Tb^{3+} -Cryptate.
 [19] F. S. Richardson, *Chem. Rev.* **82** (1982) 541.
 [20] Siehe beispielsweise N. J. Marshall, S. Dakubu, T. Jackson, R. P. Ekins in A. Albertini, R. Ekins (Hrsg.): *Monoclonal Antibodies and Developments in Immunoassay*. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1981, S. 101.

Zweikernige Gold(I)-Komplexe mit brückenbildenden cyclometallierten Arylphosphan- oder Arylarsan-Liganden

Von Martin A. Bennett*, Suresh K. Bhargava, K. David Griffiths, Glen B. Robertson, Wasantha A. Wickramasinghe und Anthony C. Willis

Viele Komplexe sind strukturell charakterisiert worden, in denen Gold(I)-Atome paarweise durch zwei 1,3-difunktionelle zweizählige Liganden in enger Nachbarschaft zueinander gehalten werden. Dabei erreichen die Metall-Metall-Abstände (2.76–3.02 Å) Werte, die dem des Au-Au-Abstands im metallischen Gold (2.88 Å)^[1,2] sehr nahe kommen oder sogar darunter liegen. Typische Beispiele sind der Di-*n*-propyldithiocarbamat-Komplex **1**, Komplexe der Methylenebis(diphenylphosphan)-Reihe wie **2** und **3** sowie Phosphorylid-Komplexe wie **4** und **5** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beispiele für Au-Au-Komplexe.

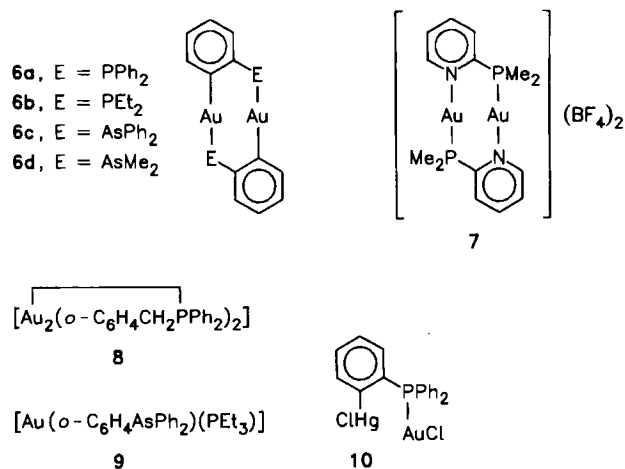
| Komplex | <i>r</i> (Au–Au) | Lit. |
|---|------------------|------|
| 1 $[Au_2(\mu-S_2CN(nPr)_2)_2]$ | 2.76(1) | [3] |
| 2 $[Au_2Cl_2(\mu-Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$ | 2.962(1) | [4] |
| 3 $[Au_2(\mu-Ph_2PCHPPh_2)_2]$ | 2.888(3) | [5] |
| 4 $[Au_2(\mu-CH_2)_2PEt_2)_2]$ | 3.023(1) | [6] |
| 5 $[Au_2(\mu-CH_2)_2PPh_2)_2]$ | 2.977(1) | [7] |

Nach diesen Ergebnissen sollten Gold(I)-Gold(I)-Dimere des Typs **6** mit *ortho*-metallierten Arylphosphanen oder -arsanen stabil sein, besonders auch deshalb, weil der isosterische Dimethyl(2-pyridyl)phosphan-Ligand stabile Salze des Typs **7** bildet, in denen der Gold-Gold-Abstand nur 2.776(1) Å beträgt^[8]. Eine mit **6** verwandte Verbindung ist das Dimer **8**^[9] mit *ortho*-metalliertem Benzylidiphenylphosphan. Seine Struktur ist allerdings nicht bestimmt worden.

[*] Dr. M. A. Bennett, Dr. S. K. Bhargava, K. D. Griffiths [*], Dr. G. B. Robertson [*], Dr. W. A. Wickramasinghe [*], Dr. A. C. Willis [*]
 Research School of Chemistry, Australian National University
 Canberra, A.C.T. 2601 (Australien)

[*] Röntgen-Strukturanalyse

Versuche zur Darstellung von **6a** durch Erhitzen von $[Au(O_2CMe)(PPh_3)]$ oder $[AuMe(PPh_3)]$ waren – ob mit oder ohne Zugabe von PPh_3 – erfolglos^[10]. Dagegen bildet sich **6a** aus $[o-LiC_6H_4PPh_2]$ und $[AuBr(PEt_3)]$ in Ether bei –50°C in guter Ausbeute. Der luftstabile, farblose, kristalline Feststoff löst sich außer in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ ^[11] nur sehr schlecht in organischen Solventien. Als Ausgangsverbindung eignet sich auch der Komplex $[AuBr(AsPh_3)]$; allerdings konkurriert in diesem Fall die Reduktion zu metallischem Gold. Die Reaktion zwischen AuCl-Komplexen mit labileren Liganden wie Diethylsulfid oder Tetrahydrothiophen und $[o-LiC_6H_4PPh_2]$ führt nicht zu **6a**.



Das Massenspektrum von **6a** (70 eV) zeigt den Molekülpeak, das IR-Spektrum (KBr-Preßling) weist die für eine *ortho*-Metallierung typischen Banden bei 1563 (w), 1420 (w) und 723 (m) cm^{-1} ^[12] auf. Das $^31P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein für äquivalente Phosphoratome erwartetes Singulett bei $\delta=36.2$ (externer Standard 85proz. H_3PO_4).

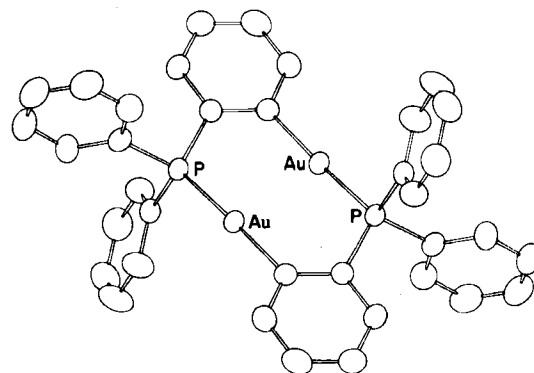


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall [13, 14].

Im festen Zustand haben die Moleküle von **6a** ein Inversionszentrum (Abb. 1)^[13, 14]. Der Metallacyclus hat eine verdrehte Sesselkonformation, wobei die Kohlenstoffatome um 0.40 und 0.25 Å außerhalb der Au_2P_2 -Ebene liegen. Die Gold- und Phosphoratome sind um 0.60 bzw. 0.10 Å in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene der Phenyleneinheiten verschoben. Diese Verdrehung ist möglicherweise auf den Platzbedarf der Phenylsubstituenten zurückzuführen. Der Winkel P–Au–C beträgt 172.8(1)°. Der Au...Au-Abstand von 2.8594(3) Å ist typisch für Gold(I)-Dimere und spricht für eine deutliche Bindungswechselwirkung zwischen den Metallatomen. Die Abstände Au–P (2.300(1) Å) und Au–C (2.056(3) Å) liegen im erwarteten Bereich.