

- (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. 4 257 955 (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. Almario, F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1296.
- [17] NMR-Spektren einiger Lanthanoid-Cryptate: O. A. Gansow, D. J. Pruitt, 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 $[\text{Eu}^{3+} \subset \text{I}]$ 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. Dakubo, 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 zweizähnige 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*-propylthiocarbamat-Komplex 1, Komplexe der Methylenbis(diphenylphosphan)-Reihe wie 2 und 3 sowie Phosphorylid-Komplexe wie 4 und 5 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beispiele für Au-Au-Komplexe.

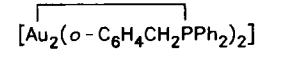
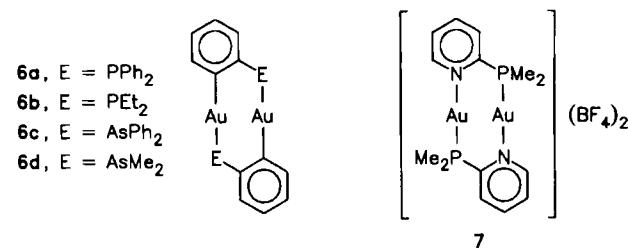
Komplex	<i>r</i> (Au–Au)	Lit.
1 $[\text{Au}_2(\mu\text{-S}_2\text{CN}(n\text{Pr})_2)_2]$	2.76(1)	[3]
2 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$	2.962(1)	[4]
3 $[\text{Au}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCHPPh}_2)_2]$	2.888(3)	[5]
4 $[\text{Au}_2(\mu\text{-CH}_2)_2\text{PEt}_2)_2]$	3.023(1)	[6]
5 $[\text{Au}_2(\mu\text{-CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$	2.977(1)	[7]

Nach diesen Ergebnissen sollten Gold(I)-Gold(I)-Dimeren 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

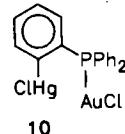
Versuche zur Darstellung von 6a durch Erhitzen von $[\text{Au}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)]$ oder $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ waren – ob mit oder ohne Zugabe von PPh_3 – erfolglos^[10]. Dagegen bildet sich 6a aus $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2]$ und $[\text{AuBr}(\text{PEt}_3)]$ in 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 $[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$; allerdings konkurriert in diesem Fall die Reduktion zu metallischem Gold. Die Reaktion zwischen AuCl -Komplexen mit labileren Liganden wie Diethylsulfid oder Tetrahydrothiophen und $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2]$ führt nicht zu 6a.



8



9



10

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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein für äquivalente Phosphoratome erwartetes Singulett bei $\delta = 36.2$ (externer Standard 85proz. H_3PO_4).

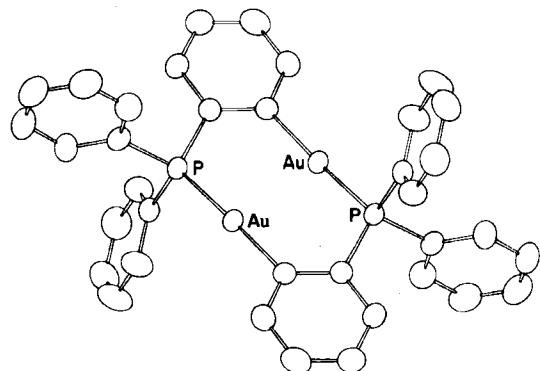


Abb. 1. Struktur von 6a im Kristall [13, 14].

Im festen Zustand haben die Moleküle von 6a ein Inversionszentrum (Abb. 1)^[13, 14]. Der Metallacyclus hat eine verdrillte 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 Verdrillung ist möglicherweise auf den Platzbedarf der Phenylsubstituenten zurückzuführen. Der Winkel P-Au-C beträgt 172.8(1)°. Der $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Abstand von 2.8594(3) Å ist typisch für Gold(I)-Dimere und spricht für eine deutliche Bindungswchselwirkung zwischen den Metallatomen. Die Abstände Au-P (2.300(1) Å) und Au-C (2.056(3) Å) liegen im erwarteten Bereich.

In Analogie zu **6a** können auch andere cyclische Goldkomplexe hergestellt werden; allerdings sind die Ausbeuten in der Regel geringer. Beispiele sind **6b** (farblose Kristalle), dargestellt in ca. 10% Ausbeute aus $[\text{AuBr}(\text{PEt}_3)]$ und $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{PEt}_2]$ ^[16], **6c** (blaßgelbe Kristalle), dargestellt in 62% Ausbeute aus $[\text{AuBr}(\text{AsPh}_3)]$ und $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2]$ sowie **6d** (blaßgelbe Kristalle), dargestellt in 18% Ausbeute aus $[\text{AuBr}(\text{PEt}_3)]$ und $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2]$ ^[17]. Die Umsetzung von $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ mit $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2]$ liefert den σ -Arylgold(i)-Komplex **9** mit einer nicht koordinierten AsPh_2 -Gruppe; diese Verbindung entsteht auch aus **6c** und Triethylphosphoran. Das metallacyclische Grundgerüst von **6b**^[18] ist dem von **6a** sehr ähnlich, jedoch annähernd planar und fast nicht verdrillt. **6c**^[19] ist isomorph mit **6a**. Die Au-Au-Abstände betragen 2.8617(6) und 2.8496(5) Å (**6b**, zwei unabhängige Moleküle) bzw. 2.9358(5) Å (**6c**). Der längere Abstand in **6c** ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß der Kovalenzradius von Arsen größer als der von Phosphor ist.

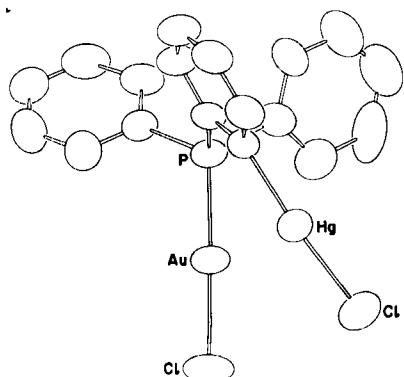


Abb. 2. Struktur von **10** im Kristall [14, 21].

Die neuen Komplexe gehen typische oxidative Additionen mit Halogenen ein, wobei zweikernige Gold(II)-Komplexe^[20] gebildet werden. Der Versuch, durch Umsetzung von **6a** mit HgCl_2 in Tetrahydrofuran (THF) ein Hg-Au-Au-Hg-System darzustellen, schlug allerdings fehl. Die Transmetallierung fand vielmehr an der σ -Arylgruppe statt. Der so erhaltene farblose zweikernige Komplex **10** zeigt ein Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei $\delta = 43.2$ mit ^{199}Hg -Satelliten ($^3J_{\text{HgP}} = 413$ Hz). Der Au-Hg-Abstand von 3.112(1) Å im kristallinen THF-Addukt (Abb. 2)^[21] zeigt, daß die Metall-Metall-Wechselwirkung schwächer sein muß als in **6a**.

Eingegangen am 29. Oktober 1986 [Z 1969]

- [1] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1984) 238.
- [2] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [3] R. Hesse, P. Jennische, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3855.
- [4] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2751.
- [5] C. M. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) C5.
- [6] H. Schmidbaur, J. E. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236.
- [7] J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., J. Tocher, A. M. Mazany, B. Trzcińska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6908.
- [8] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahlra, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3085.
- [9] H.-P. Abicht, K. Issleib, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 209.
- [10] Der Komplex $[\text{AuMe}(\text{PPh}_3)]$ zerfällt beim Erhitzen quantitativ in Ethan, Gold und PPh_3 ; der Prozeß wird durch Zugabe von PPh_3 verzögert. A. Tamaki, J. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 441.
- [11] *Arbeitsvorschrift für **6a***: Eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2.3 mL einer 15proz. Lösung) wird innerhalb von 0.5 h bei Raumtempe-

ratur zu 1.16 g (3.4 mmol) σ -Bromphenyldiphenylphosphoran in Ether gegeben. Das ausgefallene (σ -Lithiophenyl)diphenylphosphoran (0.93 g), das etwas Ether enthält, wird durch Dekantieren mit Hexan gewaschen und in 25 mL Ether gelöst. Diese Lösung wird bei -70°C unter Röhren in eine Lösung von 1.1 g (2.8 mmol) $[\text{AuBr}(\text{PEt}_3)]$ getropft. Die Mischung wird ca. 2 h bei -40°C und weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Ether (3 \times 6 mL), Methanol (5 \times 10 mL) und Hexan (3 \times 5 mL) gewaschen. Extraktion mit 200 mL heißem Dichlormethan ergibt eine schwach violette Lösung, die durch Celite filtriert wird. Durch Einengen des farblosen Filtrats unter reduziertem Druck auf ca. 15–20 mL erhält man 0.8 g (63%) farbloses **6a**.

- [12] M. A. Bennett, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6983; D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 797; D. P. Arnold, M. A. Bennett, M. S. Bilton, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 115.
- [13] **6a**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.3653(7)$, $b = 9.7730(9)$, $c = 8.9424(7)$ Å, $\alpha = 109.921(6)$, $\beta = 87.297(6)$, $\gamma = 104.186(6)^\circ$, $Z = 1$; Philips-PW1100-Diffraktometer, $\lambda = 0.7107$ Å, $R = 0.018$, $R_w = 0.023$ für 2950 unabhängige Reflexe [$4 < 2\theta < 55^\circ$, $I \geq 3\sigma(I)$], 181 Parameter, Lage der H-Atome berechnet. Weitere Einzelheiten zu allen Kristallstrukturuntersuchungen dieser Zuschrift können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [14] ORTEP-Zeichnung [15], Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome.
- [15] C. K. Johnson, ORTEP II, *Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- [16] **6b**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.5$ (dt, $^3J(\text{PH}) = 15$ Hz; CH_3), 2.1 (m, CH_2), 7.1–7.8 (m, C_6H_4). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 34.6$ (s), MS (70 eV); m/z 726 (ber. 725).
- [17] **6d**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.65$ (s, CH_3), 7.1–7.8 (m, C_6H_4). MS (70 eV): m/z 756 (ber. 756).
- [18] **6b**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 13.041(2)$, $b = 10.626(1)$, $c = 8.245(1)$ Å, $\alpha = 107.77(1)$, $\beta = 102.22(1)$, $\gamma = 90.90(1)^\circ$, $Z = 2$; Bedingungen siehe [13]; $R = 0.032$, $R_w = 0.038$ für 3921 unabhängige Reflexe, 431 Parameter, absolute Konfiguration.
- [19] **6c**: triklin, $P\bar{1}$ [isomorph mit **6a** [13]], $a = 9.530(2)$, $b = 9.824(1)$, $c = 8.904(1)$ Å, $\alpha = 109.26(1)$, $\beta = 88.01(1)$, $\gamma = 103.96(1)^\circ$, $Z = 1$; Bedingungen siehe [13]; $R = 0.017$, $R_w = 0.022$ für 3937 unabhängige Reflexe [$3 < 2\theta < 60^\circ$, $I \geq 3\sigma(I)$], 181 Parameter.
- [20] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, K. D. Griffiths, G. B. Robertson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 3.
- [21] **10**·THF: monoklin, $P2_1/n$, $a = 15.459(1)$, $b = 13.668(2)$, $c = 10.970(1)$ Å, $\beta = 92.41(1)^\circ$, $Z = 4$; Bedingungen siehe [13]; $R = 0.032$, $R_w = 0.037$ für 2433 unabhängige Reflexe [$3 < 2\theta < 50^\circ$, $I \geq 3\sigma(I)$], 253 Parameter.

Kupplung cyclometallierter Phenylphosphane in zweikernigen Gold(II)-Komplexen zu Biphenyldiylbis(phosphanen)

Von Martin A. Bennett*, Suresh K. Bhargava, K. David Griffiths und Glen B. Robertson

Zweikernige Komplexe, in denen zwei Gold(1)-Atome ($5d^{10}$) über zwei brückenbildende Liganden^[1,2] eng miteinander in Kontakt stehen, gehen mit Halogenen oxidative Additionen ein. Dabei entstehen unter Erhaltung des Komplex-Grundgerüsts zwei Produkttypen. So ergibt die Addition von Iod an das Methylenthiophosphinat-Gold(1)-Dimer $[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ je nach Lösungsmittel entweder den Gold(II)-Gold(II)-Komplex **1** (d^9-d^9) oder den isomeren, gemischtvalenten Gold(1)-Gold(III)-Komplex **2** (d^{10-d^8})^[3]. Halogene addieren sich an die Phosphorylid-Komplexe $[\text{Au}_2((\text{CH}_2)_2\text{PR}_2)_2]$, $\text{R} = \text{Et, Me, Ph}$, unter Bildung der Gold(II)-Gold(II)-Komplexe **3a**^[4] und **3b**^[5]; **3c** isomertiert jedoch in polaren Solventien zum Gold(1)-Gold(III)-Dimer **4**, bei dem einer der Ylid-Liganden terminal an das Gold(III) gebunden ist^[6] (Schema 1).

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

[†] Röntgen-Strukturanalyse