

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  $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{PET}_2]$ <sup>[16]</sup>. **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  $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2]$ <sup>[17]</sup>. Die Umsetzung von  $[\text{AuCl}(\text{PET}_3)]$  mit  $[\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2]$  liefert den  $\sigma$ -Arylgold(I)-Komplex **9** mit einer nicht koordinierten  $\text{AsPh}_2$ -Gruppe; diese Verbindung entsteht auch aus **6c** und Triethylphosphan. Das metallacyclische Grundgerüst von **6b**<sup>[18]</sup> ist dem von **6a** sehr ähnlich, jedoch annähernd planar und fast nicht verdreht. **6c**<sup>[19]</sup> 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.

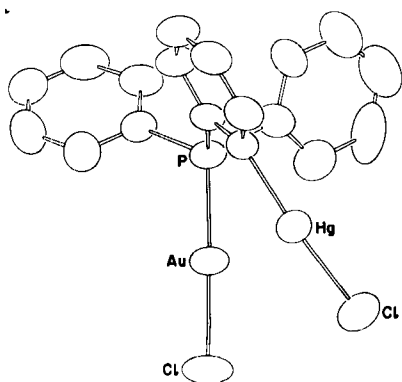


Abb. 2. Struktur von **10** im Kristall [14, 21].

Die neuen Komplexe gehen typische oxidative Additionen mit Halogenen ein, wobei zweikernige Gold(II)-Komplexe<sup>[20]</sup> gebildet werden. Der Versuch, durch Umsetzung von **6a** mit  $\text{HgCl}_2$  in Tetrahydrofuran (THF) ein Hg-Au-Au-Hg-System darzustellen, schlug allerdings fehl. Die Transmetallierung fand vielmehr an der  $\sigma$ -Arylgruppe statt. Der so erhaltene farblose zweikernige Komplex **10** zeigt ein Singulett im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $\delta = 43.2$  mit  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten ( $^3J_{\text{HgP}} = 413$  Hz). Der Au-Hg-Abstand von 3.112(1) Å im kristallinen THF-Addukt (Abb. 2)<sup>[21]</sup> 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. Trzcinska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6908.
- [8] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla, 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  $\text{PPh}_3$ ; der Prozeß wird durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  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-

peratur zu 1.16 g (3.4 mmol) *o*-Bromphenyldiphenylphosphan in Ether gegeben. Das ausgefallene (*o*-Lithiophenyl)diphenylphosphan (0.93 g), das etwas Ether enthält, wird durch Dekantieren mit Hexan gewaschen und in 25 mL Ether gelöst. Diese Lösung wird bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren in eine Lösung von 1.1 g (2.8 mmol)  $[\text{AuBr}(\text{PET}_3)]$  getropft. Die Mischung wird ca. 2 h bei  $-40^\circ\text{C}$  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,  $\alpha = 109.92(1)^\circ$ ,  $\beta = 87.29(6)^\circ$ ,  $\gamma = 104.18(6)^\circ$ ,  $Z = 1$ ; 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 Zeitschrift 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 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.5$  (dt,  $^3J(\text{PH}) = 15$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 2.1 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7.1–7.8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 34.6$  (s). MS (70 eV):  $m/z$  726 (ber. 725).
- [17] **6d**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.65$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.1–7.8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). MS (70 eV):  $m/z$  756 (ber. 756).
- [18] **6b**: triklin,  $P1$ ,  $a = 13.041(2)$ ,  $b = 10.626(1)$ ,  $c = 8.245(1)$  Å,  $\alpha = 107.77(1)^\circ$ ,  $\beta = 102.22(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.90(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; 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,  $\alpha = 109.26(1)^\circ$ ,  $\beta = 88.01(1)^\circ$ ,  $\gamma = 103.96(1)^\circ$ ,  $Z = 1$ ; 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.

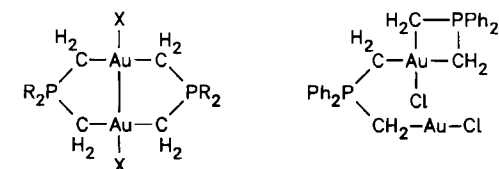
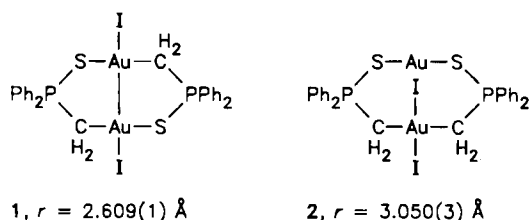
## Kupplung cyclometallierter Phenylphosphane in zweikernigen Gold(II)-Komplexen zu Biphenyldiylbis(phosphanen)

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

Zweikernige Komplexe, in denen zwei Gold(I)-Atome ( $\text{5d}^{10}$ ) über zwei brückenbildende Liganden<sup>[1,2]</sup> 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 Methylthiophosphinat-Gold(I)-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** ( $\text{d}^9\text{-d}^9$ ) oder den isomeren, gemischtvalenten Gold(I)-Gold(III)-Komplex **2** ( $\text{d}^{10}\text{-d}^8$ )<sup>[3]</sup>. Halogene addieren sich an die Phosphorylid-Komplexe  $[\text{Au}_2(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2)_2]$ ,  $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Ph}$ , unter Bildung der Gold(II)-Gold(II)-Komplexe **3a**<sup>[4]</sup> und **3b**<sup>[5]</sup>; **3c** isomerisiert jedoch in polaren Solventien zum Gold(I)-Gold(III)-Dimer **4**, bei dem einer der Ylid-Liganden terminal an das Gold(III) gebunden ist<sup>[6]</sup> (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



Schema 1.  $r$  bedeutet den Gold-Gold-Abstand.

Das cyclometallierte Dimer **5**<sup>[7]</sup> reagiert mit Brom oder Iod im Molverhältnis 1:1 bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Bildung der orangeroten, kristallinen Komplexe **6** bzw. **7**<sup>[8]</sup>, die in guter Ausbeute erhalten werden. Das Auftreten jeweils eines Singulett im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum<sup>[9]</sup> legt eine symmetrische Struktur nahe, die durch Röntgen-Strukturanalyse von **7**<sup>[10]</sup> (Abb. 1)<sup>[11]</sup> bestätigt wird.

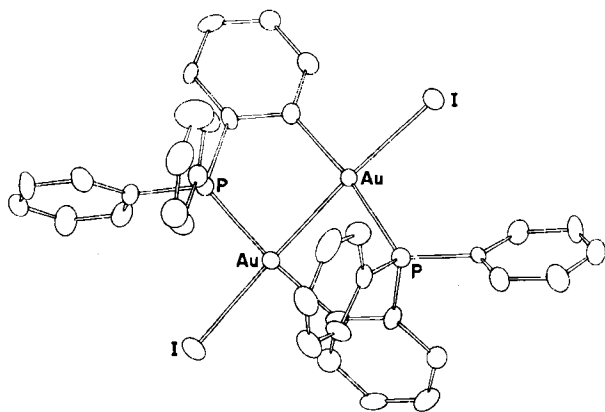
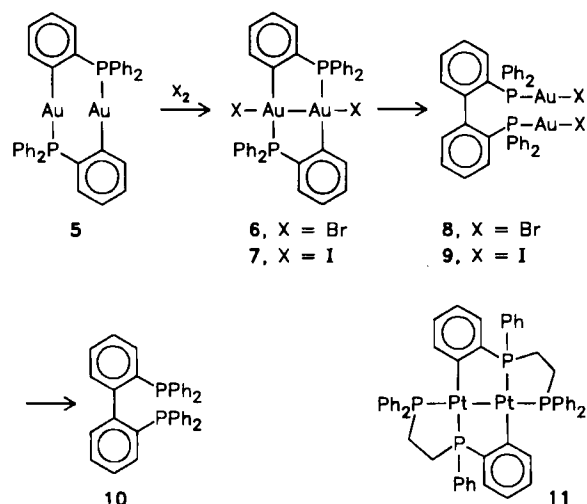


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall [10, 11].

Die Au-Au-Abstände in **7** [2.5898(6)  $\text{\AA}$  und 2.5960(7)  $\text{\AA}$  für zwei unabhängige Moleküle] sind bedeutend kürzer als der entsprechende Abstand in der Gold(I)-Gold(I)-Vorstufe **5** [2.8594(3)  $\text{\AA}$ ]<sup>[7]</sup>. Darüber hinaus nimmt der Metallacyclus in **7** zur Verringerung der nichtbindenden Wechselwirkungen mit den Iodatomen eine Propellerkonformation ein, während er in **5** in einer verdrehten Sesselkonformation vorliegt. Die Grundstruktur ähnelt der des cyclometallierten Platin(II)-Platin(II)-Komplexes ( $d^8-d^8$ ) **11**<sup>[13]</sup>. Die Au-Au-Abstände in **7** sind annähernd gleich groß wie die in **3a**<sup>[4]</sup>, allerdings bedeutend kürzer als die in **3b**<sup>[5]</sup>. Die Au-I-Bindungen in **7** (Durchschnittslänge 2.669  $\text{\AA}$ ) sind ebenfalls deutlich kürzer als in **3b** (2.699  $\text{\AA}$ )<sup>[5]</sup>.

Werden Lösungen von **6** und **7** ca. 12 Stunden in Toluol erhitzt oder mehrere Tage bei Raumtemperatur unter Zu-

satz von Dichlormethan aufbewahrt, so ändern sie ihre Farbe von rot nach blaßgelb; dieser Farbwechsel wird durch Belichtung der Lösungen beschleunigt. Zugabe von Hexan führt dann zur Bildung farbloser, kristalliner Feststoffe, die in ca. 70% Ausbeute anfallen. Die neuen Komplexe **8** bzw. **9** – Isomere der Edukte **6** bzw. **7** – liegen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Dimere vor<sup>[14]</sup> und zeigen aufgrund äquivalenter Phosphoratome Singulett im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum<sup>[15]</sup>. Aus der Röntgen-Strukturanalyse des Bromkom-



plexes **8**<sup>[16]</sup> (Abb. 2)<sup>[11]</sup> geht hervor, daß er einen 2,2'-Biphenyldiylbis(diphenylphosphan)-Liganden<sup>[17]</sup> enthält. Aus dem Winkel von  $88.6^\circ$  zwischen den Phenylringen der Biphenyleinheit resultiert ein Au'-Au'-Abstand von 3.3013(5)  $\text{\AA}$ . Zwischen den beiden Goldatomen mit ihrer linearen Koordinationssphäre besteht keine Bindungswechselwirkung. Die Au-Br- und Au-P-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich (Durchschnittswerte 2.398 bzw. 2.238  $\text{\AA}$ ).

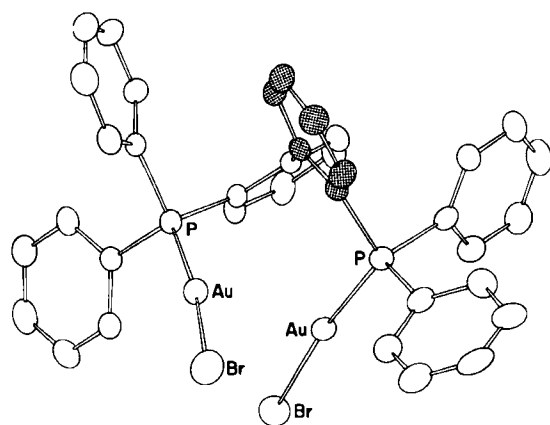


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall [11, 16].

Die Behandlung von **9** mit wäßrigem, ethanolischem NaCN führt zur Freisetzung des Liganden **10**, der quantitativ als weißer, kristalliner und bei  $212^\circ\text{C}$  schmelzender<sup>[18]</sup> Feststoff ausfällt. Dieser Schmelzpunkt ist bedeutend höher als der Wert von  $68-70^\circ\text{C}$ , der für ein Produkt angegeben wird, bei dem es sich um **10** handeln soll. Dieses Produkt entsteht in 65% Ausbeute aus  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und 2,2'-Dilitiobiphenyl<sup>[19]</sup>. Leider sind von der Verbindung keine spektroskopischen Daten bekannt.

Die Isomerisierung von **6** zu **8** und von **7** zu **9** entspricht einer reduktiven Eliminierung von zwei  $\sigma$ -Arylgruppen am Gold(II)-Zentrum. Die reduktive Eliminierung zweier  $\sigma$ -Alkylgruppen an einem planaren Gold(III)-Zentrum ist intensiv untersucht worden<sup>[20]</sup>, und die Bildung von Biaryl-Derivaten aus Aryl-Grignard-Reagentien in Gegenwart von Übergangsmetallhalogeniden ist bestens bekannt<sup>[21]</sup>. Ungewöhnlich am vorliegenden Fall ist, daß das Produkt der reduktiven Eliminierung über die Phosphor-Donoren in der Koordinationssphäre der Metallatome fixiert bleibt. Ein derartiges Verhalten wurde bisher nur bei ungesättigten Liganden beobachtet, z. B. bei der Umwandlung von Tetraphenylnickelacyclopentadien in den  $\eta^4$ -Tetraphenylcyclobutadien-nickel-Komplex; als Phosphanligand fungiert *P,P'*-Ethylenbis(dicyclohexylphosphan)<sup>[22]</sup>.

Der Mechanismus der beiden Reaktionen **6** → **8** und **7** → **9** ist bisher noch nicht bekannt. Eine plausible Zwischenstufe könnte eine salzartige Gold(III)-Gold(I)-Spezies  $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2][\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]$ , X = Cl, Br, sein. Die bevorzugte *cis*-Stellung der  $\sigma$ -Arylgruppen im Kation<sup>[23]</sup> würde eine reduktive Eliminierung unter Bildung von **8** und **9** begünstigen.

Eingegangen am 29. Oktober 1986 [Z. 1970]

- [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] A. M. Mazany, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 801.
- [4] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 466.
- [5] J. P. Fackler, Jr., J. D. Basil, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 201.
- [6] J. P. Fackler, Jr., B. Trzcińska-Bancroft, *Organometallics* 4 (1985) 1891.
- [7] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, K. D. Griffiths, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, A. C. Willis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 3.
- [8] **Arbeitsvorschrift für 7**: Eine Suspension von 300 mg (0.33 mmol) **5** in 20 mL Toluol wird bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß (Schlenk-Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt) und unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 83 mg (0.33 mmol) Iod in Toluol versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und rührt eine weitere Stunde. Die klare, weinrote Lösung wird im Vakuum eingedunstet und mit 15 mL Hexan versetzt. Nach Kühlung auf  $-10^\circ\text{C}$  fällt innerhalb von ca. 12 h ein dunkelroter, kristalliner Feststoff aus, der an Luft abgetrennt und mit Hexan ( $3 \times 5$  mL) gewaschen wird. Ausbeute 312 mg (80%) **7**, Zersetzung  $> 240^\circ\text{C}$ . - **6** wird analog aus **5** und Brom hergestellt. Alle Verbindungen ergaben korrekte analytische Daten. **6** und **7** liegen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Dimere vor (osmotrisch bestimmt) und entsprechen somit der angegebenen Formel. **6**: *M*<sub>f</sub> gef. 967, ber. 1076; **7**: gef. 1145, ber. 1170.
- [9]  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , externer Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -4.6$  (**6**);  $\delta = -13.2$  (**7**).
- [10] **7**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : triklin, *A* $\bar{1}$ , *a* = 49.572(5), *b* = 18.859(2), *c* = 9.394(1) Å,  $\alpha = 92.550(8)$ ,  $\beta = 88.651(8)$ ,  $\gamma = 54.453(6)^\circ$ , *Z* = 4; FACS-1-Diffraktometer,  $\lambda = 1.5418$  Å; *R* = 0.033, *R*<sub>w</sub> = 0.044 für 6138 unabhängige Reflexe [ $3 < 2\theta < 100^\circ$ ,  $I \geq 3\sigma(I)$ ], 784 Parameter. Lage der H-Atome berechnet.
- [11] ORTEP-Zeichnung [12], Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome.
- [12] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- [13] D. P. Arnold, M. A. Bennett, M. S. Bilton, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 115.
- [14] **9**: *M*<sub>f</sub> gef. (osmotrisch) 1194, ber. 1169.
- [15]  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.0$  (**8**);  $\delta = 31.3$  (**9**); die Isomerisierungen **6** → **8** und **7** → **9** verlaufen quantitativ und sind durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu verfolgen.
- [16] **8**: monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 10.897(2), *b* = 16.183(3), *c* = 18.890(4) Å,  $\beta = 93.72(2)^\circ$ , *Z* = 4; FACS-1-Diffraktometer,  $\lambda = 0.7107$  Å; *R* = 0.029, *R*<sub>w</sub> = 0.031 für 4082 unabhängige Reflexe [ $3 < 2\theta < 50^\circ$ ,  $I \geq 3\sigma(I)$ ], 380 Parameter, Lage der H-Atome berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7** und **8** können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [17] Der Komplex  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-Et}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]$  wurde erwähnt, jedoch nicht detailliert beschrieben: D. W. Allen, F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1869.
- [18] **10**:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15.0$  (s).
- [19] A. Uehara, J. C. Bailar, Jr., *J. Organomet. Chem.* 239 (1982) 1.
- [20] A. Tamaki, S. A. Magennis, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6487; S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *ibid.* 98 (1976) 7255.

- [21] M. S. Kharasch, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Prentice-Hall, New York 1954, Kap. 5, S. 116; F. A. Cotton, *Chem. Rev.* 55 (1955) 551; L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 730; *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C 56.
- [22] H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 355.
- [23] Der mit dem postulierten Gold(III)-Ionen  $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^+$  isoelektronische neutrale Platin(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$  enthält *cis*-Aryl-Liganden: M. A. Bennett, S. K. Bhargava, G. B. Robertson, A. C. Willis, unveröffentlicht.

## Ein neues photosyntheseanaloges System zur lichtinduzierten Reduktion von Wasser zu molekularem Wasserstoff\*\*

Von Wolfgang Schuhmann\*, Hans-Peter Josel und Harun Parlar

Die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom oder speicherbare Brennstoffe ist seit einigen Jahren Ziel intensiver Forschung. Der Produktion von molekularem Wasserstoff als universell einsetzbarem, umweltfreundlichem Brennstoff mit hoher gewichtsbezogener Energiedichte wird dabei der größte Stellenwert eingeräumt<sup>[1]</sup>.

Wegen ihrer Ähnlichkeit zu Chlorophyllfarbstoffen, ihrer Photostabilität und ihrer photoelektrochemischen Eigenschaften wird erwartet, daß Metallporphyrinate gute Photosensibilisatoren sind<sup>[2]</sup>. Durch Adsorption von wasserunlöslichen Metallporphyrinatschichten auf Metallelektroden können photosensitive Halbleiterelektroden erhalten werden, deren photoelektrochemische Eigenschaften sich mit dem Modell der Bandbiegung beschreiben lassen<sup>[3]</sup>. Eine Differenz der Fermi-Niveaus der Metallelektrode und der aufgetragenen Farbstoffschicht führt zu einem Ausgleich des chemischen Potentials der Elektronen im Kontaktbereich und damit zu einer Biegung der Energiebänder in der Farbstoffschicht. Richtung und Betrag dieser Bandbiegung sind nur von der relativen Lage der Fermi-Niveaus abhängig und bestimmen wesentlich das Ausmaß der Bildung von Elektron-Loch-Paaren und die Effektivität der Ladungstrennung nach Lichtanregungsprozessen in der Farbstoffschicht. 1978 beschrieben Kawai et al. erstmals p-halbleitendes Verhalten von auf Platinelektroden adsorbiertem Zink-meso-tetraphenylporphyrinat<sup>[4]</sup>.

Wir untersuchten nun das photoelektrochemische Verhalten einer Serie von auf Platinelektroden adsorbierten, wasserunlöslichen Zinkporphyrinaten mit unterschiedlichen aromatischen meso-Substituenten in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Das Photostromverhalten, also Richtung und Betrag von photoinduzierten Elektronenübertragungsreaktionen, zeigte im Gegensatz zu früheren Arbeiten<sup>[5]</sup>, in denen ausschließlich p-halbleitendes Verhalten von auf Aluminiumelektroden adsorbierten Metallporphyrinaten beobachtet werden konnte, daß einige der auf Platinelektroden aufgetragenen Metallporphyrinatschichten n-halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Das Photostromspektrum in Abbildung 1a zeigt eindeutig, daß Zink-5-(4-pyridyl)-10,15,20-tritolylporphyrinat (ZnTTPyP) n-halbleitend ist. Die Aktivierung durch Licht führt zur Übertragung eines Elektrons von der Farbstoffschicht auf die Edelmetallelektrode (Oxidation des ange-

\*] Dr. W. Schuhmann, Dr. H.-P. Josel, Priv.-Doz. Dr. H. Parlar  
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH  
Institut für Ökologische Chemie  
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching

\*\*] Frau J. Huber und Herrn S. Meixner danken wir für Mitarbeit.