

R*-OH = (S)-Ethyllactat

a, R¹ = R⁴ = COOR*, R² = R³ = H

b, R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = COOR*

Tabelle 1. TiCl₄-katalysierte und unkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen des Fumarats **1** zu den Addukten **2** und **8–10** (jeweils als Diastereomere **a** und **b**) [a].

Dien (→ Produkt)	TiCl ₄ : 1	T [°C]	Lösungs- mittel	t	a : b	Ausb. [%]
Cyclopentadien → 2	—	–54	n-Hexan/ CCl ₄ 6:4	23 h	98 : 2	99
	1.5:1	–40	CH ₂ Cl ₂	18 h	5 : 95	99
Cyclohexadien → 8	[b] —	25	n-Hexan	16 h	94.5 : 5.5	96 [c]
	—	77	CCl ₄	48 h	90 : 10	96
	1.4:1	–24	CH ₂ Cl ₂ / n-Hexan 1:1	20 h	8 : 92	97
Butadien → 9	—	130	n-Hexan	20 h	75 : 25	96
	1.4:1	–50	CH ₂ Cl ₂	6 h	10 : 90	95
Anthracen → 10	[b] —	70	Xylol	0.7 h	92 : 8	62
	—	110 [d]	Toluol	6 d	87 : 13	[e]
	2.0:1	0	CH ₂ Cl ₂	6 d	34 : 66	[f]

[a] Reaktionsbedingungen: Bei der unkatalysierten Reaktion wird eine Lösung von **1** (0.3 M) und Dien im angegebenen Lösungsmittel unter Rückfluß oder im Autoklaven auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis vollständiger Umsatz erreicht ist (DC-Kontrolle). Das Molverhältnis 1 : Dien beträgt 1 : 1.5 bis 1 : 5. Bei der katalysierten Variante wird eine 0.05 M Lösung von **1** in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur mit einer 1 M Lösung von TiCl₄ in CH₂Cl₂ versetzt. Nach 5 min wird auf die angegebene Temperatur gebracht und das Dien langsam unter gutem Rühren zugegeben. Das Molverhältnis 1 : Dien beträgt 1 : 1.5 bis 1 : 5. [b] Im Hochdruckautoklaven bei 7 kbar durchgeführt. [c] Einmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt diastereomerenreines **8a** in 84% Ausbeute. [d] Bei 140°C ist die Reaktion deutlich reversibel. [e] Diastereomerenreines **10a** wird durch Umkristallisieren aus Ethylacetat/Hexan in 50–60% Ausbeute erhalten. [f] Nicht bestimmt.

Diels-Alder-Reaktionen mit dem preiswerten Fumarat **1** sind für präparative Anwendungen interessant – z. B. ist die aus dem Addukt **2b** leicht enantiomerenrein zu erhaltende^[4] (2S,3S)-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure ein Startmaterial zur Synthese von Prostaglandinen^[7]. Günstig für Anwendungen ist es, daß sich die diastereomeren Addukte generell leicht flüssigkeitschromatographisch trennen lassen^[8]. Bei **8** und **10** ist jeweils eines der Diastereomere, **8a** bzw. **10a**, kristallin und kann durch Umkristallisieren des Rohproduktes rein erhalten werden.

Eingegangen am 15. Juli,
veränderte Fassung am 14. August 1987 [Z 2360]

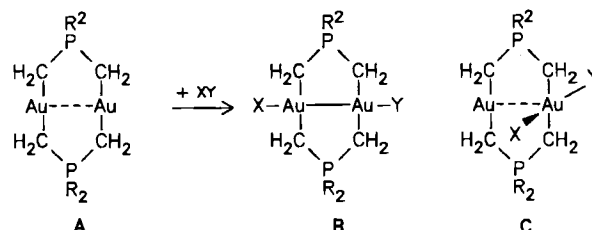
- [1] a) Übersicht: G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods 1986*, Vol. 4, Springer, Heidelberg 1986, S. 262; b) K. Furuta, K. Iwanaga, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4507; c) H. Kunz, B. Müller, D. Schanzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 267.
[2] T. Poll, G. Helmchen, B. Bauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2191.
[3] L. M. Tolbert, M. B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3806.
[4] Für die präparative Verwertung der Diels-Alder-Addukte **2** und ihrer Analoga ist es wichtig, zu enantiomerenreinen und bezüglich der beiden COOR-Gruppen differenzierten Folgeprodukten zu kommen. Beides gelingt durch Hydrolyse (LiOH in THF/Wasser) zur Dicarbonsäure, Herstellung und Umkristallisieren des Iodlactons, Veresterung oder Reduktion der COOH-Gruppe und Reduktion mit Zink (vgl. [1a]).
[5] Die Festlegung der Konformation der chiralen Ester-Gruppierung beruht auf Kraftfeld-Rechnungen an **3**, die von Prof. H.-J. Lindner, Darmstadt, durchgeführt wurden.

- [6] T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 112.
[7] J. S. Bindra in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York 1981, S. 414.
[8] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten charakterisiert. Diastereomere wurden durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie getrennt und separat charakterisiert.

Isovalente und gemischivalente Ylid-Komplexe des Golds: Aufbau dreikerniger Verbindungen mit Doppelschäufelradstruktur**

Von Hubert Schmidbaur*, Christoph Hartmann,
Gabriele Reber und Gerhard Müller

Gold-Komplexe von Phosphor-Yliden sind seit ihrer erstmaligen Synthese^[1] immer wieder Gegenstand präparativer, mechanistischer und theoretischer Studien gewesen^[2–5], da sie sich vorzüglich als Modelle zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens mehrkerniger Koordinationsverbindungen eignen. Von besonderem Interesse ist der Verlauf von oxidativen Additionen am zweikernigen Komplextyp **A**, da diese sowohl zu isovalenten Au^{II}-Verbindungen **B** mit Au–Au-Bindung als auch zu gemischivalenten Au^IAu^{III}-Verbindungen **C** führen können^[6–8]. In günstigen Fällen lassen sich mit dem gleichen Substrat XY sogar beide Isomere nebeneinander erhalten.



Wir berichten nun über Umsetzungen von **B** (R = Phenyl; X = Y = Halogen; \triangleq 1) mit mehreren Phosphor-Yliden R₃PCH₂ (R₃ = Me₃, Ph₃ und Ph₂Me), bei denen zunächst Vorstufen der Mono- und Disubstitution sowie schließlich der unerwartete Aufbau neuartiger, gemischvalenter Dreikernkomplexe beobachtet werden konnten.

Die Umsetzung des Gold(II)-Komplexes **1b** mit Ph₃PCH₂ und des Komplexes **1c** mit Me₃PCH₂^[9] oder Ph₃PCH₂^[10] im Molverhältnis 1 : 1 ergibt in hohen Ausbeuten die gelben, ionisch gebauten Primärprodukte **2b**, **2a** bzw. **2c**. Die Konstitution der Produkte wurde durch spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** bewiesen^[11]. Der diamagnetische Charakter, der kurze Au–Au-Abstand (Abb. 1) und das ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektrum^[12] belegen übereinstimmend die Beibehaltung der isovalenten Struktur [Au^{II}Au^{II}].

Setzt man **1c** dagegen mit den Yliden Me₃PCH₂, MePh₂PCH₂^[13] oder Ph₃PCH₂ im Molverhältnis 1 : 2 um, entstehen hellgelbe, dikationische Komplexe **3a–c**, bei denen der Übergang zur Au^IAu^{III}-Konstitution leicht nachweisbar ist, unter anderem über die Mößbauer-Spektren^[12]. Dieses Ergebnis ist mit dem Befund in Einklang, daß die

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

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert.

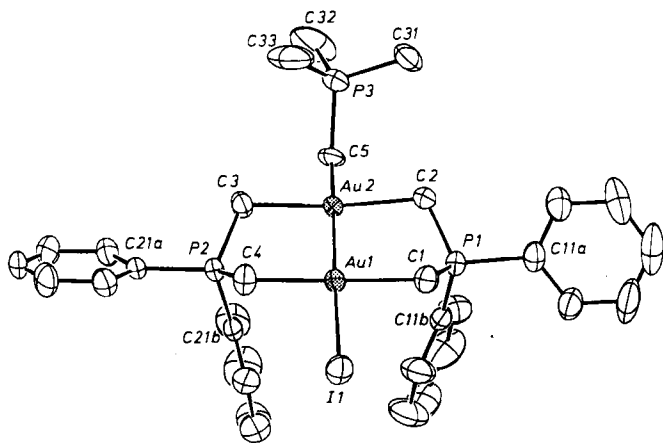
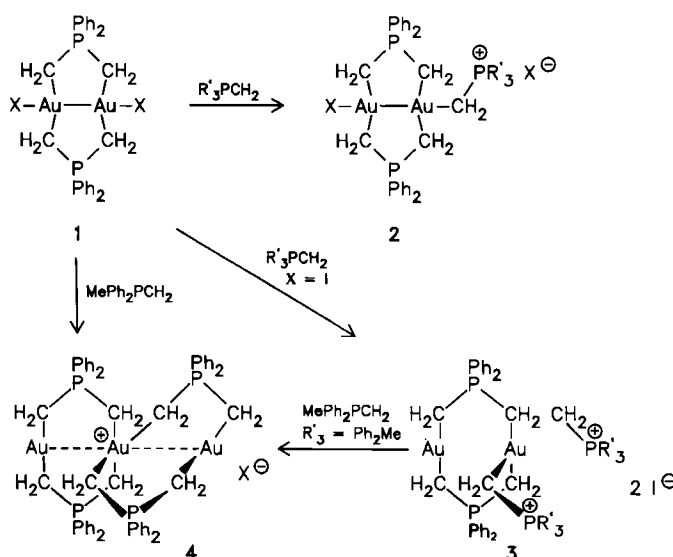


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Der achtgliedrige $\text{Au}_2\text{C}_4\text{P}_2$ -Heterocyclus liegt in Bootform mit annähernd planarem $\text{C}_2\text{Au}_2\text{C}_2$ -Teil vor. Die Ph_2P - und PMe_3 -Gruppen sind voneinander weggeneigt. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1-Au2 2.681(1), Au1-I1 2.822(1), Au1-C1 2.096(7), Au1-C4 2.100(7), Au2-C2 2.107(7), Au2-C3 2.106(7), Au2-C5 2.083(8); Au2-Au1-I1 172.4(1), C5-Au2-Au1 173.1(2), C1-Au1-C4 175.4(3), C2-Au2-C3 173.8(3) [11].

oxidative Addition von CH_3I an **A** ein Produkt des Typs **B** ($\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{I}$) ergibt, während Versuche zur Weiteralkylierung mit LiCH_3 nur ein gemischtvalentes Isomer vom Typ **C** ($\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_3$) liefern^[1]. Offenbar wird durch den starken *trans*-Einfluß zweier Alkylgruppen an der gleichen Au–Au-Bindung diese Struktureinheit stark destabilisiert und eine Disproportionierung induziert. Hieran ändert auch die Einführung zweier Onium-Ladungen – wie in **3** – noch recht wenig, und es bedarf der mehrfachen Fluorsubstitution, damit sich auch dialkylierte Verbindungen vom Typ **B** erzeugen lassen^[8].



X		X	R ₃	R ₃		
1a, 4a	Cl	2a	I	Me ₃	3a	Me ₃
1b, 4b	Br	2b	Br	Ph ₃	3b	Ph ₂ Me
1c, 4c	I	2c	I	Ph ₃	3c	Ph ₃

Die Umsetzungen von **1a–c** oder **3b** mit $\text{MePh}_2\text{PCH}_2$ im Überschuß führen unabhängig von der Art des Halogens zur Bildung von farblosen, luftstabilen Salzen **4a–c** bzw. **4c**, in denen jeweils das gleiche dreikernige Kom-

plex-Kation vorliegt. Aus diesem Grunde stimmen z. B. die NMR-Spektren der Lösungen praktisch vollständig überein. Die elektrische Leitfähigkeit entspricht der von 1:1-Elektrolyten. Das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum von **4c** zeigt an, daß Gold in zwei Oxidationsstufen vorliegt^[12]. Die sehr simplen NMR-Spektren, in denen z. B. nur eine einzige ^{31}P -Resonanz und nur zwei intensitätsgleiche $^{13}\text{CH}_2$ -Resonanzen auftreten, ließen für den Kation-Komplex eine hochsymmetrische Struktur erwarten. In der Tat zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **4c**^[11] (das mit vier Molekülen Dichlormethan kristallisiert) eine spirocyclische Anordnung von zwei Diauradiphosphacyclen vom Typ **A**, die um 90° gegeneinander verdreht sind, so daß das Bauprinzip eines Doppelschäufelrads mit $\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Welle resultiert (Abb. 2). Das Spiroatom ist als quadratisch-planar koordiniertes Au^{III} -Zentrum zu erkennen, während die beiden anderen Goldatome linear zweifach koordinierte Au^{I} -Zentren sind. Im Kristall hat das Kation keine Symmetrie: Seine achtgliedrigen Ringe liegen beide in der Boot-Konformation vor, wie man dies auch von Beispielen für **A** und **B** her kennt, und auch die $\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Einheit ist nicht gestreckt (Au1-Au2-Au3 $163.6(1)^\circ$). In Lösung dagegen muß wegen der Flexibilität des Gerüsts von der effektiven Punktgruppe D_2 ausgegangen werden.

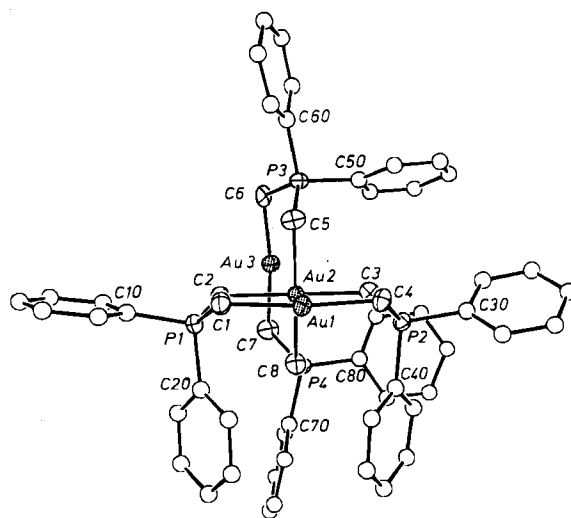


Abb. 2. Struktur des Kations von **4c** ($4\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) im Kristall (ORTEP, Phenyl-C-Atome mit willkürlichen Radien). Je zwei Phosphoniumzentren (P1/P3) der annähernd senkrecht zueinander stehenden Achtringe sind voneinander weg-, die beiden anderen (P2/P4) zueinander hingeneigt. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1-Au2 3.052(1), Au2-Au3 3.049(1), Au1-C1 2.10(2), Au1-C4 2.10(1), Au2-C2 2.12(1), Au2-C3 2.09(1), Au2-C5 2.13(1), Au2-C8 2.13(1), Au3-C6 2.09(1), Au3-C7 2.10(1); Au1-Au2-Au3 $163.6(1)$, C1-Au1-C4 $174.3(5)$, C2-Au2-C3 $176.6(5)$, C5-Au2-C8 $176.7(5)$, C6-Au3-C7 $172.4(6)$ [11].

Als Nebenprodukte der Umsetzungen, die zu **4** führen, treten Ylid-Komplexe des dreiwertigen Golds auf, die vom Typ her bekannt sind^[2]: $[(\text{Ylid})_2\text{AuX}_2]\text{X}$. Damit ist der Masse- und Redoxbilanz Rechnung getragen, die für den Übergang von zwei mol **1** zu einem mol **4** noch ein Au^{III} -Äquivalent fordert. Die Struktur der Nebenprodukte, für die Isomerien denkbar sind, wurde nicht weiter überprüft.

Arbeitsvorschriften

Für jeden Komplextyp wird exemplarisch ein Beispiel beschrieben.

2c: 220 mg (0.21 mmol) **1c** werden in 50 mL THF gelöst und bei -35°C mit der Lösung von 58 mg (0.21 mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{I}$ im gleichen Solvens versetzt. Nach dem Aufwärmen wird der orange-gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 210 mg (75%); $\text{Fp} = 174\text{--}177^\circ\text{C}$ (Zers.), löslich in CH_2Cl_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$; die Lö-

sungen in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ sind bei 20°C gelb, bei -30°C grün). - ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 44.5, 29.1$ (je s, Int. 2:1). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.02, 1.76$ (je Virtual-d, $N = 10.99$ bzw. 9.89 Hz, Ring- CH_2), 3.18 (d, $J = 11.4$, CH_2PPh_3), $7.37\text{--}7.73$ (m, Ph). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 4.3, 4.5, 11.1$ (alle d, $J = 51.3, 41.5$ bzw. 54.8 Hz, CH_2), $128.9, 130.4, 132.0, 133.5$ (Ph_2), $121.7, 129.8, 133.8, 134.3$ (Ph_3). ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum: IS 2.92 und 3.26 mm s^{-1} , QS 6.26 und 6.94 mm s^{-1} (4 K, Int. 1:1).

2b: Ausbeute 81%, $F_p = 186\text{--}190^\circ\text{C}$ (Zers.).

2a: Ausbeute 77%, $F_p = 170\text{--}173^\circ\text{C}$ (Zers.), siehe Abb. 1.

3a: 184 mg (0.17 mmol) **1c** werden in 50 mL THF gelöst und bei -100°C mit einer Lösung von 31 mg (0.34 mmol) Me_3PCH_2 in THF versetzt. Die Farbe hellt sich auf. Bei -90°C bildet sich nach weiterer Entfärbung ein fast farblos Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wird (Ausbeute 146 mg (68%); $F_p = 166\text{--}174^\circ\text{C}$ (Zers.), löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3). - ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.9, 31.1$ (je s, Int. 1:1). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.34, 18.11, 18.82$ (alle „d“, $N = 56.2, 69.9$ bzw. 55.7 Hz, Int. 1:1:1, CH_2), 14.65 (d, $J = 54.8$, CH_2), $129.0\text{--}134.6$ (m, Ph). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.84, 1.34, 2.23$ (alle „d“, $N = 13.9, 12.9$ bzw. 14.6 Hz, CH_2), 1.95 (d, $J = 13.3$, CH_3), $7.2\text{--}8.1$ (m, Ph). ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum: IS 3.59 und 3.69 mm s^{-1} , QS 6.49 und 9.40 mm s^{-1} (4 K, Int. 2:1).

3b: Ausbeute 82%, $F_p = 181\text{--}184^\circ\text{C}$ (Zers.).

3c: Ausbeute 79%, $F_p = 173\text{--}176^\circ\text{C}$ (Zers.).

4c: 464 mg (0.432 mmol) **1c** werden in 60 mL THF gelöst und bei -105°C mit einer Lösung von 643 mg (3 mmol) $\text{MePh}_2\text{PCH}_2$ (großer Überschuß) in 5 mL THF versetzt. Nach dem Aufwärmen wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Kristallisation (aus CH_2Cl_2) ist verlustreich (Ausbeute 165 mg (48%); $F_p = 195\text{--}197^\circ\text{C}$ (Zers.), siehe Abb. 2). ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.4$ (s). ^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$): $\delta = 7.45$ und 11.37 („d“, $N = 50.7$ bzw. 49.4 Hz, CH_2), $129.5, 132.1, 132.6, 133.1$ (Ph). ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$): $\delta = 1.26$ und 1.33 (d, $J = 12.2$ bzw. 12.7 Hz, CH_2), $7.36\text{--}7.57$ (Ph). ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum: IS 3.43 und 3.79 mm s^{-1} , QS 5.61 und 9.67 mm s^{-1} (4 K, Int. 1:1). Lösungen in CH_2Cl_2 zeigen die elektrische Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten wie **2c**.

4b: Zersetzungstemperatur 198–204°C.

4a: Zersetzungstemperatur 200–206°C.

Für die Verbindungen liegen zufriedenstellende Analysenwerte vor.

Eingegangen am 29. Juni 1987 [Z 2317]

- [1] H. Schmidbaur, R. Franke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 416; *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 84; H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* 18 (1978) 136.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, „Organogold Compounds“, Springer, Berlin 1980; H. Schmidbaur, P. Jandik, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 97; H. Schmidbaur, C. Hartmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 575 (dort jeweils weitere Literatur).
- [3] Y. Yamamoto, Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2560; Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1980, 311; W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 934; R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, A. Uson, M. C. Gimeno, *Inorg. Chim. Acta* 116 (1986) 91; R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, A. Uson, *ibid.* 73 (1983) 63.
- [4] J. P. Fackler, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 201; J. P. Fackler, H. H. Murray, J. Basil, *Organometallics* 3 (1984) 821; H. H. Murray, A. M. Mazany, J. P. Fackler, *ibid.* 4 (1985) 154; H. H. Murray, J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *ibid.* 4 (1985) 1633; J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *ibid.* 4 (1985) 1891; H. H. Murray, J. P. Fackler, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1278.
- [5] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [6] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *ibid.* 109 (1976) 466.
- [7] H. Schmidbaur, P. Jandik, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 97; P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
- [8] D. S. Dudis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3758; H. H. Murray, J. P. Fackler, L. C. Porter, A. M. Mazany, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 321; H. H. Murray, J. P. Fackler, L. C. Porter, D. A. Briggs, M. A. Guerra, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 357.
- [9] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 595.
- [10] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1084.
- [11] **2a:** Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = 22^\circ\text{C}$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.563(1)$, $b = 11.215(1)$, $c = 15.132(2)$ Å, $\alpha = 93.55(1)$, $\beta = 89.83(1)$, $\gamma = 92.33(1)^\circ$, $V = 1787.7$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.162$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 100.3$ cm^{-1} , 6988 unabhängige Reflexe, davon 5659 „beobachtet“ mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ ($+h, \pm k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.616$). Lp- und empirische Absorptionskorrektur; Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.029$ (0.031), $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 352 verfeinerte Parameter (SHELXL-76). $\Delta\rho_{\text{fin}} = 0.82/-1.32$ e/Å³ an Au. - $4c$: $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Syntex-

$P2_1$ -Diffraktometer, $T = -40^\circ\text{C}$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.160(1)$, $b = 19.981(3)$, $c = 35.540(5)$ Å, $\beta = 98.48(1)^\circ$, $V = 7136.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.778$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 69.8$ cm^{-1} , 10544 Reflexe, davon 8188 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ ($+h, +k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.561$). Patterson-Methoden, $R(R_w) = 0.054$ (0.056) für 493 verfeinerte Parameter. $\Delta\rho_{\text{fin}} = 1.76/-2.09$ e/Å³ am fehlgeordneten CH_2Cl_2 . - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[12] H. Schmidbaur, C. Hartmann, F. E. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.

[13] H. Schmidbaur, M. Heimann, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 485.

Der rückstoßfreie Anteil der γ -Resonanz in der ^{197}Au -Mößbauer-Spektroskopie; Erkenntnisse aus Messungen an mehrkernigen, gemischtvalenten Ylid-Komplexen**

Von Hubert Schmidbaur*, Christoph Hartmann und Friedrich E. Wagner*

Die ^{197}Au -Mößbauer-Spektroskopie ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Klärung von Struktur- und Bindungsverhältnissen bei Goldverbindungen^[1]. Fortschritte in der Interpretation der Spektren ergaben sich insbesondere durch immer zuverlässiger werdende Korrelationen der Parameter der Isomerieverschiebung (IS) und der Quadrupolkopplung (QS) mit chemischen Kenngrößen wie Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Golds sowie mit der elektronischen Wirkung der Liganden^[2–6]. Demgegenüber ist die Auswertung der absoluten und relativen Intensitäten der Mößbauer-Linien nach wie vor problematisch, da – anders als z. B. bei der NMR-Spektroskopie – die Intensitäten häufig nicht die stöchiometriebezogenen Erwartungen erfüllen. Diese Diskrepanzen werden auf Schwankungen im rückstoßfreien Anteil der γ -Resonanz zurückgeführt (Recoil-Free Fraction, RFF)^[1,6], der von den „intermolekularen“ Gitterschwingungen sowie von den „intramolekularen“ Schwingungsbewegungen der Goldatome bestimmt wird^[1,6,7].

Unsere Untersuchungen wurden durch die folgenden Beobachtungen ausgelöst^[8]: Der neue dreikernige Gold-Komplex **1** zeigt im Mößbauer-Spektrum zwei intensitätsgleiche Quadrupoldoublets (Abb. 1). Beim zweikernigen Komplex **2** dagegen treten zwei Quadrupoldoublets im Intensitätsverhältnis 1:2 auf (Abb. 2). Hier schien jeder Bezug zur Stöchiometrie zu fehlen, was zunächst auch zu falschen Strukturvorschlägen führte.

Eine Übersicht über weitere Meßwerte zeigte dann, daß auch die ^{197}Au -Mößbauer-Intensitäten unerwartet stark von der Oxidationsstufe abhängen (und damit von der Koordinationszahl, da zumindest bei Organogoldverbindungen die Erhöhung der Oxidationsstufe in aller Regel auch mit einer Erhöhung der Koordinationszahl verknüpft ist)^[4].

Dieser Tatbestand geht aus einem einfachen Kontrollexperiment hervor: Eine simultane Messung exakt äquimolarer Mengen der kristallinen Vergleichsverbindungen **3**^[9] und **4**^[10] ergibt ein Mößbauer-Spektrum (Abb. 3), in wel-

* Prof. Dr. F. E. Wagner

Physik-Department der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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 (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert.