

in 7 mL THF. Man führt 2.5 h bei -78°C und fügt dann 3.0 mmol $n\text{BuLi}$ so zu, daß die Temperatur nicht über -70°C steigt. Nach 10 min wird die Lösung durch einen trockenreisgekühlten Teflonschlauch in 15 min zu 30 mL **4** getropft, das auf $50-60^{\circ}\text{C}$ erwärmt ist. Nach 30 min intensivem Rühren läßt man auf Raumtemperatur kommen, fügt 150 mL Et_2O zu und wäscht dreimal mit je 30 mL 10proz. NaCl -Lösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Unumgesetztes **4** wird bei $30-40^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr abdestilliert. Den Rückstand chromatographiert man über Kieselgel (Kieselgel 60, $500 \times 15 \text{ mm}^2$ -Säule, Petrolether/Ether 15/1). **5a**: 0.43 g (50%), $\text{Fp} = 112-113^{\circ}\text{C}$; **5b**: 0.45 g (50%), $\text{Fp} = 70-71^{\circ}\text{C}$; **5c**: 0.62 g (65%), $\text{Fp} = 103-104^{\circ}\text{C}$. Diastereomerenverhältnis jeweils $>49:1$ [8].

7: 2.0 mmol **5** werden in 15 mL MeCN gelöst und mit 40 mL 0.1 N HCl 2 d gerührt. Die Lösung wird zweimal mit Et_2O extrahiert; die Extrakte werden verworfen. Die wäßrige Phase wird im Vakuum zur Trockne eingeeignet. Anschließend werden die Aminosäureester-Hydrochloride in 25 mL CH_2Cl_2 suspendiert. Man gibt bei 0°C 1.1 g (5.0 mmol) Boc_2O und 1.5 g (15.0 mmol) Et_3N zu, gießt nach 4 h in 20 mL Wasser, trennt die Phasen, wäscht die organische Phase noch zweimal mit je 10 mL Wasser und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel 60, $300 \times 10 \text{ mm}^2$ -Säule, Ether/Petrolether 1/1). **7a**: 0.34 g (58%), $\text{Fp} = 133-134^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +53.4$, $R_f = 0.304$; **7b**: 0.36 g (59%), $\text{Fp} = 103-104^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +51.4$, $R_f = 0.294$; **7c**: 0.39 g (60%), $\text{Fp} = 90-91^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +51.0$, $R_f = 0.275$; umkristallisiert aus Ether/Pentan 1/2; Drehwerte: $c=1$ in CCl_4 . Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte C,H-Analysen erhalten.

Eingegangen am 12. Oktober 1987 [Z 2475]

- [1] F. V. J. Chari, J. Wemple, *Tetrahedron Lett.* 1979, 111.
- [2] a) R. R. Rando, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 281; b) R. H. Abeles, A. L. Maycock, *ibid.* 9 (1976) 313; c) R. H. Abeles, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 149; d) C. Walsh, *Tetrahedron* 38 (1982) 871.
- [3] Zur Synthese des achiralen 1-Amino-2,3-diphenylcyclopropen-1-carbonsäuremethylesters über das 1-Methoxycarbonyl-2,3-diphenylcyclopropylum-Ion siehe I. N. Domnin, E. F. Zhuravleva, M. I. Komendantov, A. I. Ritari, *Zh. Org. Khim.* 13 (1977) 1789.
- [4] L. J. Ariens, W. Soudijn, W. M. Timmermann: *Stereochemistry and Biological Activity of Drugs*, Blackwell, Oxford 1983.
- [5] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem. 93* (1981) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798; 2 und ent-2 sind im Handel erhältlich: Merck-Schuchardt, D-6100 Darmstadt, MS-Info 85-14.
- [6] U. Schöllkopf, M. Hauptreif, J. Dippel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 192.
- [7] **5a**: Raumgruppe $P2_12_1$, $a=861.4(1)$, $b=1209.1(1)$, $c=1577.2(1)$ pm, $V=1.643 \text{ nm}^3$, $Z=4$, $\mu=0.07 \text{ mm}^{-1}$ (MoK_α); Kristalldimensionen: $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$; 2367 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\text{max}}=50^{\circ}$, 1537 symmetriuneabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzialelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R=0.062$ ($R_w=0.052$, $w^{-1}=\sigma^2(F)+0.0003F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmhH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52781, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] In den ^{13}C -NMR-Spektren (200 MHz) ist jeweils nur ein Satz von Signalen zu erkennen.

Schwache intramolekulare Bindungsbeziehungen: Die konformationsbestimmende attraktive Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Zentren**

Von Hubert Schmidbaur*, Wilhelm Graf und
Gerhard Müller

Strukturen^[1,2] und Spektren^[3,4] von ein- und mehrkerigen Gold(I)-Verbindungen geben zahlreiche indirekte

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Graf, Dr. G. Müller [+] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

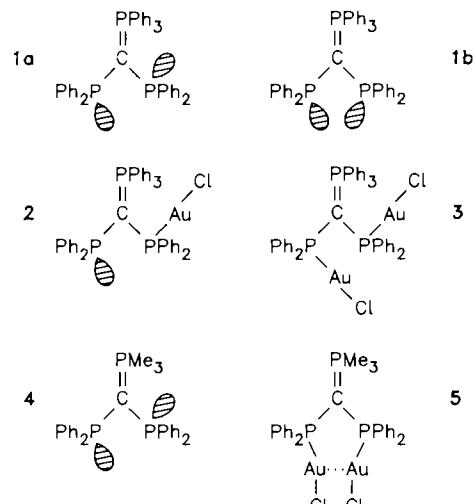
[**] Röntgenstrukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der Technischen Universität München, für das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum, und Herrn J. Riede für die Ermittlung der kristallographischen Daten.

Hinweise auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den d¹⁰-konfigurierten Goldatomen. Diese schwache Bindungsbeziehung tritt senkrecht zur Hauptachse der linear zweifach koordinierten Struktureinheiten auf und führt entweder zu ketten- und schichtförmiger Aggregation der Moleküle über $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakte von teilweise unter 3.0 Å Länge oder zur intramolekularen Paarbildung der Goldatome mit ähnlichen Gleichgewichtsabständen. Die zugrundeliegende 5d¹⁰-5d¹⁰-Wechselwirkung geht auf eine Einmischung der 6s²-Zustände zurück^[5], deren Energieabstand durch relativistische Effekte stark verringert ist^[6,7]. Schon beim Nachbarelement Quecksilber sind diese Einflüsse weniger ausgeprägt, so daß das Phänomen seltener auftritt^[8].

Wir suchten nun nach überzeugenden Beweisen für die Existenz dieser Wechselwirkungen und insbesondere nach Möglichkeiten zur quantitativen Erfassung ihrer Stärke. Die Überprüfung zahlreicher Strukturdaten^[1] ergab zwar erstaunlich viele und recht eindeutige Hinweise^[9], doch zuweilen blieb der Effekt selbst bei gezielten Experimenten unerwartet aus^[10]. Eine neue Versuchsreihe erbrachte nun die hier mitgeteilten positiven Resultate.

Das doppelt phosphinosubstituierte Ylid **1** hat in Lösung und im Kristall die in der Formel wiedergegebene Konformation **1a** mit *syn*- und *anti*-Orientierung der freien Elektronenpaare^[11]. Die P-C-Rotation unter Einstellung der *syn/syn*-Konformation **1b** erfordert eine Aktivierungsenergie von 11 kcal mol⁻¹. Es war zu erwarten, daß 1:2-Komplexierung mit AuCl – ausreichend starke Anziehung der Goldatome vorausgesetzt – die relative Stabilität dieser Konformationen zugunsten der symmetrischen Form verändert. Überraschenderweise blieb aber die unsymmetrische Konformation sowohl im 1:1-Addukt **2** als auch im 1:2-Addukt **3** erhalten^[10]. Offensichtlich wurde die



Grundzustandskonformation von **3** noch zu stark durch die sterische Hinderung der sieben Phenylgruppen mitbestimmt. Um die $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Attraktion erkennbar zu machen, mußte daher die sterische Hinderung verringert werden. Zunächst vergewisserten wir uns, daß das dreifach methylsubstituierte Ylid **4** die gleiche *syn/anti*-Konformation wie **1a** hat^[12] (Abb. 1). Verbindung **4** wurde nach Verfahren synthetisiert, die im Prinzip bekannt sind^[13-15]. Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmte Aktivierungsgenergie der P-C-Rotation liegt mit $\Delta G^+ = 9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur wenig unter der von **1**.

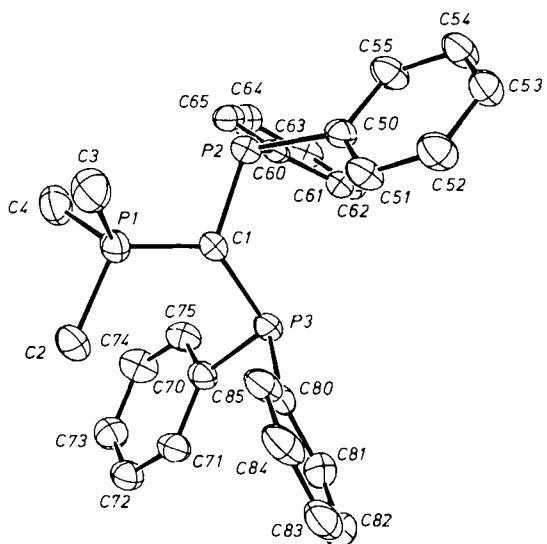


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: PI-C1 1.725(2), P2-C1 1.792(2), P3-C1 1.777(3); PI-C1-P2 109.8(1), PI-C1-P3 126.4(1), P2-C1-P3 121.6(1).

Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten $[(CO)AuCl]$ ergab unter CO-Abspaltung leicht und in hoher Ausbeute den 2:1-Komplex **5**. Bereits die 1H -, ^{13}C -, und ^{31}P -NMR-Spektren von **5** ließen erkennen, daß die beiden Ph_3PAuCl -Einheiten in diesem Molekül in Lösung bei tiefen Temperaturen äquivalent sind^[16]. Die röntgenographische Strukturbestimmung^[12] und die ^{197}Au -Mößbauer-Spektren bewiesen dann auch für den kristallinen Zustand die erhoffte *syn/syn*-Konformation (Abb. 2), in der die bei-

sich somit in **5** die $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkung als konformationsbestimmende Kraft durchsetzen. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die P-C-Bindungslängen des freien Ylids **4** bei der Komplexbildung praktisch nicht ändern. Demgegenüber spiegeln die Veränderungen bei den P-C-P-Winkeln sehr schön die repulsiven Wechselwirkungen zwischen organischen Gruppen und freien Elektronenpaaren in **4** wider, während die $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Anziehung in **5** insbesondere am deutlich kleineren P2-C1-P3-Winkel erkennbar ist. Die Anlagerung der Gold- an die Phosphoratome führt also ansonsten zu keinen tiefergreifenden geometrischen Veränderungen im Liganden, mit denen die Konformationsänderung erklärt werden könnte. Das gleiche wurde im übrigen auch bei **1a** und **3** beobachtet^[10], deren Konformation übereinstimmt. Interessanterweise ist auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** temperaturabhängig. Die Äquivalenz der beiden PPh_2 -Gruppen bleibt zwar über einen weiten Temperaturbereich erhalten, doch verringert sich die Kopplungskonstante $J(\text{P}^{\text{V}}\text{P}^{\text{III}})$ mit fallender Temperatur. Unterhalb -35°C (in CD_2Cl_2) kommt es sogar zu einer Verbreiterung des P^{III} -Signals und zum Verschwinden seiner Multiplizität. Wir führen die Abstufung der Kopplungskonstante auf die unterschiedlichen Anteile der möglichen Konformere nach Maßgabe der Diederwinkelabhängigkeit der vicinalen Spin-Spin-Wechselwirkung zurück. Die Signalverbreiterung dürfte auf eine weitere Behinderung von P-C-Rotationen zurückgehen. Ähnliches wird bei **3** beobachtet.

Nach den genannten Energiebarrieren kann man abschätzen, daß die Energie der $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkung in der Größenordnung von $7\text{--}8 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt. Sie ist damit den Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar, worin ihr konformationsbestimmender Einfluß eine gute Parallele findet.

Arbeitsvorschrift

Me₂P=C(H-PPH₂): 4.15 g (46 mmol) Me₂P=CH₂ [17] werden in 50 mL Toluol bei 0°C mit 5.08 g (23 mmol) Ph₂PCl in etwas Toluol versetzt. Nach 16 h Rühren bei 20°C wird filtriert und der Niederschlag mit Toluol gewaschen. Aus den Filtraten kristallisiert das Produkt nach Einengen und Überschichten mit Pentan; Ausbeute: 5.25 g (83%), Fp=88-89°C; ³¹P-NMR (ID, Toluol): δ=4.4, -21.3 (AX, ³J(PP)=163.3 Hz).

4: 820 mg (2.99 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPPh}_2$ werden in 25 mL Toluol bei 0°C mit 330 mg (1.49 mmol) Ph_2PCl in etwas Toluol versetzt. Nach analoger Aufarbeitung wie oben Ausbeute 590 mg (86%). $\text{Fp} = 152\text{--}153^\circ\text{C}$; $^3\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta = 16.6$ (dd, $^3J(\text{PP}) = 187.7$, 30.4 Hz), -1.9 (dd, $^2J(\text{PP}) = 187.7$, 10.5 Hz), -8.2 (dd, $^2J(\text{PP}) = 30.4$, 10.5 Hz); ($+50^\circ\text{C}$): $\delta = 14.1$ (t), 2.7 (d, $J(\text{PP}) = 77.1$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.90$ (d, $J(\text{PH}) = 11.4$ Hz, Me), 7.02–7.69 (m, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$): 17.2 (dt, $J(\text{PC}) = 57.7$, 5.3 Hz, Me), 126.7, 127.9, 133.0 und 144.1 (Ph).

5: 120 mg (0.26 mmol) **4** werden in 25 mL Toluol mit 136 mg (0.52 mmol) $[(CO)AuCl]$ in etwas Toluol umgesetzt. Es entwickelt sich CO. Nach 16 h Röhren bei 20°C wird der zuwilen von etwas kolloidalem Gold leicht violett gefärbte Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und aus Nitrobenzol/Pentan umkristallisiert; Ausbeute 200 mg (74%), F_p = 200–202°C (Zers.), löslich in CH_3CN , CH_2Cl_2 , Nitrobenzol. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 0°C): δ = 20.9 (d), 6.9 (t, $J(PP)$ = 17.9 Hz); ($-30^\circ C$): δ = 23.3 (d), 6.8 (t, $J(PP)$ = 15.6 Hz); ($-60^\circ C$): δ = 26 (br.), 6.6 (t, $J(PP)$ = 12.1 Hz); ^{13}C -NMR (CaD_3NO_2 , $25^\circ C$): δ = 18.1 (d, $J(PC)$ = 58.7 Hz, Me); 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): δ = 1.50 (d, $J(Ph)$ = 12.2 Hz, Me), 7.42–7.78 (m, Ph); ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum (4 K): $J.S$ = 2.6935, $Q.S$ = 6.9274 $mm\ s^{-1}$.

Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.742(6), P2-C1 1.772(6), P3-C1 1.777(6), P2-Au1 2.246(2), P3-Au2 2.247(2), Au1-Au2 3.000(1), Au1-C11 2.290(2), Au2-C12 2.290(2); P1-C1-P2 120.1(3), P1-C1-P3 125.2(4), P2-C1-P3 114.6(3), P2-Au1-C11 170.3(1), P3-Au2-C12 172.9(1).

den Goldatome nur mehr 3.000(1) Å voneinander entfernt sind. Bei Berücksichtigung dieser Wechselwirkung liegt ein twist-konfigurierter Fünfring vor. Beim Übergang von 4 nach 5 rotiert demnach eine der beiden Ph₂P-Gruppen um die P-C-Bindung, so daß die beiden Metall-Zentren engen Kontakt bekommen. Die gegenseitige Anziehung der Metallatome zeigt sich auch an der deutlichen Abwinkelung der P-Au-Cl-Achsen. Durch die Verringerung der gegenseitigen Behinderung der organischen Gruppen kann

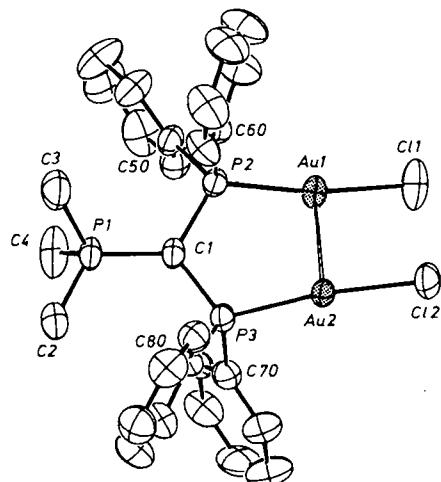


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.742(6), P2-C1 1.772(6), P3-C1 1.777(6), P2-Au1 2.246(2), P3-Au2 2.247(2), Au1-Au2 3.000(1), Au1-C11 2.290(2), Au2-C12 2.290(2); P1-C1-P2 120.1(3), P1-C1-P3 125.2(4), P2-C1-P3 114.6(3), P2-Au1-C11 170.3(1), P3-Au2-C12 172.9(1).

Eingegangen am 30. November 1987 [Z. 2518]

- [1] P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102, 159; 16 (1983) 114; 19 (1986) 46.
 - [2] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566; H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2751.
 - [3] W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1983) 934; W. Bensch, M. Prelati, W. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1762.
 - [4] H. Schmidbaur, C. Hartmann, F. E. Wagner, *Hyperfine Interact.*, im Druck.
 - [5] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* 17 (1978) 2187.

- [6] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276; K. S. Pitzer, *ibid.* 12 (1979) 271.
- [7] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1271.
- [8] J. Bravo, J. S. Casas, Y. P. Mascarenhas, A. Sanchez, C. de O. P. Santos, J. Soedo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1100.
- [9] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, J. Riede, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [10] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Reber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1748.
- [11] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1393.
- [12] Kristallstrukturdaten: 4: $C_{28}H_{29}P_3$, $M_r = 458.47$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.464(1)$, $b = 20.422(2)$, $c = 12.788(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.16(1)^\circ$, $V = 2512.5 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 3943 unabhängige Reflexe, davon 3108 mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$ ($+h, +k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = -35^\circ\text{C}$, Syntex P2). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.059$ (0.043), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 289 verfeinerte Parameter und alle Reflexe (anisotrop, Me als starre Gruppen, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.33/-0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$. 5.1 Nitrobenzol: $C_{28}H_{29}Au_2Cl_2P_3$, $C_6H_5NO_2$, $M_r = 1046.42$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.796(1)$, $b = 12.486(1)$, $c = 15.168(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.96(1)$, $\beta = 75.21(1)$, $\gamma = 75.12(1)^\circ$, $V = 1802.6 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.928 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 84.2 \text{ cm}^{-1}$. 7816 Reflexe, davon 5754 „beobachtet“ ($+h, \pm k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.638$, $T = 23^\circ\text{C}$, Enraf-Nonius CAD4). Patterson-Methode, $R(R_w) = 0.066$ (0.033) für 340 verfeinerte Parameter und alle Reflexe (anisotrop, Me und Nitrobenzol als starre Gruppen). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 1.86/-1.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$ am fehlgeordneten Nitrobenzol. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52765/52766, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3345.
- [14] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; K. Issleib, H.-P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1976) 721.
- [15] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 510; M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 721.
- [16] Vgl. Arbeitsvorschriften.
- [17] H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* 18 (1978) 136.

Polyauriomethan-Verbindungen**

Von Hubert Schmidbaur*, Franz Scherbaum,
Brigitte Huber und Gerhard Müller

Polynucleare Goldverbindungen sind von großem Interesse, da anhand ihrer Strukturen und Eigenschaften die Vorstellungen über neuartige intermetallische Wechselwirkungen am ehesten konkretisiert werden können^[11]. Sie sollten aber auch verbesserte Wege zur – praktisch so bedeutsamen – thermischen, chemischen oder photochemischen Abscheidung von metallischem Gold eröffnen. Anwendungen in der Elektronenmikroskopie sind ebenfalls denkbar.

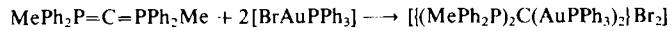
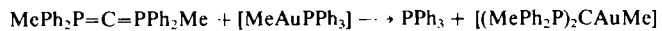
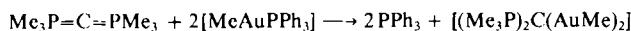
Neben Gold-Clustern mit direkt miteinander verbundenen Metallatomen^[2] kommt auch solchen Organogold-Verbindungen besondere Bedeutung zu, in denen mehrere Metallatome über ein Kohlenstoffatom verbunden sind. Die enge räumliche Nachbarschaft der Goldatome in solchen Verbindungen sollte nicht nur zu deutlich erkennbaren Au...Au-Bindungsbeziehungen führen, sondern auch die für die gezielte Goldabscheidung wichtige Keimbildung erleichtern. (Die Bildung eines Goldcarbids ist dabei nicht zu erwarten.) Die ursprünglich nur geringe Zahl an

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, Dipl.-Chem. B. Huber [†], Dr. G. Müller [†]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Röntgenstrukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG und der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der Technischen Universität München, für die Aufnahme des ^{197}Au -Mößbauer-Spektrums, und Herrn J. Riede für die Ermittlung der kristallographischen Daten.

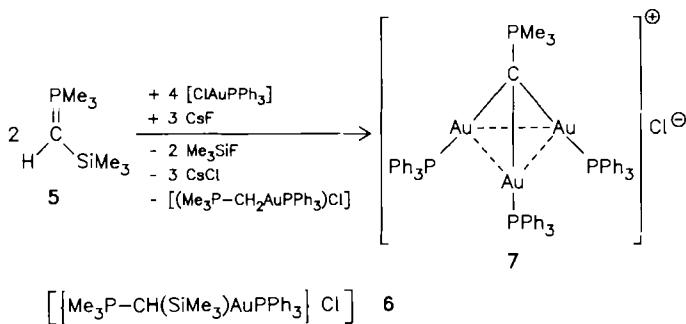
Polyauriomethanen^[3] ist in den letzten Jahren zwar deutlich gestiegen^[4-6], doch war es noch nicht gelungen, mehr als zwei Goldatome an einem Kohlenstoffatom zu fixieren^[6,7]. Im Gegensatz dazu sind Polymercuriomethane sogar einschließlich der Tetramercuriomethane verhältnismäßig gut untersucht^[8]. Wir haben schon 1976 zeigen können, daß sich Goldkomplexe der Carbodiphosphorane als Edukte für Diauriomethan-Verbindungen eignen, da die Phosphoniumzentren die Polyaurierung erleichtern^[4]. Uns gelang nun die Synthese zahlreicher weiterer Beispiele dieser Reihe. Neben Hexamethylcarbodiphosphoran **1a** erwiesen sich auch die Dimethyltetraphenyl- **1b** und Methylpentaphenyl-Homologen **1c** als vorzügliche Donoren für Gold(1)-Zentren. Zwar bilden diese phenylierten Doppelylide im Gegensatz zu **1a** mit $[\text{MeAuPPh}_3]$ nur noch 1:1-Komplexe **3a** bzw. **3b**; mit $[\text{BrAuPPh}_3]$ entsteht jedoch aus **1b** wieder ein kationischer 1:2-Komplex (**4**).



Versuche zur Synthese nicht-ylidischer Diauriomethane sind dagegen bislang fehlgeschlagen. Weder die Umsetzung von borylsubstituierten Alkanen noch die Behandlung halogenalkylierter Goldkomplexe vom Typ $[\text{ClCH}_2\text{AuPPh}_3]$ mit CsAu in Gegenwart von PPh_3 führten zu befriedigenden Ergebnissen^[9].

Die Entsilvierung geeigneter Silylphosphoniumsalze und ihrer korrespondierenden Ylide^[10] erwies sich jedoch als vorzügliche Methode zur Synthese selbst höher aurierter Produkte. Durch Silylabspaltung mit Caesiumfluorid in Acetonitril^[11] konnte z. B. sogar ein dreifach auriertes Kation wie in **7** erhalten werden.

Die Umsetzung von Trimethylphosphonio(trimethylsilylmethanid) **5**^[10] mit $[\text{ClAuPPh}_3]$ liefert in quantitativer Ausbeute das Addukt **6**, das bereits früher beschriebenen Homologen gut entspricht^[12]. Die Behandlung dieser Vorstufe mit CsF in Gegenwart von weiterem $[\text{ClAuPPh}_3]$ oder die direkte Umsetzung von **5** mit mindestens zwei Äquivalenten $[\text{ClAuPPh}_3]$ ergibt über mehrere ähnliche, aber nicht isolierte Zwischenstufen das [Trimethyl(triauriomethyl)phosphonium]chlorid **7**.



Das farblose Salz **7** ist luft-, licht- und wasserstabil und kann aus wasserhaltigem Acetonitril als ein ebenfalls farb-