

- [5] Kristallstrukturuntersuchungen von Sulfonen mit Nebengruppenelementen am  $\alpha$ -C-Atom: a) Palladium: L. Bencheikroun, P. Herpin, M. Julia, L. Saussine, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 275; b) Platin: K. W. Chiu, J. Fawcett, W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 733; c) Gold: G. Boche (Marburg), persönliche Mitteilung.
- [6] Kristallstrukturdaten von 2:  $C_{24}H_{32}O_6S_2Ti$ ,  $M_r = 528.5$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.483(1)$ ,  $b = 9.704(1)$ ,  $c = 29.831(4)$  Å,  $\beta = 101.59(1)^\circ$ ,  $V = 2689.16$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.65$  cm<sup>-1</sup>, Intensitätsmessung bei Raumtemperatur. STOE-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 4724 Reflexe gemessen, davon 3525 unabhängig und 3037 beobachtet mit  $|F_{\text{hkl}}| \geq 2\sigma(F)$ , empirische Absorptionskorrektur:  $T_{\text{min}} = 0.661$ ,  $T_{\text{max}} = 0.861$ . Strukturbestimmung durch Direkte Methoden (SHELX 86). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, H-Lagen geometrisch positioniert, dann, außer für  $\text{CH}_3$ -Gruppen, verfeinert.  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.049$  (SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53371, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 978.
- [8] a) H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 938; b) H.-J. Gais, U. Dingerdissen, C. Krüger, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3775.
- [9] G. Ferguson, C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe, B. L. Ruhl, *J. Chem. Res.* 1987, 32.
- [10] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 846; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259, zit. Lit.; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1092.
- [11] G. Boche, H. M. Walborsky in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vol. 1, Wiley, New York 1987, S. 701, zit. Lit.
- [12] Vergleiche dazu die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (auszugsweise) von a)  $(\text{PhSO}_2\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$  [aus 2 Äquiv.  $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$  (100% <sup>13</sup>C-markiert an C7) und 1 Äquiv.  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  in THF hergestellt] [20 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $-30^\circ\text{C}$ , [D<sub>8</sub>]THF:  $\delta(\beta\text{-C}) = 25.3$ ;  $\delta = 59.4$  (<sup>1</sup>J(C7, 7-H) = 134 Hz, C7); b)  $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$  [20 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $25^\circ\text{C}$ ]:  $\delta = 35.4$  (<sup>1</sup>J(C7, 7-H) = 139 Hz, C7) [13] und c)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph}$  (20 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 44.4$  (<sup>1</sup>J(C7, 7-H) = 138 Hz, C7).
- [13] G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399.
- [14] Y.-H. Chang, H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 373.
- [15] H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2505.

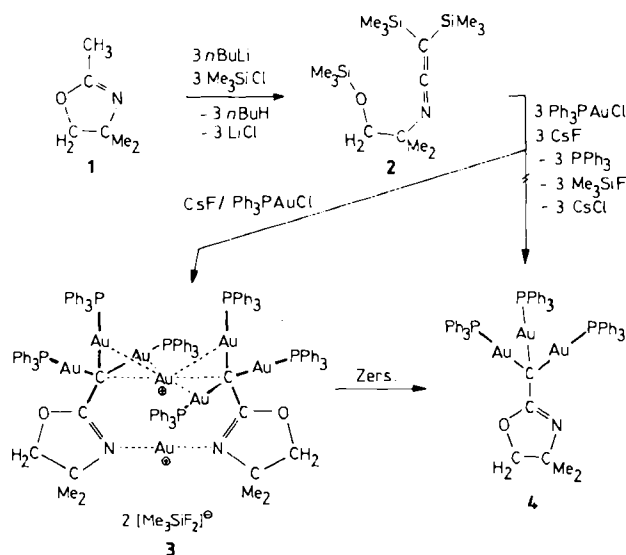
## Über die CH-Acidität des 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazols zu Triauriomethanen und neuartigen Gold-Clustern\*\*

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

Gold bildet eine Vielzahl metallorganischer Verbindungen, unter denen die mit diskreter Au—C- $\sigma$ -Bindung bei weitem dominieren.  $\pi$ -Komplexe dieses Elements sind selten und in der Regel wenig beständig<sup>[1]</sup>. Hierin zeigen sich Ähnlichkeiten zur Metallorganischen Chemie der Nachbar-elemente Quecksilber und Thallium<sup>[2]</sup>. Eine Besonderheit  $\sigma$ -goldorganischer Verbindungen sind dagegen erstaunlich starke bindende Wechselwirkungen zwischen Goldatomen mit d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration. Handelt es sich dabei um intramolekulare Bindungskräfte mehrkerniger Verbindun-

gen, so führt dies zur Bevorzugung bestimmter Konformationen<sup>[3]</sup>. Bei einkernigen Goldkomplexen oder mehrkernigen Analoga mit ungünstiger relativer Anordnung der Metallatome treten intermolekulare Wechselwirkungen auf<sup>[4]</sup>. Diese noch ungenügend verstandenen, auf relativistischen Effekten beruhenden Phänomene sollten bei Häufung von Goldatomen an einem Bindungszentrum besonders ausgeprägt sein. Wir versuchen deshalb seit geraumer Zeit<sup>[5]</sup>, unter anderem durch die Synthese von Polyauriomethanen, Modellsysteme in die Hand zu bekommen, deren Struktur und Eigenschaften weitere Anhaltspunkte über die Natur und Konsequenzen von sekundären Au---Au-Wechselwirkungen ergeben.

Polyauriomethane bilden sich besonders leicht aus Substraten mit CH-aciden Gruppen<sup>[6]</sup>. So ist das einzige bisher bekannte Triauriomethan von ylid-bildenden Phosphoniumsalzen abgeleitet<sup>[7]</sup>. Folgerichtig gelang es uns nun, unter Ausnutzung der CH-Acidität von 2-Methyl-4,5-dihydrooxazolen<sup>[8]</sup> ein Triauriomethan-Derivat zu erzeugen. Das auf sehr ungewöhnlichem Weg erzeugte Produkt (Schema 1) zeigte aber überraschend eine hohe Acceptorstärke für weitere Au<sup>I</sup>-Ionen, was zur Bildung eines neuartigen Clusters führte, der ausschließlich Metallatome der Oxidationsstufe +I enthält.



Schema 1.

Die Synthese geht von 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazol 1 aus: Trilithiierung und anschließende Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan ergibt das offenkettige, dreifach silylierte Ketenimin 2 (Schema 1). 2 kann ohne weitere Reinigung in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei  $20^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Caesiumfluorid mit vier Äquivalenten Triphenylphosphangold(I)chlorid umgesetzt werden, wobei fast quantitativ der gelborange Gold-Cluster 3 erhalten wird. Analytische und spektroskopische Daten des Produkts entsprachen in keiner Weise den auf 4 gerichteten Erwartungen. In Lösung zersetzte sich 3 jedoch zu 4, was dafür sprach, daß 4 eine Komponente von 3 ist.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> von 3 ermöglichte nicht nur die Aufklärung der Struktur des Clusterkations, sondern bewies auch die Gegenwart der ebenfalls nicht erwar-

[\*] 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

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Messung des kristallographischen Datensatzes und Finnigan MAT für FAB-MS-Messungen.

teten Trimethyldifluorosilikat-Anionen. Diese sind zwar beschrieben<sup>[10]</sup>, aber wegen rascher Austauschprozesse spektroskopisch nur schwer charakterisierbar.

Das Kation hat eine kristallographisch bedingte zwei-zählige Achse (durch die Goldatome Au4 und Au5, Abb. 1). Dieses Symmetrieelement führt die beiden Molekülteile 4 ineinander über. Das zentrale C-Atom dieser Teile (C1) war das Methyl-C-Atom des Dihydrooxazols (in Position 2). Der in 2 geöffnete Heterocyclus wurde bei der Polyaufbauung wieder geschlossen. Die dabei gebildeten Moleküle 4 binden offenbar effizient weitere Au<sup>I</sup>-Ionen. Dabei überrascht weniger, daß die beiden N-Atome der Dihydrooxazolringe mit einem Au<sup>I</sup>-Ion eine Brücke (N3-Au4-N3') bilden, aber die Anlagerung eines Au<sup>I</sup>-Ions Au5 an je eine Dreiecksfläche C1-Au1-Au3 hat bisher nicht ihresgleichen. Das RC(AuL)<sub>3</sub>-Molekül erweist sich in diesem Sinne als „aurophil“<sup>[12]</sup>.

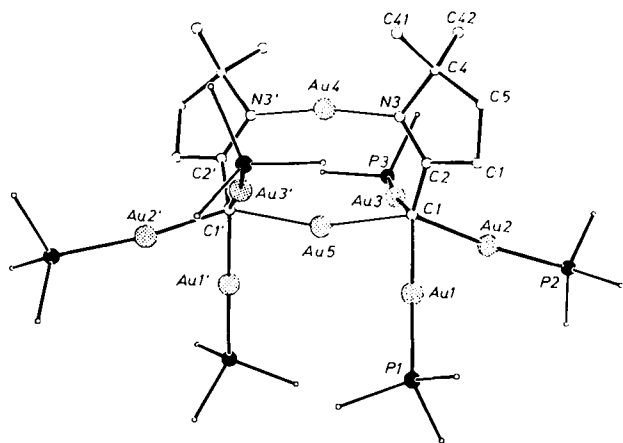


Abb. 1. Struktur des dikationischen Goldclusters im Kristall von 3 (ORTEP, willkürliche Radien). In der Papierebene liegt durch Au4 und Au5 eine zwei-zählige Drehachse. Von den Phenylgruppen sind nur die Atome C<sub>1020</sub> eingezeichnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-Au1 2.12(1), C1-Au2 2.16(1), C1-Au3 2.12(1), C1-Au5 2.22(1), N3-Au4 1.99(1), Au1-P1 2.265(5), Au2-P2 2.273(5), Au3-P3 2.259(4), C1-C2 1.50(2); C2-C1-Au1 117.7(9), C2-C1-Au2 106.8(9), C2-C1-Au3 111.2(8), C2-C1-Au5 109.6(9), Au1-C1-Au2 83.3(4), Au2-C1-Au3 83.1(5), Au3-C1-Au5 80.2(4), Au5-C1-Au1 83.6(4), C1-Au5-C1' 161.9(6), N3-Au4-N3' 170.3(7).

Die Kohlenstoffatome C1/C1' in 3 sind an C2/C2' und jeweils vier Goldatome, die miteinander ein Viereck etwa gleicher Kantenlänge bilden, gebunden: Au1-Au2 2.839(1), Au2-Au3 2.839(1), Au3-Au5 2.799(1), Au5-Au1 2.893(1) Å. Insgesamt resultiert für die pentakoordinierten Atome C1 und C1' damit eine tetragonal-pyramidale Umgebung; Au5 ist die gemeinsame Ecke der beiden Pyramiden. Die Ebenen durch die Goldatome Au1,Au2,Au3,Au5 und Au1',Au2',Au3',Au5 sind 73.2° gegeneinander geneigt. Auch der Au4-Au5-Abstand ist kurz (2.811(1) Å), wodurch alle acht Au-Atome Bestandteil eines Gesamtclusters werden. C1, C2, N3, Au4, N3', C2', C1' und Au5 bilden dabei ein leicht verdrehtes achtgliedriges Ringsystem (Ebenenwinkel Au4,N3,C2,C1,Au5 / Au4,N3',C2',C1',Au5 = 17.5°) mit einem transannularen Au...Au-Kontaktabstand, wie er für viele zweikernige Gold(I)-Komplexe typisch ist<sup>[11]</sup>.

Die Goldatome Au1-Au3 tragen in linearer Fortsetzung der C1-Au-Bindungen Phosphoratome, die nach den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren auch in Lösung nicht äquivalent sind. Das ABC-Spinsystem ließ sich simulieren. In Einklang mit der C<sub>2</sub>-Symmetrie sind die H-Atome an C5 ebenso wie die Methylgruppen an C4 diastereotop (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR). Auch die Phenylgruppen treten mit drei Sätzen von <sup>13</sup>C-NMR-Si-

gnalen auf. Damit ist bewiesen, daß die doppelte Au<sup>I</sup>-Verknüpfung der beiden Einheiten von 4 zu 3 auch in Lösung erhalten bleibt und nicht durch Solvation aufgebrochen wird.

Die Gegenionen [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> haben im Kristall angenähert trigonal-bipyramidale Struktur mit axialen Positionen für die Fluoratome. In Lösung treten durch raschen F<sup>⊖</sup>-Austausch für die Anionen nur <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Singulettsignale auf. Die Kristalle von 3 enthalten außerdem noch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- und (stark fehlgeordnete) Diethylether-Moleküle. Beides ist NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Es ist bemerkenswert, daß die Bildung von 3 in Gegenwart des aus Ph<sub>3</sub>PAuCl freigesetzten Triphenylphosphans eintreten kann. Dieser Ligand wird damit nicht nur durch die N-Atome des Dihydrooxazols, sondern auch durch das unerwartet ebenfalls als Donor wirkende σ-Gerüst des Triauriomethans 4 verdrängt. Hierin wird die hohe Bildungstendenz des Clusters deutlich.

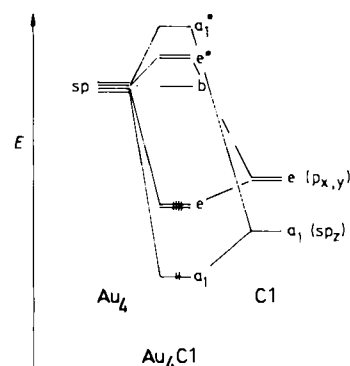


Abb. 2. MO-Schema zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den tetragonalen Pyramiden um die Atome C1 und C1' in 3 (idealisierte Punktgruppe C<sub>4v</sub>; es sind nur je ein sp-Hybridorbital der Goldatome und die Orbitale p<sub>x</sub> und p<sub>y</sub> von C1 gezeichnet).

Die MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der C2C1Au<sub>4</sub>-Einheit bereitet keine Schwierigkeiten. Es ist im Gegenteil erstaunlich, daß die Linearkombination der Grenzorbitale der beteiligten Atome unter der Punktgruppe C<sub>4v</sub> nach dem in Abbildung 2 wiedergegebenen Schema exakt drei bindende Clusterorbitale ergibt, die mit den verfügbaren sechs Elektronen gefüllt werden können. Dabei wurden sowohl die vier Au-Atome als auch C1 als sp-hybridisiert angenommen, was der tatsächlichen Geometrie in den beiden tetragonalen Pyramiden in 3 gut entspricht.

#### Arbeitsvorschriften

2: 8.73 g (77.2 mmol) 1 werden in 75 mL Diethylether gelöst und bei -55°C mit einer Lösung von 77.4 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren werden 8.4 g (77.3 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl zugegeben, und es wird 2 h bei -45 bis -20°C weitergerührt. Die gleiche Silylierungsprozedur wird mit weiteren zwei Äquivalenten der gleichen Reagentien wiederholt. Nach 10 h Reaktionszeit bei -20 bis +10°C werden bei 0°C 100 mL Salzsäure zugegeben (pH=2), das zweiphasige Gemisch wird getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 50 mL Ether extrahiert. Beim Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über Soda und Abziehen flüchtiger Anteile im Vakuum verbleibt 2 als farbloses Öl. IR(Film):  $\tilde{\nu}$ =2002 cm<sup>-1</sup> (C=C=N). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=0.08 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>), 0.19 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H; CMe<sub>2</sub>), 3.38 (s, 2H; CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=-0.46 (Me<sub>3</sub>SiO), 1.29 (s; Me<sub>3</sub>SiC), 25.61 (s; Me<sub>2</sub>C), 59.39 (s; CMe<sub>2</sub>), 71.39 (s; CO), 169.18 (s; C=N). Das <sup>1</sup>H-gekoppelte Spektrum ergab die erwarteten Multiplizitäten. <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ=-1.83 (s, 1Si; SiO), 17.86 (s, 2Si; Si<sub>2</sub>C).

3: In einer Lösung von 1.50 g (3.03 mmol) Ph<sub>3</sub>PAuCl in 40 mL HMPT werden 2.5 g (16.5 mmol, Überschuß) CsF suspendiert. Unter Rühren erfolgt

Zugabe von 0.25 g (0.76 mmol) **2** in 20 mL HMPT. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei 22°C unter Stickstoff und Lichtausschluß gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit 60 mL Benzol verdünnt. Nach Zugabe von 300 mL Pentan fällt ein gelbes Produkt aus, das nach Filtration aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.31 g (96.2%) **3**, Zers. 134–136°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=0.27$ , 1.31 (s, je 3H;  $\text{Me}_2\text{C}$ ) 3.68, 4.22 (je 1H, AB,  $J(\text{HH})=8.79$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 6.8–7.8 (m, 45H; Ph), –0.18 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.08, 3.37 (t bzw. q,  $J=6.95$  Hz;  $\text{Et}_2\text{O}$ )  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=27.88$ , 29.89 (s;  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 66.11, 81.33, 187.10 (s, C6, C5 bzw. C4); C3 ist verdeckt; drei Sätze von Ph-Resonanzen;  $\text{Me}_2\text{Si}$ : austauschverbreitert.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=28.50$ , 28.55, 29.97, (ABC,  $J(\text{PP})=4.4$  Hz). FAB-MS:  $m/z$  1684.7 für das Dikation von **3**.

Eingegangen am 1. Juli 1988 [Z 2839]

- [1] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [2] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, 2, Pergamon, Oxford 1984.
- [3] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1748.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* 147 (1988) 143, zit. Lit.
- [5] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* 88 (1976) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 502.
- [6] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [7] Vgl. [6], aber auch P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102, 159; *ibid.* 16 (1983) 114.
- [8] A. I. Meyers, E. D. Mihelich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 270; A. I. Meyers, D. L. Temple, R. L. Nolen, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2778; A. I. Meyers, E. D. Mihelich, R. L. Nolen, *ibid.* 39 (1974) 2783.
- [9] Kristallstrukturdaten von **3**: [ $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Au}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_6$ ]( $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiF}_2$ ) $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $M_r=3910.26$ , monoklin, Raumgruppe  $\text{C}2/c$ ,  $a=22.301(3)$ ,  $b=20.286(2)$ ,  $c=28.504(3)$  Å,  $\beta=98.03(1)^\circ$ ;  $V=12768.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ver}}=2.034$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=93.63$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000)=7455$ ,  $T=-30^\circ\text{C}$ . 10012 unabhängige Reflexe, davon 7570 „beobachtet“ mit  $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$ ,  $[(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}=0.572]$ ,  $hkl$ -Bereich: +25, +23, +32,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda=0.71069$  Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2<sub>1</sub>. Lösung durch automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86).  $R(R_w)=0.064$  (0.055),  $w=1/\sigma^2(F_0)$ ; (Au, P,  $\text{CCl}_2$  anisotrop, restliche Atome isotrop,  $[\text{Me}_2\text{SiF}_2]^\ominus$  mit idealisiert trigonal-bipyramidaler Geometrie; vom fehlgeordneten Diethylether konnte nur das O-Atom verfeinert werden.)  $\Delta\rho_{\text{min}}=+1.97/-1.65$  e·Å<sup>-3</sup>. — Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53401, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Noyori, I. Nishida, J. Sakata, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3993; *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1598.
- [11] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
- [12] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.

## „Aurophilie“ als Konsequenz relativistischer Effekte: Das Hexakis(triphenylphosphanaurio)methan-Dikation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$

Von Franz Scherbaum, Andreas Grohmann, Brigitte Huber, Carl Krüger und Hubert Schmidbaur\*

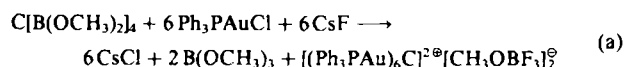
Neuere Arbeiten über Polyauroiomethane<sup>[1–3]</sup> ließen erkennen, daß hochaurierte Verbindungen mit zwei oder

mehr Goldatomen an ein und demselben Kohlenstoffatom leicht weitere Gold(I)-Einheiten  $\text{LAu}^\oplus$  ( $\text{L} = \text{R}_3\text{P}$ ) aufnehmen („Aurophilie“). Dabei wird die Koordinationszahl der polyaurierten C-Atome über vier hinaus erweitert, so daß z. B. tetragonal-pyramidale Strukturen mit engen  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakten entstehen. Für die Kationen  $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^\oplus$  zeigt ein einfaches MO-Schema unter Zugrundelegung lokaler  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie eine vollständige Besetzung der bindenden Orbitale an, was die unerwartete Bildungstendenz solcher Systeme zumindest qualitativ gut verständlich macht<sup>[2]</sup>. Zu den resultierenden, auf das zentrale C-Atom gerichteten Bindungen kommen mit Sicherheit Beiträge aus  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkungen, für die aus relativistischen Effekten eine Beteiligung der  $d^{10}$ -Systeme zugrunde gelegt werden kann<sup>[4]</sup>. In konsequenter Verfolgung dieser neuartigen Phänomene suchten wir nach Wegen zur Synthese eines ersten *Tetraauroiomethans*, von dem angenommen werden konnte, daß es durch eine weiter erhöhte Aurophilie sogar einen Zugang zu noch höher koordinierten Auriomethanen ermöglichen sollte.

Als Ausgangsmaterial wählten wir in Anlehnung an einschlägige Arbeiten über verwandte Mercuriomethane<sup>[5,6]</sup> Tetrakis(dimethoxyboryl)methan<sup>[5]</sup>. Diese gut zugängliche Vorstufe reagiert in Tetrahydrofuran in Gegenwart von  $\text{CsF}$  im Überschuß im Verlauf eines Tages bei Raumtemperatur mit  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  zu einer gelbroten Suspension. Nach Filtration und Zugabe von Benzol zum Filtrat kann daraus in hohen Ausbeuten eine stabile, farblose, kristalline Substanz gewonnen werden, die in Diethylether, Pentan und Benzol unlöslich ist, von Di- und Trichlormethan sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid aber in geringen Konzentrationen aufgenommen wird. Sowohl der Feststoff als auch die Lösungen sind kaum luftempfindlich, aber deutlich hygroskopisch<sup>[7]</sup>.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren solcher Lösungen ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ) weisen ein einziges Signal auf, dessen Lage weitgehend temperaturunabhängig ist ( $\delta=27.73$ ). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Satz von Signalen, der äquivalente Phenylreste andeutet. Die Resonanzen von  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{C}_{\text{ortho}}$  und  $\text{C}_{\text{meta}}$  können durch Simulation als  $\text{AA}'_4\text{A}''\text{X}$ -Spinsysteme interpretiert werden ( $\text{A} = \text{P}$ ,  $\text{X} = \text{C}$ ).  $\text{C}_{\text{para}}$  tritt als Singulett auf. Eine leichte Temperaturabhängigkeit ( $-60$  bis  $+30^\circ\text{C}$ ) führt nicht zu bedeutenden Veränderungen, sondern betrifft nur die Signalbreiten und -auflösung. Zusätzlich wird ein intensitätsschwaches Quartett registriert ( $\delta=49.1$ ,  $J(\text{CF})=4.4$  Hz), das dem Anion  $[\text{F}_3\text{BOCH}_3]^\ominus$  zugeordnet werden kann<sup>[8]</sup>. Dem entspricht im  $^1\text{B-NMR}$ -Spektrum ein Quartett ( $\delta=-17.8$ ,  $J(\text{BF})=14.2$  Hz) und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein breites Singulett ( $\delta=3.20$ ). Zwei  $^1\text{H-NMR}$ -Multipletts bei  $\delta=6.75$ – $7.10$  und  $7.10$ – $7.52$  sind wieder den äquivalenten Phenylresten zuzuschreiben.

Die Substanz ist diamagnetisch. Bei der massenspektrometrischen Ionisation (FAB) werden als schwerste Ionen  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$  und das Monokation ( $m/z$  1383.9 bzw. 2767.8) nachgewiesen, was zusammen mit den spektroskopischen Daten und den Werten der Elementaranalyse die in Gleichung (a) angegebene Formulierung des Reaktionsverlaufs nahelegt.



Trotz aller Anstrengungen gelang es nicht, das im Zentrum des vorgeschlagenen Goldclusters vermutete Kohlenstoffatom NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Mit der nicht zuletzt deshalb unternommenen Röntgenstrukturanalyse

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, A. Grohmann, Dipl.-Chem. B. Huber, Prof. Dr. C. Krüger [\*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*] Gastprofessor vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Hanau, gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Messung des kristallographischen Datensatzes und der Fa. Finnigan MAT für die FAB-MS-Messungen.