

- [5] Kristallstrukturuntersuchungen von Sulfonen mit Nebengruppenelementen am α -C-Atom: a) Palladium: L. Benchekroun, 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: $C_{24}H_{31}O_6S_2Ti$, $M_r = 528.5$, 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 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$ g cm $^{-3}$ für $Z = 4$, $\mu(Mo_K) = 4.65$ cm $^{-1}$. Intensitätsmessung bei Raumtemperatur. STOE-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 4724 Reflexe gemessen, davon 3525 unabhängig und 3037 beobachtet mit $|F_{\text{obs.}}| \geq 2\sigma(F)$, empirische Absorptionskorrektur: $T_{\min} = 0.661$, $T_{\max} = 0.861$. Strukturbestimmung durch Direkte Methoden (SHELX 86). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, H-Lagen geometrisch positioniert, dann, außer für 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 ^{13}C -NMR-Daten (auszugsweise) von a) (PhSO_2CH_2) $_2\text{Ti(OiPr)}_2$ [aus 2 Äquiv. $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ (100% ^{13}C -markiert an C7) und 1 Äquiv. $\text{Cl}_2\text{Ti(OiPr)}_2$ bei -30°C in THF hergestellt] [20 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C , $[\text{D}_6]\text{THF}$: $\delta(\beta\text{-C}) = 25.3$]: $\delta = 59.4$ ($^1\text{J(C7, 7-H)} = 134$ Hz, C7); b) $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ [20 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C]: $\delta = 35.4$ ($^1\text{J(C7, 7-H)} = 139$ Hz, C7) [13] und c) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph}$ (20 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 44.4$ ($^1\text{J(C7, 7-H)} = 138$ 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.

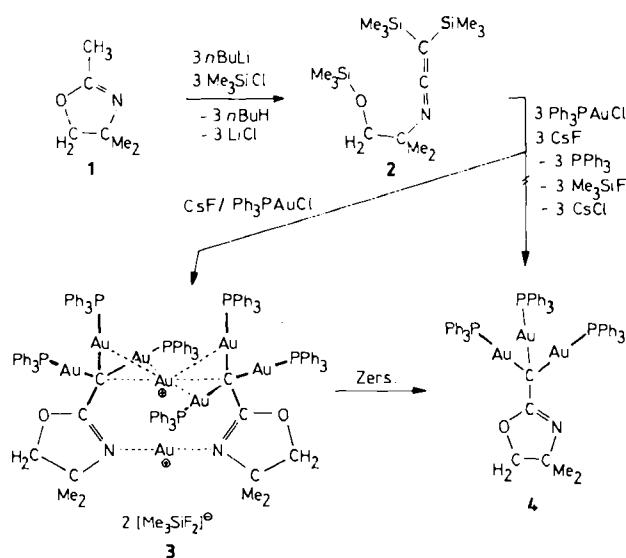
Über die CH-Acidität des 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazols zu Triauriomethanen und neuartigen Gold-Clustern**

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

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

so führt dies zur Bevorzugung bestimmter Konformationen^[3]. Bei einkernigen Goldkomplexen oder mehrkernigen Analoga mit ungünstiger relativer Anordnung der Metallatome treten *intermolekulare* Wechselwirkungen auf^[4]. 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^[5], 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^[6]. So ist das einzige bisher bekannte Triauriomethan von ylid-bildenden Phosphoniumsalzen abgeleitet^[7]. Folgerichtig gelang es uns nun, unter Ausnutzung der CH-Acidität von 2-Methyl-4,5-dihydrooxazolen^[8] ein Triauriomethan-Derivat zu erzeugen. Das auf sehr ungewöhnlichem Weg erzeugte Produkt (Schema 1) zeigte aber überraschend eine hohe Acceptorstärke für weitere Au $^+$ -Ionen, was zur Bildung eines neuartigen Clusters führte, der ausschließlich Metallatome der Oxidationsstufe +1 enthält.



Scheme 1.

Die Synthese geht von 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazol 1 aus: Trilithierung und anschließende Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan ergibt das offenkettige, dreifach silylierte Ketenimin 2 (Schema 1). 2 kann ohne weitere Reinigung in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei 20°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 zerstellt sich 3 jedoch zu 4, was dafür sprach, daß 4 eine Komponente von 3 ist.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] 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^[10], aber wegen rascher Austauschprozesse spektroskopisch nur schwer charakterisierbar.

Das Kation hat eine kristallographisch bedingte zweizählige 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 Polyau-rierung wieder geschlossen. Die dabei gebildeten Moleküle 4 binden offenbar effizient weitere Au¹-Ionen. Dabei überrascht weniger, daß die beiden N-Atome der Dihydrooxazolringe mit einem Au¹-Ion eine Brücke (N3-Au4-N3') bilden, aber die Anlagerung eines Au¹-Ions Au5 an je eine Dreiecksfläche C1-Au1-Au3 hat bisher nicht ihresgleichen. Das RC(AuL)₃-Molekül erweist sich in diesem Sinne als „aurophil“^[12].

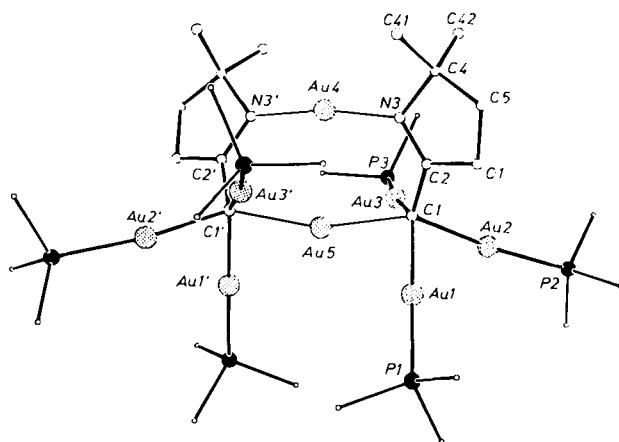


Abb. 1. Struktur des dicationischen Goldclusters im Kristall von 3 (ORTEP, willkürliche Räden). In der Papierebene liegt durch Au4 und Au5 eine zweizählige Drehachse. Von den Phenylgruppen sind nur die Atome C_{1,ps} eingezeichnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-Au1 2.12(1), C1-Au2 2.16(1), 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-pyramidalen 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 verdrilltes achtgliedriges Ringsystem (Ebenenwinkel Au4-N3-C2-C1-Au5/Au4-N3'-C2'-C1'-Au5 = 17.5°) mit einem transanularen Au---Au-Kontaktabstand, wie er für viele zweikernige Gold(I)-Komplexe typisch ist^[11].

Die Goldatome Au1-Au3 tragen in linearer Fortsetzung der C1-Au-Bindungen Phosphoratome, die nach den ³¹P-NMR-Spektren auch in Lösung nicht äquivalent sind. Das ABC-Spinsystem ließ sich simulieren. In Einklang mit der C₂-Symmetrie sind die H-Atome an C5 ebenso wie die Methylgruppen an C4 diastereotop (¹H-, ¹³C-NMR). Auch die Phenylgruppen treten mit drei Sätzen von ¹³C-NMR-Si-

gnalen auf. Damit ist bewiesen, daß die doppelte Au¹-Verknüpfung der beiden Einheiten von 4 zu 3 auch in Lösung erhalten bleibt und nicht durch Solvatation aufgebrochen wird.

Die Gegenionen [(CH₃)₃SiF₂][⊖] haben im Kristall angehört trigonal-bipyramidal Struktur mit axialen Positionen für die Fluoratome. In Lösung treten durch raschen F[⊖]-Austausch für die Anionen nur ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Singulettssignale auf. Die Kristalle von 3 enthalten außerdem noch CH₂Cl₂- und (stark fehlgeordnete) Diethylether-Moleküle. Beides ist NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Es ist bemerkenswert, daß die Bildung von 3 in Gegenwart des aus Ph₃PAuCl 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 Triauroiomethans 4 verdrängt. Hierin wird die hohe Bildungstendenz des Clusters deutlich.

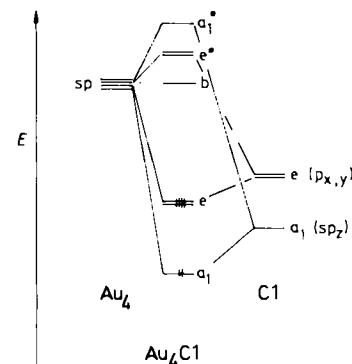


Abb. 2. MO-Schema zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den tetragonalen Pyramiden um die Atome C1 und C1' in 3 (idealisierte Punktgruppe C_{4v}; es sind nur je ein sp-Hybridorbital der Goldatome und die Orbitale p_x und p_y von C1 gezeichnet).

Die MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der C₂C₁Au₄-Einheit bereitet keine Schwierigkeiten. Es ist im Gegenteil erstaunlich, daß die Linearkombination der Grenzorbitale der beteiligten Atome unter der Punktgruppe C_{4v} 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) Me₂SiCl 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⁻¹ (C=C=N). ¹H-NMR (C₆D₆): δ=0.08 (s, 9H; SiMe₃), 0.19 (s, 18H; SiMe₃), 1.23 (s, 6H; CMe₂), 3.38 (s, 2H; CH₂). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ=-0.46 (Me₂SiO), 1.29 (s; Me₂SiC), 25.61 (s; Me₂C), 59.39 (s; CMe₂), 71.39 (s; CO), 169.18 (s; C=N). Das ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ=-1.83 (s, 1Si; SiO), 17.86 (s, 2Si; Si₂C).

3: In einer Lösung von 1.50 g (3.03 mmol) Ph₃PAuCl 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 CH_2Cl_2 /Et₂O kristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.31 g (96.2%) 3, Zers. 134–136°C. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ =0.27, 1.31 (s, je 3H; Me₂C) 3.68, 4.22 (je 1H, AB, $J(\text{HH})$ =8.79 Hz; CH₂) 6.8–7.8 (m, 45H; Ph) –0.18 (s, Me₂Si) 1.08, 3.37 (t bzw. q, J =6.95 Hz; Et₂O) ¹³C-NMR (CD₃CN): δ =27.88, 29.89 (s; Me₂C) 66.11, 81.33, 187.10 (s, C₆, C₅ bzw. C₄); C₃ ist verdeckt; drei Sätze von Ph-Resonanzen; Me₂Si: austauschverbreitert. ³¹P-NMR (CD₃CN): δ =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:
[C₅₀H₅₈Na₂N₂O₂Pd]₂[C₂H₅SiF₂]₂·2CH₂Cl₂·2(C₂H₅)₂O, M_r =3910.26, monoklin, Raumgruppe C₂/c, a =22.301(3), b =20.286(2), c =28.504(3) Å, β =98.03(1)°, V =12768.7 Å³, Z =4, ρ_{ber} =2.034 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ =93.63 cm⁻¹, $F(000)$ =7455, T =–30°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, Mo_{Kα}-Strahlung, λ =0.71069 Å, Graphit-Monochromator, Syntex P21. Lösung durch automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86). $R(R_w)$ =0.064 (0.055), $w=1/\sigma^2(F_0)$ (Au, P, CCl₂ anisotrop, restliche Atome isotrop, [Me₂SiF₂][⊖] mit idealisiert trigonal-bipyramidal Geometrie; von fehlgeordneten Diethylether konnte nur das O-Atom verfeinert werden.) $\Delta\rho_{\text{fin}} = +1.97/-1.65 \text{ e}^{-3}$ Å^{−3}. 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.

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

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

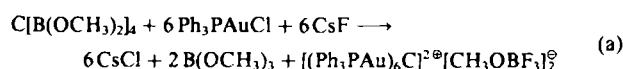
Neuere Arbeiten über Polyauriomethane^[1–3] ließen erkennen, daß hochaurierte Verbindungen mit zwei oder

mehr Goldatomen an ein und demselben Kohlenstoffatom leicht weitere Gold(I)-Einheiten LAu[⊕] ($L=R_3P$) aufnehmen („Auophilie“). Dabei wird die Koordinationszahl der polyaurierten C-Atome über vier hinaus erweitert, so daß z. B. tetragonal-pyramidal Strukturen mit engen Au···Au-Kontakten entstehen. Für die Kationen $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^{\oplus}$ zeigt ein einfaches MO-Schema unter Zugrundelegung lokaler C_{4v} -Symmetrie eine vollständige Besetzung der bindenden Orbitale an, was die unerwartete Bildungstendenz solcher Systeme zum mindest qualitativ gut verständlich macht^[2]. Zu den resultierenden, auf das zentrale C-Atom gerichteten Bindungen kommen mit Sicherheit Beiträge aus Au···Au-Wechselwirkungen, für die aus relativistischen Effekten eine Beteiligung der d¹⁰-Systeme zugrunde gelegt werden kann^[4]. In konsequenter Verfolgung dieser neuartigen Phänomene suchten wir nach Wege zur Synthese eines ersten Tetraauriomethans, von dem angenommen werden konnte, daß es durch eine weiter erhöhte Auophilie sogar einen Zugang zu noch höher koordinierten Auriomethanen ermöglichen sollte.

Als Ausgangsmaterial wählten wir in Anlehnung an einschlägige Arbeiten über verwandte Mercuriomethane^[5,6] Tetrakis(dimethoxyboryl)methan^[5]. Diese gut zugängliche Vorstufe reagiert in Tetrahydrofuran in Gegenwart von CsF im Überschuß im Verlauf eines Tages bei Raumtemperatur mit Ph₃PAuCl 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 luftrömpflich, aber deutlich hygrokopisch^[7].

³¹P{¹H}-NMR-Spektren solcher Lösungen (CD₂Cl₂, –60°C) weisen ein einziges Signal auf, dessen Lage weitgehend temperaturunabhängig ist (δ =27.73). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum findet sich ein Satz von Signalen, der äquivalente Phenylreste andeutet. Die Resonanzen von C_{ipso}, C_{ortho} und C_{meta} können durch Simulation als AA'AX'-Spinsysteme interpretiert werden (A=P, X=C). C_{para} tritt als Singulett auf. Eine leichte Temperaturabhängigkeit (–60 bis +30°C) führt nicht zu bedeutenden Veränderungen, sondern betrifft nur die Signalbreiten und -auflösung. Zusätzlich wird ein intensitätsschwaches Quartett registriert (δ =49.1, $J(\text{CF})$ =4.4 Hz), das dem Anion [F₃BOCH₃][⊖] zugeordnet werden kann^[8]. Dem entspricht im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Quartett (δ =–17.8, $J(\text{BF})$ =14.2 Hz) und im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett (δ =3.20). Zwei ¹H-NMR-Multiplets bei δ =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 Röntgenstrukturana-

[*] 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.