

Dabei kam es nicht zu einer Übertragung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Die Übertragung auf Naphthalin bei der Synthese der Dianionen mit Naphthalinkalium^[3] dürfte daher eine Folge davon sein, daß Naphthalin leicht η^4 -Koordinaten eingeht.

Arbeitsvorschrift

2: 40 mg Lithiumsand (5.7 mmol) werden unter Argon durch intensives Rühren an der Oberfläche aktiviert. Man kühlt auf -78°C und gibt im Argon-Gegenstrom eine auf -78°C gekühlte Lösung von 214 mg (1.0 mmol) **1** in 4 mL $[\text{D}_6]\text{THF}$ zu. Die zu Beginn gelbe Reaktionslösung färbt sich nach einigen Minuten rot, dann braun. Man röhrt die Suspension 16 h bei -78°C , dann wird die Lösung bei -78°C von überschüssigem Lithiumsand abfiltriert. Die braungelbe Lösung ist unter Argon bei -78°C einige Tage haltbar.

eingegangen am 9. April,
ergänzte Fassung am 3. September 1990 [Z 3901]

CAS-Registry-Nummern:

1, 12082-08-5; **2**, 129943-99-3; **4**, 99537-78-7; **5**, 129944-00-9.

- [1] M. F. Semmelhack, W. Seufert, L. Keller, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) 183.
- [2] V. S. Leong, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2644.
- [3] V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* 7 (1988) 2058.
- [4] R. D. Rieke, W. P. Henry, J. S. Arney, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 420.
- [5] L.-N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* 3 (1984) 740.
- [6] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2532.
- [7] NMR-Daten der Dianionen **2** und **5** (Gegenionen: Li^\oplus). **2:** $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 5.57$ [br.s, 2H, 1(4)-H], 4.65 [br.s, 2H, 2(3)-H], 5.15 [br.s, 2H, 5(6)-H]. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 55.6$ [d, C-1(4), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 150 \pm 2$ Hz], 87.5 [d, C-2(3), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 163 \pm 2$ Hz], 124.5 [d, C-5(6), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 154 \pm 2$ Hz], 245.8 (s, CO). **5:** $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 31.0$ (t, C-1/C-2, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 135$ Hz), 32.8 (t, C-1/C-2, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 134$ Hz), 50.3 (d, C-4, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 149$ Hz), 73.7 (d, C-3, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz), 73.7 (s, C-6a), 112.4 (s, C-2a), 118.2 (d, C-5/C-6, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 155$ Hz), 126.2 (d, C-5/C-6, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 154$ Hz), 245.7 (s, CO). Neben den **5** zugeordneten Signalen sind weitere schwächere Signale vorhanden, die wahrscheinlich auf Isomere von **5** zurückzuführen sind.
- [8] a) H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) C8; b) H. G. Wey, P. Betz, H. Butenschön, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison, R. Spratt, *J. Chem. Soc. B* 1969, 1210.
- [10] a) H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron* 42 (1986) 1721; b) *Angew. Chem.* 96 (1984) 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 707.
- [11] Es werden nur die Lagen der Carbonylbanden angegeben. **2:** IR (THF, -30°C): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1845 m, 1810 m, 1790 s, 1765 m, 1735 m, 1710 m, 1665 m. Die Banden bei 1845, 1735 und 1665 cm $^{-1}$ verschwinden bereits nach wenigen Sekunden, die anderen angegebenen Banden sowie die des Edukts bei 1960 und 1885 cm $^{-1}$ werden intensiver. IR (KBr, -100°C): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3500 br, 3020 m, 2920 m, 2740 m, 1792 s, 1759 s, 1724 s, 1510 w, 1480 w, 1445 m, 1300 m, 1180 m, 1155 m, 1025 s, 750 m, 678 m, 635 m, 535 m. **4:** IR (THF, -30°C): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1842 m, 1795 m, 1790 m, 1750 m, 1735 m, 1708 m, 1665 m. Die Banden bei 1842, 1790, 1735 und 1665 cm $^{-1}$ verschwinden bereits nach wenigen Sekunden, die anderen angegebenen Banden sowie die des Edukts bei 1957 und 1878 cm $^{-1}$ werden intensiver.

Ge II - und Sn II -Komplexe des [2.2.2]Paracyclophans mit dreifacher interner η^6 -Koordination **

Von Thomas Probst, Oliver Steigelmann, Jürgen Riede und Hubert Schmidbaur *

In den letzten Jahren ist schrittweise eine Systematik der π -Komplexe von Hauptgruppenelementen des p-Blocks ent-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Probst, Dipl.-Chem. O. Steigelmann [†], J. Riede [†]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

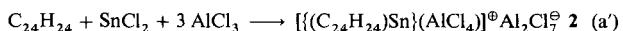
[†] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

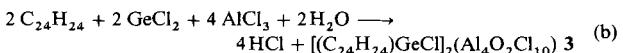
wickelt worden, die mittlerweile die kompletten drei Triaden (Ga , In , Tl), (Ge , Sn , Pb) und (As , Sb , Bi) umfaßt^[1-3]. Mit neutralen Arenen sind die Metall-Aren-Wechselwirkungen zwar nur relativ schwach, die strukturellen Merkmale sind aber erstaunlich konsistent. Dazu zählt für alle neun Metalle in den Oxidationsstufen mit $nd^{10}(n+1)s^2$ -Konfiguration die strenge Zentrierung über den Ringen, der nur beim Antimon zuweilen durch eine seitliche Verschiebung ausgewichen wird^[4].

Nachdem eine geraume Zeit nur Mono(aren)-Komplexe bekannt waren, wurden später auch geneigte Bis(aren)-Komplexe mit Interplanarwinkeln von ca. 60° hergestellt^[1, 5-7]. In Komplexen mit [n.n]Paracyclophanen ($n = 2, 3$), deren Benzolringe Donorfähigkeit aufweisen, sind die Metalle allerdings von außen an den Arenliganden koordiniert^[8, 9]. Der größere Hohlraum von [2.2.2]Paracyclophan ermöglicht dagegen die Einlagerung des Ga^{+} -Ions aus den Galliumsubhalogeniden $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br ^[10].

Wir können nun über analoge Verbindungen von zweiwertigem Germanium und Zinn berichten. Bei der Umsetzung des Cyclophans ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_3$ = $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ mit einem Äquivalent SnCl_2 oder GeCl_2 und zwei bis drei Äquivalenten AlCl_3 in Benzol entstehen gelbe bis rote Lösungen, aus denen sich beim Stehenlassen farblose Kristalle abscheiden. Diese bestehen im Falle der Sn^{II} -Verbindung je nach Ansatz entweder aus dem erwarteten 1:1:2-Addukt **1** ($\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$) mit zwei AlCl_4^\ominus -Gegenionen oder einem 1:1:3-Addukt **2** ($\text{Fp} = 225^\circ\text{C}$), in dem eines dieser Anionen vermutlich zum $\text{Al}_2\text{Cl}_7^\ominus$ -Gegenion erweitert ist [Gl. (a) bzw. (a')]. Analoge Signalmuster in den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren legen nahe, daß in **1** und **2** die gleiche Kation-Komponente vorliegt.



Deutlich verzögert ist die Kristallisation der Ge^{II} -Verbindung. Einkristalle eines definierten Produkts werden erst nach dem bei längerem Stehen kaum vermeidbaren Eindiffundieren von Feuchtigkeit erhalten. Die Germaniumatome der Komplexkationen tragen dann aber noch einen Chloroliganden und sind im Verhältnis 2:1 mit den durch partielle Hydrolyse gebildeten Anionen $\text{Al}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2\ominus}$ vergesellschaftet [Gl. (b)]. 1:1:1-Komplexe wurden nicht erhalten.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Lösungen der drei Komplexe in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (**1**, **2**) oder $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (**3**) zeigen jeweils nur zwei Signale. Daraus könnte auf eine Erhaltung der maximalen Ligandsymmetrie ($\psi\text{-D}_{3h}$) durch ungestörte, zentrische Koordination der Metalle in Lösung geschlossen werden. Dieses Bild wird aber vermutlich nur durch auf der NMR-Zeitskala rasch wechselnde, beidseitige Koordination der Anionen vorgetäuscht (siehe unten) oder ist auf Umsolvatation durch die starken Donorsolventien zurückzuführen.

Das Zinn(II)-bis(tetrachloroaluminat) **1** ($\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$) enthält im Kristall 1.5 Moläquivalente Benzol. Durch eine Röntgenstrukturanalyse^[11] wurde nachgewiesen, daß das Sn^{II} -Ion in **1** tatsächlich innerhalb des Aren-Zaunes untergebracht worden ist (Abb. 1). Durch Kontakt zu einem der Gegenionen wird das Metall aber deutlich nach einer der beiden Öffnungen hin verschoben. Dabei drehen sich die drei

Benzolringe soweit mit, daß das Metall weiterhin in guter Näherung über den Ringmitten zu liegen kommt. Entsprechend schwanken die Abstände des Zinnatoms zu den 18 Ringkohlenstoffatomen nur in engen Grenzen (2.817(5)–3.075(6) Å). Das AlCl_4^{\ominus} -Gegenion mit Metallkontakt ist nur über ein Chloratom koordiniert ($\text{Sn-Cl2} = 3.073(2)$ Å), das zweite Gegenion ist dagegen nicht komplexgebunden.

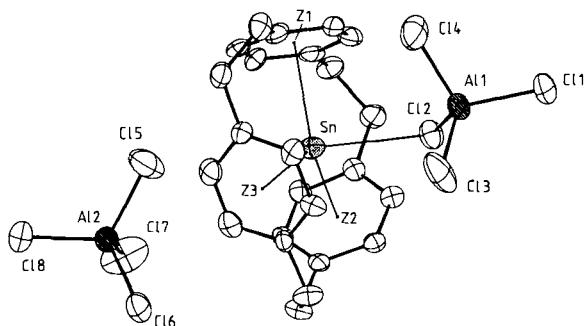


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide 50%; ohne H-Atome).

Die Abstände des Zinnatoms von den Mittelpunkten Z der drei Benzolringe sind nicht völlig gleich, deuten aber mit $\text{Sn-Z1} 2.623$, $\text{Sn-Z2} 2.666$ und $\text{Sn-Z3} 2.534$ Å eine Ähnlichkeit der Bindungsbeziehungen an. Die Summe der Winkel Z1-Sn-Z2 (115.52°), Z1-Sn-Z3 (119.08°) und Z2-Sn-Z3 (118.53°) beträgt 353.13°. Diese geringe Abweichung vom Richtwert von 360° für lokale trigonal-planare Symmetrie ist ein Maß für den nicht sehr stark deformierenden Einfluß des Anion-Kontakts.

Die Germanium(II)-Verbindung 3 enthält im Kristall vier Moläquivalente Benzol^[11]. Die Anionen $\text{Al}_4\text{O}_2\text{Cl}_1^{\ominus}$ bedürfen keiner detaillierten Beschreibung, da sie bereits als Bestandteile anderer Salze bekannt sind^[12]. Die beiden Kationen ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$) Ge^{\oplus} sind kristallographisch äquivalent. Die geometrischen Verhältnisse in den Kationen von 1 und 3 (Abb. 2) sind nur scheinbar ähnlich. Wichtigster Unterschied ist die starke Bindung des Germaniumatoms an ein Chloratom, wie der kurze Ge-Cl1-Abstand von nur 2.224(1) Å zeigt. Im IR-Spektrum findet man entsprechend eine $\nu(\text{Ge-Cl})$ -Schwingung bei 429 cm⁻¹.

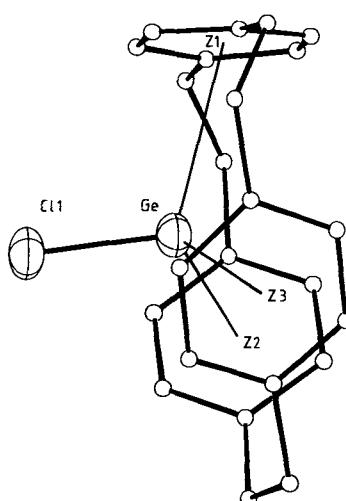


Abb. 2. Struktur des Kations in 3 im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide 50%; C-Atome willkürliche Radien, ohne H-Atome).

Die Umgebung des Germanium(II)-Atoms in 3 entspricht damit eher der tetraedrischen Koordination (durch drei Arene und das Chloratom). Die Abstände des Germaniumatoms von den Ringmitten Z der Arene (Ge-Z1 2.797, Ge-Z2 2.722, Ge-Z3 2.715 Å) sind etwas länger als die Sn-Z-Abstände in 1. Die Ge-C-Abstände streuen deshalb stärker als in 1 (zwischen 2.724(7) und 3.408(7) Å). Zinn ist demnach deutlich fester an die Arene gebunden als Germanium, was den Verhältnissen bei Arenkomplexen von Arsen und Antimon entspricht. Eine stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Metall ist nicht erkennbar.

Die bei den Verbindungen 1–3 und beim analogen $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ -Komplex gefundene^[10] Dreifachkoordination an ungeladene aromatische Kohlenwasserstoffe ($3 \cdot \eta^6$) ist bei Übergangsmetallen bisher unbekannt. Der Komplex ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$) $\cdot \text{AgClO}_4$ ^[13] ist nicht direkt vergleichbar, da das Metall dort nur an je eine Kante der drei Arene koordiniert ist ($3 \cdot \eta^2$). Zentrisch (η^6 -)koordinierte Übergangsmetalle wie Chrom(0) sind dagegen in anderen Molverhältnissen und von außen an das Cyclophan angelagert^[14]. Die verglichen mit den d-Block-Elementen wesentlich größeren Radien der p-Block-Elemente scheinen eine wesentliche Voraussetzung dafür zu sein, daß die hier gefundene, exzessive Koordination verwirklicht werden kann.

Arbeitsvorschriften

- 1: In einer Soxhlet-Apparatur wird zu einer Suspension von 0.56 g SnCl_2 (2.95 mmol) in 180 mL Benzol, in dem auch 0.92 g (2.94 mmol) [2.2.2]Paracyclophan gelöst sind, unter Rückfluß aus der Vorlage langsam 0.81 g (6.1 mmol) AlCl_3 zugeführt. Die Lösung färbt sich rot. Nach 30 min läßt man innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur kommen und hebt die klare Lösung vom Niederschlag ab. Beim Stehenlassen bei 20 °C bilden sich farblose Kristalle von 1 (Ausbeute 2.19 g, 84%), $\text{Fp} = 63$ °C. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.36$ (s, 3 H, C_6H_5), 6.71 (s, 4 H, C_6H_4), 2.94 (s, 4 H, CH_2).
- 2: Wie für 1 beschrieben, wird aus 0.40 g (2.11 mmol) SnCl_2 , 0.64 g des Paracyclophans (2.05 mmol) und 0.81 g (6.1 mmol) AlCl_3 in Benzol eine gelbe Lösung über einem schweren roten Öl erhalten. Nach Filtration wird nochmals kurz erhitzt, im Vakuum auf 100 mL eingeengt und abgekühlt. Es bilden sich farblose Kristalle von 2 (Ausbeute 1.59 g, 86%), $\text{Fp} = 225$ °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: wie 1.
- 3: Wie für 1 beschrieben, werden 0.52 g GeCl_2 (3.62 mmol), 0.84 g des Cyclophans (2.69 mmol) und 1.50 g AlCl_3 (11.25 mmol) in 175 mL Benzol für 1 h in der Siedehitzt zur Reaktion gebracht. Es tritt Gelbfärbung auf. Aus der auf 85 mL eingeengten Lösung scheiden sich unter Grünfärbung im Laufe von mehreren Wochen farblose Kristalle von 3 ab, (Ausbeute 1.76 g, 44%). (Während des Stehens war vermutlich kein absoluter Feuchtigkeitsausschluß gewährleistet, obwohl die Grunde hierfür nicht offensichtlich waren). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.35$ (s, 8 H, C_6H_5), 6.65 (s, 4 H, C_6H_4), 2.85 (s, 4 H, CH_2).

Eingegangen am 26. März,

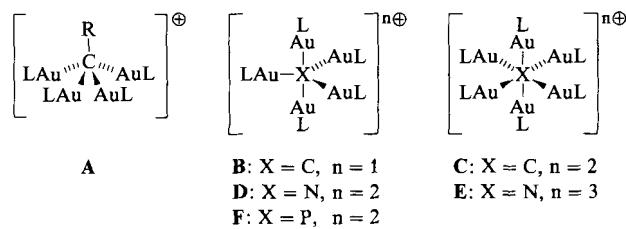
ergänzte Fassung am 5. Juli 1990 [Z 3876]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 129813-05-4; 1 · 1.5 C_6H_5 , 129833-12-1; 2, 129813-07-6; 3, 129813-10-1; 3 · 4 C_6H_5 , 129833-13-2; $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, 283-80-7; SnCl_2 , 7772-99-8; GeCl_2 , 10060-11-4; AlCl_3 , 7446-70-0.

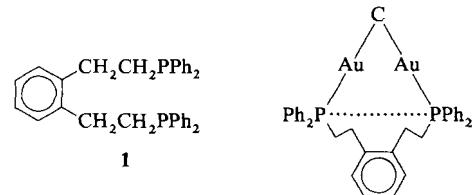
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [2] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 365 (1989) 53; H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1175; H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, G. Müller, *Heteroat. Chem.* 1 (1990) 161, jeweils zit. Lit.
- [3] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 234; H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 6 (1987) 2266.
- [4] H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1829; H. Schmidbaur, R. Nowak, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *ibid.* 120 (1987) 1837; H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *ibid.* 123 (1990) 19, zit. Lit.
- [5] M. Usón-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 346.
- [6] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1447; H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* 9 (1990) 283.

- [7] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* 8 (1989) 1567.
- [8] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1742; *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 147.
- [9] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 265.
- [10] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 338.
- [11] 1: Kristallstrukturdaten: $C_{33}H_{33}Al_2Cl_2Sn$, $M_r = 885.91$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.431(3)$ Å, $b = 12.738(3)$ Å, $c = 17.617(3)$ Å, $\beta = 99.86(1)^\circ$, $V = 3853.8$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.527$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 7.85$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1280$ e, Syntex-P2 $_1$ -Diffraktometer, $T = -50$ °C, 5990 unabhängige Reflexe bis $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$ Å $^{-1}$, davon 4520 mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ beobachtet. $R(R_w) = 0.051(0.045)$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, 397 verfeinerte Parameter, anisotrop, H konstant (21 gefunden, 12 berechnet). Die Restelektronendichte zeigte keine Besonderheiten ($\Delta\rho_{\text{fin}} = +1.10/-1.69$ eÅ $^{-3}$). -3: $C_{72}H_{72}Al_4Cl_{12}Ge_2O_2$, $M_r = 1647.92$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.878(1)$ Å, $b = 12.207(1)$ Å, $c = 24.529(2)$ Å, $\beta = 96.97(1)^\circ$, $V = 3827.5$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.430$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 12.84$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1680$ e, Syntex-P2 $_1$ -Diffraktometer, Mo K -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ cm $^{-1}$, $T = -50$ °C, 6000 unabhängige Reflexe bis $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$ Å $^{-1}$, davon 4665 beobachtet mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur ($T = 0.71 - 1.00$). $R(R_w) = 0.060(0.068)$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, 415 verfeinerte Parameter, anisotrop, H unter Annahme idealisierter Geometrie berechnet (konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05$ Å 2). Die Restelektronendichte zeigte keine Besonderheiten ($\Delta\rho_{\text{fin}} = +0.59/-0.62$ eÅ $^{-3}$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54757, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] U. Thewalt, F. Stollmaier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133.
- [13] C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Cheautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1346.
- [14] C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Cheautemps, *Chem. Ber.* 121 (1988) 177.



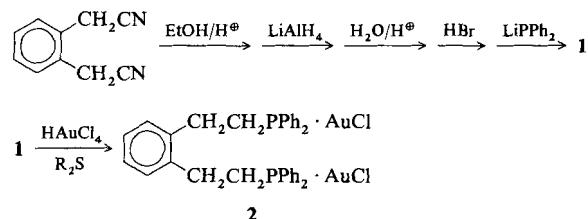
In allen bisher erhaltenen Komplexen handelt es sich bei L um das einzähnige Triphenylphosphan. Daher lag die Frage nahe, ob die neuartigen, elementzentrierten Goldcluster auch mit anderen Donorliganden, insbesondere mit Chelatliganden, dargestellt werden können. Zweizähnige Liganden könnten z. B. die hyperkoordinierten Elektronenmangel-Cluster zusätzlich stabilisieren und würden aufgrund der Asymmetrie der Ligandensphäre auch Chiralität nach sich ziehen. Wir berichten im folgenden über den Aufbau eines $[\text{CAu}_6]^{2+}$ -Gerüsts, in dessen Peripherie das neue, für die Überbrückung der Oktaederkanten in $[\text{CAu}_6]^{2+}$ maßgeschneiderte Diphosphan ($1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}_2$) als Chelatligand fungiert.

Graphische Studien an Modellen, die auf dem räumlichen Bau des $[\text{CAuL}]_6^{2+}$ -Ions basieren^[3], haben gezeigt, daß ein Ligand der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_m\text{PR}_2$ zur Überbrückung der Kanten des Metalloctaeders bei Zugrundelelung linearer C-Au-P-Achsen eine Kettenlänge von $m = 6$ aufweisen muß. Molecular-Modeling-Studien legten nahe, daß insbesondere ein Ligand wie 1 durch den vorgegebenen Zwang zur *cis*-Anordnung am Phenylring den geforderten P-P-Abstand sowie die gewünschte Orientierung der Acceptororbitale an benachbarten Goldatomen einstellen sollte (Schema 1).



Schema 1.

1,2-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)benzol 1 ($F_p = 71$ °C, $\delta^{(31)\text{P}} = -15.1$) wurde ausgehend von 1,2-Bis(cyanmethoxy)benzol dargestellt (Schema 2). Die meisten Reaktionsschritte verliefen mit zufriedenstellenden Ausbeuten nach Standardverfahren. Die Umsetzung des Liganden 1 mit Tetrachlorogoldsäure in Gegenwart eines Thioethers als Reduktionsmittel und Komplexierungsagens^[9] führte schließlich in ca. 65 % Ausbeute zum blaßgelben Zweikernkomplex 2 ($F_p = 205$ °C (Zers.), $\delta^{(31)\text{P}} = 29.2$), der Schlüsselverbindung zur Darstellung des kohlenstoffzentrierten Clusters.



Schema 2. Synthese von 2.

Aufbau des $[\text{CAu}_6]^{2+}$ -Clusters mit einem maßgeschneiderten, die Oktaederkanten überspannenden Diphosphan **

Von Oliver Steigelmann, Peter Bissinger und Hubert Schmidbaur*

Nachdem experimentelle und theoretische Arbeiten eine Hyperkoordination an Kohlenstoff durch Gold und verwandte d¹⁰-Elemente plausibel gemacht hatten, wurde systematisch nach Verbindungen gesucht, in denen Kohlenstoff oder andere Elemente vollständig von Goldatomen umgeben sind („vergoldete Atome“). Wir haben zunächst über die Darstellung und Charakterisierung von extrem stabilen Kationen der Zusammensetzung $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^{2+}$, $[\text{C}(\text{AuL})_5]^{2+}$ und $[\text{C}(\text{AuL})_6]^{2+}$ berichten können, in denen fünffach und sogar sechsfach koordinierte Kohlenstoffatome im Zentrum von quadratisch-planaren, trigonal-bipyramidalen oder oktaedrischen Polyedern aus Goldatomen vorliegen (A–C)^[1–4]. Diese Chemie wurde mittlerweile auf Bor-, Stickstoff-, Silicium- und Phosphoratome als Aggregationszentren für Gold ausgedehnt. Die neuen Verbindungen umfassen nicht nur eher klassische Komplexe wie $[\text{RN}(\text{AuL})_3]^{2+}$ und $[\text{RP}(\text{AuL})_3]^{2+}$, sondern auch neuartige Di- und Trikationen der Zusammensetzung $[\text{N}(\text{AuL})_5]^{2+}$, $[\text{N}(\text{AuL})_6]^{3+}$ und $[\text{P}(\text{AuL})_5]^{2+}$ (D–F)^[1, 5–8].

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. O. Steigelmann, P. Bissinger Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, der Degussa AG sowie der Heraeus GmbH gefördert.