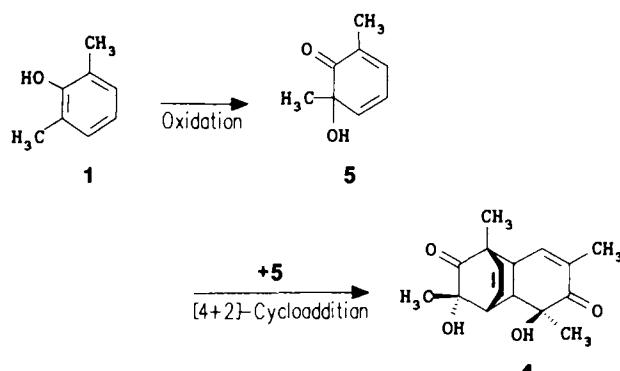


Der als *exo*-3,10-Dihydroxy-3,5,8,10-tetramethyltricyclo-[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-5,11-dien-4,9-dion zu bezeichnende Metabolit **4** ist bereits als Produkt der Oxidation von 2,6-Xylenol **1** mit Natriumperiodat beschrieben^[4]. Als im Gegensatz zum Syntheseprodukt optisch aktiver Naturstoff ($[\alpha]_D^{20} = -39.6$, $c = 2.6$, CHCl_3) ist er jedoch neu, wie eine CAS-online-Recherche ergab. Metabolit und das nach^[4] hergestellte authentische Präparat haben identische HPLC-Retentionszeiten, IR-, UV- und NMR-Spektren.

Der Metabolit **4** dürfte durch Diels-Alder-Dimerisierung des Cyclohexadienons **5**, das durch Oxidation aus **1** gebildet wird, entstanden sein. Die Methyl-Gruppen verhindern eine Tautomerisierung des Dienons **5** zu einem Brenzcatechin-Derivat.



Die Bildung eines 6-Hydroxy-2,4-cyclohexadienons wie **5** wurde bei biologischen Umwandlungen von Phenolen bisher nicht beobachtet. Da es zahlreiche natürlich vorkommende Phenole mit Substituenten in 2- und 6-Stellung gibt – besonders häufig sind Methoxy-Gruppen, z. B. in Syringasäure –, könnten *ortho*-Hydroxylierungen des Typs **1** → **5** von allgemeinerer Bedeutung sein.

Eingegangen am 17. September 1990 [Z 4182]

- [1] P. J. Chapman: *Degradation of Synthetic Organic Molecules in the Biosphere*, National Academy of Sciences, Washington D.C., USA 1972, S. 17; siehe auch H. G. Schlegel: *Allgemeine Mikrobiologie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985, S. 423 ff.
[2] J. Evers, *Diplomarbeit*, Wuppertal 1987.
[3] J. Evers, M. A. Rubio, H. J. Knackmuss, D. Freier-Schröder, *Appl. Environ. Microbiol.* 55 (1989) 2904.
[4] E. Adler, J. Dahmen, G. Westin, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1580.

Eine gemischvalenter fünfkerniger Gold-Komplex mit einer linearen Au_5^{9+} -Kette **

Von Rafael Usón*, Antonio Laguna, Mariano Laguna, Josefina Jiménez und Peter G. Jones*

Vor wenigen Jahren berichteten wir über den Au_3 -Komplex $[\{\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{11}$, den ersten oligonu-

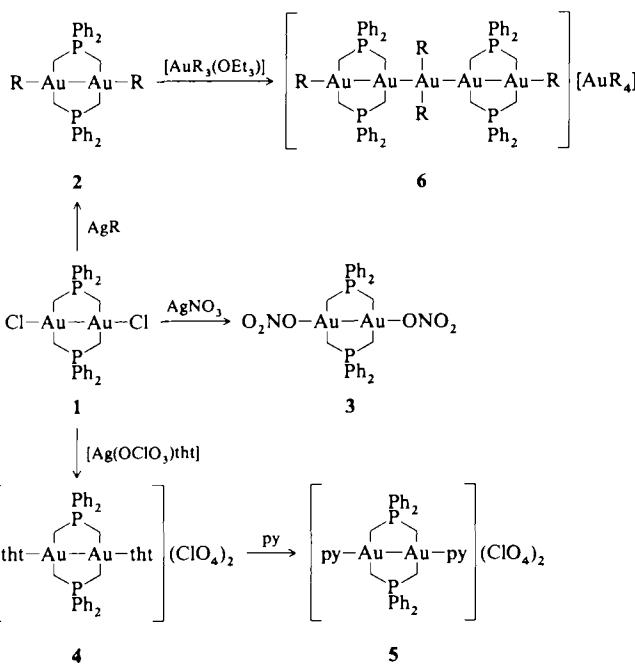
[*] Prof. Dr. R. Usón, Dr. A. Laguna, Dr. M. Laguna, J. Jiménez
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB88-0075) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

clearen Gold-Komplex mit einer Gold(I)-Gold(II)-Bindung, die nicht durch kovalente Brückenliganden gestützt wird. Nun beschreiben wir die Synthese und Struktur eines fünfkernigen Gold-Komplexes mit einer linearen Kette aus Goldatomen in verschiedenen Oxidationsstufen, in der das zentrale Gold(I)-Zentrum mit zwei Gold(II)-Zentren ebenfalls ohne Unterstützung durch kovalent gebundene Brückenliganden verknüpft ist.

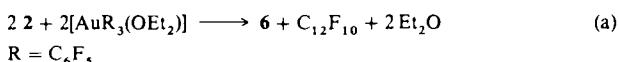
Als Ausgangsverbindung wurde der zweikernige, verbrückte Komplex **1** (Schema 1) eingesetzt, der als Vorstufe für kationische und neutrale zweikernige Gold(II)-Komplexe geeignet ist. **1** reagiert mit $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)$ und AgNO_3 zu den neutralen Komplexen **2** (80 % Ausbeute) bzw. **3**^[2]. Komplex **2** wurde bereits von Fackler et al.^[3] auf andere Art in etwas niedrigerer Ausbeute (62 %) erhalten.



Schema 1. Umsetzungen ausgehend vom zweikernigen Gold(II)-Komplex **1**. $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; tht = Tetrahydrothiophen.

Die Reaktion von **1** mit dem Komplex $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$ führt zum kationischen Komplex **4**. Da tht ein in Gold-Komplexen leicht austauschbarer Ligand ist, kann **4** als Vorstufe für andere kationische Gold(II)-Verbindungen wie **5**, das nach Zugabe von Pyridin gebildet wird, dienen. Die Komplexe **4** und **5** sind die ersten kationischen zweikernigen Gold(II)-Komplexe.

Die Umsetzung von **2** mit $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$ in Dichlormethan im Verhältnis 1:1 führte zum fünfkernigen Komplex **6**, einer Verbindung mit überraschenden Merkmalen. In Gleichung (a) wird eine stöchiometrische Formulierung dieser Reaktion vorgeschlagen. Die Mutterlauge enthielt nach dem Auskristallisieren von **6** noch $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$ (nachgewiesen durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie) und einige nicht identifizierte Produkte.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** wurden in Form äquidimensionaler roter Prismen aus Dichlormethan/Petroether gewonnen. Die Kristalle enthalten Lösungsmittel, weshalb sie unter inertem Öl gehandhabt wurden, um ein Zersetzen zu vermeiden. Die Struktur^[4] des

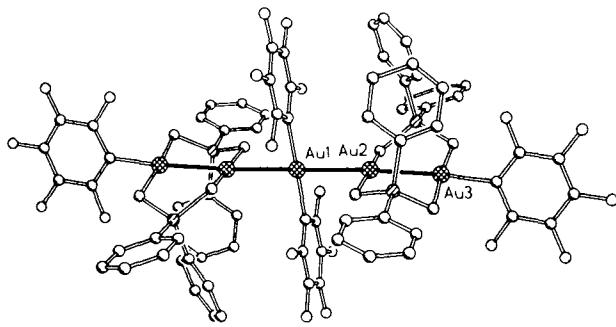


Abb. 1. Struktur des zentrosymmetrischen Kations in **6** im Kristall. Willkürliche Radien, die H-Atome sind weggelassen. Au-C-Bindungslängen [Å]: für Au1 2.07, Au2 2.10, 2.10, Au3 2.10, 2.10, Au4 (nicht gezeigt) 2.06, 2.06 (Standardabweichungen 0.01).

Kations in **6** ist in Abbildung 1 gezeigt. Sein Metallgerüst ist eine lineare Kette aus fünf Goldatomen (Au-Au-Au-Bindungswinkel 176.3(1), 180°), die alle quadratisch planar koordiniert sind (maximale Abweichung von den idealen Winkeln 5.7°). Das Zentralatom Au1 liegt auf dem Symmetriezentrum in 1/2, 1/2, 0; als Atomabstände wurden gefunden: Au1-Au2 2.755(1), Au2-Au3 2.640(1) Å (zum Vergleich: 2.769(1) über den achtgliedrigen Ring sowie 2.572(1) Å terminal in der Verbindung $[\{Au(CH_2)_2PPh_2\}_2Au(C_6F_5)_3]$ ^[1]). Das in Abbildung 1 nicht gezeigte Anion $[Au(C_6F_5)_4]^\ominus$ liegt mit seinem Au-Atom (Au4) auf der zweizähligen Achse in 0, y, 1/2.

Die Zuordnung von Oxidationszahlen zu den Goldatomen des fünfkernigen Kations ist ein problematisches Unterfangen. Betrachtet man das zentrale Atom Au1 als Gold(I)-Zentrum in einer anionischen Einheit $[Au(C_6F_5)_2]^\ominus$, die durch die Reduktion des ursprünglichen Gold(III)-Zentrums in $[Au(C_6F_5)_3(OEt_2)]$ durch zwei $C_6F_5^\ominus$ -Gruppen, die von jeweils einem ursprünglichen Gold(II)-Zentrum in **2** stammen, gebildet wurde, dann ist **6** die erste Verbindung mit quadratisch-planar koordiniertem Gold(I). Wir bevorzugen diese Beschreibung, möchten aber noch eine andere Möglichkeit vorstellen: Wenn Au1 die Oxidationsstufe III als Teil einer kationischen $[Au(C_6F_5)_2]^\oplus$ -Einheit zugeordnet wird, dann sollte Au2 ein Gold(I)- und Au3 ein Gold(II)-Zentrum sein; auch dies wäre ein bisher nicht beobachteter Zustand.

Eingegangen am 6. September 1990 [Z 4171]

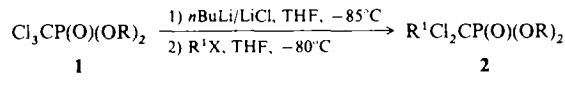
- [1] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. T. Tartón, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 740.
[2] Alle Komplexe liefern befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, Au) und IR-Spektren. NMR-Spektren in $CDCl_3$: **2**: $\delta^1H = 7.96 - 7.26$ (m, 20 H, Ph), 164 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 9.8$ Hz); $\delta^{31}P = 43.3$ (s); $\delta^{19}F = -121.17$ (m, o-F), -160.96 (t, p-F), -161.79 (m, m-F). **3**: $\delta^1H = 7.58 - 7.26$ (m, 20 H, Ph), 1.84 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 10.12$ Hz); $\delta^{31}P = 35.39$ (s). **4**: $\delta^1H = 7.7 - 7.32$ (m, 20 H, Ph), 1.84 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 11.53$ Hz), 2.99 (m, 8 H, tht), 1.96 (m, 8 H, tht); $\delta^{31}P = 41.7$ (s). **5**: $\delta^1H = 8.17 - 7.30$ (m, 30 H, Ph, py), 1.87 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 11.23$ Hz); $\delta^{31}P = 39.7$ (s). **6**: $\delta^1H = 7.52 - 7.27$ (m, 40 H, Ph), 2.07 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 13.8$ Hz), 1.33 (d, 8 H, CH_2 , $^2J(P,H) = 11.2$ Hz); $\delta^{31}P = 35.5$ (br. s); $\delta^{19}F = -117.27$ (m, 4 F, o-F), -121.86 (m, 8 F, o-F), -123.75 (m, 4 F, o-F), -157.47 (t, 2 F, p-F), -159.71 (t, 2 F, p-F), -161.91 (t, 4 F, p-F), -160.85 (m, 4 F, m-F), -162.43 (m, 4 F, m-F), -163.84 (m, 8 F, m-F).
[3] H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, D. A. Briggs, M. A. Guerra, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 357.
[4] Kristallographische Daten: $C_{10}H_{14}F_{10}P_4Au_5(CH_2Cl_2)_2$, monoklin, $C2/c$, $a = 23.557(8)$, $b = 22.228(7)$, $c = 24.149(9)$ Å, $\beta = 112.03(3)$ °, $V = 11722$ Å³, $Z = 4$, $T = 178$ K, $R = 0.042$ für 6555 unabhängige beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54941, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese von nicht stabilisierten Phosphaalkinen durch HCl-Eliminierung in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion

Von J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac und J. M. Denis *

In jüngster Zeit finden Phosphaalkine in der Synthese als nützliche Bausteine zunehmende Beachtung^[1]. Die durch tertiäre oder sekundäre Alkylgruppen stabilisierten Derivate sind einfach durch eine Base-induzierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den entsprechenden α -Trimethylsiloxy- P -trimethylsilylphosphaalkenen zugänglich^[2]. Für die nicht stabilisierten Phosphaalkine gibt es mit der Ausnahme von $HC \equiv P$ und $CH_3C \equiv P$, die in geringer Ausbeute durch Blitz-Vakuum-Thermolyse der entsprechenden Dihalophosphane hergestellt werden können^[3], bis jetzt keine brauchbare Synthesemethode. Kürzlich haben wir gezeigt, daß (Dichlormethyl)phosphoran als Syntheseäquivalent zu $HC \equiv P$ angesehen werden kann^[4]. Wir berichten nun über eine einfache Möglichkeit, $HC \equiv P$ und andere nicht stabilisierte Phosphaalkine zu synthetisieren: die Eliminierung von HCl aus den entsprechenden (Dichloralkyl)phosphoranen in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion (VGSR)^[5].

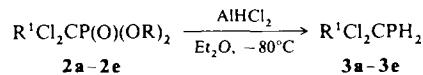
Halogen-Metall-Austausch zwischen **1** und $nBuLi$ in Gegenwart von LiCl und saure Hydrolyse oder Alkylierung führte zu den (Dichloralkyl)phosphonaten **2**^[6]. Mit dem



$R = iPr$
a, $R^1 = H$; **b**, $R^1 = Me$; **c**, $R^1 = Et$; **d**, $R^1 = nBu$; **e**, $R^1 = Me_3Si$

hier verwendeten Diisopropylester **1** verläuft die Reaktion sauberer und mit besseren Ausbeuten als mit dem in analogen Umsetzungen bisher verwendeten Diethylester **1** mit $R = Et$.

Die chemoselektive Reduktion der Phosphonate **2** zu **3** gestaltete sich schwierig: Die besten Resultate wurden mit $AlHCl_2$ als elektrophilem, reduzierendem Agens in Diethylether bei tiefen Temperaturen erzielt^[7]. Um die Polymerisation der Produkte **3** zu verhindern, müssen sie schnell destillativ gereinigt werden. Auch **1** selbst ließ sich so reduzieren (**3f**, $R^1 = Cl$).



Die gereinigten (Dichloralkyl)phosphane **3** können in Gegenwart kleiner Mengen Hydrochinon mehrere Wochen im Kühlschrank (5 °C) aufbewahrt werden. Die Stabilität der Verbindungen bei Raumtemperatur ist von den Substituenten abhängig: **3e** und **3f** zersetzen sich in wenigen Stunden, die Derivate **3b-3d** dagegen können mehrere Tage aufbewahrt werden. Die Stammverbindung **3a** lagert sich sauber, wahrscheinlich über zwei HCl-Eliminierungen und -Addition-

[*] Dr. J. M. Denis, Dr. J. C. Guillemin, Dipl.-Chem. T. Janati
Groupe de Physicochimie Structurale, URA CNRS N° 704
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)
Dr. P. Guenot
CRMPO
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)
Dr. P. Savignac
DCPH
Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau (Frankreich)