

Aurophile Schwefelzentren: Synthese und Struktur des Tetragold(I)-Komplexes

[(Ph₃PAu)₄S](CF₃SO₃)₂ · 2 CH₂Cl₂ **

Fernando Canales, M. Concepción Gimeno,
Peter G. Jones und Antonio Laguna*

In Strukturen von Au^I-Komplexen sind inter- und intramolekulare Kontakte zwischen den d¹⁰-Metallzentren im Bereich von ca. 3 Å häufig. Die Ursache ist ein relativistischer Effekt, der bei schweren Elementen zur Kontraktion der 6s-Orbitale führt und der bei Goldatomen am ausgeprägtesten ist^[1–3].

In den letzten Jahren zeigten Schmidbaur et al., daß Phosphangold(I)-Kationen an Hauptgruppenelemente koordiniert werden können. Dabei bilden sich oft Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen, in denen die Hauptgruppenelemente nicht die klassische Bindigkeit aufweisen. Neben Komplexen mit üblichen Zusammensetzungen^[4a] sind interessante hyperkoordinierte Komplex-Kationen wie [(LAu)₅C]⁺, [(LAu)₆C]²⁺, [(LAu)₅N]²⁺, [(LAu)₅P]²⁺^[4a] und [(LAu)₆P]³⁺^[4b] bekannt.

Verbindungen vom Typ [(LAu)₃X]⁺ mit Elementen der sechsten Hauptgruppe (X = O, S, Se) wurden beschrieben^[5–8], jedoch konnten keine Komplexe mit höherer Koordinationszahl als drei erhalten werden. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des kationischen Komplexes Tetrakis(triphenylphosphangold)sulfonium, der als Bistriflatsalz **1** isoliert werden



konnte. Im allgemeinen sind μ_4 -Sulfidoliganden entweder als 8e-Donor tetraedrisch umgeben^[9], oder sie bilden mit den vier zu überbrückenden Zentren eine quadratische Pyramide, in der sie als 6e-Donor mit einem freien Elektronenpaar in apikaler Position fungieren^[10, 11].

Die Reaktion von [(Ph₃PAu)₂S]^[8] mit zwei Äquivalenten [AuPPh₃(CF₃SO₃)] in Dichlormethan ergibt eine Lösung, aus der der farblose luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Komplex **1** in 73% Ausbeute isoliert werden kann. Lösungen von **1** in Aceton zeigen die typische Leitfähigkeit von 1:2-Elektrolyten^[12]. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird für die vier Phosphoratome ein Singulett bei $\delta = 32.5$ beobachtet, das im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung abgeschirmt ist.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden aus Dichlormethan/Hexan erhalten^[13]. Die Struktur des Kations von **1** zeigt Abbildung 1. Die SAu₄-Einheit bildet eine tetragonale Pyramide, wobei das Schwefelatom die apikale Position einnimmt. Man muß für dieses Gerüst einen Elektronenmangel annehmen, da nur drei der bindenden Molekülorbitale bei angenäherter C_{4v}-Symmetrie besetzt sind. Die Au-S-Au-Winkel in **1** (73.5(2)–75.6(2)°) sind wesentlich kleiner als die in [(Ph₃PAu)₃S]⁺ (82.9(3)–95.0(3)°)^[6, 7]. Dies führt zu kurzen Metall-Metall-Abständen zwischen benachbarten Au-Atomen (2.883(2)–2.938(2) Å) und längeren zwischen gegenüberliegenden Au-Atomen (ca. 3.4 Å) in der Basisfläche der Pyramide. Die Au-Atome bilden ein schmetterlingsartiges Gerüst, dessen

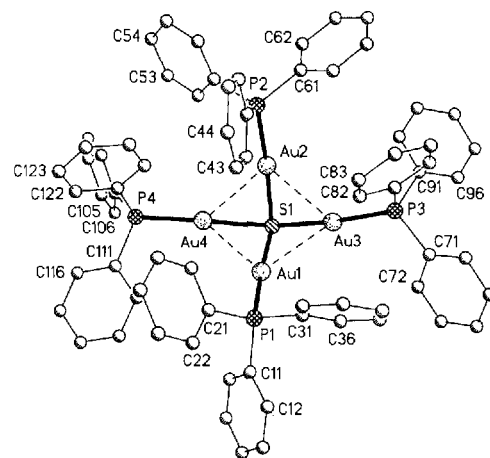


Abb. 1. Die Struktur des Kations von **1** im Kristall. Die Radien der Kugeln sind willkürlich gewählt, die H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)-P(1) 2.270(6), Au(2)-P(2) 2.266(6), Au(3)-P(3) 2.273(5), Au(4)-P(4) 2.272(6), Au(1)-S(1) 2.362(5), Au(2)-S(1) 2.388(5), Au(3)-S(1) 2.429(5), Au(4)-S(1) 2.417(5), Au(1)-Au(4) 2.911(2), Au(2)-Au(3) 2.883(2), Au(1)-Au(3) 2.938(2), Au(2)-Au(4) 2.907(2), P(1)-Au(1)-S(1) 175.8(2), P(2)-Au(2)-S(1) 176.2(2), P(3)-Au(3)-S(1) 171.2(2), P(4)-Au(4)-S(1) 175.1(2), Au(2)-S(1)-Au(4) 74.5(2), Au(2)-S(1)-Au(3) 73.5(2), Au(1)-S(1)-Au(4) 75.0(2), Au(1)-S(1)-Au(3) 75.6(2).

Dreiecksflächen einen Winkel von 30° einschließen. Die Abweichungen der Au-Atome von der besten Au₄-Ebene betragen ± 0.3 Å, wobei sich das S-Atom 1.3 Å außerhalb dieser Ebene befindet. Zwei Arten von Au-Au-Au-Winkel liegen im Gerüst vor: die Winkel von ca. 75° an Au3 und Au4 sowie diejenigen von ca. 100° an Au1 und Au2. Es ist wahrscheinlich, daß die Au...Au-Wechselwirkungen in der Pyramidengrundfläche zur Stabilität von **1** beitragen, wie das auch beim entsprechenden As-Komplex [(Ph₃PAu)₄As]⁺ postuliert wurde^[14].

Die Au-P-Bindungslängen in **1** liegen im normalen Bereich von zweifach koordinierten Au^I-Komplexen und sind denen in [(Ph₃PAu)₃S]⁺ sehr ähnlich, während die Au-S-Bindungen mit 2.362(5)–2.429(5) Å erwartungsgemäß länger als im oben genannten Komplex sind.

Die Kationen von **1** sind paarweise inversionssymmetrisch im Kristall angeordnet (Abb. 2); die intermolekularen S...Au3'- und Au3...Au3'-Abstände betragen 3.202 bzw. 4.256 Å. Diese Paarbildung wird auch in [(Ph₃PAu)₄As]⁺ gefunden^[14].

Eingegangen am 19. Oktober 1993 [Z6433]

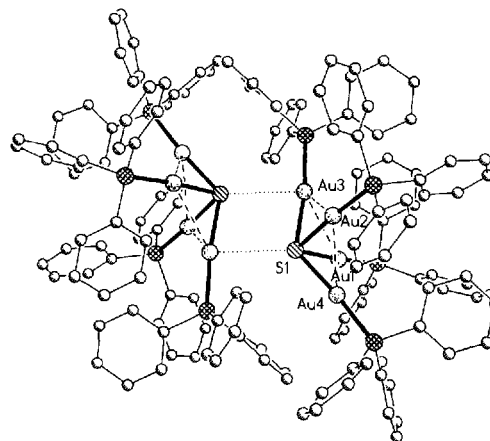


Abb. 2. Die Kationen von **1** bilden Paare, die durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die CF₃SO₃⁻-Ionen und die CH₂Cl₂-Moleküle sind nicht abgebildet.

[*] Prof. Dr. A. Laguna, F. Canales, Dr. M. C. Gimeno
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza – C. S. I. C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)
Telefax: Int. + 76/567920

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB 91-0122) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull. Gold Pat. Dig.* **1990**, 23, 11–21.
 [2] H. Schmidbaur, *Interdisc. Sci. Rev.* **1992**, 17, 213–220.
 [3] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
 [4] a) Übersicht: H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 691–598, zit. Lit.;
 b) E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 69–70.
 [5] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 343–349.
 [6] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2777–2779.
 [7] H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1575–1579.
 [8] C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 944–949.
 [9] R. D. Adams, D. F. Foust, *Organometallics* **1983**, 2, 323–327.
 [10] R. D. Adams, I. T. Horváth, B. E. Segmüller, L. W. Yang, *Organometallics* **1983**, 2, 1301–1308.
 [11] R. D. Adams, *Polyhedron* **1985**, 4, 2003–2005.
 [12] Verbindung **1** wurde zufriedenstellend charakterisiert (C,H,S-Analyse, IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in CDCl_3).
 [13] Kristalldaten: $\mathbf{1} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_3$, $P2_1/n$, $a = 16.439(5)$, $b = 23.161(7)$, $c = 20.311(6)$ Å, $\beta = 91.34(3)^\circ$, $V = 7731(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 7.9$ mm $^{-1}$, $T = -100^\circ\text{C}$. Ein farbloses Plättchen mit den Maßen $0.6 \times 0.2 \times 0.1$ mm wurde in inertem Öl (RS 3000, Riedel de-Haën) auf einem Siemens-R3-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung vermessen. 11768 Reflexe wurden mit $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ gesammelt, davon nach Absorptionskorrektur 11327 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.040$) und 11265 für alle Rechenoperationen verwendet (SHELXL-93-Programm). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. $wR(F^2) = 0.185$, $R(F) = 0.052$ für 918 Parameter und 830 Restriktionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400453 angefordert werden.
 [14] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141–143.

Zur Reaktivität von Phosphacymantrenen gegenüber Palladium(II)- und Palladium(0)-Verbindungen: Synthese, Struktur und Chemie von Pd_2Mn_2 - und Pd_3Mn_4 -Komplexen**

Lionel Brunet, François Mercier, Louis Ricard und François Mathey*

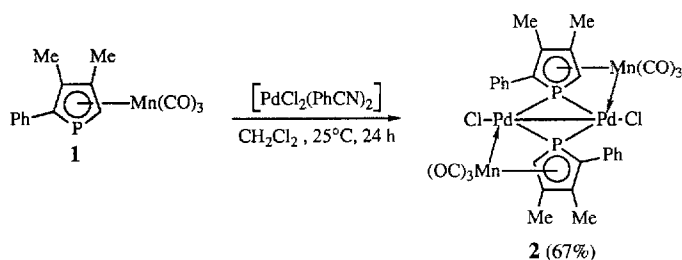
Die nichtbindenden e_{2g} -Elektronen am Eisenatom des Ferrocens sollten dative Bindungen zwischen diesem Eisenatom und elektronenarmen Übergangsmetallzentren ermöglichen. In der Tat wurden solche Verbindungen mit Gold(II)^[1], Quecksilber(II)^[2], Palladium(II)^[3–5] und Platin(II)^[4] bereits beschrieben. Um sowohl die Dissoziation solcher Komplexe als auch Redoxprozesse, die Ferroceniumsalze liefern, zu vermeiden, wurden Cyclopentadienylliganden mit chelatisierenden Substituenten verwendet, die das elektronenaufnehmende Metallzentrum nahe dem Eisenzentrum fixierten. Vor einigen Jahren konnten Roberts, Silver und Wells^[6] zeigen, daß 1,1'-Diphosphaferrocene auch mit Kupfer(I) und Silber(I) derartige Komplexe bilden, doch wurden diese Verbindungen nicht strukturell charakterisiert. Dieses Ergebnis spiegelt die Ähnlichkeit der elektronischen Strukturen von Ferrocen und Diphosphaferrocen^[7] und die schlechtere Oxidierbarkeit von Diphosphaferrocen^[8] wider.

[*] Prof. Dr. F. Mathey, L. Brunet, Dr. F. Mercier, Dr. L. Ricard
 Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“
 URA 1499 CNRS DCPH, Ecole Polytechnique
 F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
 Telefax: Int. + 1/69 33 30 10

[**] Diese Arbeit wurde von Air Liquide durch ein Stipendium für L. B. gefördert.

Theoretisch ist auch bei Phosphacymantrenen die Einbeziehung des Metallzentrums (Mangan) in die Koordinationschemie möglich, da deren HOMOs überwiegend 3d(Mn)-Charakter haben^[9]. Dabei sollte entweder eine Zwei-Elektronen-Abgabe durch Mangan oder eine Insertion in die P-Mn-Bindung zu beobachten sein. Diese beiden Wege wurden tatsächlich für Palladium als Elektronenmangelzentrum gefunden.

Für Palladium(II) wurden die besten Ergebnisse mit 3,4-Dimethyl-2-phenylphosphacymantren **1**^[10] erhalten. Die Reaktion von **1** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Zunächst verschwindet das Signal von **1** bei $\delta = -35$ und zwei neue erscheinen bei $\delta = 12.9$ und 24.6 . Sie stammen wahrscheinlich von zwei klassischen isomeren oder diastereomeren $[\text{Pd}(\mathbf{1})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen. Nach einiger Zeit sind diese Signale verschwunden und ein neuer Komplex **2** entstanden mit $\delta(^{31}\text{P}) = 116.5$.



Die Röntgenstrukturanalyse von **2** ergab das Vorliegen einer Mn-Pd-Pd-Mn-Kette und ein vollständig planares $\text{Mn}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ -Gerüst (Abb. 1). Mit 2.8373(3) Å ist der Pd-Pd'-Abstand kürzer als die Pd-Pd-Bindungen einiger Pd_3 -Cluster mit Phosphido-Brücken^[12]. Gleichmaßen fällt der Pd-Mn-Abstand mit 2.7812(6) Å in den Bereich echter Pd-Mn-Bindungen^[13]. Die Pd-P-Bindungslängen bewegen sich im normalen Rahmen^[12], sind allerdings mit 2.286(1) und 2.2268(9) Å deutlich unterschiedlich. Am interessantesten ist der P-Mn-Abstand, der mit 2.3712(9) Å klar darauf hinweist, daß noch immer eine Bindung zwischen Phosphor und Mangan vorliegt. Für 2,5-Diphenylphosphacymantren **4** haben wir einen P-Mn-Abstand von 2.392(1) Å ermittelt^[14], und für $[\text{W}(\mathbf{4})(\text{CO})_5]$ wurden 2.376(3) Å bestimmt^[15]. Da Mangan noch immer η^5 an den Phospholylring gebunden ist und sowohl IR- als auch Röntgenstrukturanalyse Carbonylverbrückung ausschließen, entspricht die Pd-Mn-Bindung notwendigerweise einer Zwei-Elektronen-Abgabe von Mangan an Palladium. Die Carbonylliganden sind ein empfindlicher Detektor für diesen Elektronentransfer weg vom Mangan. Die CO-Streckschwingungsfrequenzen (Tabelle 1) nehmen von 2017.2 und 1937.7 in **1** auf 2018.2 bzw. 1964.8 cm^{-1} in **2** zu. $\delta(^{13}\text{C})\text{O}$ verschiebt sich von 224 in **1** auf 220 in **2**. Die Mn-CO-Abstände betragen in **4** 1.791–1.794(4), in **2** dagegen 1.804–1.825(4) Å, die entsprechenden CO-Bindungslängen sind 1.149–1.155(5) bzw. 1.132–1.149(5) Å. Alle diese Daten lassen vermuten, daß die Carbonylliganden in **2** deutlich weniger polarisiert sind als in **1**, was auf eine geringere Elektronendichte am Mangan hinweist. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, teilt das Phosphoratom in **2** seine zwei nichtbindenden Elektronen mit den zwei Palladiumatomen. Diese Art Bindung ist für einige zweifach koordinierte Phosphorzentren belegt^[16]. Schließlich weisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von ungereinigtem **2** (Tabelle 1) auf die Anwesenheit eines zweiten Isomers hin, in dem die beiden Phenylgruppen vermutlich auf derselben Seite der $\text{Mn}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ -Ebene sind.

Bei einer analogen Umsetzung mit PdI_2 wurde Komplex **3** erhalten, der nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) als