

Die Oxidation von Goldpulver durch Me₃EI₂ (E = P, As) unter einfachen Bedingungen: Synthesen und Strukturen von [AuI₃(PMe₃)₂], [AuI₃(AsMe₃)] und [(Me₃PO)₂H][AuI₂]**

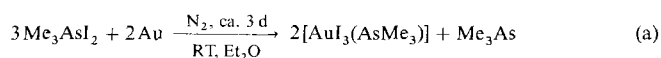
Stephen M. Godfrey*, Nicholas Ho, Charles A. McAuliffe* und Robin G. Pritchard

Gold wurde seit jeher als das edelste aller Metalle betrachtet, da es in der Natur in elementarer Form vorkommt und nur schwer Oxide bildet. Nur ein Goldoxid – Au₂O₃ – ist bekannt, das nicht einmal stabil ist und bei mäßig hohen Temperaturen (ca. 160 °C) zu metallischem Gold zerfällt^[1]. Um Goldkomplexe erhalten zu können, muß das Metall aufgeschlossen werden. Dies geschieht normalerweise unter drastischen Bedingungen, wie durch Behandeln mit Königswasser und/oder mit Cyaniden. Die Entwicklung eines neuen Reaktionsweges zur Herstellung von Goldkomplexen, der mit elementarem Gold beginnt und unter milden Bedingungen in einem einfachen Lösungsmittel abläuft, ist offensichtlich sehr wünschenswert.

Wir beschäftigen uns mit der Entwicklung bestimmter Verbindungen des Typs R₃EX₂ (E = P, As, Sb; X₂ = Br₂, I₂, IBr), die als starke Oxidationsmittel für elementare Metalle und nullwertige Metallkomplexe genutzt werden können. Diese Verbindungen können Nickel- und Cobaltpulver in einem Schritt zur Oxidationsstufe III oxidieren^[2–4]. Die entstehenden Metallkomplexe weisen häufig ungewöhnliche Stöchiometrien auf, z.B. [CoI₈(PnBu₃)₃]^[3], und einige, wie [CoI₃(SbPh₃)₂]^[5], sollten nach der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen gar nicht existieren. Außerdem sind neuartige kationische Spezies, wie das lineare [Ph₃As-I-I-AsPh₃]⁺^[6], und neue Isomere bekannter Verbindungen, wie das trigonal-bipyramidale [MnI₂(PPhMe₂)]^[2], nach diesem neuen Syntheseweg erhältlich.

Die Chemie von Goldkomplexen mit tertiären Phosphanliganden wurde ausgiebig untersucht^[7–13]. Zwei Komplexentypen herrschen vor: die linearen Gold(I)-Komplexe [R₃PAuX]^[9–13] und die quadratisch-planaren Gold(III)-Komplexe [R₃PAuX₃]^[14–20], von denen letztere fast ausschließlich durch die Oxidation von [R₃PAuX] (X = Halogen), mit X₂ erhalten werden. Die Verwendung bestimmter Chelatliganden kann aus sterischen Gründen zu einer verzerrt trigonal-bipyridalen oder häufiger zu einer quadratisch-pyramidalen Geometrie führen^[21–25]. Es gibt aber bisher keine unverzerrten trigonal-bipyridalen Gold(III)-Komplexe, und alle bekannten sind quadratisch-planar, solange keine Liganden, die spezielle sterische Erfordernisse aufweisen, genutzt werden.

Wegen der erwiesenen Oxidationskraft unserer R₃EX₂-Verbindungen und deren Vielseitigkeit wollten wir herausfinden, ob eine dieser Substanzen Gold oxidieren und neuartige Komplexe erhalten werden könnten. Daher setzten wir Trimethylarsdiodid mit Goldpulver gemäß Gleichung (a) um.



Der Gold(III)-Komplex wurde in quantitativer Ausbeute erhalten, das andere Reaktionsprodukt, Me₃As, wurde ¹H-

NMR-spektroskopisch identifiziert. Umkristallisieren des dunkelgrünen Pulvers aus Diethylether bei ca. 0 °C ergab schwarze Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. Die Struktur von [AuI₃(AsMe₃)]^[26] ist in Abbildung 1 gezeigt. Das

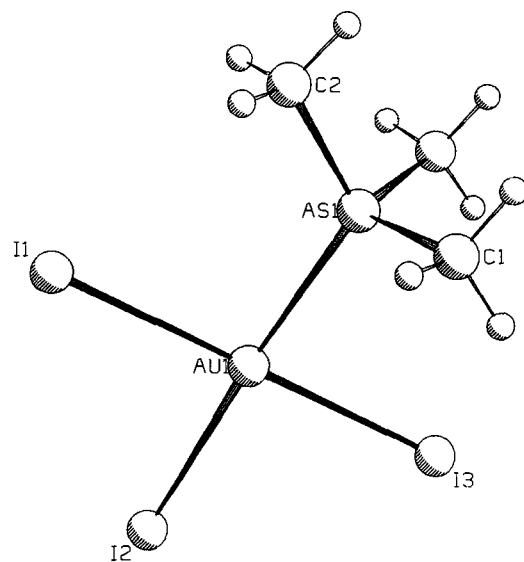
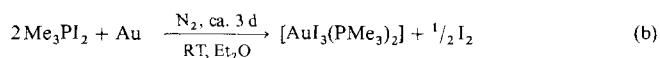


Abb. 1. Struktur von [AuI₃(AsMe₃)] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] beider unabhängiger Moleküle (gezeigt ist nur eines). Au1-I1 2.594(7), Au1-I2 2.619(6), Au1-I3 2.651(7), Au2-I4 2.622(7), Au2-I5 2.621(7), Au2-I6 2.635(7), Au1-As1 2.41(1), Au2-As2 2.41(1); I1-Au1-I2 179.9(3), I1-A1-I3 90.0(2), I1-Au1-As1 86.4(3), I3-Au1-As1 176.3(3), I4-Au2-I5 179.8(2), I4-Au2-I6 90.7(2), I4-Au2-As2 92.7(3), I6-Au2-As2 176.6(3).

Goldzentrum ist quadratisch-planar umgeben, was für ein d⁸-Metallzentrum erwartet wird. Die asymmetrische Einheit enthält zwei nichtäquivalente Moleküle. Darüber hinaus veranschaulicht die Struktur den *trans*-Effekt: die Iodidliganden, die *trans* zu den Trimethylarsanliganden stehen, sind deutlich weiter vom Goldzentrum entfernt (2.651(7) und 2.635(7) Å) als die anderen Iodidliganden (2.594(7), 2.619(6), 2.622(7) und 2.621(7) Å).

Obwohl dieses Phänomen bei einem der Moleküle in der asymmetrischen Einheit ausgeprägter ist als beim anderen, sind die Au-As-Bindungen bei beiden Molekülen mit 2.41(1) und 2.42(1) Å nahezu gleich lang. Diese Bindungslängen ähneln stark jenen, die der einzige andere kristallographisch bestimmte Goldkomplex, der eine Au-As-Bindung hat, [AuI₂(diars)₂] (diars = *ortho*-Phenylbis(dimethylarsan)), aufweist (2.43(3) und 2.46(1) Å). Das UV/Vis-Spektrum von in Diethylether gelöstem [AuI₃(AsMe₃)] weist zwei Absorptionsmaxima bei 355 und 621 nm auf, ein Profil, das anderen kürzlich untersuchten quadratisch-planaren Gold(III)-Komplexen, die tertiäre Phosphan- oder Amin-Donorliganden enthalten, ähnlich ist^[17].

In einer zweiten Reaktion wurde Me₃PI₂ mit Goldpulver gemäß Gleichung (b) umgesetzt.



Der Gold(III)-Komplex wurde in quantitativer Ausbeute erhalten, und die entstandene Iodmenge wurde spektrophotome-

[*] Prof. Dr. C. A. McAuliffe, Dr. S. M. Godfrey, N. Ho, Dr. R. G. Pritchard
Department of Chemistry
University of Manchester Institute of Science and Technology
Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +161/228-1250

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und von Johnson Matthey Plc. unterstützt.

trisch bestimmt. Umkristallisieren des dunkelblauen Pulvers bei ca. 0 °C ergab dunkelblau/schwarze Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden. Die Struktur von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ ^[27] im Kristall ist in Abbildung 2 dargestellt. Es

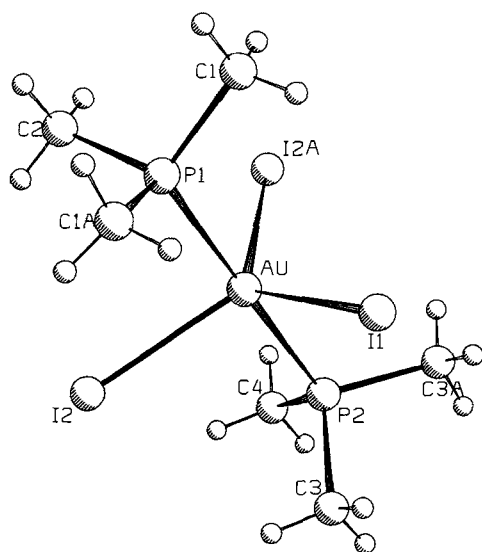


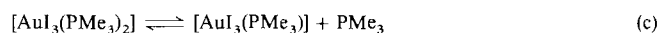
Abb. 2. Struktur von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-I1 1.709(3), Au-I2 2.761(2), Au-P1 2.333(9), Au-P2 2.347(8); I1-Au-I2 122.49(4), I1-Au-P1 89.68(2), I1-Au-P2 89.0(2), I2-Au-I2 115.01(9), I2-Au-P1 90.4(1), I2-Au-P2 90.3(1), P1-Au-P2 178.7(3).

ist bemerkenswert, daß der Komplex trigonal-bipyramidal ist, obwohl das Gold(III)-Zentrum eine d^8 -Konfiguration aufweist und eine quadratisch-planare oder quadratisch-pyramidale Geometrie erwartet worden wäre. Diese Struktur ist deshalb überraschend, da keine sterischen Ansprüche der Liganden an das Gold(III)-Zentrum gestellt werden, d.h. der Komplex kann die Geometrie annehmen, in der er am stabilsten ist. $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ ist der erste trigonal-bipyramidale Gold(III)-Komplex, der keine Liganden enthält, die irgendwelche sterischen Ansprüche an das Metallzentrum stellen. Es ist außerdem der erste Gold(III)-Komplex, der keine zweizähligen Liganden mit zwei tertiären Phosphanyl-Gruppen pro Au^{III} -Zentralatom enthält; die Tatsache, daß viele tertiäre Phosphane mit Goldhalogeniden umgesetzt wurden und bislang kein Komplex dieser Geometrie gefunden wurde, deutet darauf hin, daß unsere neuartige Reaktion von Me_3PI_2 mit Goldpulver eine mechanistisch neue Route zu Goldkomplexen bietet. Dies eröffnet die Möglichkeit, Komplexe zu synthetisieren, die durch die konventionelle Reaktion von Goldhalogeniden mit tertiären Phosphanen nicht erhalten werden konnten.

Die beschriebenen Umsetzungen deuten nicht nur darauf hin, daß Gold von den Me_3EI_2 -Verbindungen ($\text{E} = \text{As}, \text{P}$) aktiviert und oxidiert werden kann, sondern zeigt auch die recht ausgeprägten Unterschiede der Produkte, die durch die kleinen Veränderungen unserer Verbindungen erhalten werden können: Me_3AsI_2 liefert quadratisch-planares $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$, während Me_3PI_2 trigonal-bipyramidales $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ ergibt; d.h. es zeigen sich sowohl Stöchiometrie- als auch Geometrieunterschiede.

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ in Diethylether enthält zwei Maxima bei 379 und 572 nm und ist im Profil dem von $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$ ähnlich. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von

$[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ weist zwei Signale bei $\delta = -69.5$ und 30.1 von fast gleicher Intensität auf, wobei das erste den für Trimethylphosphan erwarteten Wert hat. In Lösung scheint folglich ein Gleichgewicht zwischen einem vierfach und fünffach koordiniertem Gold(III)-Zentrum zu bestehen [Gl. (c)].



Die Zugabe einer kleinen Menge Wasser zu der Diethyletherlösung von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ ließ die tiefblaue Lösung fast farblos werden. Nach ca. 7 d formten sich kleine farblose Kristalle. Eine Probe dieser Kristalle wurde entnommen und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Elementaranalysen zufolge sollte die Verbindung die Formel $[\text{AuI}_2(\text{OPMe}_3)_2]$ aufweisen, was auf eine Gold(II)-Spezies schließen lassen würde. Der Röntgenstrukturanalyse nach handelt es sich aber um die ionische Gold(I)-Spezies $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}][\text{AuI}_2]$ ^[28] (Abb. 3). Die Reaktion verläuft gemäß Gleichung (d). Wir nehmen an, daß das andere Reak-

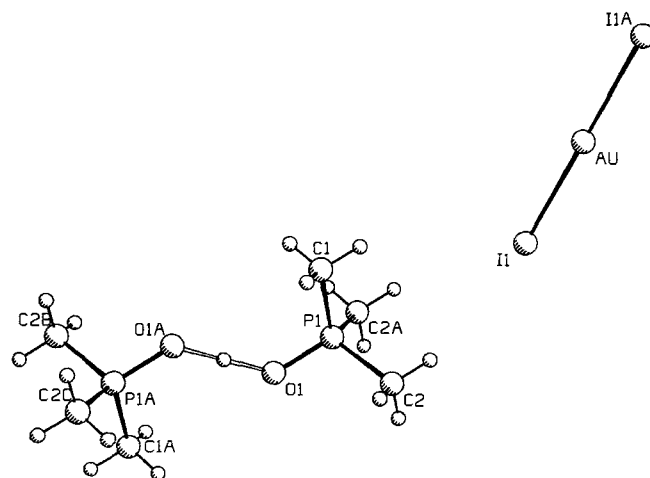


Abb. 3. Struktur von $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}][\text{AuI}_2]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-I 2.616(2), P-O 1.49(2); I-Au-I 180.0(0), O-P-C(1) 111(1), O-P-C(2) 110.3(7).

tionsprodukt HI ist. Obwohl es nicht experimentell bestätigt wurde, konnte Gasentwicklung beobachtet werden, wenn Wasser zu der Diethyletherlösung von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ gegeben wurde. Es ist offensichtlich, daß die Zugabe von Wasser die Reduktion des Gold(III)-Zentrums einleitet, was von der Oxidation der PMe_3 -Liganden zu OPMe_3 begleitet wird. Da die Wechselwirkung eines neutralen Sauerstoff-Donorliganden mit einem Gold-Zentralatom bekanntlich schwach ist, wird der OPMe_3 -Ligand abgespalten. Er wird protoniert, und das resultierende Kation, $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}]^+$, stabilisiert das Anion $[\text{AuI}_2]^-$.

Experimentelles

Wenn nicht anders angegeben, wurden streng wasserfreie und luftfreie Bedingungen (Argon) während der Reaktionen eingehalten. $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$ und $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ wurden durch die Reaktion von grobkörnigem Gold-Pulver (Korngröße 20–100 μ) und der geeigneten Me_3EI_2 -Verbindung ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) hergestellt. Die Synthesen der Me_3EI_2 -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) wurden anderswo beschrieben [29].

Alle Reaktionen wurden in trockenem Diethylether bei Reaktionszeiten von ungefähr 5 d bei Raumtemperatur oder 3 d unter Rückfluß bei 60 °C in verschlossenen Gefäßen durchgeführt. Die Reaktion von Me_3AsI_2 mit Gold führte zu einer dunkelgrünen Substanz, die aus Diethylether umkristallisiert wurde und analysenreines $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$ ergab. Die dunkelgrün-schwarzen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von $>150^\circ\text{C}$ und lieferten eine korrekte Elementaranalyse (C, H, I). Das UV/Vis-Spektrum (2.71×10^{-4} M in Diethylether) enthielt Banden bei $\lambda = 355$ und 621 nm. Die intensive Farbe des Komplexes und der hohe Extinktionskoeffizient, $\epsilon_{\text{max}} = 9910 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, sind auf Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen.

Die Reaktion von Me_3PI_2 mit Gold führte zu einem dunkelblauen Pulver, das aus Diethylether umkristallisiert wurde und analysenreines $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ ergab. Die dunkelblau-schwarzen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von $>125^\circ\text{C}$ und lieferten eine korrekte Elementaranalyse (C, H, I, P). Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ in Diethylether enthielt zwei Maxima von fast gleicher Intensität, eines bei $\delta = -69.5$ und das andere bei 30.1. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt, daß das erste Maximum dem freien Trimethylphosphan zugeordnet werden kann, was darauf hindeutet, daß die Verbindung in Lösung zu $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)]$ und PMe_3 dissoziiert. Der zweite Peak kann deshalb dem an das Gold(III)-Zentrum koordinierten Trimethylphosphan zugeordnet werden. Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ (3.05×10^{-4} M in Diethylether) enthielt Banden bei $\lambda = 379$ und 572 nm, deren Profil denen des Spektrums von $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$ und anderen quadratisch-planaren Gold(III)-Komplexen ähnelt, was wiederum darauf hindeutet, daß in Diethyletherlösung eines der koordinierten Trimethylphosphane dissoziiert. Die intensive Farbe des Komplexes und der hohe Extinktionskoeffizient, $\epsilon_{\text{max}} = 10100 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, ist auf Ligand-Metall-Charge-Transfer Übergänge zurückzuführen.

Die Synthese von $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}][\text{AuI}_2]$ wurde durch die Zugabe einer kleinen Menge Wasser zu der Lösung von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$ erreicht, was zu einer Entfärbung der Lösung führte und nach ca. 7 d bei 0°C farblose Kristalle von $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}][\text{AuI}_2]$ ergab. Der Schmelzpunkt wurde zu 185°C bestimmt und die Elementaranalyse (C, H, I) ergab die korrekte Zusammensetzung.

Eingegangen am 23. Februar 1996 [Z 8851]

Stichworte: Arsenverbindungen • Goldverbindungen • Phosphorverbindungen

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988.
- [2] S. M. Godfrey, D. G. Kelly, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1447.
- [3] S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 32, 919.
- [4] N. Brickleband, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2421.
- [5] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 45.
- [6] S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1190.
- [7] P. L. Kuch, R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, 429.
- [8] A. Laguna, M. Laguna, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 743.
- [9] A. D. Westland, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 4135.
- [10] N. W. Alcock, P. Moore, P. A. Lampe, K. F. Mok, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 207.
- [11] P. A. Bates, J. M. Water, *Inorg. Chem. Acta* **1985**, 98, 125.
- [12] D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 907.
- [13] G. A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Englehardt, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1089.
- [14] M. F. Perutz, O. Weisz, *J. Chem. Soc.* **1946**, 438.
- [15] W. R. Mason, H. B. Grey, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 55.
- [16] G. Bandoli, D. A. Clemente, G. Marangoni, L. Cattalini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 886.
- [17] H. Brown, G. C. McKinlay, W. E. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 32, 117.
- [18] R. Uson, A. Laguna, H. Laguna, E. Fernandez, M. D. Villacampa, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1669.
- [19] D. S. Eggleston, D. F. Chodosh, D. T. Hill, D. R. Girard, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1984**, 40, 1357.
- [20] R. J. Staples, T. Grant, J. P. Fackler, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1994**, 50, 39.
- [21] C. M. Harris, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1957**, 63.
- [22] C. M. Harris, T. N. Lockyer, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3083.
- [23] L. F. Warren, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3126.
- [24] W. T. Robinson, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 726.

- [25] J. Vicente, M. C. Chicote, M. D. Bermudez, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2361.
- [26] Strukturanalyse von $[\text{AuI}_3(\text{AsMe}_3)]$: monoklin $2_1/m$ (Nr. 11), $a = 10.089(4)$, $b = 7.576(3)$, $c = 15.016(6)$ Å, $\beta = 90.65(3)^\circ$, $V = 1148(1)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.068$, $R_w = 0.050$ für 76 Parameter und 759 beobachtete Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$) erhalten bei 296 K, MoK_α , $\mu = 235.64 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 47.1^\circ$, $F(000) = 1192$, Siemens-R3VS-Diffraktometer, Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 1.19/0.82). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden zu vorausberechneten Positionen unter Verwendung festgesetzter isotroper Temperaturfaktoren fixiert.
- [27] Strukturanalyse von $[\text{AuI}_3(\text{PMe}_3)_2]$: orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62), $a = 10.488(4)$, $b = 11.122(6)$, $c = 14.279(3)$ Å, $V = 1666(2)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.047$, $R_w = 0.052$ für 65 Parameter und 817 beobachtete Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$) erhalten bei 296 K, MoK_α , $\mu = 144.68 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 49.9^\circ$, $F(000) = 1288$, Rigaku-R6S-Diffraktometer, Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 1.00–0.13). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an vorausberechneten Positionen unter Verwendung festgesetzter isotroper Temperaturfaktoren fixiert.
- [28] Strukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{PO})_2\text{H}][\text{AuI}_2]$: monoklin, $I2/m$ (No. 12), $a = 16.623(3)$, $b = 8.173(3)$, $c = 6.228(2)$ Å, $\beta = 89.81(3)^\circ$, $V = 846.0(7)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.037$, $R_w = 0.043$ für 38 Parameter und 412 beobachtete Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$) erhalten bei 296 K, MoK_α , $\mu = 124.48 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$, $F(000) = 572$, Rigaku-R6S-Diffraktometer, Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 0.75/–0.66). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an vorausberechneten Positionen unter Verwendung freigesetzter isotroper Temperaturfaktoren fixiert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-108“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: tech@chemcrs.cam.ac.uk).
- [29] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3873.

Struktur von silylsubstituierten Allenyl/Propargyllithiumreagenten in Lösung**

Hans J. Reich* und Jonathan E. Holladay

Theoretische Untersuchungen von $\text{C}_3\text{H}_3\text{Li}$, Allenyl/Propargyllithium, sagten weitgehend eine Allenylstruktur voraus^[1, 2]. Experimentell wurde die Struktur röntgenographisch^[2, 3], IR-^[1a, 4, 5] und ^{13}C -NMR-spektroskopisch^[6a, b, 1a, 7] untersucht, wobei sowohl die chemischen Verschiebungen des zentralen Kohlenstoffatoms $\text{C}_\text{C}(\delta_\text{C} = 165\text{--}180$ für Allenyl, 90–100 für Propargyl) als auch die des Propargylkohlenstoffatoms C_P sehr empfindliche Strukturindikatoren sind. Die meisten untersuchten Substanzen haben eine Allenylstruktur, auch Verbindungen mit Alkylgruppen an C_A wie **1** und **2** (Schema 1)^[6a, b], die eine Destabilisierung des Allenylisomers vermuten lassen könnten. Man kennt einige wohldefinierte Propargyllithiumreagenten, bei denen C_P entweder Teil eines gespannten Rings ist – wie in **3**^[5, 6b] – oder eine oder zwei Carbanionen stabilisierende Gruppen wie PhS in **4**^[6b], PhSe^[6b], Ph^[2, 7] oder eine stark

[*] Prof. Dr. H. J. Reich, Dr. J. E. Holladay
Department of Chemistry, University of Wisconsin
1101 University Avenue, Madison, WI 53711 (USA)
Telefax: Int. + 608/2744534
E-mail: reich@chem.wisc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.