

145.3 (Py-C4), 138.5 (Pz-C5), 125.2 (Py-C5), 123.7 (Py-C3), 107.5 (Pz-C4), 60.1 (Py- α CH₂), 50.7 (Pz-CH₂N), 47.7 (Pz- α CH₂), 10.8 (Pz-CH₃); Positiv-Ionen-ESI-MS: *m/z*: 645 [M⁺ + H, ber.: 644.82], 667 [M + Na⁺], 683 [M + K⁺], 323 [M + 2H]²⁺; IR (KBr, cm⁻¹) $\bar{\nu}$ = 1588(s), 1568(s) (beide C=N (Py), 1545 (vs) (C=N (Pz)), 1474 (s), 1437 (s), 1398 (s), 1320 (s), 792 (s), 763(s). Das Produkt enthält 0.5 Äquiv. H₂O (¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7). C,H,N-Analyse (%): ber. für C₃₆H₄₄N₁₂·0.5H₂O: C 66.13, H 6.94, N 25.71; gef.: C 66.09, H 6.84, N 25.57.

1: 0.68 mL einer 51.5 mM Lösung von [Cu²⁺(CH₃CN)₄](ClO₄) (34.1 μ mol) wurden zu einer Lösung von MEPY22PZ (11.0 mg, 17.06 μ mol) in 15 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben. Die hellgelbe Lösung wurde 15 min gerührt. ¹H-NMR (300 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 8.51 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, Py-H6), 7.93 (dd, *J* = 7.5 Hz, 2H, Py-H4), 7.42 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Py-H3), 7.48 (m, 2H, Py-H5), 5.94 (s, 4H, Pz-H4), 4.45 (s, 8H, Pz- α CH₂), 3.86 (s, 4H, Py-CH₂), 3.63 (s, 8H, Pz-CH₂N), 2.18 (s, 12H, Pz-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): 159.7 (Py-C2), 150.5 (Py-C6), 150.2 (Pz-C3), 146.5 (Py-C4), 138.8 (Pz-C5), 124.6 (Py-C5), 125.2 (Py-C3), 106.2 (Pz-C4), 61.4 (br., Py- α CH₂), 54.3 (Pz-CH₂N), 48.9 (Pz- α CH₂), 11.3 (Pz-CH₃). Zur Bildung von **2** wurde wasserfreier Sauerstoff bei Raumtemperatur 30 s durch eine wasserfreie Lösung von **1** geleitet.

ESI-Massenspektren von **2** bei Raumtemperatur wurden nach einem beschriebenen Verfahrens [18] auf einem PE-Sciex-API-III-Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer (Sciex, Thornhill, ON, Kanada) aufgenommen. Proben einer Lösung von **2** in Methanol (1 mM) wurden bei -40°C mit einer Spritzeninfusionspumpe (Modell 22 von Harvard Apparatus (South Natick, MA, USA)) durch eine Kieselgel-Kapillare mit 76 μm Innendurchmesser bei einer Fließgeschwindigkeit von 15 mL min⁻¹ eingespritzt. Die Massenspektren wurden bei einer Schrittweite von 0.2 Da und einer Verweilzeit von 5–10 ms pro Schritt aufgenommen. Ohne Kühlung der Spritzen waren die Peaks der Peroxo-Verbindung **2** so lange sichtbar, wie die purpurfarbene Färbung anhielt.

Eingegangen am 23. Oktober 1996 [Z 9691]

Stichworte: Kupfer · N-Liganden · O-O-Aktivierung · Peroxo-komplexe · Zweikernkomplexe

- [1] Übersichtsartikel: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567–856 (Themenheft „Metal-Dioxygen Complexes“).
- [2] a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *107*, 47–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60; b) E. I. Solomon, M. D. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575–1581.
- [3] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277–1291; b) P. P. Paul, Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *ibid.* **1991**, *113*, 5322–5332; c) W. E. Lynch, D. M. Kurtz, Jr., S. Wang, R. A. Scott, *ibid.* **1994**, *116*, 11030–11038; d) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400.
- [4] J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2040–2042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1969–1971.
- [5] a) A. E. Martin, J. E. Bulkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1434–1436; b) D. A. Rockcliffe; A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3143–3152; c) D. A. Rockcliffe, A. E. Martell, J. H. Reibenspies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 167–175.
- [6] MEPY22PZ nach der IUPAC-Nomenklatur für Phane benannt: [9,22-Di(pyridin-2-ylmethyl)-5,13,18,26-tetramethyl-1,4,9,14,17,22,27,28,29,30-decaaza]-pentacyclo[22.2.1.1⁴.7¹¹.14¹⁷.20]triacontan-5,7(28),11(29),12,18,20(30), 24(27),25-octaein.
- [7] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735.
- [8] J. E. Bol, B. Maase, G. Gonesh, W. L. Driessens, K. Goubitz, J. Reedijk, *Heterocycles*, eingereicht.
- [9] Ein zwei Kerne koordinierender Ligand mit zwei tripodalen N₄-Einheiten, die nur über eine Ethylenbrücke verbunden sind, begünstigt ebenfalls die Bildung intramolekularer Dikupfer(II)-Addukte: D. H. Lee, N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyeklár, K. D. Karlin, S. Kaderli, B. Jung, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12498–12513.
- [10] a) E. Bernarducci, W. F. Schwindinger, J. L. Hughey, K. Krogh-Jespersen, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1686–1691; b) F. Mani, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 325–359.
- [11] a) G. De Martino Norante, M. Di Vaira, F. Mani, S. Mazzi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2822–2829; b) W. L. Driessens, F. Paap, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 317–320.
- [12] Durch UV/Vis-Titration von MEPY22PZ mit Cu²⁺(ClO₄)₂ in MeOH wurde bestätigt, daß der makrocyclische Ligand zwei Cu²⁺-Ionen bindet (λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 350 (2580), 700 nm (135)). Die starke Absorption bei 350 nm deutet auf verbrückende Hydroxidionen hin. L. Casella, O. Carugo, M. Gullotti, S. Garofani, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2056–2067.
- [13] Die hohe Symmetrie des [Cu²⁺(MEPY22PZ)]²⁺-Ions (NMR-Spektren erster Ordnung bei 600 MHz) schließt eine weitere spektroskopische Konformationsanalyse aus.

- [14] λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 440 (4000), 525 (11500), 590 nm (Schulter, 7600); R. R. Jacobson, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692.
- [15] An der Luft zersetzt sich das purpurfarbene Pulver langsam (1–2 h) zu einem hellgrünen.
- [16] Eine Gauß-Analyse des UV/Vis-Spektrums von [{Cu(tmpa)}₂(O₂)](PF₆)₂ ergab: λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 435 (1700), 524 (11300), 615 nm (5800); M. J. Baldwin, P. K. Ross, J. E. Pate, Z. Tyeklár, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8671–8679.
- [17] Kraftfeldrechnungen mit dem Programm MOMEC zum Kation von **2** wurden unter Verwendung optimierter Cu^{II}-Pyrazol-Kraftfeldparameter durchgeführt. Für das Peroxid-Anion wurden die Strukturdaten von [{Cu(tmpa)}₂(O₂)]²⁻ verwendet. In der minimierten Struktur nehmen die Azol-Liganden in MEPY22PZ eine trigonal-bipyramidale Anordnung um die Cu^{II}-Ionen ein, bei der das Peroxid-Anion die axialen Positionen besetzt; die Cu-O₂-Cu-Einheit bleibt weitgehend unbeeinflußt (Cu-Cu 4.39, O-O 1.42 Å). C. Buning, M. Ströhle, J. E. Bol, J. Reedijk, P. Comba, *Helv. Chim. Acta*, eingereicht.
- [18] J. Kim, Y. Dong, E. Larka, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2369–2372.
- [19] Anmerkung bei der Korrektur (24. März 1997): Kürzlich wurde ein zwei Kerne koordinierender offenkettiger Ligand beschrieben, der die Stabilität eines Cu₂O₂-Komplexes in aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur erhöht: K. D. Karlin, D.-H. Lee, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Chem. Commun.* **1997**, 475–476.

Kleine Goldcluster mit Carboran-Liganden – Synthese und Struktur der neuartigen Verbindung [Au₄{(PPh₂)₂C₂B₉H₁₀}₂(AsPh₃)₂]^{**}

Olga Crespo, M. Concepción Gimeno, Peter G. Jones, Antonio Laguna,* M. Dolores Villacampa

Die Chemie der Homo- und Hetero-Mehrkerne-Goldcluster ist nach wie vor von großem Interesse, und viele Beispiele mit unterschiedlicher Nuclearität sind bekannt.^[1–5] Kleinere Cluster sind allerdings bisher selten vertreten. Die einzigen bekannten Tetraeder-Cluster sind [Au₄I₂(PPh₃)₄]^[6] und [Au₄(SnCl₃)₂(PPh₃)₄]^[7] in denen die beiden Iod- bzw. SnCl₃-Gruppen zwei gegenüberliegende Kanten eines Gold-Tetraeders verbrücken, und die kürzlich vorgestellten Cluster^[8, 9] [Au₄L₄](BF₄)₂ (L = PtBu₃, P(mesityl)₃), die nahezu eine tetraedrische Symmetrie aufweisen. Alle diese Cluster waren Nebenprodukte (Ausbeuten 5–15 %) – abgesehen von [Au₄{P(mesityl)₃}₄](BF₄)₂, das in hoher Ausbeute erhalten wurde. Das Interesse gilt nicht nur neuen Komplexen, sondern auch dem Verständnis der Komplexbildung, da so bequeme und reproduzierbare Synthesen der gewünschten Produkte entwickelt werden können. Wir berichten hier über die Synthese des tetrานuclearen Goldclusters [Au₄{(PPh₂)₂C₂B₉H₁₀}₂(AsPh₃)₂], der über eine neuartige, unerwartete Reaktion in hoher Ausbeute zugänglich ist. Dieser Komplex ist das erste Beispiel eines durch Arsenliganden stabilisierten Goldclusters.

Gegenwärtig untersuchen wir Reaktionen, bei denen der Carboran-Käfig des Diphosphans [1,2-(PPh₂)₂·1,2-C₂B₉H₁₀] teilweise zum anionischen *nido*-Liganden [7,8-(PPh₂)₂·7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ abgebaut wird. So führt die Reaktion zwischen [AuCl(PPh₃)] und dem Diphosphan in siedendem Ethanol zu

[*] Prof. Dr. A. Laguna, Dr. O. Crespo, Dr. M. C. Gimeno, Dr. M. D. Villacampa
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C. S. I. C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)
E-mail: alaguna@posta.unizar.es

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB94-0079) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Komplexen der Form $[\text{Au}\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}\{\text{PR}_3\}]$.^[10] Wie hier beschrieben wird, steuert der labilere Ligand entscheidend die Reaktivität in Umsetzungen mit $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ als Edukt.

Die Reaktion zwischen $(\text{PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ und $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ im Molverhältnis 1:1 liefert eine Mischung zweier gänzlich unterschiedlicher Komplexe; zwar weisen beide im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AA'BB'-System auf, aber die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich stark ($\Delta\delta$ ca. 40). Ein Komplex wurde als vierfach koordinierte Verbindung $[\text{Au}\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}]$ **1** identifiziert, die einen teilweise abgebauten Carboranrest enthält. Dieses Ergebnis wurde bestätigt, indem die Reaktion im Molverhältnis 2:1 in siedendem Ethanol durchgeführt wurde, wobei sich **1** in hoher Ausbeute isolieren ließ. Außerdem haben wir **1** durch Umsetzung von $[\text{AuCl}\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}]$ mit dem Diphosphoran unter gleichen Bedingungen synthetisiert. Im ersten Reaktionsschritt wird das Goldatom an das Diphosphoran koordiniert (mit anschließender Übertragung von Elektronendichte vom Metall zum Käfig). Somit kann eines der apicalen Boratome nucleophil angegriffen werden, wobei der Käfig teilweise geöffnet wird; Ethanol ist hier ein geeignetes Nucleophil. Zwar sind tetraedrische Komplexe der Form $[\text{Au}(\text{L-L})_2]$ normalerweise kationisch, doch ist Komplex **1** bemerkenswerterweise neutral, weil durch Entfernen des einen Boratoms ein anionischer Ligand geliefert wird. Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum weist den Molekülpeak bei m/z 1212 (100 %) auf.

Die Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).^[11] Das Goldzentrum wird von den beiden Diphosphanliganden chelatisiert und weist daher eine verzerrt

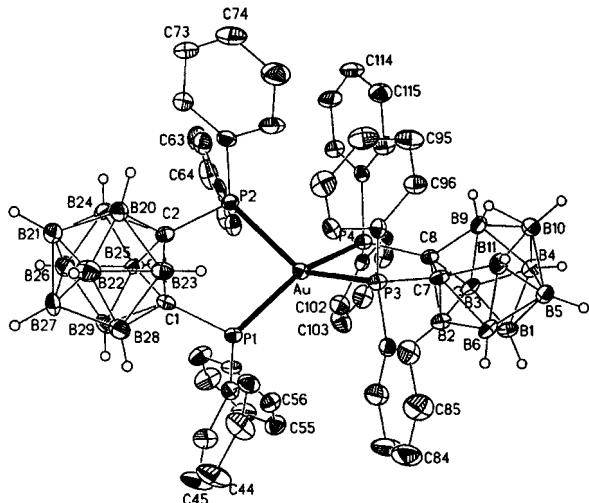


Abb. 1. Struktur von **1** mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome teilweise weggelassen; Radien sind willkürliche.

tetraedrische Geometrie auf. Die Verzerrungen beruhen hauptsächlich auf den kleinen „Bißwinkeln“ der Diphosphane, P1-Au-P2 $89.25(4)^\circ$ und P3-Au-P4 $86.05(5)^\circ$, die noch etwas kleiner sind als in $[\text{Au}\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}\{\text{SPPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ ($89.72(6)^\circ$).^[12] Der Winkel zwischen den durch Au, P1, P2 bzw. Au, P3, P4 definierten Ebenen beträgt 70.3° . Die fünfgliedrigen Chelatringe weisen eine „Briefumschlag“-Konformation auf, wobei das Goldatom 0.57 bzw. 0.43 Å außerhalb der Ebene der anderen vier Atome liegt. Die Au-P-Abstände sind nicht gleich: zwei sind klein (Au-P1 $2.3688(13)$, Au-P3 $2.3945(11)$ Å) und zwei groß (Au-P2 $2.4874(11)$, Au-P4 $2.4397(14)$ Å); diese Werte liegen in den „Extrembereichen“ der für andere tetraedrische Gold(I)-Derivate festgestellten Werte, z. B. $[\text{Au}(\text{PMePh}_2)_4]\text{PF}_6$

($2.449(1)$ Å),^[13] $[\text{Au}(\text{dppe})_2]^+$ ($2.389(3)$ – $2.416(3)$ Å),^[14, 15] dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan. Zwar ist das zusätzliche Wasserstoffatom der pentagonalen C_2B_3 -Fläche stark an das zentrale Boratom gebunden (B10-H12 1.08 Å), doch ist es darüber hinaus „halbverbrückend“ zu B9 mit einem B9-H12 -Abstand von 1.35 Å. Wir haben eine ähnliche Anordnung der H-Atome in anderen Komplexen des offenflächigen Carboranliganden festgestellt;^[10] die Positionen der H-Atome sind allerdings in Gegenwart von Schweratomen wie Gold nicht sehr zuverlässig bestimmbar.

Angesichts der Gesamtstöchiometrie sollte **2** mehr Gold als Diphosphoran enthalten. Daher setzten wir $(\text{PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ mit $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ im Molverhältnis 1:2 in siedendem Ethanol um, wobei das Produkt rein als orangefarbener Feststoff in 90 % Ausbeute erhalten wurde. Der intensivste Peak im Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum bei m/z 2404 (45 %) ist auf $[\text{Au}_4\{\text{(PPPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ **2** zurückzuführen, wobei die experimentell ermittelte mit der berechneten Isotopenverteilung übereinstimmt. Auch die Daten der Elementaranalyse sind mit dieser Strukturformel in Einklang.

Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt^[11] (Abb. 2). Sie besteht aus einem tetraedrischen Goldkern, in dem zwei der Goldatome, Au1 und Au2, von je einem

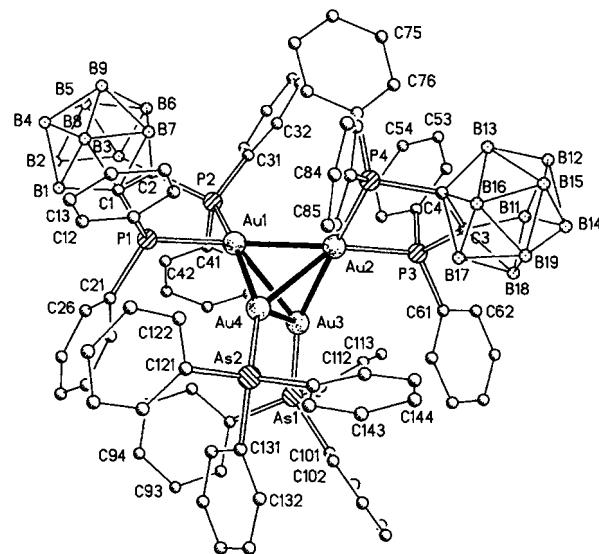
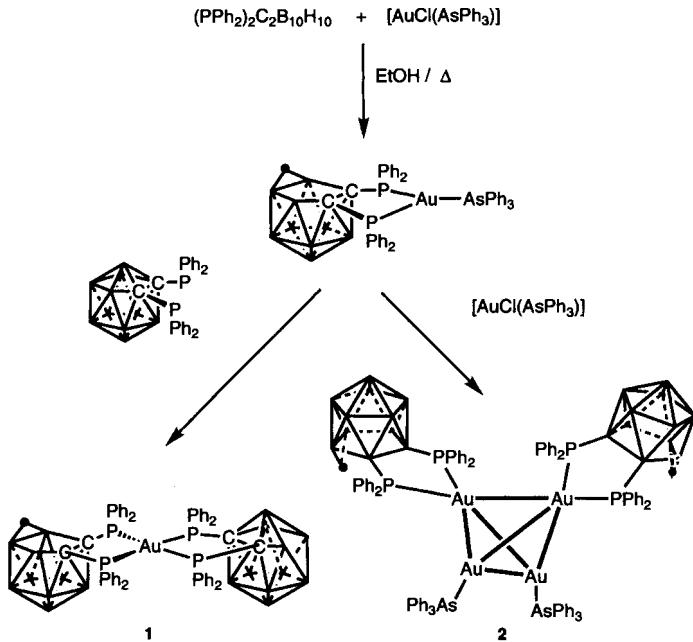


Abb. 2. Struktur von **2** mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen; Radien sind willkürliche.

anionischen Diphosphoran chelatisiert und die anderen zwei, Au3 und Au4, von je einem Arsenliganden koordiniert sind. Die Au-Au-Abstände können in drei Gruppen eingeteilt werden: groß (Au3-Au4 $2.9148(8)$ Å), mittel (Au2-Au4 $2.8371(8)$ und Au1-Au3 $2.8062(7)$ Å) und klein (Au1-Au4 $2.6036(7)$, Au2-Au3 $2.6167(8)$ und Au1-Au2 $2.6751(8)$ Å). Diese Werte sind extremer als die, die von anderen tetraedrischen Goldclustern bekannt sind, z. B. $[\text{Au}_4\text{I}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($2.659(1)$ – $2.828(1)$ Å),^[16] $[\text{Au}_4(\mu-\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($2.6341(5)$ – $2.8128(5)$ Å),^[17] $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{mesityl})_3\}_4]^{2+}$ ($2.7337(9)$ Å) und $[\text{Au}_4(\text{PtBu}_3)_4]^{2+}$ ($2.7031(9)$ – $2.7302(7)$ Å).^[18, 19] Zwei sind die kleinsten Abstände, die je für diesen Clustertyp beschrieben wurden. Die Au-P-Bindungen sind mit $2.342(2)$ – $2.373(2)$ Å erwartungsgemäß etwas länger als die in Goldclustern mit einzähnigen Phosphanen. Die Koordinationsgeometrie an Au1 und Au2 ist verzerrt trigonal-bipyramidal, wobei die Phosphoratome des Diphosphans eine

äquatoriale bzw. eine axiale Position einnehmen. Die Verzerrungen sind hauptsächlich auf die Beschränkungen der tetraedrischen Clustergeometrie zurückzuführen. Die Winkel P1-Au1-P2 und P3-Au2-P4 betragen 89.10(8) bzw. 86.51(9) $^{\circ}$, sind also nahezu ideal, und die Atome P4-Au2-Au3 und P2-Au1-Au4 sind nahezu linear angeordnet (172.93(6) bzw. 169.47(6) $^{\circ}$).

Ein Reaktionsweg, mit dem die Bildung der Komplexe **1** und/oder **2** in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte erklärt werden kann, ist in Schema 1 dargestellt. Der



Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

erste Schritt ist die Bildung des intermediären Komplexes $[\text{Au}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}](\text{AsPh}_3)$ (aus $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ wurden ähnliche Komplexe erhalten^[10]). Dieses Intermediat sollte sehr reaktiv bei der Koordination freien Diphosphans unter Verdrängung des Arsenliganden sein; es entsteht der vierfach koordinierte Komplex **1**; alternativ könnte das Intermediat mit $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ zum Cluster **2** weiterreagieren.

Möglich wäre auch, daß **2** mit dem Diphosphan zu **1** und metallischem Gold reagiert; wir haben diese Reaktion durchgeführt und ausschließlich die Edukte zurückhalten. Somit scheint der intermediäre Komplex $[\text{Au}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}](\text{AsPh}_3)$ eine Schlüsselverbindung bei der Suche nach einem allgemeinen Zugang zu dieser Art Goldcluster zu sein. Mit dem Ziel der kontrollierten Synthese von Clustern mit vier (oder mehr) Goldatomen versuchen wir gegenwärtig, diesen und verwandte Komplexe herzustellen, um anschließend Reaktionen mit anderen Goldderivaten durchzuführen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (0.2 mmol, 0.104 g) in Ethanol (30 mL) wurde mit $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.1 mmol, 0.053 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, das gelbe Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 75%). Elementaranalyse (%): gef. C 51.55, H 4.65; ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{AuB}_{10}\text{P}_4$: C 51.55, H 5.0; IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2552 \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{M}} = 5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, H_3PO_4): AA'BB'-System (nicht gut aufgelöst) $\delta(\text{A}) = \delta(\text{A}') = 42.5$, $\delta(\text{B}) = \delta(\text{B}') = 38.3$; ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = -2$ (br., BH), 7.3–7.6 (m, 40 H, Ph); ^{11}B -NMR: –0.8 (br., 2B), –5.2 (br., 4B), –8.5 (br., 5B), –13.5 (br., 6B), –28.7 (br., 1B), –34.0 (br., 1B); FAB-MS (positive Ionen): m/z : 1212 ($[\text{M}]^+$, 100%).

2: Eine Lösung von $(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (0.1 mmol, 0.052 g) in Ethanol (30 mL), wurde mit $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.2 mmol, 0.106 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min unter Rückfluß erhitzt, das orangefarbene Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 92%). Elementaranalyse (%): gef.: C 43.45, H 3.30; ber. für $\text{C}_{88}\text{H}_{90}\text{As}_2\text{Au}_4\text{B}_{18}\text{P}_4$: C 43.95, H 3.75; IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2532 \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{M}} = 2 \text{ O}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: (121 MHz, H_3PO_4): AA'BB'-System (nicht gut aufgelöst) $\delta(\text{A}) = \delta(\text{A}') = 95.1$, $\delta(\text{B}) = \delta(\text{B}') = 89.3$, $J(\text{AA}') = 180 \text{ Hz}$, $J(\text{AB}') = J(\text{A}'\text{B}) = 0 \text{ Hz}$, $J(\text{AB}) = 70 \text{ Hz}$; ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = -2$ (br., BH), 7.3–7.6 (m, 70 H, Ph); ^{11}B -NMR: –9.2 (br., 4B), –16.3 (br., 6B), –18.1 (br., 4B), –29.0 (br., 2B), –34.5 (br., 2B); FAB-MS (positive Ionen): m/z : 2404 ($[\text{M}]^+$, 42%).

Ein eingegangen am 6. November 1996 [Z 9736]

Stichworte:

Carborane · Cluster · Gold

- [1] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237.
- [2] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 285.
- [3] B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2743.
- [4] J. P. Fackler, R. E. P. Winpenny, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6434.
- [5] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- [6] F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, R. Ruggeri, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 222.
- [7] D. M. P. Mingos, H. R. Powell, T. L. Stolberg, *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 334.
- [8] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3203.
- [9] Y. Yang, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8983.
- [10] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1361.
- [11] Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**. **1**: $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{AuB}_{10}\text{P}_4$, $M_r = 1211.24$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 17.678(4)$, $b = 19.021(4)$, $c = 17.070(7) \text{ \AA}$, $\beta = 94.55(3)^\circ$, $V = 5722(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.72 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2424$, Siemens-AED-2-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = -100^\circ\text{C}$. Mit einer gelben Tafel $0.45 \times 0.38 \times 0.26 \text{ mm}^3$ wurden 6448 Intensitäten bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ registriert, von denen 6276 unabhängig waren ($R_{\text{int.}} = 0.009$); ω/θ -Scan, ψ -Scans wurden nicht aufgenommen; daher wurde eine Absorptionskorrektur des Typs ΔF mit dem Programm SHELXA durchgeführt, Transmissionen 0.71–0.82; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung von F^2 mit der Volle-Matrix-Methode (SHELXL-93), von Nicht-H-Atomen (außer B) anisotrop und von H-Atomen der Phenylgruppen und der „Spitzen“ des Carborans mit dem Riding-Modell; H-Atome der Carboranflächen identifiziert mit Differenzsynthesen, verfeinert mit B-H-Abstand-Restraints. Restraints wurden ebenfalls bei Auslenkungsparametern der Leichtatome und bei Ringplanarität angewendet. Am Ende der Verfeinerung betrug $wR(F^2) = 0.055$ für 6269 Reflexe, 713 Parameter und 588 Restraints, konventioneller $R(F) = 0.023$, $S(F^2) = 1.09$, max. $\Delta\rho = 0.33 \text{ e \AA}^{-3}$. **2**: CH_2Cl_2 : $\text{C}_{88}\text{H}_{92}\text{As}_2\text{Au}_4\text{B}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_4$, $M_r = 2488.69$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.368(3)$, $b = 16.094(3)$, $c = 20.145(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.22(2)$, $\beta = 87.04(2)$, $\gamma = 83.60(2)^\circ$, $V = 4622(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.788 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 7.2 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2384$, $T = -100^\circ\text{C}$. Daten von zwei Kristallen wurden gemessen und gemittelt (Siemens-P4-Diffraktometer): 1) Tafel, $0.25 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$, 10154 Reflexe bis $2\theta = 50^\circ$, Durchlässigkeit (ψ -Scans) 0.498–0.933; 2) Plättchen, $0.55 \times 0.1 \times 0.03 \text{ mm}^3$, 12387 Reflexe bis $2\theta = 45^\circ$, Transmissionen 0.779–0.988. Es verblieben 13513 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.064$. Die Struktur wurde wie bei 1 gelöst und verfeinert. Endgültiger $wR(F^2) = 0.068$ für alle Reflexe, 570 Parameter und 218 Restraints, $R(F) = 0.0387$, $S(F^2) = 0.834$, max. $\Delta\rho = 1.4 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100011“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/2336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6128.
- [13] R. C. Elder, E. H. Keller Zieher, M. Onady, R. R. Whittle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 900.
- [14] P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *81*, 151.
- [15] S. J. Berners-Price, M. A. Mazid, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 969.