

MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z = 488$  [ $M^+$ ]; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 339$  (10 500), 373 (11 000), 441 (9900), 684 (25800);  $\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_B$  (295 K); CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K, 0.1 M nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>;  $E$  gegen NHE [V]):  $E^{\text{ox}} + 0.04$  ([I]<sup>0</sup>/[I]<sup>+</sup>),  $E^{\text{red}} - 0.86$  ([I]<sup>+</sup>/[I]<sup>2+</sup>).

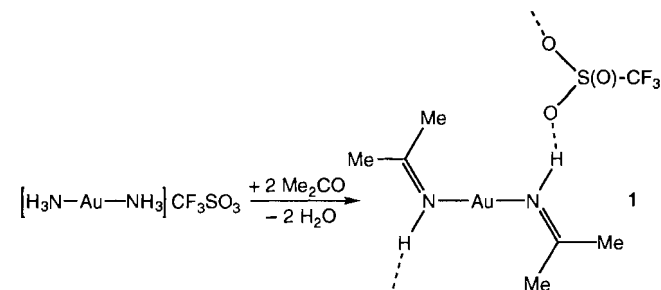
Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9805]

**Stichworte:** Eisen · N-Liganden · S-Liganden · Mößbauer-Spektroskopie

# Neue Muster bei der aurophilen Selbstorganisation: Synthese und Kristallstruktur von [Au(NH=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und [Au(C≡CSiMe<sub>3</sub>)(CNrBu)]\*\*

José Vicente,\* María-Teresa Chicote,\* María-Dolores Abrisqueta, Rita Guerrero und Peter G. Jones\*

Das Triflatsalz des von Mingos et al. hergestellten Komplexes [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [1, 2] reagiert sehr langsam mit Aceton zum Imino-gold(1)-Komplex [Au(NH=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> **1**, dem ersten Beispiel für diese Verbindungsklasse (Schema 1). Im Gegensatz zu N-substituierten Ketiminen RN=CR'R'' sind NH-Ketimine,



Schema 1.

außer den Diarylderivativen, instabile Verbindungen, die mit einfachen Methoden nicht zugänglich sind. Dementsprechend erfordert die direkte Synthese der NH-Ketimine aus Ketonen und Ammoniak eine mit Ammoniumchlorid katalysierte Reaktion bei 50 bar und 120 °C<sup>[3a]</sup> oder eine Hochtemperaturstabilisierung im „Superkäfing“ des Zeoliths HZSM-5 (bis 520 K).<sup>[3b]</sup> Die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Darstellung und Handhabung dieser Stoffe haben dazu geführt, daß nur wenige Metallkomplexe von Acetimin, z. B. **1**, bekannt sind.<sup>[4]</sup> Vor kurzem ist über ein dreifach sowie ein vierfach metalliertes Carbodiimid berichtet worden.<sup>[5]</sup>

Die Kristallstruktur von **1** (Abb. 1)<sup>[6]</sup> weist zwei unabhängige Formeleinheiten, jedoch drei unabhängige Goldatomlagen auf (Au<sub>2</sub> sowie Au<sub>3</sub> liegen auf Inversionszentren). Eine polymere Kette der Kationen [Au(NH=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wird durch kurze Au...Au-Kontakte (3.1663(5), 3.1705(5) Å; Au<sub>2</sub>-Au<sub>1</sub>-Au<sub>3</sub> 153.346(10)°, sonstige Au-Au-Au 180°) aufgebaut; darüber hinaus bilden sich vier unabhängige Wasserstoffbrücken zwischen den Anionen und den NH-Gruppen der Acetiminliganden mit N...O 2.89–2.91 Å und N-H...O 158–167° (Schema 1). Kurze Au...Au-Wechselwirkungen werden in vielen Au<sup>I</sup>-Komplexen beobachtet;<sup>[7]</sup> dieses Phänomen wird nach einem Vorschlag

\*] Prof. Dr. J. Vicente, Prof. Dr. M.-T. Chicote, Ldas. M.-D. Abrisqueta, R. Guerrero  
Grupo de Química Organometálica  
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química  
Universidad de Murcia, Apto. 4021, E-30071 Murcia (Spanien)  
Telefax: Int. + 68/3641 43  
E-mail: jvs@fcu.um.es  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Postfach 33 29, D-38023 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-53 87  
E-mail: p.jones@tu-bs.de

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB92-0982-C) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M.-D. A. und R. G. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für Stipendien.

- [1] a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, **1986**; b) B. G. Fox, J. G. Borneman, L. P. Wackett, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* **1990**, *29*, 6419–6427; c) B. G. Fox, W. A. Froland, J. E. Dege, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 10023–10033; d) T. E. Elgren, J. B. Lynch, C. Juarez-Garcia, E. Münck, B.-M. Sjöberg, L. Que, Jr., *ibid.* **1991**, *266*, 19265–19268; e) J. E. Baldwin, E. P. Abraham, *Nat. Prod. Rep.* **1988**, *5*, 129–145; f) T. A. Dix, S. Benkovic, *J. Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 101–107; g) P. H. Buist, D. M. Marecak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5073–5080.
- [2] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6746–6757.
- [3] a) J. T. Groves, Z. Gross, M. K. Stern, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5065–5072; b) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771–775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731–735; c) J. T. Groves, R. Quinn, T. J. McMurry, M. Nakamura, G. Lang, B. Boso, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 354–360; d) D. R. Englisch, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 121–122; e) W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W. E. Hatfield, L. W. Haar, P. Güthlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 329–335; f) C. Ercolani, M. Gardini, V. L. Goedken, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, P. Zanonato, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3097–3099.
- [4] a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396; b) U. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaff, A. W. Trautwein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1701–1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1635–1638; c) T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8724–8725; d) V. M. Leovac, L. S. Jovanovic, V. I. Cesljevic, L. J. Bjelica, N. J. Evic, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1029–1035; e) N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Leovac, K. I. Turta, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavadnik, T. I. Malinovsky, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3264–3268; f) V. M. Leovac, R. Herak, B. Prelesnik, S. R. Niketic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2296–2299; g) T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637–5639.
- [5] a) D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819–3828; b) D. Petridis, D. Niarchos, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 505–509; c) H. Miyamae, S. Sato, Y. Saito, K. Sakai, M. Fukuyama, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3942–3944; d) E. F. Epstein, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 145–155; e) F. J. Hollander, R. Pedelty, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4032–4034; f) R. L. Martin, N. M. Rohde, G. B. Robertson, D. Taylor, *ibid.* **1974**, *96*, 3647–3649; g) A. Pasek, D. K. Straub, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 259–263; h) D. L. Johnston, W. L. Rohrbach, W. D. Horrocks, *ibid.* **1971**, *10*, 1474–1479.
- [6] a) D. Sellmann, U. Reineke, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 83–93; b) D. Sellmann, S. Emig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: Datensammlung mit automatischem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4),  $T = 200$  K, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm),  $\omega$ -Scan,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ ; Strukturlösung mit SHELXTL-PLUS, anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit SHELXL93. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung unter Annahme eines gemeinsamen isotropen Temperaturfaktors festgehalten. **1**: C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>FeN<sub>2</sub>PS<sub>3</sub>, Kristalle aus THF/MeOH,  $0.50 \times 0.30 \times 0.20$  mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma,  $a = 826.6(3)$ ,  $b = 1510.6(4)$ ,  $c = 1926.3(5)$  pm,  $V = 2.405(12)$  nm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0613$ ,  $wR_2 = 0.1336$ , 3305 gemessene Reflexe, 2741 unabhängige Reflexe, 771 beobachtete Reflexe [ $F > 4.0\sigma(F)$ ], 139 verfeinerte Parameter. Mit größerer Genauigkeit konnte auch die Molekülstruktur von [Fe(PPh<sub>3</sub>)(L)] durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden. Die relevanten Parameter von [Fe(PPh<sub>3</sub>)(L)] stimmen näherungsweise mit denen von **1** überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406037 (1) und CSD-406038 ([Fe(PPh<sub>3</sub>)(L)]), angefordert werden.
- [8] a) D. Sellmann, T. Hofmann, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 61–71; b) T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 744–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 669–672.
- [9] a) D. Sellmann, M. Hannakam, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1545–1549; b) D. Sellmann, R. Ruf, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1994**, *34*, 4745–4755.
- [10] „Mössbauer Spectroscopy“: P. Güthlich, *Top. Appl. Phys.* **1975**, *5*, 67.
- [11] D. Sellmann, O. Käppler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 803–816.

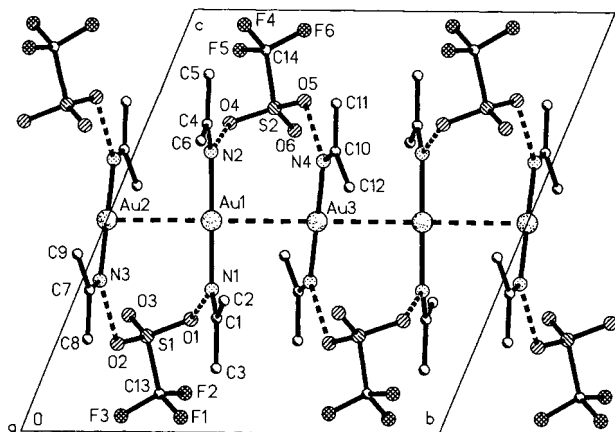
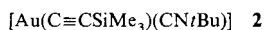


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall, entlang der *x*-Achse projiziert. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert. H-Atome wurden weggelassen. Sekundäre Wechselwirkungen (aurophile sowie H-Brücken) sind durch gestrichelte Bindungen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1-N1 2.017(5), Au1-N2 2.018(2), Au1-Au2 3.1663(5), Au1-Au3 3.1705(5), N1-C1 1.285(8), N2-C4 1.271(7), N1-Au1-N2 178.7(2), Au2-Au1-Au3 153.346(10), sonstige N-Au-N und Au-Au-Au symmetriebedingt 180°.

von Schmidbaur *Aurophilie* genannt.<sup>[8]</sup> Die Stärke solcher Wechselwirkungen ist auf etwa 7 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt worden, ähnlich der Energie einer typischen Wasserstoffbrücke.<sup>[9]</sup> Unseres Wissens gibt es erst zwei Komplexe, bei denen Au...Au-Kontakte ausschließlich unter Kationen gebildet werden, das pentamere [Au(Pyridin-2-thion)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]<sup>[10]</sup> und das dimere [Au(NH<sub>2</sub>tBu)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>]<sup>[11]</sup>. Die Komplexe [AuL<sub>2</sub>][AuX<sub>2</sub>] (L = Pyridin, X = Cl, Br, I)<sup>[12]</sup> sind Tetramere mit einem Kation-Kation- sowie zwei Kation-Anion-Wechselwirkungen: [AuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup>...[AuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>...[AuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>...[AuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Die Aurophilie kann somit nur eine begrenzte Zahl Kation-Kation-Abstoßungen kompensieren. Bei **1** könnte die zusätzliche „Outer-sphere“-Koordinations des Anions durch Wasserstoffbrücken ein wichtiger Faktor zur Polymerbildung sein. Ähnlich ist die Situation bei [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]<sup>[1]</sup> wo NH...Br-Wasserstoffbrücken zwar existieren, die Kationen sich jedoch nur zu gegenseitig senkrechten Paaren assoziieren.

Erwartungsgemäß ist die Selbstorganisation neutraler einkerniger Komplexe [AuXL] über Au...Au-Kontakte wesentlich häufiger als bei geladenen Komplexen. Die Struktur der Komplexverbände hängt weitgehend von den sterischen Ansprüchen der Liganden ab, wobei Dimere,<sup>[13,14]</sup> polymere Einfach-<sup>[13c,15]</sup> oder Doppelketten<sup>[16]</sup> oder zweidimensionale Schichten gebildet werden können.<sup>[13c,17]</sup> Unseres Wissens gibt es erst ein Oligomer, das nicht durch verbrückende Gruppen zusammengehalten wird, das auf einem Quadrat aus Goldatomen basierende Tetramer von [AuCl(Piperidin)]<sup>[18]</sup>. Es ist uns nun gelungen, **2** (Abb. 2), ein neues Oligomer basierend auf aurophilen



Wechselwirkungen, darzustellen, ein Tetramer mit einem neuartigen aurophilen Muster. Die Kristallstruktur von **2**<sup>[19]</sup> enthält ein zentrales Molekül (mit Au1) auf einer kristallographischen dreizähligen Achse sowie drei andere (mit allgemein liegendem Au2), die über Au1...Au2-Kontakte von 3.1244(10) Å verknüpft sind. Das zentrale Goldatom Au1 liegt 0.61 Å außerhalb der durch die drei Goldatome Au2 definierten Ebene. Sterische Abstoßung zwischen den großen SiMe<sub>3</sub>- und tBu-Gruppen wird durch eine Drehung der endständigen Moleküle um 121° (bezogen auf das zentrale Molekül; Winkel zwischen Vektoren

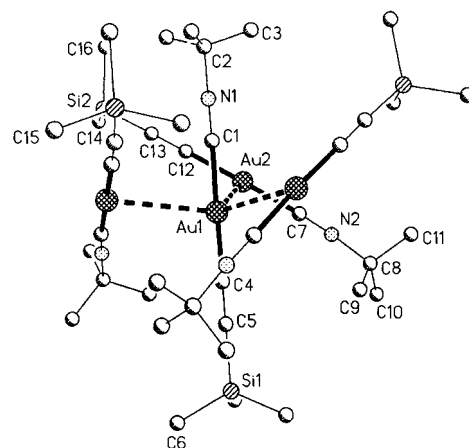


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert.

[3] a) G. Verardo, A. G. Giumanini, P. Strazzolini, M. Poiana, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1501; b) T. Xu, J. Zhang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3171. H-Atome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1-C4 1.95(5), Au1-C1 1.98(5), Au1-Au2 3.1244(10), Au2-C7 1.96(3), Au2-C12 2.02(2), N1-C1 1.17(5), N2-C7 1.15(3), C4-C5 1.18(6), C12-C13 1.21(3), C4-Au1-C1 180.0, C7-Au2-C12 177.9(10), Au2-Au1-Au2 116.32(2).

C1...C4 und C7...C12) weitgehend vermieden. Die isolierte „aurophile Dreier-Koordination“ am zentralen Goldatom ist ebenfalls neuartig; in Lit.<sup>[13c]</sup> wird eine ausgedehnte, pseudo-hexagonale Anordnung beschrieben und in Lit.<sup>[16]</sup> eine „Leiter“, bei der zwei der drei Kontakte mit 3.72 Å sehr lang sind. Ansonsten wird bei allen anderen Goldkomplexen, bei denen drei oder mehr Atome assoziiert sind, aurophile Einer- bzw. Zweier-Koordination festgestellt.

Gemischte Alkynyl-Isocyanid-Komplexe sind wegen ihrer Lumineszenz<sup>[14]</sup> und ihres flüssigkristallinen Verhaltens von aktuellem Interesse.<sup>[20]</sup> Vor kurzem wurde über starre, stabförmige, goldhaltige Polymere berichtet, die Diisocyanid- und Diacetylid-Einheiten enthalten und durch Reaktion zwischen [Au(C≡CR)]<sub>n</sub> und dem Isocyanid dargestellt wurden.<sup>[21]</sup> Komplex **2** wurde hingegen durch die Reaktion zwischen HC≡CSiMe<sub>3</sub> und [AuCl(CNtBu)] in NEt<sub>3</sub> erhalten.<sup>[22]</sup>

### Experimentelles

[Au(NH=CMMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> **1**: Eine Lösung von [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.26 mmol) [**2**] in Aceton (20 mL) wurde 95 h unter Lichtausschluss gerührt. Die entstehende Lösung wurde durch MgSO<sub>4</sub> filtriert und im Vakuum auf 2 mL eingedunstet. **1** (85 mg) wurde mit Diethylether (20 mL) als weißer Feststoff gefällt, abfiltriert, mit Diethylether (5 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 85 mg, 70%. Schmp.: 134 °C (d). *M<sub>w</sub>* (Aceton, 4 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) = 126 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>. IR ν(NH) = 3215 (s), ν(C=N) = 1663, 1647 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.39 (d, Me, 3H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.2 Hz), 2.46 (s, Me, 3H), 10.28 (br. NH, 1H). Elementaranalyse: ber. für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>AuF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S: C 18.27, H 3.07, N 6.09, S 6.97; gef. C 18.10, H 2.99, N 6.11, S 7.20.

[Au(C≡CSiMe<sub>3</sub>)(CNtBu)] **2**: Eine Suspension von [AuCl(CNtBu)] (308 mg, 0.976 mmol) in NEt<sub>3</sub> (5 mL) wurde mit HC≡CSiMe<sub>3</sub> (100 mg, 1.02 mmol) versetzt und die Mischung 22 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (5 mL) gewaschen, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und die Lösung über MgSO<sub>4</sub> filtriert. Nach Einengung der Lösung (ca. 1 mL) und Zugabe von *n*-Hexan (20 mL) erhielt man **2** als weißen Feststoff. Ausbeute: 134.4 mg, 36%. Schmp.: 110 °C. IR: ν(C≡N) = 2230, ν(C≡C), 2062 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.14 (s, Me<sub>3</sub>Si, 9H), 1.53 (s, tBu, 9H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.77 (s, Me<sub>3</sub>Si), 29.73 (s, tBu), 58.53 (s, CMe<sub>3</sub>), 109.71 (s, Si-C≡), 140.00 (s, Au-C≡C), 147.02 (t, Au-C-N, <sup>1</sup>J(C,N) = 20 Hz). Elementaranalyse: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>AuNSi: C 31.83, H 4.81, N 3.71; gef. C 31.37, H 4.69, N 3.67.

Eingegangen am 10. Januar 1997 [Z 9979]

**Stichworte:** Alkinkomplexe · Aurophilie · Gold · N-Liganden · Supramolekulare Chemie

- [1] D. M. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 319.
- [2] Wir synthetisierten das Triflat des von Mingos et al. hergestellten Komplexes durch Reaktion (1:1) von  $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  mit  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , erhalten durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine Lösung von  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  (tht = Tetrahydrothiophen) in Aceton.
- [3] a) G. Verardo, A. G. Giannini, P. Strazzolini, M. Poiana, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1501; b) T. Xu, J. Zhang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3171.
- [4] D. Sellmann, E. Thallmair, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 337; P. A. Adcock, F. R. Keene, R. S. Smythe, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2336; W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3261; T. Rappert, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 2211; W.-Y. Yeh, C.-S. Ting, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1995**, *14*, 1417; E. O. Fischer, L. Knauss, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1262; R. B. King, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1974**, *3*, 1339.
- [5] W. Scheider, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 801.
- [6] Kristalldaten: **1**,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{AuF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ,  $M = 460.23$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.1365(8)$ ,  $b = 12.223(2)$ ,  $c = 13.8305(12)$  Å,  $\alpha = 68.397(8)$ ,  $\beta = 75.006(6)$ ,  $\gamma = 89.263(10)^\circ$ ,  $V = 1393.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.193$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 864$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.7$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -100^\circ\text{C}$ . Datensammlung und -reduktion: Eine farblose Nadel ( $0.32 \times 0.08 \times 0.06$  mm) wurde in Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens Typ P4) gebracht. Insgesamt 5056 Reflexe wurden bis  $2\theta = 50^\circ$  durch  $\omega$ -Scans registriert, von denen 4809 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.021$ ). Eine auf  $\Psi$ -Scans basierte Absorptionskorrektur ergab Durchlässigkeiten von 0.79–0.89. Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop gegen  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Angleichungs-Restraints (168) wurden bei Auslenkungsparametern benachbarter Leichtatome eingesetzt. Wasserstoffatome: starke Methylgruppen, sonst mit Riding-Modell. Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.044 für alle Reflexe, mit konventionellem  $R(F)$  0.027;  $S = 0.84$ , max.  $\delta\rho$  0.63 e Å<sup>-3</sup>, max.  $\Delta/\sigma$  0.004. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100059“ 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. +1223/336 033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- [7] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 46; *ibid.* **1983**, *16*, 114; *ibid.* **1981**, *14*, 102, 159; H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, *23*, 11; H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391.
- [8] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544.
- [9] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417.
- [10] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, M. P. Gómez, A. Sainz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3457.
- [11] K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 559.
- [12] W. Conzelmann, W. Hiller, J. Strähle, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 169; H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *ibid.* **1982**, *485*, 81.
- [13] a) A. Sladek, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* **1996**, 1959; b) M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330; c) W. Schneider, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 790; d) S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 173; e) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 285; f) B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, D. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 907; g) J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, A. Elduque, T. Grant, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 520; h) J. Kruger, H. G. Raubenheimer, R. Otte, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 232; i) H. G. Raubenheimer, R. Otte, L. Linford, W. E. van Zyl, A. Lombard, G. J. Kruger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 893.
- [14] H. Xiao, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3699.
- [15] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371; S. Ahrland, B. Aurivillius, K. Dreisch, B. Norén, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 262; D. Parker, P. S. Roy, G. Ferguson, M. M. Hunt, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 227; H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 747; S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281.
- [16] P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 156.
- [17] P. G. Jones, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 823; S. Esperàs, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 527.
- [18] J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 8.
- [19] Kristalldaten: **2**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuNSi}$ ,  $M = 460.23$ , trigonal, Raumgruppe  $R3c$ ,  $a = 16.663(2)$ ,  $c = 35.325(5)$  Å (hexagonale Achsen),  $V = 8494$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 24$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.770$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 4272$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.4$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -100^\circ\text{C}$ . Datensammlung und -reduktion: Siehe Lit. [6], mit folgenden Unterschieden:

farblose Tafel ( $0.30 \times 0.25 \times 0.15$  mm), 3388 Reflexe, 2841 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.052$ ), Durchlässigkeiten 0.59–0.98. Strukturlösung: direkte Methoden. Strukturverfeinerung: Siehe Lit. [6], mit folgenden Unterschieden: Nur Au- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Butylgruppe C(9)–C(11) weist hohe Auslenkungsparameter auf und ist wahrscheinlich ungeordnet. Restraints: Zehn bei Si-C- und Butyl-C-C-Bindungslängen sowie einer zur Festlegung des Ursprungs. H-Atome nach dem Riding-Modell. Die absolute Struktur wurde bestimmt nach der Methode von H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876; der  $x$ -Parameter wurde auf  $-0.05(4)$  verfeinert. Endgültiger  $wR(F^2)$  0.147,  $R(F)$  0.064;  $S = 0.92$ , max.  $\Delta\rho$  1.43 e Å<sup>-3</sup>, max.  $\Delta/\sigma$  0.06.

[20] P. Alejos, S. Coco, P. Espinet, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 799.

[21] M. J. Irwin, G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 51.

[22] Anmerkung bei der Korrektur (7. Mai 1997): Kürzlich wurden einige Gold(I)-Komplexe mit dem Imin  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  als Liganden vorgestellt: N. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 415.

## Elektronentransfer-induzierte C-S-Bindungsspaltungen in Thioetherhenium- und -technetium-komplexen: strukturelle und chemische Belege für $\pi$ -Rückbindung in C-S- $\sigma^*$ -Orbitale\*\*

Gregory E. D. Mullen, Michael J. Went, Sigrid Wocadlo, Anne K. Powell und Philip J. Blower\*

Tertiäre Phosphane können als  $\pi$ -Acceptorliganden fungieren. Ein Modell, in dem zur Beschreibung der Rückbindung die P-C- $\sigma^*$ -Orbitale den Hauptbeitrag zum  $\pi$ -Acceptorvermögen des Phosphanliganden liefern, könnte nützlicher sein als eines, in dem die Phosphor-d-Orbitale die Hauptacceptoren sind. Dies wird durch Ergebnisse von Strukturuntersuchungen<sup>[1]</sup> und von Rechnungen<sup>[2,3]</sup> unterstützt. Wegen der Analogie zwischen tertiären Phosphanen und Thioethern könnten letztere auch als  $\pi$ -Acceptoren in Übergangsmetallkomplexen fungieren,<sup>[4]</sup> was jedoch aufgrund der Instabilität von Thioetherkomplexen noch nicht eingehender untersucht wurde. Strittig ist, ob Thioether signifikante  $\pi$ -Acceptoreigenschaften aufweisen oder nicht und ob C-S- $\sigma^*$ -Orbitale eine signifikante Rolle bei der Rückbindung spielen – falls diese wirklich existiert. Thioetherkomplexe waren bisher nur in seltenen Fällen zugänglich, und daher war es nicht möglich, Rechenergebnisse experimentell zu bestätigen. Im letzten Jahrzehnt aber konnten mit dem makrocyclischen Liganden 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) viele homoleptische Hexathioetherkomplexe erhalten werden,<sup>[5]</sup> und die spektroskopischen Nachweise für die  $\pi$ -Acidität von Thioetherliganden häuften sich.<sup>[5]</sup> Wenn C-S- $\sigma^*$ -Orbitale an diesen Bindungen beteiligt sind, sollten sich auch strukturelle Hinweise dafür finden lassen.

Wir beschreiben hier Strukturtrends in  $[\text{M}(9\text{S}3)_2]^{n+}$ -Komplexen (M = Metall der Gruppen 7–12 und der ersten bis dritten Reihe der Übergangselemente;  $n = 1–3$ ), die die Vorstellung von C-S- $\sigma^*$ -Orbitalen stützen, die Elektronendichte von Metallorbitalen aufnehmen, was zu verlängerten C-S-Bindungen führt. Wir beschreiben auch Komplexe, in denen bei milden

[\*] Dr. P. J. Blower, Dr. M. J. Went, G. E. D. Mullen  
Departments of Biosciences and Chemistry  
University of Kent  
Canterbury CT2 7NJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1227/783059  
E-mail: P. J. Blower@ukc.ac.uk  
Dr. A. K. Powell, S. Wocadlo  
School of Chemical Sciences  
University of East Anglia, Norwich (Großbritannien)

[\*\*] G. E. D. M. dankt dem UK Engineering and Physical Sciences Research Council für ein Stipendium. Wir danken für die Erlaubnis, den Chemical Database Service des EPSRC in Daresbury benutzen zu dürfen. Vgl. D. A. Fletcher, R. F. McMeeking, D. Parkin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 746–749; F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Design Autom. News* **1993**, *8*, 1 und 31–37.