

Gold-Komplexe von Diphosphinomethanen, IV¹⁾

Au^I-Verbindungen von Diphosphinoaminen und oxidative Addition von Chlor zu Au^{II}- und Au^{III}-Komplexen

Hubert Schmidbaur, Fritz E. Wagner und Anette Wohlleben-Hammer*

Anorganisch-Chemisches Institut und Physikdepartment der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Ein eingegangen am 3. April 1978

Bis(diphenylphosphino)amin (DPA) reagiert mit zwei Äquivalenten ClAu(CO) zum zweikernigen Goldkomplex $\text{HN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}]_2$ (**1**). Das analoge Methylaminderivat (**2**) kann leichter aus dem Liganden Bis(diphenylphosphino)methylamin (DPMA) und HAuCl₄ in Ethanol erhalten werden. Überschüssiges DPMA ergibt im gleichen Solvens den cyclischen 1:1-Komplex **3**, der in Acetonitril elektrolytisch dissoziiert. **2** kann mit stöchiometrischen Mengen Chlor in Komplexe übergeführt werden, in denen Gold formal die Oxidationsstufen +2 (**5**) und +3 (**6**) besitzt. ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektren beweisen, daß **5** tatsächlich keine gemischte Au^I/Au^{III}-Verbindung ist, sondern das Strukturelement Au_2^{4+} enthalten muß. – DPA kann mit n-C₄H₉Li am Stickstoff metalliert und mit (CH₃)₃SiCl in den Liganden $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ verwandelt werden, von dem jedoch noch kein Goldkomplex zu erhalten war.

Gold Complexes of Diphosphinomethanes, IV¹⁾

Au^I Compounds of Diphosphinoamines and Oxidative Addition of Chlorine Yielding Au^{II} and Au^{III} Complexes

Bis(diphenylphosphino)amine (DPA) reacts with two equivalents of ClAu(CO) to form a binuclear gold complex $\text{HN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}]_2$ (**1**). The analogous methylamine derivative (**2**) is prepared more easily from the ligand bis(diphenylphosphino)methylamine (DPMA) and HAuCl₄ in ethanol. Excess DPMA, in the same solvent, yields a cyclic 1:1 complex **3** which is electrolytically dissociated in acetonitrile. **2** can be oxidized using stoichiometric amounts of chlorine to form complexes with the formal oxidation states +2 (**5**) and +3 (**6**) of gold. ¹⁹⁷Au Mößbauer spectra prove that **5** is indeed not a mixed Au^I/Au^{III} compound but contains the structural moiety Au_2^{4+} . – DPA can be metallated at the nitrogen with n-C₄H₉Li and transformed into $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ using (CH₃)₃SiCl, but no gold complex was obtained from this ligand.

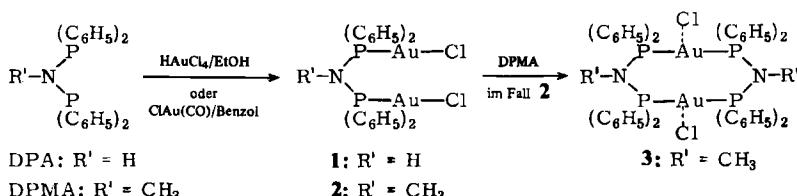
Diphosphinoamine sind erst wenig mehr als ein Jahrzehnt bekannt^{2–5)}, und ihr komplexchemisches Verhalten wurde noch kaum studiert. Die sporadisch auftretenden Literaturangaben lassen erkennen, daß diese 1,3-disfunktionellen Phosphinliganden prinzipiell chelatisierend⁶⁾ und metall-verbrückend⁷⁾ auftreten können. Im letzteren Fall werden, wie bei entsprechenden Diphosphinomethan-Komplexen^{8,9)}, die Metalle zwangsläufig in enger räumlicher Nachbarschaft gehalten, so daß intermetallische Wechselwirkungen leicht möglich und durch Oxidation in starke Metall-Metall-Bindungen überführbar sein sollten:



Beispiele für derartige Vorgänge sind bei den Diphosphinomethan-Komplexen spektroskopisch und röntgenographisch gesichert und eingehend studiert worden^{8, 9)}. Wir haben unsere eigenen einschlägigen Arbeiten am Zentralatom Gold deshalb auf 1:1- und 2:1-Komplexe dieses Metalls mit Bis(diphenylphosphino)amin (DPA) und -methylamin (DPMA) ausgedehnt, um den Einfluß der Stickstoffbrücke auf die spezifischen Ligandeneigenschaften kennenzulernen.

I. Darstellung und Eigenschaften der Gold(I)-Komplexe

Sowohl DPA³⁾ als auch DPMA⁵⁾ reagieren mit Tetrachlorogoldsäure in Ethanol oder mit Carbonylchlorogold in Benzol leicht im Molverhältnis 1:2 zu den farblosen kristallinen Produkten **1** und **2** hoher thermischer Stabilität.



1 ist nur in stark polaren Solventien löslich und kristallisiert aus Dimethylformamid als Solvat aus. **2** wird auch von Chlorkohlenwasserstoffen aufgenommen.

2 reagiert in Ethanol mit einem weiteren Mol DPMA zu einem kanariengelben 1:1-Komplex (**3**). Die Addition von DPA an **1** in Ethanol ergibt eine homogene Lösung, aus der aber kein analoger reiner, solvatsfreier Komplex isolierbar ist.

Bei der Umwandlung von DPA in **1** wird im *Infrarotspektrum* die NH-Valenzschwingung von 3220 nach 3170 cm⁻¹ verschoben. Im DMF-haltigen Kristallisat liegt ν(NH) sogar bei 3115 cm⁻¹, was auf eine Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittelmolekül hindeutet, zumal auch ν(C=O) um 550 cm⁻¹ erniedrigt wird. Die ν(AuCl)-Absorptionen werden bei 337 und 343 cm⁻¹ (**1** bzw. **2**) registriert. Die Lage dieser Banden beweist ungestörte, stark kovalente Au–Cl-Strukturelemente, wie sie auch im röntgenographisch gesicherten DPM-Komplex gefunden werden (ν(AuCl) 329 cm⁻¹)⁸⁾.

Demgegenüber fehlt eine analoge Absorption im IR-Spektrum von **3**, was einen stärker ionischen Charakter andeutet. In der Tat zeigen Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril mit $\Lambda_{\epsilon \rightarrow 0} = 52 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Äquiv.}^{-1}$ für **3** eine teilweise elektrolytische Dissoziation an. **1** und **2** sind dagegen nichtleitend.

Diese Abstufung entspricht erneut den Befunden bei den DPM-Analogen, bei denen der 1:1-Komplex im festen Zustand nur lockere Au–Cl-Bindungen aufweist, die in polaren Solventien dissoziieren⁹⁾.

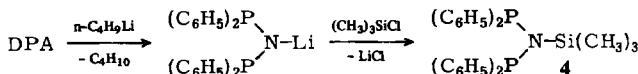
Die ¹H-NMR-Spektren der Liganden werden bei der Komplexbildung in einer Weise verändert, die den Vorgängen bei den Diphosphinomethan-Derivaten entspricht: ²J(PNH) wird verkleinert, ³J(PNCH) vergrößert (Tab. 1). Für **3** wird dagegen nur ein Singulett beobachtet (in [D₄]Methanol). Die ³¹P-^{1}H-NMR-Spektren ergeben in allen drei Fällen einfache Signale mit nicht sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen.

Tab. 1. ^{197}Au -Mößbauer- und ^1H -NMR-Spektren einiger Komplexe und ihrer freien Liganden

	Solvans	^1H -NMR ^{a)}	^{197}Au -Mößbauer ^{b)}		
		$\delta(\text{H})/\text{C}(\text{N})$ [ppm]	$J(\text{PH})$ [Hz]	IS [mm/s]	QS [mm/s]
DPA	CDCl_3	3.40, t	3.5	—	—
1	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	3.40, s	0.5	—	—
DPMA	CDCl_3	2.30, t	3.0	—	—
2	CD_2Cl_2	2.50, t	8.0	3.2553	7.5864
3	CD_3OD	2.70, s	< 0.5	1.0171	7.0375
5		schwer löslich		2.1518	4.1977
6		unlöslich		1.7447	2.4494

^{a)} 30°C, TMS ext.; Phenylmultipletts sind nicht aufgeführt. — ^{b)} Substanzpulver bei 4 K.

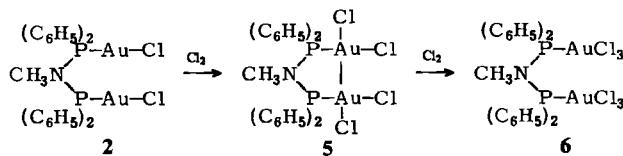
Um am Brückensteinstoffatom eine sterisch besonders anspruchsvolle Gruppe einzuführen, wurde DPA mit n-Butyllithium metalliert und das Produkt mit Trimethylchlorsilan silyliert. Das so erhaltene Bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)amin (**4**) ist spektroskopisch leicht identifizierbar.



Für **4** verbietet sich wegen der Labilität der N – Si-Bindung die herkömmliche Umsetzung mit HAuCl_4 in Ethanol. Die Reaktion mit $(\text{CO})\text{AuCl}$ in Benzol führte jedoch ebenfalls nicht zum gesuchten Goldkomplex, da vermutlich die CO-Gruppe angegriffen wird.

II. Oxidation der Gold(I)-Komplexe mit Chlor

Die Umsetzung des DPA-Komplexes **1** mit Chlor führt nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt, sondern es wird auch unter schonenden Bedingungen Zersetzung unter Abscheidung von Goldmetall beobachtet. Demgegenüber kann **2** mit Chlor stufenweise in die Produkte **5** und **6** übergeführt werden, in denen die Goldatome formal die Oxidationsstufen + 2 bzw. + 3 besitzen.



Sowohl das orangefarbene **5** als auch das gelbe **6** sind thermisch bis oberhalb 100°C stabil und sogar an Luft gut lagerfähig. **5** ist in CH_2Cl_2 löslich und daraus in orangen Quadern kristallisierbar, die aber bislang keine für eine Beugungsanalyse ausreichende Qualität besaßen. **6** ist in allen gängigen Solventien schwer löslich.

Die IR-spektroskopische Analyse ergibt für die beiden Halogenierungsprodukte $\nu(\text{AuCl})$ -Absorptionsbanden bei 313 – 339 und 297 cm^{-1} (**5**) bzw. 366 und 325 cm^{-1} (**6**). Letztere sind für AuCl_3 -Komplexe recht charakteristisch, während die langwellige Bande für **5** einen *trans*-Einfluß von Au, also eine Au – Au – Cl-Einheit erkennen läßt¹⁾. Der Vergleichswert für das röntgenographisch gesicherte Modell¹⁰⁾ liegt mit 255 cm^{-1} ebenfalls

wesentlich tiefer als entsprechende Absorptionen typischer AuCl - oder AuCl_3 -Komplexe. Trotzdem kommt diesen Befunden keine Beweiskraft für eine Struktur im Sinne von 5 zu.

Erst die ^{197}Au -Mößbauer-Spektren vermitteln überzeugendere Evidenz für das Vorliegen der postulierten Au^{II} - und Au^{III} -Formulierungen^{1, 11)}. In diese Untersuchungen wurde auch 3 wieder miteinbezogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie zeigen für die (nicht strittigen!) Grenzfälle mit Au^{I} und Au^{III} die typischen IS- und QS-Werte dieser Oxidationsstufen, wobei 2 und 3 z. B. gut übereinstimmen. Jede dieser Verbindungen enthält nur einen Typ von Goldatomen, da jeweils nur ein Quadrupoldublett gefunden wird. Letzteres gilt bezeichnenderweise aber auch für die Au^{II} -Verbindung 5, so daß für diese eine $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Kombination mit Sicherheit auszuschließen ist (Abb. 1). Überdies liegen die IS- und QS-Werte, wie für Au^{II} erwartet, zwischen den Grenzwerten von Au^{I} und Au^{III} , was unabhängig eine dazwischen liegende Oxidationsstufe andeutet. Eine ähnliche Abstufung war bei der einzigen bisher bekannten anderen Triade mit Au^{I} , Au^{II} und Au^{III} gefunden worden¹¹⁾, deren Glieder röntgenographisch gesichert sind¹⁰⁾. 2, 5 und 6 stellen zusammen mit den Diphosphinopropan-Komplexen¹⁾ den dritten Fall für die Existenz von Verbindungen mit Au_2^{4+} -Strukturelementen dar.

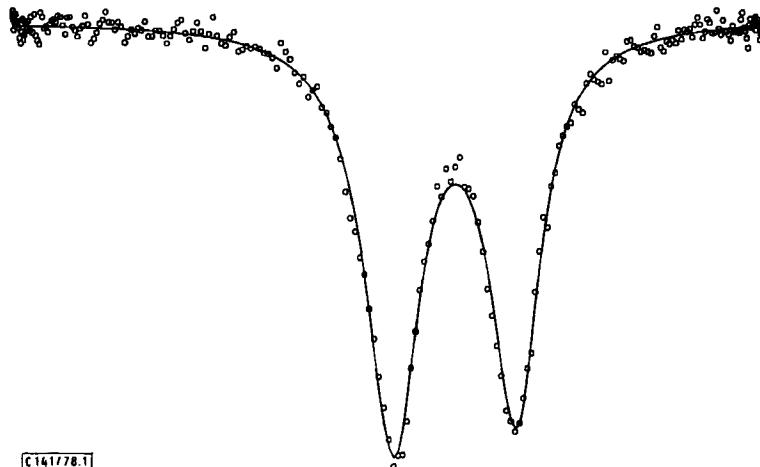


Abb. 1. ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum der Verbindung 5 bei 4 K

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, sowie, durch Chemikalienspenden, von der Firma Degussa.

Experimenteller Teil

[Bis(diphenylphosphino)amin]digold-dichlorid (1): 0.60 g $\text{ClAu}(\text{CO})$ (2.3 mmol) werden in 20 ml Benzol mit 0.46 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (DPA) (1.2 mmol) umgesetzt. Unter Entweichen von CO fällt schlagartig ein weißer Feststoff aus. Nach etwa 5 min ist die Gasentwicklung beendet. Das Reaktionsprodukt wird abgefiltert und von Spuren Au^0 durch Lösen in DMF, Filtrieren über Filterwatte und Ausfällen mit Pentan gereinigt. Auch durch Trocknen des Produkts bei 100°C kann DMF nicht vollständig entfernt werden. Ausb. 0.81 g (ca. 79%), Zers. 160°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{NP}_2$ (850.2) Ber. C 35.12 H 3.06 Au 42.7 N 3.03
Gef. C 34.69 H 3.30 Au 41.6 N 2.85

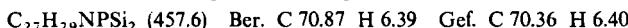
[Bis(diphenylphosphino)methylamin]digold-dichlorid (**2**): 2.23 g $(C_6H_5)_2PN(CH_3)P(C_6H_5)_2$ (DPMA) (5.6 mmol) werden in 15 ml Ethanol solange unter Rückfluß gekocht, bis sich alles gelöst hat, und zu dieser heißen Lösung werden unter Röhren 2.20 g „ $AuCl_3$ “ (5.6 mmol Au) in 20 ml Ethanol getropft. Die orangefarbene Lösung entfärbt sich sofort, und aus der hellgelben Reaktionslösung fällt beim Abkühlen ein farbloser Niederschlag aus, welcher nach 3 h abfiltriert und schließlich bei etwa $100^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet wird. Das feinkristalline Produkt kann durch Lösung in wenig CH_2Cl_2 und Ausfällen mit Pentan gereinigt werden. Ausb. 3.0 g (62%), Schmp. $200^\circ C$ (Zers.). $C_{22}H_{23}Au_2Cl_2NP_2$ (864.3) Ber. C 34.74 H 2.66 Gef. C 34.76 H 2.87

Dimeres [Bis(diphenylphosphino)methylamin]chlorogold (**3**): 0.34 g **2** (0.394 mmol) werden mit 0.157 g $(C_6H_5)_2PN(CH_3)P(C_6H_5)_2$ (0.393 mmol) bei $60^\circ C$ in 25 ml Ethanol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt, das beim Abkühlen auskristallisiert, ist intensiv gelb gefärbt. Ausb. 0.45 g (90%), Schmp. $190^\circ C$.

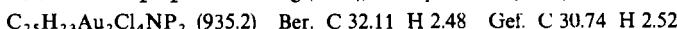


Bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)amin (**4**): 0.95 g $(C_6H_5)_2PNHPC_6H_5$ (2.5 mmol) werden in 20 ml Benzol suspendiert und mit 1.2 ml einer 2.1 M n-C₄H₉Li-Lösung in Hexan (2.5 mmol) versetzt, wobei sich langsam ein weißer Niederschlag bildet. Das Produkt wird abgefiltert, mit Benzol gewaschen und für weitere Reaktionen verwandt.

Zu einer Suspension des Lithiumsalzes in Benzol werden 0.32 ml ClSi(CH₃)₃ (2.5 mmol) getropft. Der Feststoff löst sich bis auf eine Trübung auf. Nach 12 h läßt man den feinkörnigen Feststoff absitzen und pipettiert die klare Lösung ab. Nach Einengen und Zugabe von Hexan kristallisiert ein weißes Material aus. Ausb. 0.90 g (80%), Schmp. $105^\circ C$.



Bis[(dichloroaurio)diphenylphosphino]methylamin (Au-Au) (**5**): Eine Lösung von 0.32 g **2** (0.37 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 färbt sich bei der Zugabe von 0.37 mmol Chlor in CCl_4 gelb. Nach 1 h fällt ein oranger Feststoff aus, der abgefiltert und mit CCl_4 /Ether gewaschen wird. Die Substanz kristallisiert aus CH_2Cl_2 . Ausb. 0.28 g (81%), Schmp. $120^\circ C$ (Zers.).



Bis[(trichloroaurio)diphenylphosphino]methylamin (**6**): Die Lösung von 0.18 g **2** (0.21 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit einem Überschuß Chlor versetzt. Der ausfallende gelbe Feststoff wird abgefiltert und mit CCl_4 chlorfrei gewaschen. Das Material wurde nur mößbauerspektroskopisch vermessen.

Literatur

- ¹⁾ III. Mitteil.: H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, D. F. Van de Vondel und G. P. Van der Kelen, Chem. Ber. **110**, 2758 (1977).
- ²⁾ D. F. Clemens und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **4**, 1222 (1965).
- ³⁾ L. Meinel und H. Nöth, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 254 (1969); H. Nöth und L. Meinel, ebenda **349**, 225 (1967).
- ⁴⁾ O. Schmitz-Dumont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967).
- ⁵⁾ R. Keat, J. Chem. Soc. A 1970, 1976.
- ⁶⁾ G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, J. Chem. Soc. **1964**, 1543.
- ⁷⁾ J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zonbek und G. Thiele, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1271 (1977); J. Ellermann und W. H. Gruber, ebenda **28**, 310 (1973).
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 1748 (1977).
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 2751 (1977).
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta **13**, 84 (1975); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 466 (1976).
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. Van de Vondel und G. P. Van der Kelen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 170; H. Schmidbaur, D. Koth und F. Wagner, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1607 (1976). [141/78]