

Hubert Schmidbaur und Akinori Shiotani

Organogold-Chemie, VI¹⁾

Darstellung komplexer Organogold-Verbindungen durch Liganden-Substitutionsreaktionen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1971)

Phosphinliganden in Organogold-Komplexen $H_3C-Au\leftarrow PR_3$ können leicht gegen andere Phosphine ausgetauscht werden. Neben monofunktionellen Donatoren kommen dafür auch potentielle Chelatliganden in Frage, wobei aber in keinem Falle die Koordinationszahl 2 am Goldatom überschritten wird. — Die Substitution der Liganden in Komplexen des Typs $(CH_3)_3Au\leftarrow PR_3$ verläuft zwar wesentlich langsamer, ist aber prinzipiell ebenfalls möglich. Die Eigenschaften, 1H -NMR-, Massen- und IR- sowie (in einem Fall) Raman-Spektren einiger bekannter und neuer Organogold-Verbindungen werden beschrieben.

Organogold Chemistry, VI¹⁾

Synthesis of Complex Organogold Compounds by Ligand Substitution Reactions

The phosphine ligands in organogold complexes $H_3C-Au\leftarrow PR_3$ are easily replaced by other phosphines. Apart from monofunctional donors, potential chelate ligands may be employed; in no case, however, can the coordination number 2 of the gold atoms be exceeded. — Substitution of ligands in complexes of the type $(CH_3)_3Au\leftarrow PR_3$, though much slower, is also possible. 1H n.m.r., mass, i.r., and (in one case) Raman spectra as well as the properties of some known and some new organogold compounds are described.

In der Chemie der Metallkomplexe kommt Liganden-Austauschreaktionen große praktische Bedeutung zu. Ihre wichtigsten Reaktionsmechanismen wurden eingehend studiert und können besonders für oktaedrische, tetraedrische und quadratisch-planare Komplexe als aufgeklärt gelten^{2,3)}. Über entsprechende Vorgänge an den vergleichsweise seltenen *linear* gebauten Koordinationsverbindungen der Koordinationszahl 2, die auf Gebilde mit formal *sp*-hybridisierten Zentralatomen beschränkt sind, liegt dagegen nur wenig Material vor³⁾.

Organogold(I)-Komplexe stellen mit die einfachsten Koordinationsverbindungen dar, bei denen eine Untersuchung derartiger Substitutionsvorgänge deshalb auf

¹⁾ V. Mittel.: A. Shiotani und H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7003 (1970). Frühere Arbeiten sind zitiert bei B. Armer und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 120 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 101 (1970).

²⁾ C. H. Langford und H. B. Gray, Ligand Substitution Processes, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.

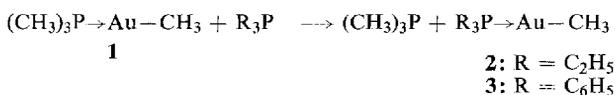
³⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, New York 1968.

besonders günstige Voraussetzungen trifft. Aus diesem Grunde wurden jetzt entsprechende Studien des qualitativen Verlaufs solcher Prozesse und ihrer präparativen Möglichkeiten sowie ihrer mechanistischen Kriterien angestellt, über die hier und in einer folgenden Arbeit berichtet wird⁴⁾.

Zu Vergleichszwecken sind auch *Organogold(III)*-Komplexe mit quadratisch-planarer Ligandenanordnung in die Untersuchungen mit einbezogen worden. Für alle Ausgangsmaterialien und Endprodukte werden physikalische und spektroskopische Eigenschaften angegeben.

1. Reaktion von Trimethylphosphin-methylgold mit Phosphinen

Trimethylphosphin-methylgold (**1**) unterliegt in benzolischer Lösung bei Zugabe von Triäthyl- oder Triphenylphosphin praktisch momentan einer Liganden-Austauschreaktion, die unter Freisetzung von Trimethylphosphin in quantitativer Ausbeute zu Triäthyl- bzw. Triphenylphosphin-methylgold (**2** bzw. **3**) führt. Triphenylphosphin verdrängt in gleicher Weise auch *Triäthyl*phosphin von der Methylgold-Struktur-einheit. Diese Umsetzung verläuft wie die vorgenannten schon bei Raumtemperatur außerordentlich rasch.



Versuche zur Einführung von Triphenylarsin blieben jedoch selbst noch nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden und bei Temperaturen um 50° ohne jeden Erfolg. Diese Beobachtungen lassen eine deutliche Bevorzugung einzelner Liganden im Sinne der folgenden Abstufung vermuten:



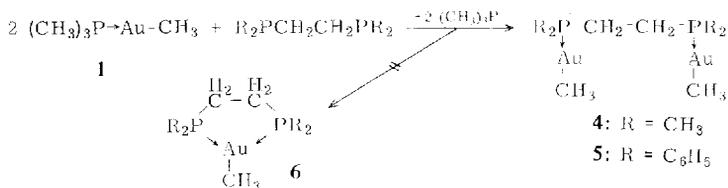
In keinem Falle war nämlich eine kontinuierliche Entfernung des leicht flüchtigen Nebenprodukts $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ zur künstlichen Gleichgewichtsverschiebung nötig gewesen. Im letzten Fall wurden die Reaktanden unverändert zurückgewonnen. [Eine Darstellung des gewünschten Triphenylarsin-methylgolds gelang auch nicht durch die Reaktion von Triphenylarsingold(I)-chlorid mit Methylolithium in Diäthyläther bei -10° .]

Weitere Versuche galten der Einführung von potentiell *zwei*-zähligen Phosphinliganden am CH_3Au -Zentrum. Hierbei lag die Bildung von Komplexen mit trigonal-planar-dreibindigem Zentralatom, für die es in der Organogold-Chemie bisher keine Beispiele gibt¹⁾, im Bereich des Möglichen.

Die Umsetzungen von **1** verliefen aber weder mit Bis-dimethylphosphino- noch mit Bis-diphenylphosphino-äthan in der gewünschten Weise. Auch bei Einsatz von äquimolaren Mengen des Goldkomplexes entstanden nur die 2:1-Addukte der Struktur **4** und **5**, nicht aber ein Produkt des Typs **6**. Überschüssiger Ligand wurde zurückgewonnen.

⁴⁾ H. Schmidbaur, A. Shiotani und H. F. Klein, Chem. Ber. **104**, 2831 (1971), nachstehend. Vorläufige Mittel.: A. Shiotani, H. F. Klein und H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1555 (1971).

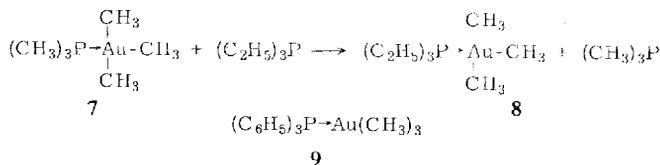
Dieses Ergebnis entspricht Befunden aus der Komplexchemie der Gold(I)-halogenide, über die mehrfach berichtet wurde⁵⁻⁷, sowie aus der Goldacetylid-Chemie⁸.



4 und 5 entstehen bei Ansätzen, die der Zusammensetzung der Produkte gerecht werden, in quantitativen Ausbeuten.

2. Reaktion von Trimethylphosphin-trimethylgold mit Phosphinen

Entgegen den Verhältnissen bei den Gold(I)-Komplexen verlaufen Substitutionsreaktionen an Gold(III)-Komplexen ungleich langsamer. Dies geht aus spektroskopischen Untersuchungen⁴) ebenso hervor wie aus den bei präparativen Ansätzen benötigten langen Reaktionszeiten. Trotzdem ist die Synthese neuer Trialkylgold-Komplexe auf dieser Basis möglich, wenn auch nicht in allen Fällen. So entsteht aus Trimethylphosphin-trimethylgold (7) und Triäthylphosphin nach einem Tag bei 50° in hohen Ausbeuten Triäthylphosphin-trimethylgold (8). Die Umsetzung mit Triphenylphosphin führt jedoch nicht zum Erfolg.



9 kann jedoch aus Trimethylgold-ätherat und Triphenylphosphin erhalten werden und ist unter Normalbedingungen stabil^{9,10}).

Auf den Reaktionsmechanismus der hier beschriebenen präparativen Umsetzungen wird erst im Zusammenhang mit den spektroskopischen Untersuchungen⁴) näher eingegangen.

3. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und der Produkte

Von den hier bearbeiteten Verbindungstypen sind nur 2^{8,11}), 3^{8,11}) und 7⁹) bisher ausreichend beschrieben worden; 1 wird ebenfalls erwähnt, jedoch nicht näher charakterisiert⁹). Die grundlegenden Arbeiten von Coates und Mitarbb. enthalten aber

⁵) C. E. Wymore und J. C. Bailar jr., J. inorg. nuclear Chem. **14**, 42 (1960).

⁶) L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta und L. Malatesta, Chem. Commun. **1966**, 647.

⁷) A. J. Carty und A. Efraty, Inorg. Chem. [Washington] **8**, 543 (1969).

⁸) G. E. Coates und C. Parkin, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3220.

⁹) G. E. Coates und C. Parkin, J. chem. Soc. [London] **1963**, 421.

¹⁰) B. J. Gregory und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 276.

¹¹) G. Calvin, G. E. Coates und P. S. Dixon, Chem. and Ind. **1959**, 1628.

bereits umfangreiches IR-spektroskopisches Material, das bei allen weiteren Arbeiten die Identifizierung von homologen Produkten sehr erleichtert^{8,9)}. Dagegen fehlten für alle Alkylgold-Verbindungen noch die besonders wünschenswerten NMR- und massenspektroskopischen Daten. Aus letzteren waren neben Hinweisen auf die Molekülgröße auch Aussagen über die relativen Bindungsstärken zu erwarten.

NMR-Spektren

Tab. 1 enthält die jetzt für die Verbindungen **1–5** und **7–9** erhaltenen ¹H-NMR-Daten. Zwei der Spektren sind in den Abbild. 1, 2 wiedergegeben.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der Methylgold-triorganophosphin-Komplexe^{a)}

Nr.	RAuPR ₃ bzw. R ₃ AuPR ₃	Lösungs- mittel	δCH ₃ Au	³ J (HCAuP)	δR ₃ P	² J (HCP)	³ J (HCPC)	³ J (HCCH)
1	CH ₃ AuP(CH ₃) ₃ ^{b)}	C ₆ H ₆	-34 (d)	8.7	-12.5 (d)	-8.9	—	—
2	CH ₃ AuP(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₆	-35 (d)	8.2	{ -13.5 (A ₃) -33 (B ₂)	-8	17.3	7
3	CH ₃ AuP(C ₆ H ₅) ₃	CHCl ₃	-40 (d)	8.0	-438 (m)	—	—	—
4	[CH ₃ AuP(CH ₃) ₂] ₂ C ₂ H ₄	(unlöslich)						
5	[CH ₃ AuP(C ₆ H ₅) ₂] ₂ C ₂ H ₄	CHCl ₃	-40 (m) ^{d)}	—	{ -162 (m, CH ₂) -450 (m, C ₆ H ₅)	—	—	—
7	(CH ₃) ₃ AuP(CH ₃) ₃ ^{c)}	C ₆ H ₆	{ -53.5 (d) -2.6 (d)	{ 9.7 (<i>trans</i>) 7.8 (<i>cis</i>)	-25.6	-10.1	—	—
8	(CH ₃) ₃ AuP(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₆	{ -52 (d) -3 (d)	{ 9.1 (<i>trans</i>) 6.7 (<i>cis</i>)	-22 (A ₃) -65 (B ₂)	-8.5	16.5	7
9	(CH ₃) ₃ AuP(C ₆ H ₅) ₃	Dioxan	{ -52 (d) +14 (d)	{ 9.3 (<i>trans</i>) 7.2 (<i>cis</i>)	-436 (m)	—	—	—

^{a)} Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negatives δ für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard TMS ext.; 35°

^{b)} J(¹H¹³C)Au 124, J(¹H¹³C)P 129 Hz.

^{c)} J(¹H¹³C)Au 125 (*cis*), 129 Hz (*trans*). J(¹H¹³C)P 128 Hz.

^{d)} Bei -59° ein A₃XX'A₃'-Multiplett. Scheinbare Kopplung |J(AX)+J(AX')| = 7.5 Hz.

Unter diesen Zahlenwerten ist die vicinale Kopplung über die Goldatome hinweg von Interesse, die bisher nur an einem anderen Beispiel beobachtet wurde¹⁾. Diese ³J(¹HCAu³¹P)-Wechselwirkung ist, wie später noch ausführlicher gezeigt wird⁴⁾, nur dann direkt meßbar, wenn durch rigorosen Ausschluß von Verunreinigungen der Substanz mit freiem Liganden ein rascher Ligandenaustausch verhindert wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei analogen Phosphinkomplexen von Organoquecksilber-Verbindungen des Typs [R—HgPR₃]X, wo erst Messungen bei tiefen Temperaturen die Kopplungskonstante ³J(¹HCHg³¹P) zugänglich werden lassen¹²⁾.

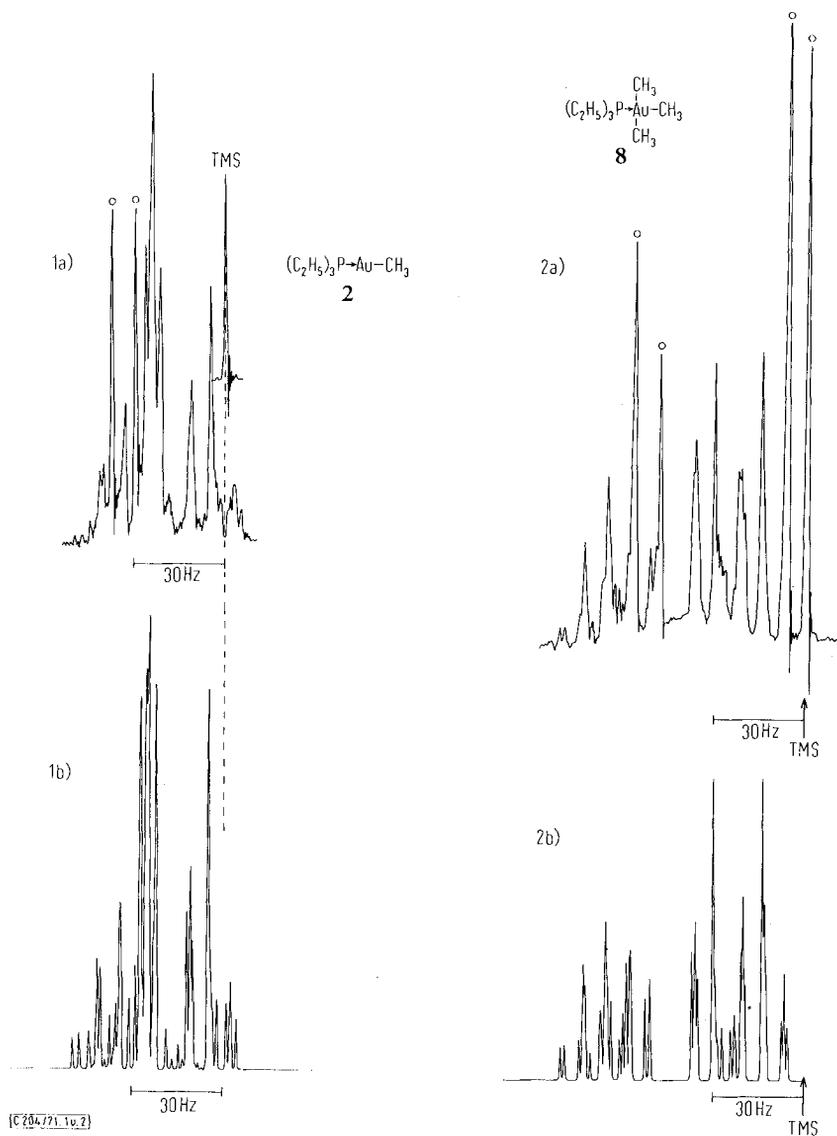
Die (CH₃)₃Au-Komplexe **7**, **8** und **9** zeigen, in Einklang mit älteren Strukturvorschlägen^{9–10, 13)}, je zwei getrennte Resonanzen für die zum Phosphinliganden *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen, die jeweils durch unterschiedlich große Kopplungsvorgänge zu Dubletts aufgespalten sind (Abbild. 2).

Damit ist im übrigen erstmals der Nachweis erbracht, daß die immer wieder angenommene quadratisch-planare Struktur der Triorganogold-Komplexe wirklich zutrifft.

Die Zuordnungen des komplexen A₃B₂X-Systems in **8** wurde routinemäßig durch Spektrensimulation gesichert (Abbild. 1b, 2b). Die daraus erhältlichen Werte für ²J(PCH) und ³J(PCCH) entsprechen den Erwartungen, wenn man Literaturwerte für

¹²⁾ H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, unveröffentlichte Diplomarbeit K. H. Rätthlein, Univ. Würzburg 1970.

¹³⁾ H. Gilman und L. A. Woods, J. Amer. chem. Soc. **70**, 550 (1948).



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Triäthylphosphin-methylgold (**2**)

a) Gemessenes Spektrum (Bedingungen siehe Tab. 1)

b) Berechneter A_3B_2 -Teil dieses Spektrums. (Das überlagerte CH_3Au -Dublett ist mit o bezeichnet)

Abbild. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Triäthylphosphin-trimethylgold (**8**)

a) Gemessenes Spektrum (Bedingungen siehe Tab. 1)

b) Berechneter A_3B_2 -Teil dieses Spektrums. (Die beiden überlagerten Dubletts sind mit o bezeichnet)

Phosphinkomplexe des Platins den Vergleichen zugrunde legt. In der folgenden Arbeit wird an Hand von Messungen unter den Bedingungen des raschen Ligandenaustausches gezeigt, daß $^2J(\text{HCP})$ in **1** negatives Vorzeichen hat, im Gegensatz zu dem Wert für den freien Liganden, dem ein positives $^2J(\text{HCP})$ zugeschrieben wird¹⁴⁾. Gleiches gilt vermutlich für die Homologen und für **7** und **8**.

Die Daten für die zweikernigen Komplexe **4** und **5** sind wenig informativ, da die außerordentlich geringe Löslichkeit hier keine echt vergleichbaren Bedingungen zuläßt.

An konzentrierten Lösungen von **1** und an der flüssigen Reinsubstanz von **7** wurden auch die Kopplungen $^1J(^1\text{H}^{13}\text{C})$ für die der natürlichen Häufigkeit von ^{13}C entsprechenden Moleküle gemessen. Ihre Diskussion erscheint in diesem Zusammenhang jedoch nicht notwendig, da die Ergebnisse zumindest keine Anomalien erkennen ließen (Tab. 1).

Massenspektren

Tab. 2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Molekülfragmente, deren Ionen in den Massenspektren der Organogold-Komplexe dominieren. In allen Fällen wird

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen **1**–**5**, **7** und **8**

<i>m/e</i> (relat. Int.)	<i>m/e</i> (relat. Int.)	Zuordnung
(CH ₃) ₃ PAuCH ₃ (1)	(CH ₃) ₃ PAu(CH ₃) ₃ (7)	
	318 (3.8)	(CH ₃) ₃ PAu(CH ₃) ₃
288 (16.7)	288 (1.4)	(CH ₃) ₃ PAuCH ₃
274 (3.6)	274 (3.6)	
273 (100)	273 (100)	(CH ₃) ₃ PAu
258 (11.0)	258 (7.0)	(CH ₃) ₂ PAu
243 (3.0)	243 (3.2)	CH ₃ PAu
197 (0.9)	197 (0.7)	Au
76 (41.4)	76 (5.1)	(CH ₃) ₃ P
75 (18.7)	75 (4.4)	(CH ₃) ₂ PCH ₂
61 (55.9)	61 (7.6)	(CH ₃) ₂ P
(C ₂ H ₅) ₃ PAuCH ₃ (2)	(C ₂ H ₅) ₃ PAu(CH ₃) ₃ (8)	
	360 (2.4)	(C ₂ H ₅) ₃ PAu(CH ₃) ₃
330 (19.0)	330 (3.5)	(C ₂ H ₅) ₃ PAuCH ₃
316 (7.9)	316 (7.9)	
315 (100)	315 (100)	(C ₂ H ₅) ₃ PAu
287 (2.6)	287 (2.4)	(C ₂ H ₅) ₂ PHAu
286 (1.9)	286 (2.5)	(C ₂ H ₅) ₂ PAu
258 (3.5)	258 (5.3)	C ₂ H ₅ PHAu
257 (2.8)	257 (3.3)	C ₂ H ₅ PAu
197 (0.4)	197 (0.5)	Au
118 (8.5)	118 (5.5)	(C ₂ H ₅) ₃ P
117 (5.2)	117 (3.9)	(C ₂ H ₅) ₂ PC ₂ H ₄
	106 (7.7)	
	105 (7.1)	
103 (3.3)	103 (3.7)	(C ₂ H ₅) ₂ PCH ₂
	94 (5.1)	
	93 (9.1)	
90 (10.9)	90 (9.1)	(C ₂ H ₅) ₂ PH
89 (5.7)	89 (4.9)	(C ₂ H ₅) ₂ P

¹⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, Kapitel 4, Pergamon Press, Oxford 1966.

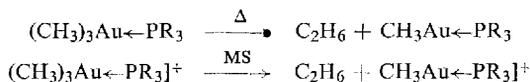
Tab. 2. Fortsetzung

<i>m/e</i> (relat. Int.)	Zuordnung	<i>m/e</i> (relat. Int.)	Zuordnung
(C ₆ H ₅) ₃ PAuCH ₃ (3)			
474 (1.5)	(C ₆ H ₅) ₃ PAuCH ₃		
460 (2.6)			
459 (9.7)	(C ₆ H ₅) ₃ PAu		
263 (23.2)			
262 (100)	(C ₆ H ₅) ₃ P		
261 (17.9)	(C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄		
197 (0.5)	Au		
185 (9.0)	(C ₆ H ₅) ₂ P		
184 (11.2)	C ₆ H ₅ PC ₆ H ₄		
183 (48.5)	C ₆ H ₅ PC ₆ H ₃ etc.		
[CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ AuCH ₃] ₂ (5)			
807 (1.5)	5 - CH ₃	560 (3.4)	
596 (6.7)		559 (26.4)	4 - CH ₃
595 (19.8)	5 - (Au + 2CH ₃)	455 (4.6)	
567 (5.1)	(C ₆ H ₅) ₂ PP(C ₆ H ₅) ₂ Au	377 (5.7)	
400 (6.0)		363 (4.6)	
399 (31.5)		348 (9.2)	
398 (100)	[CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	347 (92.0)	4 - (Au + 2CH ₃)
371 (8.5)		319 (49.2)	(CH ₃) ₂ PP(CH ₃) ₂ Au
370 (27.0)	(C ₆ H ₅) ₂ PP(C ₆ H ₅) ₂	285 (10.3)	
290 (10.8)		273 (13.8)	(CH ₃) ₃ PAu
289 (44.1)		272 (11.5)	(CH ₃) ₂ P(CH ₂)Au
275 (24.4)		259 (22.9)	(CH ₃) ₂ PHAu
262 (38.8)	(C ₆ H ₅) ₃ P	258 (18.4)	(CH ₃) ₂ PAu
197 (1.3)	Au	257 (6.9)	CH ₃ P(CH ₂)Au
185 (40.6)	(C ₆ H ₅) ₂ P	243 (8.0)	CH ₃ PAu
184 (12.6)	C ₆ H ₅ PC ₆ H ₄	197 (1.1)	Au
180 (64.0)	C ₆ H ₅ PC ₆ H ₃ etc.	150 (9.2)	[CH ₂ P(CH ₃) ₂] ₂
		142 (14.9)	
		136 (11.5)	
		135 (90.9)	(CH ₃) ₂ PCH ₂ CH ₂ PCH ₃
		134 (6.9)	
		123 (9.2)	
		122 (100)	(CH ₃) ₂ PP(CH ₃) ₂
		121 (4.6)	
		108 (5.7)	
		107 (80.5)	(CH ₃) ₂ PPCH ₃

die Serie nach oben begrenzt vom Signal des Molekül-Ions (M⁺) oder wenigstens von dem um die Masse einer Methylgruppe verringerten Molekül-Ion (M⁺ - 15). Dieses Resultat bestätigt die Annahme, daß die Verbindungen ausnahmslos als *Monomere* auftreten. Die hohe Intensität der Massen M⁺ - 15 beweist die Labilität der Bindungen H₃C--Au, die offenbar durchwegs bevorzugt gespalten werden. Die koordinative Bindung R₃P→Au erweist sich demgegenüber als bemerkenswert stabil, so daß goldfreie Fragmente nur in untergeordnetem Maße auftauchen.

Bei den *Trimethylgold*-Komplexen dominieren demgegenüber die Massen M⁺ - 30. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Angaben von *Coates* und *Mitarb.*⁹⁾, wonach auch beim *thermischen* Zerfall dieser Komplexe unter Äthan-Abspal-

tung zunächst die (isolierbare) Stufe der Methylgold(I)-Komplexe durchlaufen wird. In präparativen Versuchen konnten wir dies ebenfalls bestätigen.



Die Reste der Fragmentierungsschemata gleichen dann denen der Methylgold-Komplexe.

Schwingungsspektren

Coates und Mitarbb.^{8,9,11)} haben bereits zahlreiche Komplexe von Organogold-Verbindungen infrarotspektroskopisch studiert und einen Großteil der signifikanten Banden zugeordnet. Zur weiteren Charakterisierung der von uns neu dargestellten Verbindungen wurden ebenfalls IR-Spektren aufgenommen, deren Bandenlagen meist gut mit den Literaturangaben übereinstimmen. Von **1** konnte zusätzlich ein

Tab. 3. Infrarotspektren der Verbindungen **1**, **2**, **7** und **8** sowie (zu Vergleichszwecken) von $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}^{\text{a)}$

$(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3^{\text{b)}$ ($\text{C}_{3\text{v}}$) (1)	$(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}^{\text{b)}$ ($\text{C}_{3\text{v}}$)	$(\text{CH}_3)_3\text{PAu}(\text{CH}_3)_3^{\text{c)}$ (C_s) (7)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuCH}_3^{\text{b)}$ ($\text{C}_{3\text{v}}$) (2)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAu}(\text{CH}_3)_3^{\text{c)}$ (C_s) (8)	Zuordnung (Rasse bei $\text{C}_{3\text{v}}$)
1430 m	1433 st	1430 Sch	1450 st	1451 st	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3\text{P}$ ($\text{A}_1 + \text{E}$)
1419 st	1412 m 1405 Sch	1418 st	1409 sw	1412 st	
(1365 m)	(1365 m)		(1365 st)	1379 m	(+ Nujol)
1302 sw	1306 sw	1308 sw			$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{P}$ ($\text{A}_1 + \text{E}$)
1300 sw	1300 m				
1294 sw	1285 Sch	1288 st			
1282 st	1281 st	1260 sw	1260 sw	1254 sw	
1278 st		1208 m	1240 sw	1240 sw 1208 sw	
1170 ssw		1188 m	1170 ssw	1188 sw	
1159 ssw		1175 m	1160 ssw 1045 st	1174 m 1045 Sch 1037 sst	$\delta\text{CH}_3\text{Au}$ ($\text{A}_1 + \text{E}$) νCC
960 sst	970 sst	958 sst, b	(998 sw)	(1010 sw)	$\rho\text{CH}_3\text{P}$ ($\text{A}_1 + \text{E}$)
940 sst	952 sst 862 Sch	947 Sch	(980 sw)	(1000 sw)	
852 m	859 sw	852 st, b			$\rho\text{CH}_3\text{P}$
844 m	847 m	795 sw, b			
742 st	750 st 725 Sch	742 st	770 st 753 st	763 sst 755 st	} $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$ (E)
696 st		765 sw, b	740 Sch	739 st	
680 st	686 m	677 st	708 m 691 st 639 sw	730 st 705 m 643 Sch 632 sw	$\rho\text{CH}_3\text{Au}$ $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$ (A_1)
531 st		538 m	529 st	535 m	νAuC (A_1)
525 st		495 st		492 st	
			432 sw	443 sw 420 sw	
356 m	379 m	391 m, b	386 sw 346 sw	369 sw	νAuP (A_1)
	309 st 303 Sch	346 sw 268 sw			νAuCl (A_1)

^{a)} Nur der Bereich von 1450–250/cm ist wiedergegeben. ^{b)} In Nujol. ^{c)} Kapillar.

Raman-Spektrum angefertigt werden¹⁵⁾ (Einzelheiten geben der Experimenterteil und Tab. 3), dessen Zuordnung fast lückenlos möglich ist. Die Empfindlichkeit von **1** gegen Belichtung (auch im Laser-Strahl) vereitelte eine Registrierung des Spektrums mit der sonst üblichen Genauigkeit.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*. A. Sh. ist der *UBE Industries Ltd.*, Tokio, Japan, für ein Forschungsstipendium zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Trimethylphosphin-gold(I)-chlorid: Zu einer Lösung von 10.0 g *Tetrachlorogoldsäure* (50% Gold, Degussa, Hanau) in 50 ccm Äthanol wird vorsichtig unter Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von 4.8 g *Trimethylphosphin* (6 ccm \approx 63 mMol) in 100 ccm Äthanol gegeben. Anfangs scheidet sich eine orangegelbe Substanz ab, die dann von farblosen Kristallen ersetzt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, wodurch das Trimethylphosphinoxid entfernt wird. Der Rückstand ergibt nach Kristallisation aus heißem Aceton 7.06 g ($(CH_3)_3PAuCl$ (90%), Schmp. 223–224.5° (Lit.¹⁶⁾: 230–231°).

C_3H_9AuClP (308.5) Ber. C 11.68 H 2.94 Gef. C 11.70 H 3.24

1H -NMR (CH_2Cl_2): δ_{CH_3} –101 (d), $J(HCP)$ 11 Hz (Lit.¹⁷⁾: 11.2 Hz).

Trimethylphosphin-methylgold (1): Zu einer Suspension von 4.63 g ($(CH_3)_3PAuCl$ (15 mMol) in 100 ccm Diäthyläther wird bei –10° unter Rühren eine Lösung von 18 mMol *Methylithium* gegeben und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. bei –10° und 2 Stdn. bei 20° weitergerührt. Anschließend werden im Eisbad 30 ccm Wasser eingetropf, die Mischung mit 50 ccm Äther geschüttelt, die Ätherschicht abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen und Abkühlen 3.94 g ($(CH_3)_3PAuCH_3$ (91%), Schmp. 70–71°, Subl.-Temp. 53°/0.1 Torr.

$C_4H_{12}AuP$ (288.1) Ber. C 16.70 H 4.20

Gef. C 16.60 H 4.06 Mol.-Gew. 288 (MS)

Infrarotspektren für **1** sind bereits beschrieben⁹⁾.

Raman: 534 m ν_{AuC} , 410 s, 360 s ν_{AuP} , 317 m, 247 m, 230 ss.

Triäthylphosphin-methylgold (2): 0.288 g **1** (1.00 mMol) und 0.122 g *Triäthylphosphin* (1.03 mMol) werden gemeinsam in 2 ccm Benzol gelöst. Anschließend kann sofort aufgearbeitet werden. Nach Entfernen von $(CH_3)_3P$ und Benzol 0.320 g **2** (97%) aus Petroläther (50–70°), Schmp. 58–59° (Lit.^{8,11)}: 62°).

$C_7H_{18}AuP$ (330.2) Ber. C 25.4 H 5.49

Gef. C 26.1 H 5.35 Mol.-Gew. 330 (MS)

Triphenylphosphin-methylgold (3)

a) *Aus 1*: Wie oben aus 0.202 g **1** (0.7 mMol) und 0.183 g *Triphenylphosphin* (0.7 mMol) in 2 ccm Benzol. Farblose Kristalle aus Benzol/Petroläther, Ausb. 0.325 g (98%), Schmp. 172–174° (Lit.⁸⁾: 175°, Lit.¹⁰⁾: 173–175°).

$C_{19}H_{18}AuP$ (474.3) Ber. C 48.1 H 3.83

Gef. C 47.7 H 3.88 Mol.-Gew. 474 (MS)

¹⁵⁾ Dieses Spektrum verdanken wir Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg.

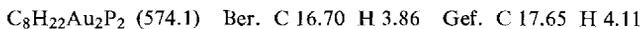
¹⁶⁾ D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton und J. G. Smith, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 545.

¹⁷⁾ D. A. Duddell, J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. J. Rest und J. G. Smith, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2134.

b) **Aus 2**: 0.165 g **2** (0.5 mMol) und 0.131 g *Triphenylphosphin* (0.5 mMol) in 2 ccm Benzol ergeben wie oben 0.230 g **3** (97%).

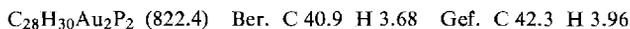
Das sehr bandenreiche *Infrarotspektrum* kann auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden ($\nu_{\text{Au}} - \text{C}$ 531/cm).

Äthylen-bis-dimethylphosphin-bis-methylgold (4): 0.089 g *1.2-Bis-dimethylphosphino-äthan* (0.59 mMol) und 0.340 g **1** (1.18 mMol) werden in 2 ccm Benzol gelöst. Schon nach wenigen Min. fällt ein weißer Niederschlag. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei 20° werden das Lösungsmittel und gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petroläther gewaschen. Ausb. 0.327 g (97%), Schmp. 175–176°, unlöslich in allen gängigen org. Lösungsmitteln.



MS: 559 ($\text{M}^+ - 15$).

Äthylen-bis-diphenylphosphin-bis-methylgold (5): 0.288 g **1** (1.00 mMol) und 0.200 g *1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan* (0.50 mMol) werden in 2 ccm Benzol gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren werden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.410 g (99%), Schmp. 192–193° (Zers.).



MS: 807 ($\text{M}^+ - 15$).

Infrarotspektren von **4** und **5** können auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden (ν_{AuC} 531/cm in **4**, 528/cm in **5**).

Trimethylphosphin-trimethylgold (7) wurde nach der Lit.^{9,13}) aus *Gold(III)-chlorid* dargestellt und destilliert, Sdp._{0.01} 26°, Schmp. 24–25° (Lit.⁹): 23°).



Gef. C 22.6 H 5.81 Mol.-Gew. 318 (MS)

Triäthylphosphin-trimethylgold (8): 0.446 g **7** (1.40 mMol) und 0.408 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ (3.46 mMol) werden, in 2 ccm Benzol gelöst, einen Tag auf 50° erhitzt. Anschließend wird i. Vak. bei 20° eingedampft und der ölige Rückstand aus Petroläther (50–70°) bei tiefer Temp. umkristallisiert. Ausb. 0.416 g (82%), Schmp. –5 bis –4°.



Gef. C 29.4 H 6.27 Mol.-Gew. 360 (MS)

Versuche zur Darstellung von Triphenylarsin-methylgold: Äquimolare Mengen **1** und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ wurden $\frac{1}{2}$ Stde. bei 25° und 1 Stde. bei 70–80° in Benzol erwärmt. Die Ausgangsmaterialien konnten anschließend zu über 90% zurückgewonnen werden. Das gleiche Ergebnis erhielt man bei 50° ohne Lösungsmittel. Eine Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsAuCl}$ mit LiCH_3 in Äther bei –10° erbrachte nur Zersetzungsprodukte.

Spektren

Die *IR-Spektren* entstammen den Geräten Perkin Elmer 457 und 337; die Proben wurden mit Nujol verrieben und zwischen CsJ-Platten vermessen. Die flüssigen Verbindungen **7** und **8** wurden in kapillarer Schichtdicke aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden in einem Varian A 60 bei 60 MHz registriert. (Näheres siehe Fußnote der Tab. 1.) Für *Massenspektren* stand ein Gerät SM I B-H Varian MAT zur Verfügung (70 eV als Standard-Energie). Einlaßtemperaturen für **1**, **2**, **7** und **8** je 20°, für **3** 135°, für **4** 145° und für **5** 175°. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. R. Pelz, Würzburg.