

Akinori Shiotani und Hubert Schmidbaur

Organogold-Chemie, VIII<sup>1)</sup>

## Molekulare und kationische Alkylgold-phosphin-Komplexe

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1971)

Durch die Reaktion von Phosphinen (und Arsinen) mit Dimethylgoldchlorid wurden Komplexe der Typen  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}\cdot\text{PR}_3(\text{AsR}_3)$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+\text{Cl}^-$  dargestellt. Die doppelte Umsetzung der erstgenannten Vertreter mit NaBr und NaI liefert die entsprechenden Bromo- bzw. Jodo-Komplexe. NMR- und IR-Spektren ermöglichen Aussagen über die Struktur der beiden Verbindungsklassen.

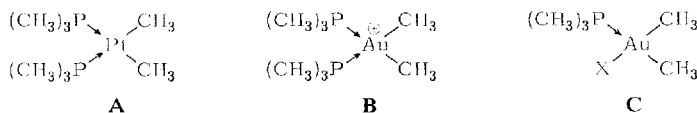
Organogold Chemistry, VIII<sup>1)</sup>

### Molecular and Cationic Alkylgold Phosphine Complexes

A series of complexes of the types  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}\cdot\text{PR}_3$  (or  $\text{AsR}_3$ ) and  $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+\text{Cl}^-$  has been prepared from dimethylgold chloride and phosphines (or arsines). Metathetical reactions of the former with NaBr and NaI yielded the corresponding bromo and iodo complexes, respectively. N.m.r. and i.r. spectra provide information as to the structure of the two classes of compounds.

Komplexe der in Abwesenheit eines Donators nicht existenzfähigen Dialkylplatin-Verbindungen sind von *Chatt* und *Shaw* vor über zehn Jahren erstmals dargestellt worden<sup>2)</sup>. Speziell bei Verwendung von Triorganophosphinen als Liganden stellen diese Verbindungen bemerkenswert stabile Moleküle dar, die inzwischen mehrfach und sehr eingehend untersucht wurden<sup>3)</sup>.

Eine quadratisch-planare Struktur steht für die meist nur in der *cis*-Form zugänglichen Koordinationsverbindungen heute außer Zweifel. Als Prototyp sei hier das Bis-trimethylphosphin-dimethylplatin formuliert, von dem auch zahlreiche Homologe bekannt sind (A):



<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H. Schmidbaur, A. Shiotani und H.-F. Klein, Chem. Ber. 104, 2831 (1971), vorstehend.

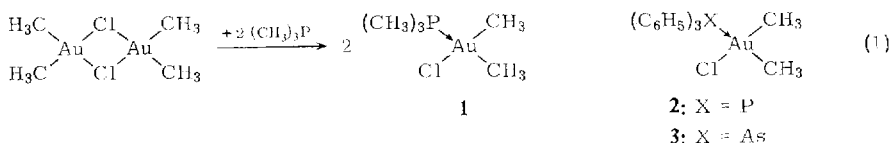
<sup>2)</sup> J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1959, 705 und 4020.

<sup>3)</sup> U. Belluco, G. Deganello, R. Pietropaolo und P. Uguagliati, Inorgan. Chim. Acta Reviews 4, 1 (1970), und G. W. Parshall und J. J. Mrowca, Advances Organometal. Chem. (F. G. A. Stone und R. We., Herausgeber), Vol. 7, S. 157 ff., Acad. Press, New York 1968.

Demgegenüber sind entsprechende Phosphin-Komplexe **B** der isoelektronischen Dialkylgold-Kationen bislang nicht bekannt, und auch für die neutralen Halogen-derivate **C** gibt es nur vereinzelt Literaturhinweise<sup>4-6</sup>. Weder die Struktur noch ihre Reaktivität sind hinreichend untersucht worden, so daß diesbezügliche Arbeiten wünschenswert erschienen, zumal auch noch keinerlei spektroskopisches Material zur Verfügung stand.

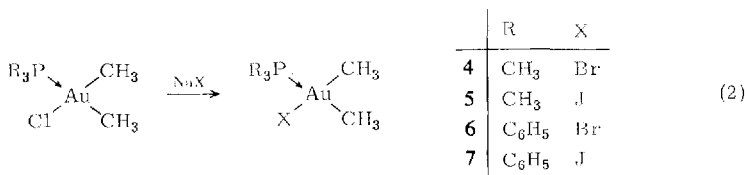
### Triorganophosphin-dialkylgoldhalogenide des Typs $(R_3P)_2AuR_2X$

Dimethylgoldchlorid existiert als doppelt chlorverbrücktes Dimeres mit planarem Gerüst der schweren Atome. Bei Zugabe von Trimethylphosphin zu ätherischen Lösungen dieses Komplexes bildet sich spontan unter Ringöffnung das Trimethylphosphin-dimethylgoldchlorid (**1**). In allen Fällen entstand in fast quantitativen Ausbeuten ein einheitliches Produkt (das *cis*-Isomere, s.u.), das keine Anzeichen für das Vorliegen eines Isomerengemischs erkennen ließ.



Die Umsetzungen mit Triphenylphosphin und Triphenylarsin führen in gleicher Weise zu Triphenylphosphin- bzw. Triphenylarsin-dimethylgoldchlorid (**2** bzw. **3**).

Der Versuch einer doppelten Umsetzung der so erhaltenen Phosphin-Komplexe mit Natriumbromid und -jodid führte sowohl bei **1** als auch bei **2** zum Erfolg. Nach dem Schema der Gleichung (2) entstanden dabei wiederum in guten Ausbeuten die Koordinationsverbindungen mit den schwereren Halogenen.



### Bis-triorganophosphin-dialkylgoldhalogenide des Typs $[(R_3P)_2AuR_2]^+ X^-$

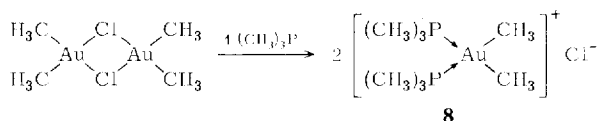
Die Reaktion nach Gl. (1) verläuft nur dann glatt zu dem gewünschten Produkt, wenn mit exakten Molverhältnissen gearbeitet wird. Bei Gegenwart eines Überschusses an Phosphin bleibt die Umsetzung nicht auf der ersten Stufe stehen, sondern

<sup>4</sup>) B. Armer und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 120 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 101 (1970). Eine Literaturübersicht bis 1969.

<sup>5</sup>) R. W. Baker und P. Pauling, Chem. Commun. **1969**, 745; R. S. Nyholm und P. Royo, ebenda **1969**, 421.

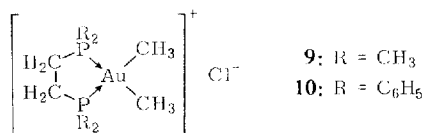
<sup>6</sup>) B. J. Gregory und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **B** **1969**, 276.

läuft, wiederum spontan, weiter zu einem 1:2-Komplex der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{-Au}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (**8**). Dieses Produkt fällt als in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslicher Niederschlag aus der Reaktionslösung aus; die Ausbeuten sind quantitativ.



Die analoge Umsetzung mit Triphenylphosphin ist bemerkenswerterweise unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* verifizierbar. Da auch lange Reaktionszeiten keinen Wandel herbeiführen, scheint eine Behinderung durch sterische Effekte die einleuchtendste Erklärung für dieses erstaunlich unterschiedliche Reaktionsverhalten.

Diese Vorstellung macht auch verständlich, daß Reaktionen mit den zweizähligen Liganden 1.2-Bis-dimethylphosphino- und -Bis-diphenylphosphino-äthan offenbar *nicht* auf ähnliche Schwierigkeiten stoßen. Die Äthanbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen scheint das sterische Problem aus der Welt zu schaffen. Hier entstehen demnach die Chelat-Komplexe **9** und **10** in quantitativer Menge.



## Spektren und Struktur

Während die 1:1-Komplexe **1**–**7** alle Merkmale *kovalent* aufgebauter Molekülverbindungen aufweisen, deuten die Eigenschaften der 1:2-Komplexe **8**–**10** auf ein *ionisches* Strukturprinzip. Die spektroskopischen Befunde bestätigen diese Vermutung und liefern darüber hinaus Informationen über diejenigen strukturellen Details, die vor allem für die erste Gruppe von Verbindungen noch fehlen.

### 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

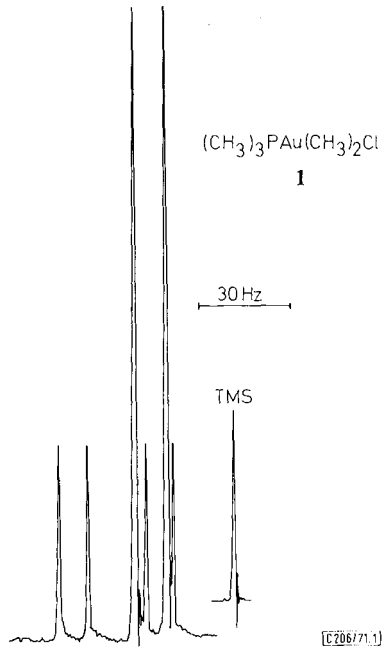
Die Spektren der Verbindungen **1**–**7** zeigen im CH<sub>3</sub>Au-Bereich ausnahmslos zwei flächengleiche Resonanzen, die mit Ausnahme des Arsin-Komplexes **3** noch jeweils durch <sup>1</sup>HCAu<sup>31</sup>P-Kopplung zu Dubletts aufgespalten sind. Abbild. 1 bringt als Beispiel das Spektrum der Verbindung **1**.

Daraus folgt eindeutig, daß in diesen Komplexen die Goldatome *quadratisch-planar* (und nicht tetraedrisch) *konfiguriert* sind und daß die beiden goldständigen Methylgruppen *in cis-Positionen* auftreten.

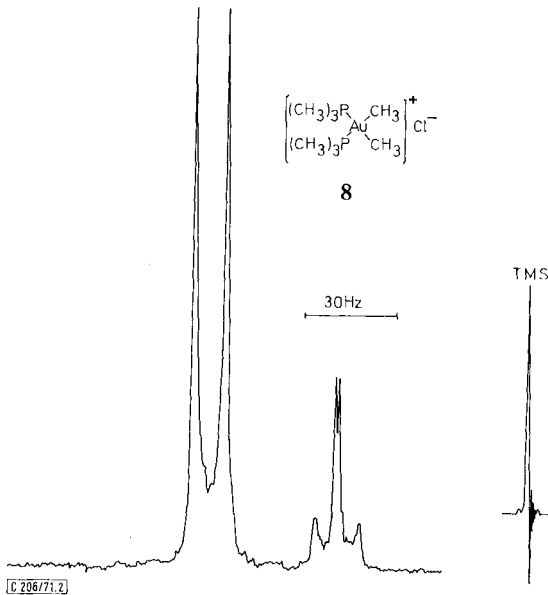
Die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HCAu}^{31}\text{P})$  sind für die zum Phosphoratom *cis*-ständigen Methylgruppen kleiner als für die *trans*-ständigen. Der Zuordnung zu den *cis*- und *trans*-Positionen liegen dabei die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und ihre Abhängigkeit von der Natur des vorhandenen Halogens zugrunde (*trans*-Effekt!), sowie Erfahrungswerte aus der Literatur<sup>7,8)</sup> und aus

<sup>7)</sup> J. D. Riddick und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 2801 und 2964. Siehe neuerdings auch A. J. Cheney, B. E. Mann und B. L. Shaw, Chem. Commun. **1971**, 431.

<sup>8)</sup> F. H. Allen und A. Pidcock, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 2700.



Abbild. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Trimethylphosphin-dimethylgoldchlorid (**1**)  
(Bedingungen siehe Tab. 1)



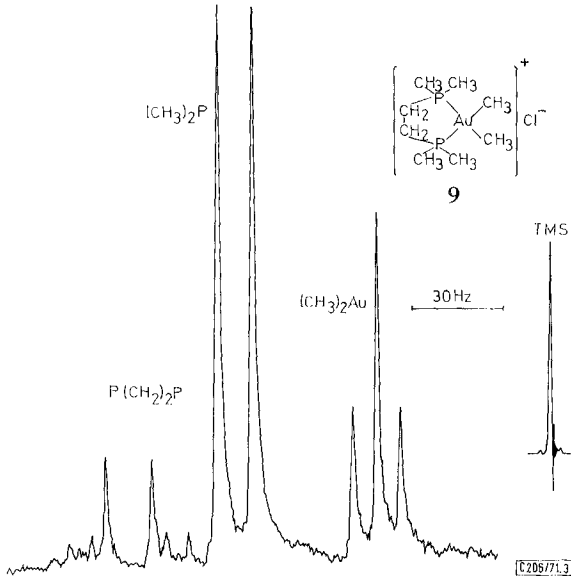
Abbild. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis-trimethylphosphin-dimethylgoldchlorid (**8**)  
(in Wasser, vgl. Tab. 1)

eigenen Arbeiten über  $R_3PAuR_3$ -Komplexe<sup>1)</sup>. Alle  $|J(\text{HCAuP})|$ -Werte sind größer als in den zuletzt genannten Verbindungen und nehmen innerhalb der Reihe  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$  ab. Gleiches gilt für  $\delta\text{CH}_3\text{Au}$ , wo die Werte für **5** bei niedrigstem Feld erscheinen.

$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  nimmt ab innerhalb der Reihe  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ , während  $\delta\text{CH}_3\text{P}$  leicht zunimmt. Diese Tendenzen sind nicht ungewöhnlich<sup>7,8)</sup> und in diesem Zusammenhang nicht relevant. Über das Vorzeichen von  $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  siehe in l. c.<sup>1)</sup>

Die Spektren der kationischen Species **8–10** sind erwartungsgemäß komplizierter. In Wasser als Lösungsmittel, wo eine Dissoziation in Ionen als gegeben angenommen werden kann, erscheint für die  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$ -Gruppe von **8** ein typisches  $A_3XX'A'_3$ -System, das interessanterweise dem von *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$  außerordentlich ähnlich ist<sup>9)</sup> (Abbild. 2). Die Protonen der Liganden bilden in analoger Weise ein  $A_9XX'A'_9$ -System, für das ebenfalls zahlreiche Parallelen existieren, so z.B. für *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PdBr}_2$  und *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PtBr}_2$ <sup>10)</sup>. Daraus ergibt sich auch für **8** eine *cis*-Anordnung der gleichartigen Gruppierungen.

Eine solche Anordnung ist für die Komplexe **9** und **10** von vorneherein die einzig mögliche, da die Verknüpfung der  $\text{PR}_2$ -Gruppen keine *trans*-Anordnung zuläßt. Das Erscheinungsbild der NMR-Linien bestätigt diese Annahme. Für die Äthylenbrücken treten  $A_2XX'A'_2$ -Systeme auf, wie sie auch für andere Komplexe des DMPÄ und DPPÄ gefunden werden. Die  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppen in **9** gleichen schließlich als  $A_6XX'A'_6$ -Systeme den  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Gruppen in **8** (Abbild. 3). Eine weitere Auflösung dieser Liniengruppen wurde nicht versucht (Tab. 1).



Abbild. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von [1.2-Bis-dimethylphosphino-äthylen]-dimethylgoldchlorid (**9**) (in Wasser, vgl. Tab. 1)

<sup>9)</sup> E. O. Greaves, R. Bruce und P. M. Maitlis, Chem. Commun. **1967**, 860.

<sup>10)</sup> 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.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1**–**10**

Nr.	Formel <sup>a)</sup>	Lösungsmittel	$\delta\text{MeAu}$ <sup>b)</sup>	$^3J(\text{HCAuP})$	$\delta\text{R}_3\text{P}$ <sup>b)</sup>	$^2J(\text{HCP})$
1	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{Cl}$	Benzol	–53 (d) –14 (d)	10.1 ( <i>trans</i> ) 9.0 ( <i>cis</i> )	–28 (d)	10.8
4	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{Br}$	Benzol	–59 (d) –26 (d)	10.0 ( <i>trans</i> ) 8.9 ( <i>cis</i> )	–21.5 (d)	10.7
5	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{J}$	Benzol	–66 (d) –31 (d)	9.6 ( <i>trans</i> ) 8.8 ( <i>cis</i> )	–19.5 (d)	10.5
2	$\text{Ph}_3\text{PAuMe}_2\text{Cl}$	Dioxan	–65 (d) –35 (d)	9.5 ( <i>trans</i> ) 8.5 ( <i>cis</i> )	–431.0 (m)	–
6	$\text{Ph}_3\text{PAuMe}_2\text{Br}$	Dioxan	–71 (d) –42 (d)	9.4 ( <i>trans</i> ) 8.5 ( <i>cis</i> )	–439.0 (m)	–
7	$\text{Ph}_3\text{PAuMe}_2\text{J}$	Dioxan	–81 (d) –55 (d)	9.3 ( <i>trans</i> ) 8.5 ( <i>cis</i> )	–439.0 (m)	–
3	$\text{Ph}_3\text{AsAuMe}_2\text{Cl}$	Dioxan <sup>c)</sup>	–69 (s) –40 (s)	( <i>trans</i> ) ( <i>cis</i> )	–438.0 (m)	–
8	$(\text{Me}_3\text{P})_2\text{AuMe}_2\text{Cl}$	$\text{D}_2\text{O}$	–63.5 ( $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ )	15.0 <sup>d)</sup>	–105.0 ( $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9$ )	11.4 <sup>d)</sup>
9	$(\text{DMP}\ddot{\text{A}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$	$\text{D}_2\text{O}$	–57.5 ( $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3$ )	16.1 <sup>d)</sup>	–104 ( $\text{CH}_3$ ) ( $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$ ) –139 ( $\text{CH}_2$ ) ( $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$ )	12.2 <sup>d)</sup> 16.1 <sup>d)</sup>
10	$(\text{DPP}\ddot{\text{A}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–77.0 ( $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ )	15.1 <sup>d)</sup>	–193 ( $\text{CH}_2$ ) ( $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$ ) –450 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) (m)	16.0 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup>  $\text{DMP}\ddot{\text{A}}$  = 1,2-Bis-dimethylphosphino-äthan,  $\text{DPP}\ddot{\text{A}}$  = 1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan.

<sup>b)</sup> Alle Werte in Hz bei 60 MHz, negative Werte für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den externen Standard TMS bei 30°.

<sup>c)</sup> Verbreiterte Signale durch Ligandenaustausch!

<sup>d)</sup> Scheinbare Kopplungskonstante  $|J(\text{AX}) + J(\text{AX}')|$ .

## 2. Infrarotspektren

In den Infrarotspektren der Verbindungen **1**–**10** (Tab. 2) treten durchwegs charakteristische Liniengruppen auf, die auf die Anwesenheit der  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$ -Struktureinheit zurückgehen. Dazu gehören relativ lagkonstant die Deformationsschwingungen  $\delta\text{CH}_3\text{Au}$  zwischen 1240 und 1170/cm, die Pendelschwingungen  $\rho\text{CH}_3\text{Au}$  bei 800/cm und die Valenzschwingungen  $\nu\text{AuC}_2$  zwischen 600 und 500/cm. In diesem Zusammenhang ist es besonders aufschlußreich, daß für Dimethylplatin-Komplexe entsprechende Absorptionen in fast den gleichen Bereichen gefunden werden<sup>11)</sup>.

Durch Vergleich mit den Spektren für **4** und **5** kann im Spektrum der Chlorverbindung **1**  $\nu\text{AuCl}$  leicht auffindig gemacht werden (284/cm). Hier und bei **2** und **3** erscheint diese Bande längerwellig als in Komplexen von  $\text{AuCl}$  und  $\text{AuCl}_3$ <sup>12–14)</sup>.

Weist das Auftreten dieser Bande  $\nu\text{AuCl}$  für **1**–**3** das Vorliegen einer direkten  $\text{Au}-\text{Cl}$ -Bindung nach, so spricht die Abwesenheit einer solchen Absorption bei **8**–**10** für die Abdissoziation des Chloratoms beim Eintritt des zweiten Phosphinliganden und somit für die ionische Struktur.

11) D. M. Adams, J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2047.

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

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

14) T. Boschi, B. Crociani, L. Cattulini und G. Marangoni, J. chem. Soc. [London] **A** **1970**, 2408.

Tab. 2. IR-Spektren der Trimethylphosphin-dimethylgoldhalogenide ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{Me}_2\text{AuCl}$	Lit. <sup>16)</sup>	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{Cl}$ (1)	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{Br}$ (4)	$\text{Me}_3\text{PAuMe}_2\text{J}$ (5)	$(\text{Me}_3\text{P})_2\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (8)	Zuordnung
1412 m	1413 m	1431 sw 1415 m	1425 sw 1413 m	1430 sw 1416 sw	1430 m, b	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
		1306 sw 1286 st 1282 st	1306 sw 1286 st 1280 st	1302 sw 1282 st	1300 m 1285 st 1280 Sch 1260 sw	$\delta_s\text{CH}_3(\text{P})$
1231 st 1226 st 1218 m 1200 st 1191 st 1186 Sch	1229 s 1219 s 1202 s 1192 m 1187 st	1223 st 1209 sw	1220 st	1209 st	1214 sw	$\delta_s\text{CH}_3(\text{Au})$
			1182 st	1173 st	1187 st	
		951 sst 859 st	959 sst 859 m 850 Sch	963 st 951 sst 858 m 853 m	1096 sw, b 960 sst 868 m 855 Sch	$\rho\text{CH}_3(\text{P})$ $\rho\text{CH}_3(\text{P})$
818 m, b	830 m	820 sw, b 782 sw, b 749 st	822 sw, b 778 sw, b 752 st 747 st	814 sw, b 770 sw, b 747 st	800 sw, b 749 Sch 744 st	$\rho\text{CH}_3(\text{Au})$ $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$
		675 sw	676 sw	674 sw	674 m	$\nu_s\text{PC}_3$
544 ssw	550 sw	557 sw 536 st (426 ssw, b) 346 ssw	548 sw 533 st (420 ssw, b) 344 ssw	535 m 528 m (404 ssw, b) 346 ssw	516 Sch 510 st (400 ssw, b) 346 ssw	$\nu\text{AuC}_2$ $\nu\text{Au-P}$
251 st	256 sst	284 st 270 Sch	267 ssw	269 ssw		$\nu\text{Au-Cl}$ $\delta\text{PC}_3$

$\nu\text{Au-P}$ -Banden sind meist relativ schwach und unausgeprägt, so daß ihre Identifizierung auf Schwierigkeiten stößt. Die Zuordnungen sind deshalb hierfür nicht zweifelsfrei. Weiteres Vergleichsmaterial steht aus Arbeiten von Tobias und Mitarbb.<sup>15, 16)</sup> zur Verfügung.

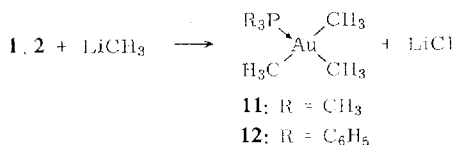
## Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Resultate sind insofern bemerkenswert, als sie eine besonders enge Beziehung zwischen den  $d^8$ -Komplexen des (zweiwertigen) Platins und des (dreiwertigen) Golds auch bei den Alkylmetall-Verbindungen überzeugend widerspiegeln. Dies drückt sich nicht nur in einer weitgehenden Analogie struktureller und spektroskopischer Einzelheiten aus, sondern auch in einer hohen Bildungstendenz und Stabilität der bisher unbekanntenen Alkylgold-Verbindungen. Diese wird u. a. bei den unzersetzt wasserlöslichen Komplexen **8** und **9** augenfällig.

Weitere Untersuchungen müssen der Reaktivität dieser Systeme gelten, da hierüber ebenfalls noch wenige Anhaltspunkte vorliegen. Daß z. B. eine Substitution der Halogenatome in **1** und **2** ohne strukturelle Umgruppierung möglich ist, zeigten die oben erwähnten Umhalogenierungen und die erfolgreiche Methylierung mittels Methylolithium:

<sup>15)</sup> W. M. Scovell und R. S. Tobias, Inorg. Chem. [Washington] **9**, 945 (1970).

<sup>16)</sup> W. M. Scovell, G. C. Stocco und R. S. Tobias, Inorg. Chem. [Washington] **9**, 2682 (1970), und dort zitierte frühere Literatur.



Auf diese Weise lassen sich  $\text{R}_3\text{PAu}(\text{CH}_3)_3$ -Komplexe in größerer Reinheit und Ausbeute herstellen als über die Methylierung von  $\text{AuCl}_3$ , wobei durch teilweise Reduktion oft nebenher auch  $\text{R}_3\text{PAuCH}_3$ -Verbindungen gebildet werden<sup>1)</sup>.

Das Studium anderer Substitutionsreaktionen ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch den *Verband der Chemischen Industrie*. A. Sh. ist der *UBE Industries, Ltd.*, Tokio, Japan, für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

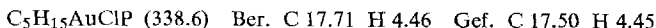
### Beschreibung der Versuche

Soweit nötig, wurden alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

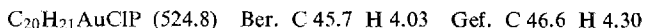
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in Geräten vom Typ Varian A 60, die  $\text{IR}$ -Spektren an einem Spektrometer Perkin Elmer Modell 457 gemessen. Die sehr bandenreichen Spektren der Verbindungen **2**, **3**, **6**, **7**, **9** und **10** wurden hier nicht im Detail aufgeführt (Tab. 2 enthält nur relativ vollständige Angaben für die übrigen, peralkylierten Verbindungen.) Diese Spektren können auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden. Für einige der beschriebenen Substanzen liegen auch *Massenspektren* vor, die die jeweiligen Molekulargewichte gut bestätigen. Über sie soll an anderer Stelle berichtet werden.

*Dimethylgoldchlorid*: Zu einer Lösung von 7.87 g *Gold(III)-chlorid* (26 mMol) in 80 ccm Diäthyläther wird bei  $-65^\circ$  im Verlauf von 3 Stdn. eine Lösung von 94 mMol *Methylolithium* in 54 ccm Äther gegeben. Anschließend wird eine Lösung von 52 mMol Chlorwasserstoff in 50 ccm Äther hinzugefügt (wieder bei  $-65^\circ$  und im Verlauf von 30 Min.). Dann kann auf Raumtemp. aufgewärmt werden. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren werden 50 ccm Wasser zugegeben, die Ätherschicht abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der beim Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand gibt nach Kristallisation aus Petroläther ( $50-70^\circ$ ) 2.32 g  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ , 34%. Schmp.  $69-71^\circ$  (Lit.<sup>17)</sup>:  $71-72^\circ$ ).

*cis-Trimethylphosphin-dimethylgoldchlorid (1)*: 0.402 g  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$  (1.53 mMol) werden in eine Lösung von 0.118 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  (1.55 mMol) in 10 ccm Äther eingetragen. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Abziehen des Äthers, Aufnehmen in Benzol und Filtrieren vom Ungelösten fällt **1** aus Benzol/Petroläther ( $50-70^\circ$ , 1:1). 0.464 g (89%), Schmp.  $77-78^\circ$ .

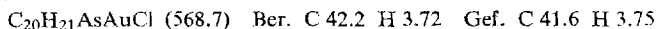


In analoger Weise entsteht aus 0.263 g  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$  (1.00 mMol) und 0.262 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  (1.00 mMol) *cis-Triphenylphosphin-dimethylgoldchlorid (2)*, 0.508 g (97%), Schmp.  $142-143^\circ$ .



IR:  $\delta\text{CH}_3\text{Au}$  1234, 1182,  $\nu\text{AuC}_2$  526,  $\nu\text{AuCl}$  281/cm.

*cis-Triphenylarsin-dimethylgoldchlorid (3)* entsteht aus 0.184 g  $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$  und 0.214 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$  (je 0.70 mMol) in 5 ccm Äther. 0.380 g (96%), Schmp.  $122-124^\circ$  (Zers.).



IR:  $\delta\text{CH}_3\text{Au}$  1230, 1186,  $\nu\text{AuC}_2$  543,  $\nu\text{AuCl}$  285/cm.

<sup>17)</sup> H. Gilman und L. A. Woods, J. Amer. chem. Soc. **70**, 550 (1948).



*cis*-Trimethylphosphin-dimethylgoldbromid (**4**): 0.168 g **1** (0.50 mMol) werden mit 0.103 g *NaBr* (1.00 mMol) in 10 ccm Aceton 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Acetons wird der Rückstand mit Benzol extrahiert und das extrahierte Produkt aus Benzol/Petroläther (50—70°, 1:1) umkristallisiert; 0.181 g (95%), Schmp. 75—76.5°.

$C_5H_{15}AuBrP$  (383.0) Ber. C 15.69 H 3.95 Gef. C 16.10 H 4.24

*cis*-Trimethylphosphin-dimethylgoldjodid (**5**) entsteht analog, allerdings ohne Erwärmen und mit 1stdg. Reaktionszeit aus 0.168 g **1** (0.50 mMol) und 0.150 g *NaJ* (1.00 mMol). Ausb. 0.202 g (94%), Schmp. 79—80°.

$C_5H_{15}AuJP$  (430.0) Ber. C 13.98 H 3.52 Gef. C 14.22 H 4.00

*cis*-Triphenylphosphin-dimethylgoldbromid (**6**): Analog aus 0.262 g **2** (0.50 mMol) und 0.103 g *NaBr* (1.00 mMol). Ausb. 0.270 g (95%), Zers.-P. 157—160° (Lit.<sup>6</sup>); Schmp. 151°, Zers.).

$C_{20}H_{21}AuBrP$  (569.2) Ber. C 42.2 H 3.72 Gef. C 42.5 H 4.10

IR:  $\delta_{CH_3}Au$  1228, 1182,  $\nu_{AuC_2}$  525/cm.

*cis*-Triphenylphosphin-dimethylgoldjodid (**7**): In gleicher Weise aus 0.262 g **2** (0.50 mMol) und 0.150 g *NaJ* (1.00 mMol), Ausb. 0.295 g (96%), Schmp. 99—101° (Zers.).

$C_{20}H_{21}AuJP$  (616.2) Ber. C 39.0 H 3.46 Gef. C 39.3 H 3.77

IR:  $\delta_{CH_3}Au$  1218, 1182,  $\nu_{AuC_2}$  520/cm.

*cis*-Bis-trimethylphosphin-dimethylgoldchlorid (**8**): Zu einer Lösung von 0.190 g **1** (0.56 mMol) in 5 ccm Benzol werden 0.048 g  $(CH_3)_3P$  (0.63 mMol) gefügt. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Benzol 0.228 g (98%), Schmp. 128—131°; wasserlöslich.

$C_8H_{24}AuP_2Cl$  (414.7) Ber. C 22.9 H 5.83 Gef. C 20.6 H 5.28

[1.2-Bis-dimethylphosphino-äthan]-dimethylgoldchlorid (**9**): 0.291 g  $(CH_3)_2AuCl$  (1.11 mMol) werden in eine Lösung von 0.170 g 1.2-Bis-dimethylphosphino-äthan (1.13 mMol) in 10 ccm Äther eingetragen, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Petroläther (50—70°) 0.453 g (99%), Schmp. 206—208°; wasserlöslich.

$C_8H_{22}AuP_2Cl$  (412.6) Ber. C 23.2 H 5.38 Gef. C 23.9 H 5.48

IR:  $\delta_{CH_3}Au$  1204, 1189,  $\nu_{AuC_2}$  524/cm.

[1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan]-dimethylgoldchlorid (**10**) entsteht analog aus 0.131 g  $(CH_3)_2AuCl$  (0.50 mMol) und 0.199 g 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan (0.50 mMol) in 5 ccm Benzol. Der Niederschlag bildet sich hier erst nach einem Tag. Nach Dekantieren und Waschen mit Benzol 0.317 g (96%), Zers.-P. 163—172°, löslich in Methylenchlorid.

$C_{28}H_{30}AuP_2Cl$  (660.9) Ber. C 50.8 H 4.57 Gef. C 50.9 H 4.84

IR:  $\delta_{CH_3}Au$  1200, 1190, 1173,  $\nu_{AuC_2}$  532/cm.

Methylierung von **1** und **2**: 0.237 g **1** (0.70 mMol), gelöst in 10 ccm Äther, wird mit 0.84 mMol *LiCH\_3* 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann werden 5 ccm Wasser zugegeben, die Ätherschicht abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, der Äther abgezogen und schließlich aus Petroläther (50—70°) umkristallisiert: 0.203 g Trimethylphosphin-trimethylgold (**11**) (91%), Schmp. 24—25° (Lit.<sup>12</sup>): 23°).

$C_6H_{18}AuP$  (318.2) Ber. C 22.7 H 5.70 Gef. C 22.6 H 5.81

Aus 0.262 g **2** (0.50 mMol) und 0.60 mMol *LiCH\_3* entstehen analog 0.217 g Triphenylphosphin-trimethylgold (**12**) (86%), Schmp. 117—120° (Zers.) (Lit.<sup>12</sup>): 120°, Zers., Lit.<sup>6</sup>): 119°, Zers.).

$C_{21}H_{24}AuP$  (504.3) Ber. C 50.0 H 4.80 Gef. C 51.6 H 5.05