

Hubert Schmidbaur und Rainer Franke

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

## Methylgold(I) und Gold(I)-halogenide als komplexbildende Zentren für Trimethylphosphin und Trimethylphosphit

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 10. Mai 1972)

Methylgold(I) bildet mit Phosphinen und Phosphiten nur 1:1-Komplexe, während Gold(I)-halogenide ebenso wie Gold(I)-nitrat und -tetrafluoroborat zusätzlich 1:2- und 1:4-Komplexe aufzubauen vermögen. Von diesen kommt den 1:2-Verbindungen im festen Zustand und in wäßriger Lösung eine ionische Struktur mit linearer Ligandenanordnung am Kation zu. Die vermutlich tetraedrischen Komplex-Kationen der 1:4-Verbindungen verlieren leicht Phosphin, um in die 1:2-Komplexe überzugehen. — Alle Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die im System  $\text{H}_3\text{C}-\text{Au}/\text{P}(\text{CH}_3)_3/\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  besonders günstigen Voraussetzungen erlaubten eine einfache NMR-spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Ligandenaustauschreaktion nach Gl. (2).

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

Trimethylphosphine and Trimethylphosphite as Ligands to Methylgold(I) and Gold(I) Halides

Trimethylphosphine as well as trimethylphosphite only form 1:1 complexes with methylgold. With gold(I) halides, nitrate, and tetrafluoroborate, 1:2 and 1:4 complexes can also be obtained. The 1:2 compounds are assigned an ionic structure with a linear arrangement of ligands in the cation of the solid and of the aqueous solutions. The 1:4 compounds, which are likely to possess tetrahedral  $\text{AuP}_4$ -cations, lose phosphine readily and are converted to the 1:2 complexes. All compounds were studied by infrared and n.m.r. spectroscopy. Favourable conditions with the system  $\text{H}_3\text{C}-\text{Au}/\text{P}(\text{CH}_3)_3/\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  allow a straightforward determination of the equilibrium constant for the ligand exchange reaction according to eq. (2), using n.m.r.

Gold bevorzugt im einwertigen Zustand die Koordinationszahl 2. *Goldorganische Verbindungen* vom Typ  $\text{R}-\text{Au}$  vermögen daher in der Regel nur *einen* zusätzlichen Liganden L zu binden, wobei linear konfigurierte Komplexe  $\text{R}-\text{Au} \leftarrow \text{L}$  gebildet werden<sup>2)</sup>. Ein größeres Ligandenangebot führt nicht zur Erhöhung der Koordinationszahl, sondern lediglich zu einem außerordentlich raschen Ligandenaustausch am Goldatom<sup>3)</sup>. Selbst mit Chelatliganden tritt nicht der gewünschte Effekt auf,

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: A. Shiotani und H. Schmidbaur, J. organomet. Chem. **37**, C 24 (1972).

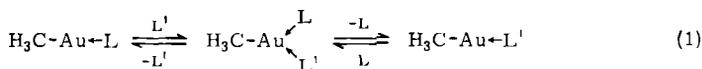
<sup>2)</sup> B. Armer und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 120 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 101 (1970).

<sup>3)</sup> H. Schmidbaur, H. F. Klein und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2831 (1971); J. Amer. chem. Soc. **93**, 1555 (1971).

es kommt vielmehr zur Bildung mehrkerniger Komplexe<sup>4</sup>). Aus dem Verlauf von Verdrängungsreaktionen ließ sich qualitativ ableiten, daß die Bevorzugung von Phosphinliganden folgendermaßen abgestuft ist:



Nach NMR-Experimenten verläuft dieser Ligandenaustausch nach einem assoziativen Mechanismus im Sinne des folgenden Schemas:



Bisher waren jedoch keine Informationen über die Lage solcher Gleichgewichte für  $L \neq L'$  erhältlich, die eine nähere Klassifizierung der R—Au-Struktureinheiten<sup>5</sup>) hinsichtlich ihrer komplexbildenden Eigenschaften ermöglicht hätten. Es wird nun an einem geeigneten Beispiel (Gl. (2)) gezeigt, wie die Gleichgewichtskonstanten NMR-spektroskopisch ermittelt werden können.

Auch Gold(I)-halogenide vermögen Liganden aus der Phosphinreihe zu Komplexen wie z.B. ClAuP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und ClAuP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> anzulagern, die zum Teil schon sehr lange bekannt sind<sup>6-11</sup>). In der letzten Zeit ergaben sich jedoch auch Hinweise auf die Existenz von 1:2-Komplexen, deren Struktur aber zunächst umstritten war<sup>12-15</sup>). So scheint ein Bis(triphenylphosphin)-goldchlorid im festen Zustand als ionische Verbindung [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cl vorzuliegen, in organischen Lösungsmitteln aber zu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zu dissoziieren.

Die Kristallstruktur eines 1:2-Komplexes von AuJ mit 2-Phenyl-isophosphindolin machte ebenfalls ein ionisches Strukturprinzip wahrscheinlich<sup>16</sup>). Mit mehrzähligen Liganden werden von Fall zu Fall daneben noch höherkoordinierte Verbindungen gefunden<sup>17-21</sup>), für die aus der Arsenreihe zusätzliche Beispiele existieren<sup>22-26</sup>).

- 4) H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2821 (1971).
- 5) R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3533 (1963); Science [Washington] **151**, 172 (1966).
- 6) L. Lindet, Ann. Chim. Phys. [6] **11**, 177 (1887), C. **18**, 920 (1887).
- 7) A.-E. Arbusov und V. M. Soroastrova, dokl. Akad. Nauk SSSR **84**, 503 (1952), C. A. **46**, 10038f (1952); Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1952**, 809, C. A. **47**, 9898f (1953).
- 8) F. G. Mann, A. F. Wells und D. Purdie, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1828.
- 9) F. G. Mann und D. Purdie, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1235.
- 10) G. E. Coates und C. Parkin, J. chem. Soc. [London] **1963**, 424.
- 11) D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton und J. G. Smith, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 545.
- 12) L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta und F. Cariati, Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam] **1**, 255 (1966).
- 13) C. Kowala und J. M. Swan, Austral. J. Chem. **19**, 547 (1966).
- 14) J. M. Meyer und A. L. Allred, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 1328 (1968).
- 15) A. D. Westland, Canad. J. Chem. **47**, 4135 (1969).
- 16) J. W. Collier, A. R. Fox, J. G. Hinton und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1819.
- 17) M. Davis und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3786.
- 18) F. A. Hart und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3939.
- 19) C. E. Wymore und J. C. Bailar jr., J. inorg. nuclear Chem. **14**, 42 (1960).
- 20) A. J. Carty und A. Efraty, Inorg. Chem. **8**, 543 (1969).
- 21) N. J. DeStefano und J. L. Burmeister, Inorg. Chem. **10**, 998 (1971).
- 22) W. Cochran, F. A. Hart und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2816.
- 23) M. Davis und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3791.
- 24) R. S. Nyholm, Nature [London] **168**, 705 (1951).

Schließlich haben  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen von Gold(I)-Salzlösungen bei Gegenwart von Tri(*p*-tolyl)-phosphin gezeigt, daß auch hier zumindest bei tiefen Temperaturen Multikoordinationsphänomene auftreten<sup>27)</sup>.

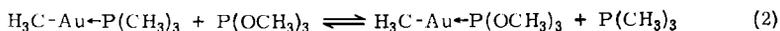
1 : 2-Komplexe eines Gold(I)-halogenids mit einfachen Trialkylphosphinen wurden bisher noch nicht beschrieben. *Duddell et al.*<sup>11)</sup> erwähnen zwar ein Bis(trimethylphosphin)-goldnitrat, können aber außer dem IR-Spektrum keine weiteren Angaben machen. In jüngster Zeit wurden auch einige Gold(I)-Phosphit-Komplexe mit Tetraphenylborat-Gegenionen formuliert, jedoch ohne Vorlage irgendwelcher Daten<sup>28)</sup>.

Kationen des Typs  $\text{R}_3\text{P}-\text{Au}-\text{PR}_3^{\oplus}$  waren u. a. deshalb von Interesse, weil sie in enger isoelektronischer Beziehung zu den Bis(trialkylphosphin)-quecksilber-Verbindungen  $\text{R}_3\text{P}-\text{Hg}-\text{PR}_3^{2\oplus}$ ,  $2\text{X}^{\ominus}$  stehen, die erst vor kurzem eingehender studiert wurden<sup>29,30)</sup>. Eine zweite Gruppe von Isosteren stellen die Triorganophosphinplatin(0)-Komplexe dar, die in der Platinreihe als katalytisch aktive Verbindungen von Bedeutung sind<sup>31)</sup>.

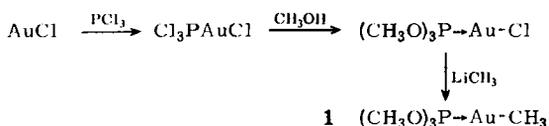
## I. Das System Methylgold/Trimethylphosphin/Trimethylphosphit

### 1) Trimethylphosphit-methylgold

Zum Studium des Gleichgewichts



wurde zunächst der Trimethylphosphit-Komplex von  $\text{AuCH}_3$  rein dargestellt. Die Synthese gelingt aus dem schon beschriebenen  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$ <sup>32)</sup>, das seinerseits aus  $\text{Cl}_3\text{PAuCl}$  und Methanol zugänglich ist.



**1** ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 0–2° erstarrt und i. Vak. bei 75° unzersetzt destilliert. Die Substanz ist in Benzol monomer gelöst (Kryoskopie). Das IR-Spektrum zeigt neben den typischen Ligandenabsorptionen die Valenzschwingungen  $\nu(\text{AuC})$  und  $\nu(\text{AuP})$  bei 544 bzw. 390/cm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Benzol oder

25) *C. M. Harris* und *R. S. Nyholm*, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 63.

26) *R. S. Nyholm*, *C. M. Harris* und *N. A. Stephenson*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 687 (1956).

27) *E. L. Muetterties* und *C. W. Alegranti*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4114 (1970).

28) *D. A. Couch* und *S. D. Robinson*, *Chem. Commun.* **1971**, 1508.

29) *P. L. Goggin*, *R. J. Goodfellow*, *S. R. Haddock* und *J. G. Eary*, *J. chem. Soc. [London] Dalton* **1972**, 647.

30) *H. Schmidbaur* und *K. H. Rätthlein*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

31) <sup>31a)</sup> *R. Ugo*, *Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam]* **3**, 319 (1968); <sup>31b)</sup> *D. H. Gerlach*, *A. R. Cane*, *G. W. Parshall*, *J. P. Jesson* und *E. L. Muetterties*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3543 (1971).

32) *M. Levi-Malvano*, *Atti. Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* (5) **17**, I, 847 (1908).

Toluol) weist bei Raumtemperatur ein Dublett für den Liganden auf [ $J(\text{HCOP}) = 12.7 \text{ Hz}$ ] und ein *Singulett* für  $\text{H}_3\text{C}-\text{Au}$ . Das Fehlen der Kopplung  $\text{HCAuP}$  ist als Konsequenz eines rasch verlaufenden Ligandenaustauschs zu verstehen<sup>3)</sup>. In der Tat spaltet dieses Signal bei  $-5^\circ$  (Koaleszenztemperatur) in Toluol auf und zeigt bei  $-41^\circ$  eine Kopplungskonstante von 10.8 Hz. Dieses Verhalten entspricht dem anderer  $\text{CH}_3\text{AuPR}_3$ -Komplexe, jedoch ist der Austausch offenbar besonders leicht möglich, da es eines Zusatzes von freiem Liganden nicht bedarf.  $J(\text{HCOP})$  ändert sich bei Zugabe von  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  zu den Proben nur wenig, und das jetzt für freien und gebundenen Liganden gemeinsame Dublett nähert sich dem Wert des reinen Phosphits von 10.7 Hz. Da bei keinem Verhältnis ein Wert  $\bar{J} = 0$  durchlaufen wird, ändert  $J(\text{HCOP})$  sein Vorzeichen bei der Koordination des Phosphits *nicht*. Da für  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  ein positives Vorzeichen<sup>33)</sup> nachgewiesen wurde, ist  $J(\text{HCOP})$  auch im Komplex *positiv*. Auch im Ausgangsmaterial  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$  ist dieser Wert von gleichem Vorzeichen (+13.5 Hz).

## 2. Bestimmung der Lage des Gleichgewichts (2)

Die genannten Versuche zeigten, daß sowohl für den Phosphin-<sup>3)</sup> als auch für den Phosphit-Komplex von  $\text{AuCH}_3$  die Bedingungen des raschen Austauschs erfüllt sind. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit zur NMR-spektroskopischen Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  für Gl. (2). In diesem System müssen nämlich die Werte  $\bar{J}(\text{HCP})$  und  $\bar{J}(\text{HCOP})$  jeweils die nach den Molenbrüchen  $m$  gewichteten Summen der bekannten Einzel-Kopplungskonstanten  $J$  darstellen.

Eine Messung dieser mittleren Kopplungskonstanten  $\bar{J}$  bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen muß dann aus den vier Gleichungen

$$\begin{aligned} 1) \quad \bar{J} &= m_{\text{L}} \cdot J_{\text{L}} + m_{\text{K}} \cdot J_{\text{K}}, & \text{L} &= (\text{CH}_3)_3\text{P} & \text{L}' &= (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \\ 2) \quad \bar{J}' &= m_{\text{L}'} \cdot J_{\text{L}'} + m_{\text{K}'} \cdot J_{\text{K}'}, & \text{K} &= \text{CH}_3\text{AuL} & \text{K}' &= \text{CH}_3\text{AuL}' \\ 3) \quad m_{\text{L}} &+ m_{\text{K}} = 1 \quad \text{und} \\ 4) \quad m_{\text{L}'} &+ m_{\text{K}'} = 1, \end{aligned}$$

die sich zu

$$K = \frac{m_{\text{K}'} \cdot m_{\text{L}}}{m_{\text{K}} \cdot m_{\text{L}'}} = \frac{(J_{\text{L}'} - \bar{J}') (\bar{J} - J_{\text{K}})}{(J_{\text{L}} - \bar{J}) (\bar{J}' - J_{\text{K}'})}$$

zusammenfassen lassen, eine Berechnung von  $K$  erlauben.

Der Mittelwert für 4 Messungen beträgt  $K = 4 \cdot 10^{-2}$ . Daraus errechnet sich  $\Delta G = 1.92 \text{ [kcal]}$  für Gleichgewicht (2), was eine deutliche thermodynamische Bevorzugung des Liganden  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  an der  $\text{CH}_3\text{Au}$ -Struktureinheit bedeutet.

Bei Anwendung der geschilderten Methode auf andere Ligandenpaare zeigt sich, daß das Verfahren nur bei „mittleren“ Werten von  $K$  (also von  $10^{-3}$  bis  $10^3$ ) befriedigend genaue Werte ergibt. Wird  $K$  größer oder kleiner, so unterscheidet sich  $J$  zu wenig von  $J_{\text{K}}$  oder  $J_{\text{L}}$ , so daß große Meßfehler erhalten werden. Bei sehr großen Kopplungskonstanten, z.B. mit Heterokernen und Kopplung über nur wenige Bindungen, wird diese Einschränkung wenigstens zum Teil wieder aufgehoben.  $J_{\text{K}}$  und  $J_{\text{L}}$  sollten aber möglichst stark verschieden sein.

<sup>33)</sup> R. D. Bertrand, F. B. Ogilvie und J. G. Verkade, J. Amer. chem. Soc. 92, 1908 (1970).

Außerdem muß gewährleistet sein, daß Gleichgewichte wie  $\text{H}_3\text{C}-\text{Au}\leftarrow\text{PR}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{Au} + \text{PR}_3$  ganz weit links liegen und wie die in Gl. (1) bei der Berechnung vernachlässigt werden können.

### 3. Multikoordination

Weder mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  noch mit  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  konnten bisher am  $\text{CH}_3\text{Au}$ -Zentrum höhere Koordinationszahlen als 2 erreicht werden. Der Verlauf der Austauschvorgänge zeigt im Gegenteil, daß zumindest unter Normalbedingungen der im Gl. (1) formulierte drei- oder vierfach koordinierte Zwischenzustand gegenüber Ausgangsmaterialien und Endprodukten energetisch benachteiligt ist. Er liegt beim  $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$  ca. 7 kcal höher<sup>3)</sup>, wenn für das Energieprofil keine Zwischenminima angenommen werden. Dafür gibt es bisher aber keine Anhaltspunkte. Um doch auf eine Mehrfachkoordination zu stoßen, wurden die Untersuchungen auf die Gold(I)-halogenide ausgedehnt.

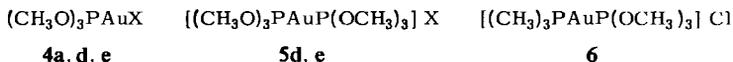
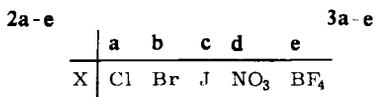
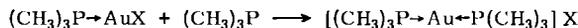
## II. Trimethylphosphin(-phosphit)-Komplexe von Gold(I)-halogeniden, Gold(I)-nitrat und -tetrafluoroborat

Obwohl die 1:1-Komplexe vom Typ  $\text{R}_3\text{PAuX}$  erst in jüngster Zeit nochmals eingehender untersucht wurden<sup>10,11,34)</sup>, ließ sich die Frage nach einer Mehrfachkoordination zu  $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AuX}$ -Verbindungen noch nicht klären. Nach *Duddell et al.*<sup>11)</sup> ist z. B. ein  $\text{Au}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2^{\oplus}\text{NO}_3^{\ominus}$  angeblich relativ wenig stabil und konnte deshalb nicht isoliert werden.

### 1. Darstellung der 1:2-Komplexe $[\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{Au}\leftarrow\text{PR}_3]\text{X}$

Wir haben jetzt gefunden, daß  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$  und  $\text{AuJ}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  sehr stabile 1:2-Komplexe bilden, die leicht in reiner Form erhalten werden können, wenn die  $(\text{CH}_3)_3\text{PAuX}$ -Verbindungen in Aceton mit einem weiteren Mol des Liganden umgesetzt werden.

Zur Synthese des entsprechenden *Nitrats* und *Tetrafluoroborats* wird zunächst  $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$  in Aceton bzw. Methanol mit  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{AgBF}_4$  in die bisher unbekanntenen Komplexe  $(\text{CH}_3)_3\text{PAuNO}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PAuBF}_4$  verwandelt, um dann in gleicher Weise zu verfahren.



3a - e sind farblose, kristalline Substanzen, die in polaren Lösungsmitteln, vor allem in Wasser und Methanol, ausgezeichnet löslich sind. Sie weisen keinen merk-

<sup>34)</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 1969, 2134.

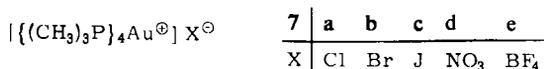
lichen Geruch nach Phosphin mehr auf. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte liegen fast alle über 150° und verdeutlichen die beträchtliche thermische Stabilität der Verbindungen.

Die aus  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$  (**4a**)<sup>32)</sup> und  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{AgBF}_4$  darstellbaren Verbindungen  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuNO}_3$  bzw.  $-\text{BF}_4$  (**4d, e**) addieren ebenfalls ein weiteres Mol  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  zu den farblosen, kristallinen 1 : 2-Komplexen  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuP}(\text{OCH}_3)_3]\text{NO}_3$ ,  $-\text{BF}_4$  (**5d, e**). Letztere sind noch besser direkt aus  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{AgBF}_4$  darstellbar. Das zugehörige Chlorid **5a** war dagegen nicht erhältlich.

Interessanterweise kann aber aus **2a** und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  nach 24 Stdn. bei 70° in Toluol ein gemischter 1 : 1-Komplex der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{OCH}_3)_3]\text{Cl}$  (**6**) synthetisiert werden, wenn auch offenbar nicht in ganz reiner Form. Nebenprodukte sind u.a. **3a** und **4a** (s. u.). Auch **6** ist ausgezeichnet in Wasser löslich und darin leicht NMR-spektroskopisch identifizierbar.

## 2. Zur Frage der Existenz von 1 : 3- und 1 : 4-Komplexen

Wird in Lösungen der 1 : 1- und 1 : 2-Komplexe in Aceton weiteres Phosphin eingetragen, so lassen sich nach Einengen der Reaktionsmischung bei tiefen Temperaturen neue Komplexe isolieren, deren analytische Zusammensetzung zunächst der von 1 : 4-Komplexen entspricht.



Diese Proben besitzen jedoch keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich schon kurz oberhalb Raumtemperatur. Wegen des hohen Zersetzungsdrucks besitzen alle Substanzen einen penetranten Geruch nach Phosphin. Proben, die nur wenige Tage bei 20° gelagert wurden, haben schon einen wesentlich geringeren Phosphingehalt. Im Vakuum wird die Zersetzung stark beschleunigt, und in vorgeschalteten Fällen läßt sich  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  nachweisen.

Dabei entstehen zuweilen Proben, deren Zusammensetzung der von 1 : 3-Komplexen gleichkommt. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen (s. u.) handelt es sich hier jedoch nicht um diskrete  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Au}^\oplus\text{X}^\ominus$ -Verbindungen, sondern um „Doppelsalze“ aus äquimolaren Mengen von  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Au}^\oplus\text{X}^\ominus$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Au}^\oplus\text{X}^\ominus$ ! Auch diese Zwischenprodukte des Zerfalls besitzen nach wie vor einen hohen Zersetzungsdruck, bis nach weiterer Phosphinabgabe die Zusammensetzung der 1 : 2-Komplexe erreicht wird.

Das Tetrafluoroborat ist am stabilsten und läßt sich ohne Schwierigkeiten analysieren. Bei allen anderen Salzen werden z. B. deutlich zu niedrige C, H-Werte gefunden. Ihre Identität ist jedoch durch spektroskopische Vergleiche von Proben gesichert, die bei tiefen Temperaturen hergestellt und unter Kühlung sofort vermessen wurden\*).

\*) Anmerk. b. d. Korr. (25. 7. 72): Konduktometrische Titrationsen von **2a** mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  in Methanol bzw. Aceton haben gezeigt, daß in diesen Lösungsmitteln bei den Ligand/Metall-Verhältnissen von 1 : 2 bzw. 1 : 4 maximale Leitfähigkeiten erreicht werden. Diese Ergebnisse sichern die präparativen und spektroskopischen Befunde. Wieder wurde keine Evidenz für die Existenz von 1 : 3-Komplexen erhalten.

### 3. Spektroskopische Untersuchungen

Von allen Substanzen und Ausgangsmaterialien wurden Infrarot- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren angefertigt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Auf einschlägige Arbeiten anderer Autoren wurde bereits eingangs verwiesen. Unter ihnen geben vor allem Lit.<sup>11,29,34)</sup> wertvolles Vergleichsmaterial. Die Aufnahme von Raman-Spektren wird durch die Empfindlichkeit der Substanzen erschwert. Über diese Untersuchungen soll später berichtet werden.

#### a) Die Reihe $[(\text{CH}_3)_3\text{PAuP}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$

Die *Infrarotspektren* der Vertreter dieser Reihe zeichnen sich, wenn man von den Absorptionen der  $\text{NO}_3^-$ - bzw.  $\text{BF}_4^-$ -Gruppen bei **3d** und **3e** absieht, durch außergewöhnliche Ähnlichkeit aus. Da die genannten  $\text{NO}_3^-(\text{BF}_4^-)$ -Banden überdies auf das Vorliegen weitgehend ungestörter, d.h. nicht unsymmetrisch koordinierter Anionen schließen lassen, wird insgesamt ein *ionisches* Strukturprinzip wahrscheinlich. Für die Kationen ist dabei eine lineare Anordnung der 3 schwereren Atome anzunehmen,

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen der  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Komplexe<sup>a)</sup>

	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$	$\nu_s\text{PC}_3$	$\nu\text{AuP}_n$
<b>2d</b>	758 m 750 m	691 m 689 m	394 m
<b>2e</b>	763 sw 760 m	688 m	386 m
<b>3a</b>	761 m 752 st 748 m	681 m	356 m
<b>3b</b>	758 m 749 st 747 m	678 m	353 m
<b>3c</b>	750 st	679 m	353 m
<b>3d</b>	750 st, b	676 m	353 m [368 ssw]
<b>3e</b>	755 st	679 m	355 m [323 sw]
<b>7a<sup>b)</sup></b>	(760 sw) (751 sw) 731 st	671 st	335 m
<b>7b<sup>b)</sup></b>	(760 sw) (750 m) 735 m, b	(678 m) 673 m	(354 sw) 337 m
<b>7c<sup>b)</sup></b>	(750 sw) 737 st	672 st	(352 sw) 337 m
<b>7d<sup>b)</sup></b>	(748 sw) 736 st	674 m	(350 Sch) 336 m
<b>7e<sup>b)</sup></b>	(749 sw) 784 st	672 m	337 m

<sup>a)</sup> Nur die Valenzschwingungen des Gerüsts der schweren Atome sind berücksichtigt<sup>c)</sup>.

<sup>b)</sup> Wellenzahlen in Klammern kommen Zersetzungsprodukten zu (siehe Text). Sie nehmen beim längeren Lagern der Proben an Intensität zu.

<sup>c)</sup> Die *Phosphit*-Komplexe **4** und **5** zeigen  $\nu\text{AuP}_n$  389 bzw. 398/cm.

wie sie u. a. dem  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}\rightarrow\text{Hg}\leftarrow\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{2\oplus 29,30)}$ , daneben aber auch dem  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  zukommt. Die Symmetrie ergibt sich dann zu  $D_{3d}$  bzw.  $D_{3h}$  (staggered oder eclipsed).

Von den besonders wichtigen PAuP-Valenzschwingungen ( $A_{1(g)}$  und  $A_{2(u)}$ ) wird jeweils nur eine bei  $354 \pm 1/\text{cm}$  gefunden und  $\nu\text{PC}_3$  erscheint in der Regel ebenfalls einfach (bei  $677 \pm 2/\text{cm}$ ). Beide Kriterien sprechen für lineare Anordnung der Liganden. Alle übrigen Banden sind als lagekonstante Ligandencharakteristika nicht von unmittelbarem Interesse. In keinem Fall wurde eine Au-X-Schwingung gefunden.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Phosphin- und Phosphitkomplexe<sup>a)</sup>

Nr.	Lösungsmittel	$\delta\text{CH}_3$ (Multiplizität)	$J(\text{HP})$
1	$\text{C}_6\text{H}_6$	-170 (d) <sup>b)</sup>	12.7
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-168 (d) <sup>c)</sup>	12.7
2d, e <sup>d)</sup>	$\text{CH}_3\text{CN}$	$-83 \pm 1$ (d)	$12.0 \pm 0.1$
3a-e	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	$-96 \pm 2$ (s, b)	—
4a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-229 (d)	13.5
4d, e	$\text{CH}_3\text{CN}$	$-207 \pm 1$ (d)	$13.7 \pm 0.2$
5d	$\text{D}_2\text{O}$	-232 (t)	13.0 <sup>e)</sup>
5e	$\text{CH}_3\text{CN}$	-211 (s, b)	—
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-233 (s)	—
6	$\text{D}_2\text{O}$	$-98(\text{dd})\text{CH}_3\text{P}/-216(\text{d})\text{CH}_3\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 10.8 (\text{HCP}) \\ 12.5 (\text{HCOP}) \\ 3.2 (\text{HCPAuP}) \end{array} \right.$
7a-e	$\text{CH}_3\text{OH}$	$-71 \pm 1$ (d)	$7.7 \pm 0.3$
7a	$\text{CHCl}_3$	-97 (d)	7.7
7d	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-95 (d)	8.2
7e	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	-123 (d)	9.8

a) Alle Werte in Hz bei 60 MHz gegen TMS als ext. Standard; negative Werte für kleinere Feldstärken; 30°.

b)  $\delta\text{H}_3\text{C}-\text{Au}$  -34 Hz (s) bei 30°.

c)  $\delta\text{H}_3\text{C}-\text{Au}$  -24 Hz (d) bei -54°,  $J(\text{HCAuP})$  10.8 Hz.

d) 2a-c siehe l. c.<sup>34)</sup>.

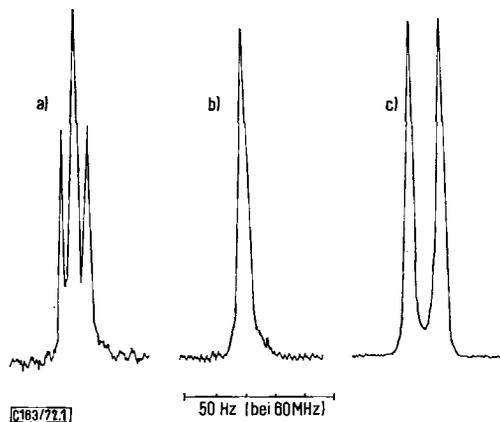
e)  $|J(\text{HCP}) + J(\text{HCPAuP})|$ , siehe Text.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) zeigen für ein und dasselbe Lösungsmittel zwar wieder ein ähnlich übereinstimmendes Verhalten innerhalb der Reihe 3a-e; beim Wechsel des Solvens ergibt sich jedoch ein zunächst verwirrend vielfältiges Bild. Die Resonanzen der 18 äquivalenten Protonen erscheinen dabei manchmal als scharfes Dublett, manchmal als mehr oder weniger verbreitertes Singulett oder als virtuelles Triplett mit verbreitertem Mittelsignal.

Die letztere Erscheinungsform ist typisch für wäßrige Lösungen (Abbild. 1a); verbreiterte Singulett finden sich in Chloroform und Dubletts schließlich treten in Methylenechlorid (Abbild. 1b,c) und dann, wenn geringe Mengen an überschüssigem Liganden zugegen sind, auf, und zwar für alle genannten Lösungsmittel. Die Temperatur der Proben hat einen zusätzlichen Effekt auf die Spektren, so daß dynamische Phänomene als Ursache für die jeweiligen Veränderungen verantwortlich zu machen sind.

Eine einheitliche Erklärung der Beobachtungen ergibt sich wieder aus der Annahme eines in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur unterschiedlich schnell verlaufenden Ligandenaustausches.

Bei reinen Lösungen von **3a** – **e** im stark solvatisierenden wäßrigen Medium ist die Verweildauer einzelner Liganden an einem bestimmten Goldatom sehr groß, und es kommt zu einer starken P–Au–P-Kopplung, die zu einem  $A_9XX'A_9'$ -System mit  $J(XX') \gg |J(AX) + J(AX')|$  Anlaß gibt<sup>35,36</sup>. Diese starke P–Au–P-Wechselwirkung ist im übrigen ein weiteres Indiz für eine ionische Struktur der Verbindungen mit linear (*trans*)-konfigurierten Kationen, da gewinkelte Systeme meist nur geringe  $J(\text{PMP})$ -Werte aufweisen<sup>37,38</sup>. Die gleiche „Virtual-Triplett“-Struktur wird bezeichnenderweise auch bei  $[(\text{CH}_3)_3\text{PHgP}(\text{CH}_3)_3]X_2$ -Verbindungen beobachtet<sup>29,30</sup>.



Abbild. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Bis(trimethylphosphin)-gold(I)-Salzen (**3a** – **e**) in a) Wasser, b) Chloroform und c) Methylenchlorid (Bedingungen wie in Tab. 2)

Dem Spektrum von **6** kommt für diese Vorstellungen eine hohe Beweiskraft zu. Es weist nämlich durch die doppelte Dublettstruktur des  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$ -Signals die HCPAuP-Kopplung nach und gibt einen Anhaltspunkt für ihre Größenordnung (3.2 Hz). Hier ist auch  $^2J(\text{HCP})$  direkt meßbar (10.8 Hz)!

Der Bis(phosphit)-Komplex **5d** zeigt in  $\text{D}_2\text{O}$  ein virtuelles Triplett mit einer deutlich größeren Konstanten  $|J(\text{AX}) + J(\text{AX}')|$ . Es gilt hiermit also das gleiche wie für **3a** – **e**, zumal auch hier in  $\text{CHCl}_3$  etc. dann wieder breite Singuletts gefunden werden (Tab. 2).

In weniger stark solvatisierenden Lösungsmitteln nimmt die Verweildauer der Liganden am Goldatom stark ab, so daß es zur Entkopplung der PAuP- und PAuPCH-Wechselwirkung kommt. Über eine Übergangsform mit  $J(XX') \sim |J(\text{AX}) + J(\text{AX}')|$ , wofür breite Singuletts typisch sind, wird dann bei  $J(XX') = 0$  und  $J(\text{AX}') = 0$  das

<sup>35</sup> J. P. Fackler, J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift und M. Weeks, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1941 (1969).

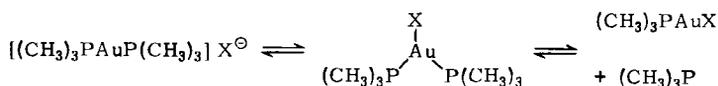
<sup>36</sup> R. K. Harris, Canad. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

<sup>37</sup> P. R. Brookes und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1079.

<sup>38</sup> H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 903 (1970).

1:1-Dublett für  $A_9X$  erreicht. Bei Temperaturerhöhung verschmelzen deshalb die Tripletstrukturen zu verbreiterten Singulets und letztere zu Dubletts, sofern der meßbare Bereich hierzu ausreicht. Auch der Zusatz von freiem Liganden erhöht die Austauschgeschwindigkeit (s.o.) und induziert den Übergang von  $A_9XX'A_9'$  zu  $(A_9X)_2$ .

Die erhöhte Austauschgeschwindigkeit in  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  etc. ist sicher in der mangelnden Solvation der Ionen begründet, die eine gewisse Wechselwirkung von Kation und Anion in dem Sinne bedingen, daß letztere mit dem Liganden um eine Koordinationsstelle am Metall konkurrieren<sup>14)</sup>. Dadurch kommt es zur zeitweisen Verdrängung eines Liganden und damit zur Entkopplung der PAuP-Wechselwirkung.



Für die *Phosphit*-Komplexe gelten analoge Beziehungen.

b) Die Reihe  $[(CH_3)_3P]_4Au^{\oplus}X^\ominus$  (7a – e)

Das *Infrarotspektrum* des auch analytisch rein erhaltenen  $BF_4$ -Komplexes 7e weist im langwelligen Bereich bei 337/cm eine intensive Bande auf, die für alle Verbindungen dieses Typs charakteristisch ist. Sie kann mit großer Sicherheit einer  $AuP_4$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Für die vermutlich tetraedrisch konfigurierten Kationen wird  $\nu_{as}(AuP_4)$ ,  $T_2$ , in diesem Gebiet erwartet,  $\nu_s(AuP_4)$ ,  $A_1$ , sollte inaktiv sein.

Es war nun von besonderem Interesse, daß bei Proben mit geringerem Phosphingehalt  $P/Au < 4$  keine neue Bande im Bereich der AuP-Valenzschwingungen auftrat, die man etwa einem diskreten 1:3-Komplex hätte zuordnen können, sondern daß unzweideutig die Bande  $\nu(AuP_2)$  des 1:2-Komplexes erschien. Bei völliger Zersetzung blieb letztere allein übrig (Abbild. 2a – c).

Daraus kann geschlossen werden, daß im System  $AuX/P(CH_3)_3$  zumindestens im festen Zustand nur 1:1-, 1:2- und 1:4-Komplexe auftreten. Species mit 1:3-Verhältnis scheinen in ihrer Existenz auf den Lösungszustand beschränkt zu sein, falls die kürzlich angedeuteten  $^{31}P$ -NMR-Daten hierfür überhaupt ausreichend schlüssig sind<sup>27)</sup>. Allerdings beschreiben neuerdings auch Davison und Ellis einen Komplex der Formel  $[(C_6H_5)_3P]_3Au^{\oplus}V(CO)_6^{\ominus 39)}$ .

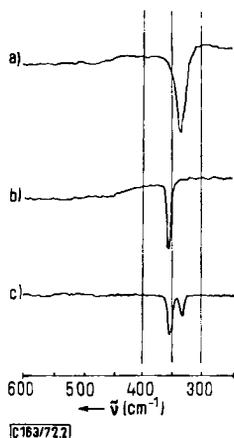
Die übrigen IR-Banden von 7a – e sind als fast reine Ligandschwingungen wenig charakteristisch.  $\nu_s(PC_3)$  liegt als Einzelbande bei  $673 \pm 1/cm$ , ist also von der entsprechenden Schwingung bei 3a – e kaum verschieden.

Die  $^1H$ -NMR-Resonanzen der 1:4-Komplexe erscheinen bei Raumtemperatur in allen Lösungsmitteln ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3COCH_3$ ) als reine Dubletts, die allenfalls etwas verbreitert sind (z.B. 7e in  $H_2O$ ). Dies entspricht insofern den Erwartungen, als die sehr leicht eintretende Dissoziation immer zu ausreichenden Konzentrationen an freiem Liganden führen muß, um einen raschen Ligandenaustausch und damit eine totale P – Au – P-Entkopplung zu gewährleisten.

39) A. Davison und J. E. Ellis, J. organomet. Chem. 36, 113 (1972).

Die P—Au—P-Wechselwirkung sollte in tetraedrischer Konfiguration ohnehin weit geringer sein als bei linearer oder (*trans*-)quadratisch-planarer Anordnung. So zeigt Ni[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> auch bei „eingefrorenem“ Ligandenaustausch nur noch das verbreiterte Singulett und nicht etwa das oben erwähnte Triplettbild<sup>38</sup>). Ein solches Singulett ist für **7e** nur bei starker Kühlung (auf  $-65^\circ$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu erreichen.

$J(\text{HCP})$  beträgt für **7a**—**d** konstant ( $-$ )  $8.0 \pm 1.0$  Hz. Dieser Wert ist vermutlich wegen der Eigendissoziation etwas zu klein. Jeder Anteil von freiem Phosphin führt



Abbild. 2. Längerwelliger Ausschnitt aus den IR-Spektren von  
a) Tetrakis- (**7**), b) Bis- (**3**) und c) „Tris“- (trimethylphosphin)-gold(I)-Salzen

nämlich zur Verringerung des skalaren Wertes. (Daraus ergibt sich das negative Vorzeichen.) **7e** mit seiner relativ geringen Eigendissoziation zeigt in Wasser den „besten“ Wert von  $J(\text{HCP}) = -9.8$  Hz.

Eine folgende Arbeit wird über die Ergebnisse von Untersuchungen an Komplexen des einwertigen Kupfers und Silbers<sup>40)</sup> und des zweiwertigen Quecksilbers<sup>30)</sup> berichten.

Die Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie*. Den *Farbenfabriken Bayer* und den *Farbwerken Hoechst* haben wir für großzügige Chemikalienspenden zu danken.

## Beschreibung der Versuche

Die präparativen Versuche und die Vorbereitung der NMR-Proben geschahen unter trockener Stickstoffatmosphäre. Die Gefäße waren entsprechend vorbehandelt.

*Trimethylphosphit-gold(I)-chlorid*<sup>7)</sup>: IR (Nujol):  $\nu_{\text{AuP}}$  394;  $\nu_{\text{AuCl}}$  326/cm. — <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta_{\text{CH}_3}$   $-3.81$  ppm,  $J(\text{HCOP}) +13.5$  Hz (TMS ext.).

*Trimethylphosphit-methylgold* (**1**): Zu einer Suspension von 1.18 g (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PAuCl (3.3 mMol) in 75 ccm Diäthyläther wurden nach Kühlung auf  $-78^\circ$  langsam 5 mMol Methyl-lithium in 7 ccm Äther gegeben. Danach wurde auf  $20^\circ$  aufgewärmt, noch 2 Stdn. weitergerührt und nach erneutem Abkühlen auf  $0^\circ$  langsam mit 20 ccm Wasser versetzt. Die Äther-

<sup>40)</sup> H. Schmidbauer, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber., im Druck.

phase ergab nach dreimaligem Waschen mit je 10 ccm H<sub>2</sub>O und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Abziehen des Äthers und Destillation i. Vak. 0.67 g CH<sub>3</sub>AuP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als farblose Flüssigkeit (60%). Schmp. 0–2°, Sdp.<sub>0.05</sub> 75°.

*NMR-Messungen:* Die Substanzen und ihre Gemische wurden in bekannter Konzentration in den angegebenen Lösungsmitteln unter Schutzgas in die Proberöhrchen eingebracht. Die normale Arbeitstemperatur war 30°. Die Kopplungskonstanten wurden durch Mittelung über eine Meßreihe auf ±0.5 Hz genau gemessen. Es ist im Prinzip gleichgültig, ob CH<sub>3</sub>AuP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (K) oder CH<sub>3</sub>AuP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (K') eingewogen werden, da nach Zugabe des Konkurrenzliganden sich momentan ein Gleichgewicht (2) einstellt. K ist als kristalline und weniger empfindliche Verbindung vorzuziehen. Desgleichen ist (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P (L') leichter zu handhaben als (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P (L.). Bei den verwendeten Konzentrationen ist die Beeinflussung der Kopplungskonstanten durch Lösungsmittelleffekte noch nicht gravierend.

*Trimethylphosphin-goldnitrat (2d) und -tetrafluorborat (2e):* Zu einer Lösung von 617 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PAuCl (2 mMol) in 25 ccm heißem Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 340 mg AgNO<sub>3</sub> (2 mMol) in 25 ccm Methanol gegeben. Es fällt ein farbloser Niederschlag, der sich allmählich dunkel färbt. Nach 30 Min. wird abgefrittet und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Ausb. 537 mg **2d** (80%); Verpuffung bei 86°.

Analog entsteht **2e** aus je 2 mMol (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PAuCl und AgBF<sub>4</sub> in 2 mal 25 ccm Methanol. Ausb. 488 mg (68%); Sintern ab 149°.

*Bis(trimethylphosphin)-gold-halogenide, -nitrat und -tetrafluorborat (3a–e):* Zu einer Lösung von 710 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PAuCl (2.3 mMol) in 20 ccm Aceton wird die äquimolare Menge P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gegeben (175 mg). Es fällt nach wenigen Sek. ein farbloser Niederschlag. Nach halbstdg. Rühren wird mit 10 ccm Petroläther (40–60°) versetzt, auf 0° abgekühlt und abgefrittet. Nach Trocknen i. Vak. 795 mg **3a** (90%).

Analog entstehen aus 176 mg des Bromids und 38 mg P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (je 0.5 mMol) 195 mg **3b** (91%), aus 200 mg des Jodids und 38 mg Phosphin (je 0.5 mMol) 221 mg **3c** (93%) und aus 335 mg des Nitrats **2d** und 76 mg Phosphin (je 1 mMol) 400 mg **3d** (97%).

**3e** wird erhalten, wenn das aus 308 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PAuCl und 76 mg Phosphin in 25 ccm Methanol gebildete **3a** *in situ* mit einer Lösung von 195 mg AgBF<sub>4</sub> (je 1 mMol) in 10 ccm Methanol umgesetzt wird. 428 mg (98%) aus Äthanol/Äther, Schmp. 141–142°.

*Tetrakis(trimethylphosphin)-gold-Salze (7a–e):* Zu einer Lösung von 159 mg **2a** (0.5 mMol) in 20 ccm Aceton wird die mehr als vierfach molare Menge P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (228 mg) gegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach halbstdg. Rühren wird auf 0° gekühlt, und alle flüchtigen Anteile werden rasch i. Vak. bei dieser Temp. entfernt. Das verbleibende Produkt verliert i. Vak. und beim Lagern bei Raumtemp. weiter Phosphin. Zur weiteren Charakterisierung müssen frische Proben unverzüglich untersucht werden. Beim Erwärmen tritt schnelle Zersetzung ein, so daß kein definierter Schmp. erhalten wird.

Aus 176 mg des Bromids (0.5 mMol) und der gleichen Menge Phosphin wie oben entstehen 254 mg **7b** (88%), aus 200 mg des Jodids (0.5 mMol) und 152 mg Phosphin (2 mMol) 282 mg **7c** (90%), aus 167.5 mg des Nitrats (0.5 mMol) und 228 mg Phosphin (3 mMol) 249 mg **7d** (89%) und aus 85.2 mg des Tetrafluorborats (0.24 mMol) und 76 mg Phosphin (1 mMol) 136.3 mg **7e** (98%). Alle Proben riechen stark nach Phosphin! Nur **7e** ist stabil genug für analytische Untersuchungen.

*Trimethylphosphit-gold(I)-nitrat und -tetrafluorborat (4d, e):* Wie für **2d** und **e** beschrieben, werden aus 713 mg (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PAuCl und 340 mg AgNO<sub>3</sub> (je 2 mMol) in je 25 ccm Aceton bzw. Methanol 658 mg **4d** (86%) erhalten. Das Massenspektrum von **4d** zeigt das Ion (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup> bei *m/e* 321 in geringer Häufigkeit (<5%). Am intensivsten ist *m/e* 110 für

$\text{CH}_3\text{PO}_4^+$  zu erkennen, daneben 234 für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_7^+$ , 204 für  $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{O}_7^+$ , 189 für  $\text{CH}_3\text{P}_2\text{O}_7^+$  sowie 173 für  $\text{CH}_3\text{P}_2\text{O}_6^+$ . An kleineren Zerfallsprodukten treten auf  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ .

Aus 356 mg  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$  und 195 mg  $\text{AgBF}_4$  (je 1 mMol) entstanden analog 315 mg **4e** (77%).

*Bis(trimethylphosphit)-gold(I)-nitrat und -tetrafluoroborat (5d,e)*: Zu einer Lösung von 713 mg  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$  in 30 ccm Methanol werden 250 mg  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  und schließlich eine Lösung von 390 mg  $\text{AgBF}_4$  in 10 ccm Methanol gegeben. Nach 10 Min. wird vom  $\text{AgCl}$  abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. 742 mg **4e** (70%). **5d**: 853 mg  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PAuCl}$ , 305 mg  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  und 418 mg  $\text{AgNO}_3$  (je 2.46 mMol) in 25 ccm Methanol. Ausb. 1.24 g (98%), Schmp. 84–85° (aus Äther/Aceton).

Tab. 3. Schmelzpunkte und Analysenwerte

Nr.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C		H		Schmp.
		Ber.	(Gef.)	Ber.	(Gef.)	
<b>1</b>	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AuO}_3\text{P}$ (336.0) <sup>a)</sup>	14.3	(15.0)	3.65	(3.58)	0–2°
<b>2d</b>	$\text{C}_3\text{H}_9\text{AuNO}_3\text{P}$ (335.0) <sup>b)</sup>	10.7	(11.0) <sup>c)</sup>	2.68	(2.75)	86°
<b>2e</b>	$\text{C}_3\text{H}_9\text{AuBF}_4\text{P}$ (359.8)	10.0	(9.8)	2.50	(2.71)	157°
<b>3a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuClP}_2$ (384.4)	18.7	(18.6)	4.68	(5.27)	164–167°
<b>3b</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuBrP}_2$ (428.9)	17.4	(17.65)	4.30	(4.55)	186°
<b>3c</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuJP}_2$ (475.9)	15.1	(15.5)	3.78	(3.37)	162–163°
<b>3d</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuNO}_3\text{P}_2$ (411.0) <sup>d)</sup>	17.5	(18.2)	4.37	(4.71)	158°
<b>3e</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuBF}_4\text{P}_2$ (435.8)	16.5	(17.1)	4.13	(4.16)	141–142°
<b>4d</b>	$\text{C}_3\text{H}_9\text{AuNO}_6\text{P}$ (383.1) <sup>d)</sup>	9.40	(9.87)	2.35	(2.35)	77–79°
<b>4e</b>	$\text{C}_3\text{H}_9\text{AuBF}_4\text{O}_3\text{P}$ (407.9)	8.82	(9.22)	2.20	(2.01)	94° (Zers.)
<b>5d</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuNO}_9\text{P}_2$ (506.9) <sup>e)</sup>	14.20	(14.5)	3.55	(3.81)	—
<b>5e</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuBF}_4\text{O}_6\text{P}_2$ (532.0)	13.54	(13.1)	3.38	(3.24)	116–118°
<b>6</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AuClP}_2\text{O}_3$ (432.5)	16.6	(16.8)	4.17	(4.06)	f)
<b>7a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{AuClP}_4$ (536.4)	26.8	(23.8)	6.71	(6.37)	Zers.
<b>7e</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{AuBF}_4\text{P}_4$ (587.8)	24.5	(23.7)	6.12	(6.34)	Zers.

a) Mol.-Gew. gef. 300 (kryoskop. in Benzol).

b) N ber. 4.18 gef. 3.72.

c) N ber. 3.41 gef. 3.05.

d) N ber. 3.66 gef. 3.60.

e) N ber. 2.76 gef. 2.58.

Im IR-Spektrum entsprachen die Kationbanden denen von **5e** ( $\text{NO}_3^\ominus$  und  $\text{BF}_4^\ominus$ -Absorptionen waren leicht auszusondern).

f) Trotz brauchbarer Analysen unreines Produkt mit unscharfem Schmelzpunkt.

*Trimethylphosphin-trimethylphosphit-gold(I)-chlorid (6)*: Eine Suspension von 617 mg **2a** (2 mMol) in 50 ccm Toluol wird mit 248 mg  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  (2 mMol) versetzt. Diese Lösung wird zunächst klar. Nach 24 Stdn. Rühren bei 70° sind aber neue Kristalle entstanden. Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. 445 mg **6** (51%). Es enthält etwas **3a** (IR, NMR), das durch Umkristallisieren nicht entfernt werden konnte. **4a** reagiert unter gleichen Bedingungen nicht mit  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ .

[163/72]