

Organogold-Chemie, XV¹⁾

Gold(I)-Verbindungen einfacher Phosphor-ylide²⁾

Hubert Schmidbaur* und Rainer Franke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg³⁾

Eingegangen am 3. Oktober 1974

Alkyl(phosphin)gold(I)-Komplexe reagieren rasch und vollständig mit Phosphor-yliden unter Verdrängung der Phosphine vom Goldatom und Bildung neuartiger, ungewöhnlich stabiler Alkylgold-ylid-Komplexe. Prototyp dieser Produkte ist $\text{CH}_3\text{AuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (1) mit zwei Au–C- σ -Bindungen. Auch silylierte Alkylgold-Komplexe $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{AuPR}_3$ und silylierte Ylide $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ geben diese Reaktion. (Phosphin)gold(I)-halogenide addieren Phosphor-ylide unter stufenweiser Substitution des Halogens und des Phosphins. Dabei entstehen oniumstabilisierte Alkylgoldsalze der Typen $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Au}-\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Au}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$ etc.

Organogold Chemistry, XV¹⁾

Gold(I) Compounds of Simple Phosphorus Ylides²⁾

Alkyl(phosphine)gold(I) complexes react rapidly and quantitatively with phosphorus ylides with displacement of the phosphine to give novel alkylgold ylide complexes of unusual stability. $\text{CH}_3\text{AuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$, with its two Au–C σ -bonds, is a prototype of these reaction products. Silylated alkylgold complexes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{AuPR}_3$ and silylated ylides also give this reaction. – (Phosphine)gold(I) halides add phosphorus ylides with stepwise substitution of the halogen and phosphine ligands and formation of onium-stabilized alkylgold salts of the type $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Au}-\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Au}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$.

Eine Reihe von Arbeiten über goldorganische Verbindungen einerseits¹⁾ und über Ylid-Komplexe von Metallen andererseits²⁾ ließ speziell für das System Phosphor-ylid/Gold eine ungewöhnliche Vielfalt neuer Bindungsbeziehungen erwarten. Nachdem nämlich bereits bei den homologen Metallen Kupfer und Silber, die im allgemeinen ja bekanntlich nur sehr instabile metallorganische Verbindungen aufzubauen vermögen^{4,5)}, eine

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. Schmidbaur und K. C. Dash, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4855 (1973). XIV. Mitteil.: l. c.⁹⁾

²⁾ Zugleich: Ylidverbindungen von Metallen, VIII; VII. Mitteil.: H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, Chem. Ber. 107, 3697 (1974).

³⁾ Neue Anschrift: Anorg.-Chem. Laboratorium der Techn. Univ. München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

⁴⁾ C. D. M. Beverwijk, G. J. M. Van der Kerk, A. J. Leusink und J. G. Noltes, Organomet. Chem. Rev. Sect. A 5, 215 (1970).

⁵⁾ G. Bähr und P. Burba in Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 735f., Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

unerwartet beständige Reihe von Yliddervaten gefunden wurde⁶⁻⁸⁾, waren für Gold noch weit günstigere Verhältnisse abzusehen.

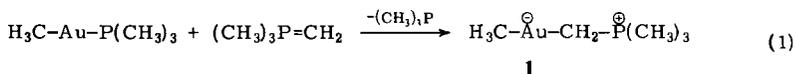
Die Organogold-Chemie ist wegen der vergleichsweise höheren Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen, vor allem aber wegen der hier zusätzlich auftretenden Oxidationsstufe + III generell reichhaltiger. Dies bestätigte sich auch auf dem Sektor der Gold-ylid-Komplexe, über die in dieser und zwei folgenden Arbeiten berichtet wird. Ein erster Teil dieser Untersuchungen war Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung⁹⁾. Abgesehen von Randbeobachtungen in anderem Zusammenhang¹⁰⁾ lagen in der Literatur zu dieser Thematik keine weiteren Anhaltspunkte vor.

I. Alkylgold(I)-Komplexe

Die hinsichtlich der stöchiometrischen und strukturellen Beziehungen einfachsten Verhältnisse sollten sich wegen der molekularen Natur der Produkte bei strikter Einhaltung der Koordinationszahl 2 am Metall bei den Verbindungen der Phosphor-ylide mit Gold(I)alkylen finden^{11,12)}.

Schon bei Alkyl(phosphin)gold-Komplexen wurde gezeigt, daß die Koordinationszahl 2 bei linearer Ligandenanordnung das ausschließliche Strukturprinzip der Goldalkyle darstellt¹³⁻¹⁵⁾.

Prototyp der neuen Ylid-Verbindungen von Gold(I)alkylen ist Methylgold-trimethylphosphonium-methylid (**1**), das leicht und quantitativ nach Gl. (1) aus Methyl(trimethylphosphin)gold(I) und Trimethylmethylenephosphoran erhalten wird.



Das Massenspektrum des im Vakuum flüchtigen **1** zeigt das Molekül-Ion mit großer Intensität. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren sowie das Infrarotspektrum sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Die Verbindung ist bis fast 150°C stabil (Schmp. 119–121°C ohne Zersetzung).

Diese Eigenschaften sind außerordentlich bemerkenswert, da **1** zwei kovalente Au–C-σ-Bindungen enthält, was bei den einzigen Vergleichsbeispielen – den Dialkylauriten R–Au–R[⊖] – in der Regel zu hoher Zersetzlichkeit Anlaß gibt¹⁶⁾. Diese Substanz be-

⁹⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

⁷⁾ Dissertation J. Adlkofer, Univ. Würzburg 1974.

⁸⁾ G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **74**, C 23 (1974).

⁹⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, *Angew. Chem.* **85**, 449 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 416 (1973).

¹⁰⁾ P. A. Arnup und M. C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 65 (1969).

¹¹⁾ B. Armer und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **82**, 120 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 101 (1970).

¹²⁾ Bei allen anderen bisher bekannten Ylidkomplexen von Metallen²⁾ müssen entweder höhere Koordinationszahlen am Zentralatom oder komplizierte Ligandsysteme in Kauf genommen werden.

¹³⁾ H. Schmidbaur und A. Shiotani, *Chem. Ber.* **104**, 2821 (1971).

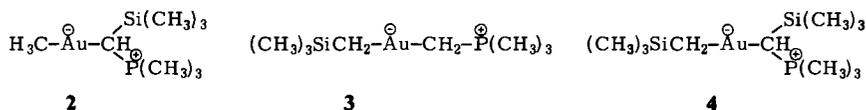
¹⁴⁾ H. Schmidbaur, H. F. Klein und A. Shiotani, *Chem. Ber.* **104**, 2831 (1971).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, *Chem. Ber.* **105**, 1956 (1972), dort frühere Literatur.

¹⁶⁾ A. Tamaki und J. K. Kochi, *J. C. S. Dalton* **1973**, 2620.

stätigt damit erneut^{2,7)} die stark stabilisierende Wirkung ylidischer Oniumzentren auf die Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Die NMR-Daten zeigen im Vergleich mit denen des freien Ylids^{17,18)} den veränderten Bindungszustand des ylidischen C-Atoms und das Zustandekommen der Au-C-σ-Bindung (sp² → sp³). Für die C-Au-C-Achse ist Linearität anzunehmen¹¹⁾.

Als weitere Beispiele dieser Reihe wurden die Verbindungen 2–4 dargestellt und entsprechend untersucht. Das Gelingen der Synthese von 2 analog Gl. (1) durch Verwendung des Trimethyl(trimethylsilylmethyl)phosphorans zeigt, daß dieses Ylid wie der Grundkörper selbst noch in der Lage ist, Phosphindonatoren vom Metall zu verdrängen, für Au^I also den stärkeren Liganden darstellt. (CH₃)₃P=C[Si(CH₃)₃]₂ zeigt diese Reaktion, ebenso wie beim Quecksilber¹⁹⁾, nicht mehr.

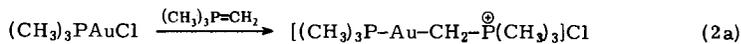


Auch die Phosphinkomplexe von (Trimethylsilylmethyl)gold(I)^{20,21)} reagieren entsprechend mit Yliden. Die Ausgangsmaterialien dazu wurden jetzt verbessert²⁰⁾ aus den AuCl-Komplexen mit dem Grignard-Reagens (CH₃)₃SiCH₂MgCl dargestellt²¹⁾. (Diese Produkte sind nur mäßig beständig und jedenfalls den Methylanalogen darin nicht überlegen. Eine nochmalige Überprüfung²⁰⁾ anderslautender Angaben²¹⁾ hat dies erneut bekräftigt.) Sie reagieren mit (CH₃)₃PCH₂ und (CH₃)₃PCHSi(CH₃)₃ glatt zu den Ylid-Komplexen 3 und 4.

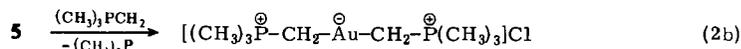
Bezeichnenderweise sind auch diese Komplexe thermolabiler als die einfachen Methylgold-Derivate 1 und 2. Ihre Zusammensetzung und Konstitution ergab sich wieder aus den analytischen und spektroskopischen Daten.

II. Ylid-Komplexe der Gold(I)-halogenide

(Phosphin)gold(I)-halogenide vom Typ R₃PAuX (R = CH₃, C₆H₅; X = Cl, Br) reagieren mit Phosphor-yliden in einer zweistufigen Reaktion, die zunächst zu salzartigen 1:1-Addukten und schließlich unter Verdrängung des Phosphins zu ebenfalls ionogen gebauten 1:2-Komplexen führt. Gl. (2a, b) geben dafür das einfachste Beispiel:



5



6

Zu 5 und 6 existieren analoge Quecksilberverbindungen¹⁹⁾. Wie in diesen verdrängt das ylidische Carbanion sowohl die Halogen- als auch die Phosphinliganden vom Metallatom und bildet eine (5) bzw. zwei (6) Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

¹⁷⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzw, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

¹⁸⁾ K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, Z. Naturforsch. **28B**, 226 (1973).

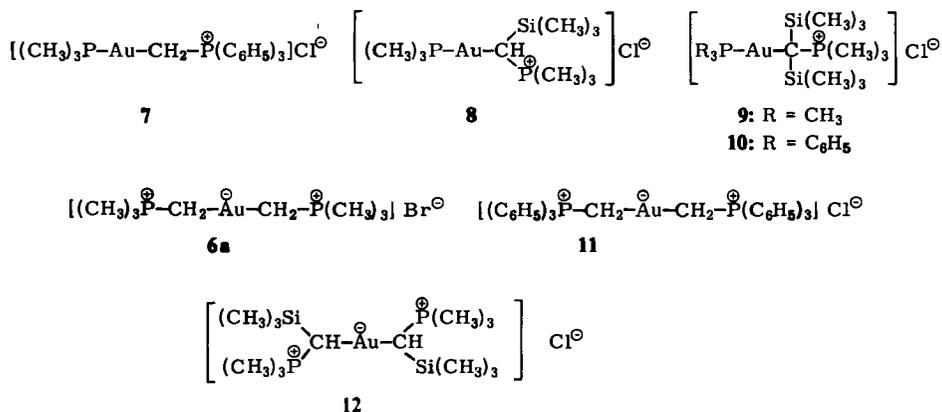
¹⁹⁾ H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, Chem. Ber. **106**, 102 (1973).

²⁰⁾ A. Shiotani und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7003 (1970).

²¹⁾ B. Wozniak, J. D. Ruddick und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1971**, 3116.

Vor allem die NMR-Spektren beweisen diese Vorstellung, denn in geeigneten Fällen werden sogar ^1H - ^{31}P -Kopplungen über das Goldatom hinweg beobachtet (z. B. in 5: $^3J(^1\text{H}_2\text{CAu}^{31}\text{P}) = 9$ Hz). Die übrigen Parameter entsprechen denen von 1–4. Die IR-Spektren geben darüber hinaus Auskunft über An- oder Abwesenheit von Au–P- und Au–Cl-Strukturelementen.

Im einzelnen wurden noch die Vertreter 6a und 7–12 näher charakterisiert.



Für 6a, 11 und 12 zeigt sich wie bei den oben näher beschriebenen Substanzen $\text{R}'\text{AuCH}_2\text{PR}_3$ eine wieder vergleichsweise hohe Stabilität der C–Au–C-Brücke, die auf nunmehr zwei in β -Stellung befindliche Oniumzentren zurückgeht. Die Zersetzung erfolgt deshalb allgemein bei Temperaturen bis zu 250°C .

Mit überschüssigem Ylid wird aus 6 und 6a ein cyclisches Folgeprodukt erhalten⁹⁾, über dessen Darstellung und Reaktionen in einer folgenden Arbeit berichtet werden soll²²⁾.

Diese Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalienspenden – von den Firmen *Bayer AG*, *Leverkusen*, und *Knapsack AG*, *Köln*.

Experimenteller Teil

Die meisten Arbeiten wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Darstellung der benötigten Ylide^{23, 24)} und Goldkomplexe¹⁵⁾ wurde schon früher beschrieben.

Methylgold-trimethylphosphonium-methylid (1): Zu einer Lösung von 288 mg Methyl(trimethylphosphin)gold(I) (1.00 mmol) in 15 ml Äther werden unter Rühren bei -60°C langsam 90 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (1.00 mmol) in 5 ml Äther gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag. Dieser wird nach 1 h bei 20°C abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. mindestens 240 mg (80%) kristalline Substanz, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich und i. Vak. flüchtig ist.

²²⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* **13**, 84 (1975).

²³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **102**, 595 (1968).

²⁴⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105**, 1084 (1972).

Methylgold-trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylid (2) entsteht wie **1** aus 288 mg $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$ und 162 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (je 1.00 mmol), Ausb. 324 mg (87%). Zur Ausfällung ist Pentanzusatz erforderlich.

(Trimethylphosphin)- und (Triphenylphosphin) (trimethylsilylmethyl)gold(I): Zu einer Suspension von 1.290 g $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$ (4.18 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren 10 ml einer 4.18 M Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Äther gegeben. Nach 3 h bei 25°C wird i. Vak. eingeeengt, bis ein Niederschlag fällt. Nun werden 50 ml n-Pentan zugesetzt, der Niederschlag wird filtriert und das Filtrat eingeeengt, bis ein öliger Rückstand verbleibt. Dieser kristallisiert beim Kühlen. Ausb. 1.371 g (91%), Schmp. 27–28°C. Nur wenig beständig, langsamer Zerfall bei Raumtemperatur. Diese Zersetzung ist schneller als bei $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$, auch wenn beide Substanzen im gleichen Lösungsmittel gemeinsam NMR-spektroskopisch überprüft werden. – MS: $\text{M}^+ m/e = 360$. – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): CH_3Si $\delta = 0.27$ ppm, s, 9H; CH_2Si 0.52, d, 2H, $^3\text{J}(\text{HCAuP})$ 10.7 Hz; CH_3P 0.48, d, 9H, $^2\text{J}(\text{HCP})$ 8.8 Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol): $\delta = 9.4$ ppm. – IR: $\nu(\text{AuC})$ 536 cm^{-1} ; $\nu(\text{AuP})$ 362 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{AuPSi}$ (360.3) Ber. C 23.33 H 5.59 Gef. C 23.71 H 5.27

Tab. 1. Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen

Nr.	Summenformel	Mol.- Masse ^{a)}	Analyse		Schmp. °C
			C	H	
1	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{AuP}$	Ber. 302.1 Gef. 302	19.88 19.77	4.67 4.92	119–121
2	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AuPSi}$	Ber. 374.3 Gef. 374	25.67 25.57	5.92 6.22	122–125
3	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AuPSi}$	Ber. 374.3 Gef. 374	25.67 25.66	5.92 5.71	132–133
4	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{AuPSi}_2$	Ber. 446.5 Gef. –	29.59 29.81	6.77 6.37	76–78
5	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{AuClP}_2$	Ber. 398.6 Gef. –	21.09 21.40	5.06 5.18	178–181
6	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AuClP}_2$	Ber. 412.6 Gef. –	23.29 23.7	5.39 5.54	170 (Zers.)
7	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{AuClP}_2$	Ber. 584.6 Gef. –	45.18 44.1	4.48 4.47	145 (Zers.)
8	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{AuClP}_2\text{Si}$	Ber. 470.8 Gef. –	25.51 26.5	5.99 5.93	140–146
9	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{AuClP}_2\text{Si}_2$	Ber. 543.0 Gef. –	28.76 27.7	6.68 5.97	165–167 (Zers.)
10	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{AuClP}_2\text{Si}_2$	Ber. 729.2 Gef. –	46.12 46.5	5.81 5.35	167–169
11	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{AuClP}_2$	Ber. 785.1 Gef. –	58.14 56.8	4.37 4.64	130 (Zers.)
12	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{AuClP}_2\text{Si}_2$	Ber. 557.0 Gef. –	30.19 29.00	6.88 6.41	138–142
6a	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AuBrP}_2$	Ber. 457.1 Gef. –	21.02 21.5	4.85 4.88	244–246 ^{b)}

^{a)} Massenspektroskopisch (30°C, 70 eV) für M^\oplus .

^{b)} DTA: Endothermes Schmelzen ab 248°C.

Tab. 2. NMR- und IR-spektroskopische Daten der Gold-ylid-Komplexe

1	Lösungsmittel (Temp. °C)	$\delta\text{CH}_3\text{P}$ $^2J(\text{HCP})$	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$		$\delta\text{CH}_3\text{Au, SiCH}_2\text{Au}$	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$^{31}\text{P-NMR}^{\text{a)}$		IR (Nujol)	
			$\delta\text{CH}_{(2)}\text{P}$ $^2J(\text{HCP})$	$^2J(\text{HCP})$			δP $J(\text{PAuCP})$	δP $J(\text{PAuCP})$	$\nu(\text{AuC})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{AuP})$ [cm^{-1}]
1	Benzol (30)	0.31, d 12.9	0.05, d, br 12.7	0.45, dt $^4J(\text{HCAuCP})$ 1.4 $^4J(\text{HCAuCH})$ 0.6	—	23.0	597 sw 538 m 518 st	—	—	
2	Benzol (30)	0.42, d 12.5	—0.52, d 18.5	0.61, dd $^4J(\text{HCAuCP})$ 1.4 $^4J(\text{HCAuCH})$ 0.5	—0.15	17.1	540 sst 514 sst	—	—	
3	CH_2Cl_2 (30)	1.97, d 12.8	0.94, d 13.0	0.09	0.33	25.3	535 sw 512 st	—	—	
4	CH_2Cl_2 (30)	1.79, d 12.4	0.48, d 18.2	—0.13, d $^4J(\text{HCAuCP})$ 1.4	0.15 0.36	19.2	534 sw 512 sst	—	—	
5	CH_2Cl_2 (—60)	2.00, d 13.5 1.64, d ^{e)} 10.0	1.35, dd 14.5 $^3J(\text{HCAuP})$ 9.0	—	—	—	555 sw ^{b)} 545 sw	370 sw 355 sw	—	
6 u. 6a	CH_2Cl_2 (30)	1.88, d 13.3	1.02, d 12.8	—	—	—	543 sw ^{d)}	—	—	
7	CH_2Cl_2 (—50)	1.62, d 10.3	2.12, dd 13.2 $^3J(\text{HCAuP})$ 9.0	($\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 7.67, m)	—	—	—	—	—	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Lösungsmittel (Temp. °C)	$\delta\text{CH}_2\text{P}$ $\nu(\text{HCP})$	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$		$\delta\text{CH}_3\text{Au, SiCH}_2\text{Au}$	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$^3\text{P-NMR}^{\text{a)}$	IR (Nujol)	
		$\delta\text{CH}_{12}\text{P}$ $\nu(\text{HCP})$	$\nu(\text{HCAuP})$				$\nu(\text{AuC})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{AuP})$ [cm^{-1}]
8 CH_2Cl_2 (-40)	2,06, d	1,02, dd	9,0 $\nu(\text{HCAuP})$	—	0,37	26,5, d 4,7, d ^{e)} 15	528 m	373 sw
	13,3	19,0						
	1,70, d ^{e)} 10,2							
9 CH_2Cl_2 (30)	2,09, d	—	—	—	0,42	—	510 sw	370 sw
	12,5							
	1,77, d ^{e)} 10,5							
10 CH_2Cl_2 (30)	2,23, d	—	—	$(\delta\text{C}_6\text{H}_5, 7.70, \text{m})$	0,48	24,6, d 40,5, d ^{e)} 13	—	—
	12,5							
11 CH_2Cl_2 (30)	—	1,77 13,2	—	$(\delta\text{C}_6\text{H}_5, 7.20, \text{m})$	—	—	—	—
12 CH_2Cl_2 (30)	1,93, d	0,70, d 18,0	—	—	0,34	—	534 m 507 ssw	—
	13,0							

^{a)} Alle Werte auf der neuen δ -Skala (in ppm mit negativem Vorzeichen für größere Feldstärken), bezogen auf TMS ext. bzw. H_3PO_4 ext.; Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} Raman-Spektrum: $\nu(\text{AuC})$ 555 st und 524 cm^{-1} ssw.

^{c)} $\delta\text{CH}_2\text{P}$ des Phosphinliganden.

^{d)} Raman-Spektrum: $\nu(\text{AuC})$ 541 cm^{-1} st.

^{e)} Phosphinligand.

Analog entsteht $(C_6H_5)_3PAuCH_2Si(CH_3)_3$ aus 770 mg $(C_6H_5)_3PAuCl$ (1.56 mmol) und einer äquimolaren Menge des gleichen Grignardreagens. Ausb. 800 mg (94%), Schmp. 112–113 °C (Lit.^{20, 21}) 111–112.5, 111–113 °C). Farblose Kristalle, die sich nur allmählich zersetzen. Die Beständigkeit ist aber nicht höher als bei $CH_3AuP(C_6H_5)_3$ (NMR-Kontrollversuch).

(*Trimethylsilylmethyl*)gold-trimethylphosphonium-methylid (**3**): Zu einer Suspension von 747 mg $(CH_3)_3SiCH_2AuP(CH_3)_3$ in 25 ml n-Pentan werden bei –50 °C unter Rühren 123 mg $(CH_3)_3PCH_2$ (je 1.37 mmol) gegeben. Dann wird langsam auf 25 °C aufgewärmt. Filtration nach 24 h ergibt 471 mg (92%), aus Äther/n-Pentan.

(*Trimethylsilylmethyl*)gold-trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylid (**4**): Aus 836 mg $(C_6H_5)_3PAuCH_2Si(CH_3)_3$ und 378 mg $(CH_3)_3PCHSi(CH_3)_3$ (je 2.33 mmol) wie oben. Ausb. 818 mg (79%).

(*Trimethylphosphin*) (*trimethylphosphonium-methylid*)gold(*1*)chlorid (**5**): Zu einer Suspension von 308 mg $(CH_3)_3PAuCl$ in 25 ml Benzol werden unter Rühren 90 mg $(CH_3)_3PCH_2$ (je 1.00 mmol) gegeben. Nach 20 h kann der farblose Niederschlag filtriert, mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 354 mg (89%).

Bis(*trimethylphosphonium-methylid*)gold(*1*)chlorid (**6**): Analog **5** aus 308 mg $(CH_3)_3PAuCl$ (1.00 mmol) und 180 mg Ylid (2.00 mmol). Ausb. 371 mg (90%). Das zugehörige *Bromid* **6a** wird entsprechend aus 567 mg $(CH_3)_3PAuBr$ (1.61 mmol) und 293 mg Ylid (3.26 mmol) erhalten. Ausb. 679 mg (92%).

(*Trimethylphosphin*) (*triphenylphosphonium-methylid*)gold(*1*)-chlorid (**7**) und *Bis*(*triphenylphosphonium-methylid*)gold(*1*)-chlorid (**11**): **7** entsteht ähnlich wie **5** leicht aus 298 mg $(CH_3)_3PAuCl$ und 266 mg $(C_6H_5)_3PCH_2$ (je 0.965 mmol) in 35 ml Benzol. Das gelbe Ylid wird dabei rasch vollständig entfärbt. Nach 3 d 488 mg farbloses **7** (86.5%).

207 mg $(CH_3)_3PAuCl$ und 367 mg Ylid (0.67 bzw. 1.36 mmol) ergeben analog 531 mg **11** (100%).

(*Trimethylphosphin*) (*trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylid*)gold(*1*)-chlorid (**8**) und *Bis*(*trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylid*)gold(*1*)-chlorid (**12**): Wie bei **7** reagieren 718 mg $(CH_3)_3PAuCl$ mit 377 mg $(CH_3)_3PCHSi(CH_3)_3$ (je 2.33 mmol) zu 1.088 g **8** (99%).

Aus 308 mg $(CH_3)_3PAuCl$ und 324 mg des gleichen Ylids (1.00 bzw. 2.00 mmol) bilden sich 522 mg **12** (94%).

12 kann aber auch aus 494 mg $(C_6H_5)_3PAuCl$ und 162 mg des Ylids (je 1.00 mmol) synthetisiert werden, wenn man in Toluol arbeitet und das dabei gebildete $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot AuCl$ abtrennt. Ausb. 271 mg (97%).

(*Trimethylphosphin*)- und (*Triphenylphosphin*) [*trimethylphosphonium-bis*(*trimethylsilyl*)methylid]gold(*1*)-chlorid (**9** und **10**): Zu einer Suspension von 308 mg $(CH_3)_3PAuCl$ (1.00 mmol) in 15 ml Toluol werden unter Rühren 234 mg des Ylids (1.00 mmol) oder ein Überschuß desselben gegeben. In jedem Fall werden nach Filtration 536 mg **9** erhalten (99%).

Analog entstehen aus 746 mg $(C_6H_5)_3PAuCl$ und 354 mg des Ylids (je 1.51 mmol) bei längerem Rühren in Toluol 973 mg **10** (88%).