

Synthese und Kristallstruktur eines zweikernigen Ylid-Komplexes mit Metall-Metall-Bindung zwischen Goldatomen der Oxidationsstufe +II¹⁾

Hubert Schmidbaur*, Johann R. Mandl, Albin Frank und Gottfried Huttner*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

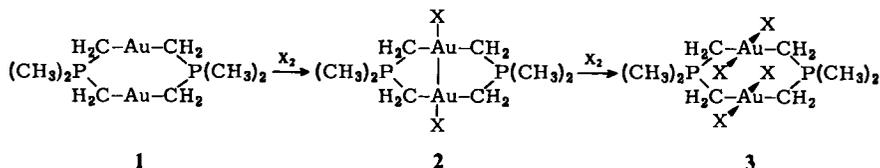
Eingegangen am 9. Juni 1975

Die aus dem [Diäthylphosphonium-bis(methylido)]gold(I)-Dimeren **4** und äquimolaren Mengen Chlor, Brom oder Jod erhältlichen Verbindungen **5a–c** besitzen nach analytischen und spektroskopischen Daten sowie nach einer an **5a** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse eine bicyclische Struktur mit transannularer, auffallend kurzer Gold-Gold-Bindung (259,7 pm). Die nur durch einen sehr kurzen Abstand getrennten Metalle besitzen formal die Oxidationsstufe +II.

Synthesis and Crystal Structure of a Binuclear Ylide Complex with Metal-Metal Bonding between Gold Atoms in the Oxidation State +II¹⁾

The [diethylphosphoniumbis(methylido)]gold(I) dimer **4** reacts with one equivalent of chlorine, bromine, or iodine to give a series of compounds **5a–c**, for which a bicyclic structure with a remarkably short transannular gold-gold bond (259.7 pm) is demonstrated by means of analytical and spectral data as well as by an X-ray analysis of **5a**. The two metals of formal oxidation state +II are separated by a very short distance.

Im Verlauf ausgedehnter Arbeiten über Ylid-Komplexe des Golds^{2, 3)} waren durch partielle bzw. erschöpfende Halogenierung des Gold(I)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)]-Dimeren^{3a, c)} **1** Verbindungen erhalten worden, denen aufgrund analytischer Daten versuchsweise die Strukturformeln **2** und **3** zugeschrieben wurden^{3d)}.



X = Cl, Br, (J)

¹⁾ ^{1a)} Organogold-Chemie, XVIII; XVII. Mittel.: I. c. ^{3d)}. – ^{1b)} Zugleich: Ylid-Komplexe von Metallen, XIII; XII. Mittel.: Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **97**, 133 (1975).

²⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

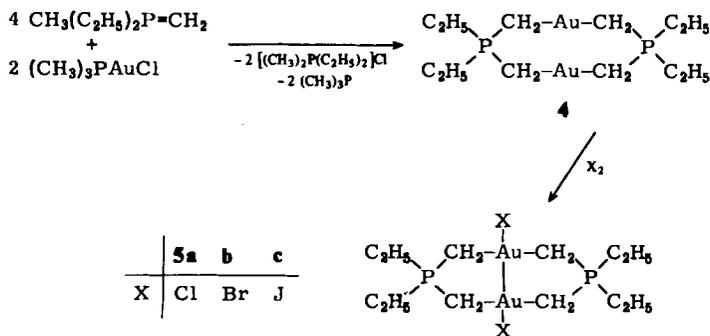
³⁾ ^{3a)} H. Schmidbaur und R. Franke, Angew. Chem. **85**, 449 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 416 (1973). – ^{3b)} Chem. Ber. **108**, 1321 (1975). – ^{3c)} Inorg. Chim. Acta **13**, 79 (1975). – ^{3d)} Inorg. Chim. Acta **13**, 85 (1975).

Während der Strukturvorschlag für **1** durch ausreichende spektroskopische Daten belegt und durch die Röntgenstrukturanalyse der analogen Kupfer(I)-Verbindung⁴⁾ bestätigt werden konnte⁵⁾, war Formel **2** keineswegs gesichert. Die Unlöslichkeit aller bisher isolierten Homologen (X = Cl, Br, J) in geeigneten Solventien verhinderte NMR-spektroskopische Untersuchungen, und die geringe Flüchtigkeit der Verbindungen erlaubte keine verlässliche Registrierung der Molekül-Ionen in den Massenspektren.

In der bisherigen Formulierung wird für den Übergang von **1** nach **2** eine *transannulare oxidative Addition* des Halogens unter Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung vorgesehen^{3d)}, wobei die Goldatome formal die Oxidationsstufe +II erreichen würden. Dieses reizvolle Strukturproblem wurde nun erneut aufgegriffen mit dem Ziel, den obigen Vorschlag nach Möglichkeit zu beweisen. Zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse und der Kristallisierbarkeit sollten die analogen, vollständig äthylsubstituierten Verbindungen dargestellt und untersucht werden. Es zeigte sich, daß diese Substanzen in der Tat alle gewünschten spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen zuließen.

Darstellung und Eigenschaften

Aus (Trimethylphosphin)gold(I)-chlorid⁶⁾ und Diäthylmethylphosphonium-methylid⁷⁾ entsteht in Benzol als Lösungsmittel im Laufe einer Woche bei Raumtemperatur unter Umylidierung der Heterocyclus **4** mit 90% Ausbeute. Diese Verbindung addiert in Halogenkohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur je ein mol Chlor, Brom oder Jod zu den gelb, orange bzw. rot gefärbten Produkten **5a–c**:



Im Gegensatz zu den analogen Methylverbindungen sind **5a–c** in organischen Lösungsmitteln gut löslich und daraus kristallisierbar sowie kaum luftempfindlich. Im Massenspektrum ist für **5b** nur schwach, für **4** aber sehr stark das Molekül-Ion beobachtbar. Das Molekül-Ion des Ausgangsmaterials **4** dominiert auch im Spektrum des Halogenaddukts, was die enge strukturelle Beziehung der beiden Verbindungen bestätigt.

4) ^{4a)} H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973). – ^{4b)} H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, *Chem. Ber.* **107**, 3697 (1974).

5) G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **72**, C 23 (1974).

6) H. Schmidbaur und R. Franke, *Chem. Ber.* **105**, 2985 (1972).

7) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).

¹H-NMR-Spektren

Im Protonenresonanzspektrum des Heterocyclus **4** erweisen sich die vier Äthylgruppen und die vier Methylenbrücken als jeweils chemisch äquivalent. Ihre Signale zeigen die erwartete verdoppelte Triplet-Quartett-Struktur (A₃B₂X) bzw. die einfache Dublett-aufspaltung, wie sie aus Tab. 1 hervorgeht. Dieses Erscheinungsbild ist weitgehend temperaturunabhängig, woraus auf eine hohe konformative Flexibilität des Ringsystems zu schließen ist (+30 bis -60°C) (vgl. dazu die Struktur der Kupferverbindung^{4, 5}).

Die Größe der ¹H-C-³¹P-Kopplungskonstanten ist typisch für Ylid-Komplexe⁶ und unterscheidet sich kaum von der des Methylhomologen **1**^{3d}. Für diese Verbindungen war auch eine Vorzeichenbestimmung ausgeführt worden^{3a, d}.

Die Spektren der Halogenierungsprodukte **5a-c** zeigen prinzipiell die gleiche Zahl und Multiplizität der Signale, und sie unterscheiden sich von **4** nur durch andere Werte für δ und J . Dieser Befund ist bedeutungsvoll, da er nachweist, daß auch in **5a-c** die Strukturäquivalenz der Äthyl- und Methylengruppen erhalten bleibt. Unsymmetrische Strukturen, z. B. mit Au^I/Au^{III}-Kombination anstelle von Au^{II}/Au^{II}, scheiden damit aus. In Tab. 1 sind die Daten zusammengefaßt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **4** und **5a-c**^{a)}

	4	5a	5b	5c
δ CH ₃	1.15, dt, 3H	1.17	1.17	1.17
J (HCCP)	16	16	16	16
δ CH ₂ C	1.80, dq, 2H	1.82	1.78	1.76
J (HCP)	12	12	12	12
J (HCCH)	7	7	7	7
δ CH ₂ Au	0.60, d, 2H	1.15	1.29	1.40
J (HCP)	12.0	9.1	9.6	9.4

^{a)} In CH₂Cl₂ gegen TMS int.; δ in ppm, J in Hz; 30°C.

Bezeichnenderweise ändert sich bei der Halogenierung nur die chemische Verschiebung der Methylenbrücken signifikant, da diese den der Oxidation unterworfenen Goldatomen benachbart sind. Die Effekte an den Äthylgruppen sind demgegenüber minimal. Auch dieses Ergebnis ist bei Zugrundelegung der Formeln **4** und **5** plausibel.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren von **4** und **5a-c** gleichen sich pauschal sehr stark, was eine enge strukturelle Verwandtschaft andeutet. Charakteristisch für **4** ist eine Absorption bei 552 cm⁻¹, die der AuC₂-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Sie liegt für **1** entsprechend^{3d} bei 551 cm⁻¹. Diese Bande wird bei der Halogenierung nur wenig auf 555-558 cm⁻¹ verschoben. Zusätzlich tritt bei **5a** für ν (AuCl) eine Absorption bei 255 cm⁻¹ auf (2: 262 cm⁻¹)^{3d}. Die analogen Banden von **5b, c** liegen außerhalb der Erfassungsgrenze des Spektrometers (250 cm⁻¹).

^{b)} Literaturangaben in l. c. ²).

Röntgenstrukturanalyse von 5a

Kristalle von **5a** wurden durch Abkühlen aus Aceton erhalten. Keiner der untersuchten Kristalle war frei von Aufwachsungen. Da sich die Kristalle beim Versuch, die Aufwachsungen zu entfernen, deformierten und damit für eine Strukturanalyse unbrauchbar wurden, mußte für die Sammlung der Meßdaten ein Kristall verwendet werden, der mehrere verschieden orientierte Aufwachsungen besaß.

Von den insgesamt im Bereich $0 < \sin \vartheta \leq 0.47$ vermessenen 887 Beugungsintensitäten konnten für die Strukturanalyse nur 455 verwendet werden, da die übrigen Meßdaten durch Reflexe der aufgewachsenen Kristalle verfälscht waren.

Kristalldaten: $[(C_2H_5)_2P(CH_2)_2]_2Au_2Cl_2$, Mol.-Masse 698.88, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 729.6 \pm 0.9$, $b = 862.6 \pm 0.9$, $c = 794.5 \pm 0.8$ pm, $\alpha = 91.19 \pm 0.08$, $\beta = 102.53 \pm 0.08$, $\gamma = 97.35 \pm 0.08^\circ$, $V = 483.66 \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 2.39$, $d_{\text{gem.}} = 2.378$ gcm⁻³ (Flotation in wäßriger K_2HgJ_4 -Lösung). $R = 0.087$.

Tab. 2. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von **5a**

Atom	x/a	y/b	z/c	B pm ² $\times 10^4$
Au1	0.5701(4)	-0.3869(5)	-0.0858(4)	3.21(15)
Cl1	0.6877(33)	-0.1805(40)	-0.2535(32)	6.6(12)
P1	0.2050(16)	-0.7211(20)	-0.2171(22)	4.5(8)
C1	0.360(6)	-0.218(7)	0.043(7)	2.3(9)
C2	0.204(8)	-0.515(7)	-0.219(7)	2.8(9)
C3	0.172(2)	-0.187(2)	0.446(9)	5.0(15)
C4	-0.026(1)	-0.239(1)	0.153(1)	8.0(22)
C _{CH₃} , an C3	0.116(2)	-0.047(2)	0.355(2)	14.0(35)
C _{CH₃} , an C4	-0.165(2)	-0.347(2)	0.216(2)	17.8(36)

Ergebnisse

Tab. 2 enthält die Atomparameter von **5a**. Eine Ansicht des Moleküls gibt die Abbildung.

Das Molekül besitzt kristallographische C_i -Symmetrie; der Mittelpunkt der Verbindungslinie zwischen den beiden Goldatomen entspricht der Lage des Inversionszentrums in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Goldatome sind annähernd quadratisch planar koordiniert. Die Atome Gold, Chlor und Phosphor liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene.

Die an das Gold gebundenen Methylen-Kohlenstoffatome C1 und C2 weichen nur geringfügig nach oben und unten von dieser Ebene ab. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt das Phosphoratom die wegen seines Oniumcharakters erwartete tetraedrische Koordination; die beobachteten P-C-Bindungslängen liegen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen bei den für Phosphonium-Ionen erwarteten P-C-Abständen. Die Äthylgruppen nehmen im Kristallverband die Positionen geringster sterischer Hinderung ein.

Während die Gold-Chlor- und Gold-Kohlenstoff-Abstände den für Einfachbindungen erwarteten Werten entsprechen, ist der Abstand zwischen den Goldatomen deutlich kürzer als für eine Au-Au-Einfachbindung zu erwarten wäre: Mit 259.7 pm ist der Abstand der

kürzeste bisher bekannt gewordene Au – Au-Abstand. In metallischem Gold beträgt der Abstand 288.4 pm^9 , in Gold-Clustern werden Abstände von 268 bis 298 pm^{10} beobachtet.

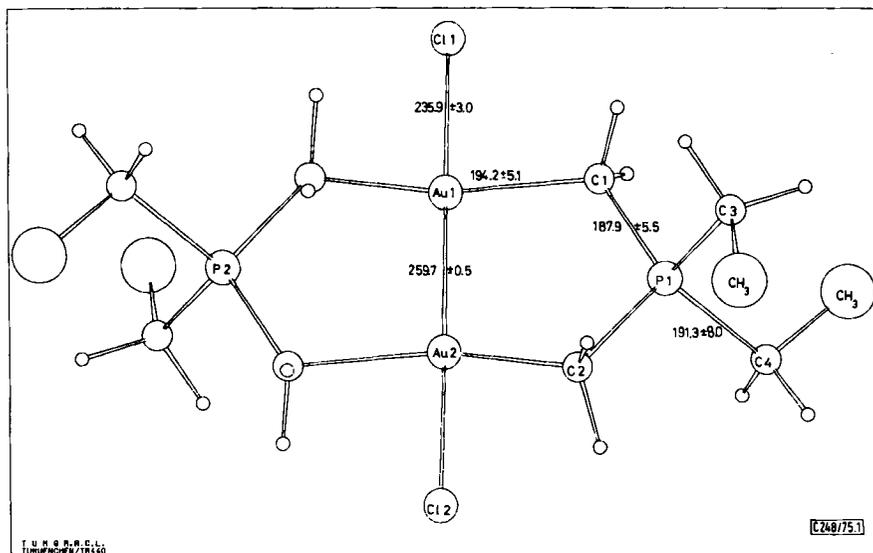


Abb. Struktur von **5a**

5a dürfte damit das erste Beispiel einer Verbindung sein, die eine Mehrfachbindung zwischen zwei Übergangsmetallen der ersten Nebengruppe enthält. Formal fehlen jedem Goldatom in **5a** 3 Elektronen zur Edelgaskonfiguration, so daß im einfachsten Modell die Au – Au-Bindung maximal einer Dreifachbindung entsprechen könnte. Strukturanalysen der um jeweils zwei Halogenliganden ärmeren und reicherer Homologen sollen mehr Einblick in den vorliegenden Bindungsgrad geben.

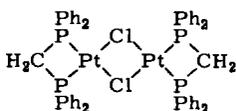
Die Resultate der analytischen, spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen bestätigten übereinstimmend die ursprünglich vorgeschlagene Struktur der Titelverbindungen **5a–c**. Daraus ergeben sich die folgenden wichtigen Gesichtspunkte:

1. In cyclischen Gold(I)-Verbindungen kann durch oxidative Addition eine transannulare Metall-Metall-Bindung geknüpft werden, wobei die Oxidationsstufe der Metalle formal nur um eine Einheit erhöht wird. Eine solche Umwandlung sollte aber keineswegs auf diesen Verbindungstyp und auf dieses Metall beschränkt sein. Ein Überblick über einschlägige Literatur läßt in der Tat vermuten, daß einige Formulierungen möglicherweise zu revidieren sind. So wird z. B. für eine (sehr ungewöhnliche) Pt^{I} -Verbindung die Formel **6** vorgeschlagen¹¹⁾. Für sie wäre nun auch eine Struktur **7** denkbar, und alle verfügbaren Daten wären zumindest hiermit nicht in Widerspruch.

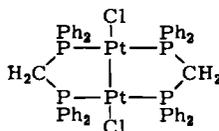
⁹⁾ Interatomic Distances, Special Publication of the Chem. Soc. Nr. 18, The Chemical Society, London 1965.

¹⁰⁾ V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sanson, Chem. Commun. 1970, 1210; P. L. Bellon, F. Carriati, M. Manassero, M. Sanson, ebenda 1972, 1423.

¹¹⁾ F. Glockling und R. J. I. Pollock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2259.



6



7

Ähnliches könnte für einige „Au^I/Au^{III}-Verbindungen“ gelten.

2. Die Existenz der Verbindungen **5a–c** erweitert die Serie der Gold-Cluster¹²⁾ um die erste wohldefinierte Au₂-Einheit. Eine Au₃-Zelle wurde vor kurzem erst von *Dimroth* et al.¹³⁾ postuliert. Dort steht die röntgenographische Bestätigung noch aus.

3. Die Komplexe **5a–c** enthalten eine lineare Einheit [X–Au–Au–X]²⁺, die an die linearen Moleküle X–Hg–Hg–X erinnert, mit ihnen aber nicht isoelektronisch ist! (Nur das doppelt von einem Elektronenpaardonor abgesättigte Au₂-Molekül wäre ein echtes Isosteres der Hg₂X₂-Salze.) Es ist anzunehmen, daß dieses Au₂X₂²⁺-Baulement noch bei anderen Komplexen zu finden sein wird, und Versuche in dieser Richtung sollten entsprechend angelegt werden.

4. Neben den Halogenen wurde bisher nur Methyljodid als oxidierendes Agens für **1** bzw. **4** verwendet¹⁴⁾. Da auch hiermit eine analoge transannulare oxidative Addition beobachtet wird, scheint es sich um eine mehr allgemeingültige Reaktion zu handeln, deren Anwendungsbreite noch abzugrenzen ist.

Experimenteller Teil

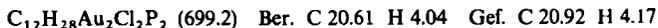
Chloro(trimethylphosphin)gold(I) wurde nach der Literatur^{6,14,15)} hergestellt, ebenso Diäthylmethylphosphonium-methylid^{7,16)}. – Es wurde unter trockenem Stickstoff gearbeitet.

Dimeres [Diäthylphosphonium-bis(methylido)]gold(I) 4: Die Suspension von 2.3 g (CH₃)₃PAuCl (7.45 mmol) in 100 ml trockenem Benzol wird mit 2.8 g CH₃(C₂H₅)₂P=CH₂ (24 mmol) in einem verschlossenen Gefäß eine Woche lang gerührt. Danach wird über eine Fritte vom gebildeten Phosphoniumsalz abfiltriert und vom Filtrat das Benzol i. Vak. abgezogen. Umkristallisation aus warmem Toluol ergibt 2.1 g farblose, nadelige Kristalle (90%); Schmp. 135–137°C. – Massenspektrum (70 eV): *m/e* = 628 (100%, M⁺), 599 (43, M⁺ – C₂H₅), 570 (13, M⁺ – 2C₂H₅).



Au, Au'-Dihalogeno-bis[μ-diäthylphosphonium-bis(methylido)]digold(II) (5a–c)

Au, Au'-Dichloro-Verbindung: Zu einer Lösung von 400 mg **4** (0.64 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ werden langsam 5.15 ml einer 1.25 · 10⁻⁴ M Chlorlösung in CCl₄ getropft. Nach 1 h wird filtriert, mit n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 340 mg (75%). Umkristallisierbar aus Aceton, Schmp. 156°C, tiefgelb.



Au, Au'-Dibromo-Verbindung: Wie vorstehend wird zur gleichen Menge **4** eine Lösung von 0.03 ml Brom (0.6 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben. Anfangs tritt eine tiefgrüne Farbe auf, die dann

¹²⁾ L. Malatesta, *Gold Bulletin* **8**, 48 (1975).

¹³⁾ H. Kanter und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 545.

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und A. Shiotani, *Chem. Ber.* **104**, 2821 (1971).

¹⁵⁾ D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Morton und J. G. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 545.

¹⁶⁾ R. Köster, W. Simić und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).

nach orangegelb umschlägt. Nach 1 h wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit n-Hexan gefällt. Ausb. 404 mg (80%); Umkristallisation aus Aceton oder CH_2Cl_2 /n-Pentan, Schmp. 171°C, orangerot. – MS: $m/e = 788$ (5%, M^+), 628 (100, 4^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{Br}_2\text{P}_2$ (788.1) Ber. C 18.29 H 3.58 Gef. C 18.37 H 3.63

Au,Au'-Dijodo-Verbindung: Analog aus 440 mg **4** (0.7 mmol) und 200 mg Jod (0.76 mmol) in je 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 90 min wird i. Vak. eingeeengt, mit Toluol aufgenommen und mit n-Hexan gefällt; Ausb. 220 mg (36%). Kristallisierbar aus CH_2Cl_2 oder Aceton, Schmp. 152°C, dunkelrot bis schwarzglänzend.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{J}_2\text{P}_2$ (882.1) Ber. C 16.34 H 3.20 Gef. C 16.69 H 3.34

Strukturanalyse: Die Beugungsdaten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer P 21 gesammelt, mit dem auch die Zellkonstantenbestimmung vorgenommen wurde ($\text{MoK}\alpha$; $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Die Lösung der Struktur erfolgte mit dem Strukturlösungs-System Syntex-XTL.

[248/75]