

Gold-Komplexe von Diphosphinomethanen, I

Synthese und Kristallstruktur zweikerniger Gold(I)-Verbindungen

Hubert Schmidbaur*, Anette Wohlleben, Fritz Wagner¹⁾, Olli Orama²⁾
und Gottfried Huttner

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

Eingegangen am 15. Juli 1976

Bis(diphenylphosphino)methan bildet 1:2-Komplexe mit AuCl, AuI und AuCH₃ (**1a–c**). Auch von 2,2-Bis(diphenylphosphino)propan kann ein analoger AuCl-Komplex erhalten werden (**2a**). Zusätzlich zur üblichen analytischen und spektroskopischen Charakterisierung werden Au-Mößbauer- und Au-ESCA-Spektren aufgenommen und von **1a** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Ergebnisse sind wegen des kurzen, aber nichtbindenden Au–Au-Abstandes von Interesse.

Gold Complexes of Diphosphinomethanes, I

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Gold(I) Compounds

Bis(diphenylphosphino)methane forms 1:2 complexes of AuCl, AuI, and AuCH₃ (**1a–c**). From 2,2-bis(diphenylphosphino)propane an analogous AuCl complex could also be obtained (**2a**). In addition to the usual analytical and spectroscopic characterization, Au-Mößbauer and Au-ESCA spectra have been recorded, and an X-ray analysis of **1a** has been carried out. The results are of interest with respect to the short, but nonbonding Au–Au distance.

Phosphin-Komplexe des Golds sind für eine Reihe von Verwendungszwecken von Bedeutung, u. a. vor allem auch für neue Varianten der Chrysotherapie^{3,4)}. In den bisher beschriebenen Gold-Komplexen sind sowohl einfache Monophosphine als auch 1,2-Diphosphinoethane, -ethylene und -acetylene vertreten^{4–7)}, so daß bereits eine ganze Reihe von ein- und mehrkernigen Verbindungen dieses Typs gut untersucht sind.

Diphosphinomethane sind noch nicht in derartige Studien miteinbezogen worden. Gold-Komplexe solcher 1,3-difunktionaler Liganden waren jedoch aus mehreren Gründen von Interesse: Neben ihrem potentiellen therapeutischen Effekt sollten durch die unmittelbare Nachbarschaft zweier Goldatome besonders günstige Voraussetzungen zur

¹⁾ Physik-Department (Mößbauer-Spektroskopie).

²⁾ Als Gast von der Universität Helsinki, Finnland, mit G. Huttner (Röntgenstruktur-Analyse).

³⁾ D. T. Walz, M. J. DiMartino, B. Sutton und A. Misher, J. Pharmacol. Exp. Ther. **181**, 292 (1972); Ch. E. Berkoff, Arzneim.-Forsch. **24**, 1988 (1974).

⁴⁾ H. Schmidbaur, Angew. Chem., im Druck (Übersicht).

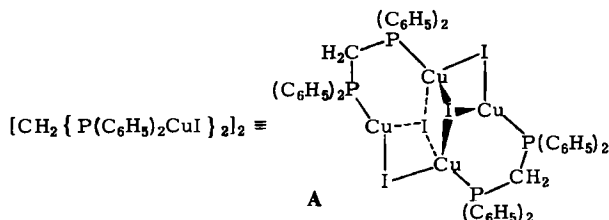
⁵⁾ W. Levason und C. A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 173 (1972).

⁶⁾ H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2821 (1971).

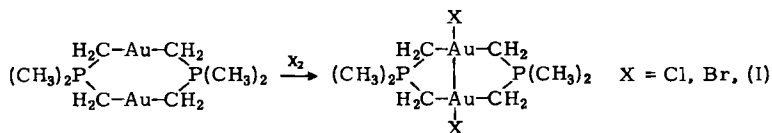
⁷⁾ R. B. King und A. Efraty, Inorg. Chim. Acta **4**, 123 (1970).

Erweiterung der sonst meist strikt eingehaltenen Koordinationszahl 2 der Metalle und zur oxidativen Erzeugung von Metall-Metall-Bindungen gegeben sein.

Das Phänomen der gegenseitigen Erweiterung der Metallkoordinationszahl zeigt sich bereits sehr ausgeprägt bei den analogen Kupfer(I)-Komplexen, die in den letzten Jahren von *Randaccio et al.* eingehend studiert worden sind⁸⁻¹¹). Die Formel A deutet die dort gefundenen Koordinationsphänomene an.



Ein erstes Beispiel für die Erzeugung von Au–Au-Bindungen durch oxidative Addition an Gold(I)-Komplexe von 1,3-difunktionellen Liganden wurde bei folgenden Ylid-Komplexen entdeckt¹²⁻¹⁴):



Die hier zunächst beschriebenen Gold(I)-Komplexe waren als Ausgangsmaterialien für ähnliche Reaktionen vorgesehen.

I. Darstellung und Eigenschaften

Bis(diphenylphosphino)methan¹⁵) reagiert in heißer ethanolischer Lösung momentan mit Goldtrichlorid unter Entfärbung der Reaktionsmischung und Bildung des gesuchten 1:2-Komplexes mit Gold(I)-chlorid (**1a**).

Durch Kaliumiodid in Aceton kann dieses Chlorid (**1a**) in das korrespondierende Iodid (**1b**) umgewandelt werden. Von Methylithium in Ether wird **1a** bei -20°C in den Bis-methylgold-Komplex **1c** übergeführt.

1a–c sind farblose, luftstabile Verbindungen, die in Chlorkohlenwasserstoffen gut, in Kohlenwasserstoffen aber kaum löslich sind. Thermische Zersetzung tritt erst oberhalb

⁸⁾ *N. Besciani, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio*, ^{8a)} *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 607 (1974). – ^{8b)} *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4053 (1973).

⁹⁾ *A. Camus, G. Nardin und L. Randaccio*, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 23 (1975).

¹⁰⁾ *A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio*, *J. Organomet. Chem.* **60**, C 39 (1973).

^{11a)} *N. Besciani, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio*, *Inorg. Chim. Acta* **10**, L 5 (1974). –

^{11b)} *G. Nardin und L. Randaccio*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1377 (1974). – ^{11c)} *G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

¹²⁾ *H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner*, *Chem. Ber.* **109**, 466 (1976).

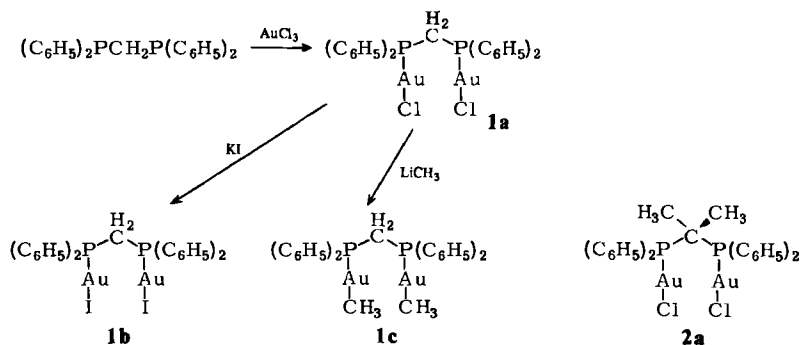
¹³⁾ *H. Schmidbaur und R. Franke*, *Inorg. Chim. Acta* **13**, 34 (1975).

¹⁴⁾ *H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van der Vondel und G. P. van der Kelen*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 170.

¹⁵⁾ *K. Issleib und D. W. Müller*, *Chem. Ber.* **92**, 3175 (1959).

der Schmelzpunkte von 273°C (**1a**), 251°C (**1b**) bzw. 168°C (**1c**) ein. Die Zusammensetzung ergibt sich aus Analysendaten und Massenspektren, die z. B. für **1a** die Existenz von Monomeren anzeigen.

Zur Verfolgung besonderer sterischer Einflüsse wurde auch der AuCl-Komplex des 2,2-Bis(diphenylphosphino)propans¹⁶⁾ dargestellt (**2a**). Dieses Homologe von **1a** besitzt ähnliche Eigenschaften.



II. Spektren

1. Protonenresonanzspektren

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen, neben den jeweiligen Multiplettresonanzen der Phenylreste, für die CH₂-Gruppe von **1a** erstaunlicherweise ein Singulett, das vermutlich auf den zufälligen Wert von ²J(PCH) = 0 zurückgeht. (Auch der freie Ligand besitzt bereits den sehr kleinen skalaren Betrag von ²J(PCH) = 1.7 Hz¹⁷⁾.) Für **1b** wird dagegen eine klare Triplettaufspaltung mit ²J(PCH) = 13.7 Hz gefunden (δ = 3.80 ppm). Bei **1c** kommt zu einem vergleichbaren Triplett (J = 12.5 Hz; δ = 2.40 ppm) der CH₂-Brücke das virtuelle Triplett (A₃XX'A₃) der goldständigen Methylgruppen: J(AX) – J(AX') = 5 Hz (δ = 0.50 ppm). Dieses Aufspaltungsbild gleicht dem beim [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-dimethyldigold gefundenen Muster⁶⁾. Für **2a** zeigen die Methylgruppen bei δ = 1.80 ppm das erwartete Triplettssignal mit ³J(PCCH) = 18.7 Hz. Der Absolutwert für den freien Liganden (eine Vorzeichenbestimmung wurde nicht durchgeführt) beträgt 12.5 Hz (δ = 1.30 ppm). Die Spektren bestätigen, daß bei der Komplexbildung in Lösung die Äquivalenz der beiden Phosphinogruppen des Liganden nicht verlorengeht.

2. Infrarotspektren

In den Schwingungsspektren von **1a** und **2a** waren nur die Absorptionen der AuCl-Einheiten von unmittelbarem Interesse. Sie konnten Auskunft über mögliche weitere Au...Cl-Kontakte geben. Sowohl **1a** als auch **2a** zeigen jedoch ν(AuCl) bei 329 bzw. 338 cm⁻¹ und damit genau in jenem Bereich, der für nicht koordinativ gestörte Au–Cl-Bindungen erwartet wird. Chlor-Brücken zwischen Goldatomen liegen demnach nicht vor. In beiden Spektren ist die Isotopenaufspaltung ³⁵Cl/³⁷Cl mit 7 bzw. 6 cm⁻¹ erkenntlich.

¹⁶⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.

¹⁷⁾ A. J. Carty und R. K. Harris, Chem. Commun. **1967**, 234.

$\nu(\text{AuI})$ lag außerhalb der Meßgrenze des verwendeten Spektrometers. Das IR-Spektrum von **1c** ist im Gebiet der Au–C-Valenzschwingungen sehr bandenreich, so daß die Aussonderung von $\nu(\text{AuC})$ problematisch ist. Versuchsweise wird die Absorption bei 534 cm^{-1} dieser Schwingung zugeordnet. Weitere Linien liegen bei $542, 524, 507, 487$ und 452 cm^{-1} .

3. Mößbauer-Spektren

Zur Sicherung der Oxidationsstufe des Metalls in den Verbindungen wurden ^{197}Au -Mößbauer-Spektren aufgenommen, deren Ergebnisse vor allem für Vergleiche mit den Produkten der oxidativen Addition von Bedeutung waren ¹⁴⁾.

1a zeigt mit einem Dublettsignal der Isomerieverschiebung $IS = 2.52$ und einer Quadrupolaufspaltung von $QS = 7.17\text{ mm/s}$ klar die Äquivalenz der beiden Goldatome (im Kristall) und ihre Oxidationsstufe +I an. Für letztere Aussage liegen zahlreiche Vergleichswerte vor ¹⁴⁾. Für **1b** werden entsprechend $IS = 2.49$ und $QS = 7.28\text{ mm/s}$ gefunden.

4. ESCA-Spektren ¹⁸⁾

Auch die ESCA-Spektroskopie liefert prinzipiell Aussagen zur Äquivalenz bzw. Nicht-äquivalenz von Metallatomen im Gitter und über ihre Oxidationsstufe. Für **1a** wurde erwartungsgemäß nur ein Typ von Goldatomen gefunden, charakterisiert durch eine Au(4f)-Bindungsenergie von 85.87 eV . Auch dieser Wert weist das Metall hier als Au^I aus ¹⁴⁾. Für **1b, c** und **2a** stehen Vergleichswerte noch aus.

III. Strukturanalyse von **1a**

Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$, Mol.-Masse 849.3, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.31(1)$, $b = 7.215(7)$, $c = 18.12(1)\text{ pm}$, $\beta = 120.43(8)^\circ$, $V = 2515(3) \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 4$.

Strukturanalyse: 1537 unabhängige Diffraktometerdaten ($I \geq 4\sigma$, SYNTEX-P21, Graphit-Monochromator Mo-K α , $\lambda = 71.069\text{ pm}$, ω -Scan, 25°C).

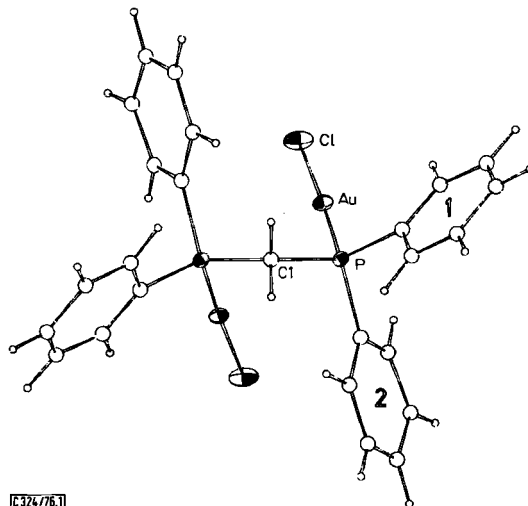


Abb.: Die Struktur von **1a** in einer Ansicht längs der zweizähligen Achse durch das Kohlenstoffatom C1

¹⁸⁾ Durchgeführt von G. P. van der Kelen und D. F. van der Vondel, Gent.

Tab.: Strukturparameter von $1a^a$

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	x/A	y/B	z/C
Au1	2.55(3)	2.08(3)	3.58(4)	0.39(4)	1.84(3)	0.07(4)	0.00286(4)	0.11734(11)	0.15965(5)
P1	1.8(2)	1.9(2)	2.3(2)	-0.4(2)	1.0(2)	-0.3(2)	-0.0556(2)	0.3718(8)	0.1570(3)
Cl1	5.0(3)	2.5(2)	7.9(4)	1.5(3)	4.6(3)	1.2(3)	0.0709(3)	-0.1292(8)	0.1692(4)
C11	2.0(8)	2.1(9)	2.4(9)	-0.9(7)	0.2(7)	-0.3(7)	-0.134(1)	0.324(3)	0.160(1)
C12	4.3(12)	1.9(10)	7.1(15)	-0.7(8)	3.1(11)	-1.5(9)	-0.168(1)	0.169(3)	0.128(2)
C13	3.8(12)	5.9(16)	6.9(15)	-3.9(13)	1.9(11)	-1.0(14)	-0.234(1)	0.138(4)	0.121(2)
C14	2.0(10)	5.4(14)	3.8(12)	0.1(10)	0.6(8)	-0.5(10)	-0.260(1)	0.267(4)	0.156(2)
C15	2.1(10)	6.9(17)	4.1(12)	-0.4(10)	1.2(9)	-2.2(11)	-0.224(1)	0.431(4)	0.189(2)
C16	2.8(10)	2.6(9)	6.2(14)	-0.3(8)	3.0(10)	-0.9(10)	-0.163(1)	0.462(3)	0.192(2)
C21	2.4(9)	2.5(9)	2.4(9)	0.5(7)	1.3(7)	-0.3(7)	-0.081(1)	0.520(3)	0.063(1)
C22	1.2(8)	6.2(13)	2.9(10)	0.8(8)	1.2(7)	0.5(9)	-0.077(1)	0.463(4)	-0.004(1)
C23	2.4(10)	5.7(14)	3.0(10)	-0.1(9)	1.6(8)	1.7(9)	-0.098(1)	0.565(4)	-0.074(1)
C24	3.2(10)	4.6(13)	3.4(11)	-1.2(10)	1.6(9)	0.7(10)	-0.124(1)	0.739(4)	-0.078(1)
C25	9.6(21)	1.5(9)	4.7(14)	1.3(12)	1.4(14)	1.2(10)	-0.130(2)	0.806(3)	-0.009(2)
C26	6.6(15)	3.1(10)	3.2(11)	0.5(10)	3.4(11)	-0.7(9)	-0.111(1)	0.696(3)	0.060(1)
C1	6.5(14)	9.0(17)	11.7(20)	0.0(0)	4.2(14)	0.0(0)	0.0	0.503(4)	0.25

Atome	Winkel (Grad)	Atome	Abstand (pm)
Cl-Au-P	175.2(2)	Au-Cl	228.8(1)
Au-P-C(11)	113.9(7)	Au-P	223.8(1)
Au-P-C(21)	114.1(7)	P-C(1)	178(2)
Au-P-C(1)	107.3(6)	P-C(11)	181(3)
C(11)-P-C(1)	107.2(9)	P-C(21)	183(2)
C(11)-P-C(21)	106.0(9)	C(PH)-C(PH)	139
C(21)-P-C(1)	108.0(9)		
P-C(1)-P	116(1)		

^a) In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Ring 1 enthält die Atome C11 - C16, Ring 2 die Atome C21 - C26.

Der Temperaturfaktor T_{11} gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{3}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}k lb^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und – mit voller Matrix – bis zum Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.06$ mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL verfeinert.

Ergebnisse: Die Tabelle enthält die Strukturparameter von **1a**; eine Ansicht des Moleküls gibt die Abbildung.

Das Molekül besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie. In der Abb. ist es in einer Projektion auf eine zur Symmetrieachse senkrechte Ebene dargestellt; die C_2 -Achse geht dabei durch das Methylenkohlenstoffatom C1. Beide Phosphoratome des Liganden sind an je eine AuCl-Gruppe gebunden. Die Goldatome sind linear koordiniert (P–Au–Cl $175(2)^\circ$). Die Gold-Phosphor- (Au–P 223.8(5) pm) und die Gold-Chlor-Abstände (Au–Cl 228.8(7) pm) liegen in dem für Au^I -Verbindungen erwarteten Längenbereich¹⁹⁾.

Die beiden $(C_6H_5)_2PAuCl$ -Einheiten sind um die C1–P-Achsen so gegeneinander verdreht, daß die Substituenten der Phosphoratome wechselseitig auf Lücke stehen. Die beiden Goldatome haben den bei einer solchen gestaffelten Anordnung der Substituenten geringstmöglichen Abstand (Au–Au 335.1(2) pm). Ein ähnlich kurzer Abstand zwischen zwei nicht aneinander gebundenen Goldatomen wurde von Jarvis^{19b)} bereits früher beobachtet. In der vorliegenden Verbindung würde eine geringfügige Rotation der beiden P–Au-Bindungen um die C1–P-Achsen den Gold-Abstand in den bindenden Bereich bringen.

IV. Diskussion

Zusammengefaßt ergaben die Resultate der Untersuchungen, daß die beschriebenen Verbindungen reine, symmetrische Gold(I)-Komplexe darstellen, in denen die Metallatome im Gegensatz zu den analogen Kupferderivaten strikt die Koordinationszahl 2 einhalten. Die beiden Goldatome sind relativ zueinander so angeordnet, daß ihr Abstand als nichtbindend zu interpretieren ist. Es ist jedoch ersichtlich, daß es bei entsprechender Oxidation nur noch geringer räumlicher Veränderungen bedarf, um die gesuchte Au–Au-Bindung zu verwirklichen. Das weitere Interesse galt daher derartigen Reaktionen. Die gesammelten spektroskopischen Vergleichswerte sollten das Erkennen von Au^{II} – Au^I / Au^{III} - oder Au^{III} -Komplexen in den Produkten erleichtern.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von der Nato Scientific Affairs Division, Brüssel. Wir danken Herrn Prof. G. P. Van der Kelen, Gent, für ESCA-Spektren.

Experimenteller Teil

[*Bis(diphenylphosphino)methan*]digold-dichlorid (**1a**): 0.65 g $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$ (1.7 mmol) werden in 15 ml Ethanol solange unter Rückfluß gekocht, bis sich alles gelöst hat, und zu dieser heißen Lösung unter Rühren 0.67 g „ $AuCl_3$ “ (1.7 mmol Au), gelöst in 7 ml Ethanol, getropft. Die orangefarbene Lösung entfärbt sich sofort, und aus der hellgelben Reaktionslösung fällt beim Abkühlen ein farbloser Niederschlag aus, welcher nach 3 h abfiltriert und schließlich bei etwa

¹⁹⁾ ^{19a)} P. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1481. – ^{19b)} J. A. J. Jarvis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 373. – ^{19c)} R. W. Baker und P. J. Pauling, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2264. – ^{19d)} G. Bandoli, D. A. Clemente und U. G. Marangoni, ebenda 1973, 886. – ^{19e)} V. G. Abdrianov, Yu. T. Struchkov und E. R. Rossinskaja, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 338.

100°C am Hochvak. getrocknet wird. Das feinkristalline Produkt kann durch Lösen in wenig CH_2Cl_2 und Ausfällen mit Pentan gereinigt werden. Ausb. 0.74 g (51%), Schmp. 273°C.

MS (70 eV): $m/e = 849$ (M^+), 814 ($\text{M}^+ - {}^{35}\text{Cl}$), 617 ($\text{M}^+ - \text{Au}^{35}\text{Cl}$), 429 ($\text{Au}_2^{35}\text{Cl}^+$), 384 (DPM^+).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ (849.3) Ber. C 35.37 H 2.61 Gef. C 35.86 H 2.98

[*Bis(diphenylphosphino)methan*]/digold-diiodid (**1b**): Zu einer Lösung von 0.46 g **1a** (0.542 mmol) in 150 ml heißem Aceton werden 0.7 g KI (4.22 mmol) in 100 ml Aceton gegeben. Die Reaktionslösung trübt sich sofort. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß und weiteren 24 h Reaktionszeit bei Raumtemp. kann man einen farblosen Feststoff abfiltrieren, der sich sehr gut in Wasser löst (KCl). Beim Abziehen des organischen Lösungsmittels erhält man einen ockerfarbenen Rückstand, der mit Wasser und CCl_4 gewaschen wird. Umfällen aus CH_2Cl_2 /Pentan liefert ein farbloses Produkt. Ausb. 0.58 g (104%), Schmp. 251°C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{I}_2\text{P}_2$ (1031.9) Ber. C 29.10 H 2.15 Gef. C 29.50 H 2.22

[*Bis(diphenylphosphino)methan*]/dimethyldigold (**1c**): 1.48 g **1a** (1.74 mmol) werden in 40 ml Ether suspendiert und auf -20°C abgekühlt. Man tropft 4 ml einer 1.1 M CH_3Li -Lösung zu und läßt anschließend auf Raumtemp. erwärmen. Nach 20 h wird die farblose Suspension auf -5°C gekühlt und mit 7 ml Wasser versetzt. Der farblose Niederschlag löst sich sofort auf. Die violette-schwarze wäßrige Phase wird herauspipettiert und die Etherphase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhält man eine farblose Substanz. Ausb. 0.79 g (56%), Schmp. 168°C (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{P}_2$ (808.4) Ber. C 40.12 H 3.49 Gef. C 40.60 H 3.63

[2,2-*Bis(diphenylphosphino)propan*]/digold-dichlorid (**2a**): 0.86 g (C_6H_5)₂PC(CH₃)₂P(C₆H₅)₂ (2.08 mmol) werden in 60 ml heißem Ethanol gelöst und 0.82 g „AuCl₃“ (2.08 mmol Au) in 5 ml Ethanol tropfenweise zugefügt. Gegen Ende des Zutropfens fällt ein flockiger farbloser Niederschlag aus. Ausb. 0.80 g (88%), Schmp. 147°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ (877.3) Ber. C 36.96 H 3.00 Gef. C 37.02 H 3.02

[324/76]