

## Synthese von Bis- $\mu$ -[dimethylarsonium-bis(methylido)]digold(I) und Kristallstruktur von Bis- $\mu$ -[diethylphosphonium-bis(methylido)]digold(I)

Hubert Schmidbaur\*, Johann E. Mandl, Wolfgang Richter, Vera Bejenke, Albin Frank und Gottfried Huttner\*

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

Eingegangen am 22. September 1976

Aus Trimethylarsingold(I)-chlorid und Trimethylarsonium-methylid ist in einer Umylidierungsreaktion, unter Freisetzung des Arsins und Bildung von Tetramethylarsoniumchlorid, die erste der beiden Titelverbindungen erhältlich. Aus analytischen und spektroskopischen Daten wird eine symmetrische metallocyclische Struktur **1** vorgeschlagen. — Die Röntgenstrukturanalyse des analogen Phosphorylid-Komplexes **2** bestätigt diese Vorstellung. Die Moleküle sind zentrosymmetrisch und besitzen zwei lineare, zueinander parallel laufende C—Au—C-Struktureinheiten, die über zwei nahezu tetraedrisch konfigurierte Phosphorzentren verknüpft sind. Der transannulare Au—Au-Abstand beträgt 302.5 pm und legt eine schwache Bindungsbeziehung zwischen den Metallen nahe.

### Synthesis of Bis- $\mu$ -[dimethylarsonium-bis(methylido)]digold(I) and Crystal Structure of Bis- $\mu$ -[diethylphosphonium-bis(methylido)]digold(I)

The first of the title compounds is obtained in a transylation reaction from trimethylarsine gold(I)chloride and trimethylarsonium methylide, with liberation of the arsine and formation of tetramethylarsonium chloride. From analytical and spectroscopic data a symmetrical metallocyclic structure **1** is proposed. — The x-ray structure analysis of the analogous phosphorus ylide complex **2** confirms this proposal. The molecules are centrosymmetrical and contain two linear C—Au—C moieties in parallel orientation, which are linked by two tetrahedral phosphorus centers. The transannular Au—Au distance is 302.5 pm, suggesting a weak bonding interaction of the metals.

Phosphor-ylide bilden mit den meisten Metallen eine ganze Reihe neuartiger Metallorganyle<sup>1)</sup>, deren Struktur aber nur in wenigen Fällen im Detail geklärt ist<sup>2–5)</sup>. Von den Yliden des Stickstoffs, Arsens und Schwefels sind dagegen nur vereinzelt entsprechende

<sup>1)</sup> H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

<sup>2a)</sup> C. Krüger, Angew. Chem. **84**, 412 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 387 (1972). —

<sup>2b)</sup> D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y. H. Tsay, Chem. Ber. **107**, 3692 (1974). —

<sup>2c)</sup> H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber., im Druck.

<sup>3)</sup> G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, J. Organomet. Chem. **74**, C 23 (1974).

<sup>4a)</sup> H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 466 (1976). —

<sup>4b)</sup> H. Schmidbaur, H. J. Füller, U. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, ebenda, im Druck.

<sup>5)</sup> H. Takahashi, Y. Oosawa, A. Kobayashi, T. Saito und Y. Sasaki, Chem. Lett. **1976**, 15.

Koordinationsverbindungen bekannt<sup>6)</sup> und strukturelle Einzelheiten fehlen hier fast völlig<sup>7-9)</sup>.

Von den *einwertigen* Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold existieren neben einfachen, offenkettigen Komplexen<sup>10-12)</sup> mit Phosphoryliden auch cyclische Varianten<sup>10, 13, 14)</sup> des Typs A. Für den Fall  $M = Cu$  und  $R = CH_3$  wurde von *Randaccio* et al.<sup>3)</sup> eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt, die einen relativ kurzen transannularen Cu-Cu-Abstand ergab. Entsprechende Arsenverbindungen waren bisher nur mit  $M = Cu$ , Ag erhalten worden, während das zugehörige Goldderivat zunächst nicht zugänglich war<sup>15)</sup>.

Bei einem Komplex des *zweiwertigen* Golds<sup>13)</sup> vom Typ B mit  $M = Au$ ,  $X = Br$  und  $R = C_2H_5$  wurde die Struktur ebenfalls röntgenographisch aufgeklärt<sup>4a)</sup> und eine besonders starke transannuläre Au-Au-Wechselwirkung nachgewiesen.



Zur weiteren Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in derartigen Systemen wurde in der Folge auch der cyclische Arsenylid-Komplex von Gold(I), (A,  $M = Au$ , As anstelle von P,  $R = CH_3$ ) synthetisiert und die Kristallstruktur eines Phosphorylid-Komplexes (A,  $M = Au$ ,  $R = C_2H_5$ ) bestimmt.

## I. Synthese eines cyclischen Au(I)-Komplexes von Trimethylarsonium-methylid

Zur Darstellung des gesuchten Heterocyclus ist es notwendig, die für die Cu-/Ag-Verbindungen angewendeten Versuchsbedingungen<sup>13, 15)</sup> in mehreren Punkten zu ändern. Abgesehen davon, daß zur Vermeidung von Alkylenübertragungsreaktionen<sup>16)</sup> von einem Arsin- und nicht von einem Phosphinkomplex des AuCl auszugehen ist, müssen längere Reaktionszeiten und eine andere Art der Aufarbeitung gewählt werden. Der glückliche Umstand, daß das Produkt sich als völlig stabil gegen Wasser und Luftsauerstoff erwies, ermöglicht ein Herauslösen des als Nebenprodukt gebildeten Tetramethylarsoniumsalzes und des als Verunreinigung vorhandenen Trimethylarsinnoxids, was mit nichtwäßrigen Solventien nur unvollständig erreichbar ist.

Die Umsetzung mit dem in situ aus Trimethylarsonium-trimethylsilylmethylid<sup>17)</sup> und Methanol hergestellten  $(CH_3)_3As=CH_2$  verläuft als Umylidierungsreaktion nach folgendem Schema:

<sup>6)</sup> W. C. Kaska, M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Top. Curr. Chem., i. Vorber. (Übersicht).

<sup>7)</sup> B. T. Kilbourn und D. Felix, J. Chem. Soc. A 1969, 163.

<sup>8)</sup> F. A. Fedeli, S. Cerrini und M. Colapietro, persönliche Mitteilung.

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> R. D. Gillard, M. Keeton, R. Mason, M. F. Pilbrow und D. R. Russel, J. Organomet. Chem. 33, 247 (1971). — <sup>9b)</sup> M. Keeton, R. Mason und D. R. Russel, J. Organomet. Chem. 33, 259 (1971).

<sup>10)</sup> H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, Chem. Ber. 107, 3697 (1974).

<sup>11)</sup> H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. 108, 1321 (1975); Inorg. Chim. Acta 13, 79 (1975).

<sup>12)</sup> Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. 96, 133 (1975), und 97, 479 (1975).

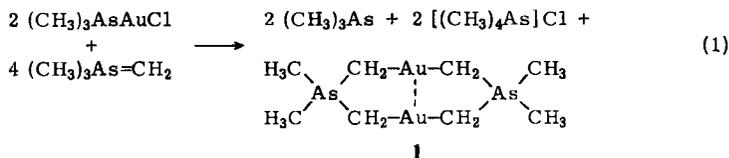
<sup>13)</sup> H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975).

<sup>14)</sup> H. Schmidbaur und H. P. Scherm, Chem. Ber. 110, 1576 (1977).

<sup>15)</sup> H. Schmidbaur und W. Richter, Chem. Ber. 108, 2656 (1975).

<sup>16)</sup> W. Richter, Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 1312 (1977).

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. 7, 168 (1968). — <sup>17b)</sup> N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

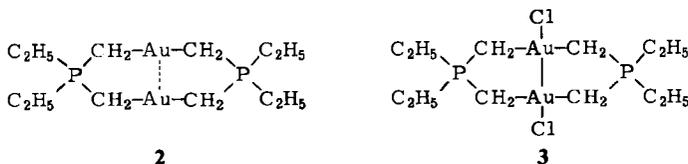


1 ist eine farblose, kristalline Substanz, die im Vakuum sublimierbar ist. Ihr *Massenspektrum* zeigt die Formeleinheit als Ion größter Masse. Das *Infrarotspektrum* gleicht demjenigen der Cu-/Ag-Analoga, besitzt jedoch im langwelligen Bereich bei  $530\text{ cm}^{-1}$  die charakteristische Au–C-Valenzschwingungsbande. Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  belegen die beiden Singulettensignale (im Flächenverhältnis 3:2) die Strukturäquivalenz der vier  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Moleküle in Benzol- oder Chloroformlösung.

Diese spektroskopischen Daten sind in Einklang mit dem Modell des Formelbilds A, das schon für Homologe<sup>10, 13, 15)</sup> wahrscheinlich gemacht wurde und für das im folgenden ein weiteres gesichertes Beispiel vorgelegt wird.

## II. Die Kristall- und Molekülstruktur des cyclischen Au(I)-Komplexes von Diethylmethylphosphonium-methylid

Durch eine Strukturanalyse war für die Gold(II)-Verbindung 3 ein ungewöhnlich kurzer Gold-Gold-Abstand von  $259.7(5)\text{ pm}$  nachgewiesen worden<sup>4a)</sup>, der sich am einfachsten im Modell einer Au–Au-Mehrfachbindung deuten ließ. Es schien daher lohnend, den Au–Au-Abstand in der analogen Gold(I)-Verbindung 2 zu bestimmen, dem – in dem gleichen Modell – notwendig eine deutlich kleinere Bindungsordnung entsprechen sollte.



### Strukturbestimmung

Einkristalle von Bis- $\mu$ -[diethylphosphonium-bis(methylido)]digold(I) (2)<sup>4a)</sup> wurden aus  $60^\circ\text{C}$  warmem Toluol gezüchtet. Ein Kristall ( $0.1 \cdot 0.1 \cdot 0.08\text{ mm}$ ) wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (SYNTEX P 2<sub>1</sub>) vermessen ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ\text{ min}^{-1}$ ,  $2\theta \leq 40^\circ$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ). Lösung (Schweratommethode) und Verfeinerung (volle Matrix) wurden mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL durchgeführt. Zeichnungen wurden mit dem Programm TUMGR aus der eigenen Gruppe auf einem TR 440-Rechner erstellt.

### Ergebnisse

Eine Zusammenstellung der Kristalldaten und Strukturparameter gibt Tab. 1. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls und enthält die wichtigsten Abstände und Winkel.

Wie ihr Dichloro-Derivat 3 enthält die Verbindung 2 einen – aufgrund der Lage-symmetrie zentrosymmetrischen – achtgliedrigen Perimeter, der durch eine trans-annulare Gold-Gold-Wechselwirkung einen symmetrischen [3.3.0]-Bicyclus bildet.

Tab. 1. Strukturparameter und Kristalldaten von 2<sup>a)</sup>

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B		
P	0.197(1)	0.788(1)	0.264(1)			
Au	0.1259(1)	1.1694(1)	0.0718(1)			
C1	0.226(3)	1.043(4)	0.310(3)			3.4(4)
C2	0.294(3)	0.653(4)	0.458(3)			3.8(4)
C3	0.319(3)	0.706(4)	0.111(3)			3.7(4)
C4	-0.028(3)	0.709(4)	0.170(3)			3.4(4)
C20	0.216(4)	0.696(5)	0.620(4)			5.5(6)
C30	0.500(4)	0.766(5)	0.165(5)			5.9(7)

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
P1	4.0(3)	2.9(3)	2.0(2)	0.4(2)	0.9(2)	0.4(2)
Au1	4.77(6)	2.69(6)	2.71(5)	0.14(3)	0.95(3)	0.40(3)

Kristalldaten: C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 813(1)$ ,  $b = 687(1)$ ,  $c = 794(1)$  pm,  $\alpha = 95.10(8)$ ,  $\beta = 107.00(8)$ ,  $\gamma = 89.55(8)^\circ$ , 1123 Meßdaten,  $R_1 = 0.082$ .

<sup>a)</sup> Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch  $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots)]$ ; B in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>.

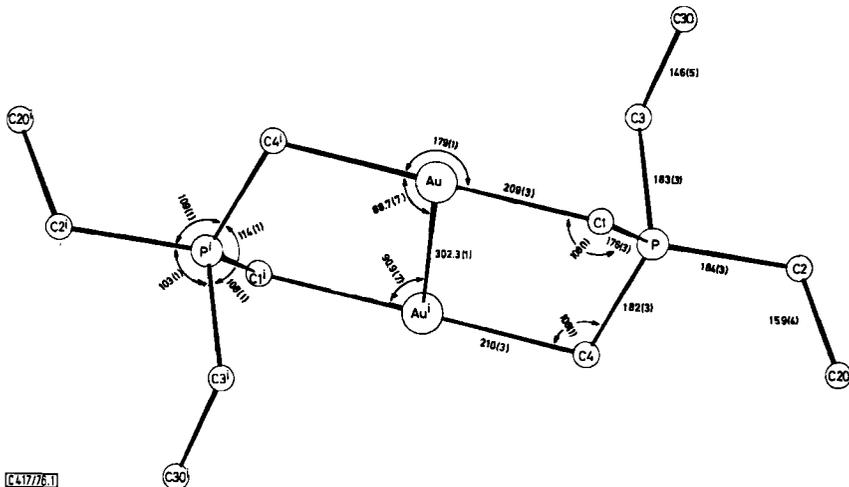


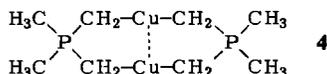
Abb. 1. Die Struktur von 2

Die beiden Goldatome liegen mit den vier Methylenkohlenstoffatomen in einer Ebene (maximale Abweichung 1 pm), von der die Phosphoratome 81 pm nach oben (P) bzw. nach unten (P<sup>i</sup>) abweichen<sup>18)</sup>.

Die Ethylgruppe C3–C30 besetzt eine axiale Position am Phosphor, die Gruppe C2–C20 nimmt eine äquatoriale Lage ein. Au–C-, P–C- und C–C-Abstände entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den üblichen Werten. Der Abstand zwischen den nicht aneinander gebundenen Ligandenatomen C1 und C4 beträgt 3.01(4) pm.

<sup>18)</sup> Die mit <sup>i</sup> gekennzeichneten Atome gehen aus den ursprünglichen Atomen durch Inversion am Symmetriezentrum in der Mitte der Au–Au-Bindung hervor.

Die T-förmige Koordination der Goldatome in **2** gleicht derjenigen der Kupferatome in der homologen Cu<sup>I</sup>-Verbindung **4**<sup>3)</sup>:



Senkrecht zu zwei kolinearen Au—C<sub>CH<sub>2</sub></sub>-Bindungen (C—Au—C 179(1)°) wird offenbar eine schwache Au—Au-Bindung ausgebildet. Dem langen Cu—Cu-Abstand in **4** (Cu—Cu 284.3 pm) entspricht in **2** ein Gold-Gold-Abstand von 302.3(1) pm, der nur 14 pm länger ist als der Au—Au-Abstand in metallischem Gold<sup>19)</sup> und im Bereich der Au—Au-Abstände liegt, die in Au<sub>11</sub><sup>3+</sup>-Clustern beobachtet werden<sup>20)</sup>.

Der gefundene Gold-Gold-Abstand macht die Annahme einer gewissen Bindungsbeziehung zwischen den beiden Goldatomen unausweichlich; er kann nicht einfach eine Folge der Ligandengeometrie sein, da mit der gleichen Chelat-Gruppierung Metall-Metall-Abstände von 259.7 pm für **3** und von 284.3 pm für **4** auftreten. Der große Unterschied der Au—Au-Bindungslängen zwischen der Au<sup>I</sup>-Verbindung **2** und der Au<sup>II</sup>-Verbindung **3** deutet darauf hin, daß die Bindung zwischen den Goldatomen in diesen Systemen formal durch die Überlagerung bindender und antibindender Wechselwirkungen zu beschreiben ist:

Wenn beim Übergang von **2** (Gold(I)) zu **3** (Gold(II)) Elektronen aus einem für die Gold(I)-Verbindung antibindenden Orbital entfernt werden, läßt sich für diesen Übergang ein Anstieg der Bindungsordnung um mehr als eine Einheit erwarten, der die beträchtliche Abstandsverkürzung von 42 pm beim Übergang von **2** nach **3** gut erklärt.

Weitere Beispiele für Verbindungen mit räumlich stark genäherten Goldatomen sind Gold(I)-di-n-propyldithiocarbamat (Au—Au-Abstand 276 pm)<sup>21)</sup> und Gold(I)-(O,O'-diisopropyl)dithiophosphat (309.7 bzw. 291.4 pm)<sup>22)</sup>. Im letzteren Fall liegen zusätzlich noch auffallend kurze intermolekulare Abstände zwischen Goldatomen vor.

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie*, vom *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* und — durch Chemikalienspenden — von der *Fa. Hoechst AG*.

## Experimenteller Teil

*Bis-μ-[dimethylarsonium-bis(methylido)]digold(I)* (**1**): 2.70 g (13.1 mmol) Trimethylarsonium-trimethylsilylmethylid<sup>17)</sup> werden in 10 ml Toluol unter Rühren und unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff bei -20°C mit 0.42 g (13.1 mmol) Methanol versetzt und die Reaktionsmischung nach 20 min auf Raumtemp. aufgewärmt. Dann wird unter weiterem Luftausschluß portionsweise 1.61 g (5.0 mmol) Trimethylarsingoldchlorid zugegeben und 4 Tage verschlossen

<sup>19)</sup> Interatomic Distances, Special Publication of the Chem. Soc., Nr. 18, The Chemical Society, London 1965.

<sup>20a)</sup> P. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1481. — <sup>20b)</sup> M. McPartlin, R. Mason und L. Malatesta, Chem. Commun. 1969, 334. — <sup>20c)</sup> V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, Chem. Commun. 1970, 1210.

<sup>21)</sup> R. Hesse, Advances in the Chemistry of Coordination Compounds, S. 314, S. Kirschner, Herausg., MacMillan, New York 1961.

<sup>22)</sup> S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh und G. T. Kokotailo, Inorg. Chem. 11, 2227 (1972).

bei 20°C weitergerührt. Zur Zerstörung des unverbrauchten Ylids ist dann 5 ml Methanol zuzusetzen. Der Kolbeninhalt wird i. Vak. bei 20°C zur Trockne gebracht, mit 50 ml Wasser digeriert, wobei  $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  und  $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{Cl}$  in Lösung gehen und 1 ungelöst bleibt, und filtriert. Das feste, farblose Produkt kann aus Benzol/Diethylether (60:40) kristallisiert oder bei  $170^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr unter Verlusten sublimiert werden. Ausb. 0.95 g (58%).

MS (70 eV):  $m/e$  660,  $\text{M}^+$ . — IR (Nujol):  $\nu(\text{AuC})$  530.  $\rho\text{CH}_3$  und  $\nu\text{AsC}$  bei 677, 650, 624 und  $582\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta\text{CH}_3\text{As}$  1.43, s, 3H,  $\delta\text{CH}_2\text{As}$  1.05, s, 2H.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Au}_2$  (660.0) Ber. C 14.56 H 3.05 Gef. C 15.42 H 3.22

[417/76]