

Gold-Komplexe von Diphosphinomethanen, II¹⁾**Synthese und Kristallstruktur achtgliedriger Ringverbindungen von Gold(I) mit Au – Au-Wechselwirkung***Hubert Schmidbaur**, *Anette Wohlleben*, *Ulrich Schubert*, *Albin Frank* und *Gottfried Huttner**Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. November 1976

Aus Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methan (**1**) entsteht mit weiterem Bis(diphenylphosphino)methan eine metallocyclische Verbindung **2**, die in polaren Lösungsmitteln nur wenig dissoziiert ist und in ein Tetraphenylborat **3** umgewandelt werden kann. — Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Goldatome des centrosymmetrischen achtgliedrigen Ringsystems angenähert trigonal planar von zwei Phosphoratomen und einem Chloratom umgeben sind. Gleichzeitig bilden die beiden Metalle eine auffallend kurze Au – Au-Achse (296 pm), die auf den P₂AuCl-Ebenen senkrecht steht. Sie läßt auf eine transannulare Metall-Metall-Wechselwirkung schließen.

Gold Complexes of Diphosphinomethanes, II¹⁾**Synthesis and Crystal Structure of Eight-membered Heterocycles of Gold(I) with Au – Au Interaction**

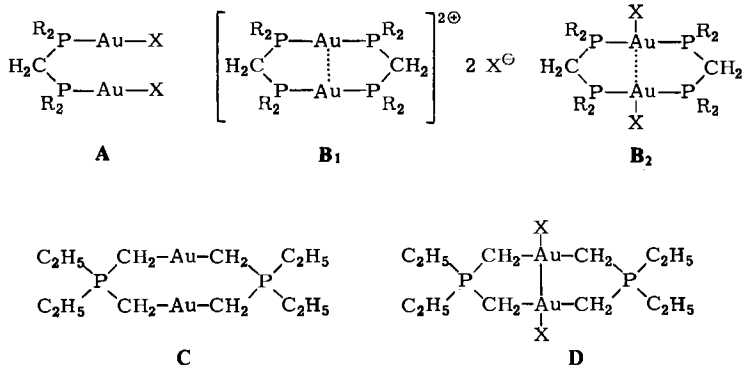
From bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methane (**1**) and additional bis(diphenylphosphino)methane a metallocyclic complex **2** is formed which is only slightly dissociated in polar solvents. The chloride can be converted into a tetraphenylborate **3**. — The X-ray structure analysis shows that the two gold atoms of the centrosymmetric eight-membered ring are surrounded by two phosphorus and one chlorine atom in an approximately trigonal planar configuration. The two metals form a surprisingly short Au – Au axis (296 pm), which lies perpendicular to the P₂AuCl planes, indicating a transannular metal-metal interaction.

Diphosphinomethane bilden mit Gold(I)-halogeniden 1:2-Komplexe des Typs A, bei denen im Kristall eine Konformation vorliegt, in der die beiden Goldatome auf einen auffallend kurzen Abstand genähert sind¹⁾. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß die gleichen Komponenten auch zu 1:1-Komplexen zusammentreten können, in denen zwei Goldatome sich in einem achtgliedrigen Metallozyclus mit einem vergleichbaren oder noch geringeren Abstand gegenüberstehen. Für solche Komplexe war eine ionische Struktur mit zweifach koordinierten Metallatomen (**B**₁) oder eine kovalente Form mit Goldatomen der Koordinationszahl drei denkbar (**B**₂). In einfachen Phosphinkomplexen von Gold(I)-halogeniden sind beide Formen verwirklicht^{2, 3)}.

¹⁾ I. Mitteil.: *H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, O. Orama* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **110**, 1748 (1977).

²⁾ *H. Schmidbaur* und *R. Franke*, *Chem. Ber.* **105**, 2989 (1972). Dort weitere Literatur.

³⁾ *N. C. Baenziger, K. M. Dittemor* und *J. R. Doyle*, *Inorg. Chem.* **13**, 805 (1974).

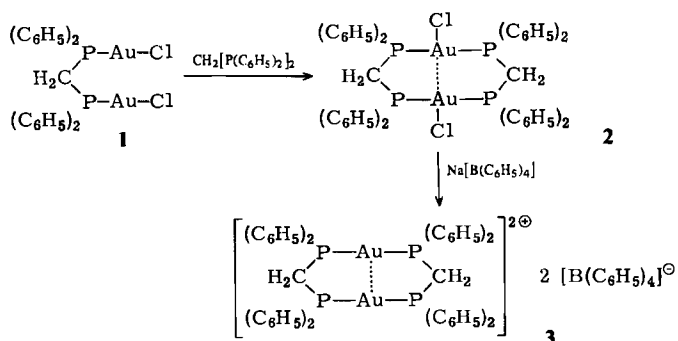


Diese Verhältnisse wären strukturell verwandt mit den bei Ylid-Komplexen des Golds vertretenen Strukturen C und D.

Aus den Formen B₁ oder B₂ heraus sollte sich bei Gültigkeit dieser Vorstellungen durch oxidative Addition von Halogen ein Übergang zu Au^{II}-Verbindungen mit starker transannularer Au–Au-Bindung verwirklichen lassen, der dem von C nach D entspricht^{4–6}. Wir berichten hier zunächst über Synthese und Struktur der Au^I-Komplexe.

I. Darstellung und Eigenschaften

Eine Suspension von Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methan (1) in Ethanol wird bei Zugabe von Bis(diphenylphosphino)methan rasch klar. Aus der Lösung läßt sich der farblose, luftstabile 1:1-Komplex 2 durch Kristallisation isolieren. Methanolische Lösungen dieses Produkts zeigen deutlich elektrische Leitfähigkeit, so daß neben der kovalenten Struktur B₂ auch die ionische Form B₁ (jeweils X = Cl) in Frage kommt. Beide Formen könnten überdies im mediumabhängigen Dissoziationsgleichgewicht stehen.



Mit Natriumtetraphenylborat wird 2 in 3 übergeführt, für das eine koordinative Wechselwirkung von Kation und Anionen sehr unwahrscheinlich ist. 3 zeigt entsprechend wieder

⁴) H. Schmidbaur und R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* **13**, 84 (1975).

⁵) H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **109**, 466 (1976).

⁶) 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.

elektrische Leitfähigkeit. Während **3** strukturell somit nicht zweifelhaft war, war für **2** eine weitergehende Aufklärung des Bindungszustands wünschenswert.

II. Spektroskopische Ergebnisse

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ zeigen für **2** in CDCl_3 neben den Signalen der Phenylreste ein virtuelles Triplett für die Methylenbrücken ($\delta = 5.2$ ppm, $J(\text{HCP}) = 5.4$ Hz). Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ liefert bei $^1\text{H-Entkopplung}$ nur ein einziges Signal ($\delta^{31}\text{P} = 33.1$ ppm), das die Strukturäquivalenz aller P-Atome nachweist. Die chemische Verschiebung unterscheidet sich stark von der des Ausgangsmaterials (**1**: $\delta^{31}\text{P} = 68$ ppm).

Das *Infrarotspektrum* gleicht dem von **1**, doch treten, offenbar wegen höherer Symmetrie, weniger Banden auf. Auffallendster Unterschied ist jedoch das Fehlen einer $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ -Schwingung im Bereich bis 250 cm^{-1} . Dieses Ergebnis deutet an, daß die Chloratome höchstens sehr schwach an die Goldatome koordiniert sein können. Starke Au-Cl-Bindungen, wie in **1**, absorbieren bei 330 cm^{-1} .

III. Röntgenographische Strukturbestimmung von **2**

2 kristallisiert aus Aceton mit 2 Molekülen Aceton. Die Kristalldaten enthält die Tabelle.

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und mit der vollen Matrix-Methode bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.040$ verfeinert (Strukturlösungsgerät Syntex-XTL)⁷⁾.

Eine Ansicht des Moleküls ist in der Abb. wiedergegeben, die Tab. enthält eine Auswahl der Strukturparameter von **2**.

Tab.: Kristalldaten von **2** · 2 Aceton

$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4$, Molmasse = 1349.8

triklin. Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 1176(1)$, $b = 1060(1)$, $c = 1172(1)$ pm, $\alpha = 97.40(7)^\circ$, $\beta = 112.60(8)^\circ$, $\gamma = 87.69(7)^\circ$, $V = 1337 \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $d(\text{ber.}) = 1.676$, $d(\text{gef.}) = 1.72\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 2107 unabhängige Reflexe ($I \geq 3\sigma$). $R = 0.040$

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Au-Au*	296.2(1)	Au*-Au-P1	85.9(1)
Au-P1	232.7(3)	Au*-Au-P2	92.5(1)
Au-P2	228.8(3)	Au*-Au-Cl	97.0(1)
Au-Cl	277.1(4)	P1-Au-P2	155.9(1)
P1-C1	180 (1)	P1-Au-Cl	88.4(1)
P2*-C1	183 (1)	P2-Au-Cl	115.7(1)
P1-C11	183 (1)	P2*-C1-P1	114.2(8)
P1-C21	182 (1)	C1-P1-C11	104.8(6)
P2-C31	183 (1)	C1-P1-C21	105.5(6)
P2-C41	180 (1)	C1*-P2-C31	105.0(6)
C51-C52	152 (5)	C1*-P2-C41	104.3(6)
C51-C53	138 (4)	Au-P1-C1	108.5(5)
C51-O51	120 (4)	Au-P1-C11	115.3(4)
C-C [Ph]	134(3)-145(3)	Au-P1-C21	117.0(4)
		Au-P2-C1*	112.6(5)
		Au-P2-C31	118.1(4)
		Au-P2-C41	110.4(4)
		C11-P1-C21	104.8(6)
		C31-P2-C41	106.3(6)

⁷⁾ Die Parameter der Wasserstoff-Atome wurden berechnet, aber nicht verfeinert.

Tab. (Fortsetzung)

Atom	X/a (SD)	Y/b (SD)	Z/c (SD)	B (SD)
Au	0.07164(5)	0.04389(5)	0.13285(5)	
P1	-0.0146 (3)	-0.1296 (3)	0.1743 (3)	
P2	0.0806 (3)	0.2483 (3)	0.0942 (3)	
Cl	0.2786 (3)	-0.1008 (3)	0.1560 (3)	
C11	0.063 (1)	-0.176 (1)	0.330 (1)	3.0(3)
C12	0.010 (1)	-0.152 (1)	0.415 (1)	4.1(3)
C13	0.077 (1)	-0.182 (1)	0.541 (1)	5.2(3)
C14	0.189 (1)	-0.236 (1)	0.569 (1)	5.0(3)
C15	0.240 (1)	-0.265 (1)	0.484 (1)	6.4(4)
C16	0.177 (1)	-0.233 (1)	0.356 (1)	5.1(3)
C21	-0.176 (1)	-0.119 (1)	0.153 (1)	3.4(3)
C22	-0.230 (1)	-0.000 (1)	0.141 (1)	4.3(3)
C23	-0.352 (2)	0.015 (1)	0.133 (1)	6.0(4)
C24	-0.416 (2)	-0.090 (2)	0.133 (1)	6.7(4)
C25	-0.365 (2)	-0.212 (2)	0.143 (2)	7.7(4)
C26	-0.238 (1)	-0.226 (1)	0.152 (1)	5.6(4)
C31	0.232 (1)	0.323 (1)	0.144 (1)	3.3(3)
C32	0.333 (1)	0.247 (1)	0.188 (1)	4.2(3)
C33	0.449 (2)	0.305 (2)	0.227 (1)	6.2(4)
C34	0.461 (2)	0.430 (2)	0.216 (1)	6.4(4)
C35	0.360 (1)	0.505 (1)	0.171 (1)	5.6(3)
C36	0.241 (1)	0.450 (1)	0.134 (1)	4.6(3)
C41	-0.002 (1)	0.352 (1)	0.168 (1)	3.2(3)
C42	0.059 (1)	0.431 (1)	0.282 (1)	3.9(3)
C43	-0.014 (1)	0.498 (1)	0.340 (1)	5.1(3)
C44	-0.135 (1)	0.494 (1)	0.291 (1)	5.4(3)
C45	-0.200 (1)	0.418 (1)	0.179 (1)	5.1(3)
C46	-0.133 (1)	0.346 (1)	0.117 (1)	4.0(3)
C1	-0.005 (1)	-0.267 (1)	0.070 (1)	
C51	-0.337 (2)	0.779 (3)	0.473 (2)	10.1(6)
C52	-0.471 (3)	0.765 (3)	0.453 (3)	14.0(8)
C53	-0.273 (3)	0.892 (3)	0.517 (3)	14.1(8)
O51	-0.308 (2)	0.672 (2)	0.450 (2)	17.0(7)

Atom	B ₁₁ (SD)	B ₂₂ (SD)	B ₃₃ (SD)	B ₁₂ (SD)	B ₁₃ (SD)	B ₂₃ (SD)
Au	3.53(3)	2.61(3)	2.68(3)	-0.26(2)	0.67(2)	0.41(2)
P1	2.4 (2)	2.6 (2)	2.4 (1)	0.0 (1)	0.9 (1)	0.4 (1)
P2	2.7 (2)	2.3 (1)	2.9 (2)	-0.1 (1)	0.9 (1)	0.2 (1)
Cl	2.7 (2)	4.5 (2)	5.4 (2)	0.4 (1)	1.9 (1)	1.3 (1)
C1	2.7 (8)	1.8 (7)	4.5 (6)	0.2 (6)	1.3 (6)	-0.3 (5)

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

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

Das Grundelement der Struktur von **2** ist ein achtgliedriges, centrosymmetrisches Ringsystem. Durch die Zangenwirkung der Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden (DPM) nähern sich die beiden Goldatome auf 296.2 pm, ein Abstand, der nur wenig größer ist als für eine Au—Au-Einfachbindung zu erwarten wäre und der mit den Au—Au-Abständen in metallischem Gold⁸⁾ (288.4 pm) oder der peripheren Au-Atome in Au_1^{3+} -

⁸⁾ Interatomic Distances, Chem. Soc., Spec. Publ. Nr. 18, 1965.

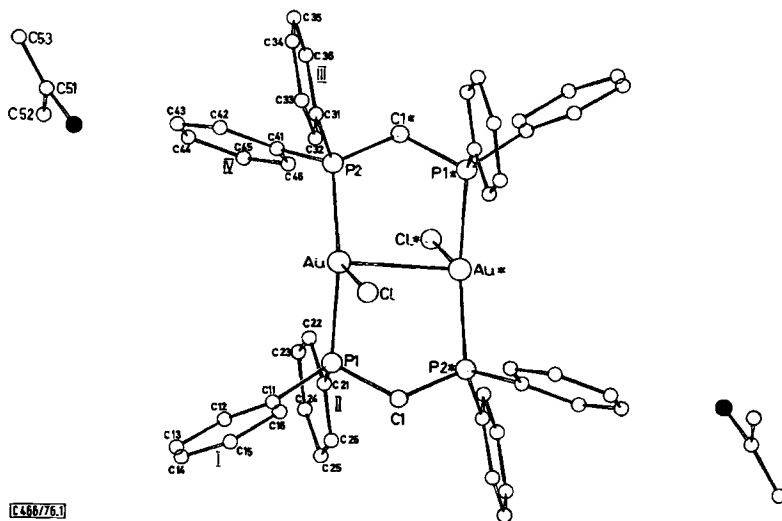


Abb.: Molekülstruktur von **2** (vgl. Tab.)
 Ring I = C11 – 16, Ring II = C21 – 26, Ring III = C31 – 36, Ring IV = C41 – 46

Clustern⁹⁾ (284 – 319 pm) zu vergleichen ist. Diese Tatsache erlaubt auch eine Betrachtung des Moleküls als Bicyclus, dessen Teilringe über eine Au–Au-Bindung anneliert sind. Abstände und Winkel innerhalb der DPM-Liganden und in der offenkettigen Verbindung (AuCl)₂DPM¹¹⁾ sind mit Ausnahme des Interplanarwinkels an C1 innerhalb der Fehlergrenzen gleich, d. h. durch den Ringschluß in **1** tritt keine Verzerrung der DPM-Liganden ein. In (AuCl)₂DPM sind die beiden (C₆H₅)₂PAuCl-Einheiten um die C1 – P-Achsen so gegeneinander verdreht, daß die Substituenten der Phosphoratome wechselseitig auf Lücke stehen; das heißt der Torsionswinkel Au – P ··· P – Au beträgt ca. 60°. In **2** ist wegen des doppelten Ringschlusses dieser Winkel auf ca. 24° verringert.

Die Gold-Phosphor-Abstände in **2** liegen in einem Bereich, der für viele Au^I-Komplexe charakteristisch ist^{1, 3, 10)}; sie sind jedoch länger als der in (C₆H₅)₃PAuCl gefundene Au – P-Abstand von 224,3 pm³⁾. Bezüglich der Diskussion eines möglichen Zusammenhangs zwischen s-Bindungslängen und -winkeln in Übergangsmetall-Phosphin-Komplexen und dem s-Elektronen-Anteil in der Metall-Phosphor-Bindung wird auf einschlägige Literatur^{10 – 12)} verwiesen.

Mit 277,1 pm liegt der Gold-Chlor-Abstand in **2** ziemlich genau zwischen der Summe der kovalenten Radien von Au und Cl (133,6 + 99 = 232,6 pm) und der Summe ihrer Ionenradien (137 + 181 = 318 pm)¹³⁾. Derartig lange Metall-Halogen-Abstände werden

⁹⁾ ^{9a)} P. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1481. –

^{9b)} M. McPartlin, R. Mason und L. Malatesta, Chem. Commun. **1969**, 334. – ^{9c)} V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, Chem. Commun. **1970**, 1210.

¹⁰⁾ ^{10a)} R. W. Baker und P. J. Pauling, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2264. – ^{10b)} V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov und E. R. Rossinskaja, Chem. Commun. **1973**, 338.

¹¹⁾ L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler und P. O. Whimp, Chem. Commun. **1970**, 30.

¹²⁾ S. J. Lippard und G. P. Palenik, Inorg. Chem. **10**, 1322 (1971).

¹³⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

in Komplexen von d^8 -Metallen (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}) häufiger beobachtet¹⁴⁾, von d^{10} -Metallen sind nur wenige Beispiele bekannt^{11, 15)}.

Jedes der Goldatome ist koplanar umgeben von den beiden Phosphoratomen und einem Chloratom. (Die Au–Au-Achse steht auf der so gebildeten Ebene nicht genau senkrecht, sondern weicht ca. 7° von der Richtung der Normalen ab.) Die beiden Au–P-Bindungen schließen einen Winkel von 155.9° ein. Mit Bindungswinkeln $Cl-Au-P1 = 88.4^\circ$ bzw. $Cl-Au-P2 = 115.7^\circ$ liegt das Chloratom unsymmetrisch zwischen den beiden Phosphoratomen. Es ist lediglich an dieses eine Goldatom koordiniert; Wechselwirkungen sowohl intra- als auch intermolekularer Art mit anderen Atomen sind nicht zu erkennen. (Unter 370 pm liegende Abstände werden zu P1 356 pm, Cl 356 pm, C16 346 pm, H16 278 pm, C22 361 pm, H22 327 pm, H24 284 pm gefunden.)

Eine bis auf die Au–Au-Wechselwirkung in **2** ähnliche Koordination um das Goldatom wird im Komplex $[(C_6H_5)_3P]_2AuCl \cdot 0.5C_6H_6$ beobachtet³⁾. Die Atome P1, P2 und Cl liegen dort ebenfalls in einer Ebene mit dem Goldatom; der mittlere Au–P-Abstand ist mit 233.1 pm geringfügig länger als der in **1** gefundene, dagegen ist der Au–Cl-Abstand mit 250.0 pm deutlich kürzer als der in **2**. Die drei Liganden weichen von einer trigonal planaren Anordnung weniger stark ab als die entsprechenden Liganden in **2**.

Das Chloratom liegt jedoch auch in diesem Komplex unsymmetrisch zwischen den beiden Phosphinliganden ($P1-Au-Cl = 118.7^\circ$, $P2-Au-P1 = 132.1^\circ$, $P2-Au-Cl = 109.2^\circ$).

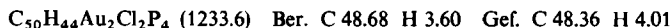
Die im Kristall enthaltenen Acetonmoleküle sind nicht an **2** koordiniert und im Kristallverband nicht vollkommen fixiert. Große isotrope Temperaturfaktoren und unterschiedliche C–C-Bindungslängen deuten auf eine partielle Fehlordnung hin.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie*, *Fonds der Chemie*, und vom *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften*.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR-Spektrometer Jeol JNM-C-60 HL, Infrarotspektrophotometer Perkin-Elmer 257. Diffraktometer: Syntex – P 21, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $2\Theta = 40^\circ$; Meßtemperatur $25^\circ C$.

1. *Dimeres [Bis(diphenylphosphino)methan]chlorogold(I) (2)*: Zu einer Suspension von 1.24 g (1.46 mmol) Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methan (**1**) in 25 ml Ethanol wird eine heiße Lösung von 0.56 g (1.46 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan in 25 ml Ethanol gegeben. Aus der farblosen, klaren Reaktionslösung läßt sich beim Kühlen und Einengen ein weißes Material isolieren, das aus Aceton kristallisiert. Ausb. 1.66 g (92%), Schmp. $285^\circ C$. Elektr. Leitfähigkeit $\lambda_0 = 35.75 \Omega^{-1} cm^2 \text{Äqu.}^{-1}$ (in Methanol bei $25^\circ C$). Das Kristallaceton wird nach Zerreiben bei $+60^\circ C$ i. Vak. abgezogen.



¹⁴⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1975.

¹⁵⁾ ^{15a)} N. Elliott und L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1846 (1938). – ^{15b)} E. A. Vizzini, I. F. Taylor und E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **7**, 1351 (1968).

2. *Dimeres [Bis(diphenylphosphino)methan]gold(I)-tetraphenylborat (3)*: Zu 0.60 g **2** (0.49 mmol) in 20 ml Ethanol wird eine Lösung von 0.35 g Natriumtetraphenylborat (0.98 mmol) in 20 ml Ethanol gegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und der beim Einengen des Filtrats verbleibende Rückstand aus Aceton kristallisiert. Ausb. 0.71 g (71%). $\lambda_0 = 83.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Äqu.}^{-1}$ in Aceton bei 25 °C.

$\text{C}_{98}\text{H}_{84}\text{Au}_2\text{B}_2\text{P}_4$ (1801.2) Ber. C 65.35 H 4.70 Gef. C 64.79 H 4.64

[466/76]