

Gold-Komplexe von Diphosphinomethanen, III¹⁾**Au^{II}-Verbindungen durch oxidative Addition von Halogen**

Hubert Schmidbaur*, Anette Wohlleben, Fritz E. Wagner, Dirk F. Van de Vondel und Gustaaf P. Van der Kelen*

Anorganisch-Chemisches Institut und Physik-Department E 15
der Technischen Universität München, Arcisstr. 21, D-8000 München 2,
und Institut für Allgemeine Anorganische Chemie-B, Faculteit der Wetenschappen,
Krijgslaan 271, B-9000 Gent, Belgien

Eingegangen am 3. November 1976

Durch oxidative Addition von Halogen an 1:2-Komplexe von Bis(diphenylphosphino)methan und -propan mit AuCl (**1a**, **5**) entstehen Produkte, die teilweise als Au^I/Au^{III}-Verbindungen (**2a**, **b**), teilweise aber auch als echte Au^{II}-Derivate zu formulieren sind (**6a**, **b**). Die Anlagerung von Iod an den Au^I-Komplex liefert nur ein Addukt vom Typ 4. Zur Charakterisierung der fast ausnahmslos unlöslichen Substanzen wurden die Infrarot-, Mössbauer- und ESCA-Spektroskopie herangezogen.

Gold Complexes of Diphosphinomethanes, III¹⁾**Au^{II} Compounds by Means of Oxidative Addition of Halogen**

Oxidative addition of halogen to the 1:2 complexes of bis(diphenylphosphino)methane and -propane with AuCl (**1a**, **5**) leads to products which are formulated partly as Au^I/Au^{III} compounds (**2a**, **b**), but partly also as true Au^{II} derivatives (**6a**, **b**). The addition of iodine to the Au^I complex yields an adduct of the type 4. For the characterisation of the largely insoluble materials, infrared, Mössbauer, and ESCA spectroscopy have been employed.

In der I. Mitteilung dieser Reihe^{1b)} wurde über die Synthese und strukturelle Charakterisierung einiger 1:2-Komplexe von Diphosphinomethanen mit Gold(I)-halogeniden berichtet. In ihnen sind zwei Goldatome so angeordnet, daß ihre Verknüpfung durch direkte Au–Au-Wechselwirkung möglich erscheint, wenn durch oxidative Addition jedem der beiden Metallatome ein ungepaartes Elektron verbleibt.

Ein erstes Beispiel für einen derartigen Prozeß war kürzlich bei cyclischen Ylid-Komplexen des Golds gefunden worden²⁾. Wir beschreiben nun die Ergebnisse unserer analogen Versuche mit den Diphosphinmethan-Komplexen.

1) ^{1a)} II. Mittel.: H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2751 (1977), vorstehend. — ^{1b)} I. Mittel.: H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, O. Orama und G. Huttner, Chem. Ber. 110, 1748 (1977).

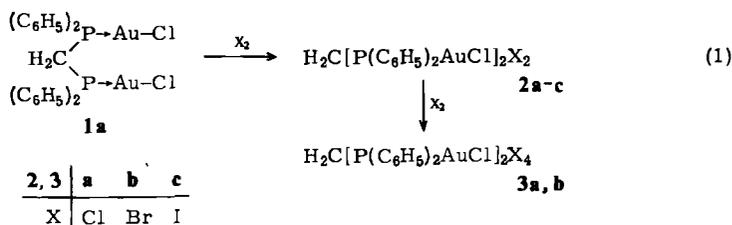
2) ^{2a)} H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975). — ^{2b)} H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. 109, 466 (1976). — ^{2c)} H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. Van de Vondel und G. P. Van der Kelen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 170.

1. Oxidative Addition von Halogenen

a) Bis(diphenylphosphino)methan-Komplexe

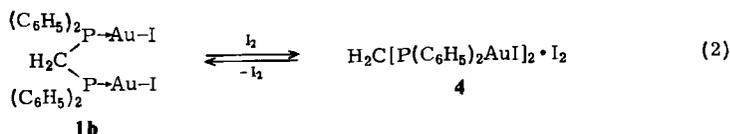
Die Umsetzung von Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methan (**1a**) mit äquimolaren Mengen Chlor in Methylenchlorid bei Raumtemperatur führt in rascher Reaktion und guten Ausbeuten zu einem tiefgelben, schwerlöslichen Produkt, **2a**, dessen analytische Zusammensetzung für die Goldatome zumindest eine mittlere Oxidationsstufe von +II bestätigt. Die völlige Unlöslichkeit in geeigneten Solventien verhinderte eine weitere Charakterisierung durch NMR-Spektren, Leitfähigkeitsmessungen oder Molmassbestimmungen. Zur Festlegung der Oxidationsstufe der Metalle mußten deshalb andere Methoden benützt werden, die den Bindungszustand der Goldatome direkt erfassen, nämlich die ^{197}Au -Mössbauer-Spektroskopie und die Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie (ESCA) (s. u.).

Letzteres trifft auch für das analoge Iodaddukt **2c** zu, doch ist die orange Bromverbindung **2b** in CH_2Cl_2 gut löslich. Bei vergleichbaren Ausbeuten nimmt die thermische Stabilität der Substanzen von **2a** über **2b** nach **2c** ab.



Das Dibromid **2b** liefert bei Zugabe eines weiteren Mols Brom das orangerote Tetra-bromid **3b**, in dem die Oxidationsstufe der Goldatome unzweideutig den Wert +III erreicht hat. Diese Substanz war für den spektroskopischen Vergleich mit **2a-c** nützlich.

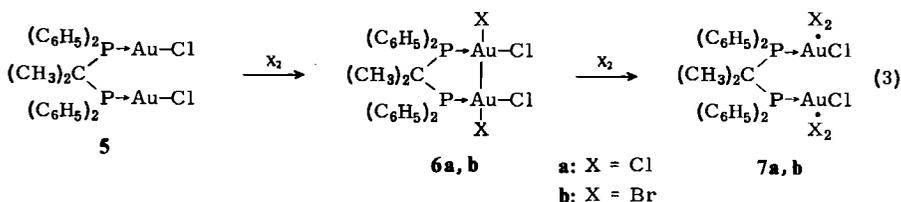
Bis[(iodoaurio)diphenylphosphino]methan (**1b**) addiert ein Äquivalent Iod zu einem schwarzen, schwerlöslichen Komplex **4**, in dem das Iod jedoch ganz offensichtlich nur sehr locker gebunden ist. Schon bei Umkristallisationsversuchen und beim Trocknen im Vakuum wird langsam molekulares Iod abgegeben.



b) 2,2-Bis(diphenylphosphino)propan-Komplexe

Auch der an der PCP-Brücke doppelt methylierte Komplex **5** addiert Chlor und Brom oxidativ, wobei die Verbindungen **6a, b** entstehen. (Von einer Addition von Iod wurde wegen der Erfahrungen bei **2c** und **4** abgesehen.)

Auch **6a, b** sind in allen gängigen Solventien nicht ohne Zersetzung löslich. Mit einem weiteren Mol Halogen entstehen aus ihnen die Au^{III} -Verbindungen **7a, b**.



2. Spektren und Struktur

a) Die *NMR-Spektroskopie* schied wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen als Mittel zur Charakterisierung der Komplexe aus. Lediglich **2b** war in Halogenkohlenwasserstoffen löslich und zeigt in CH_2Cl_2 im ^1H -Spektrum ein Triplett der CH_2 -Gruppe bei $\delta = 3.7$ ppm (ext. TMS) mit $J(\text{HCP}) = 16.3$ Hz neben dem komplexen Signal der Phenylreste. Dieses Ergebnis deutet die Strukturäquivalenz der beiden Phosphinogruppen an, so daß die Symmetrie des Liganden also bei der Addition erhalten bleibt. Weitere Aussagen sind nicht möglich. **2b** ist aber offenbar diamagnetisch.

b) Die *Infrarotspektroskopie* ist für das anstehende Strukturproblem vor allem im langwelligen Bereich von Bedeutung, in dem die Gold-Halogen-Schwingungen zu suchen sind. Das Tetrachlorid **2a** zeigt im $\nu(\text{AuCl})$ -Gebiet drei Absorptionen ($317, 341$ und 376 cm^{-1}), von denen die mittlere einer $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Cl}$ -Einheit, die anderen beiden aber $\text{Au}^{\text{III}}-\text{Cl}$ -Einheiten zugeordnet werden können. Um diese Zuordnung zu erhärten, wurde auch ein Hexachlorid **3a** synthetisiert, das in der Tat nur Banden bei 317 und 372 cm^{-1} aufweist. (**3a** ist eine reine Au^{III} -Verbindung.) **2a** ist daher als $[\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}]$ -Komplex des Liganden zu formulieren.

Gleiches gilt nach IR-Messungen wohl auch für **2b**, da hier sehr viele Gold-Halogen-Schwingungen gefunden werden ($318, 339, 359, 376$ und 262 cm^{-1}), die mit einer einheitlichen Au^{II} -Oxidationsstufe nicht vereinbar wären. Die letztgenannte Linie ist als $\nu(\text{AuBr})$ zuzuordnen. Für **2b** waren jedoch die Mössbauer-Spektren in der Aussagekraft wesentlich überzeugender (s. u.).

2c besitzt nur eine $\nu(\text{AuCl})$ -Bande bei 330 cm^{-1} , die $\text{Au}-\text{I}$ -Schwingungen liegen unterhalb der Erfassungsgrenze des verwendeten Spektrometers (200 cm^{-1}).

Demgegenüber wird für **6a** $\nu(\text{AuCl})$ bei 330 und 286 cm^{-1} beobachtet. Der letztgenannte Wert ist typisch für eine lineare $\text{Cl}-\text{Au}-\text{Au}$ -Einheit, wie sie auch in Au^{II} -Ylid-Komplexen vorliegt²¹. 330 cm^{-1} wäre dagegen ein Wert, der einer $\text{Cl}-\text{Au}-\text{P}$ -Einheit zuzuschreiben wäre. Daraus ergibt sich mit Vorbehalt die in Gl. (3) formulierte Struktur. Bei **6b** wird $\nu(\text{AuCl})$ als breite, strukturierte Absorption bei ca. 315 cm^{-1} registriert; $\nu(\text{AuBr})$ liegt offenbar außerhalb des Meßbereichs. Die bekannte Frequenzerniedrigung bei Einführung eines Metalls in *trans*-Stellung (also zu $\text{Br}-\text{Au}-\text{Au}$) läßt auch für **6b** die in Gl. (3) gewählte Formel plausibel erscheinen.

c) Den *Mössbauer-Spektren* kam wegen der bei der Anwendung anderer Methoden auftretenden Unsicherheiten besondere Bedeutung zu. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Wichtigstes und gleichzeitig zweifelsfreies Resultat dieser Untersuchungen ist, daß der Typ **2b** als $[\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}]$ -Verbindung, **6a** und **b** aber als echte Au^{II} -Verbindungen anzusprechen sind. Der Vergleich mit den Parametern der reinen Au^{I} - und Au^{III} -Verbindungen **1a, c** bzw. **3a, b** lehrt dies ebenso wie die Tatsache, daß **2a, b** je zwei Goldsorten erkennen lassen, **6a, b** aber nur je eine.

In der Abb. wird ein charakteristisches Spektrum wiedergegeben, das diesen Sachverhalt illustriert.

Ein abweichendes Verhalten wird bei der Iodverbindung **4** beobachtet, deren Mössbauer-Parameter sich nicht wesentlich von denen des Ausgangsmaterials **1b** unterscheiden. Wir schließen daraus, daß die Addition des Iods hier im Sinne einer Polyhalogenid-Bildung erfolgt und keine Oxidation des Gold(I) stattfindet.

Dem entspricht die leichte Abspaltbarkeit des Iods im Vakuum und im Lösungsmittel. Zusätzlich sei an die Nichtexistenz eines echten AuI_3 erinnert.

Tab. 1. ^{197}Au -Mössbauer-Parameter der Gold-Komplexe
IS = Isomerieverschiebung, QS = Quadrupolaufspaltung, jeweils in mm/s

	Formel	Oxid.-Stufe des Golds	IS	QS
1a	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2$	I	2.54(1)	7.17(1)
2b	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_2$	I	2.72(3)	7.32(4)
		III	1.88(3)	2.81(5)
3b	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_4$	III	1.80(3)	2.68(2)
1c	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuI})_2$	I	2.49(2)	7.28(2)
4	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuI})_2\text{I}_2$	I	2.31(3)	6.35(6)
5	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2$	I	2.45(2)	6.90(2)
6a	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Cl}_2$	II	2.11(1)	3.70(1)
6b	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_2$	II	2.01(1)	3.58(1)
7a	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Cl}_4$	III	1.20(10)	2.00(10)
7b	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_4$	III	1.05(10)	1.20(10)

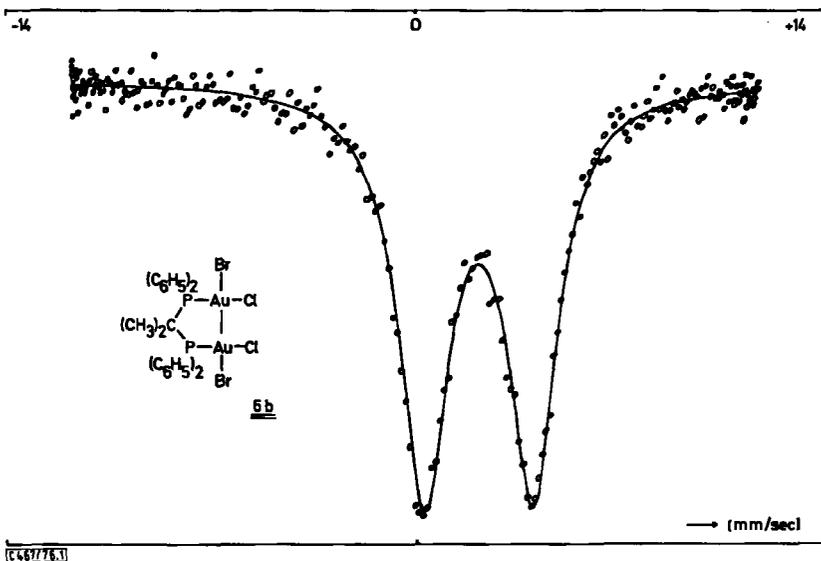


Abb.: ^{197}Au -Mössbauer-Spektrum der Gold(II)-Verbindung **6b** bei 4 K (vgl. Tab. 1)

Weitere Beispiele für ^{197}Au -Mössbauer-Spektren von Au^{I} -Komplexen sind in einer anderen Arbeit aus der jüngsten Zeit enthalten³⁾. Dort werden auch Literaturhinweise gegeben.

d) ESCA-Spektren können zur Festlegung unbekannter Oxidationsstufen von Metallen entscheidend beitragen^{2c, 3, 4)}. Aus diesem Grunde wurden von den Komplexen **1a**, **2b** und **3b** die $\text{Au}(4f7/2)$ -Spektren aufgenommen, die die Ergebnisse der IR- und Mössbauer-Spektroskopie überzeugend bestätigten. Tab. 2 zeigt die zu vergleichenden Daten der genannten Verbindungstriade zusammen mit denen von **5** und **6a**. Es ist offensichtlich, daß **2b** zwei Sorten von Goldatomen enthält, die entsprechend als Au^{I} und Au^{III} zugeordnet werden, wie es die Vergleichswerte von **1a** und **3b** nahelegen.

6a ist dagegen auch nach den ESCA-Resultaten eine echte Gold(II)-Verbindung. Der bei dieser Substanz gefundene Wert von 85.7 eV für die $\text{Au}(4f7/2)$ -Bindungsenergie liegt klar zwischen den Referenzwerten für Au^{I} in **1a** (84.6 eV) und für Au^{III} in **3b** (86.1 eV). Die durch den Röntgenstrahlbeschuß eingetretene Zersetzung der Probenoberfläche äußert sich durch das allmähliche Auftreten zusätzlicher Linien der Au^{I} -Stufe.

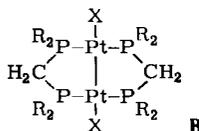
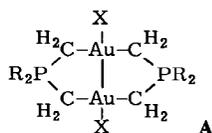
Tab. 2. ESCA-Spektren der Gold-Komplexe (Bindungsenergien in eV)

		Oxid.-Stufe des Golds	$\text{Au}(4f7/2)$	$\text{P}(2p)3/2$	$\text{Br}(3p)3/2$	$\text{Cl}(2p)3/2$
1a	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2$	I	84.6	131.9	—	197.8
2b	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_2$	I	84.5	131.2	181.6	197.9
		III	86.4			
3b	$\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Br}_4$	III	86.1 ^{a)}	131.3	181.6	197.9
5	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2$	I	84.4	131.1	—	197.6
6a	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuCl})_2\text{Cl}_2$	II	85.7 ^{a)}	131.4	—	197.4

^{a)} Durch Zersetzung Au^{I} bei 84.6 eV.

Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß in den Komplexen des Typs **6a, b** ein neues Beispiel für Verbindungen des formal zweiwertigen Golds vorliegt^{2, 5)}. Obwohl diese Oxidationsstufe außer Zweifel zu stehen scheint, ist jedoch die detaillierte Struktur noch nicht völlig sichergestellt. Es liegt aber nicht nur die Analogie zu den röntgenographisch bewiesenen^{2b)} Ylid-Komplexen **A** auf der Hand, sondern auch die Struktur der kürzlich bekannt gewordenen eng verwandten $\text{Pd}^{\text{I}}/\text{Pt}^{\text{I}}$ -Verbindungen^{6, 7)} **B** bestärkt uns in dem oben formulierten Strukturvorschlag **6a, b**.



³⁾ H. Schmidbaur, D. Koth und F. Wagner, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1607 (1976).

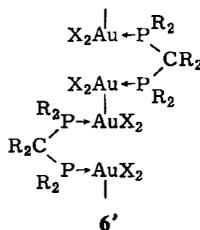
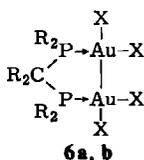
⁴⁾ F. Holsboer und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 884 (1972).

⁵⁾ T. J. Bergendahl, J. Chem. Ed. **52**, 731 (1975).

⁶⁾ ^{6a)} R. G. Holloway, B. R. Penfold, R. Colton und M. J. McCormick, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 485. — ^{6b)} R. Colton, R. H. Farthing und M. J. McCormick, Aust. J. Chem. **26**, 2607 (1973).

⁷⁾ M. P. Brown, R. J. Puddephatt und M. Rashidi, Inorg. Chim. Acta **19**, L 33 (1976).

Als Strukturalternative zu **6** kann allerdings bisher eine polymere Form **6'** nicht ausgeschlossen werden. Leider vereitelte die Unlöslichkeit von **6a, b** die Herstellung von Einkristallen. Weitere Bemühungen gelten deshalb der Darstellung löslicher oder flüchtiger Homologer.

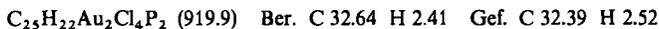


Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie von der *Nato Scientific Affairs Division*, Brüssel. D. F. Van de Vondel und G. P. Van der Kelen danken dem *Ministerie voor Wetenschapsbeleid*, Brüssel, für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

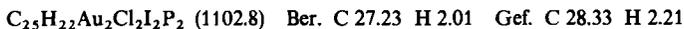
1. *Bis[(dichloroaurio)diphenylphosphino]methan (2a)*: Zu 0.18 g (0.212 mmol) *Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]methan (1a)*^{1b)} in 20 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 0.37 ml einer 0.575 M Chlorlösung in CCl₄ getropft, wobei sich eine gelbe Lösung und ein gelber Niederschlag bilden. Es wird filtriert, der Niederschlag mit etwas CH₂Cl₂ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.162 g (83%), Schmp. 203°C.



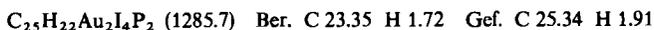
2. *Bis[(bromochloroaurio)diphenylphosphino]methan (2b)*: 1.02 g (1.20 mmol) **1a**^{1b)} in 60 ml CH₂Cl₂ werden mit 0.06 ml (1.20 mmol) Brom in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 6 h Stehenlassen bei 20°C kann von der roten Reaktionslösung ein Produkt abfiltriert werden, das nach Waschen mit n-Pentan und CCl₄ orange gefärbt ist. Ausb. 0.97 g (80%), Schmp. 138°C.



3. *Bis[(chloroiodoaurio)diphenylphosphino]methan (2c)*: 16.1 ml einer Lösung von 0.20 g Iod in 40 ml CH₂Cl₂ (0.315 mmol) werden zu einer Lösung von 0.27 g (0.318 mmol) **1a**^{1b)} in 15 ml CH₂Cl₂ gegeben. Nach 4 h Stehenlassen läßt sich ein braunes Produkt filtrieren. Ausb. 0.28 g (81%), Schmp. ab 88°C; ab 110°C rasches Absublimieren von Iod. Auch an frisches Lösungsmittel (Aceton, CH₂Cl₂) wird Iod abgegeben. Die Analysenwerte sind daher unbefriedigend.



4. *Iodaddukt 4 von Bis[(iodoaurio)diphenylphosphino]methan*: Zu 0.54 g (0.52 mmol) *Bis[(iodoaurio)diphenylphosphino]methan (1b)*^{1b)} in 20 ml CH₂Cl₂ werden 0.133 g (0.52 mmol) Iod in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Aus der schwarzen Reaktionslösung fällt ein schwarzes Produkt aus, das bei Umkristallisationsversuchen wieder zu **1b** und Iod zerfällt. Mit CCl₄ läßt sich Iod herauswaschen, und i. Vak. sublimiert langsam Iod ab. Die Zersetzlichkeit ist noch weit größer als bei **2c**. Ausb. 0.65 g (97%), Schmp. ab 96°C (Zers.).

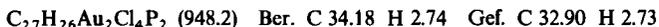


5. *Bis[(trichloroaurio)diphenylphosphino]methan (3a)*: Die Lösung von 0.27 g (0.32 mmol) **1a**^{1b}) in 12 ml CH₂Cl₂ wird mit 10 ml einer 0.24 M Chlorlösung in CCl₄ (Überschuß) versetzt und verschlossen 3 d stehengelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und mit CCl₄ chlorfrei gewaschen. Ausb. 0.31 g (98%). Die nur zum Infrarotvergleich verwendete Substanz wurde nicht analysiert.

6. *Bis[(dibromochloroaurio)diphenylphosphino]methan (3b)*: Wie für **2b** beschrieben, entsteht aus 0.235 g (0.277 mmol) **1a**^{1b}) und 0.28 ml (5.52 mmol) Brom das rotbraune **3b**. Ausb. 0.32 g (98.5%), Schmp. 117°C.



7. *2,2-Bis[(dichloroaurio)diphenylphosphino]propan (6a)*: Bei Zugabe einer Lösung von 0.23 mmol Chlor in CCl₄ zu 0.20 g (0.23 mmol) 2,2-Bis[(chloroaurio)diphenylphosphino]propan (**5**)^{1b}) in 30 ml CH₂Cl₂ färbt sich die Reaktionslösung orange. Nach 1 h bei 20°C fällt ein orangefarbener Niederschlag, der nach Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. tiefgelb wird. Ausb. 0.19 g (89%), Schmp. 214°C.



8. *2,2-Bis[(bromochloroaurio)diphenylphosphino]propan (6b)*: 0.42 g (0.48 mmol) **5** in 50 ml CH₂Cl₂ und 0.024 ml (0.48 mmol) Brom in 3 ml CCl₄ werden 20 h gerührt, der dunkelrote Niederschlag abfiltriert, mit CCl₄ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.44 g (88.5%), Schmp. 192°C (Zers.) (DSC).



9. *2,2-Bis[(trichloroaurio)diphenylphosphino]propan (7a)*: 0.59 g (0.67 mmol) **5** werden mit etwa 3 mmol Chlor in 70 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Der sich bildende orangefarbene Niederschlag wird mit CCl₄ gewaschen und mössbauerspektroskopisch als Au^{III}-Verbindung identifiziert (Tab. 1).

10. *2,2-Bis[(dibromochloroaurio)diphenylphosphino]propan (7b)*: Bei der Umsetzung von 0.48 g (0.55 mmol) **5** mit etwa 3 mmol Brom in 60 ml CH₂Cl₂ entsteht ein dunkelroter Niederschlag, der mit CH₂Cl₂ gewaschen und mössbauerspektroskopisch als Au^{III}-Verbindung identifiziert wird (Tab. 1).

[467/76]