

Chem. Ber. 114, 433 – 440 (1981)

Synthese und Kristallstrukturanalyse von zweikernigen Gold(I)-Komplexen mit Bis(phosphino)methanid- und Phosphonium-bis(methylid)-Ligandbrücken

Hubert Schmidbaur*, Johann R. Mandl, Jean-Marie Bassett,
Günter Blaschke und Beate Zimmer-Gasser

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. Mai 1980

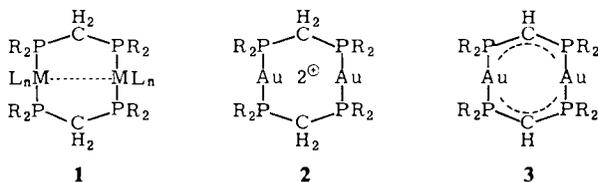
Lithiertes Bis(diphenylphosphino)methan bildet mit Chloro(trialkylphosphan)gold(I)-Komplexen ein Gold(I)-bis(diphenylphosphino)methanid, **5a**, dessen ^{197}Au -Mößbauerspektrum eine oligomere Struktur mit äquivalenten Goldatomen nachweist. Gleiches gilt für ein Trimethylsilylderivat **5b**. Aus **5a** werden mit Dimethyl-, Diethyl- und Di-*tert*-butyl-methylphosphonium-methylid $\text{R}_2(\text{CH}_3)\text{P}=\text{CH}_2$ zweikernige Gold(I)-Komplexe erhalten, in denen die Metallatome durch einen Bis(diphenylphosphino)methanid- und einen Dialkylphosphonium-bis-methylid-Liganden verbrückt sind (**6a** – **c**). Die Röntgenbeugungsanalyse von **6c** zeigt einen achtgliedrigen Metallocyclus, in dem zwei fast lineare C – Au – P-Einheiten über ein Phosphonium- und ein Carbanionzentrum verknüpft sind. Die P – C – P-Gruppe ist mit einem gemittelten $d(\text{PC}) = 174 \text{ pm}$ und $\angle \text{PCP} = 123.5(15)^\circ$ noch eindeutig ylidisch und unterscheidet sich damit prinzipiell von der PCH_2P -Einheit in den zahlreichen Diphosphinomethan-Komplexen vom „A-Frame-Typ“.

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Gold(I) Complexes with Bis(phosphino)methanide and Phosphonium Bis(methylide) Ligand Bridges

Lithiated bis(diphenylphosphino)methane reacts with chloro(trialkylphosphane)gold(I) complexes to yield a gold(I) bis(diphenylphosphino)methanide, **5a**, which is assigned an oligomeric structure with equivalent gold atoms by ^{197}Au Mößbauer spectroscopy. Similar results are obtained for a trimethylsilyl derivative **5b**. From **5a** and dimethyl-, diethyl-, and di-*tert*-butyl-methylphosphonium methylide $\text{R}_2(\text{CH}_3)\text{P}=\text{CH}_2$, binuclear gold(I) complexes are generated, in which the metal atoms are bridged by a bis(diphenylphosphino)methanide and a dialkylphosphonium bis-methylide ligand (**6a** – **c**). X-ray diffraction analysis of **6c** shows an eight-membered metallo-cycle, where two almost linear C – Au – P moieties are linked via a phosphonium and a carbanion center. The P – C – P group with a mean $d(\text{PC}) = 174 \text{ pm}$ and $\angle \text{PCP} = 123.5(15)^\circ$ is clearly ylidic, and is thus inherently different from the numerous diphosphinomethane units of „A-frame“ type complexes.

Bis(phosphino)methane $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ bilden mit zahlreichen Metallen cyclische Zweikernkomplexe, in denen die beiden Metallatome auf so engem transannularem Abstand gehalten werden, daß leicht intermetallische Wechselwirkungen induzierbar sind (1). Dieser Koordinationstyp ist inzwischen wegen seiner ungewöhnlichen Möglichkeiten zur Substratbindung als „A-Frame“-Komplex von großem aktuellen Interesse¹⁾.

Chem. Ber. 114 (1981)

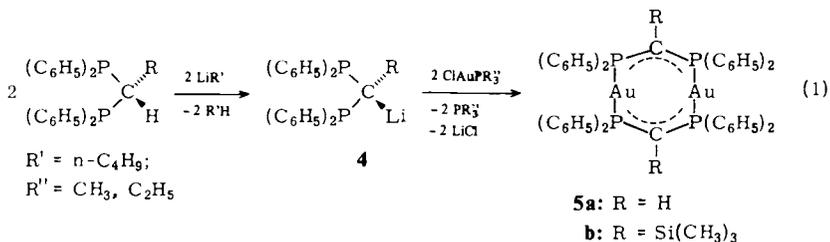


Beispiele für entsprechende Derivate der Münzmetalle und speziell des Golds wurden mehrfach beschrieben²⁾ und sind auch strukturell gut untersucht (2). Demgegenüber fehlten bisher Hinweise auf die Komplexe der korrespondierenden Bis(phosphino)methanid-Anionen $[\text{R}_2\text{PCHPR}_2]^-$, deren spezifische Ligandeneigenschaften kürzlich an Verbindungen der Nachbarmetalle Ni, Pd und Pt erstmals näher studiert werden konnten³⁾. Mit derartigen Liganden könnten bei Gold(I) z. B. die interessanten Neutralkomplexe des Typs 3 oder ihre Abkömmlinge mit anderen Hilfsliganden erwartet werden. Vom einwertigen Kupfer wurde ein dreikerniger Komplex erhalten, der nach röntgenographischen Untersuchungen eine körbchenartige Struktur besitzt⁴⁾. Metall und Ligand besetzen teilweise nichtäquivalente Positionen.

In Fortsetzung einschlägiger Arbeiten wird hier über drei gemischte Bis(phosphino)methanid/Phosphonium-bis(methylid)-Komplexe berichtet, die im Gegensatz zu den unlöslichen, schwer charakterisierbaren Verbindungen des Typs 3 detailliertere Untersuchungen zuließen⁵⁾.

1. Gold(I)-bis(diphenylphosphino)methanide und ihre Umwandlung in cyclische Ylid-Komplexe

Nach *Issleib* und *Abicht* kann Bis(diphenylphosphino)methan durch n-Butyllithium in Tetrahydrofuran am Brücken-C-Atom lithiiert werden⁶⁾ (4). Aus den erhaltenen gelben Lösungen wird durch Umsetzung mit $\text{ClAuP}(\text{CH}_3)_3$ ein zitronengelbes unlösliches Material erhalten (5a), das nach analytischen Daten kein Halogen und kein $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ mehr enthält. Dementsprechend kann auch aus $\text{ClAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ das gleiche Produkt dargestellt werden. Die Phosphane sind in den Filtraten der Reaktionslösungen leicht nachweisbar. Die geringe Löslichkeit und die mangelnde Flüchtigkeit von 5a (Zers.-P. 240°C) ließen keine Molmassenbestimmung durch Ebullioskopie oder Massenspektrometrie zu.



Aus diesem Grund wurden an 5a und b¹⁹⁷ *Au-Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen*⁷⁾ angestellt, die ein fast völlig übereinstimmendes Ergebnis erbrachten: Das Auftreten eines einzigen symmetrischen Quadrupoldubletts (Abb. 1) weist insbesondere

re nach, daß die Goldatome in strukturäquivalenter Position vorliegen. Damit scheidet zwar die für die trimere Kupferverbindung gefundene Struktur⁴⁾ eindeutig aus, nicht aber ein polymerer Aufbau mit gleichartig gebundenen Metallatomen. Wir favorisieren trotzdem die dimere Formel **5**, deren Bis(phosphino)methanid-Strukturelement in den Ylid-Komplexen zweifelsfrei identifiziert werden konnte (s. u.).

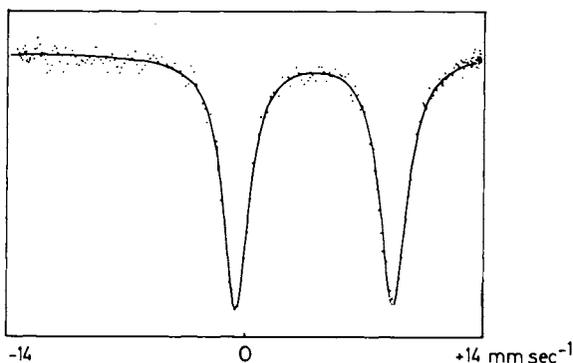
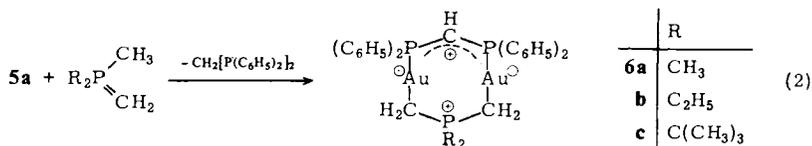


Abb. 1. ¹⁹⁷Au-Mössbauer-Spektrum des Goldkomplexes **5a**

5a reagiert zwar nicht mit tertiären Phosphanen (siehe Gl. (1)!), löst sich jedoch rasch in organischen Solventien unter Farbaufhellung auf, wenn seinen Suspensionen langsam Trialkylphosphonium-methylide⁸⁾ zugegeben werden. Dabei wird ein Äquivalent Bis(diphenylphosphino)methan freigesetzt, durch fraktionierte Kristallisation können jedoch die Goldkomplexe **6a** – **c** leicht von diesem einzigen Nebenprodukt getrennt werden.



II. Eigenschaften und Spektren der Titelverbindungen

6a – **c** bilden blaßgelbe Kristalle, die in Benzol oder Toluol gut löslich sind. Aus Benzol ließen sich von **6c** beim vorsichtigen Einengen und Abkühlen auch Einkristalle züchten (s. u.). Alle drei Komplexe zeigen in den *Massenspektren* die Molekül-Ionen und ergeben für höhere Oligomeren keine Anhaltspunkte.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren benzolischer Lösungen weisen in allen drei Fällen ein Dublett- und ein Triplettsignal im Gesamtintensitätsverhältnis 2:1 auf, das mit den Symmetriegegebenheiten von Formel **6** in bester Übereinstimmung ist. Die ¹H-NMR-Spektren sind nur bei **6a** und **c** unmittelbar diagnostisch, da **6b** für die (C₂H₅)₂P-Gruppe ein komplexes A₃B₂X-Multiplett ergibt. Das Signal der Methingruppe ist beim schwerer löslichen **6a** schwer lokalisierbar, bei **6b,c** aber als verbreitertes Triplettsignal gut erkennlich. Ein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurde nur von **6c** aufgenommen. Es zeigt zwei in

Lösung offenbar auf der NMR-Zeitskala strukturäquivalente *tert*-Butylgruppen an. Der gleiche Befund war auch den ^1H -Spektren zu entnehmen, und daraus folgt, daß eine Inversionsbewegung im Sinne einer Sessel/Wanne-Interkonversion axiale und äquatoriale Positionen des Achtrings äquilibriert (vgl. Strukturmodell). Die einzelnen Daten sind im Experimentalteil angegeben.

In den *IR-Spektren* sind Banden bei 375 und 545 bis 570 cm^{-1} den AuP- bzw. AuC-Streckschwingungen zuzuordnen. Der übrige Spektralbereich ist durch die zahlreichen Phenylabsorptionen schwer überschaubar.

III. Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes 6c

Die Resultate der Röntgenbeugungsanalyse sind in Abb. 2 und in den Tab. 1 – 3 zusammengefaßt. 6c weist den erwarteten zweikernigen Metallocyclus auf, in dessen achtgliedrigem Ringsystem die beiden Goldatome sich mit einem transannularen Abstand von 296.7(1) pm gegenüberstehen. Dieser Abstand deutet an, daß zwischen den beiden Metallen noch keine echten Bindungen bestehen. In Anbetracht des keineswegs großen Unterschieds zum Au–Au-Abstand im metallischen Gold (288.4 pm) sind jedoch schwache Wechselwirkungen nicht auszuschließen. Vergleichbare Abstände wurden auch in anderen Gold(I)-Komplexen mit Yliden und Diphosphinmethanen gefunden^{2,9,10}.

Tab. 1. Atomkoordinaten der Verbindung 6c

Atom	G(SD)	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	Atom	G(SD)	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)
AU1	1.0 (0)	0.11847 (6)	0.20809 (9)	0.45396 (5)	C316	1.0 (0)	0.497 (2)	0.091 (2)	0.746 (2)
AU2	1.0 (0)	0.21487 (6)	-0.04141 (9)	0.52299 (5)	C321	1.0 (0)	0.459 (1)	0.012 (2)	0.608 (1)
P2	1.0 (0)	0.2985 (4)	0.3232 (5)	0.5381 (3)	C322	1.0 (0)	0.494 (2)	-0.113 (2)	0.638 (1)
P3	1.0 (0)	0.3514 (4)	0.0646 (5)	0.6046 (3)	C323	1.0 (0)	0.576 (2)	-0.153 (3)	0.638 (2)
P1	1.0 (0)	0.0120 (4)	-0.0655 (6)	0.3708 (3)	C324	1.0 (0)	0.614 (2)	-0.078 (2)	0.613 (2)
C111	1.0 (0)	0.069 (2)	-0.091 (2)	0.325 (1)	C325	1.0 (0)	0.575 (2)	0.049 (3)	0.585 (2)
C112	1.0 (0)	0.150 (2)	0.003 (3)	0.350 (1)	C326	1.0 (0)	0.494 (2)	0.087 (3)	0.579 (1)
C113	1.0 (0)	-0.002 (2)	-0.083 (3)	0.246 (1)	C211	1.0 (0)	0.286 (1)	0.439 (2)	0.499 (1)
C114	1.0 (0)	0.112 (2)	-0.232 (2)	0.341 (2)	C212	1.0 (0)	0.317 (2)	0.392 (3)	0.459 (1)
C121	1.0 (0)	-0.108 (2)	-0.140 (3)	0.327 (1)	C213	1.0 (0)	0.358 (2)	0.462 (3)	0.429 (1)
C122	1.0 (0)	-0.106 (2)	-0.292 (2)	0.308 (1)	C214	1.0 (0)	0.366 (2)	0.596 (3)	0.445 (2)
C123	1.0 (0)	-0.185 (2)	-0.071 (3)	0.258 (1)	C215	1.0 (0)	0.338 (2)	0.649 (2)	0.489 (1)
C124	1.0 (0)	-0.137 (2)	-0.134 (3)	0.374 (1)	C216	1.0 (0)	0.295 (1)	0.571 (2)	0.515 (1)
C2	1.0 (0)	0.080 (2)	-0.135 (2)	0.461 (1)	C221	1.0 (0)	0.221 (1)	0.435 (2)	0.586 (1)
C3	1.0 (0)	0.351 (1)	0.232 (2)	0.598 (1)	C222	1.0 (0)	0.137 (2)	0.509 (2)	0.551 (1)
C311	1.0 (0)	0.389 (1)	0.016 (2)	0.692 (1)	C223	1.0 (0)	0.116 (2)	0.597 (2)	0.583 (1)
C312	1.0 (0)	0.352 (2)	-0.096 (2)	0.700 (1)	C224	1.0 (0)	0.117 (2)	0.609 (2)	0.650 (2)
C313	1.0 (0)	0.382 (2)	-0.134 (3)	0.773 (2)	C225	1.0 (0)	0.264 (2)	0.542 (2)	0.688 (1)
C314	1.0 (0)	0.452 (2)	-0.054 (3)	0.829 (1)	C226	1.0 (0)	0.286 (2)	0.449 (2)	0.658 (1)
C315	1.0 (0)	0.488 (2)	0.055 (3)	0.820 (1)	C1	1.0 (0)	-0.004 (1)	0.108 (2)	0.374 (1)

Die beiden Achsen C1–Au1–P2 und C2–Au2–P3 weichen nur wenig von der vorherzusagenden Linearität ab (sp-Hybride am d^{10} -Metall), doch sind sie nicht parallel. Dadurch kommen auch die Metallatome nicht in die P2–C3–P3-Ebene zu liegen, sondern sind darüber bzw. darunter angeordnet. Die Struktur des Di-*tert*-butylphosphonium-bis(methylid)-Teils entspricht den zahlreichen früheren Befunden an Kom-

plexen des Typs $R_2P[CH_2AuCH_2]_2PR_2$ ^{10,11}). Eine Di(phosphino)methanid-Brücke wurde dagegen bisher nur in einem Fall strukturell untersucht: Das schon erwähnte $Cu[CH(P(C_6H_5)_2)_2]$ ist jedoch ein trimeres Käfigmolekül und schwer vergleichbar⁴).

In **6c** lassen die verkürzten Abstände P3 – C3 und P2 – C3 von 171(2) und 177(3) pm und der Winkel P2 – C3 – P3 von 123.5(15)° erkennen, daß der Ligand noch deutlich ylidischen Charakter besitzt. Das C-3-Atom ist als sp^2 -Hybrid mit Wechselwirkungen höherer Bindungsordnung zu den P-Atomen zu beschreiben. Zum Vergleich haben Bis(diphenylphosphino)methan-Komplexe PC-Abstände von 178 – 185 pm und PCP-Winkel von 114 – 116°^{2,9}).

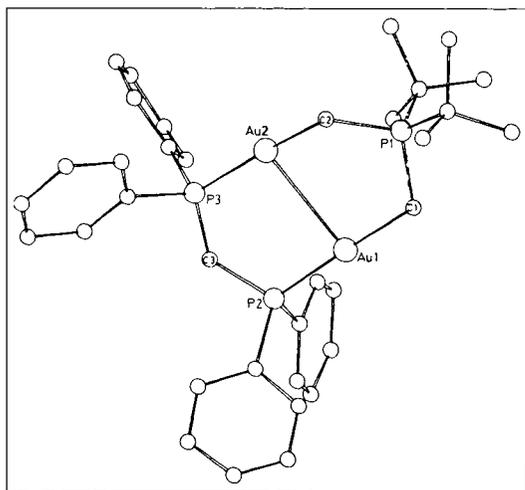


Abb. 2. Molekülmodell des Komplexes **6c** und Atomnumerierung

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] zwischen Atomen und Ebenen im Molekül **6c**

Abstände (pm)		mittlerer Abstand	
Au1–Au2	296.7 (1)	P–C(Phenyl)	184 (3)
Au1–P2	228.5 (7)	C–C(Phenyl)	139 (4)
Au1–C1	212 (3)	P–C(t.Butyl)	186 (3)
Au2–C2	214 (3)	C–C(t.Butyl)	153 (4)
Au2–P3	228.2 (6)	C–H(Phenyl)	100 (3)
P3 – C3	171 (2)		
C3 – P2	177 (3)		
C2 – P1	184 (2)		
C1 – P1	180 (2)		

Winkel (°)		mittlerer Winkel	
P2–Au1–Au2	90.5 (2)	C–P–C(Phenyl)	100 (1)
C1–Au1–Au2	91.5 (7)	C–C–C(Phenyl)	120 (3)
C1–Au1–P2	178.0 (7)	C–C–C(t.Butyl)	108 (2)
P3–Au2–Au1	91.9 (2)		
C2–Au2–Au1	87.7 (7)		
C2–Au2–P3	169.4 (7)		
C3–P3–Au2	116.7 (9)		
P3–C3–F2	123.5 (15)		
C3–P2–Au1	116.7 (9)		
P1–C1–Au1	114 (1)		
C1–P1–C2	110 (1)		
P1–C2–Au2	110 (1)		

Winkel zwischen den Ebenen			Winkel
Normalen der Ebenen 1–5			
Ebene 1	C2 Au2 P3	1 2	87,8
Ebene 2	Au2 P3 C3	1 3	85,1
Ebene 3	P3 C3 P2	1 5	85,0
Ebene 4	C3 P2 Au1	2 3	6,0
Ebene 5	P2 Au1 C1	2 4	8,5
		3 4	10,2
		3 5	9,1

Der für C-3 anzunehmende planare Bindungszustand mit großem Valenzwinkel erzeugt für das Strukturelement Au1, Au2, P2, P3, C3 in **6c** annähernd C_2 -Symmetrie. Bei Diphosphinomethan-Komplexen wird dagegen für entsprechende Molekülteile C_3 - oder C_1 -Symmetrie gefunden²). Darin zeigen sich die Beziehungen des Bis(phosphino)methanid-Liganden zu Bis(phosphino)aminen, deren Komplexe noch weniger bekannt sind¹²).



Tab. 3. Temperaturfaktoren der Verbindung 6c

Atom	B 11(SD)	B 22(SD)	B 33(SD)	B 12(SD)	B 13(SD)	B 23(SD)
Au1	3.00(4)	2.36(4)	2.87(5)	-0.03(4)	1.14(4)	-0.23(4)
Au2	3.03(4)	2.46(4)	2.27(4)	-5.20(4)	1.07(3)	-0.04(4)
P2	2.6 (2)	1.6 (2)	3.1 (3)	-5.4 (2)	1.2 (2)	-0.1 (2)
P3	2.6 (2)	2.1 (3)	2.1 (3)	C.2 (2)	1.1 (2)	0.0 (2)
P1	2.5 (2)	2.8 (3)	2.1 (3)	-0.5 (2)	0.9 (2)	-0.4 (3)
C111	3.8(11)	3.3(11)	4.2(14)	-1.2 (9)	3.5(11)	-1.3(11)
C112	4.6(12)	5.9(15)	4.9(15)	-1.1(11)	3.6(12)	-1.5(13)
C113	5.8(13)	6.0(18)	2.7(12)	-0.9(12)	3.3(12)	-0.1(12)
C114	5.4(13)	3.9(13)	7.2(19)	-5(11)	3.1(14)	-0.9(14)
C121	4.4(12)	5.0(13)	2.8(13)	-1.4(10)	2.6(11)	-0.1(11)
C122	5.6(13)	3.2(11)	5.8(16)	-3.2(12)	3.4(13)	-2.4(13)
C123	2.5(10)	6.7(16)	3.7(14)	-1.3(11)	-0.3(10)	-0.5(14)
C124	6.2(14)	5.6(14)	4.1(15)	-0.9(12)	4.4(13)	0.5(13)
C2	3.4(10)	4.4(12)	1.9(12)	-2.5(10)	0.6(9)	0.0(10)
C3	2.5(9)	3.6(11)	3.2(12)	0.0(9)	1.8(9)	0.0(10)
C311	2.1(8)	2.4(9)	1.5(10)	-1.1(8)	0.7(8)	-0.3(8)
C312	3.5(11)	3.8(12)	3.8(14)	0.2(10)	1.6(11)	1.1(11)
C313	6.7(16)	6.4(15)	4.9(18)	2.6(14)	2.9(16)	0.6(15)
C314	6.8(14)	4.2(12)	3.7(12)	0.6(12)	4.8(12)	0.5(12)
C315	4.8(11)	4.3(13)	2.3(11)	1.7(11)	2.3(10)	0.7(11)
C316	3.8(11)	3.2(11)	4.5(16)	0.9(10)	-1.2(11)	0.9(11)
C321	1.9(8)	3.6(11)	3.3(12)	0.3(8)	-0.6(8)	-1.5(10)
C322	6.1(13)	1.9(9)	4.1(14)	1.3(10)	2.9(12)	1.1(10)
C323	4.9(13)	5.9(15)	10.6(26)	1.4(12)	4.5(16)	-1.3(17)
C324	4.9(13)	3.4(12)	4.8(17)	-2.4(10)	3.3(13)	-1.7(12)
C325	7.3(16)	7.3(17)	5.8(17)	-5.1(15)	4.9(15)	-2.2(16)
C326	5.3(13)	6.0(15)	7.1(18)	-2.2(11)	5.7(14)	-1.7(13)
C211	4.0(10)	2.0(9)	3.2(12)	0.5(8)	2.5(10)	0.7(9)
C212	4.2(11)	5.6(14)	2.5(12)	0.2(11)	0.9(11)	-1.0(12)
C213	5.3(13)	6.0(15)	2.9(12)	-0.2(13)	2.3(11)	1.8(13)
C214	6.2(15)	5.0(15)	6.2(21)	-1.2(13)	2.3(16)	1.5(16)
C215	3.7(11)	1.9(9)	4.1(14)	-0.3(9)	1.5(11)	-0.4(10)
C216	1.1(7)	2.4(10)	4.1(13)	-0.2(7)	1.4(9)	-0.0(10)
C221	2.3(8)	1.7(9)	1.1(9)	-1.3(7)	0.3(8)	-0.5(8)
C222	4.5(11)	1.9(9)	6.2(16)	0.9(8)	4.1(12)	-1.3(10)
C223	4.6(12)	4.5(13)	3.4(14)	-0.8(11)	2.2(12)	-1.8(12)
C224	6.2(15)	2.4(10)	9.8(23)	-1.6(11)	5.9(17)	0.2(14)
C225	7.6(15)	3.3(11)	3.3(13)	-1.4(13)	3.5(13)	-0.1(12)
C226	7.7(14)	3.1(11)	4.1(13)	-0.8(11)	5.4(12)	-0.4(11)
C1	2.9(10)	2.2(9)	3.4(10)	-1.7(9)	0.4(10)	2.4(10)

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*. Den Firmen *Hoechst AG, Werk Knapsack*, und *Degussa AG, Werk Wolfgang*, danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – IR-Spektren: PE 587. – NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, Jeol FX 60, Bruker HFX 90. – Massenspektren: MAT 311 A.

Gold(I)-[bis(diphenylphosphino)methanid] (5a): Zu einer Suspension von 308 mg (1.00 mmol) $\text{ClAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 10 ml THF wird rasch eine Lösung von 1.00 mmol $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{CHLi}$ in ca. 5 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben. Nach kurzzeitiger Klärung zu einer homogenen Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren werden die flüchtigen Anteile i. Vak. abkondensiert, der Rückstand wird mit viel THF (ca. 150 ml) vom LiCl und anderen Verunreinigungen befreit, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet (3 h, 60°C, 0.1 Torr). Ausb. 490 mg (85%),

Zers.-P. 240 °C. – ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum (4 K, rel. Au): I. S. = 4.09 mm s $^{-1}$, d; Q. S. = 9.25 mm s $^{-1}$ (Abb. 1).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{AuP}_2$ (580.35) Ber. C 51.74 H 3.65 Au 33.9 Gef. C 51.52 H 3.89 Au 33.0

Gold(I)-[bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)methanid] (**5b**): Wie für **5a** beschrieben aus 308 mg (1.00 mmol) $\text{ClAuP}(\text{CH}_3)_3$ und 1.00 mmol $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; Ausb. 415 mg (70%), Zers.-P. 220 °C. Auch nach 10 h bei 80 °C und 0.1 Torr enthält das Produkt noch 1/2 Mol-äquivalent THF. (Auch Toluol wird hartnäckig festgehalten.). – ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum (4 K, rel. Au): I. S. = 3.96, Q. S. = 8.99 mm s $^{-1}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{AuP}_2\text{Si} \cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ („688.4“) Ber. C 52.35 H 4.83 Gef. C 52.15 H 4.98

μ -[Bis(diphenylphosphino)methanido]- μ -[dialkylphosphonium-bis(methylido)]-digold **6a–c**: Eine Suspension von **5a** in 10 ml Benzol oder Toluol wird mit 1 Äquivalent des Ylids versetzt und einige min gerührt, bis sich der Bodenkörper völlig gelöst hat. Aus der entstehenden klaren Reaktionsmischung scheidet sich nach Einengen und Pentanzusatz das Produkt ab. Die Mutterlauge enthält $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{CH}_2$. Die Komplexe kristallisieren aus warmem Toluol bei geringem Pentanzusatz (**6b**) oder aus tiefgekühltem reinem Toluol (**6c**). **6a** ist am schwersten löslich und fällt sowohl aus Benzol als auch aus Toluol rasch aus.

6a: Aus 580 mg (0.50 mmol) **5a** und 100 mg (1.11 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ erhält man 368 mg (85%) Produkt, Zers.-P. 225 °.

$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{Au}_2\text{P}_3$ (866.4) Ber. C 40.20 H 3.61
Gef. C 40.29 H 3.75 Molmasse 866 (MS)

6b: 960 mg (0.82 mmol) **5a** und 100 mg $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ (0.85 mmol) ergeben 550 mg (75%) Produkt, Schmp. 186 °C.

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{P}_3$ (894.5) Ber. C 41.63 H 3.94 Au 44.04
Gef. C 41.83 H 4.00 Au 45.3 Molmasse 894 (MS)

6c: 580 mg (0.50 mmol) **5a** und 190 mg (1.10 mmol) $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCH}_2$ ergeben 363 mg (79%) Produkt, Schmp. 189 °C (Zers.).

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{Au}_2\text{P}_3$ (950.6) Ber. C 44.22 H 4.56
Gef. C 44.31 H 4.53 Molmasse 950 (MS)

NMR-Spektren der Komplexe 6a–c (in C_6D_6 bei 30 °C, δ in ppm gegen i. TMS oder H_3PO_4 , J in Hz).

6a: ^1H : $\delta\text{CH}_3 = 1.05$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.5$; $\delta\text{CH}_2 = 0.85$, d, $^2J(\text{PH}) = 9.5$; $\delta\text{CH} = 2.55$, t, $^2J(\text{PH}) = 4.0$; $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.85$, m. – ^{31}P : $\delta = 37.3$, d; $\delta = 32.5$, t, $^3J(\text{PP}) = 13$.

6b: ^1H : $\delta\text{CH}_3 = 0.87$, dt; $\delta\text{CH}_2\text{C} = 1.25$, dq; $^3J(\text{HH}) = 7.5$, $^3J(\text{PH}) = 16$, $^2J(\text{PH}) = 8.5$; $\delta\text{CH}_2\text{Au} = 1.10$, d, $^2J(\text{PH}) = 9.0$; $\delta\text{CH} = 2.50$, t, $^2J(\text{PH}) = 4.5$; $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.70$, m. – ^{31}P : $\delta = 27.8$, t; $\delta = 23.2$, d, $^3J(\text{PP}) = 12.0$.

6c: ^1H : $\delta\text{CH}_3 = 0.98$, d, $^3J(\text{PH}) = 13.5$; $\delta\text{CH}_2 = 0.80$, d, $^2J(\text{PH}) = 9.0$; $\delta\text{CH} = 2.40$, t, $^2J(\text{PH}) = 4.5$; $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.3–8.3$, m. – ^{31}P : $\delta = 67.0$, t; $\delta = 34.6$, d, $^3J(\text{PP}) = 8.2$. – ^{13}C : $\delta\text{CH}_3 = 27.9$, s; $\delta\text{CH}_2 = 9.35$, dt, $^1J(\text{PC}) = 39.1$, $^2J(\text{PC}) = 42$; $\delta\text{CH} = 15.9$, dt, $^1J(\text{PC}) = 82$, $^4J(\text{PC}) = 2$; $\delta\text{C} = 34.6$, dt, $^1J(\text{PC}) = 39.1$, $^4J(\text{PC}) = 2$.

Strukturbestimmung von **6c**

Kristalldaten: $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{Au}_2\text{P}_3$, $M = 950.58$. Monoklin, $P 2_1/c$; $a = 1723.0(9)$, $b = 1023.2(3)$, $c = 2325.8(15)$ [pm], $\beta = 124.88(3)^\circ$, $V = 3363.7$ [\AA^3], $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.87$ g cm $^{-3}$, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ \AA), Graphitmonochromator, $T = 25^\circ\text{C}$.

Strukturlösung: Die Zellkonstanten und die Raumgruppe wurden durch Präzessionsaufnahmen bestimmt, die Intensitätsdaten und die Absorptionskorrektur mit Hilfe eines Syntex P2₁-Diffraktometers (ω -scan, $0^\circ < 2\Theta \leq 50^\circ$) gemessen¹³⁾.

Die beste MULTAN-Lösung ergab die Lagen der beiden Goldatome und der drei Phosphoratome. Die Lagen der Kohlenstoffatome konnten aus den Maxima zweier weiterer Differenz-Fourier-Synthesen festgelegt werden. Die Atomparameter wurden anfangs blockweise, später mit voller Matrix verfeinert. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen konnten nicht lokalisiert werden; die phenylständigen H-Atome wurden nach einer idealisierten Geometrie (sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome) berechnet.

Bei der Verfeinerung wurden die Parameter der Wasserstoffatome festgehalten, die übrigen Atome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die Übereinstimmungsfaktoren für 3418 unabhängige Reflexdaten betragen $R_1 = 0.065$, $R_2 = 0.060$.

-
- 1) L. S. Benner und A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6099 (1978); M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi und K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 951; R. Colton, J. McCormick und C. D. Paunan, *Aust. J. Chem.* **31**, 1425 (1978); C. P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3637 (1980).
 - 2) Die folgenden Zitate geben nur wenige Beispiele, enthalten aber weitere Literaturhinweise: Cu: G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2566; Ag: A. M. A. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert und H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **90**, 125 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 125 (1978); U. Schubert, D. Neugebauer und A. M. A. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; Au: H. Schmidbauer, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 1748 (1977).
 - 3) J. M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbauer, *Chem. Ber.* **113**, 1145 (1980).
 - 4) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **60**, C 39 (1973).
 - 5) Vorläufige Mitteilung: H. Schmidbauer und J. R. Mandl, *Angew. Chem.* **89**, 679 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 640 (1977).
 - 6) K. Issleib und H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970); K. Issleib, H. P. Abicht und H. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 89 (1972).
 - 7) Wir danken Doz. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der TU München E 15, für diese Untersuchungen.
 - 8) H. Schmidbauer und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968); H. Schmidbauer, G. Blaschke und F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 757 (1977).
 - 9) H. Schmidbauer, A. Wohlleben, U. Schubert und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 2751 (1977).
 - 10) H. Schmidbauer, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 2236 (1977); H. Schmidbauer, H. P. Scherm und U. Schubert, ebenda **111**, 764 (1978); H. Schmidbauer, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, ebenda **109**, 466 (1976); C. Paparizos, Diss. Case Western Reserve Univ. 1977, Diss. Abstr. Int. B **38**, 4227 (1978).
 - 11) Gmelin, *Handbuch d. Anorg. Chemie*, 8. Aufl., Goldorganische Verbindungen, Springer, Berlin 1980.
 - 12) H. Schmidbauer, A. M. A. Aly und U. Schubert, *Angew. Chem.* **90**, 905 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 846 (1978).
 - 13) Für die Präzessionsaufnahmen danken wir Herrn J. Riede.

[163/80]