

Synthese und Kristallstrukturanalyse von Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylid)-Komplexen des Golds mit sechs- und zwölfgliedrigem Metallocyclus

Hubert Schmidbauer*, Gerhard Müller, Kailash C. Dash und
Beatrix Milewski-Mahrla

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

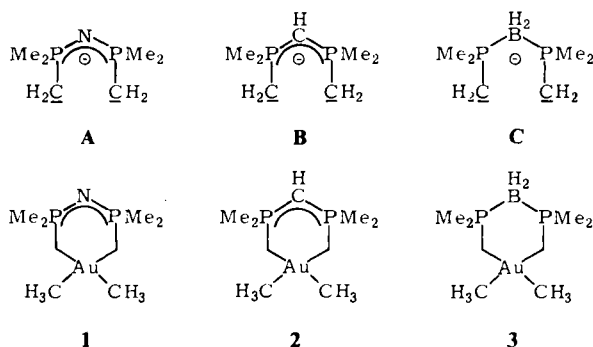
Eingegangen am 20. Mai 1980

Aus dem Lithiumkomplex des Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylid)-Liganden $[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^\ominus$ sind mit $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$ und $(\text{CO})\text{AuCl}$ die Dimethylgold(III)- und Gold(I)-Verbindungen **3**, **4** mit sechs- bzw. zwölfgliedrigen Metallocyclus erhältlich. Die Röntgenbeugungsanalyse des Komplexes **3** zeigt eine symmetrische Sesselkonformation des sechsgliedrigen Ringsystems bei quadratisch-planarer Koordination des Goldatoms.

Synthesis and Crystal Structure of Boranato-bis(dimethylphosphonium methylide) Complexes of Gold Containing Six- and Twelve-membered Metallocycles

The reactions of lithium boranato-bis(dimethylphosphonium methylide), $\text{Li}^\oplus[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]^\ominus$, with $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$ and $(\text{CO})\text{AuCl}$ yield the dimethylgold(III) and gold(I) complexes **3**, **4** containing a six- and a twelve-membered metallocycle, respectively. For **3**, X-ray diffraction shows a chair conformation of the six-membered ring with a square planar array of ligands at the gold center.

Die Nitrido- und Methanido-bis(diorganophosphoniummethylid)-Anionen **A** bzw. **B** sind neuartige Ligandsysteme, die mit den verschiedensten Metallen auffallend stabile-Chelatkomplexe bilden¹⁻³. Ihre Dimethylgold(III)-Komplexe **1** und **2** wurden spektroskopisch und röntgenographisch besonders eingehend studiert, und die Ergebnisse lieferten wichtige Bezugswerte für analoge Verbindungen dieses Typs⁴.

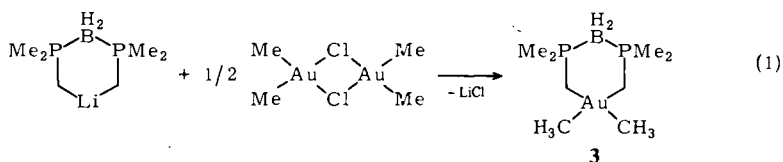


Es lag daher nahe, auch von dem isosteren Chelatliganden **C**⁵⁾ einen Dimethylgold(III)-Komplex **3** zu synthetisieren und seine Molekülgeometrie aufzuklären, da damit ein direkter Vergleich aller drei Isosteren ermöglicht werden würde. Wie in zahlreichen anderen Fällen erweisen sich auch hier Goldkomplexe wegen ihrer günstigen Eigenschaften und vorzüglichen Kristallisierbarkeit als besonders geeignet.

Darüber hinaus sollte versucht werden, mit dem Ligandensystem **C** auch einen Gold(I)-Komplex zu erhalten, bei dem wegen der Präferenz für eine lineare Anordnung der Kohlenstoff-Gold-Kohlenstoff-Achse ein makrocyclisches Molekülgerüst zu erwarten war. In die gleiche Richtung zielende Versuche mit **A** und **B** waren nur teilweise erfolgreich⁶⁾.

Darstellung, Eigenschaften und Spektren der Komplexe

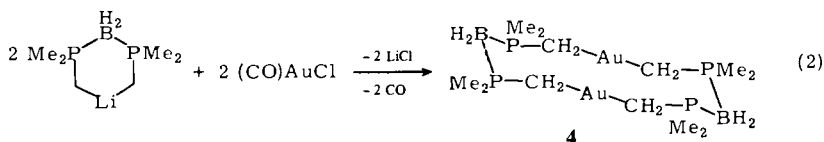
Die Synthese des Gold(III)-Komplexes kann nach dem schon bei anderen Metallen erfolgreich praktizierten Schema^{5,7)} erfolgen: Die Umsetzung von dimerem Dimethylgold(III)-chlorid mit Lithium-[boranato-bis(dimethylphosphoniummethylid)] in Tetrahydrofuran liefert nach Gleichung (1) unter Abscheidung von LiCl das Produkt **3** in über 80proz. Ausbeute.



Die Molmasse wird durch einen eindeutigen Molekülpeak im *Massenspektrum* bestätigt. Methylärmere Fragment-Ionen dominieren im übrigen Teil des Spektrums. Im *IR-Spektrum* absorbiert $\nu(\text{BH}_2)$ bei 2200, 2380 und 2400, δBH_2 bei 1010 und 1110 cm^{-1} . $\nu(\text{AuC}_2)$ erscheint als intensive Bande bei 530 cm^{-1} . Sowohl ¹H- als auch ¹³C-NMR-Spektrum weisen die Äquivalenz der beiden $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ -Hälften und der beiden goldständigen CH_3 -Gruppen nach. Entsprechend wird im ³¹P-NMR-Spektrum nur eine Resonanz gefunden, und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt die Spinkopplung mit je zwei äquivalenten P- und H-Atomen. ³¹P- und ¹H-Entkopplungsexperimente belegen diese Zuordnung.

Die NMR-Spektren weisen nach, daß die in der Röntgenbeugungsanalyse gefundene Sesselgeometrie des sechsgliedrigen Rings (s. u.) in Lösung flexibel ist, und äquatoriale und axiale Positionen somit mit dieser Methode bei Standardbedingungen nicht unterscheidbar sind.

Wird der Lithiumkomplex des Liganden **C** in THF bei -78°C vorsichtig und langsam mit *Carbonylchlorogold*⁸⁾ umgesetzt, so entsteht eine klare Lösung, aus der der Gold(I)-Komplex **4** erhalten werden kann.



Die Molmasse von **4** wird wieder durch das Molekül-Ion im Massenspektrum bestätigt. Die IR- und NMR-Daten entsprechen, soweit nicht die goldständigen CH₃-Gruppen betroffen sind, völlig denen des Gold(III)-Komplexes **3**, so daß eine vergleichbare Konfiguration des Liganden wahrscheinlich ist. Daraus ergibt sich zusammen mit der unausweichlichen linearen C – Au – C-Anordnung der Strukturvorschlag der Formel **4**.

Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes **3**

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse sind in Abb. 1 und den Tabellen 1, 2 zusammengefaßt. Das Molekül stellt demnach einen sechsgliedrigen Metalloctylus mit Sesselkonformation dar. Die Ligandumgebung des Goldatoms ist – wie erwartet – quadratisch planar mit nur geringen Abweichungen der Winkel vom Normwert 90°.

Wie in zahlreichen anderen Ylid-Komplexen sind die Metall-Kohlenstoffabstände zum Ylid-Liganden (Mittelwert 216.6 pm) länger als jene zu den Au-ständigen Methyl-Kohlenstoffatomen (211.5). Dementsprechend sind die Abstände P1 – C1 und P2 – C2 deutlich kürzer als die Abstände zu den P-ständigen Methyl-Kohlenstoffatomen (Mittelwerte 174.0 gegenüber 179.6 pm). Der Ligand bewahrt demnach bei der Koordination einen geringen Restanteil seines ylidischen Charakters nach Formel C.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Verbindung **3**

Atom	X	Y	Z	B 11(SD)	B 22(SD)	B 33(SD)	B 12(SD)	B 13(SD)	B 23(SD)
Au	0.4409(1)	0.1743(1)	0.1785(1)	5.15(4)	4.13(4)	4.05(4)	0.32(5)	0.13(3)	0.53(5)
P1	0.2308(9)	0.1442(3)	0.3999(5)	6.17(35)	5.12(30)	3.48(29)	-0.46(25)	1.21(27)	-1.53(23)
P2	0.1959(9)	0.0164(3)	0.2180(4)	5.50(32)	4.23(27)	3.45(28)	-0.48(25)	-0.05(24)	-0.89(22)
C1	0.2626(32)	0.2165(11)	0.3067(16)	6.2(13)	3.7(10)	5.1(12)	0.4(9)	-0.6(10)	-0.8(9)
C2	0.2076(33)	0.0937(13)	0.1246(16)	5.8(12)	7.4(14)	3.9(12)	1.6(11)	-1.1(10)	-0.9(10)
C3	0.6769(32)	0.2509(13)	0.2291(19)	5.5(12)	5.4(12)	7.8(15)	-2.0(10)	0.2(11)	-2.3(11)
C4	0.6132(36)	0.1367(14)	0.0525(18)	7.0(14)	7.9(15)	6.1(15)	-1.6(12)	2.9(12)	-1.9(12)
C5	0.0831(36)	0.1840(15)	0.5035(20)	7.6(15)	9.7(17)	8.0(16)	-3.7(15)	2.6(13)	-2.3(14)
C6	0.4731(40)	0.1240(13)	0.4612(19)	9.8(18)	4.2(11)	8.1(17)	-0.7(12)	-4.2(14)	-0.1(11)
C7	0.4402(31)	-0.0285(12)	0.2287(16)	6.4(13)	5.2(11)	5.3(12)	3.3(10)	-2.2(11)	-1.3(9)
C8	0.0421(37)	-0.0617(12)	0.1668(18)	8.5(15)	5.5(12)	6.1(14)	-1.7(11)	1.6(12)	-2.1(10)
B	0.0978(43)	0.0498(16)	0.3531(20)	7.2(18)	6.8(16)	4.8(16)	-1.1(14)	1.6(14)	-2.7(12)
H11	0.3255	0.2654	0.3408	6.00					
H12	0.1233	0.2345	0.2771	6.00					
H21	0.0732	0.1225	0.1153	6.00	H52	0.1818	0.2386	0.5454	6.00
H22	0.2368	0.0717	0.0510	6.00	H53	-0.0498	0.2002	0.4742	6.00
H31	-0.0533	0.0573	0.3466	6.00	H61	0.5685	0.1128	0.4198	6.00
H32	0.1211	0.0042	0.4064	6.00	H62	0.5296	0.1739	0.5005	6.00
H31	0.6818	0.3068	0.1818	6.00	H63	0.4727	0.0802	0.5139	6.00
H32	0.8119	0.2229	0.2240	6.00	H71	0.4545	-0.0114	0.1364	6.00
H33	0.6644	0.2657	0.3064	6.00	H72	0.5147	0.0124	0.2641	6.00
H41	0.5170	0.1399	-0.0050	6.00	H73	0.4873	-0.0816	0.2578	6.00
H42	0.6683	0.0794	0.0630	6.00	H81	0.1176	-0.0921	0.1129	6.00
H43	0.7373	0.1710	0.0423	6.00	H82	-0.0867	-0.0348	0.1328	6.00
H51	0.0654	0.1430	0.5624	6.00	H83	-0.0009	-0.0959	0.2236	6.00

Die „Spannweite“ des Liganden C beträgt im Komplex 311.2(28) pm (Abstand C1 nach C2). Erkennlich an der fast exakt planarquadratischen Umgebung des Metalls, entspricht diese Anordnung offenbar den „Idealmaßen“ des Metalls. Diese Spannweite kann erzeugt werden, ohne daß in anderen Teilen des Sechsrings größere Abweichungen von den dort geforderten Tetraederwinkeln nötig werden. Insbesondere der Winkel P – B – P ist mit 110.3° innerhalb der Standardabweichungen (1.3°) wirklich ein Tetraederwinkel.

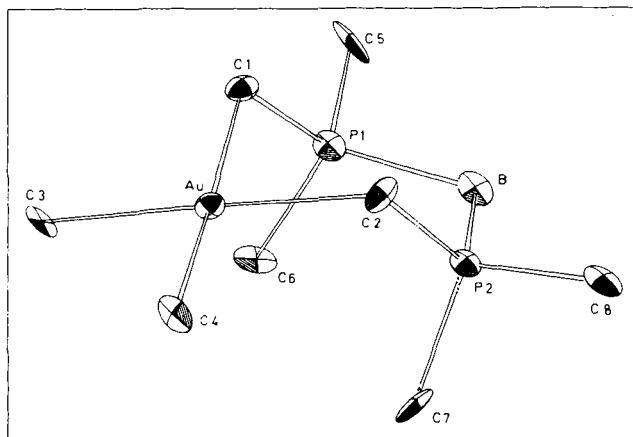


Abb. 1. Molekülmodell des Komplexes 3 mit Atomnummerierung

Tab. 2. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°] zwischen Atomen und Ebenen der Verbindung 3

Au - C1 = 217.4(2.1)	C1 - Au - C2 = 91.84(78)
Au - C2 = 215.9(2.2)	C2 - Au - C4 = 89.42(88)
Au - C3 = 211.9(2.2)	C3 - Au - C4 = 88.89(86)
Au - C4 = 210.4(2.4)	C1 - Au - C3 = 89.88(81)
P1 - B = 190.6(2.8)	Au - C1 - P1 = 111.72(1.02)
P2 - B = 194.3(2.7)	Au - C2 - P2 = 107.57(1.03)
C1 - C2 = 311.2(2.8)	P1 - B - P2 = 110.30(1.35)
P1 - P2 = 315.8(0.8)	C1 - P1 - B = 116.48(1.11)
	C2 - P2 - B = 113.9(1.10)
P1 - C1 = 171.7(2.1)	C6 - P1 - C1 = 107.27(1.07)
P1 - C5 = 180.3(2.6)	C5 - P1 - C6 = 105.40(1.15)
P1 - C6 = 180.2(2.7)	C5 - P1 - B = 106.01(1.18)
P2 - C2 = 176.3(2.2)	C5 - P1 - C1 = 108.88(1.09)
P2 - C7 = 180.1(2.2)	C6 - P1 - B = 112.22(1.12)
P2 - C8 = 177.8(2.3)	C2 - P2 - C7 = 107.25(0.99)
	C7 - P2 - C8 = 103.11(1.02)
	C8 - P2 - B = 109.02(1.12)
	C7 - P2 - B = 113.04(1.07)
	C2 - P2 - C8 = 109.97(1.05)

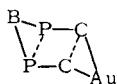
	1 (X = N)	2 (X = CH)	3 (X = BH ₂)
ClAuC2/C1P1P2C2	60.19°	62.90°	61.99°
P1XP2/C1P1P2C2	20.64°	35.06°	40.13°

Hier liegen auch die entscheidenden Unterschiede zu den Liganden **A** und **B**, die mit PNP- und PCP-Winkeln von 130.5(10) bzw. 125.9(9)° in die Komplexe **1** bzw. **2** eingehen. Sie besitzen jedoch gegenüber PB-Abständen von 190.6 und 194.3 pm in **3** erheblich kürzere PN und PC-Abstände (Mittelwerte 158.4 (**1**) bzw. 169.1 pm (**2**)), so daß

der Effekt der Winkelaufweitung teilkompensiert wird. Es resultieren dann Spannweiten von 304.0 (1) und 299.3 pm (2).

Von überraschend eindeutiger Abstufung sind schließlich die Winkel zwischen den drei Ebenen der Moleküle, die die Faltung der Sessel angeben. Sie sind zusammen mit den schon diskutierten Daten in Tab. 2 aufgeführt. Während der Winkel zwischen der Ebene des AuC_4 -Quadrats und der Grundebene des Sessels nur in engen Grenzen schwankt (ca. 61°), ist die PXP-Ebene ($\text{X} = \text{N}, \text{CH}, \text{BH}_2$) sehr unterschiedlich gegen die Grundebene geneigt. Ganz offensichtlich wird auch durch diese Faltung der Ligand optimal an die Bedürfnisse der Metallkoordinaten angepaßt.

Schema der Faltung der Sechsringe:



Die Liganden **A–C** stellen demnach Systeme mit besonders flexibler Geometrie dar, die deshalb auch zahlreiche und auffallend beständige metallorganische Komplexe aufzubauen vermögen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*. G. M. dankt letzterem für ein Doktorandenstipendium, K. C. D. der *Alexander v. Humboldt-Stiftung* für die Finanzierung eines Forschungsaufenthalts an der TU München. Herrn Dr. B. Wrackmayer, Univ. München, verdanken wir die ^{11}B -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Über Arbeitsbedingungen und Geräte siehe vorstehende Mitteilung⁹⁾.

[Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)]-dimethylgold(III) (3): Aus 0.27 g (1.1 mmol) $\text{H}_2\text{B}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{Br}^-$ und 2.2 mmol *tert*-Butyllithium wird in 20 ml Tetrahydrofuran die Lithiumvorstufe hergestellt. Die klare Lösung wird auf -50°C abgekühlt, wonach langsam 0.30 g (0.55 mmol) $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$ zugegeben werden. Nach Rühren über Nacht bei -5°C wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Filtrieren und Abkühlen kristallisieren farblose monokline Stäbchen, Ausb. 0.35 g (82%), Schmp. 116°C , Zers. ab 140°C , unempfindlich gegen Luft, Feuchtigkeit und Licht.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{AuBP}_2$ (390.0) Ber. C 24.64 H 6.20 Gef. C 24.76 H 6.32 Molmasse 390 (MS, ^{11}B)

Bis[μ -boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)]-digold(I) (4): Zu einer Lösung der wie oben bereiteten Lithiumvorstufe (1.8 mmol) in 15 ml THF werden bei -78°C 0.470 g (1.8 mmol) $(\text{CO})\text{AuCl}$ gegeben. Unter Gasentwicklung entsteht eine klare Lösung, die noch 12 h weitergerührt wird, wobei sie auf Raumtemp. aufwärmen kann. Abziehen des Solvens, Aufnehmen in Benzol, Filtrieren und Kristallisieren liefern das farblose feinkristalline Produkt, Ausb. 0.470 g (73%), Schmp. 122°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{B}_2\text{P}_4$ (719.9) Ber. C 20.02 H 5.04 Gef. C 20.01 H 5.00 Molmasse 720 (MS, ^{11}B)

*Bis[μ -nitrido-bis(dimethylphosphoniummethylido)]-digold(I)*⁶⁾: 1.00 g (3.24 mmol) $\text{ClAuP}(\text{CH}_3)_3$ werden in 15 ml Benzol mit 1.07 g (6.48 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NP}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ umgesetzt. Nach 2 d Rühren bei 20°C hat sich ein Niederschlag von $[(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ gebildet, der abfiltriert wird. Vom Filtrat verbleibt nach Abziehen der flüchtigen Anteile ein Öl, das nicht kristal-

lisiert und auch i. Vak. nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. – IR (Film): 1240 cm^{-1} , br., $\nu(\text{PNP})$. – $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.9$, d, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 11.0$; 1.1 , d, CH_3 , $^2J(\text{PH}) = 12.0$. – $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta\text{P} = +35.3$, s, $\{^1\text{H}\}$.

NMR-Spektren

^3H ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 0.86$, s, CH_3Au ; 0.74 , d, CH_2P , $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$, $N = 14.3$; 1.0 , d, CH_3P , $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$, $N = 10.5$; das BH_2 -Signal ist stark quadrupolverbreitert. – ^{13}C ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 1.30$, s, CH_3Au ; 8.45 , s, CH_2P ; 15.7 , m, CH_3P , AXX' , $N = 31.3$. – ^{11}B ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -32.7$, tt, $^1J(\text{PB}) \approx ^1J(\text{BH}) \approx 95\text{ Hz}$. – ^{31}P ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -0.44$, q, $^1J(\text{PB}) = 95$, $\{^1\text{H}\}$.

^4H ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 1.08$, „d“, CH_3P , $^2J(\text{PH}) = 11.2\text{ Hz}$; 1.35 , „d“, CH_2P , $^2J(\text{PH}) = 11.25\text{ Hz}$. – ^{11}B ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -29.0$, tt, $^1J(\text{PB}) = 96.2$, $^1J(\text{BH}) = 92.5\text{ Hz}$. – ^{31}P ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 3.55$, q, $^1J(\text{PB}) = 96.8\text{ Hz}$.

Strukturbestimmung von 3

Kristalldaten: $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{AuBP}_2$, $M = 390.01$. Monoklin $P2_1/c$. $a = 668.8(3)$, $b = 1684.5(7)$, $c = 1268.6(8)\text{ pm}$, $\beta = 92.23(5)^\circ$. $V = 1428.1(1.3) \times 10^6\text{ pm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.96\text{ gcm}^{-3}$. Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069\text{ pm}$), Graphitmonochromator, $T = 20^\circ\text{C}$.

Strukturlösung: Die Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$) wurde mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen bestimmt. Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex $P2_1$) wurden 2247 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) vermessen. Davon wurden nach empirischer Absorptionskorrektur 1353 Strukturaktoren mit $F_0 \geq 4.5\sigma(F_0)$ zur Lösung der Struktur nach der Schweratommethode (Syntex-XTL) herangezogen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix (die Parameter der Wasserstoffatome wurden konstant gehalten, alle übrigen Atome anisotrop verfeinert) konvergierte gegen $R_1 = 0.055$, $R_2 = 0.065$. Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten Abstände, Winkel und einige Molekülebenen.

- ¹⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977).
- ²⁾ H. Schmidbaur, H. J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3536 (1977).
- ³⁾ H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978); **52**, 1057 (1980).
- ⁴⁾ C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, Isr. J. Chem. **15**, 149 (1976/77).
- ⁵⁾ G. Müller, U. Schubert, O. Orama und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **112**, 3302 (1979); H. Schmidbaur, H. J. Füller, G. Müller und A. Frank, ebenda **112**, 1448 (1979).
- ⁶⁾ H. Schmidbaur und H. J. Füller, unveröffentlicht (1978/79). Vgl. Experimentalteil.
- ⁷⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und O. Orama, Angew. Chem. **90**, 126 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 126 (1978).
- ⁸⁾ Gmelin, Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Goldorganische Verbindungen, Springer, Berlin 1980.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J.-M. Basset, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 433 (1981), vorstehend.

[164/80]