

Chem. Ber. 115, 3085 – 3095 (1982)

2-Pyridylphosphane, II¹⁾**Liganden für extrem kurze Metall-Metall-Kontakte in Goldkomplexen***Yoshio Inoguchi, Beatrix Milewski-Mahrla und Hubert Schmidbaur**Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 27. Januar 1982

$2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-P(CH}_3)_2$ und $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PCH}_3$ sowie die korrespondierenden Phosphoniumsalze, Phosphonium-methylide und Phosphan-Borane werden dargestellt. Diese 2-Pyridylphosphane (**1a**, **2a**) und ihre Phenyl-Homologen (**4a**, **5a**) bilden ebenso wie $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{P}$ (**3a**) bei der Umsetzung mit $(\text{CO})\text{AuCl}$ stabile 1:1-Komplexe des Gold(I)-chlorids, in denen das Goldatom ausschließlich an das Phosphoratom koordiniert ist (**1e** – **5e**). Bei dieser Reaktion wird CO entbunden, und das Metall behält die Koordinationszahl 2 bei. Beim Ersatz der Chlorid-Ionen in **1e** und **4e** durch BF_4^- oder PF_6^- -Anionen tritt wegen der geringen Donorstärke der neuen Liganden eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung des Kations ein, die zu einer salzartigen Struktur mit metallacyclischen Dikationen führt (**1f**, **4f**, **g**). Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt für **1f** ein fast planares, zentrosymmetrisches achtgliedriges Ringsystem, dem coplanar die Pyridinringe angegliedert sind. Die beiden Goldatome sind als Bestandteil zweier fast linearer P – Au – N-Achsen einander auf 277.6(1) pm angenähert. Dieser Abstand liegt an der untersten Grenze für bisher gefundene Distanzen zwischen formal nicht aneinander gebundenen Goldatomen.

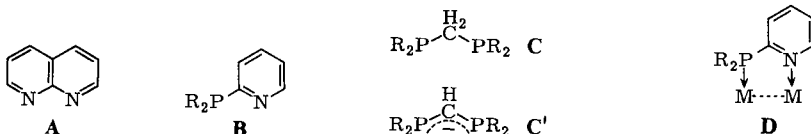
2-Pyridylphosphanes, II¹⁾**Ligands for Extreme Short Metal-Metal Contacts in Gold Complexes**

$2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-P(CH}_3)_2$ (**1a**) and $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PCH}_3$ (**2a**) and the corresponding phosphonium salts, phosphonium methylides, and phosphane-boranes are prepared. These 2-pyridylphosphanes (**1a**, **2a**) and their phenyl homologues (**4a**, **5a**) as well as $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{P}$ (**3a**) form stable 1:1 complexes **1e** – **5e** with AuCl in the reaction with $(\text{CO})\text{AuCl}$. CO is liberated in the process and the gold atoms retain coordination number 2 with phosphorus as the exclusive coordination site of the ligand. – Substitution of the chloride ion in **1e** and **4e** by BF_4^- or PF_6^- anions results in a head-to-tail dimerisation of the cations due to the poor donor capacity of the complex fluorides. A salt-like structure with metallacyclic dications is thus formed (**1f**, **4f**, **g**). X-ray diffraction analysis of **1f** shows an almost planar, centrosymmetrical eight-membered ring system, coplanar with the two attached pyridine rings. The two gold atoms are part of almost linear P – Au – N axes and are as close to each other as 277.6(1) pm. This distance is at the lowest limit hitherto found for formally nonbonded gold atoms.

Die in vieler Hinsicht bedeutsame Frage, wie nahe man formal nicht direkt aneinander gebundene Atome zusammendrängen kann, ist sehr schwer zu beantworten. Kovalenz-Radien einerseits und van der Waals-Radien andererseits geben nur Grenzwerte wieder, die im Einzelfall nicht streng gelten.

Auch der Abstand im Metallverband, also der Richtwert für die metallische Bindung, ist sicher nur ein Spezialfall.

Ein experimenteller Weg zu einschlägiger Information ist die Synthese von Liganden mit spezifischer Geometrie. So stellen Naphthyridine (**A**) und Diphosphinomethane (**C**) besondere Ligand-Systeme dar, bei denen in zweikernigen Komplexen Metallatome in engster räumlicher Nachbarschaft gehalten werden, auch wenn sie nicht direkt aneinander gebunden sind. Der Effekt²⁾ ist, verglichen mit **C**, noch stärker ausgeprägt in den korrespondierenden Anionen **C'**, deren P–C–P-Brücke verkürzte P–C-Bindungsabstände aufweist³⁾. Aus der rasch wachsenden Zahl der Anwendungsbeispiele sei nur auf einige wenige Vertreter mit Übergangsmetallen verwiesen^{4,5)}.



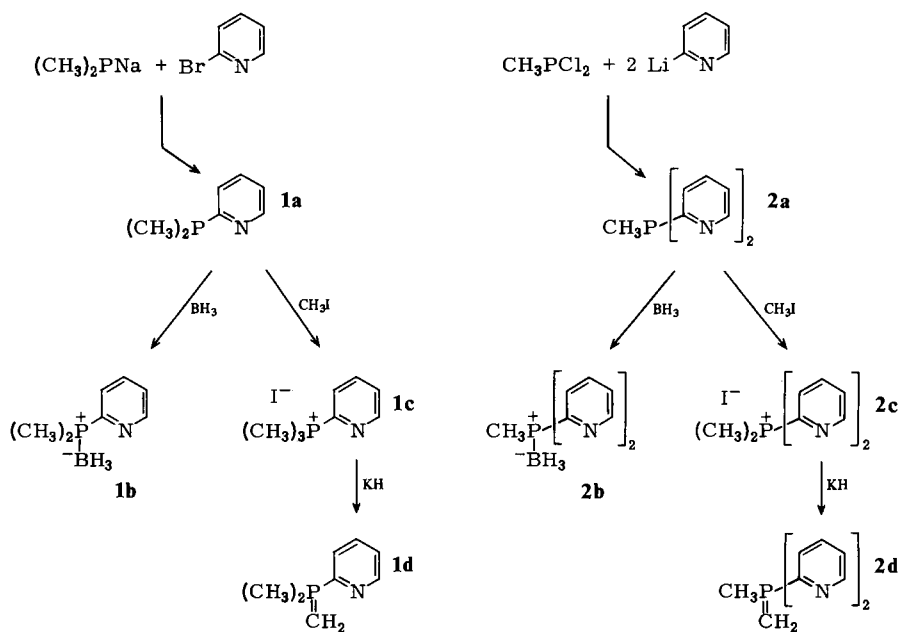
2-Pyridylphosphane (**B**) nehmen ganz offensichtlich zwischen **A** und **C** (**C'**) eine Mittelstellung ein und vereinigen die Donorkapazitäten des Pyridinkerns und einer Phosphinogruppe bei vergleichbarer geometrischer Anordnung¹⁾. Sie sollten daher Komplexverbindungen bilden, in denen die Ligandenspannweite $\overline{P-N}$ zwischen der von **A** und **C** (**C'**) liegt^{1,6-8)}. Für große Metallatome ist der $\overline{N-N}$ -Abstand in Naphthyridinen (**A**) schon zu klein als daß noch zweikernige Komplexe gebildet werden könnten. So entstehen z. B. mit Gold(I)- oder Gold(III)-Salzen einkernige, aber fluktuierende Verbindungen⁹⁾. Mit Diphosphinmethan(id)en **C** (**C'**) werden dagegen auch mit Gold(I) noch 1:2-Komplexe erhalten, in denen aber der Metall-Metall-Kontakt schon bei dem im Goldmetall liegt (2.889 Å). – 2-Pyridylphosphane (**B**) könnten dazu geeignet sein, diesen Abstand sogar noch zu unterschreiten, auch wenn zwischen den Metallatomen direkt keine Bindungsbeziehung im klassischen Sinn besteht. Damit wäre gezeigt, daß man Metalle ohne direkte Bindung tatsächlich gemäß **D** noch enger zusammendrängen kann als im Metallverband.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthese einiger einfacher 2-Pyridylphosphane nach neuen bzw. modifizierten Verfahren^{1,10)}. Von diesen und einigen schon früher erhaltenen Liganden¹⁾ haben wir Gold(I)-Komplexe dargestellt, deren Röntgenbeugungsuntersuchung in einem Fall in der Tat den bisher kürzesten, formal nicht-bindenden Gold-Gold-Abstand ergab (277.6 pm), der nur von dem Au–Au-Abstand mit echter Bindung zwischen d^9 -konfigurierten Goldatomen der Oxidationsstufe +II unterboten wird (2.596/5 Å)¹¹⁾. Auch Gold-Gold-Cluster haben weit längere Au–Au-Abstände¹²⁾.

I. Methyl-2-pyridylphosphane und ihre Derivate

Phenyl-2-pyridylphosphane sind leicht über die Grignard-Reaktion oder über die entsprechenden Organolithium-Verbindungen zugänglich^{1,10)}. Für die Methylhomologen eignet sich darüber hinaus z. B. die Umsetzung von Natriumdimethylphosphid mit 2-Brompyridin in Tetrahydrofuran oder von Dichlormethylphosphan mit 2-Lithiopyridin in Diethylether. Tri-2-pyridylphosphan (**3a**) ist analog aus PCl_3 zugänglich¹⁾.

1a und **2a** sind extrem oxidationsempfindliche Stoffe, die in den meisten organischen Solventien gut löslich sind. Sie werden mit Methyljodid leicht zu Phosphoniumsalzen quartärisiert (**1c**, **2c**), die ihrerseits mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran in thermolabile Ylide übergeführt werden können (**1d**, **2d**) und mit BH_3 in Tetrahydrofuran stabile Phosphan-Borane ergeben (**1b**, **2b**).

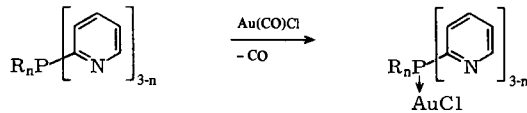


Diese Derivate dienen zur analytischen Charakterisierung der Phosphane. Ihre spektroskopischen Daten (vgl. Experimentaltel) ergänzen frühere Befunde¹⁾. Es ist bedeutsam, daß sowohl Quartärisierung als auch Borylierung ausschließlich am Phosphoratom eintreten, so daß die Pyridin-Funktion unangetastet bleibt. Im Gegensatz zu den Phenyl-Homologen ist keine Fluktuation des BH_3 zwischen P- und N-Funktion zu erkennen¹⁾.

II. Gold-Komplexe

Sowohl die Methyl-2-pyridylphosphane **1a**, **2a** als auch die Phenyl-2-pyridylphosphane **4a**, **5a** sowie **3a** bilden bei der Umsetzung mit Carbonylchlorogold(I) in Benzol unter Entwicklung von Kohlenmonoxid die 1 : 1-Komplexe **1e** – **5e**, die in hohen Ausbeuten als beständige farblose Feststoffe anfallen. Sie sind in polaren Solventien löslich und liegen darin nach Maßgabe der IR-Spektren vermutlich monomer vor. Eine $\text{Au}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung im konventionellen Bereich deutet an, daß die $\text{Au}-\text{Cl}$ -Bindung erhalten und nicht weiter koordinativ beansprucht ist.

Die Donorstärke des Pyridins reicht offensichtlich nicht aus, um den Chlorid-Liganden vom Goldatom zu verdrängen oder dessen Koordinationszahl auf 3 oder höher zu

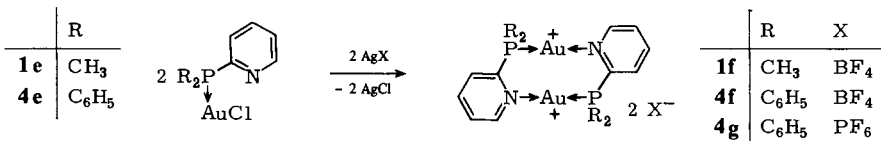


	1a	2a	3a	4a	5a		1e	2e	3e	4e	5e
R	CH ₃	CH ₃	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	R	CH ₃	CH ₃	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
n	2	1	0	2	1	n	2	1	0	2	1

steigern. Dieses Resultat entspricht der Erfahrung, wonach Gold(I) als notorisch zwei-
bindiges Koordinationszentrum nur von den stärksten Liganden in den trigonal-ebenen
oder gar tetraedrischen Bindungszustand gezwungen werden kann¹³⁾.

NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **1e** – **5e** sind im Exp. Teil zusammenge-
faßt.

Um eine „Kopf-Schwanz-Dimerisierung“⁷⁾ trotzdem zu induzieren, wurden die
Chlorid-Komplexe in **1e** und **4e** durch Umsetzung mit Silbertetrafluoroborat oder
-hexafluorophosphat in Derivate mit dem extrem schlechten Donor-Liganden BF₄⁻
bzw. PF₆⁻ übergeführt. Die farblosen salzartigen Produkte **1f**, **4f** und **g** sind nur mehr
in stark polaren Lösungsmitteln löslich. Ihre IR-Spektren weisen koordinativ nicht be-
anspruchte BF₄⁻- und PF₆⁻-Anionen nach.



Die NMR-Daten zeigen für die Produkte z. B. durch das Auftreten eines ³¹P{¹H}-
Singulets und eines einzigen Satzes an ¹H-Signalen für die Reste R und die Pyridinkerne
eine Strukturäquivalenz der Liganden an. Trotzdem ist aus diesen Ergebnissen nicht
ohne weiteres klar, ob die formulierte Struktur zutrifft oder ob ein Goldatom aus-
schließlich N-, das andere aber ausschließlich P-koordiniert ist („Kopf-Kopf-Dimerisie-
rung“). Aus diesem Grund wurde von **1f** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

III. Kristallstruktur des Komplexes **1f**

Die Verbindung kristallisiert aus warmen Lösungen in Acetonitril auf vorsichtigen Zusatz von
Benzol in farblosen triklinen Würfeln, $a = 800.5(6)$, $b = 801.9(6)$, $c = 942.2(6)$ pm, $\alpha =$
 $105.73(7)^\circ$, $\beta = 104.55(6)^\circ$, $\gamma = 72.51(7)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $\rho_{\text{ber.}} = 2.56 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 1$.
Das Strukturlösungsverfahren ist im Experimententeil beschrieben. Die Lage- und Temperatur-
parameter der Atome sind in Tab. 1, die Abstände und Winkel in Tab. 2 zusammengestellt.

Das Gitter ist aus zwei BF₄⁻-Anionen und einem Dikation aufgebaut (Abb. 1). Das
Dikation ist zentrosymmetrisch und besitzt ein nahezu planares achtgliedriges Rings-
system mit zwei transannular angeordneten Goldatomen, dem in der gleichen Ebene die
beiden Pyridinringe angegliedert sind. Diese praktisch koplanare Anordnung wird in
Abb. 2 offensichtlich, die eine Projektion entlang der Au – Au'-Achse wiedergibt.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren der Verbindung 1f. Die Temperaturfaktoren entsprechen der Formel $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

Atom	Bes.	x/a	y/b	z/c	Atom	Bes.	x/a	y/b	z/c	B	iso
Au	1.0	0.3556(1)	0.4243(1)	0.9426(1)	B	1.0	-0.104(3)	0.235(4)	0.728(3)	3.9(5)	
P	1.0	0.2816(7)	0.5805(8)	0.7652(6)	F1	1.0	-0.041(2)	0.179(2)	0.852(2)	8.0(4)	
C1	1.0	0.307(3)	0.440(3)	0.582(2)	F2	1.0	0.006(3)	0.231(3)	0.647(2)	12.2(6)	
C2	1.0	0.053(3)	0.719(3)	0.749(3)	F3	0.5	-0.278(4)	0.255(5)	0.685(4)	7.0(7)	
C3	1.0	0.414(2)	0.741(3)	0.791(2)	F4	0.5	-0.104(5)	0.424(5)	0.788(4)	9.3(7)	
N	1.0	0.435(2)	0.263(2)	1.099(2)	F3A	0.5	-0.235(6)	0.382(6)	0.723(5)	11	(1)
C31	1.0	0.335(3)	0.145(3)	1.088(3)	F4A	0.5	-0.198(4)	0.123(4)	0.634(3)	6.4(7)	
C32	1.0	0.373(3)	0.038(3)	1.184(3)							
C33	1.0	0.522(3)	0.036(3)	1.294(3)							
C34	1.0	0.371(3)	0.853(3)	0.693(2)							

	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Au	2.55(4)	3.96(5)	3.37(4)	-1.02(4)	0.02(2)	1.59(3)
P	2.4 (2)	3.5(3)	3.1(3)	-0.7(2)	-0.0(2)	1.2(2)
C1	5.5(12)	3.8(12)	3.1(10)	-0.9(10)	0.3(9)	0.8(9)
C2	3.5(10)	4.7(13)	6.4(14)	0.3(1)	0.1(1)	3.1(11)
C3	2.4(9)	2.9(10)	2.4(9)	-0.5(8)	0.3(7)	1.0(8)
N	3.9(9)	2.0(8)	2.7(8)	-0.6(7)	2.1(7)	-0.8(6)
C31	4.8(12)	6.4(16)	5.5(13)	-2.2(12)	1.9(10)	2.5(12)
C32	3.8(10)	4.1(12)	5.2(12)	-1.6(9)	1.7(10)	1.3(10)
C33	5.9(14)	4.8(14)	4.8(13)	-0.5(12)	1.8(11)	1.8(11)
C34	4.2(11)	3.7(12)	4.3(11)	-0.3(9)	1.1(9)	2.2(9)

Tab. 2. Wichtigste Abstände [\AA] und Winkel der Verbindung 1f

Au – Au	2.776(1)	P – Au – Au	87.1(1)
Au – N	2.086(16)	P – Au – N	176.1(5)
Au – P	2.215(6)	N – Au – Au	93.1(5)
P – N	2.78(2)	Au – P – C3	115.3(7)
P – C1	1.81(2)	P – C3 – N	119.6(14)
P – C2	1.83(2)	Au – N – C3	124.2(13)
P – C3	1.83(2)		
C3 – N	1.38(2)		
N – C31	1.37(3)		

Winkel zwischen den Flächennormalen:

Ebene 1: Au – Au' – P – N	1/2: 7.7°
Ebene 2: P – C3 – N'	2/3: 5.2°
Ebene 3: C3 – N' – C31' – C32' – C33' – C34	

Die beiden P – Au – N-Achsen sind erwartungsgemäß fast linear (P – Au – N 176.1(5)°) und fast parallel. Die Abstände Au – P und Au – N von 221.5(6) bzw. 208.6(16) pm entsprechen den Erwartungen¹³⁾, ebenso die Geometrie der Pyridinringe und der tetraedrisch konfigurierten Phosphoratome.

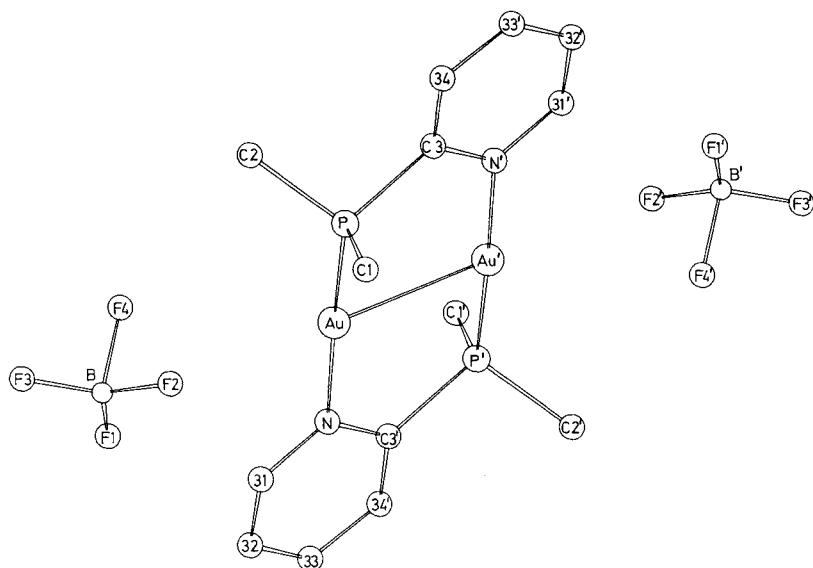


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes **1f** mit Atomnumerierung (vgl. Tab. 1 und 2)

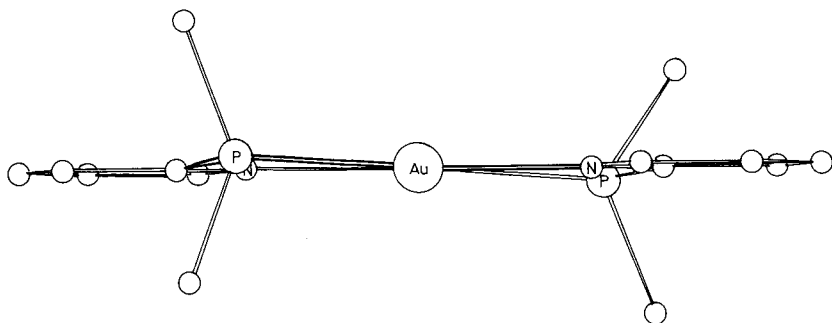
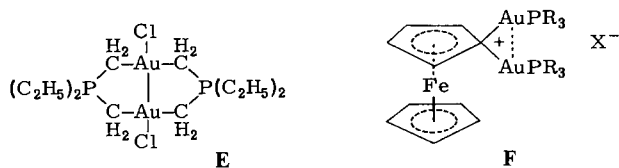


Abb. 2. Seitenansicht des Kations in Komplex **1f** entlang der Au – Au'-Achse (Au' ist von Au verdeckt)

Wichtigstes Ergebnis der Strukturanalyse ist der erwähnte außerordentlich kurze Au – Au-Abstand von nur 277.6(1) pm. Er liegt an der untersten Grenze aller bisher bekannten Abstände zwischen formal nicht aneinander gebundenen Goldatomen und unterschreitet die Au – Au-Distanzen im metallischen Gold und in den meisten Gold-Clustern. Lediglich der Abstand in der echten Gold(II)-Verbindung **E** ist mit 259.6(5) pm noch deutlich kürzer. Ihm wird aber sogar Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben¹¹⁾. Daneben liegt noch z. B. der Au – Au-Abstand einer Ferrocenylverbindung **F** mit 276.8 pm in der gleichen Größenordnung¹⁴⁾.



Dieses Ergebnis zeigt, daß Goldatome der formalen Oxidationsstufe +I offenbar einander bis auf ca. 275 pm angenähert werden können, ohne daß eine starke Abstufung auftritt. Auch bei Erreichen dieser Grenze ist noch keine signifikante Änderung fundamentaler physikalischer Eigenschaften festzustellen. Weder das magnetische Verhalten noch die Lichtabsorption von **1f** zeigen Anomalien. In verwandten Ylid-Komplexen¹⁵⁾ oder Derivaten des Liganden **C'**^{2a)} waren auch ¹⁹⁷Au-Mößbauer- oder ¹⁹⁷Au-ESCA-Spektren¹⁶⁾ ohne auffallende Besonderheiten. Es ergeben sich somit noch keine Hinweise auf eine drastische Störung der Elektronenhüllen beider Metallatome. Die sogenannten nicht-bindenden Kontakt-Radien des Golds sind daher weit niedriger anzusetzen als gemeinhin angenommen wird.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sowie von den Firmen *Hoechst AG* und *Degussa AG*.

Experimenteller Teil

Die meisten Arbeiten wurden zum Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt.

Spektrometer: IR-Gerät Perkin-Elmer 577; NMR-Geräte Jeol C 60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90; Massenspektrometer Varian/Atlas CH 4 und MAT 311 A.

Die Synthese von **3a**, **4a**, **5a**, **3e** und **4e** wurde schon früher mitgeteilt¹⁾, (CO)AuCl nach Lit.¹⁷⁾ dargestellt.

Dimethyl-2-pyridylphosphan (1a): Zu einer Suspension von 2.90 g (22.6 mmol) (H₃C)₂PNa · 1/2 Dioxan in 40 ml THF wird bei 0°C die Lösung von 3.58 g (22.7 mmol) 2-Brompyridin in 30 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird dunkelrot. Man rührt 2 h bei 0°C und 1 d bei Raumtemp. und filtriert das entstehende Natriumbromid ab. Zum Filtrat werden bei 0°C vorsichtig ca. 5 ml absol. Ethanol getropft, das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das Produkt bei 97°C/20 Torr destilliert. Ausb. 1.95 g (62%) farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 97°C/20 Torr, mischbar mit Benzol, CHCl₃, THF und Methanol. – C₇H₁₀NP (139.1); Molmasse 139 (MS). – Analyse über **1e** s. u.

Trimethyl-2-pyridylphosphonium-iodid (1c): Zu einer Lösung von 1.25 g (8.98 mmol) **1a** in 60 ml Ether werden bei 0°C 1.45 g (10.2 mmol) Methyljodid (überschüssig) in 30 ml Ether getropft. Es bilden sich farblose Kristalle, die nach 1 d Rühren bei Raumtemp. abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.80 g (71%), farblose Kristalle, löslich in Methanol und Trifluoressigsäure, Schmp. 236–239°C.

C₈H₁₃INP (281.1) Ber. C 34.19 H 4.66 Gef. C 33.98 H 4.81

Dimethylmethylen-2-pyridylphosphoran (1d): Zu einer Suspension von 1.06 g (3.77 mmol) **1c** in 30 ml THF werden bei Raumtemp. 0.16 g (3.99 mmol) Kaliumhydrid gegeben. Die Farbe verändert sich nach orange. Nach 4 h Rühren (Wasserstoffentwicklung) wird das entstandene Kaliumiodid abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es bleibt eine dunkelrote, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermolabile Flüssigkeit zurück, löslich in Benzol und THF, Schmp. 0°C, die nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Dimethyl-2-pyridylphosphan-Boran (1/1) (1b): Zu einer Lösung von 0.27 g (1.94 mmol) **1a** in 8 ml THF werden unter Eiskühlung 0.95 ml einer 2.05 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung pipettiert. Man rührt 1 h bei 0°C und 1 d bei Raumtemp., zieht das Solvens ab und kristallisiert aus Benzol/THF um. Ausb. 0.18 g (61%), farblose Kristalle, löslich in den meisten organischen Solventien, Schmp. 44–45°C. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BNP}$ (153.0) Ber. C 54.96 H 8.57 Gef. C 54.57 H 8.53

Methylidi-2-pyridylphosphan (2a): Die Lösung von 24.0 g (0.152 mol) 2-Brompyridin in 50 ml Ether wird bei –78°C zu einer Lösung von 100 ml (0.16 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) getropft. Nach 15 min Rühren werden bei –78°C 8.50 g (0.073 mol) Dichlormethylphosphan in 40 ml Ether zugetropft, nach einer weiteren Stunde wird auf Raumtemp. erwärmt und nach 3 h hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt destilliert bei 118–125°C/0.1 Torr und kristallisiert aus CHCl_3 /Hexan. Ausb. 6.61 g (43%), farblose Kristalle, löslich in Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF, Schmp. 36–37°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}$ (202.2) Ber. C 65.34 H 5.48 Gef. C 65.29 H 5.55

Dimethylidi-2-pyridylphosphonium-iodid (2c): Darstellung wie für **1c**: 5.09 g (25.2 mmol) **2a** und 4.30 g (30.3 mmol) Methyljodid in Ether ergeben nach Umkristallisieren aus Methanol/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 140.5–141.5°C, die in Methanol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Trifluoressigsäure löslich sind. Ausb. 4.5 g (52%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{IN}_2\text{P}$ (344.1) Ber. C 41.88 H 4.10 Gef. C 41.66 H 4.11

Methylmethylenidi-2-pyridylphosphoran (2d): Darstellung wie bei **1d**: 2.50 g (7.26 mmol) **2c** und 0.33 g (8.23 mmol) Kaliumhydrid ergeben bei –10°C unter Wasserstoffentwicklung einen orangefarbenen thermolabilen Feststoff, der in Benzol oder THF löslich und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Er wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Methylidi-2-pyridylphosphan-Boran (1/1) (2b): Darstellung wie bei **1b**: 0.34 g (1.68 mmol) **2a** und 0.82 ml einer 2.05 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung in THF bei –78°C ergeben nach 3 h das Produkt, das aus THF/Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 0.26 g (71%), farblose Kristalle, löslich in den meisten organischen Solventien, Schmp. 48–49°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BN}_2\text{P}$ (216.0) Ber. C 71.16 H 6.53 Gef. C 69.79 H 6.56

Chloro(dimethyl-2-pyridylphosphan)gold(I) (1e): Zu einer Lösung von 0.34 g (1.3 mmol) Carbonylgoldchlorid in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.18 g (1.3 mmol) **1a** in 10 ml Benzol getropft. Das unter CO-Entwicklung gebildete Produkt kann nach 1 d aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 0.24 g (50%), farblose, wenig lichtempfindliche Kristalle, löslich in gebräuchlichen Solventien, Schmp. 126–127.5°C.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{AuClNP}$ (371.6) Ber. C 22.63 H 2.71 Gef. C 21.21 H 2.71

Chloro(methylidi-2-pyridylphosphan)gold(I) (2e): Analog zu **1e** erhält man aus 0.26 g (1.0 mmol) Carbonylgoldchlorid und 0.19 g (0.94 mmol) **2a** in Benzol einen Feststoff, der nicht umkristallisiert werden konnte. Die Spektren charakterisieren aber das Produkt in ausreichendem Maße.

Chloro(phenylidi-2-pyridylphosphan)gold(I) (5e): Analog zu **1e** erhält man aus 50 mg (0.19 mmol) $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ und 50 mg (0.19 mmol) **5a** in Benzol bei Raumtemp. nach 3 h das Produkt, das

aus Benzol/Pentan umkristallisiert wurde. Ausb. 50 mg (53%), farblose Kristalle, löslich in Benzol, THF, CHCl_3 oder Aceton; Schmp. 196.5 – 197.5 °C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{AuClIN}_2\text{P}$ (496.7) Ber. C 38.69 H 2.64 Gef. C 39.06 H 2.70

Bis(μ -dimethyl-2-pyridylphosphan-*N,P*)digold(I)-bis(tetrafluoroborat) (**1f**): Zu einer Lösung von 0.21 g (0.57 mmol) **1e** in 10 ml THF werden bei 0 °C 0.12 g (0.62 mmol) Silbertetrafluoroborat in 5 ml THF gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag von Silberchlorid zusammen mit dem Produkt aus. Nach 3 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, aus dem Rückstand das Produkt mit Acetonitril warm extrahiert und aus Acetonitril/Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.20 g (84%), farblose, wenig lichtempfindliche Kristalle, löslich in Acetonitril, Schmp. 229 – 231 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{P}_2$ (845.8) Ber. C 19.88 H 2.38 Gef. C 17.95 H 2.23

Bis(μ -diphenyl-2-pyridylphosphan-*N,P*)digold(I)-bis(tetrafluoroborat) (**4f**) und -(hexafluorophosphat) (**4g**): Darstellung wie bei **1f**: 0.41 g (0.83 mmol) **4e** und 0.17 g (0.87 mmol) AgBF_4 in THF ergeben nach 3 h bei 0 °C das Produkt, das aus Acetonitril/Benzol umkristallisiert werden kann; Ausb. 0.40 g (88%), farblose, wenig lichtempfindliche Kristalle, löslich in Acetonitril, Schmp. 132 – 133 °C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{P}_2$ (1094.1) Ber. C 37.33 H 2.58 Gef. C 36.78 H 2.62

Analog erhält man auch aus 0.44 g (0.89 mmol) **4e** und 0.23 g (0.91 mmol) AgPF_6 in THF Extrahieren und Kristallisation 0.30 g **4g** (56%); farblose, wenig lichtempfindliche Kristalle, löslich in Acetonitril, Schmp. 211 – 214 °C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4$ (1210.4) Ber. C 33.74 H 2.33 Gef. C 34.70 H 2.55

*Röntgenbeugungsanalyse von $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NP}(\text{CH}_3)_2\text{Au}]_2 \cdot 2\text{BF}_4$ (**1f**)**

Die Kristallgröße betrug $0.1 \times 0.1 \times 0.15$ mm. Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P₂) wurden 1675 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) vermessen. (Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Davon wurden nach empirischer Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrektur 1346 Strukturaktoren mit $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Multan) herangezogen. Wasserstoffatome wurden zum Teil nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung mit 119 Variablen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R = 0.060$, $R_w = 0.056$. Atomformfaktoren wurden den internationalen Tabellen entnommen.

Die Fluoratome des BF_4^- -Anions sind stark fehlgeordnet. Tab. 1 gibt nur eine Möglichkeit von verfeinerbaren Fluor-Atomlagen wieder.

NMR-Daten und ausgewählte IR-Absorptionen

1a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$, d, $^2J(\text{PH}) = 3.0$ Hz, CH_3 ; 6.50 – 7.26 und 8.58, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 12.12$, d, $^1J(\text{PC}) = 12.7$ Hz, CH_3 ; 167.04, d, $^1J(\text{PC}) = 3.9$, C-2; 124.49, d, $^2J(\text{PC}) = 23.4$, C-3; 134.11, d, $^3J(\text{PC}) = 3.9$, C-4; 120.56, s, C-5; 148.72, d, $^3J(\text{PC}) = 7.8$, C-6. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 41.62$, s. – IR (Nujol): 3015, 1572, 1556, 1450, 1427 cm^{-1} .
2a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$, d, $^2J(\text{PH}) = 4.0$, CH_3 ; 6.53 – 7.26 und 8.25, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$, d, $^1J(\text{PC}) = 11.7$ Hz, CH_3 ; 162.81 ($J = 2.0$), 126.10 (23.4), 133.99 (4.9), 120.96, 148.65 (9.8), C-2 bis C-6 (wie bei **1a**). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.85$, s. – Die IR-Banden des Pyridinrestes entsprechen denen von **1a**.

3a – **5a**: Siehe Lit. ¹⁾.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50185, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1c: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.38$, d, $^2J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, CH_3 ; 7.92–8.61, m, und 9.01, d, $^4J(\text{PH}) = 5.0$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 11.66$, d, $^1J(\text{PC}) = 55.7$ Hz, CH_3 ; 147.72 ($J = 114.3$), 131.87 (18.6), 143.08 (9.8), 132.72, 155.10 (17.6), C-2 bis C-6 (wie bei **1a**). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 27.05$, s.

2c: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.67$, d, $^2J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, CH_3 ; 7.66–8.48, m, und 8.91, d, $^4J(\text{PH}) = 5.0$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.05$, d, $^1J(\text{PC}) = 55.7$ Hz, CH_3 ; 143.33 ($J = 117.2$), 129.20 (24.4), 136.74 (10.8), 127.12 (2.9), 150.48 (19.5), C-2 bis C-6 (wie bei **1a**). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.59$, s.

3b–5b: Siehe Lit.¹⁾

1d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20$, d, $^2J(\text{PH}) = 7.5$ Hz, CH_2 ; 1.40, d, $^2J(\text{PH}) = 13.0$, CH_3 ; 6.67–8.35, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = -5.88$, d, $^1J(\text{PC}) = 98.6$ Hz, CH_2 ; 14.39, d, $^1J(\text{PC}) = 67.4$, CH_3 ; 163.32 ($J = 18.1$), 126.25 (25.4), 135.80 (9.8), 123.65 (2.0), 149.34 (14.7), C-2 bis C-6 (wie bei **1a**). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.69$, s. – IR (Nujol): $\nu(\text{P}=\text{C})$ 1190, $\delta(\text{PCH}_2)$ 990 cm^{-1} .

2d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92$, br.s, CH_2 ; 2.08, br.d, $^2J(\text{PH}) = 12.0$ Hz, CH_3 ; 7.13–8.35, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C): $\delta = -3.32$, d, $^1J(\text{PC}) = 89.9$ Hz, CH_2 ; 12.74, d, $^1J(\text{PC}) = 68.3$, CH_3 ; 159.57 ($J = 103.5$), 126.80 (22.5), 135.79 (9.8), 124.26 (2.9), 149.79 (16.6), C-2 bis C-6 (wie bei **1a**). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 13.06$, s. – IR (Nujol): $\nu(\text{P}=\text{C})$ 1200, $\delta(\text{PCH}_2)$ 969 cm^{-1} .

3c–5c: Siehe Lit.¹⁾

1b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$, br.q, $^1J(\text{BH}) = 95$ Hz, BH_3 ; 1.65, d, $^2J(\text{PH}) = 14.0$, CH_3 ; 7.26–8.91, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.97$, q, $^1J(\text{BP}) = 58$ Hz. – IR (Nujol): 2360, 2340, 2260, $\nu(\text{BH}_3)$; 604, 593 cm^{-1} , $\nu(\text{PB})$.

2b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$, br.q, $^1J(\text{BH}) = 95$ Hz, BH_3 ; 2.01, d, $^2J(\text{PH}) = 10.0$, CH_3 ; 7.49–8.75, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.59$, q, breit, schlecht aufgelöst. – IR (Nujol): 2380, 2340, 2260, $\nu(\text{BH}_3)$; 600 cm^{-1} , $\nu(\text{PB})$.

1e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$, d, $^2J(\text{PH}) = 11.0$ Hz, CH_3 ; 7.26–8.75, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.95$, s. – IR (KBr): 328 cm^{-1} , $\nu(\text{AuCl})$.

2e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$, d, $^2J(\text{PH}) = 11.0$ Hz, CH_3 ; 6.58–8.05, m, und 8.68, d, $^4J(\text{PH}) = 4.0$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.60$, s.

3e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.26$ –8.18, m, und 8.84, d, $^4J(\text{PH}) = 4.0$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.24$, s. – IR (KBr): 345 cm^{-1} , $\nu(\text{AuCl})$.

4e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.39$ –8.88, m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.66$, s. – IR (KBr): 335, $\nu(\text{AuCl})$.

5e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.29$ –8.25, m, und 8.83, d, $^4J(\text{PH}) = 4$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.41$, s. – IR (KBr): 337 cm^{-1} , $\nu(\text{AuCl})$.

¹⁾ I. Mittel.: H. Schmidbaur und Y. Inoguchi, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1329 (1980).

²⁾ ^{2a)} H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, O. Orama und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 1748 (1977). – ^{2b)} H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 2751 (1977). – ^{2c)} H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel und G. P. van der Kelen, Chem. Ber. **110**, 2758 (1977).

³⁾ ^{3a)} H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 433 (1981). – ^{3b)} C. E. Briant, K. P. Hall und D. M. P. Mingos, persönliche Mitteilung, Dez. 1980.

⁴⁾ Naphthyridin-Komplexe: D. Gatteschi, C. Mealli und L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2736 (1973).

⁵⁾ Diphosphinomethan-Komplexe: C. P. Kubiak und R. Eisenberg, Inorg. Chem. **19**, 2726 (1980). Dort weitere Literatur.

⁶⁾ M. A. Weiner und P. Schwartz, Inorg. Chem. **14**, 1714 (1975); R. K. Borgess und D. A. Zatkan, J. Coord. Chem. **4**, 217 (1975); Inorg. Nucl. Chem. Lett. **12**, 7 (1976); Inorg. Chem. **15**, 626 (1976); K. Wajda, F. Pruchnik und T. Lis, Inorg. Chim. Acta **40**, 207 (1980).

- 7) *J. P. Farr, M. M. Olmstead* und *A. L. Balch*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6654 (1980); *J. P. Farr, M. M. Olmstead, C. H. Hunt* und *A. L. Balch*, *Inorg. Chem.* **20**, 1182 (1981); *A. Maisennat, J. P. Farr* und *A. L. Balch*, *Inorg. Chim. Acta* **53**, L 217 (1981).
- 8) Einkernige Komplexe der 2-Pyridylphosphane sind ebenfalls bekannt: *H. G. Ang, W. E. Knox* und *K. F. Mok*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 829 (1972).
- 9) *K. C. Dash* und *H. Schmidbaur*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4855 (1973), und unveröffentlichte Versuche, Univ. Würzburg 1972.
- 10) *W. C. Davies* und *F. G. Mann*, *J. Chem. Soc.* **1944**, 276; *F. G. Mann* und *J. Watson*, *J. Org. Chem.* **13**, 502 (1948).
- 11) *H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **109**, 466 (1976).
- 12) *H. Schmidbaur* und *K. C. Dash*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **XVII** (1982), im Druck.
- 13) *P. G. Jones*, *Gold Bull.* **14**, 102 und 159 (1981).
- 14) *V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov* und *E. R. Rossinskaya*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 338; *Zh. Strukt. Khim.* **15**, 74 (1974) [*Chem. Abstr.* **80**, 149737e (1974)]; *J. Struct. Chem. (USSR)* **15**, 65 (1974).
- 15) ^{15a)} *H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **110**, 2236 (1977). – ^{15b)} *J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos* und *H.-W. Chen*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2192 (1980).
- 16) *D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, H. Schmidbaur, A. Wohlleben* und *F. E. Wagner*, *Phys. Scr.* **16**, 364 (1977); *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.
- 17) *D. B. Dell'Amico* und *F. Calderazzo*, *Gazz. Chim. Ital.* **103**, 1099 (1973).

[17/82]