

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXII¹⁾**Synthese neuer Gold(I)- und Gold(III)-Carben-Komplexe***Ernst Otto Fischer*^{*a}, *Manfred Böck*^a und *Rudolf Aumann*^bAnorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, undOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 25. Februar 1983

Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]-Komplexe von Chrom(0) (**1a**), Molybdän(0) (**1b**) und Wolfram(0) (**1c**) reagieren mit Tetrachlorogoldsäure zu Chloro[(dimethylamino)phenylcarben]-gold(I) (**2**)²⁾ und Trichloro[(dimethylamino)phenylcarben]gold(III) (**3**). Mit Tetrabromogoldsäure reagiert **1c** dagegen nur zu Bromo[(dimethylamino)phenylcarben]gold(I) (**4**). Tribromo[(dimethylamino)phenylcarben]gold(III) (**5**) erhält man entweder aus **4** durch oxidative Addition von Brom oder aus **3** durch Halogenaustausch mit Bortribromid. [(Dimethylamino)phenylcarben]-triiodogold(III) (**6**) läßt sich durch weiteren Halogenaustausch aus **5** mit Bortriiodid darstellen und kann mit Natriumthiosulfat zu [(Dimethylamino)phenylcarben]iodogold(I) (**7**) reduziert werden.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXXII¹⁾**Synthesis of Novel Gold(I)- and Gold(III) Carbene Complexes**

Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarbene] complexes of chromium(0) (**1a**), molybdenum(0) (**1b**), and tungsten(0) (**1c**) react with chloroauric acid to give chloro[(dimethylamino)phenylcarbene]-gold(I) (**2**)²⁾ and trichloro[(dimethylamino)phenylcarbene]gold(III) (**3**), while the reaction of **1c** with bromoauric acid yields only bromo[(dimethylamino)phenylcarbene]gold(I) (**4**). Tribromo[(dimethylamino)phenylcarbene]gold(III) (**5**) is obtained either from **4** by oxidative addition of bromine or from **3** by halogene substitution with boron tribromide. [(Dimethylamino)phenylcarbene]triiodogold(III) (**6**) is prepared by further halogene substitution from **5** with boron triiodide; it is reduced with sodium thiosulfate to give [(dimethylamino)phenylcarbene]iodogold(I) (**7**).

Mit Hilfe einer Carbenliganden-Übertragungsreaktion von Wolfram auf Gold war uns die direkte Synthese von Gold-Carben-Komplexen des Typs ClAuC(Y)R [Y = OCH₃, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂; R = CH₃, C₆H₅] gelungen²⁾. Wir berichten nun in Fortsetzung dieser Versuche über Carbenübertragungen von Chrom und Molybdän auf Gold sowie über die Darstellung neuer Gold-Carben-Komplexe des Typs XAuC[N(CH₃)₂]-C₆H₅ (X = Br, I) und X₃AuC[N(CH₃)₂]-C₆H₅ (X = Cl, Br, I).

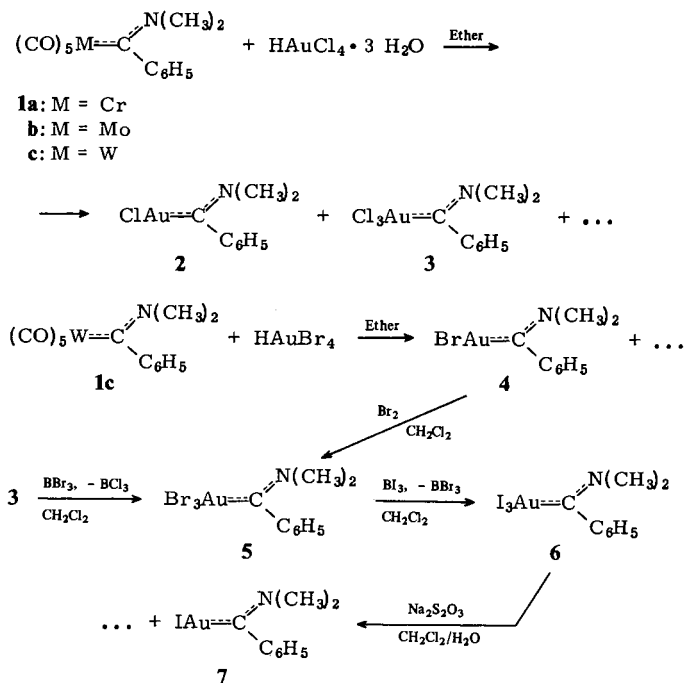
Präparative Ergebnisse

Setzt man in Ether äquimolare Mengen von Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]wolfram(0) (**1c**) und Tetrachlorogoldsäure um, so entsteht ein Niederschlag,

aus dem zwei Produkte, das schon beschriebene Chloro[(dimethylamino)phenylcarben]gold(I) (**2**)² und das bisher unbekannte Trichloro[(dimethylamino)phenylcarben]gold(III) (**3**), isoliert wurden.

Die völlig analogen Umsetzungen von Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0) (**1a**) und -molybdän(0) (**1b**) ergeben hinsichtlich der Produkte dasselbe Ergebnis, jedoch variieren die Ausbeuten von **2** und **3**. Während die Reaktionen von **1b** und **c** bei 0°C ein Verhältnis **2**:**3** von etwa 1:1 ergeben, beträgt es bei der Umsetzung von **1a** etwa 1:3.

Die Umsetzung von **1c** mit Tetrabromogoldsäure in Ether bei 0°C ergibt dagegen als einziges Produkt Bromo[(dimethylamino)phenylcarben]gold(I) (**4**).



Das bei dieser Umsetzung nicht gebildete Tribromo[(dimethylamino)phenylcarben]gold(III) (**5**) läßt sich entweder durch oxidative Addition von Brom an **4** bei Raumtemperatur in Dichlormethan oder durch Halogenaustausch aus **3** mit Bortribromid bei 0°C in Dichlormethan darstellen.

Iodo-Gold-Carben-Komplexe waren nicht durch Carbenligandenübertragungen aus **1a**–**c** und Tetraiodogoldsäure zugänglich. Wir erhielten [(Dimethylamino)phenylcarben]triiodogold(III) (**6**) erst durch Halogenaustausch aus **5** mit Bortriiodid bei 0°C in Dichlormethan. Durch Reduktion von **6** mit Natriumthiosulfat bei Raumtemperatur in einem Zweiphasensystem Dichlormethan/Wasser ließ sich schließlich auch [(Dimethylamino)phenylcarben]iodogold(I) (**7**) darstellen.

Die diamagnetischen Komplexe **3**–**7** erhält man in Form farbloser (**4**), blaßgelber (**3**, **7**), intensiv gelber (**5**) oder braunschwarzer, metallisch glänzender (**6**) nadelförmiger

Kristalle. Sie sind thermisch stabil und nur wenig luftempfindlich, wobei an Luft langsame Zersetzung unter Abscheidung von feinverteiltem Gold zu beobachten ist. Sie sind relativ gut löslich in stärker polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Dichlormethan und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan.

Spektroskopische Untersuchungen

a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Gold(I)-Carben-Komplexe **4** und **7** (wie auch **2**²⁾ sowie des Gold(III)-Carben-Komplexes **6** zeigen Multipletts für die Phenylprotonen, die Gold(III)-Carben-Komplexe **3** und **5** dagegen Singulettts. Alle Spektren zeigen weiter zwei Singulettts für die Protonen der infolge gehinderter Rotation der Aminogruppe nichtäquivalenten Methylgruppen.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Komplexe **3**–**7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.
Multiplizitäten und Intensitäten in Klammern, chemische Verschiebung in δ , bezogen auf $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.1$ ppm

	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{NCH}_3)_{Z,E}$	
3	7.70 (s, 5)	3.90 (s, 3)	4.33 (s, 3)
4	7.12–7.62 (m, 5)	3.40 (s, 3)	4.09 (s, 3)
5	7.72 (s, 5)	3.86 (s, 3)	4.18 (s, 3)
6	7.56–7.96 (m, 5)	3.90 (s, 3)	4.07 (s, 3)
7	7.13–7.58 (m, 5)	3.36 (s, 3)	4.06 (s, 3)

Bedingt durch eine stärkere Polarisation zwischen Gold und dem Carbenliganden sind die Signale der Gold(III)-Carben-Komplexe zu tieferem Feld verschoben. Die Variation der Halogenliganden wirkt sich nur auf die Signale der $(\text{NCH}_3)_E$ -Gruppen der Gold(III)-Carben-Komplexe aus, eine Zunahme der Elektronegativität des Halogens bewirkt eine Tieffeldverschiebung dieser Signale.

b) IR-Spektren

Gold-Halogen-Streckschwingungen wurden nur für die Chlorokomplexe **2** und **3** gemessen. **2** zeigt eine Bande mittlerer Intensität für die Au–Cl-Streckschwingung bei 330 cm^{-1} , während **3** drei Banden unterschiedlicher Intensität ergibt. Wir ordnen die intensive Bande bei 368 cm^{-1} der antisymmetrischen Cl–Au–Cl-Streckschwingung der Rasse B_1 , die schwache Bande bei 342 cm^{-1} der symmetrischen Cl–Au–Cl-Streckschwingung (A_1) und die intensive Bande bei 318 cm^{-1} der *trans*-Au–Cl-Streckschwingung (A_1) zu.

Die Banden der $\text{C}_{\text{Carben}}=\text{N}$ -Streckschwingung der Komplexe **2**–**7** liegen zwischen 1590 und 1655 cm^{-1} . Die Stärke der $\text{C}_{\text{Carben}}=\text{N}$ -Bindung nimmt mit zunehmender Elektronegativität des Halogens und bei höherer Ladung am Gold zu.

Während für **2** mittlerweile durch Röntgenstrukturanalyse eine nahezu lineare Koordination am Gold gefunden wurde³⁾, kann für **3** auf Grund der IR-spektroskopischen Ergebnisse, wie erwartet, eine angenähert quadratisch-planare Anordnung der Liganden am Gold angenommen werden.

Tab. 2. IR-Absorptionen der Komplexe 2–7 im $\nu_{C=N^-}$ und ν_{Au-Cl} -Bereich in KBr (in cm^{-1})

	$\nu_{C=N}$	ν_{Au-Cl}
2	1610 ss	330 m
3	1655 ss	368 ss, 342 w, 318 ss
4	1609 ss	
5	1640 ss	
6	1615 ss	
7	1590 ss	

Diskussion

Nachdem Carbenliganden-Übertragungen von Wolfram auf Gold bekannt waren²⁾, ließen sich nun in analogen Versuchen auch Übertragungen von Chrom und Molybdän auf Gold durchführen. In Ergänzung zu früheren Untersuchungen²⁾ konnte bei den Umsetzungen von 1a–c mit $HAuCl_4$ als weiteres Produkt Komplex 3 nachgewiesen und isoliert werden. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang, daß die Reaktion von 1c mit $HAuBr_4$ im Gegensatz zur Reaktion mit $HAuCl_4$ nur zum Gold(I)-Carben-Komplex führt, und daß bei der Umsetzung mit $HAuI_4$ keine Carbenligandenübertragung zu beobachten war. Die Komplexe 5, 6 und 7 waren somit nicht direkt durch eine Carbenligandenübertragung zugänglich, sondern mußten auf anderen Wegen dargestellt werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Sachbeihilfen sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die elementaranalytischen Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt, die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10} , CaH_2) und N_2 -gesättigt. – 1H -NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60-Gerät. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 577.

1. Trichloro[(dimethylamino)phenylcarben]gold(III) (3) und Chloro[(dimethylamino)phenylcarben]gold(I) (2)

a) Eine Lösung von 0.20 g (0.50 mmol) $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ in 10 ml Ether wird bei 0°C unter Rühren mit einer Lösung von 0.23 g (0.50 mmol) Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]wolfram(0)⁴⁾ (1c) in 10 ml Ether versetzt. Aus der Lösung scheidet sich ein flockiger, grau erscheinender Niederschlag ab. Nach beendeter Ausfällung wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand zur Entfernung der Ausgangsverbindungen mehrmals mit Ether gewaschen, anschließend in Aceton gelöst und die Lösung filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton/Ether die Komplexe 2 und 3 trennen, wobei sich 2 als schwerer lösliche Verbindung im Niederschlag und 3 in der Mutterlauge anreichern. Nach vollständiger Trennung werden 2 und 3 jeweils aus Aceton/Ether umkristallisiert und im Hochvak. getrocknet. Man erhält 2 in farblosen Nadeln vom Schmp. 205°C (Zers.), Ausb. 80 mg (44%, bez. auf 1c), 3 in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 145°C (Zers.), Ausb. 0.10 g (46%, bez. auf 1c).

$C_9H_{11}AuCl_3N$ (436.5) Ber. C 24.76 H 2.54 Au 45.12 Cl 24.36 N 3.21
Gef. C 24.92 H 2.52 Au 45.40 Cl 24.48 N 3.04

$C_9H_{11}AuClN$ (365.6) Ber. C 29.57 H 3.03 Au 53.87 Cl 9.70 N 3.83
Gef. C 29.37 H 2.98 Au 54.80 Cl 9.72 N 3.49

b) 0.20 g (0.50 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 0.16 g (0.50 mmol) Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0)⁵⁾ (**1a**) werden wie unter 1. a) umgesetzt. Ausb. an 2 40 mg (21%, bez. auf **1a**), an 3 0.12 g (55%, bez. auf **1a**).

c) 0.20 g (0.50 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 0.18 g (0.50 mmol) Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]molybdän(0)⁶⁾ (**1b**) werden wie unter 1. a) umgesetzt. Ausb. an 2 70 mg (38%, bez. auf **1b**), an 3 0.11 g (48%, bez. auf **1b**).

Die Produkte der Umsetzungen 1. b) und 1. c) wurden ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit den authentischen Proben von 1. a) gesichert.

2. *Bromof(dimethylamino)phenylcarben]gold(I)* (**4**): Durch eine Suspension von 0.63 g (1.4 mmol) AuBr_3 in 75 ml Ether wird bei 0 °C unter Rühren solange ein trockener HBr-Strom geleitet, bis eine klare Lösung von HAuBr_4 entstanden ist. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges HBr im Hochvak. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in 50 ml Ether gelöst und wie unter 1. a) mit 0.66 g (1.4 mmol) **1c**⁴⁾ in 25 ml Ether umgesetzt. Die zuvor blutrote Lösung verfärbt sich gelb und ein grauer Niederschlag setzt sich ab. Dieser wird mehrmals mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 180 °C (Zers.), Ausb. 0.53 g (90%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AuBrN}$ (410.1) Ber. C 26.36 H 2.70 Au 48.03 Br 19.49 N 3.42
Gef. C 26.20 H 2.77 Au 48.25 Br 19.30 N 3.19

3. *Tribromof(dimethylamino)phenylcarben]gold(III)* (**5**)

a) Zu einer Lösung von 0.29 g (0.70 mmol) **4** in 30 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 0.05 ml (1 mmol) Brom. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen, der gelbe Rückstand mit Ether gewaschen und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 145 °C, Ausb. 0.31 g (81%, bez. auf **4**).

b) Eine Lösung von 0.63 g (1.4 mmol) **3** in 75 ml Dichlormethan wird bei -10 °C unter Rühren mit 0.5 ml (5.5 mmol) Bortribromid versetzt. Nach 1 h wird die nun intensiv gelbe Lösung wie unter 3. a) aufgearbeitet. Ausb. 0.67 g (81%, bez. auf **3**).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AuBr}_3\text{N}$ (569.9) Ber. C 18.97 H 1.94 Au 34.56 Br 42.07 N 2.46
a) Gef. C 18.90 H 2.01 Au 34.85 Br 42.05 N 2.21
b) Gef. C 19.21 H 2.03 Au 34.30 Br 42.14 N 2.24

4. *[(Dimethylamino)phenylcarben]triiodogold(III)* (**6**): Eine Lösung von 0.27 g (0.50 mmol) **5** in 50 ml Dichlormethan wird bei -10 °C unter Rühren mit einer Lösung von 0.50 g (0.90 mmol) Bortriiodid in 10 ml Dichlormethan versetzt, wobei sich die gelbe Lösung rasch dunkelbraun verfärbt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt, der Rückstand mit wenig Ether gewaschen und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält **6** nach Trocknen im Hochvak. in braunschwarzen, metallisch glänzenden Kristallen vom Schmp. 141 °C. Ausb. 0.29 g (86%, bez. auf **5**).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AuI}_3\text{N}$ (710.9) Ber. C 15.21 H 1.60 Au 27.71 I 53.56 N 1.97
Gef. C 15.65 H 1.67 Au 27.70 I 52.32 N 2.16

5. *[(Dimethylamino)phenylcarben]iodogold(I)* (**7**): Zu einer Lösung von 2.25 g (3.2 mmol) **6** in 100 ml Dichlormethan gibt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2.20 g (13.9 mmol) Natriumthiosulfat in 100 ml N_2 -gesättigtem Wasser. Nach vollständiger Entfärbung der dunkelbraunen Lösung trennt man durch Dekantieren die organische Phase ab und filtriert diese über wasserfreiem Natriumsulfat. Das Filtrat wird eingeeengt und **7** mit Pentan gefällt. Nach Umkristallisieren

aus Dichlormethan/Pentan und Trocknen im Hochvak. erhält man blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 131 °C (Zers.), Ausb. 0.78 g (54%, bez. auf **6**).

C₉H₁₁AuIN (457.1) Ber. C 23.65 H 2.43 Au 43.09 I 27.77 N 3.06
Gef. C 23.67 H 2.41 Au 43.00 I 27.48 N 3.04

¹⁾ CXXXI. Mittel.: *E. O. Fischer* und *R. Reitmeier*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 582 (1983).

²⁾ *R. Aumann* und *E. O. Fischer*, *Chem. Ber.* **114**, 1853 (1981).

³⁾ *U. Schubert*, *K. Ackermann* und *R. Aumann*, *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 591 (1982).

⁴⁾ *E. O. Fischer*, *K. R. Schmidt*, *W. Kalbfus* und *C. G. Kreiter*, *Chem. Ber.* **106**, 3893 (1973).

⁵⁾ *E. O. Fischer* und *M. Leupold*, *Chem. Ber.* **105**, 599 (1972).

⁶⁾ *M. Böck*, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1981.

[57/83]