

Gold(I)-Komplexe eines geminalen Bis(phosphino)allens

Hubert Schmidbaur*, Thomas Pollok, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 21. Januar 1988

1,1-Bis(diphenylphosphino)-3-methyl-1,2-butadien (**1**) kann mit einem oder zwei Äquivalenten Carbonyl(chloro)gold(I) unter CO-Entwicklung zu den entsprechenden 1:1- und 1:2-Komplexen (**2**, **3**) umgesetzt werden. Die Kristallstrukturuntersuchung am 1:1-Komplex weist das Vorliegen von zwei kristallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Dimeren nach, in denen die beiden Goldatome einen transannularen Abstand von 3.070(1) bzw. 3.002(1) Å haben. Die Chloratome sind so gebunden, daß an den Goldatomen eine T-förmige Koordinationsgeometrie entsteht.

Alkane, Cycloalkane und Alkene mit geminal-ständigen Phosphinogruppen bilden eine Reihe von Gold-Komplexen, in denen sowohl in offenkettigen als auch in cyclischen Strukturen auffallend kurze Gold-Gold-Kontakte mit Abständen weit unter den Summen der van der Waals-Radien auftreten. Die Metalle nähern sich typischerweise auf ca. 3.00 ± 0.15 Å an und erhalten durch geometrisch unterschiedliche Anlagerung weiterer Liganden eine teilweise sehr ungewöhnliche Koordinationssphäre. Am häufigsten ist eine T-förmige Anordnung, deren Ebene aber relativ zum Molekülgerüst ganz unterschiedlich geneigt sein kann.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Natur und die Konsequenzen der noch wenig untersuchten d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen Gold(I)-Zentren wurden bisher die Strukturen der Gold(I)-Komplexe entsprechend substituierter Methane^{1,2}, Ethene³ und Cyclopropane⁴ sowie zweier Triorganophosphoniummethylide^{5,6} aufgeklärt. In den beiden letztgenannten Fällen war erstmals sogar eine konformationsbestimmende Wirkung der Au...Au-Attraktion zweifelsfrei nachweisbar⁶. Da diese Arbeiten aber auch den erheblichen Einfluß sterischer Effekte zeigten, wurde nun die Synthese und Strukturanalyse eines korrespondierenden Allen-Systems unternommen, in dem die kumulierten Doppelbindungen die Substituenten an der Brücke zwischen den Phosphoratomen auf so große Distanz halten, daß ihr sterischer Einfluß vernachlässigbar werden sollte.

Über Au...Au-Kontakte bei Komplexen mit vicinal difunktionellen Phosphanen (Ethane, Ethene) ist bereits aus mehreren Laboratorien berichtet worden⁷⁻¹¹.

Synthese und Eigenschaften der Komplexe

Über eine ergiebige Darstellungsmethode für 1,1-Bis(diphenylphosphino)-3-methyl-1,2-butadien (**1**) wurde erst kürzlich berichtet¹². Die Kristallstrukturbestimmung dieses Allens zeigte, daß wieder eine Konformation bevorzugt ist, in der die freien Elektronenpaare an den P-Atomen eine auch andersorts gefundene *syn/anti*-Anordnung relativ zum

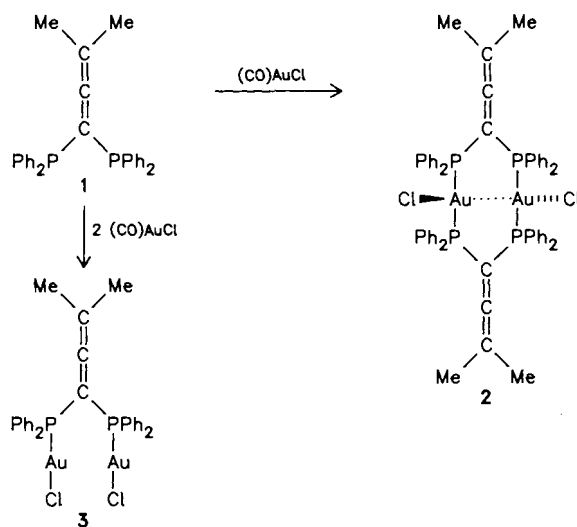
Gold(I) Complexes of a Geminal Bis(phosphino)allene

1,1-Bis(diphenylphosphino)-3-methyl-1,2-butadiene (**1**) reacts with one or two equivalents of carbonyl(chloro)gold(I) to give — with evolution of CO — the corresponding 1:1 and 1:2 complexes (**2**, **3**), respectively. The crystal structure determination of the 1:1 complex revealed the presence of two crystallographically independent, centrosymmetrical dimers, in which the two gold atoms have a transannular distance of 3.070(1) and 3.002(1) Å, respectively. The coordination of the chlorine atoms leads to a T-shaped coordination array at the gold atoms.

Allen-System besitzen, die vorwiegend sterische Gründe hat¹³. Die spektroskopischen Daten ergeben für das Allen ebenfalls keine Besonderheiten¹².

Lösungen von **1** in Tetrahydrofuran ergeben auf Zugabe von Lösungen eines Äquivalents (CO)AuCl in Toluol (oder Benzol) schon bei Raumtemperatur unter rascher CO-Gasentwicklung in hohen Ausbeuten einen gelblichen Niederschlag des 1:1-Komplexes **2**, der bis fast 250°C stabil ist.

Mit zwei Äquivalenten (CO)AuCl entsteht entsprechend der farblose 1:2-Komplex **3**, ebenfalls in fast quantitativer Ausbeute.



Die Struktureinheiten der Komplexe sind in den Schwingungs- und Kernresonanz-Spektren leicht festzulegen. So absorbiert die Allengruppe im IR-Spektrum bei 1935 (**2**) bzw. 1930 cm^{-1} (**3**). Die ¹H-NMR-Spektren belegen mit Resonanzen bei $\delta = 1.5$ bzw. 1.3 (in CDCl₃) die Strukturäquivalenz der Methylgruppen. Entsprechendes gilt für die ¹³C-NMR-Signale dieser Gruppen (jeweils 17.7 ppm im gleichen

Solvens). Die NMR-Parameter der Allen-C-Atome liegen mit δ -Werten von 90.4, 103.3 und 215.4 (2) bzw. 89.5, 102.8 und 215.5 (3) im erwarteten Bereich. Die nur bei 3 voll ausgeprägten Kopplungsmuster gleichen denen im freien Liganden¹²⁾. Bei 2 vermuten wir als Ursache für die beobachteten Signalverbreiterungen Austauschprozesse und/oder sterisch bedingte Rotationsbehinderungen um die P–C-Achsen. Für beides gibt es Präzedenzfälle^{3,5)}. Die ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektren enthalten nur Singulettsignale bei $\delta = 40.6$ (2) bzw. 32.3 (3, jeweils in CDCl₃).

Die AuCl-Komplexe des 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethens weisen eine durch die Au-Koordination hervorgerufene Aktivierung der C=C-Doppelbindung auf. Es kommt dort deshalb schon unter milden Bedingungen zu einer Michael-Addition z.B. von Methanol³⁾. Eine vergleichbare Reaktivitätssteigerung war weder bei 2 noch bei 3 feststellbar. Wir vermuten, daß die sterische Abschirmung der C=C-C-Einheit hierfür den Ausschlag gibt.

Kristallstruktur des zweikernigen Komplexes 2

Die Moleküle des Komplexes 2 liegen im Kristall als zwei kristallographisch unabhängige, jeweils zentrosymmetrische Achtringe vor, in denen die Goldatome transannuläre Abstände von 3.070(1) bzw. 3.002(1) Å besitzen (Abb. 1). Die beiden Metalle liegen oberhalb bzw. unterhalb der von den Phosphoratomen aufgespannten Ebene, ebenso die Brücken-Kohlenstoffatome zwischen den Phosphoratomen. Die

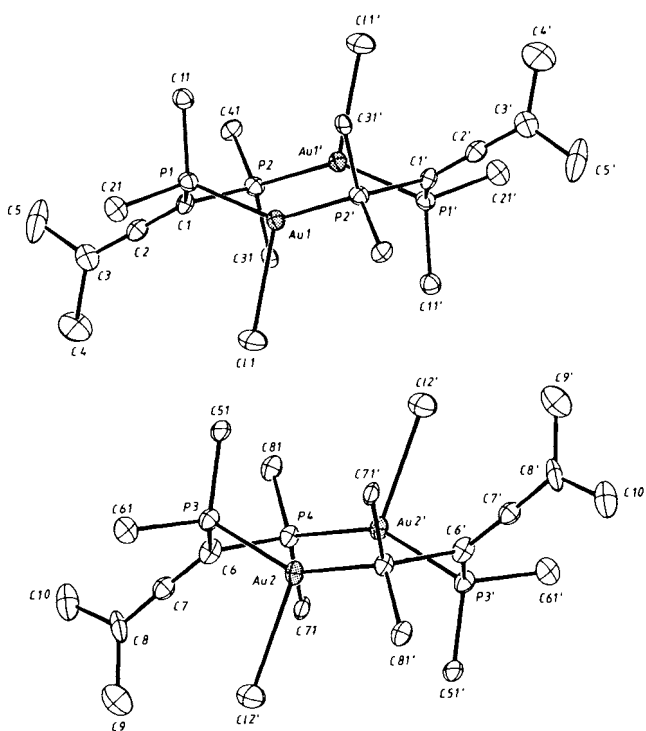


Abb. 1. Molekülstrukturen mit Atomnumerierung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von 2 (ORTEP, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; von den Phenylgruppen sind nur die C(*ipso*)-Atome gezeichnet). Die Winkel zwischen der Ebene durch die vier Phosphoratome und den Ebenen durch die Atome P1, Au1, P2* (P3, Au2, P4*) betragen 104.1 (104.6)° und mit jenen durch die Atome P1, P2, C1 (P3, P4, C6) entsprechend 150.3 (140.1)°

Geometrie der Allen-Struktureinheiten entspricht mit angenäherter Linearität an den zentralen C-Atomen und mit der Planarität an den Flanken-C-Atomen den Erwartungen (Tab. 2). Vergleichswerte liegen vor¹²⁾.

Die Chlor-Gold-Abstände betragen 2.645(3) bzw. 2.695(3) Å. Dieser Annäherung der Chlor- an die Goldatome entspricht eine erhebliche Abwinkelung der P–Au–P-Achsen auf 145.2(1) bzw. 148.4(1)°. Die lokale Geometrie an den Metallatomen nähert sich damit der auch bei Bis(triphenylphosphan)goldchlorid gefundenen fast trigonal-planaren Anordnung¹⁴⁾. Bei Beibehaltung der P–Au–P-Linearität würden die beiden Allen-Liganden eine Sesselkonformation des Rings einstellen, die nun aber durch die Abwinkelung der Gold-Brücken zu einer Twistform verzerrt wird (Abb. 1).

Ein Vergleich mit den bekannten Strukturen analog zusammengesetzter Gold(I)-Komplexe zeigt, daß bei 2 die Abweichung der P–Au–P-Achsen von der Linearität besonders groß ist, was in Übereinstimmung mit den relativ kurzen Au–Cl-Abständen auf eine verhältnismäßig starke Bindung der Chlorliganden hinweist. Der Au...Au-Abstand wird davon wenig beeinflusst.

Die im freien Allenliganden 1 vorgegebene Konformation mit voneinander abgewandten freien Elektronenpaaren an den beiden Phosphoratomen¹²⁾ ist in 2 nicht so stark verändert, wie dies bei strikter Linearität P–Au–P nötig wäre, und wie dies bei Komplexen mit anderen geminalen Diphosphanen feststellbar ist^{1,3,4)}. Die Konformation des freien Liganden ist wohl ausschließlich von sterischen Effekten einschließlich der Orthogonalstellung von freien Elektronenpaaren und benachbartem π -System bestimmt¹⁵⁾. Die Anlagerung der Chloratome an die Goldatome im Komplex wirkt sich offenbar in dem Sinne aus, daß die sterische Grundsituation der Allene erhalten bleiben kann. In noch stärker beengten Komplexen, z.B. mit den Bis(phosphino)ethenen oder -cyclopropanen^{1–4)}, werden die P–Au–P-Achsen linear und fast parallel eingestellt, und es kommt sogar zur partiellen Abdissoziation der Halogenid-Liganden^{3,4)}.

Unsere Arbeiten wurden in großzügiger Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG (Knapsack und Frankfurt), und von der Degussa AG (Hanau und Frankfurt). Herrn J. Riede danken wir für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes, Herrn M. Barth und Frau U. Graf für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – Geräte: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 577 (Nujolverreibungen); NMR-Spektrometer Jeol C-60 HL, Jeol JNM-GX 270 und Bruker XL 90.

Ausgangsmaterialien: Allen 1¹²⁾; (CO)AuCl¹³⁾.

Bis[μ -1,1-bis(diphenylphosphino)-3-methyl-1,2-butadien-P,P']-dichlorodigold(I) (2): Zu einer Lösung von 1.54 g 1 (3.53 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 0.92 g Carbonyl(chloro)gold(I) (3.53 mmol) in 50 ml Toluol

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren für **2** [$U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind]

| ATOM | X/A | Y/B | Z/C | U(eq.) | ATOM | X/A | Y/B | Z/C | U(eq.) |
|------|-------------|-------------|------------|--------|------|------------|-------------|-------------|--------|
| AU1 | 0.1322(1) | 0.0707(1) | 0.4660(1) | 0.017 | P3 | 0.5518(2) | 0.1209(2) | 0.1232(1) | 0.017 |
| CL1 | 0.2995(2) | 0.1660(2) | 0.5459(1) | 0.035 | P4 | 0.7262(2) | 0.1904(2) | -0.0110(1) | 0.015 |
| P1 | 0.0632(2) | 0.2202(2) | 0.4904(1) | 0.018 | C6 | 0.6607(6) | 0.2429(6) | 0.0755(4) | 0.015 |
| P2 | -0.1347(2) | 0.0985(2) | 0.6084(1) | 0.017 | C7 | 0.6753(6) | 0.3511(6) | 0.0972(4) | 0.018 |
| C1 | -0.0133(6) | 0.2365(6) | 0.5789(4) | 0.016 | C8 | 0.6947(8) | 0.4644(6) | 0.1156(4) | 0.025 |
| C2 | 0.0171(6) | 0.3387(6) | 0.6193(4) | 0.019 | C9 | 0.6055(8) | 0.5055(8) | 0.1048(5) | 0.034 |
| C3 | 0.0531(8) | 0.4452(6) | 0.6570(4) | 0.025 | C10 | 0.8066(9) | 0.5616(8) | 0.1454(5) | 0.034 |
| C4 | 0.1641(13) | 0.4978(10) | 0.6926(6) | 0.038 | C51 | 0.6372(6) | 0.0454(6) | 0.1333(4) | 0.019 |
| C5 | -0.0111(12) | 0.5250(9) | 0.6664(5) | 0.039 | C52 | 0.5919(8) | -0.0726(8) | 0.1246(5) | 0.034 |
| C11 | -0.0470(6) | 0.1937(6) | 0.4393(4) | 0.020 | C53 | 0.6461(10) | -0.1357(10) | 0.1388(6) | 0.044 |
| C12 | -0.0533(8) | 0.1175(8) | 0.3772(4) | 0.028 | C54 | 0.7661(13) | -0.0677(12) | 0.1519(6) | 0.045 |
| C13 | -0.1361(11) | 0.0933(9) | 0.3379(5) | 0.034 | C55 | 0.8193(8) | 0.0520(11) | 0.1582(5) | 0.036 |
| C14 | -0.2235(8) | 0.1404(8) | 0.3614(5) | 0.033 | C56 | 0.7567(8) | 0.1130(9) | 0.1482(5) | 0.033 |
| C15 | -0.2182(9) | 0.2170(9) | 0.4228(5) | 0.033 | C61 | 0.5068(6) | 0.1862(6) | 0.2101(4) | 0.017 |
| C16 | -0.1343(8) | 0.2421(8) | 0.4625(4) | 0.027 | C62 | 0.4424(8) | 0.2543(8) | 0.2208(4) | 0.029 |
| C21 | 0.1809(6) | 0.3682(6) | 0.4809(4) | 0.019 | C63 | 0.3927(10) | 0.2910(10) | 0.2874(5) | 0.037 |
| C22 | 0.2770(6) | 0.4189(6) | 0.5189(4) | 0.025 | C64 | 0.4148(10) | 0.2699(8) | 0.3424(5) | 0.037 |
| C23 | 0.3730(8) | 0.5333(6) | 0.5115(5) | 0.029 | C65 | 0.4876(9) | 0.2086(9) | 0.3316(5) | 0.033 |
| C24 | 0.3728(8) | 0.5969(8) | 0.4655(6) | 0.024 | C66 | 0.5277(6) | 0.1625(8) | 0.2674(4) | 0.025 |
| C25 | 0.2787(10) | 0.5454(9) | 0.4272(6) | 0.039 | C71 | 0.7458(6) | 0.2924(6) | -0.0650(4) | 0.016 |
| C26 | 0.1857(9) | 0.4326(8) | 0.4351(5) | 0.031 | C72 | 0.8413(8) | 0.3171(6) | -0.1198(4) | 0.027 |
| C31 | -0.1016(6) | 0.0998(6) | 0.6890(4) | 0.016 | C73 | 0.8511(10) | 0.3827(8) | -0.1655(4) | 0.028 |
| C32 | -0.1930(8) | 0.0299(6) | 0.7360(4) | 0.024 | C74 | 0.7594(8) | 0.4227(8) | -0.1574(5) | 0.028 |
| C33 | -0.1654(9) | 0.0163(8) | 0.7930(4) | 0.030 | C75 | 0.6665(9) | 0.3993(6) | -0.1050(5) | 0.031 |
| C34 | -0.0483(8) | 0.0724(8) | 0.8053(4) | 0.027 | C76 | 0.6527(8) | 0.3301(6) | -0.0570(4) | 0.023 |
| C35 | 0.0489(6) | 0.1454(6) | 0.7597(4) | 0.022 | C81 | 0.8787(6) | 0.2212(6) | -0.0024(4) | 0.018 |
| C36 | 0.0212(6) | 0.1568(6) | 0.7009(4) | 0.020 | C82 | 0.9182(8) | 0.1320(6) | -0.0150(4) | 0.028 |
| C41 | -0.2768(6) | 0.1189(6) | 0.6294(4) | 0.019 | C83 | 1.0331(8) | 0.1592(8) | -0.0049(5) | 0.028 |
| C42 | -0.3038(8) | 0.1894(8) | 0.6889(4) | 0.029 | C84 | 1.1132(8) | 0.2736(8) | 0.0159(5) | 0.032 |
| C43 | -0.4069(10) | 0.2092(9) | 0.7022(5) | 0.039 | C85 | 1.0780(9) | 0.3678(9) | 0.0257(5) | 0.036 |
| C44 | -0.4863(9) | 0.1559(9) | 0.6580(5) | 0.038 | C86 | 0.9619(6) | 0.3412(6) | 0.0177(4) | 0.018 |
| C45 | -0.4608(9) | 0.0856(9) | 0.5972(5) | 0.035 | O1 | 0.3155(6) | 0.3094(6) | 0.6933(4) | 0.051 |
| C46 | -0.3559(6) | 0.0674(6) | 0.5842(4) | 0.025 | C01 | 0.4261(10) | 0.4202(11) | 0.6882(6) | 0.054 |
| AU2 | 0.3965(1) | -0.0012(1) | 0.0583(1) | 0.016 | O2 | 0.2647(8) | 0.3453(6) | 0.1770(5) | 0.067 |
| CL2 | 0.3389(2) | 0.1749(2) | 0.0535(1) | 0.031 | C02 | 0.1424(11) | 0.2733(11) | 0.2014(9) | 0.073 |

getropft. Es entwickelt sich CO-Gas, und es bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und dann filtriert. Nach Trocknen i. Vak. verbleiben 2.19 g Produkt **2** (Ausb. 93%) vom Schmp. 248–249°C (Zers.). — IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1935 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5$, br. s, 6H, Me; 7.1–8.0, m, 20H, Ph. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.7$, s, Me; 90.4, br. s, CP_2 ; 103.3, br. s, CMe_2 ; 127.0, br. s, C1; 128.9, br. s, C3; 132.2, s, C4; 134.0, br. s, C2; 215.4, s, $=\text{C}=\text{C}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 40.6$, s.

$\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_4$ (1337.8) Gef. C 52.11 H 3.92 Au 29.45
Ber. C 52.11 H 3.96 Au 29.30

μ -[1,1-Bis(diphenylphosphino)-3-methyl-1,2-butadien-P,P']-dichlorodigold(I) (**3**): Zu einer Lösung von 1.36 g Carbonyl(chloro)gold(I) (5.22 mmol) in 50 ml Toluol wird langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 1.14 g **1** (2.61 mmol) in 40 ml Toluol getropft. Es entwickelt sich CO-Gas, und ein farbloser Niederschlag scheidet sich ab. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und dann filtriert, der Niederschlag mit Toluol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.34 g (99%), Zers. ab 255°C. — IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1930 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ t, $^3J(\text{PH}) = 4.8$ Hz, 6H, Me; 7.1–7.9, m, 20H, Ph. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.7$, t, $^4J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, Me; 89.5,

t, $J(\text{PC}) = 48.8$, $\text{CP}_2; 102.8$, t, $^3J(\text{PC}) = 10.3$, $\text{CMe}_2; 127.4$, t (AXX'), $N = 64.4$, C1; 129.2, t (AXX'), $N = 12.7$, C3; 132.6, s, C4; 133.9, t (AXX'), $N = 14.6$, C2; 215.5, s, =C=. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.3$, s.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ (901.3) Ber. C 38.65 H 2.91 Au 43.71
Gef. C 38.58 H 2.96 Au 43.20

Röntgenstrukturanalyse von 2 · 2 MeOH: Kristalldaten: $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$, $M_r = 1401.88$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.492(2)$, $b = 12.801(2)$, $c = 20.502(3)$ Å, $\alpha = 105.22(1)$, $\beta = 74.26(1)$, $\gamma = 117.56(1)^\circ$, $V = 2761.2$ Å³, $D_{\text{ber}} = 1.686$ gcm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 55.4$ cm⁻¹, $T = -35^\circ\text{C}$, Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator.

Von einem in einem Markröhrchen unter Argon montierten Einkristall ($0.25 \cdot 0.4 \cdot 0.4$ mm³, aus Methanol) wurden 8692 Reflexe vermessen. Nach Lp- und empirischer Absorptionskorrektur (ψ -scans, rel. Transmission: 0.65–1.00) sowie Mitteln äquivalenter Daten verblieben 8656 unabhängige Strukturaktoren, von denen 7575

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von 2

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Au1-Au1* | 3.070(1) | Au2-Au2* | 3.002(1) |
| Au1-C11 | 2.645(3) | Au2-C12 | 2.695(3) |
| Au1-P1 | 2.333(3) | Au2-P3 | 2.340(2) |
| Au1*-P2 | 2.306(3) | Au2*-P4 | 2.301(2) |
| C1-P1 | 1.816(7) | C6-P3 | 1.832(7) |
| C1-P2 | 1.835(7) | C6-P4 | 1.834(7) |
| C1-C2 | 1.30(1) | C6-C7 | 1.28(1) |
| C2-C3 | 1.32(1) | C7-C8 | 1.32(1) |
| C3-C4 | 1.53(2) | C8-C9 | 1.52(1) |
| C3-C5 | 1.51(2) | C8-C10 | 1.53(1) |
| P1-Au1-C11 | 100.2(1) | P3-Au2-C12 | 95.1(1) |
| P2*-Au1-C11 | 113.4(1) | P4*-Au2-C12 | 116.1(1) |
| P1-Au1-P2* | 145.2(1) | P3-Au2-P4* | 148.4(1) |
| C1-P1-Au1 | 111.7(3) | C6-P3-Au2 | 106.6(3) |
| C1-P2-Au1* | 112.7(3) | C6-P4-Au2* | 114.6(3) |
| P1-C1-P2 | 115.7(4) | P3-C6-P4 | 113.0(4) |
| P1-C1-C2 | 122.3(5) | P3-C6-C7 | 122.6(6) |
| P2-C1-C2 | 122.0(5) | P4-C6-C7 | 123.8(6) |

mit $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86). Vier Methyl-H-Atome wurden lokalisiert und dienten zur Festlegung der Konformation der Methylgruppen, 48 wurden berechnet. Die Methanol-H-Atome wurden vernachlässigt. Anisotrope Verfeinerung von 631 Parametern in zwei großen Blöcken konvergierte bei $R(R_w) = 0.036$ (0.049), $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (SHELX-76). Die maximale Restelektronendichte betrug $+1.09/-1.13$ e/Å³. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Abstände und Winkel. Weitere Kristallstrukturdaten wurden hinterlegt¹⁶.

CAS-Registry-Nummern

2 · 2 CH₃OH: 113380-10-2 / 3: 113380-11-3 / (CO)AuCl: 50960-82-2

- H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748.
- H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2551.
- H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2322; H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *Organometallics* **4** (1985) 1208.
- H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 566.
- H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1748.
- H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 417.
- H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, G. Reber, A. Schier, G. Müller, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 273.
- P. A. Bates, J. W. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **98** (1985) 125.
- M. K. Cooper, L. E. Mitchell, K. Henrick, M. McPartlin, A. Scott, *Inorg. Chim. Acta* **84** (1984) L 9; M. K. Cooper, K. Henrick, M. McPartlin, J. F. Latten, *ibid.* **65** (1982) L 185.
- C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730; D. S. Eggleston, J. V. McArdle, G. E. Zuber, *ibid.* **1987**, 677; P. G. Jones, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 2775.
- H. Schmidbaur, T. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2015.
- D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **104** (1974) 1099.
- N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 805.
- C. Schade, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1399.
- Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52887, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[13/88]