Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphan)gold(I)

Herbert Schumann*, Frank H. Görlitz und Andreas Dietrich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 20. Februar 1989

Key Words: Cyclopentadienylgold(I) complexes / Pentabenzylcyclopentadienyl metal complexes

Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphan)gold(I) wurde durch Reaktion von Chloro(triphenylphosphan)gold(I) mit Pentabenzylcyclopentadienyllithium erhalten und durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das Molekül zeigt ein linear koordiniertes Gold-Atom, wobei der o-gebundene Cyclopentadienyl-Ring die für Cyclopentadienylgold(I)-Verbindungen typische "slip distortion" aufweist. Von den fünf Benzyl-Gruppen sind drei zum Metallatom hin gerichtet.

Metallorganische Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Cylcopentadienyl-Liganden haben in den letzten Jahren steigendes Interesse gefunden. So gelang es beispielsweise durch die Verwendung von Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden, gut lösliche und ausgezeichnet kristallisierende Verbindungen herzustellen, deren Struktur röntgenographisch geklärt werden konnte. Zu diesen Verbindungen zählen Decabenzylgermanocen^{1,2)}, -stannocen²⁾ und -plumbocen²⁾, Pentabenzylcyclopentadienylthallium³⁻⁵⁾ und -indium⁶), sowie Decabenzylferrocen⁷) und Dicarbonyl(pentabenzylcyclopentadienyl)rhodium(I)8). Die ersten Lanthanoid-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Liganden, (Ph₅C₅)₂LuCl und (Ph₅C₅)LuCl₂(THF)⁹, sind Derivate des Pentaphenylcyclopentadiens. Wir konnten vor kurzem mit Cyclooctatetraenyl(pentabenzylcyclopentadienyl)lutetium auch ein Pentabenzylcyclopentadienyl-Derivat darstellen und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren⁷⁾.

Cyclopentadienylgold(I)-Verbindungen sind schon in größerer Zahl bekannt. In den sich nur in den Substituenten der Triorganophosphan-Gruppen oder am Cyclopentadienyl-Ring unterscheidenden Derivaten $C_5H_5Au^{10}$, $C_5H_5AuPR_3$ mit $R = CH_3^{11}$, $i-C_3H_7^{11}$ oder $C_6H_5^{10}$, $C_5Me_5AuPR_3$ mit $R = i-C_3H_7^{11}$ oder $C_6H_5^{11}$ und $C_5HPh_4AuPPh_3^{12,13}$, sowie in den mehrkernigen Verbindungen $C_5HPh_4(AuPPh_3)_2^{12,14}$ und $[C_5HPh_4(AuPPh_3)_3]^{\oplus}$ $[BF_4]^{\ominus 15}$, wie auch im Fluorenyl(triphenylphosphan)gold(I)^{15} ist der Cyclopentadienyl-Ring an Gold η^1 -gebunden. Sandwich- bzw. Halbsandwichkomplexe des Golds mit η^5 -gebundenem Cyclopentadienyl-Liganden kennt man bis heute nicht. Auf der Suche nach derartigen Komplexen haben wir den ersten Pentabenzylcyclopentadienylgold(I)-Komplex dargestellt und röntgenographisch untersucht.

Synthese und Eigenschaften

Beim Zutropfen einer aus Pentabenzylcyclopentadien und *n*-Butyllithium bei 0°C in Diethylether gewonnenen Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium (1) zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von Triphenylphosphangold(I)-chlorid in Diethylether entsteht Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphan)gold(I) (2) in Form großer, farbloser Parallelepipede.

Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphine)gold(I)

Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphine)gold(I) was prepared by the reaction of chloro(triphenylphosphine)gold(I) with pentabenzylcyclopentadienyllithium and characterized by NMR spectroscopy and X-ray structural analysis. The molecule shows a linearly coordinated gold with a σ -bonded cyclopentadienyl ring with a "slip distortion", typical for cyclopentadienylgold(I) compounds. Three of the five benzyl ligands are directed towards the metal.

$$C_{5}(CH_{2}Ph)_{5}H + n-BuLi \rightarrow (PhCH_{2})_{5}C_{5}Li + C_{4}H_{10}$$

$$1$$

$$C_{5}(CH_{2}Ph)_{5}Li + Ph_{3}PAuCl \rightarrow (PhCH_{2})_{5}C_{5}AuPPh_{3} + LiCl$$

$$2$$

Das an Luft ohne Zersetzung haltbare 2 löst sich gut in Benzol, Chloroform, Diethylether und Tetrahydrofuran. Die Lösungen sind aber lichtempfindlich.

Das ¹H-NMR-Spektrum des in CDCl₃ gelösten 2 zeigt bei Raumtemperatur ein Singulett für die Methylen-Protonen und zwei komplexe Multipletts im Phenyl-Bereich, was zunächst einen sandwichartig an Gold gebundenen Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden mit fünf gleichwertigen Benzyl-Gruppen erwarten ließ. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt neun Signalgruppen mit teilweiser Aufspaltung durch ¹³C-³¹P-Kopplung, die den Cyclopentadienyl-Kohlenstoff-Atomen, den CH₂-, C_{α}-, C_{β}-, C_{γ}- und C_{δ}-Atomen der Benzyl-Gruppen und den C_{α} -, C_{β} - und C_{γ} -Atomen der Triphenylphosphan-Einheiten zugeordnet werden können. Nur für das p-Phenyl-Atom C_{δ} im Triphenylphosphan-Rest ließ sich kein Signal eindeutig ermitteln, was an zu geringer Intensität des entsprechenden Signals, aber auch an Überlagerung der Signale von C_{γ} und C_{δ} wie im freien Triphenylphosphan¹⁶⁾ liegen kann.

Diese "einfachen" Kernresonanzspektren zeigen, daß in Lösung bei Raumtemperatur freie Rotation des η^{5} -gebundenen Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden vorliegt. Diese Äquilibrierung der Benzyl-Gruppen wird bis -78 °C nicht eingefroren.

Röntgenstrukturanalyse

Von 2 wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 aufgeführt. In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten angegeben, Tab. 3 enthält ausgewählte Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel. Abb. 1 und 2 zeigen ORTEP-Projektionen¹⁷⁾ des Moleküls mit der Numerierung der Atome, Abb. 3 zeigt eine PLUTO-Projektion¹⁸⁾ des Moleküls in stereoskopischer Darstellung.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 2^{a)}

Summenformel C₅₈H₅₀AuP; Molmasse 974.98 g/mol; Gitterkonstanten a = 1666.2(3), b = 1072.9(2), c = 2476.3(4)pm, $\beta = 92.52(2)^{\circ}$; Zellvolumen 4422.5 $\cdot 10^{-30}$ m³; Zahl der Formeleinheiten pro Zelle 4; Dichte (berechnet) 1.464 g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient 32.48 cm⁻¹; F(000) 1968; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P_{21}/c ; Kristallgröße 0.32 $\times 0.50 \times 0.54$ mm; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo- K_{α} , $\lambda = 71.069$ pm; Monochromator Graphit-Kristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich 1° $\leq 2\Theta \leq 54^{\circ}$; h,k/-Grenzen $-21 \rightarrow 21$, $-13 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 31$; Abtastmodus $\Theta - 2\Theta$; Abtastgeschwindigkeit variabel, max. 75 s; Abtastwinkel (0.80 + 0.34 tan $\Theta)^{\circ}$; Apertur 2.00 mm; Zahl der unabhängigen Reflexe 10400; Zahl der beobachteten Reflexe 7964, $F_{o} \geq 4\sigma(F_{o})$; max. shift/error (Δ/σ) 0.003; Restelektronendichte max. 0.96, min. $-0.90 e/Å^3$; Anzahl der verfeinerten Parameter 741; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c||/$ $\Sigma |F_o| 0.020; R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2} 0.028;$ $Gewichtung w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.00025 \cdot F_0^2].$

^{a)} Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.



Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 2, Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Gesamtansicht des Moleküls; Numerierung aus Gründen der Übersichtlichkeit auf Au, P, C1 und die Phenyl-Kohlenstoff-Atome des Cyclopentadienyl-Liganden reduziert

Die bei 140 K durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von 2 weist ein nahezu linear koordiniertes Au(I) mit einem C1 - Au - P Winkel von 176.7(1)° auf. Das steht in Übereinstimmung mit gemessenen Winkeln in CH₃AuPPh₃ [179.1(8)°]¹⁹, C₅Ph₄HAuPPh₃ [178.6(3)°]¹³, C₆F₃AuPPh₃ [178(1)°]²⁰, C₅H₅AuP(*i*-C₃H₇)₃ [177.0(2)°]¹¹, C₆H₃(OCH₃)₂-AuPPh₃ [172.7(1)°]²¹, [C₅Ph₄H(AuPPh₃)₃]^{\oplus} [BF₄]^{\oplus} [172.4(3)°]¹⁴, C₁₃H₉AuPPh₃ [172.3(1)°]¹⁵) und C₅(CO₂Me)₅-AuPPh₃ [169.7(1)°]²². Der Pentabenzylcyclopentadienyl-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $[A^2]$ in 2^{a_j}

Atom	x/a	y/b	z/c	Beq
A 17	0 18865(0)	0.08568(1)	0 18928(0)	1 08
	0.10786(4)	0.05240(6)	0.13920(0) 0.11470(3)	1 18
	0.2654(1)	0.1278(2)	0.2578(1)	1 23
C2	0.2278(1)	0.0541(2)	0.3003(1)	1.30
C3	0.2710(1)	-0.0530(2)	0.3088(1)	1.44
C4	0.3386(1)	-0.0533(2)	0.2742(1)	1.28
C5	0.3374(1)	0.0554(2)	0.2447(1)	1.28
C6	0.2747(1)	0.2702(2)	0.2632(1)	1.44
C7	0.3357(1)	0.3133(2)	0.3066(1)	1.29
C8	0.3611(2)	0.2383(2)	0.3496(1)	1.82
C9	0.4131(2)	0.2826(3)	0.3903(1)	2.19
C10	0.4423(2)	0.4031(3)	0.3885(1)	2.10
C11	0.4195(2)	0.4790(2)	0.3447(1)	1.85
C12	0.3666(1)	0.4344(2)	0.3044(1)	1.58
C13	0.1550(2)	0.0967(2)	0.3295(1)	1./1
C14	0.0773(1)	0.0227(2)	0.3206(1)	1.55
C15	0.0160(2)	0.0416(3)	0.3562(1)	2.25
C16	-0.0566(2)	-0.0218(3)	0.3492(1)	2.70
C17	-0.0694(2)	-0.1029(3)	0.3064(1)	2.0/
C10	-0.0095(2)	-0.1218(3)	0.2712(1)	1 88
C20	0.0043(2)	-0.1527(2)	0.3503(1)	1.77
C21	0.3098(2)	-0.1485(2)	0.4005(1)	1.67
C22	0.3491(2)	-0.2553(3)	0.4191(1)	2.12
C23	0.3987(2)	-0.2537(3)	0.4657(1)	2.70
C24	0.4099(2)	-0.1441(3)	0.4944(1)	2.96
C25	0.3722(2)	-0.0369(3)	0.4758(1)	2.45
C26	0.3228(2)	-0.0379(3)	0.4294(1)	1.95
C27	0.3979(2)	-0.1590(2)	0.2701(1)	1.66
C28	0.3729(1)	-0.2603(2)	0.2297(1)	1.57
C29	0.2928(2)	-0.29/1(2)	0.2215(1)	1./3
C30	0.2/21(2)	-0.3948(2)	0.1591(1)	2.32
C32	0 4099(2)	-0.4173(3)	0.1652(1)	2.89
C33	0.4306(2)	-0.3212(3)	0.2002(1)	2.17
C34	0.4010(1)	0,1024(2)	0.2086(1)	1.54
C35	0.3840(1)	0.0951(2)	0.1481(1)	1.45
C36	0.4061(2)	0.1921(3)	0.1148(1)	1.91
C37	0.3962(2)	0.1822(3)	0.0587(1)	2.52
C38	0.3633(2)	0.0757(3)	0.0354(1)	2.52
C39	0.3406(2)	-0.0215(3)	0.0680(1)	2.06
C40	0.3501(1)	-0.0117(2)	0.1240(1)	1.58
C41	0.1071(1)	0.1889(2)	0.0710(1)	1.31
C42	0.1801(1)	0.2506(3)	0.0044(1)	1.81
C43	0.1029(2)	0.3000(3)	0.0297(1)	2.2/
C45	0.11+3(2) 0.0418(2)	0.3321(2)	0.0089(1)	1 99
C46	0.0379(2)	0.2316(2)	0.0436(1)	1.64
C47	0.1394(1)	-0.0746(2)	0.0720(1)	1.25
C48	0.1444(1)	-0.0608(2)	0.0163(1)	1.51
C49	0.1701(1)	-0.1598(2)	-0.0147(1)	1.66
C50	0.1904(2)	-0.2727(2)	0.0094(1)	1.86
C51	0.1849(2)	-0.2860(2)	0.0646(1)	2.03
C52	0.1601(2)	-0.1886(2)	0.0962(1)	1.91
C53	0.0032(1)	0.0192(2)	0.1265(1)	1.46
C54	-0.0353(2)	0.091/(3)	0.1042(1) 0.1726(1)	2.18
C55	-0.1581/2)	-0.0215(3)	0.1/30(1)	2.90
C57	-0.1198(2)	-0.0955(3)	0.1091(1)	2.49
C58	-0.0397(2)	-0.0759(2)	0.0995(1)	1.79

^{a)} $B_{eq} = 8\pi^2/3 \Sigma_i \Sigma_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Ring ist an Gold η^1 -gebunden, wobei der Abstand zwischen Au und C1 mit 212.7(2) pm etwas kleiner ist als die Summe der kovalenten Radien von Gold und einem sp³-hybridisierten Kohlenstoff-Atom (ca. 214 pm)²³⁾. Diese Distanz liegt zwischen den entsprechenden Abständen Au – C1 der schon untersuchten Derivate [205.0(4) bis 219.9(4) pm]^{12–16,19–22)}. Ein enger Kontakt ist auch zwischen Au und C2 [281.8(2) pm] und C5 [279.9(2) pm] festzustellen. Das findet sich auch bei den Komplexen C₅H₅AuP(*i*-C₃H₇)^{3¹²}, C₅Ph₄HAuPPh₃¹³,



Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von 2, Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Ansicht auf die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum; Phenyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden zur Erhaltung der Anschaulichkeit weggelassen; Numerierung der restlichen Kohlenstoff-Atome

 $[C_5Ph_4H(AuPPh_3)_3]^{\oplus}$ $[BF_4]^{\oplus 14}$ und $C_5(CO_2Me)_5AuPPh_3^{22}$. Dies wird als "slip distortion", eine schwache dynamische Wechselwirkung zwischen einer η^1 - und einer "allylischen" η^3 -Koordination von Gold an den Cyclopentadienyl-Ring interpretiert¹³) und signalisiert die Neigung des Golds zur η^5 -Koordination, wie sie die Kernresonanzspektren von **2** in Lösung vermuten lassen. Theoretische Rechnungen stützen diese Ansicht^{24,25}. Innerhalb des Cyclopentadienyl-Ringes findet man aufgrund der dominierenden η^1 -Koordination unterschiedliche C-C-Abstände. So sind die Bindungslängen zwischen C2 und C3 [136.8(3) pm] und C4 und C5 [137.5(3) pm] typisch für ein Dien-System, während C1-C2 und C1-C5 [beide 147.7(3) pm] und C3-C4 [144.5(3) pm] im Bereich von C-C-Einfachbindungen liegen.

Die Au-P-Bindung besitzt in 2 mit 226.5(1) pm einen der kürzesten Abstände, der bisher in derartigen Verbindungen gefunden wurde, was für eine starke Bindungsverstärkung Au(d_{π}) \rightarrow P(d_{π}) spricht. Die Bindungsabstände und -winkel aller übrigen Atome entsprechen den zu erwartenden Werten. Sowohl die Atome des Cyclopentadienyl-Ringes, als auch die der Phenyl-Ringe zeigen keine ungewöhnlichen Abweichungen von ihrer Ringebene. Auch die

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°], sowie Torsionswinkel [°] in 2 mit Standardabweichungen in Klammern

Au - P	226.5(1)	Au - C1	212.7(2
Au - C2	281.8(2)	Au - C5	279.9(2
P - C41	182.1(2)	P - C47	181.6(2
P - C53	181.6(2)	C1 - C2	147.7(3)
C1 - C5	147.7(3)	C1 - C6	154.1(3
C2 - C3	136.8(3)	C2 - C13	151.0(4)
C3 - C4	144.5(3)	C3 - C20	151.8(4)
C4 - C5	137.5(3)	C4 - C27	151.0(3)
C5 - C34	150.4(3)		
P - Au - C1	176.7(1)	C5 - C4 - C3	108.6(2)
C2 - C1 - Au	101.3(1)	C27 - C4 - C3	124.8(2
C5 - C1 - Au	100.3(2)	C27 - C4 - C5	126.6(2
C5 - C1 - C2	104.4(2)	C4 - C5 - C1	108.9(2)
C6 - C1 - Au	109.6(2)	C34 - C5 - C1	123.6(2)
C6 - C1 - C2	120.8(2)	C34 - C5 - C4	127.3(2)
C6 - C1 - C5	117.4(2)	C41 - P - Au	110.3(1)
C3 - C2 - C1	108.8(2)	C47 - P - Au	114.6(1
C13 - C2 - C1	123.6(2)	C47 - P - C41	104.6(1)
C13 - C2 - C3	127.6(2)	Au - P - C53	116.1(1)
C4 - C3 - C2	109.3(2)	C41 - P - C53	105.8(1)
C20 - C3 - C2	125.8(2)	C47 - P - C53	104.6(1)
C20 - C3 - C4	124.8(2)		
 C1 - C2 - C3 - '	C20	177.9(2)	-
C2 - C3 - C4 -	C27	- 176.9(2)	
C3 - C4 - C5 - (C34	172.1(2)	
C4 - C5 - C1 -	C6	140.3(2)	
C5 - C1 - C2 -	C13	175.3(2)	

Methylen-Kohlenstoff-Atome C6, C13, C20, C27 und C34 stehen nicht bemerkenswert über oder unter der Ebene des Cyclopentadienyl-Ringes. Die größte Abweichung davon findet man für C34 mit 1.86(3) pm. Zwei der fünf Benzyl-Gruppen sind im festen Zustand zum Gold-Atom hin orientiert, was die Luftstabilität von 2 über deren abschirmende Wirkung verstehen läßt. Dieser Schutzschirmeffekt wird auch zur Erklärung der Stabilität anderer Pentabenzylcyclopentadienyl-Komplexe herangezogen^{1,2,4-6}.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Austauschprogramms TU Berlin – University of Oklahoma unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem, O₂-freiem N₂ mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit NaK getrocknet und unter N₂ abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. - ¹H-NMR:



Abb. 3. PLUTO-Zeichnung von 2 in stereoskopischer Darstellung

Bruker WP 80 SY (80 MHz, gegen TMS). ¹³C-NMR: Bruker WH 270 (67.888 MHz, gegen TMS). – CH-Analysen: Perkin-Elmer 240-C-CHN Elemental Analyzer.

Pentabenzylcyclopentadienyl(triphenylphosphan)gold(I) (2): 1.00 g (2.00 mmol) Chloro(triphenylphosphan)gold(I) (Aldrich-Chemie) werden unter strengstem Luftausschluß in 20 ml Diethylether suspendiert und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Suspension tropft man innerhalb von 45 min eine Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium, dargestellt aus 1.05 g (2.03 mmol) Pentabenzylcyclopentadien²⁶⁾ und 2.00 mmol einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan²⁾. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei leicht gelblich. Nach beendeter Zugabe läßt man aufwärmen. Nach Absetzen des Niederschlages wird die überstehende gelbe Lösung abdekantiert und der Rückstand mit etwas Diethylether gewaschen. Die vereinigten Ether-Phasen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein öliger Rückstand, der durch Hinzufügen von 40 ml Hexan nach Verrühren einen farblosen Feststoff ergibt. Dieser wird in 25 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml Hexan überschichtet. Nach wenigen Stunden bilden sich bis zu 3 mm lange Kristalle, Ausb. 0.30 g (15%). Ein Teil des Produktes zerfällt bei der Aufarbeitung durch unvermeidlichen Lichteinfall. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.94$ (s, 10 H, CH₂), 6.92 - 7.57 (m, 40 H, C₆H₅). - ¹³C-NMR (C_6D_6) : $\delta = 33.661$ (s, CH₂), 123.553 [d, C₅, J(PC) = 8.49 Hz], 124.83 (s, p-Ph-C), 127.603 (s, o/m-Ph-C), 127.692 (s, m/o-Ph-C), 128.7 [d, überdeckt von Peak bei $\delta = 127.692$, m-Ph-P, J(PC) =8 Hz], 130.924 [d, o-Ph-P/*i*-Ph-P, J(PC) = 11.21 Hz], 134.073 [d, i-Ph-P/o-Ph-P, J(PC) = 13.72 Hz, 144.347 [d, i-Ph-C, J(PC) =1.56 Hz].

> C₅₈H₅₀AuP (974.98) Ber. C 71.45 H 5.17 Gef. C 72.20 H 5.09

Röntgenstrukturanalyse*): Die Gitterparameter von 2 wurden durch Kleinste-Quadrate-Anpassung der 2@-Werte von 48 Reflexen im Bereich $49^{\circ} \leq 2\Theta \leq 53^{\circ}$ erhalten. Drei Monitorreflexe wurden alle 1.5 h gemessen; die maximale Fluktuation dieser Reflexe betrug 6.9%. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde vorgenommen. Drei weitere Reflexe kontrollierten die Orientierung des Kristalls nach jeweils 100 gemessenen Daten. Eine neue Orientierungsmatrix wurde automatisch durch Zentrierung von 25 Reflexen ermittelt, falls die Winkelabweichung eines der Orientierungsreflexe größer als 0.08° war. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations-, sowie einer empirischen Absorptions- (Ψ -Scan-Methode, max. und min. Transmission 84% und 100%) -Korrektur unterzogen. Eine anomale Dispersionskorrektur wurde berücksichtigt. Die Position des Au-Atoms wurde aus einer Patterson-Synthese ermittelt. Die berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle C-Atome. Wasserstoff-Positionen, lokalisiert nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome, wurden isotrop verfeinert. Die Verfeinerung erfolgte durch "KleinsteQuadrate"-Berechnung im Block-Modus. Die Atomformfaktoren für neutrales Au, P und C wurden Lit.²⁷⁾, für H Lit.²⁸⁾ entnommen. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe von SHELX 76²⁹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 103149-51-5 / 2: 120085-93-0 / Ph3PAuCl: 14243-64-2

- ¹⁾ H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, Angew. Chem. **97** (1985) 765; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 773.
- ⁽¹⁾ K. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, Chem. Ber. 119 (1986) 2656.
- Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, Chem. Ber. 119 (1986) 2656. ³⁾ H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, J. Organomet. Chem. 330 (1987) 347.
- ⁴⁾ H. Schumann, C. Janiak, J. Pickard, U. Börner, Angew. Chem. **99** (1987) 788; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 789.
- ⁵⁾ H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. **354** (1988) 7.
- ⁶⁾ H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, J. Organomet. Chem. 363 (1989) 243.
- ⁷⁾ H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, J. Organomet. Chem. **365** (1989) 137.
- ⁸⁾ J. W. Chambers, A. J. Boskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, Organometallics 5 (1986) 1635.
- ⁹⁾ R. Zhang, M. Tsutsui, Youji Huaxue 6 (1982) 435; Chem. Abstr. 98 (1983) 198374.
- ¹⁰⁾ R. Hüttel, U. Raffay, H. Reinheimer, Angew. Chem. **79** (1967) 859; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **6** (1967) 862.
- 859; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6 (1967) 862.
 ¹¹⁾ H. Werner, H. Otto, Tri Ngo-Khac, Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 262 (1984) 123.
- ¹²⁾ E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, T. V. Baukova, J. Organomet. Chem. 217 (1981) 403.
- ¹³⁾ T. V. Baukova, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 220 (1981) 125.
- T. V. Baukova, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 221 (1981) 375.
 Yu. T. Struchkov, Yu. L. Slovokhotov, D. N. Kravtsov, T. V.
- ¹⁵⁾ Yu. T. Struchkov, Yu. L. Slovokhotov, D. N. Kravtsov, T. V. Baukova, E. G. Perevalova, K. J. Grandberg, J. Organomet. Chem. 338, (1988) 269.
- ¹⁶ T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, Acta Chem. Scand. 26 (1972) 2548.
 ¹⁷⁾ C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge Na-
- tinal Laboratory, Tennessee, USA 1976.
 ¹⁸⁾ W. D. S. Motherwell, W. Clegg, *PLUTO*, *Program for plotting molecular and crystal structures*, Univ. of Cambridge, England 1978.
- ¹⁹⁾ P. D. Gavens, J. J. Guy, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B, 33 (1977) 137.
- ²⁰⁾ R. W. Baker, P. J. Pauling, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2264.
- ²¹⁾ P. E. Riley, R. E. Davis, J. Organomet. Chem. 192 (1980) 283.
- ²²⁾ M. I. Bruce, J. K. Walton, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 809.
 ²³⁾ A. Bordi, J. Phys. Chem. 69 (1064) 441
- ²³⁾ A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441.
- ²⁴⁾ T. A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse, D. Ottavio, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3812.
- ²⁵⁾ D. G. Evans, D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. 232 (1982) 171.
- ²⁶⁾ S. S. Hirsch, W. J. Bailey, J. Org. Chem. 43 (1978) 4090.
- ²⁷⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, S. 99, 149, Kynoch Press, Birmingham 1974 (present distributer Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- ²⁸⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3175.
- ²⁹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976.

[53/89]

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Registriernummer CSD-53904, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.