

## 87. Chromophore in binuklearen ringförmigen Gold(I)-Komplexen

von Werner Ludwig und Walter Meyer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(16.II.82)

### Summary

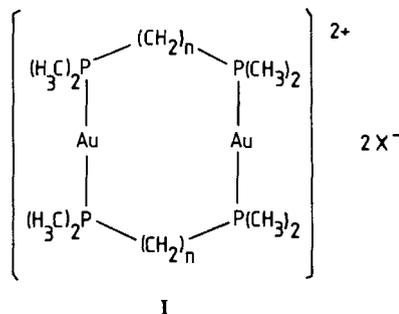
Annular compounds containing two PAuP-entities are prepared by reaction of (trialkylphosphine)gold(I) halogenides with diphosphines. With bis(dimethylphosphino)methane (DMPM), 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane (DMPE) and 1,3-bis(dimethylphosphino)propane (DMPP) we obtained the following 8-, 10- and 12-membered annular binuclear complexes:  $[\text{Au}(\text{DMPM})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Au}(\text{DMPM})_2(\text{SbF}_6)_2]$ ,  $[\text{Au}(\text{DMPE})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Au}(\text{DMPE})_2(\text{SbF}_6)_2]$ ,  $[\text{Au}(\text{DMPP})_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{Au}(\text{DMPP})_2(\text{SbF}_6)_2]$  as identified by conductivity measurements,  $^1\text{H}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR. spectra and extinction curves. Their absorption spectra differ from those of the isolated linear PAuP-complexes mainly by a very strong band at low energy which is absent in the latter. There is a strong interaction between the PAuP-entities only in certain excited electronic states and an understanding of all transitions is only possible, if both chromophores PAuP and  $(\text{PAuP})_2$  are taken as a basis of interpretation. Bands of the same spectrum belong apparently to two different electronic systems.

The absorption spectra of isolated linear and annular ylide-complexes containing one and two CAuC-entities, respectively, show quite the same behaviour.

Die Elektronenspektren isolierter kationischer Gold(I)-Komplexe  $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]^+$  haben Absorptionsbanden, die auf lineare PAuP-Chromophore zurückzuführen sind. Je nach Substituent R, Anion, Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur zeigen diese Spektren Veränderungen, die auf ein Gleichgewicht zwischen diesen Komplex-Kationen  $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]^+$  und ihren Ionenassoziaten  $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]\text{X}$  schliessen lassen [1].

Um auch die Wechselwirkung der Komplexeinheiten PAuP elektronenspektroskopisch zu untersuchen, stellten wir einige ringförmige Gold(I)-Verbindungen unterschiedlicher Ringgrösse mit aliphatischen Phosphinen her. Die erste Verbindung von diesem Typ – das dimere [Bis(diphenylphosphino)methan]gold(I)-chlorid – wurde schon früher von H. Schmidbauer *et al.* [2] hergestellt. Diese Autoren bestimmten auch die ringförmige Struktur und fanden einen Au, Au-Abstand von 296,2 pm und einen Au, Cl-Abstand von 277,1 pm [2]. Zur Beurteilung der Störung des Gegen-Ions auf die Chromophore in den Ringkomplexen untersuchten wir die Verbindungen mit Chlorid- und Hexafluoroantimonat-Anion.

**1. Herstellung und Charakterisierung der Komplexe.** – Nach Umsetzung von  $\text{ClAuP}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  oder  $\text{ClAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in Benzol mit einer äquimolaren Menge von Bis(dimethylphosphino)methan, 1,2-Bis(dimethylphosphino)äthan oder 1,3-Bis(dimethylphosphino)propan lassen sich die farblosen, luftstabilen (1:1)-Komplexe **Ia-c** isolieren.



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
n	1	2	3	1	2	3
X <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

Aus den Chloriden **Ia-c** entstehen in Methanol mit Silberhexafluoroantimonat die Verbindungen **Id-f**.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Ringkomplexe **Ia-f** in Wasser zeigt, dass in dem für die Aufnahme optischer Lösungsspektren benötigten Konzentrationsbereich von  $1,90 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  bis  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  das Gesetz von *Onsager* gilt und vollkommen dissoziierte ternäre Elektrolyte vorliegen. Die Messresultate für die Chloride sind in *Figur 1* zusammengestellt. In den organischen Lösungsmitteln Methylchlorid und Dioxan zeigen alle Verbindungen **Ia-f** dagegen eine elektrische Leitfähigkeit, die vom idealen Verhalten starker Elektrolyte deutlich abweicht. Diese Beobachtung, zusammen mit der in diesen Lösungsmitteln festgestellten Ungültigkeit des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes, lässt den Schluss zu, dass hier ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen den kationischen Ringkomplexen und ihren Ionenassoziaten vorliegt.

Die 200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren in CD<sub>3</sub>OD weisen folgende Charakteristika auf: Die Verbindung **Ia** zeigt für die Signale der Methylprotonen ein virtuelles Triplett bei 1,86 ppm mit einer scheinbaren Kopplung von 2,0 Hz. Die Signale der Methylenprotonen sind als virtuelles Quintuplett bei 3,31 ppm mit einer scheinbaren Kopplung von 1,8 Hz zu sehen. Die Verbindung **Ib** weist die Signale der Methylprotonen als virtuelles Triplett bei 1,75 ppm mit einer scheinbaren Kopplung von 2,6 Hz auf. Die Signale der Methylenprotonen bilden einen symmetrischen Signalhaufen zwischen 2,33 und 2,69 ppm. Bei der Verbindung **Ic** erscheinen die Signale der Methylprotonen wiederum als virtuelles Triplett bei 1,65 ppm mit einer scheinbaren Kopplung von 3,8 Hz und die Methylenprotonen als asymmetrischer Signalhaufen zwischen 1,95 und 2,21 ppm.

Die <sup>31</sup>P-NMR.-Spektren der Verbindungen **Ia-c** in D<sub>2</sub>O zeigen bei <sup>1</sup>H-Entkopplung jeweils nur ein Signal, das bei der Verbindung mit der Methylenbrücke (**Ia**) bei

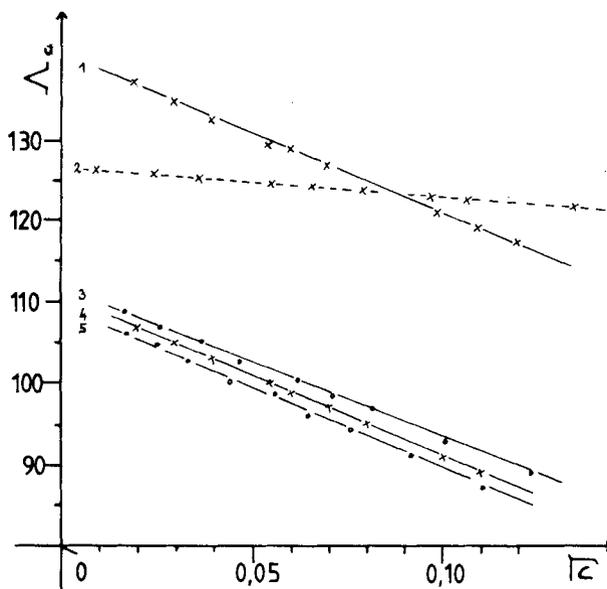


Fig. 1. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c$  vs.  $\sqrt{c}$  für die folgenden Salze in Wasser bei 25°: 1:  $\text{BaCl}_2$ , 2:  $\text{NaCl}$ , 3: Komplex **Ia**, 4: Komplex **Ib** und 5: Komplex **Ic**

15,20 ppm, bei derjenigen mit der Äthylenbrücke (**Ib**) bei 13,30 ppm und beim Komplex mit der Trimethylenbrücke (**Ic**) bei 12,75 ppm liegt. Das Auftreten eines einzigen Signals weist auf die chemische Äquivalenz aller P-Atome in den Ringen hin und unterstützt die vorgeschlagene Struktur.

Die IR.-Spektren von den Festkörpern der Verbindungen **Ia–c** zeigen im Bereich von 250 bis 350  $\text{cm}^{-1}$  keine (Au-Cl)-Schwingung, was mit dem Befund von *H. Schmidbaur et al.* [2] bei dem der Verbindung **Ia** analogen [Bis(diphenylphosphino)methan]gold(I)chlorid übereinstimmt. Die Verbindungen **Ia** und **Ib** haben bei 3200, 1650 und 880  $\text{cm}^{-1}$  Absorptionen, die wie in den IR.-Spektren anderer Hydrate von Übergangsmetallkomplexen [3] charakteristisch für Wassermolekeln im Kristallgitter sind. Nach dem Ausheizen der Proben im Vakuum verschwinden diese Absorptionen fast vollständig. Das Kristallwasser wurde bei allen Verbindungen thermogravimetrisch nachgewiesen. Bei den 8- und 10gliedrigen Ringverbindungen mit Chlorid als Gegen-Ion, *i.e.* **Ia** und **Ib**, wurden 1 bzw. 2 Wassermolekeln pro Formeleinheit in einer definierten Stufe bei 88 bzw. 130° abgespalten. Eine echte Koordination des Wassers an die Au-Atome ist wenig wahrscheinlich und bei Au(I) unseres Wissens nie beobachtet worden.

Die Komplexe **Ia–f** lösen sich in Wasser, Methanol, Äthanol, Methylchlorid, Tetrahydrofuran und Dioxan glücklicherweise ohne Disproportionierung zu Au(0) und Au(III)-Komplexen, wie das bei weniger stabilen Au(I)-Verbindungen beobachtet werden kann. Lösungen aller Ringkomplexe in Wasser zeigen auch beim Variieren der Konzentration um mehr als 2 Zehnerpotenzen immer die gleichen Absorptionsspektren. Die Verbindungen mit den Methylen- und Äthylen-Brücken

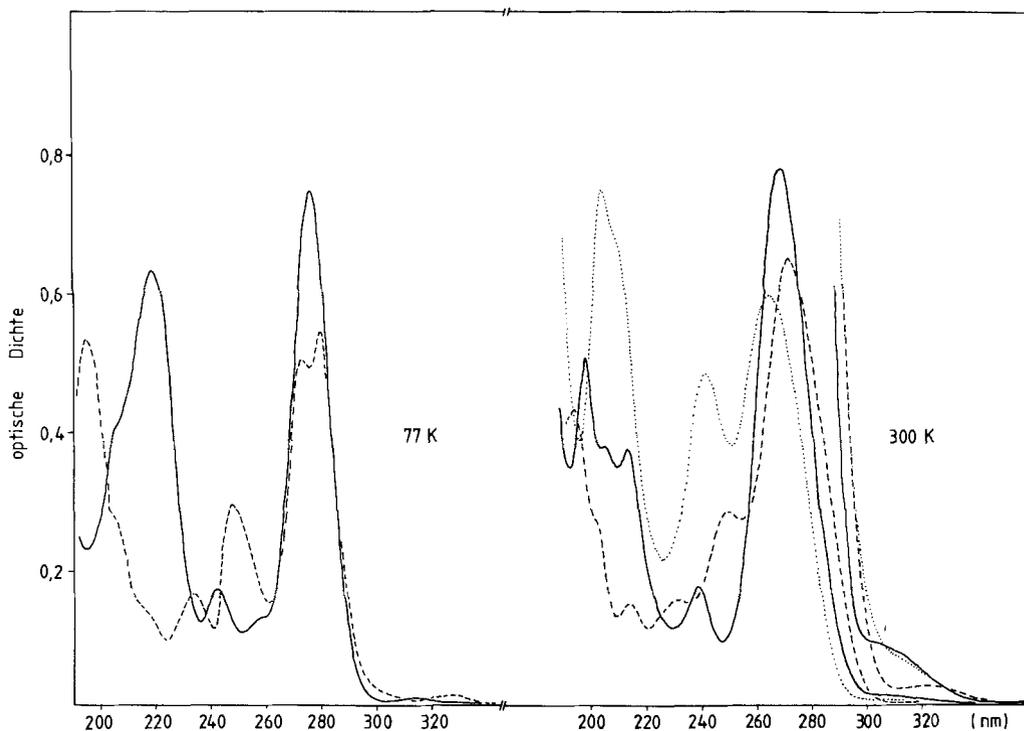


Fig. 2. Extinktionskurven (Komplex Ia, (—)  $3,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  und  $3,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 K,  $2,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei 77 K; Komplex Ib, (---)  $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  und  $3,17 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 K,  $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei 77 K; Komplex Ic, ( $\cdots$ )  $5,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  und  $5,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 K; Schichtdicke 1 mm)

( $n=1$  und 2) haben in Äthanol unabhängig vom Anion zwischen Raumtemperatur und 77 K ebenfalls die gleichen Absorptionsspektren wie im Wasser (Fig. 2 und Tabelle). Lediglich die Auflösung erhöht sich bei tiefer Temperatur. Im Gegensatz zu den Ringen mit Methylen- und Äthylen-Brücken hat der 12gliedrige Ring mit Trimethylen-Brücken ( $n=3$ ) in Äthanol ein Absorptionsspektrum, das ganz demjenigen des isolierten  $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]^+$ -Komplexes entspricht [1] [4] (vgl. die beiden Spektren in Fig. 3).

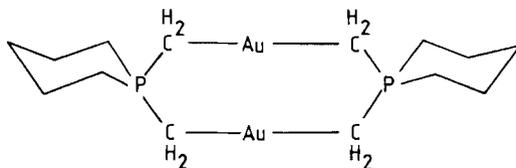
Eine spektroskopisch feststellbare Wechselwirkung zwischen den beiden PAuP-Einheiten im Ring wird in wässriger Lösung bei allen Verbindungen beobachtet. In äthanolischer Lösung ist sie nur in den Verbindungen mit dem grössten Ring aufgehoben. Charakteristisch für diese Wechselwirkung, welche jedenfalls in gewissen angeregten Elektronenzuständen deutlich sein muss, ist das Auftreten von zwei Assoziatbanden. Die erste Assoziatbande liegt bei einer um *ca.*  $9000 \text{ cm}^{-1}$  niedrigeren Energie als die erste Bande des isolierten  $[\text{R}_3\text{PAuPR}_3]^+$ . Die zweite Assoziatbande ist viel intensiver als jede beobachtbare Bande im Spektrum des einfachen linearen Komplexes.

Tabelle. *Spektrophotometrische Daten*<sup>a)</sup>

Verbindung	$\lambda$	$\sigma$	$\epsilon$	$\delta$	$f \cdot 10^3$
<b>Ia und Id</b> in H <sub>2</sub> O	316	31 700	310	S	-
	269	37 200	24 700	1,45	340
	239	41 800	5 500	1,15	60
	213	47 000	11 500	1,65	180
	205	48 800	11 600	S	-
	198	50 500	15 200	-	-
<b>Ib und Ie</b> in H <sub>2</sub> O	322	31 100	280	1,34	3,6
	271	36 900	22 000	1,65	350
	249	40 200	9 400	-	-
	230	43 500			
	213	47 000			
<b>Ic und If</b> in H <sub>2</sub> O	310	32 300	150	S	-
	265	37 700	10 820	2,03	212
	242	41 300	8 800	(+)2,18	170
	212	47 200	12 000	S	-
	205	48 800	13 600	(+)1,71	200
	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PAuP(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl in H <sub>2</sub> O	251	39 800	1 260	0,51
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> AuCH <sub>2</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 77 K	240	41 800	1 470	(+)1,08	14
	207	48 300	14 530	1,35	230
	198	50 400	16 300	-	-
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> P(CH <sub>2</sub> AuCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> in Cyclohexan	290	34 480	600	S	-
	254	39 370	25 500	1,20	290
	237	42 200	9 200	S	-
	212	47 170	14 200	S	-
	207	48 300	19 400	-	-

<sup>a)</sup>  $\lambda$  = Wellenlänge in nm,  $\sigma$  = Bandenlage in cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient,  $\delta$  = halbe Halbwertbreite in 1000 cm<sup>-1</sup> in Richtung kleinerer Wellenzahlen, bei (+) in Richtung grösserer Wellenzahlen gemäss [5],  $f$  = Oszillatorstärke; Volumenkontraktion gemäss [6] berücksichtigt, S = Schulter.

Zur weiteren Untersuchung von vergleichbaren Verbindungen mit CAuC-Einheiten wurden noch der monomere Au(I)-Ylidkomplex [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>AuCH<sub>2</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cl [7] und der 8gliedrige Ringkomplex [(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>P(CH<sub>2</sub>AuCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] (II) [8] hergestellt:



II

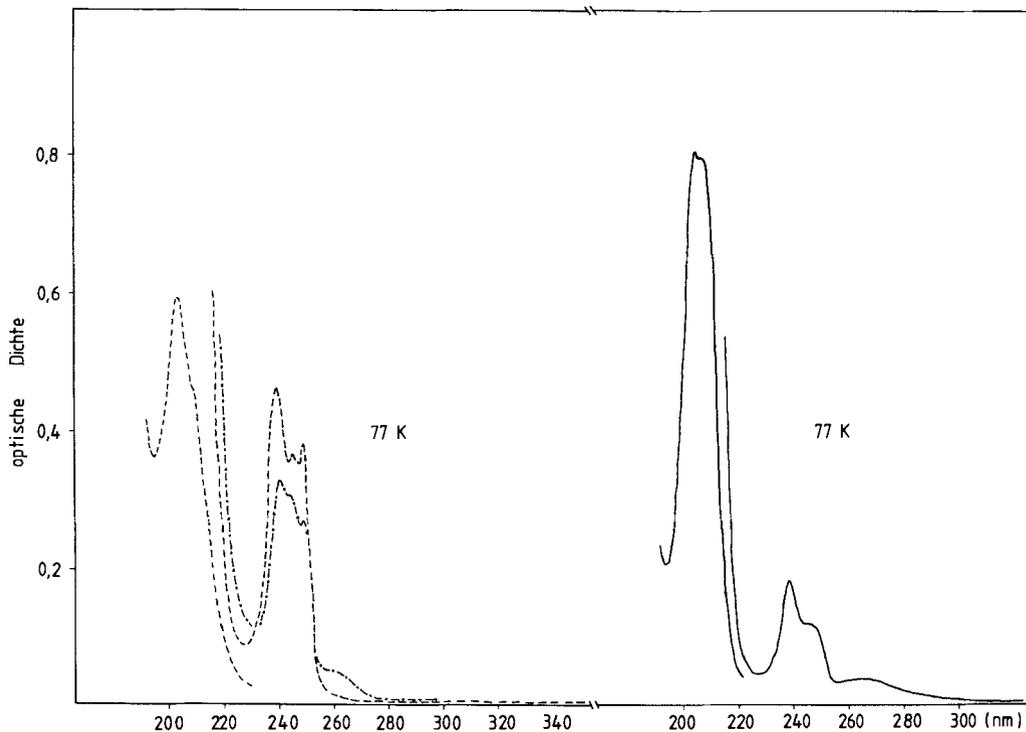


Fig. 3. Extinktionskurven (Komplex If, (—)  $2,91 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  und  $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei 77 K;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ , (---)  $1,47 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{SbF}_6$ , (-·-·-)  $1,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  und  $3,90 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei 77 K; Schichtdicke 1 mm)

Der ungeladene Ylid-Ringkomplex hat ein Spektrum, das gegenüber demjenigen des einfachen linearen  $\text{CAuC}$ -Komplexes ebenfalls eine neue intensive Bande mit einem schwachen Vorläufer aufweist (Fig. 4). Diese neuen Banden bei tiefer Energie entsprechen offensichtlich den Assoziatbanden der ringförmigen Phosphinkomplexe.

**2. Diskussion der Absorptionsspektren.** – Die in den Ringen paarweise assoziierten Einheiten  $\text{PAuP}$  bzw.  $\text{CAuC}$  haben gemäss Kristallstrukturanalyse der Verbindungen  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_2$  [2] und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{AuCH}_2)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  [9] einen Au, Au-Abstand von ca. 300 pm. Im elektronischen Grundzustand können danach zwischen den Assoziationspartnern lediglich *Van der Waals*-Kräfte wirksam sein. Wenigstens im kleinsten Ring werden die linearen Einheiten  $\text{PAuP}$  bzw.  $\text{CAuC}$  auch in Lösung ähnlich parallel nebeneinander liegen wie in den Festkörpern (Fig. 5). Es kann dann kaum ein Zweifel bestehen, dass die störungsempfindlichsten Übergänge  $\delta(\text{Au})$ -Anregungen sind. Insbesondere sollten die Anregungen eines d-Elektrons, dessen Funktion in bezug auf die Au, Au-Achse ( $y$  in Fig. 5) vorwiegend  $\sigma$ -Charakter hat, im Assoziat relativ zum isolierten linearen Chromophor rot-verschoben sein, wenn das entstehende d-Elektronenloch durch

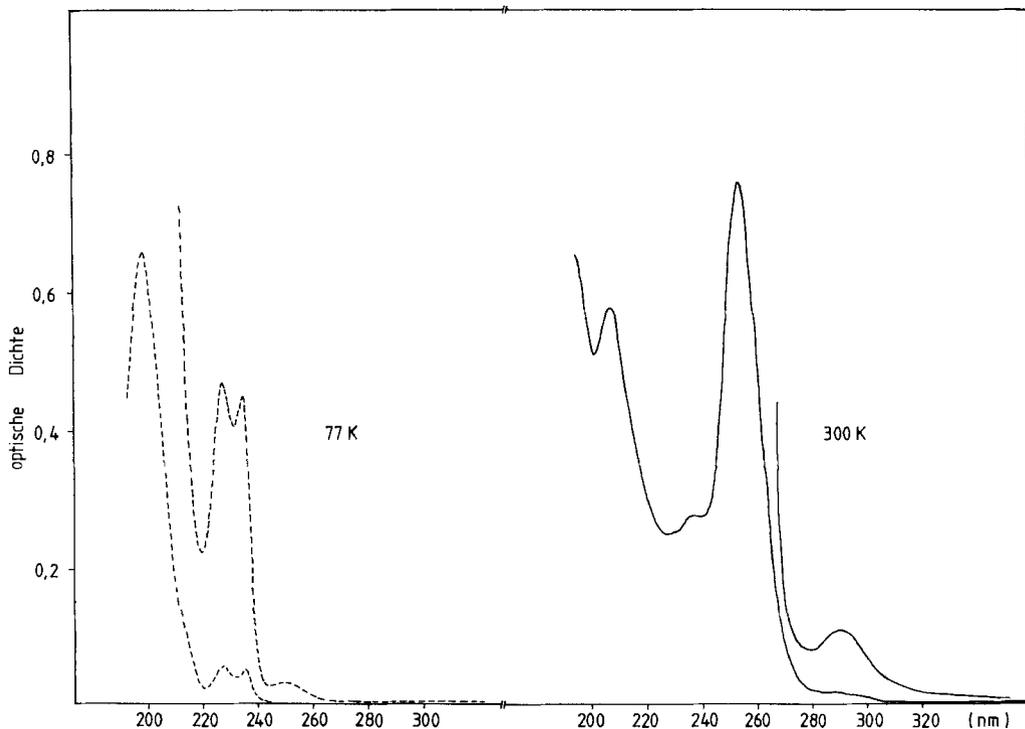
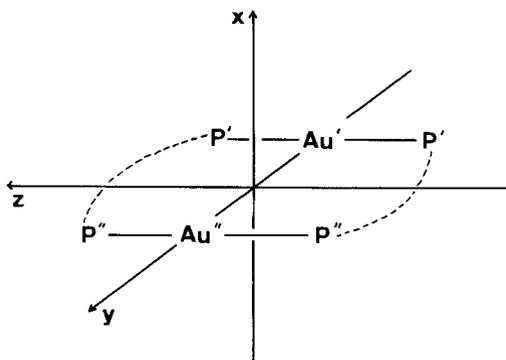


Fig. 4. Extinktionskurven  $((\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_2\text{AuCH}_2)\text{P}(\text{CH}_2)_5$ , (—)  $1,50 \cdot 10^{-3}\text{M}$  und  $2,94 \cdot 10^{-4}\text{M}$  in Cyclohexan bei 300 K;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{AuCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ , (---)  $2,37 \cdot 10^{-3}\text{M}$  und  $3,95 \cdot 10^{-4}\text{M}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei 77 K; Schichtdicke 1 mm)

den Assoziationspartner stabilisiert wird. Im Grundzustand sind die beiden Assoziationspartner sicherlich als eigenständige elektronische Einheiten PAuP bzw. CAuC zu betrachten, und dasselbe gilt für den Chromophor, der für einen Teil der beobachtbaren Übergänge zu wählen ist. Wir glauben jedoch, dass der Chromophor PAuP bzw. CAuC nicht den Übergängen der Assoziatbanden zugrunde liegt. Die einfachen linearen Chromophore haben nur Akzeptororbitale, die vergleichsweise grosse Radien haben. Das niedrigste unbesetzte  $\sigma_g$ -Orbital sollte schon gewisse chromophor-umhüllende Eigenschaften haben – wir wollen es hier  $R_I$  nennen –, und es ist möglich, dass diese Orbitale sich im Assoziat merklich überlappen. Wird nun ein  $d(\text{Au})$ -Elektron aus derjenigen Komponente von  $\delta$  nach  $\sigma_g(R_I)$  angeregt, die in bezug auf die Au, Au-Achse  $\sigma$ -Charakter hat, dann sollte eine gleichzeitige Delokalisierungsmöglichkeit für angeregtes Elektron und entstandenes Loch über die Einheit  $(\text{PAuP})_2$  bzw.  $(\text{CAuC})_2$  vorliegen. Dies ist sowohl bei nicht-relativistischer wie relativistischer Betrachtung möglich, da die Spinorbfunktion der einfachen linearen Einheit mit  $\omega = 5/2$  vorwiegend  $\delta$ -Charakter hat, in bezug auf die Au, Au-Achse aber  $\sigma$ -Charakter aufweisen kann. Für die übrigen  $d$ -Elektronenlöcher wird wegen abnehmender Störung eine solche Delokalisierungs-

Fig. 5.  $D_{2h}$ -Modell der Ringkomplexe

möglichkeit schrittweise unwahrscheinlicher. Da beim kleinsten Ringkomplex, der dem  $D_{2h}$ -Modell von *Figur 5* am nächsten kommt, nur zwei Assoziatbanden auftreten, liegt vielleicht nur ein delokalisiertes Loch vor. Die übrigen d-Anregungen müssten dann dem einfachen Chromophor zugeschrieben werden, denn Ladungstransferübergänge haben sicherlich deutlich höhere Energien als die Assoziatbanden.

Die hier vorgeschlagene Interpretation der Assoziatbanden ist der Annahme eines neutralen Excitons ähnlich oder lässt sich auch im LCAO-Modell einfach darlegen.

Die Wechselwirkung der vollbesetzten Orbitale  $\sigma_g(\text{Au}') \pm \sigma_g(\text{Au}'')$  bei Klassifizierung bezüglich  $y$  gemäss *Figur 5* ist im Grundzustand schwach. Wird jedoch eines der vier Elektronen angeregt, dann entsteht ein Loch in der Kombination ungerader Parität  $\sigma_g(\text{Au}') - \sigma_g(\text{Au}'')$ , die nun deutlicher über der Kombination gerader Parität  $\sigma_g(\text{Au}') + \sigma_g(\text{Au}'')$  liegt. Als Akzeptororbital kann man  $(R_1' + R_1'')$  annehmen, da im Spektrum des Ringkomplexes keine intensive Bande fehlt, die im Spektrum der einfachen isolierten PAuP- bzw. CAuC-Einheiten vorhanden ist. Offenbar wird ein schwacher paritätsverbotener Übergang  $\delta \rightarrow R_1$ , der kaum auszumachen ist, im Ringkomplex durch den durchaus erlaubten  $[\sigma_g(\text{Au}') - \sigma_g(\text{Au}'')] \rightarrow [R_1' + R_1'']$  ersetzt. Ein solcher ( $\sigma_u \rightarrow \sigma_g$ )-Übergang im Doppelchromophor hat nicht allzu viel mit dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter des einfachen d(Au)-Systems zu tun. Die verhältnismässig sehr kleine Intensität der 1. Assoziatbande spricht für ein recht streng gültiges Multiplizitätsverbot. Ihre Energie ist um etwa  $5500 \text{ cm}^{-1}$  tiefer als die der sehr intensiven 2. Assoziatbande. Das würde einem Austauschintegral des optischen Elektrons von  $2750 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen.

Die planaren Komplexe  $\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{CNR})_2$  und  $\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CNR})_2$  assoziieren sich beim Abkühlen ihrer Lösungen freiwillig gemäss  $A + A \rightleftharpoons A_2$ . Die intensive Assoziatbande hat im Falle des Pt-Komplexes ebenfalls einen sehr schwachen Vorläufer in ähnlichem Abstand. Wir werden an dieser Stelle in Kürze über diese Assoziatbanden berichten, deren Spektren mit denjenigen der lange bekannten und viel untersuchten Festkörper mit geldrollenartig gestapeltem  $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$  eng korrelieren. Die Wahl eines einzigen festen Satzes von Chromophoren in einem chemischen System

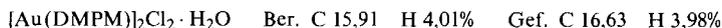
scheint im allgemeinen nicht zu genügen, um alle elektronischen Übergänge zu erfassen. Farbstoffmolekeln sind Beispiele dafür.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* finanziell unterstützt. Wir danken Herrn R. Kyburz für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektren und Herrn R. Schneider für die thermogravimetrischen Messungen.

### Experimenteller Teil

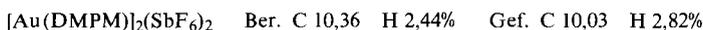
**Allgemeines.** – Die Absorptionsspektren wurden vom nahen IR. bis ins UV. mit dem Spektrophotometer *Beckman DK 2A* und im fernen IR. mit dem *Fourier*-Spektrometer *Beckman FS 720* vermessen. Die UV.-Messungen erfolgten unter  $\text{N}_2$  mit der Tieftemperaturzelle *LC-1-100* der Firma *Air Products*. Es wurden allgemein spektroskopisch-reine Lösungsmittel verwendet und insbesondere die glasbildenden Mischungen Äthanol/ $\text{H}_2\text{O}$  95:5, Äthanol/Methanol 5:1 und 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 benutzt. Zur Ermittlung der NMR.-Spektren diente das 200-Hz-Spektrometer *Varian XL 200*. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit der Messbrücke *Philips PR 9500*, einer Durchflusszelle und gereinigtem,  $\text{N}_2$ -gesättigtem Lösungsmittel. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden bei einer Aufheizrate von  $5^\circ/\text{Min.}$  zwischen Raumtemperatur und  $200^\circ$  mit der Thermowaage *Perkin-Elmer TGS-2* ausgeführt.

**Herstellung der Komplexe.** – 1. *Dimeres [Bis(dimethylphosphino)methan]gold(I)-chlorid (Ia)*. Zu einer Lösung von 460 mg (1,17 mmol)  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PAuCl}$  in 50 ml Benzol wurden unter  $\text{N}_2$  175 mg (1,30 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan (DMPM) in 10 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben. Sofort entstand eine hellgelbe Fällung, die nach 2stdg. Rühren abfiltriert und kurz mit Benzol und Äther gewaschen wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Äther wurden weisse Kristalle erhalten. Ausbeute 225 mg (52%).

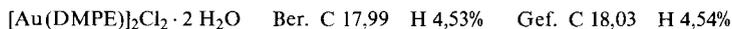


*H<sub>2</sub>O-Gehalt:* Ber. 2,39%, Gef. 2,37% mit DTG-Pik (differential-thermogravimetrischem Pik) bei  $88^\circ$ .

2. *Dimeres [Bis(dimethylphosphino)methan]gold(I)hexafluoroantimonat (Id)*. Zu einer Lösung von 220 mg (0,26 mmol) der Verbindung **Ia** in 20 ml Methanol wurden 195 mg (0,57 mmol) Silberhexafluoroantimonat in 10 ml Methanol zugegeben. Das ausgefallene  $\text{AgCl}$  wurde abfiltriert, die Lösung stehengelassen und überschüssiges  $\text{AgSbF}_6$  mit Aktivkohle entfernt. Aus Methanol/Aceton wurden durch Umkristallisation farblose Kristalle erhalten. Ausbeute: 100 mg (64%).

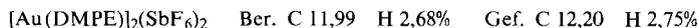


3. *Dimeres 1,2-[Bis(dimethylphosphino)äthan]gold(I)chlorid (Ib)*. Zu einer Lösung von 570 mg (1,15 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$  in 40 ml Benzol wurden 190 mg (1,27 mmol) 1,2-Bis(dimethylphosphino)-äthan (DMPE) in 10 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben. Das Produkt konnte nach 2stdg. Rühren abgefrittet werden und wurde dann mit Benzol und Äther gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Methanol wurden farblose kompakte Kristalle erhalten. Ausbeute: 410 mg (90%).



*H<sub>2</sub>O-Gehalt:* Ber. 4,50%, Gef. 4,27% mit DTG-Pik bei  $130^\circ$ .

4. *Dimeres [1,2-Bis(dimethylphosphino)äthan]gold(I)hexafluoroantimonat (Ie)*. Zu einer Lösung von 210 mg (0,26 mmol) der Verbindung **Ib** in 20 ml Methanol wurden 190 mg (0,55 mmol) Silberhexafluoroantimonat gegeben. Das gebildete  $\text{AgCl}$  wurde mit Aktivkohle abgetrennt. Nach Einengen wurde das Produkt aus Methanol/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 130 mg (41,3%).

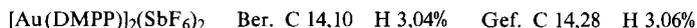


5. *Dimeres [1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]gold(I)chlorid (Ic)*. Zu einer Lösung von 445 mg (0,90 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$  in 50 ml Benzol wurden 155 mg (0,94 mmol) Bis(dimethylphosphino)-

propan (DMPP) in 10 ml desselben Lösungsmittels gegeben. Das farblose Produkt wurde aus Methanol/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 320 mg (90%).



6. *Dimeres [1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]gold(I)hexafluoroantimonat (II)*. Zu einer Lösung von 215 mg (0,27 mmol) der Verbindung **1c** in 15 ml Methanol wurden 195 mg (0,57 mmol)  $\text{AgSb}_6$  in 5 ml desselben Lösungsmittels getropft. Ohne die weisse Fällung abzutrennen, wurde eingeengt und das Produkt mit Aceton extrahiert. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute: 150 mg (93%).



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Meyer*, Dissertation, Universität Zürich, Zürich 1981.
- [2] *H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank & G. Huttner*, Chem. Ber. 110, 2751 (1977).
- [3] *G. P. Fenske, W. R. Mason*, Inorg. Chem. 13, 1738 (1974).
- [4] *D. M. Adams*, 'Metal-Ligand and Related Vibrations', Edward Arnold (Publishers), Seite 238, London 1967.
- [5] *C. K. Jørgensen*, 'Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes', Pergamon Press, London 1962.
- [6] *R. Passerini & I. G. Ross*, J. Sci. Instrum. 30, 274 (1953).
- [7] *J. R. Mandl*, Dissertation, TU-München, München 1977.
- [8] *H. Schmidbaur, H. P. Scherm*, Chem. Ber. 110, 1576 (1977).
- [9] *H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenk, A. Frank, G. Huttner*, Chem. Ber. 110, 2236 (1977).