

186. Synthese und Struktur zweier Gold-Komplexe des Triphenylphosphonium-[bis(diphenylphosphino)methylids]

von Hubert Schmidbaur*, Wilhelm Graf und Gerhard Müller¹⁾

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

(21.VII.86)

Synthesis and Structure of Two Gold Complexes of Triphenylphosphonium [Bis(diphenylphosphino)methylide]

Triphenylphosphonium [bis(diphenylphosphino)methylide] (**1**) reacts with 1 or 2 equiv. of (CO)AuCl in a solvent to give mono- or binuclear Au(I) complexes **2** or **3**, respectively. The Au-atoms are bound exclusively to P-atoms, and the ylidic C-atom remains an uncoordinated link between the three P-atoms. Contrary to findings with the free ligand **1**, ³¹P-NMR spectra of **3** are in agreement with free P–C bond rotation in solution. ¹⁹⁷Au-Mössbauer data for both complexes indicate the presence of Au(I) centers in a very similar environment. X-Ray structure analysis shows that the basic geometry of the free ligand is essentially retained in the complexes. Apart from the different degree of complexation, the structures of **2** and **3** differ only slightly in the conformation of the phenyl rings.

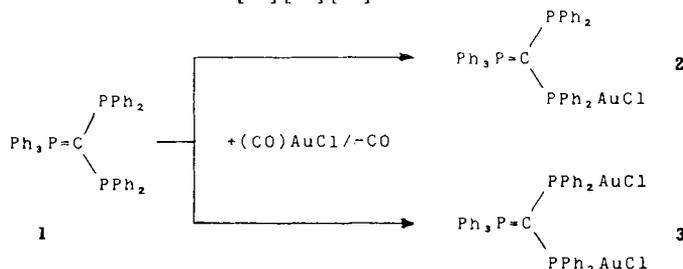
Sowohl Phosphane [1] als auch Phosphor-ylide [2] bilden bemerkenswert stabile Komplexe mit Münzmetallen. Vor allem die Koordinationsverbindungen mit Gold sind beständig gegen Hydrolyse und Oxidation. Sie weisen einfache Strukturen mit meist linear zweifach koordiniertem Metall auf [3] [4]. Allerdings zeigt sich unter geeigneten Voraussetzungen eine auffallende intra- oder intermolekulare Annäherung der Metallatome auf den häufig verwirklichten Normalabstand von *ca.* 3,0 ± 0,1 Å [4–8].



In phosphino-substituierten Phosphor-yliden [9–14] sind sowohl die Phosphan- als auch die ylidischen Carbanion-Funktionen im gleichen Molekül vertreten (s. **A** und **B**). Die sich von **A** oder **B** ableitenden Komplexe können das Metall C- oder P-gebunden enthalten, und insbesondere bei **B** bieten sich für (1:1)-, (1:2)- oder (1:3)-Komplexe verschiedene Isomerie-, Struktur- und Konformationsmöglichkeiten an. Im Rahmen breiter angelegter Arbeiten zu dieser Problematik wurden deshalb jetzt die (1:1)- und (1:2)-Addukte von **B** (R = C₆H₅; **1**) mit AuCl erstmals dargestellt und strukturell studiert. Beim zweikernigen Komplex sollten sich gegebenenfalls wieder Anhaltspunkte für Au···Au Wechselwirkungen zeigen, denen relativistische Effekte zugrunde liegen [15].

¹⁾ Röntgenstrukturanalyse.

Herstellung und Eigenschaften von $(C_6H_5)_3P=C[P(C_6H_5)_2]P(C_6H_5)_2AuCl$ (2) und $(C_6H_5)_3P=C[P(C_6H_5)_2AuCl]_2$ (3). – Der potentiell dreizählige Ligand $Ph_3P=C(PPh_2)_2$ (1) besitzt ein annähernd planares P_3C -Gerüst, dessen Ph_2P -Gruppen relativ zur Ylid-Funktion in *cis*- bzw. *trans*-Position stehen [13]. Bei tiefer Temperatur sind die P(III)-Atome deshalb in Lösung NMR-inäquivalent. Bei erhöhter Temperatur tritt beschleunigte Rotation der Ph_2P -Gruppen um die (P–C)-Achsen ein, die zur Äquilibrierung führt [13]. Die Synthese von 1 ist vorbeschrieben [10] [13] [14].



Der Ligand 1 reagiert mit $(CO)AuCl$ in benzolischer Lösung unter rascher CO-Entwicklung, wobei je nach Stöchiometrie der Ansätze die (1:1)- oder (1:2)-Komplexe 2 bzw. 3 entstehen. Wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse ist die Reinigung durch Kristallisation verlustreich. Die Rohausbeuten liegen jedoch um 95% bei 2 und 90% bei 3. Einkristalle können aus Toluol (für 2) bzw. Benzol erhalten werden (für 3). Die Produkte sind farblose Feststoffe, die bei 151 bzw. 204° (Zers.) schmelzen.

Die IR-Spektren der Nujol-Verreibungen zeigen $\tilde{\nu}(AuCl)$ Absorptionen bei 324 bzw. 330 cm^{-1} , jedoch sind beide Banden nur schwach ausgeprägt. In den ^{31}P -NMR Spektren erhält man für 2 (in $(D_8)Toluol$ bei -70° und bei 1H -Entkopplung) ein *ABX*-System, das wie erwartet drei nicht äquivalente P-Atome andeutet (Fig. 1). Das bei höchsten Feldstärken liegende Signal (*X*-Teil) ist einer freien Ph_2P -Funktion zuzuordnen. Die verbleibenden Signale (*AB*-Teil) sind damit auf die Ph_3P -Gruppe und die Au-komplexierte Ph_2P -Funktion zurückzuführen. Eine eindeutige individuelle Zuordnung für *A* oder *B* gelingt nicht. Aus der Spektrensimulation können jedoch alle δ - und *J*-Parameter entnommen werden (2: $\delta(A) = 35,17$ ppm, $J(AX) = 194,76$ Hz; $\delta(B) = 34,89$ ppm, $J(BX) = -61,68$ Hz; $\delta(X) = -0,71$ ppm, $J(AB) = 188,01$ Hz). Das ^{31}P -NMR Spektrum von 3 (in $PhNO_2/C_6D_6$) stellt auch bei -10° ein A_2B -System dar, das für den Lösungszustand äquivalente Ph_2P -Gruppen beweist (3: $\delta(A) = 30,53$ ppm, $J(AB)$

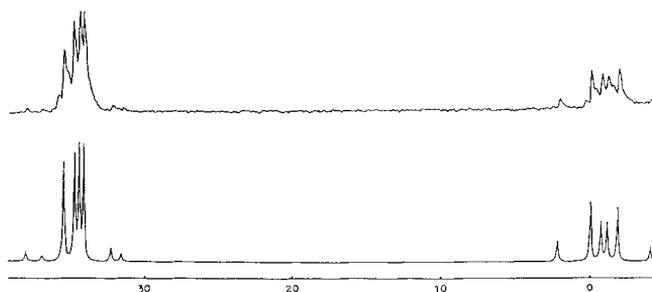


Fig. 1. $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum von 2 in $CDCl_3$. Obere Spur: experimentelles Spektrum; untere Spur: als *ABX*-System berechnetes Spektrum. Die chemischen Verschiebungen sind auf ext. H_3PO_4 bezogen, $\delta = 0,0$ ppm.

= 32,57 Hz; $\delta(B) = 27,56$ ppm). Damit erwiesen sich für **3** (im Gegensatz zu **1!**) die (C–P)-Bindungen in Lösung als frei drehbar. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der freien Elektronenpaare in **1** für das Konformationsprinzip.

Die ^{197}Au -Mössbauer-Spektren (Kristallpulver bei 4 K) zeigen für **2** und **3** gut vergleichbare Dublettsignale (Fig. 2). Die den Spektren entnommenen Parameter geben an,

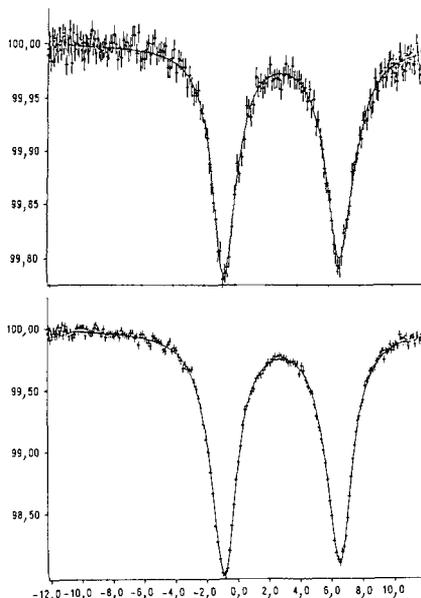
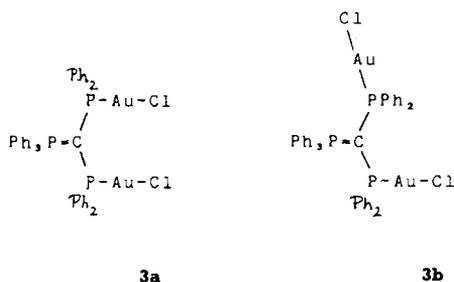


Fig. 2. ^{197}Au -Mössbauer-Spektrum von **2** (oben) und **3** (unten) bei 4 K. Die Werte der Isomerie-Verschiebung sind in mm s^{-1} aufgetragen.

dass die Au-Atome einen sehr ähnlichen Bindungszustand aufweisen. (**2**: IS = 2,999 mm s^{-1} , QS = 7,407 mm s^{-1} ; **3**: IS = 2,87 mm s^{-1} , QS = 7,41 mm s^{-1}). Damit schienen bei **3** auch im festen Zustand die Au-Atome äquivalent gebunden zu sein, wofür eine Struktur der Formel **3a** in Frage gekommen wäre. Die Röntgenstrukturanalyse weist jedoch nach, dass in der Tat das Rotamere **3b** vorliegt. Man muss daraus schliessen, dass die Mössbauer-Spektroskopie in diesem Fall nicht empfindlich genug ist, zwischen den beiden Konformationen *syn* und *anti* zur (P=C)-Bindung zu unterscheiden.



Molekülstruktur von 2 und 3. – Wie aus den *Fig. 3* und *4* unmittelbar hervorgeht, zeigen **2** und **3** grosse Ähnlichkeiten in ihren Molekülstrukturen. Ungeachtet der Tatsache, dass **2** noch eine freie Phosphan-Funktion aufweist, in **3** dagegen beide Phosphino-Gruppen mit AuCl komplexiert sind, erstrecken sich die Ähnlichkeiten bis auf Einzelheiten in der Molekülkonformation, wie die Stellung der Ph_3P - und Ph_2P -Gruppen. Selbst in der relativen Konformation der Ph-Ringe zueinander bestehen Gemeinsamkeiten zwischen **2** und **3**. Der Raumbedarf der AuCl-Substituenten spiegelt sich jedoch in geringen Unterschieden der Bindungswinkel am ylidischen C-Atom C(1) wider (*cf. Tab. 4*), was durch einen Vergleich mit der Struktur von **1** [13] bekräftigt wird. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass die Bindungsparameter ylidischer C-Atomen auch besonders leicht auf sterische Spannungen reagieren [2]. Dies lässt unmittelbar den Schluss zu, dass der Raumbedarf des zweiatomigen AuCl-Substituenten in **2** und **3** nur wenig grösser ist als der der freien Phosphan-Elektronenpaare. Aus diesem Grunde fällt auch eine Erklärung der Tatsache schwer, warum bei der schrittweisen Komplexierung der beiden Phosphino-Gruppen in **1** mit AuCl zunächst diejenige gebunden wird, deren freies Elektronenpaar *cis*-ständig zum Phosphonium-Rest angeordnet ist.

Bei einem weiteren Vergleich der Bindungsparameter von **2** und **3** mit denen von **1** fällt auf, dass sich auch die Bindungslängen und die Winkel an den P-Atomen P(2) und P(3) nur äusserst wenig unterscheiden. Die für die P(2)/P(3)–C Abstände und C–P–C Bindungswinkel erwarteten Veränderungen bei der Belegung der Donor-Funktion (Abnahme der Bindungslängen, Aufweitung der Bindungswinkel), die allgemein beim Übergang von R_3P nach P_3PM beobachtet werden, sind zwar ansatzweise auch bei **2** und **3** zu erkennen (*cf. Tab. 4*), bewegen sich aber durchwegs unter der Signifikanz-Grenze. Bemerkenswerterweise sind auch die P-Atome P(2) und P(3) in **2** etwa gleich stark pyramidalisiert, ungeachtet der Komplexierung von P(2). Die Au–P und Au–Cl Bindungen sind nicht nennenswert von denen in anderen zweifachkoordinierten Au-Komplexen verschieden.

Diskussion. – Die Strukturanalysen der Verbindungen ergaben jeweils diskrete, monomere Moleküle, die sich als ein- bzw. zweikernige Komplexe erwiesen, in denen die

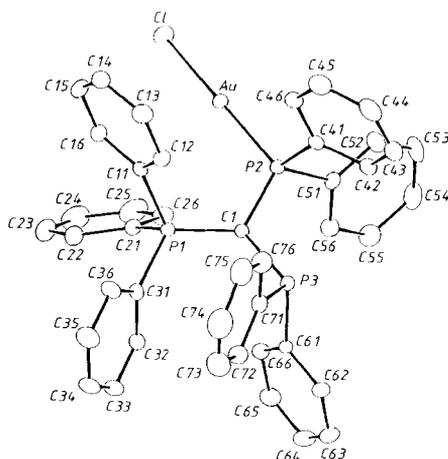
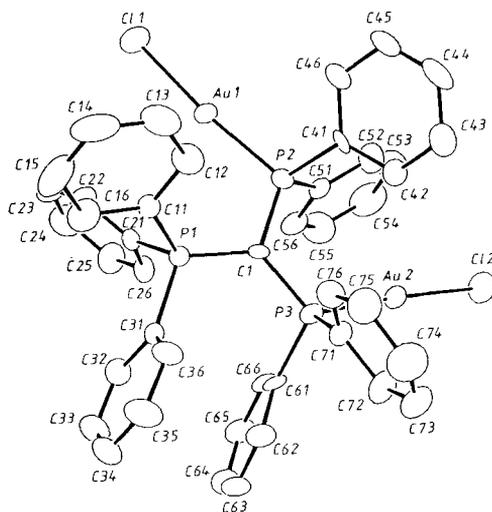


Fig. 3. Molekülstruktur von 2 und verwendete Atommumerierung (ORTEP, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Fig. 4. Molekülstruktur von **3** (vgl. Fig. 3)

Au-Atome ausschliesslich über die P-Atome gebunden sind. Die ylidische Carbanion-Funktion wird nicht beansprucht (Fig. 3 und 4).

Die im Kristall des freien Liganden **1** vorliegende *syn*-/*anti*-Konformation wird bei der Koordination der AuCl-Moleküle auffallend wenig verändert. Die Metallatome nehmen quasi die Positionen der freien Elektronenpaare ein, ohne dass es zu grösseren Rotationen oder Winkeländerungen kommt. Die Erwartungen, dass der Energiegewinn aus einer Annäherung der beiden Au-Atome zueinander den Übergang von der unsymmetrischen (s. **3a**) in die symmetrische Konformation (s. **3b**) induzieren sollte, haben sich nicht erfüllt. Es ist anzunehmen, dass die starke gegenseitige Beeinflussung der sieben Ph-Reste in **3b** eine zu starke sterische Hinderung bedeutet, die durch die schwache Au...Au Attraktion nicht überwunden werden kann. Versuche mit weniger sperrigen Gruppen sind im Gang. Bei Lösungs- und Kristallisationsversuchen wurde überdies beobachtet, dass sich **2** und **3** z. T. irreversibel in andere, noch nicht identifizierte Folgeprodukte umwandeln. Diesen Hinweisen wird ebenfalls nachgegangen.

Experimentelles. – *Triphenylphosphonium*-{[chlorogold(1)diphenylphosphino](diphenylphosphino)methylid} ($Ph_3P=C[PPh_2AuCl]PPh_2$; **2**). In einem 250-ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen ist, werden 3,71 g **1** (5,76 mmol) in 100 ml Benzol vorgelegt. Unter Lichtausschluss tropft man dazu 1,5 g (5,76 mmol) (CO)AuCl in 50 ml Benzol. Man beobachtet eine beständige CO-Entwicklung. Nach 16 h Rühren filtriert man vom gebildeten Niederschlag und löst das darin vorhandene Produkt durch mehrmaliges Nachwaschen mit Benzol heraus. Nach Abziehen des Lsgm. i. HV. erhält man **2** als farbloses Pulver. Es kann aus Toluol kristallisiert werden. Reinausbeute: 0,57 g (11,3% d. Th.). 151° (**2** · Toluol). Anal. ber. für $C_{43}H_{35}AuClP_3$ (877,10; toluolfrei): C 58,88, H 4,02; gef.: C 58,97, H 4,26.

Triphenylphosphonium-[bis(chlorogold(1)diphenylphosphino)methylid] ($Ph_3P=C[PPh_2AuCl]_2$; **3**). In einem 100-ml Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, legt man 1,24 g **1** (1,92 mmol) in 50 ml Benzol vor und tropft unter Lichtausschluss 1,00 g (CO)AuCl (3,84 mmol) in 35 ml Benzol zu. Die beginnende CO-Entwicklung zeigt die Reaktion an. Nach 16 h Rühren wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und mit Benzol nachgespült. Beim Einengen des Filtrats kristallisiert **3** in farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 0,2 g (9,4% d. Th.) Schmp. (**3** · 2 Benzol) 204° (Zers.). Anal. ber. für $C_{43}H_{35}Au_2Cl_2P_3$ (1109,521; benzolfrei): C 53,04, H 3,83, Au 30,46; gef.: C 52,18, H 3,82, Au 30,70.

Röntgenstrukturanalyse von 2 · Toluol und 3 · 2 Benzol. Geeignete Einkristalle von 2 · Toluol (aus Toluol) und 3 · 2 Benzol (aus Benzol) wurden unter Ar in Glaskapillaren eingeschmolzen und direkt auf dem Vierkreis-Diffraktometer untersucht. Die Kristalldaten sowie Angaben zu Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in *Tab. 1* zusammengefasst. Beide Strukturen wurden durch *Patterson*-Methoden gelöst und durch *Fourier*-Synthesen vervollständigt. Die Phenyl-H-Atome wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Die H-Atome der Lsgm.-Moleküle im Kristall wurden bei beiden Verbindungen nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Temp.-Faktoren, die H-Atome wurden dabei konstant gehalten. Bei 2 · Toluol wurden die Toluol-C-Atome isotrop behandelt, in 3 · 2 Benzol wurden die Benzol-Moleküle als starre Gruppen mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Die konsistent grösseren thermischen Parameter eines der beiden Benzol-Moleküle in 3 · 2 Benzol deuteten eine nur partielle Besetzung und/oder grössere Labilität im Kristallverband an. Da zwischen beiden Möglichkeiten nicht zweifelsfrei entschieden werden konnte (vgl. auch die Elementaranalyse, s. o.) wurde es mit voller Besetzung verfeinert. Verwendete Programme: SDP-PLUS (2 · Toluol) bzw. SHELX-76 (3 · 2 C₆H₆).

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von 2 · Toluol und 3 · 2 Benzol

	2 · C ₇ H ₈	3 · 2C ₆ H ₆
Formel	C ₅₀ H ₄₃ AuClP ₃	C ₅₅ H ₄₇ Au ₂ Cl ₂ P ₃
M _r	969,24	1265,75
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [Å]	13,523(3)	16,353(3)
b [Å]	18,989(3)	14,794(3)
c [Å]	16,596(3)	20,547(3)
β [°]	90,79 (2)	101,39(2)
V [Å ³]	4261,3	4873,0
Z	4	4
D _{ber.} [gcm ⁻³]	1,511	1,725
μ (MoK _α) [cm ⁻¹]	36,5	62,4
F(000) [e]	1936	2456
T [°C]	22	- 40
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Syntex P2 ₁
Strahlung	MoK _α	MoK _α
λ [Å]	0,71069	0,71069
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan	θ - 2θ	ω
Scan-Breite in ω [°]	0,8 + 0,35 tan θ	0,8
Scan-Geschw. [° min ⁻¹]	1-10	0,9-29,3
(sin θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0,572	0,584
hkl-Bereich	± 17, - 24, - 21	± 19, + 16, + 23
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Rel. Transmission	0,91-1,00	0,69-1,00
Gemessene Reflexe	9863	10 127
Unabh. Reflexe	9238	7949
R _{int}	0,023	0,025
Beob. Reflexe (I ≥ 2,0σ(I))	6024	5988
Verfeinerte Parameter	461 (1 Block)	475 (2 Blöcke)
R ^a)	0,032	0,047
R _w ^b)	0,040	0,041
(shift/error) _{max}	0,03	0,2
Δρ _{fin} (max/min) [e/Å ³]	+ 0,77	1,54/- 1,09

^a) $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$.
^b) $R_w = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma F_o^2]^{1/2}$, $w = 4F_o^2 / \sigma^2(F_o^2)$ mit $\sigma^2(F_o^2) = [\sigma^2(I) + (0,06 \cdot F_o^2)^2] / Lp^2$ für 2 · Toluol; $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 3 · 2 Benzol.

Tab. 2. *Fraktionelle Atomkoordinaten für 2 · Toluol*

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Au	0,02083(1)	0,19403(1)	0,20393(1)	C(45)	0,1950(5)	0,2542(4)	0,4555(3)
Cl	-0,1173(1)	0,12449(8)	0,1897(1)	C(46)	0,1618(4)	0,2418(3)	0,3773(3)
P(1)	0,25528(9)	0,14547(6)	0,13199(7)	C(51)	0,1153(3)	0,3501(3)	0,1679(3)
P(2)	0,15237(9)	0,26576(7)	0,21176(8)	C(52)	0,0531(4)	0,3946(3)	0,2092(3)
P(3)	0,36247(9)	0,29094(6)	0,16993(8)	C(53)	0,0183(4)	0,4559(3)	0,1741(4)
C(1)	0,2583(3)	0,2330(2)	0,1623(3)	C(54)	0,0465(5)	0,4737(3)	0,0974(4)
C(11)	0,2133(3)	0,0875(3)	0,2116(3)	C(55)	0,1078(5)	0,4294(3)	0,0543(4)
C(12)	0,2562(4)	0,0949(3)	0,2872(3)	C(56)	0,1417(4)	0,3684(3)	0,0901(3)
C(13)	0,2283(4)	0,0520(3)	0,3502(3)	C(61)	0,4061(4)	0,3165(2)	0,0698(3)
C(14)	0,1569(5)	0,0018(3)	0,3381(3)	C(62)	0,4864(4)	0,3625(3)	0,0672(3)
C(15)	0,1122(5)	-0,0053(3)	0,2649(4)	C(63)	0,5136(4)	0,3934(3)	-0,0050(4)
C(16)	0,1394(4)	0,0371(3)	0,2006(3)	C(64)	0,4610(4)	0,3804(3)	-0,0751(4)
C(21)	0,1775(4)	0,1246(3)	0,0455(3)	C(65)	0,3827(5)	0,3357(3)	-0,0733(4)
C(22)	0,1855(4)	0,0581(3)	0,0099(4)	C(66)	0,3542(4)	0,3032(3)	-0,0015(3)
C(23)	0,1219(5)	0,0393(4)	-0,0525(4)	C(71)	0,4651(4)	0,2410(3)	0,2155(3)
C(24)	0,0536(5)	0,0857(4)	-0,0814(4)	C(72)	0,5529(4)	0,2238(3)	0,1786(4)
C(25)	0,0466(5)	0,1515(4)	-0,0484(4)	C(73)	0,6254(5)	0,1862(4)	0,2210(6)
C(26)	0,1099(4)	0,1718(3)	0,0152(3)	C(74)	0,6112(5)	0,1665(4)	0,2993(5)
C(31)	0,3764(4)	0,1132(3)	0,1029(3)	C(75)	0,5251(6)	0,1837(4)	0,3372(4)
C(32)	0,4140(4)	0,1344(3)	0,0285(3)	C(76)	0,4535(4)	0,2217(4)	0,2958(4)
C(33)	0,5053(4)	0,1114(3)	0,0044(4)	C(T1)	0,2789(6)	0,1264(5)	0,7324(5)
C(34)	0,5591(4)	0,0666(4)	0,0524(4)	C(T2)	0,2358(6)	0,0594(5)	0,7408(5)
C(35)	0,5222(5)	0,0443(4)	0,1252(4)	C(T3)	0,2184(7)	0,0187(5)	0,6709(5)
C(36)	0,4305(4)	0,0671(3)	0,1508(4)	C(T4)	0,2453(7)	0,0435(5)	0,5989(6)
C(41)	0,1852(4)	0,2881(3)	0,3158(3)	C(T5)	0,2866(7)	0,1061(5)	0,5900(5)
C(42)	0,2382(4)	0,3495(3)	0,3355(3)	C(T6)	0,3043(6)	0,1511(5)	0,6561(5)
C(43)	0,2708(4)	0,3608(3)	0,4131(4)	C(T7)	0,302(1)	0,1723(7)	0,8059(8)
C(44)	0,2494(5)	0,3135(4)	0,4735(4)				

Tab. 3. *Fraktionelle Atomkoordinaten für 3 · 2 Benzol*

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Au(1)	0,1880(1)	0,1790(1)	0,2181(1)	C(26)	0,2798(6)	0,3537(6)	0,3588(5)
Au(2)	-0,0736(1)	0,3698(1)	0,3195(1)	C(31)	0,2176(5)	0,2184(6)	0,4766(4)
Cl(1)	0,2908(2)	0,1286(2)	0,1658(1)	C(32)	0,2727(6)	0,2823(6)	0,5089(5)
Cl(2)	-0,1846(2)	0,4447(2)	0,2575(1)	C(33)	0,2916(6)	0,2845(8)	0,5774(5)
P(1)	0,1979(1)	0,2017(2)	0,3875(1)	C(34)	0,2551(6)	0,2235(8)	0,6138(5)
P(2)	0,0789(1)	0,2266(2)	0,2599(1)	C(35)	0,2006(6)	0,1602(6)	0,5824(5)
P(3)	0,0273(1)	0,2945(2)	0,3881(1)	C(36)	0,1817(6)	0,1572(6)	0,5138(4)
C(1)	0,1002(5)	0,2401(6)	0,3480(4)	C(41)	-0,0064(5)	0,1501(6)	0,2320(4)
C(11)	0,2194(5)	0,0817(6)	0,3820(4)	C(42)	-0,0815(6)	0,1483(6)	0,2565(5)
C(12)	0,1654(6)	0,0215(6)	0,3425(5)	C(43)	-0,1452(6)	0,0887(8)	0,2329(5)
C(13)	0,1857(8)	-0,0686(8)	0,3426(5)	C(44)	-0,1369(6)	0,0282(6)	0,1837(5)
C(14)	0,2569(9)	-0,1009(6)	0,3799(6)	C(45)	-0,0666(6)	0,0284(6)	0,1585(5)
C(15)	0,3109(6)	-0,0438(8)	0,4187(6)	C(46)	-0,0008(6)	0,0879(6)	0,1815(5)
C(16)	0,2925(6)	0,0469(6)	0,4211(5)	C(51)	0,0438(5)	0,3319(6)	0,2194(4)
C(21)	0,2817(5)	0,2606(6)	0,3594(4)	C(52)	-0,0234(6)	0,3375(6)	0,1648(5)
C(22)	0,3465(6)	0,2177(6)	0,3387(5)	C(53)	-0,0446(8)	0,4186(9)	0,1349(5)
C(23)	0,4090(6)	0,2659(8)	0,3185(5)	C(54)	-0,0041(9)	0,4955(8)	0,1546(6)
C(24)	0,4057(6)	0,3583(9)	0,3184(5)	C(55)	0,0635(8)	0,4916(8)	0,2075(6)
C(25)	0,3423(6)	0,4022(6)	0,3375(5)	C(56)	0,0867(6)	0,4130(6)	0,2387(5)

Tab. 3. Forts.

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C(61)	0,0778(5)	0,3740(6)	0,4514(4)	C(B1)	0,4960(5)	0,2190(6)	0,1612(4)
C(62)	0,0850(6)	0,3600(6)	0,5186(5)	C(B2)	0,5436(5)	0,1568(6)	0,2037(4)
C(63)	0,1214(6)	0,4278(6)	0,5628(4)	C(B3)	0,6122(5)	0,1860(6)	0,2505(4)
C(64)	0,1511(6)	0,5047(6)	0,5398(5)	C(B4)	0,6333(5)	0,2775(6)	0,2548(4)
C(65)	0,1435(6)	0,5208(6)	0,4730(5)	C(B5)	0,5857(5)	0,3398(6)	0,2124(4)
C(66)	0,1062(6)	0,4551(6)	0,4291(4)	C(B6)	0,5170(5)	0,3105(6)	0,1656(4)
C(71)	-0,0265(6)	0,2125(6)	0,4310(4)	C(B7)	0,5162(6)	0,3050(12)	0,5123(6)
C(72)	-0,0837(6)	0,2450(6)	0,4679(5)	C(B8)	0,5407(6)	0,2309(12)	0,4788(6)
C(73)	-0,1344(6)	0,1860(9)	0,4946(5)	C(B9)	0,6130(6)	0,2356(12)	0,4525(6)
C(74)	-0,1278(8)	0,0944(9)	0,4847(6)	C(B10)	0,6609(6)	0,3144(12)	0,4599(6)
C(75)	-0,0726(6)	0,0603(6)	0,4478(5)	C(B11)	0,6363(6)	0,3885(12)	0,4934(6)
C(76)	-0,0210(6)	0,1212(6)	0,4216(4)	C(B12)	0,5640(6)	0,3838(12)	0,5196(6)

Tab. 4. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in 2 und 3. Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

	2	3		2	3
P(1)–C(1)	1,737(5)	1,738(8)	P(1)–C(1)–P(2)	117,0(3)	114,4(5)
P(2)–C(1)	1,774(5)	1,787(8)	P(1)–C(1)–P(3)	128,6(3)	124,9(5)
P(3)–C(1)	1,790(5)	1,771(9)	P(2)–C(1)–P(3)	113,0(3)	120,5(5)
P(2)–Au(1)	2,243(1)	2,240(3)	C(1)–P(2)–Au(1)	113,9(2)	114,4(3)
P(3)–Au(2)	–	2,244(2)	C(1)–P(3)–Au(2)	–	114,3(3)
Au(1)–Cl(1)	2,297(1)	2,292(3)	P(2)–Au(1)–Cl(1)	176,6(1)	174,5(1)
Au(2)–Cl(2)	–	2,286(3)	P(3)–Au(1)–Cl(2)	–	174,1(1)
P(1)–C(11)	1,816(5)	1,818(9)	C(1)–P(2)–C(41)	109,4(2)	112,1(4)
P(1)–C(21)	1,812(5)	1,812(9)	C(1)–P(2)–C(51)	110,0(2)	110,6(4)
P(1)–C(31)	1,820(5)	1,812(9)	C(41)–P(2)–Au(1)	112,2(2)	107,8(3)
P(2)–C(41)	1,827(5)	1,800(9)	C(51)–P(2)–Au(1)	107,2(2)	107,4(3)
P(2)–C(51)	1,827(5)	1,806(9)	C(41)–P(2)–C(51)	103,6(2)	103,9(4)
P(3)–C(61)	1,837(5)	1,825(9)	C(1)–P(3)–C(61)	111,1(2)	111,8(4)
P(3)–C(71)	1,835(5)	1,824(10)	C(1)–P(3)–C(71)	107,6(2)	110,8(4)
			C(61)–P(3)–Au(2)	–	107,5(3)
			C(71)–P(3)–Au(2)	–	105,6(3)
			C(61)–P(3)–C(71)	105,0(3)	106,2(4)
			C(1)–P(1)–C(11)	112,0(2)	117,5(4)
			C(1)–P(1)–C(21)	116,8(2)	112,2(4)
			C(1)–P(1)–C(31)	112,4(2)	113,0(4)
			C(11)–P(1)–C(21)	105,1(2)	106,4(4)
			C(11)–P(1)–C(31)	106,3(2)	101,4(4)
			C(21)–P(1)–C(31)	103,3(2)	105,2(4)

Eine genaue Beschreibung der bei der Datensammlung und Strukturverfeinerung verwendeten Methodik, sowie die Quellen der Streukurven und benutzten Programme, finden sich in [16]. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Atomkoordinaten, Tab. 4 fasst die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammen. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Molekülstrukturen. Vollständige Parameter- und Strukturfaorenlisten wurden hinterlegt²⁾.

²⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52026, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie von der *Hoechst AG*, Knap-sack und Frankfurt, und der *Degussa AG*, Hanau und Frankfurt. Herrn Prof. Dr. F. E. Wagner, Physik-Departement der TU München, danken wir für die *Mössbauer*-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 'The Chemistry of Copper, Silver and Gold', Eds. A. G. Massey, N. R. Thompson, B. R. G. Johnson und R. Davis, Pergamon, Oxford, 1973.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980; *ibid. Int. Ed.* **1983**, *22*, 907.
- [3] R. J. Puddephatt, 'The Chemistry of Gold', Elsevier, Amsterdam, 1978; H. Schmidbaur 'Organogold Compounds, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie', Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [4] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102 und 159; *ibid.* **1983**, *16*, 114; *ibid.* **1986**, *19*, 46.
- [5] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748; H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *ibid.* **1977**, *110*, 2758; H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, *ibid.* **1977**, *110*, 2751.
- [6] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 433.
- [7] H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K. C. Dash, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch., B* **1983**, *38*, 62.
- [8] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 566.
- [9] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3545; H. Schmidbaur, W. Malisch, *ibid.* **1971**, *104*, 150.
- [10] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 40; K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **1970**, *312*, 456.
- [11] R. Appel, G. Erbeling, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2689.
- [12] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 510.
- [13] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1393.
- [14] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybill, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3559.
- [15] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271; T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1271.
- [16] H. Schmidbaur, A. Schier, C. F. M. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 976.