

# Übergangsmetall-Trifluormethyl-Komplexe: Erste Trifluormethyl-Komplexe von Gold mit Fluorphosphan-Liganden

Andreas Gräfe, Thomas Kruck \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstr. 6, 50939 Köln, Deutschland*

Eingegangen den 29. Dezember 1994; in revidierter Form den 11. April 1995

## Abstract

New complexes of the type  $F_2RPAuCF_3$  ( $R = ^iBu, NEt_2, NMe_2, Ph, Cp, F$ ) (I–VI) have been prepared in good yield and characterized fully. Gold(I)chloride reacts with the corresponding fluorophosphine in an organic solvent leading to the chloro-fluorophosphine compounds  $F_2RPAuCl$  ( $R = ^iBu, NEt_2, NMe_2, Ph, Cp, F$ ) (VII–XII). These react in a second step with  $Cd(CF_3)_2$  yielding the corresponding trifluormethyl-fluorophosphine complexes (I–VI). Following this route trifluormethyl(trifluorophosphine)gold(I),  $F_3PAuCF_3$  (VI), was prepared. Although it is thermally unstable this compound was successfully characterized by mass spectrometry. The compositions and structures of the other complexes were determined by elemental analyses, IR, AAS (VII–XI),  $^1H$ -,  $^{19}F$ - and  $^{31}P$ -NMR spectroscopies and mass spectrometry (I–XI).

## Zusammenfassung

Wir konnten erstmals Komplexe der Form  $F_2RPAuCF_3$  ( $R = ^iBu, NEt_2, NMe_2, Ph, Cp, F$ ) (I–VI) in guten Ausbeuten darstellen und vollständig charakterisieren. Hierzu wurde im ersten Schritt Gold(I)chlorid mit dem entsprechenden Fluorphosphan in einem organischen Lösemittel umgesetzt. Die hierbei entstehenden Chloro-Fluorphosphan-Komplexe,  $F_2RPAuCl$  ( $R = ^iBu, NEt_2, NMe_2, Ph, Cp, F$ ) (VII–XII), konnten dann in einem zweiten Schritt mit dem Trifluormethylierungs-Agens  $Cd(CF_3)_2$  zu den analogen Trifluormethyl-Fluorphosphan-Komplexen (I–VI) reagieren. Auf diese Weise gelang durch Umsetzung von  $F_3PAuCl$  (XII) auch die Darstellung der Verbindung Trifluormethyl(trifluorphosphan)gold(I),  $F_3PAuCF_3$  (VI). Diese Verbindung ist thermisch äußerst empfindlich, die eindeutige massenspektrometrische Charakterisierung war möglich. Die Zusammensetzung und Struktur der übrigen Komplexe wurde durch Elementaranalysen, IR, AAS (VII–XI),  $^1H$ -,  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ -NMR sowie Massenspektren bestimmt (I–XI).

**Keywords:** Gold; Trifluoromethyl-complexes; Fluorophosphine-complexes

## 1. Einleitung

Verbindungen der Form  $F_2RPAuCl$  ( $R = ^iBu, NEt_2, NMe_2, F$ ) sind erst seit jüngster Zeit bekannt [1,2]. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren, bei denen die Chloro-Gold-Komplexe über eine Ligandenaustauschreaktion bzw. über eine reduktive Trifluorphosphanierung in  $SOCl_2$  synthetisiert werden, konnte im Rahmen unserer Arbeiten die Darstellung dieser Verbindungen mit sehr guten Ausbeuten durch Direktsynthesen bewerkstelligt werden. Da  $PF_3$  von allen hier verwendeten Fluorphosphan-Liganden das kleinste

$\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorverhältnis aufweist, war zu erwarten, daß der entstehende  $PF_3$ -Komplex  $F_3PAuCl$  deutlich andere physikalisch-chemische Eigenschaften als die Chloro-organylfluorphosphan-Gold-Verbindungen aufweisen sollte.

Die so dargestellten Chloro-Gold-Komplexe wurden dann mit  $Cd(CF_3)_2$  umgesetzt. Es sollte hiermit untersucht werden, wie sich der Austausch eines Chloro-Liganden gegen eine stark elektronenziehende  $CF_3$ -Gruppe auf thermische und chemische Stabilität der entstehenden Trifluormethyl-Gold-Komplexe auswirkt. Zwei Faktoren spielen hierbei eine Rolle:

(1) Durch die Einführung eines elektronenziehenden Liganden resultiert eine Verringerung der Elektronendichte am Gold. Dies führt zu einer Schwächung der Fluorphosphan-Gold-Bindung und ein instabilerer Kom-

\* Corresponding author.

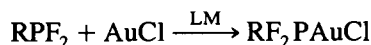
plex, im Vergleich zum analogen Chlor-Komplex, wäre zu erwarten.

(2) Die Einführung eines elektronenziehenden Liganden führt gleichzeitig zu einer energetischen Absenkung der 5d-Orbitale am Gold. Dies könnte zu einer verbesserten Überlappung dieser Orbitale mit den energetisch gleichfalls abgesenkten 3d-Orbitalen am Phosphor führen. Da diese Orbitale einen entscheidenden Beitrag zu der stabilitätsentscheidenden  $\pi$ -Rückbindung vom Gold zum Phosphor liefern, würde dies zu einem stabileren Komplex, im Vergleich zum analogen Chlor-Komplex, führen.

Es zeigte sich, daß Faktor 1 der für die Stabilität der resultierenden Trifluormethyl-Gold-Komplexe entscheidende Faktor ist.

## 2. Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung der Chloro-Gold-Komplexe läßt man Gold(I) chlorid mit dem entsprechenden Fluorphosphan ( ${}^t\text{BuF}_2\text{P}$ ,  $\text{NEt}_2\text{F}_2\text{P}$ ,  $\text{NMe}_2\text{F}_2\text{P}$ ,  $\text{PhF}_2\text{P}$ ,  $\text{CpF}_2\text{P}$ ,  $\text{F}_3\text{P}$ ) in einem organischen Lösemittel (Benzol, Diethylether bzw. Dichlormethan) bei Raumtemperatur reagieren:



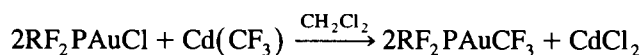
R = F,  ${}^t\text{Bu}$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ , Ph, Cp;

LM =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Benzol.

Eine Isolierung der entstehenden Chloro-Gold-Komplexe erfolgt durch Ausfällen mit Pentan, Abziehen des Lösemittels im Vakuum oder Ausfrieren bei  $-70^\circ\text{C}$ . Durch Anwendung dieses Verfahrens konnten die Komplexe  $\text{F}_2\text{PhPAuCl}$  und  $\text{F}_2\text{CpPAuCl}$  erstmals dargestellt und isoliert werden. Alle diese Verbindungen fallen als farblose, mikrokristalline Feststoffe an, die teilweise einen permutterartigen Schimmer aufweisen. Mit Ausnahme von  $\text{F}_3\text{PAuCl}$  besitzen sie eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Luft, Licht, Wärme und Feuchtigkeit. Die Charakterisierung dieser Komplexe erfolgte durch Elementaranalysen, IR, AAS,  ${}^1\text{H}$ -,  ${}^{19}\text{F}$ -,  ${}^{31}\text{P}$ -NMR sowie Massenspektren. Eine Ausnahme bildet hier der  $\text{PF}_3$ -Komplex,  $\text{F}_3\text{PAuCl}$ , dessen extreme Hydrolyseempfindlichkeit nur die Aufnahme von  ${}^{19}\text{F}$ -,  ${}^{31}\text{P}$ -NMR sowie Massenspektren erlaubte.

Die so erhaltenen Chloro-Gold-Verbindungen wurden dann mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt, wobei

bei einigen Umsetzungen auf ausreichende Kühlung zu achten ist:



R = F,  ${}^t\text{Bu}$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ , Ph, Cp

Nach Abtrennung von ausgefallenem  $\text{CdCl}_2$  erfolgt die Isolierung jeweils durch Abziehen des Lösemittels im Vakuum. Mit Ausnahme von  ${}^t\text{BuF}_2\text{PAuCF}_3$ , welches in Form eines farblosen, nicht erkennbar kristallinen, thermisch empfindlichen Feststoffes anfällt, erhält man die  $\text{CF}_3$ -Verbindungen als farblose bzw. schwach gelbe Öle, welche auch unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur rasch Zersetzungserscheinungen zeigen. Kühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  kann die Zersetzung der ölartigen Produkte nur kurzfristig verzögern.

Dieser Darstellungsweg erlaubte auch die Synthese von  $\text{F}_3\text{PAuCF}_3$ . Obwohl diese Verbindung thermisch so empfindlich ist, daß in Substanz auch unter inerten Bedingungen spontane Zersetzung ab  $-40^\circ\text{C}$  erfolgt, konnte sie massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden. Die Charakterisierung der Organylfluorphosphan-trifluormethyl-Gold-Komplexe erfolgte durch NMR- und Massenspektrometrie.

## 3. Spektroskopische Untersuchungen

### 3.1. IR-Spektren

Sehr deutlich sind die  $\nu_{\text{P-F}}$  und  $\delta_{\text{P-F}}$  Schwingungen im Bereich von  $810$  bis  $970\text{ cm}^{-1}$  sowie von  $515$  bis  $546\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

### 3.2. ${}^1\text{H}$ NMR-Spektren

Bei den  ${}^t\text{BuF}_2\text{PAu}$ -Komplexen spaltet das Signal der tert-Butyl-Protonen infolge einer  ${}^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung mit dem Phosphorkern zum Dublett auf. Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der  $\text{Me}_2\text{NF}_2\text{PAu}$ -Verbindungen zeigt ein triplettiertes Dublett, welches aus einer  ${}^3J_{\text{H-P}}$  sowie einer  ${}^4J_{\text{H-F}}$ -Kopplung resultiert. Bei den  $\text{Et}_2\text{NF}_2\text{PAu}$ -Komplexen zeigt sich ein Signal für die magnetisch äquivalenten Methylgruppen, das durch eine  ${}^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung mit den Methylenprotonen triplettiert wird. Für die Methylenprotonen wäre theoretisch eine Aufspaltung in 24 Signale durch Kopplung mit den Methyl-

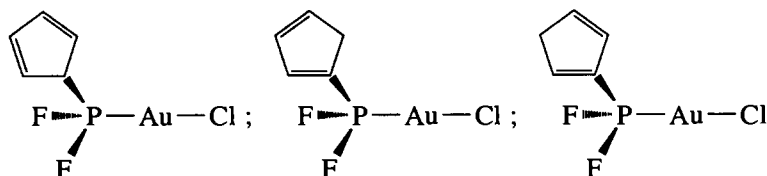


Abb 1. Isomere Strukturen von Chloro(cyclopentadienyldifluorophosphan)gold(I).

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe I–IV, VII–X; Standard (extern) TMS; Lock Lösemittel R = AuCl; R' = AuCF<sub>3</sub>

Verbindung	δ (ppm)	Zuordnung	J (Hz)
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	–0,54 (d)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> 20,47
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	–2,94 (td)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> 13,16
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	–0,39	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> P-R	<sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> 3,51
	2,44 (m)	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> P-R	<sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> 7,10
PhF <sub>2</sub> PAuCl	7,15 (s)	PhF <sub>2</sub> PAuCl	
	6,93 (m)	PhF <sub>2</sub> PAuCl	
	6,67 (m)	PhF <sub>2</sub> PAuCl	
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	0,35 (d)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> 19,34
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	2,96 (td)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> 12,53
			<sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> 3,70
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	0,41 (t)	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> P-R'	<sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> 7,29
	2,42 (m)	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> P-R'	
PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	7,9 (m)	PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	

protonen, dem Phosphorkern und den zwei Fluorkernen zu erwarten. Beobachtet wird im Spektrum ein Multiplett mit 15 aufgelösten Signalen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der PhF<sub>2</sub>PAu-Verbindungen werden die drei Signalgruppen der *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Phenylprotonen detektiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der CpF<sub>2</sub>PAu-Komplexe ist wenig aussagekräftig, da, wie nachfolgend gezeigt werden kann, diese Verbindung in drei isomeren Formen vorliegt (siehe Abb. 1 und Tabelle 1).

### 3.3. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Chloro-Komplexe mit Ausnahme des CpF<sub>2</sub>PAuCl zeigen jeweils ein Dublett, welches aus einer <sup>1</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung der magnetisch

äquivalenten Fluor-Kerne mit dem Phosphorkern resultiert. Bei der Verbindung Me<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>PAuCl ist darüberhinaus eine Feinaufspaltung dieses Dubletts zu erkennen: infolge einer <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub>-Kopplung resultiert ein Septett. Der Habitus des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums von CpF<sub>2</sub>PAuCl ist demgegenüber ein völlig anderer: Man erkennt drei Signalgruppen für die drei isomeren Verbindungen. Zwei dieser Signalgruppen spalten zum erwarteten Dublett infolge der <sup>1</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung auf, während das Dublett der dritten Signalgruppe wiederum in ein dublettiertes Dublett aufspaltet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Isomeren die beiden Fluor-Kerne infolge einer Wechselwirkung mit der Cyclopentadienylgruppe nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Dies führt zur Ausbildung eines Zweispinsystems vom Typ AB mit dem beschriebenen Habitus.

Tabelle 2

<sup>19</sup>F-NMR-Daten der Komplexe I–V, VII–XII; Standard (extern) CFCl<sub>3</sub>; Lock Lösemittel

Verbindung	δ (ppm)	Zuordnung	J (Hz)
F <sub>3</sub> PAuCl	–37,53 (d)	F <sub>3</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1360,17
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	–87,64 (d)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1181,21
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	–55,21 (spd)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1154,23
			<sup>4</sup> J <sub>F-H</sub> 3,67
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	–53,78 (d)	Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1158,91
PhF <sub>2</sub> PAuCl	–70,18 (d)	PhF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1142,52
CpF <sub>2</sub> PAuCl	–73,34 (d)	CpF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1159,26
	–69,35 (d)	CpF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1112,20
	–79,71 (m)	CpF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1107,13
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	–30,99 (d)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 59,46
	–93,60 (d)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1195,71
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	–30,76 (d)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 66,21
	–56,66 (d)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1187,00
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	–30,35 (d)	Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 66,42
	–56,93 (d)	Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1184,61
PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	–31,35 (d)	PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 61,64
	–75,17 (d)	PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1158,24
CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	–84,42 (m)	CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1164,75
	–78,48 (d)	CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1177,54
	–30,35 (d)	CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 59,71
	–31,47 (d)	CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 59,63

Tabelle 3

<sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe I–V, VII–XII; Standard (extern) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%ig); Lock LM

Verbindung	δ (ppm)	Zuordnung	J (Hz)
F <sub>3</sub> PAuCl	111,82 (q)	F <sub>3</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1359,99
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	193,27 (t)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1201,90
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	130,21 (t)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1192,05
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	130,13 (t)	Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1159,15
PhF <sub>2</sub> PAuCl	171,96 (t)	PhF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1143,17
CpF <sub>2</sub> PAuCl	198,72 (t)	CpF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1158,89
	182,72 (t)	CpF <sub>2</sub> PAuCl	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1183,31
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	219,64 (qt)	<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1196,67
			<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 58,71
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	153,08 (qt)	Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1186,90
			<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 66,11
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	154,23 (qt)	Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1184,61
			<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 65,23
PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	199,47 (qt)	PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1165,35
			<sup>3</sup> J <sub>P-F</sub> 65,23
CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	228,27 (m)		<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1177,15
	209,51 (m)	CPF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1202,57
	181,81 (m)		<sup>1</sup> J <sub>P-F</sub> 1070,22

Bei den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Trifluormethyl-Komplexe erscheint ein weiteres Signal für die Fluorkerne der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Dieses Signal spaltet infolge einer <sup>3</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung in ein Dublett auf (siehe Tabelle 2).

### 3.4. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von F<sub>3</sub>PAuCl zeigt ein Quartett, das aus einer <sup>1</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung mit den Fluorkernen des PF<sub>3</sub>-Liganden resultiert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der übrigen Chloro-Komplexe zeigen demgegenüber das aus einer <sup>1</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung resultierende Triplett. Bei der Verbindung CpF<sub>2</sub>PAuCl ist wiederum das Auftreten von zwei weiteren Signalgruppen für die drei isomeren Verbindungen zu bemerken.

Bei den Trifluormethyl-Komplexen findet eine Feinaufspaltung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals statt: Infolge einer

<sup>1</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung mit den Fluorkernen des Fluorophosphan-Liganden sowie einer <sup>3</sup>J<sub>F-P</sub>-Kopplung mit den Fluor-Kernen der Trifluormethylgruppe resultiert ein quartettiertes Triplett (siehe Tabelle 3).

### 3.5. Massenspektren

In den Massenspektren ist jeweils der Molekionenpeak M<sup>+</sup>, meist mit sehr hoher Intensität, zu erkennen (siehe Tabelle 4). In den Chloro-Komplexen erscheint darüberhinaus jeweils der <sup>37</sup>Cl-Molekionenpeak im erwarteten Verhältnis von 3:1. Fragmente, die aus der Abspaltung der Liganden resultieren, sind ebenfalls deutlich zu detektieren.

## 4. Experimenteller Teil

IR-Spektren, Nicolet 5 PC FTIR-Spektrometer; AAS-Analysen, Varian SpectraAA 400; Massenspektren, Finnigan MAT 90 mit Elektronenstoßionisation; NMR-Spektren, Bruker AC 200.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösemittel wurden nach literaturbekannten Vorschriften [3] sorgfältig getrocknet und inertisiert. Die Synthese von AuCl erfolgte nach [4] von Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach [5].

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden unkorrigiert mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Fa. Gallenkamp bestimmt.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das im Unterschluß eingesetzte Edukt.

Tabelle 4

Massenspektren der Komplexe I–XII

Verbindung	Ion	m/z	Rel. Intensität (%)
F <sub>3</sub> PAuCl	M+	320	12,35
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCl	M+	358	50,69
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	M+	345	82,96
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCl	M+	373	5,23
PhF <sub>2</sub> PAuCl	M+	378	9,53
CpF <sub>2</sub> PAuCl	M+	366	4,83
<sup>1</sup> BuF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	392	0,61
Me <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	379	2,75
Et <sub>2</sub> NF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	407	0,23
PhF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	412	0,41
CpF <sub>2</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	400	4,00
F <sub>3</sub> PAuCF <sub>3</sub>	M+	354	2,71

#### 4.1. $F_3PAuCl$ (XII)

In eine Suspension von 1,5 g (6,0 mmol) AuCl in 40 ml Benzol wird  $PF_3$  eingeleitet. Nach vollendeter Umsetzung wird von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung in 150 ml Pentan gegeben. Der Komplex fällt hierbei in Form von schneeweißen, perlmuttartig schimmernden Plättchen aus. Nach Abhebern des Lösemittels, Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man 1,66 g (5,0 mmol)  $F_3PAuCl$ ; Ausbeute: 80%; Zers.: 45 °C;  $AuClF_3P$  (320,4).

#### 4.2. ${}^tBuF_2PAuCl$ (VII)

Eine Suspension von 2,0 g (8,0 mmol) AuCl in 30 ml Diethylether wird unter Eiskühlung tropfenweise mit  ${}^tBuPF_2$  versetzt. Nach vollendeter Umsetzung wird von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung bei –78 °C über Nacht ausgefroren. Der Komplex fällt hierbei in Form eines farblosen, perlmuttartig schimmernden Feststoffes aus. Nach Abhebern des Lösemittels und Trocknen im Vakuum erhält man 1,4 g (4,0 mmol)  ${}^tBuF_2PAuCl$ ; Ausbeute: 45%; Zers.: 131 °C;  $C_4H_9AuClF_2P$  (358,5) Ber. (%) C 13,40, H 2,53, Au 54,94. Gef. (%) C 12,90, H 2,41, Au 53,14.

#### 4.3. $Me_2NF_2PAuCl$ (IX)

Zu einer Suspension von 2,0 g (8,0 mmol) AuCl in 30 ml Diethylether werden 1,3 ml (8,0 mmol)  $Me_2NPF_2$  gegeben. Nach vollendeter Umsetzung wird von Verunreinigungen abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Komplex fällt in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffes aus. Ausbeute: 2,4 g (7,0 mmol, 87%); Smp.: 89 °C; Zers.: 143 °C;  $C_2H_6AuClF_2NP$  (345,5) Ber. (%) C 6,95, H 1,75, N 4,05, Au 57,10. Gef. (%) C 7,63, H 1,77, N 3,93, Au 54,61.

#### 4.4. $Et_2NF_2PAuCl$ (VIII)

Zu einer Suspension von 1,5 g (6,0 mmol) AuCl in 30 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter Eiskühlung 1,2 ml (7,0 mmol)  $Et_2NPF_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gegeben. Nach Filtration und Abziehen des Lösemittels im Vakuum fällt der Komplex in Form eines farblosen, perlmuttartig schimmernden Feststoffes aus.

Ausbeute: 1,32 g (3,5 mmol, 54%); Smp.: 35 °C; Zers.: 131 °C;  $C_4H_{10}AuClF_2NP$  (373,5) Ber. (%) C 12,86, H 2,70, N 3,75, Au 52,80. Gef. (%) C 12,96, H 2,92, N 3,69, Au 51,15.

#### 4.5. $PhF_2PAuCl$ (X)

In eine Suspension von 0,8 g (3,4 mmol) AuCl in 30 ml Benzol werden 0,5 ml (3,4 mmol)  $PhPF_2$  gegeben. Nach Filtration, Ausfällen des Komplexes mit 50 ml Pentan, Abhebern des Lösemittels und zweimaligem

Waschen mit Pentan erhält man den Komplex in Form eines weißen, nicht erkennbar kristallinen Feststoffes.

Ausbeute: 0,72 g (1,9 mmol, 56%); Smp.: 98 °C; Zers.: 130 °C;  $C_6H_5AuClF_2P$  (378,5) Ber. (%) C 19,04, H 1,33, Au 52,11. Gef. (%) C 19,49, H 1,42, Au 49,05.

#### 4.6. $CpF_2PAuCl$ (XI)

Zu einer Suspension von 1,85 g (8,0 mmol) AuCl in 40 ml Benzol werden 1,24 g (9,2 mmol)  $CpPF_2$  gelöst in 10 ml Benzol langsam zugetropft. Nach Filtration, Ausfällen des Komplexes mit 100 ml Pentan, Abhebern des Lösemittels und zweimaligem Waschen mit Pentan erhält man den Komplex in Form eines weißen, nicht erkennbar kristallinen Feststoffes.

Ausbeute: 1,07 g (2,9 mmol, 37%); Smp.: 122 °C; Zers.: 194 °C;  $C_5H_5AuClF_2P$  (366,5)

#### 4.7. $RF_2PAuCF_3$ (I–V) ( $R = {}^tBu, NEt_2, NMe_2, Ph, Cp$ )

Zu einer Lösung von 0,5 mmol des entsprechenden Chlorofluorophosphan-Komplexes in 50 ml  $CH_2Cl_2$  wird unter Eiskühlung und ständigem Rühren tropfenweise eine Lösung von 0,2 g (0,6 mmol)  $Cd(CF_3)_2 \cdot DME$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gegeben. Von ausfallendem  $CdCl_2$  wird abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält jeweils, mit Ausnahme der Verbindung  ${}^tBuF_2PAuCF_3$ , die in Form eines farblosen Feststoffes anfällt, farblose, teilweise hellgelb gefärbte Öle.

Ausbeute, 35–37%; Zers., RT.

#### 4.8. $F_3PAuCF_3$ (VI)

In einem kühlbaren Schlenkrohr wird eine Lösung von 0,5 g (1,5 mmol)  $F_3PAuCl$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  vorgelegt und auf –40 °C gekühlt. Hierzu wird unter ständigem Rühren tropfenweise eine Lösung von 0,51 g (1,5 mmol)  $Cd(CF_3)_2 \cdot DME$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gegeben. Man läßt auf ca. –10 °C auftauen bis der Ausfall eines Feststoffes zu bemerken ist. Über eine auf –20 °C gekühlte Fritte wird von ausgefallenem  $CdCl_2$  abfiltriert und das Lösemittel bei möglichst tiefen Temperaturen im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen, thermisch sehr empfindlichen Feststoff, der durch kolloid ausgefallenes Gold stellenweise violett gefärbt ist.

Ausbeute: n.b.; Zers. ab ca. –40 °C;  $CAuF_6P$  (353,9).

### Literatur

- [1] Y. Lin, P.G. Jones, R. Schmutzler und G.M. Sheldrick, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29 (1992) 887.
- [2] W. Fuss und M. Ruehe, *Z. Naturforsch.*, 47 (1992) 591.
- [3] Organikum, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 16. Aufl., 1986.
- [4] *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 62, Gmelin, 1954, p. 686.
- [5] D. Naumann und H. Lange, *J. Fluor. Chem.*, 26 (1984) 1.