

Synthese, Struktur von 3-(*N,N*-dimethylamino)propyl- und 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivaten des Goldes und Platins¹

K. Jacob^{a,*}, F. Voigt^a, K. Merzweiler^a, C. Pietzsch^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Halle D-06099, Germany

^b Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Bernhard-von-Cotta-Straße 4, Freiberg / Sa D-09596, Germany

Eingegangen 1 April 1997; hergesehen 20 Mai 1997

Abstract

[3-(*N,N*-dimethylaminopropyl)]-lithium (DMAP)Li (**I**) reacts with chloro(triphenylphosphane)-gold(I) ClAu · P(C₆H₅)₃ to form monometallic organo gold(I)-derivate (DMAP)Au · P(C₆H₅)₃ (**1**) respectively with [2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-lithium (FcN)Li (**II**) to form a heterobimetallic organo gold(I)-compound (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ (**2**). Reactions of the gold(I)-complexes ClAu · P(C₆H₄F-p)₃, ClAu · P(C₆H₄F-m)₃ and ClAu · P(C₆F₅)₃ with **II** lead to the formation of (FcN)Au · P(C₆H₄F-p)₃ (**3**), (FcN)Au · P(C₆H₄F-m)₃ (**4**), respectively [FcNAu]₂ (**5**). The platinum(II)-derivatives PtCl₂ and cis-Cl₂Pt[P(C₆H₅)₃]₂ react with **II** to the heterobimetallic platinum organika (FcN)₂Pt (**6**) and (FcN)PtCl · P(C₆H₅)₃ (**7**). A more detailed characterization of the organo derivatives **1–7** was carried out by elementary analyses, mass-, NMR- and Mössbauer spectroscopy as well as by X-ray crystal structure analyses referring to **2, 5, 6**.

Zusammenfassung

[3-(*N,N*-Dimethylamino)propyl]-Lithium (DMAP)Li (**I**) reagiert mit Chloro(triphenylphosphan)-Gold(I) ClAu · P(C₆H₅)₃ zum monometallic Organogold(I)-Derivat (DMAP)Au · P(C₆H₅)₃ (**1**), bzw. mit [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (FcN)Li (**II**) zur heterobimetallic Organogold(I)-Verbindung (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ (**2**). Reaktionen der Gold(I)-Komplexe ClAu · P(C₆H₄F-p)₃, ClAu · P(C₆H₄F-m)₃ und ClAu · P(C₆F₅)₃ mit **II** führen zur Bildung von (FcN)Au · P(C₆H₄F-p)₃ (**3**), (FcN)Au · P(C₆H₄F-m)₃ (**4**), bzw. [FcNAu]₂ (**5**). Die Platin(II)-Derivate PtCl₂ und cis-Cl₂Pt[P(C₆H₅)₃]₂ reagieren mit **II** zu den heterobimetallic Platinorganika (FcN)₂Pt (**6**) und (FcN)PtCl · P(C₆H₅)₃ (**7**). Eine eingehende Charakterisierung der Organoderivate **1–7** erfolgte durch Elementaranalysen, Massen-, NMR- und Mössbauerspektroskopie sowie durch Röntgenkristallstrukturanalysen bei **2, 5, 6**. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Gold; Platinum; 3-(*N,N*-dimethylamino)propyl; 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl; Mössbauer spectroscopy; Crystal structure

1. Einleitung

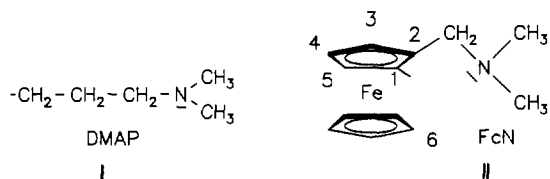
σ -Organometallverbindungen unterliegen oft einer β -Hydrideliminierung als Zerfallsmechanismus. Dieser kann erschwert werden, wenn am jeweiligen Metallatom Organogruppen fixiert werden, die entweder trotz Vorhandenseins von β -H-Atomen in ringgünstiger Position über zur Chelatbildung befähigte Donoratome verfügen oder aber bei Abwesenheit der β -H-Atome zudem sterisch anspruchsvoll sind. Ein Organylrest er-

sterer Art ist der 3-(*N,N*-Dimethylamino)propyl-Ligand (DMAP). Er erlaubt infolge einer Blockierung vakanter Metall-Acceptor-Orbitale durch mögliche M-*N*-Wechselwirkungen die Bildung monometallicher, thermisch stabiler metallorganischer Chelatkomplexe, beispielsweise des Thalliums [1], Zirconiums [2] oder Ytterbiums [3].

Andererseits ist auch die 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppe (FcN)–als Organylrest zweiter Art–zur Bildung heterobimetallicher Organometallchelate z. B. des Thalliums [4,5], Titans bzw. Vanadiums [6] befähigt. Dabei ist die auffällige thermische Stabilität jener Heterobimetallorganika nicht nur auf das Vor-

* Corresponding author.

¹ Herrn Professor S. Engels zum 65. Geburtstag gewidmet.



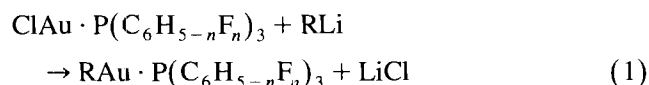
liegen der M-N-Wechselwirkungen und die Sperrigkeit des Ferrocenylsystems sondern auch auf die geringe Neigung von in 2-Stellung substituierten C₅H₅-Ringen zur β -Hyrideliminierung zurückzuführen.

Während von den Münzmetallen Kupfer bzw. Silber tetramere 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate der Formel (FcNM)₄ (M = Cu [7], Ag [8]) existent sind und strukturell charakterisiert wurden, ist vom Gold bisher der Triphenylphosphan-Komplex (FcN)Au · PPh₃ [9,10] beschrieben worden. Dagegen leiten sich vom Platin heteroleptische FcN-Derivate der Formel (FcN)PtCl · L (L = PPh₃ [11]; DMSO [12]) ab.

In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für die Synthese und Strukturklärung monometallischer 3,(N,N-Dimethylamino)propyl- bzw. heterobimetallischer 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen sowohl des ein- und dreiwertigen Goldes als auch des zwei- bzw. vierwertigen Platins.

2. Ergebnisse und diskussion

Bei der Einwirkung von [3-(N,N-Dimethylamino)propyl]-Lithium (DMAP)Li (**I**) bzw. [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (FcN)Li (**II**) auf Komplexe des Gold-(I)-chlorids mit Triphenylphosphan oder fluorsubstituierten Triphenylphosphanen entstehen gemäß Gl. (1) Organogold(I)-Derivate der Formeln (DMAP)Au · P(C₆H₅)₃ (**1**), (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ (**2**), (FcN)Au · P(C₆H₅F-p)₃ (**3**), (FcN)Au · P(C₆H₄F-m)₃ (**4**) und –unter gleichzeitiger Verdrängung des infolge der stark elektronegativen Fluoratom schwachen Donorliganden P(C₆F₅)₃ – das dimere [FcNAu]₂ (**5**).

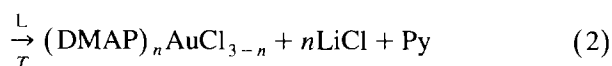
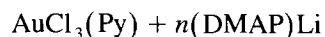


$n = 0$, R = DMAP (**I**): (DMAP)Au · P(C₆H₅)₃ (**1**); $n = 0$, R = FcN (**II**): (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ (**2**); $n = 1$, R = FcN: (FcN)Au · P(C₆H₅F-p)₃ (**3**); $n = 1$, R = FcN: (FcN)Au · P(C₆H₅F-m)₃ (**4**); $n = 5$; R = FcN: 0.5[FcNAu]₂ (**5**).

Das bei der Bildung des dimeren **5** abgespaltene perfluorierte Triphenylphosphan konnte isoliert und ³¹P- bzw. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

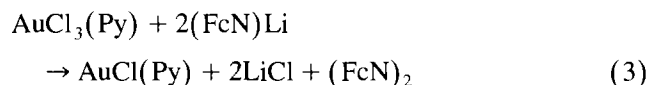
Versuche zur Synthese entsprechender mono- bzw. heterobimetallischer Organogold(III)-Derivate erwiesen

sich weitaus komplizierter. Während bei Umsetzungen von Trichlorogold(III)-Pyridin AuCl₃(Py) mit 2 Äquivalenten **I** gemäß Gl. (2) als eine weitere, jedoch nicht endgültig charakterisierte monometallische Verbindung das (DMAP)₂AuCl in Form eines gelben Öles isoliert werden konnte, führte die Reaktion mit 3 Äquivalenten **I** zwar zu einem feinteiligen, farblosen Feststoff, der jedoch nur in Gegenwart des Lösungsmittels Diethylether bis zu einer Temperatur von –20°C thermisch beständig ist. Die Entfernung des Donorlösungsmittels führt zur thermischen Zersetzung der Substanz unter Abscheidung eines Goldspiegels. Ein solches Verhalten ähnelt dem des Trimethylgoldes (CH₃)₃Au [13,14], so daß es sich hierbei um die Organogold(III)-Verbindung (DMAP)₃Au gehandelt haben sollte, deren Isolierung bisher nicht gelang.

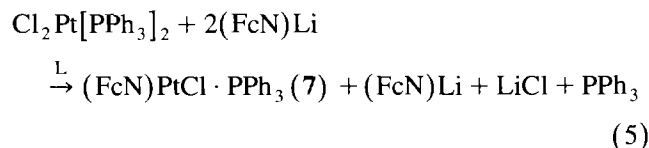
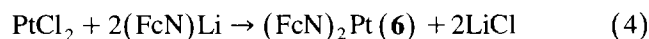


L = 1,2-Dimethoxyethan, $T = -20^\circ\text{C}$, $n = 2$; L = Diethylether, $T = -70^\circ\text{C}$, $n = 3$.

Dagegen führen diesbezügliche Reaktionen mit (FcN)Li (**II**) gemäß Gl. (3) nicht zu einem heterobimetallischen Organoderivat des dreiwertigen Goldes. Sowohl die Abscheidung eines Goldspiegels als auch die Bildung von Bis(dimethylaminomethylferrocen) (FcN)₂, das in Form rotbrauner Kristalle isoliert sowie massenspektroskopisch (M^{7+} 484 m/e) und durch Röntgenkristallstrukturanalyse [15] charakterisiert wurde, lassen den Ablauf homolytischer Zerfallsreaktionen als wahrscheinlich erscheinen.



Sowohl homo- als auch heteroleptische thermisch stabile 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate leiten sich vom Platin(II)-chlorid PtCl₂ ab. Während bei Reaktionen von PtCl₂ mit **II** gemäß Gl. (4) unter Substitution beider Chloratome gegen FcN-Gruppen die Bildung von (FcN)₂Pt (**6**) beobachtet wird, erfolgt bei Verwendung des Komplexes Cl₂Pt[P(C₆H₅)₃]₂ (Gl. 5) die der heteroleptischen Verbindung (FcN)PtCl · PPh₃ (**7**).



L = 1,2-Dimethoxyethan.

Demgegenüber konnten vergleichbare monometallische Platinorganyle der Formeln (DMAP)PtCl(PPh₃)₂ bzw. (DMAP)₂Pt bei Reaktionen von Cl₂Pt[PPh₃]₂ mit

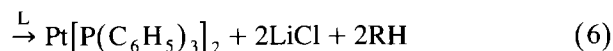
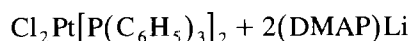
Tabelle 1

Eigenschaften, Molekül- und Fragmentationenpeaks von (DMAP)Au · P(C₆H₅)₃ (**1**), (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ (**2**), (FcN)Au · P(C₆H₄F-p)₃ (**3**), (FcN)Au · P(C₆H₄F-m)₃ (**4**), [FcNAu]₂ (**5**), (FcN)₂Pt (**6**), (FcN)PtCl · P(C₆H₅)₃ (**7**)

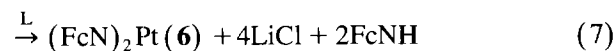
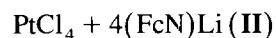
	1	2	3	4	5	6	7
Farbe	hellgelb	orange	orange	orange	gelborange	braun	orange
Fp ^a [°C]		123	130	134	183 (Z)	150 (Z)	220 (Z)
M ⁷⁺ [m/z]	545	701	755	755	878	679	735
relativ Intensität [%]	(0, 9)	(1, 5)	(1, 2)		(11)	(100)	(100)
M–P(C ₆ H ₅) ₃ ⁷⁺		439 (6)					417 (4)
M–P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁷⁺			439 (10)	439 (8)			
P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁷⁺	262 (100)	262 (100)					262 (18)
P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁷⁺			316 (60)	316 (10)			
FcN ⁷⁺ ^b		242	242	242	242	242	242
FcN ⁷⁺		243 (40)	243 (20)	243 (41)	243 (100)	243 (100)	
CH ₂ = NMe ₂ ⁷⁺	58						
R–CH = NMe ₂ ⁷⁺	86	(R = CH ₂ –CH ₃)					

^aZ = Zersetzungstemperatur.^bFcN, Formel II.

I gemäß Gl. (6) nicht erhalten werden. Vielmehr lassen sich hierbei als Folge einer reduktiven Eliminierung neben LiCl sowohl der Platin(O)-Komplex [P(C₆H₅)₃]₂Pt als auch gebildetes Dimethylaminopropan isolieren und charakterisieren.

L = Diethylether; R = (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂.

Der Ablauf einer reduktiven Organoylierung ist dagegen bei der Reaktion von Platin(IV)-chlorid mit II gemäß Gl. (7) zu beobachten. Neben der Bildung von (FcN)₂Pt (**6**) ist diejenige von Dimethylaminomethylferrocen (FcNH)–offensichtlich durch H-Abstraktion der FcN-Radikale aus dem Solvens entstehend–zu verzeichnen.



L = Diethylether, Tetrahydrofuran.

Damit sind die heterobimetallischen Organoplatin-(IV)-Derivate (FcN)₃PtCl bzw. (FcN)₄Pt–offenbar infolge des sperrigen FcN-Liganden–bisher nicht zugänglich, obwohl monometallische Platin(IV)-Organyle der Zusammensetzung (CH₃)₃PtX (X = I, Cl), die eine Cuban-Struktur aufweisen [16,17], zu den ältesten σ-Organübergangsmetall-Verbindungen zählen.

Bei den erhaltenen feuchtigkeitsempfindlichen, relativ luftstabilen Verbindungen, deren wesentliche Eigenschaften in Tabelle 1 verzeichnet sind, handelt es sich mit Ausnahme des öligen **1** um kristalline Substanzen, die sich bei Temperaturen zwischen 123°C (**2**) bzw. 220°C (**7**) thermisch zersetzen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln sind **1–5** gut löslich, während die

Platinderivate **6** und **7** sich nur durch eine gute Löslichkeit in Trichlormethan auszeichnen. Als Protolyse- bzw. Thermolyseprodukte wurden bei **1** Dimethylaminopropan, bei **2–7** dagegen Dimethylaminomethylferrocen nachgewiesen.

In den Massenspektren (Tabelle 1) von **1–7** treten Molekülionenpeaks sowie Peaks metallhaltiger Fragmentationen auf. Weiterhin ist bei **2–7** das typische Fragmentierungsmuster der 2-(Dimethylamino-methyl)ferrocenyl-Gruppe bzw. des Dimethylaminomethylferrocens [18] zu beobachten, während im Falle von **1** Fragmentationen des 3-(N,N-Dimethylamino)propyl-Liganden identifizierbar sind.

2.1. Kristallstrukturen

Von den heterobimetallischen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivaten des einwertigen Golds bzw. zweiwertigen Platins **2**, **5**, **6** konnten Röntgenkristallstrukturanalysen ausgeführt werden. Tabelle 2 enthält die notwendigen kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen.²

So kristallisiert **2** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/C mit 4 Molekülen in der Elementarzelle und besitzt die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur mit einer nahezu linearen C(1)–Au–P Bindungsachse. Eine Chelatstruktur der in **2** am Goldatom durch eine Au–C-σ-Bindung fixierten FcN-Gruppe ist auszuschließen. Die Bindungslängen C(1)–Au 202.7(6), bzw. P–Au 228.7(2) pm sowie der zugehörige Bindungswinkel C(1)–Au–P von 174.5(2)° ähneln de-

²Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-58938(**2**), CSD-59277 (**5**), CSD-59324 (**6**), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 2

Daten zur Kristallstrukturanalyse von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2**), $[\text{FcNAu}]_2$ (**5**) und $(\text{FcN})_2\text{Pt}$ (**6**)

	2	5	6
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{AuFeNP}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Pt}^a$
Molmasse [g mol^{-1}]	701.35	878.17	771.46
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	Pbca
Meßtemperatur	153 K	R. T.	R. T.
Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Mo K_α	Mo K_α	Mo K_α
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1150.20(10)$ $b = 2127.2(4)$ $c = 1129.0(2)$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.700(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 1199.2(3)$ $b = 1280.4(3)$ $c = 1642.8(4)$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.89^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 2040.0(6)$ $b = 1123.9(3)$ $c = 2563.3(9)$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm^3]	2.730	2.499	5.877(3)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	4	8
röntgenographische $d_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	1.706	2.334	1.744
Meßbereich 2θ	$7.16\text{--}50.02^\circ$	$5.00\text{--}56.20^\circ$	$5.10\text{--}56.06^\circ$
$\mu(\text{Mo K}_\alpha)$ [mm^{-1}]	5.976	12.861	5.748
Gemessene reflexe	5076	16135	48102
Unabhängige reflexe	4798	3038	7049
Unabhängige $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4198	2523	4010
Zahl der verfeinerten Parameter	318	145	343
$R[F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0372	0.042	0.0476
wR_2 [alle Daten]	0.104	0.110	0.107
Verwendete Rechenprogramme	[19–22]	[19–22]	[19–22]
Verfeinerung	alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert;		
Wasserstoffatome befinden sich auf den berechneten Positionen			
Meßgeräte	Stoe-Siemens-AED-2	Stoe-IPDS	Stoe-IPDS

^a Verbindung (**6**) kristallisiert bei einer Temperatur von -50°C mit einem Lösungsmittelmolekül Toluol je Formeleinheit, das bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum entfernbar ist.

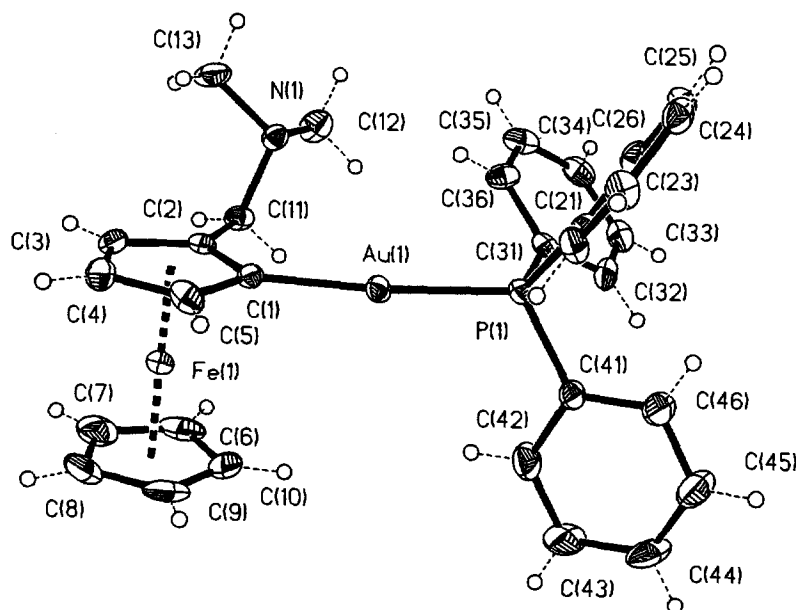


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2**) in Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Au}(1)\text{--C}(1)$, 202.7(6); $\text{Au}(1)\text{--P}$, 228.7(2) pm; $\text{C}(1)\text{--Au}(1)\text{--P}(1)$, $174.5(2)^\circ$.

nen in anderen linearen Organogold(I)-Derivaten, z. B. $C_6F_5Au \cdot P(C_6H_5)_3$ (C–Au 207, P–Au 227 pm; C–Au–P 178° [23]).

Im Falle von **5** handelt es sich um eine dimere Organogold(I)-Verbindung, die in der monoklinen Raumgruppe $C2/C$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Sowohl die Bindungslängen C–Au (202.1(6) pm), N–Au(214.8(5) pm) als auch der Bindungswinkel C–Au–N (175.9(3)°) sind mit jenen anderweitig beschriebener trimerer Organogold(I)-Derivate [24] vergleichbar (Abb. 2). In **5** besitzt das jeweilige Goldatom die Koordinationszahl 2. Dabei koordiniert das N-Atom der FcN-Gruppe jeweils unter Bildung eines 10-Ringsystems mit einer weiteren FcNAu-Einheit. Der resultierende Au–Au-Abstand von 312.2(1) pm ist für die bei einwertigen Goldkomplexen zu beobachtende aurophile Wechselwirkung [25,26] zwischen den d^{10} -konfigurierten Goldatomen typisch.

Dagegen sind in der Platinverbindung **6**, die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, beide FcN-Gruppen als $(C,N-\eta^2)$ -Chelate in cis-Anordnung am zweiwertigen Platinatom gebunden (Abb. 3). Sowohl die Bindungslängen C(1)–Pt (197.3(7) pm), C(14)–Pt (197.3(7) pm) als auch die Bindungswinkel C(1)–Pt–N(1) 81.6(2)° bzw. C(14)–Pt–N(2) 80.2(3)° differieren nur wenig und sind in Übereinstimmung mit diesbezüglichen Literaturangaben [12,27]. Andererseits sind die Bindungsabstände N–Pt in den beschriebenen Organoplatin(II)-Komplexen (FcN)PtCl(DMSO) [12] (N–Pt 214.1(6) pm); $(C_5H_3CH_2NMe_2)_2FePt_2Cl_2 \cdot (DMSO)_2$ [27] (N–Pt 214.2(7) pm) um 10 pm kürzer als jene in **6** (N–Pt 224.7(6) pm). Die Ursache dafür ist sicher im elektronischen Einfluß der Chloratome zu suchen. Außerdem besitzt das 5-Ringsystem in **6** eine

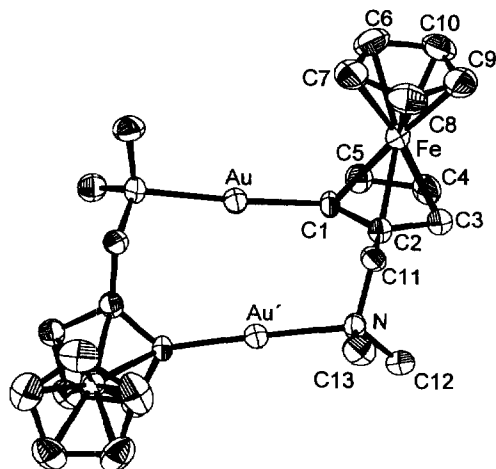


Fig. 2. Molekülstruktur von $[(FcN)Au]_2$ (**5**) in Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C(1)–Au, 202.1(6); Au–N', 214.8(5); Au–Au', 312.2(1) pm; C(1)–Au–N', 175.9(3); C(1)–C(2)–Au, 126.7(5); C(1)–C(2)–C(11), 126.6(6); N–C(11)–C(2), 114.3(6); C(11)–N–Au', 109.7(4)°.

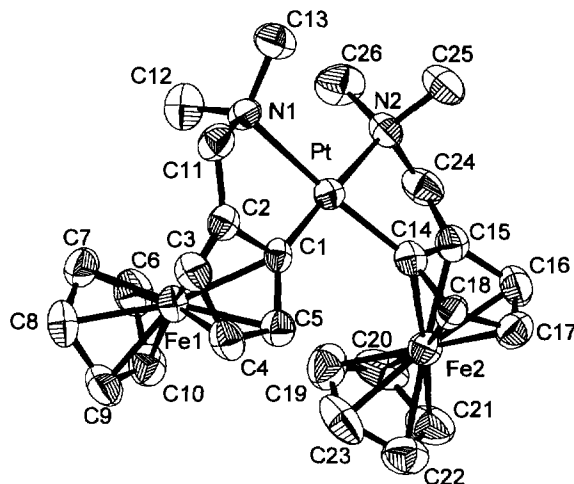


Fig. 3. Molekülstruktur von $(FcN)_2Pt$ (**6**) in Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pt–N(1), 224.7(6); Pt–N(2), 224.3(6); Pt–C(1), 196.9(7); Pt–C(14), 197.3(7) pm; C(1)–Pt–N(1), 81.6(2); C(1)–Pt–N(2), 174.7(2); C(1)–Pt–C(14), 97.0(3); C(14)–Pt–N(2), 80.2(3); C(14)–Pt–N(1), 171.4(2); N(1)–Pt–N(2), 101.9(2); C(1)–Pt–N(1), 81.6(2); C(14)–Pt–N(2), 80.2(3); C(15)–C(14)–Pt, 115.8(5); C(2)–C(1)–Pt, 116.5(5); C(14)–C(15)–C(24), 116.9(7); C(1)–C(2)–C(11), 118.0(7); C(24)–N(2)–Pt, 105.1(4); C(11)–N(1)–Pt, 106.9(4); C(2)–C(11)–N(1), 110.7 (6); C(15)–C(24)–N(2), 107.7(6)°.

gewisse Ringspannung, die durch eine Verkleinerung der Ringinnenwinkel bedingt wird.

2.2. NMR-Spektroskopie

Von der monometallischen Organogoldverbindung **1** konnten 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, die das Vorliegen der über eine Au–C- σ -Bindung am einwertigen phosphan-stabilisierten Au-Atom fixierten 3-(*N,N*-Dimethylaminopropyl)-Gruppe (DMAP) bestätigen. Dabei zeigt Tabelle 3, daß insbesondere die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Protonen in Übereinstimmung mit der Vergleichssubstanz Dimethylaminopropan sind. Allerdings ist für die CH_2 Au-Protonen in **1** statt des zu erwartenden Doppeltripletts ein Quadruplett zu beobachten, da die $^3J(H,H)$ - und $^3J(P,H)$ -Kopplungen die gleiche Größenordnung aufweisen. Eine Au \leftarrow N-Wechselwirkung ist somit in **1** nur wenig wahrscheinlich, zumal durch eine Quaternisierung des N-Atoms in **1** mittels Iodmethan die Bildung des kristallinen Methio-Derivates der Formel $Ph_3PAuCH_2CH_2CH_2[N(CH_3)_3]I$ zu beobachten ist.

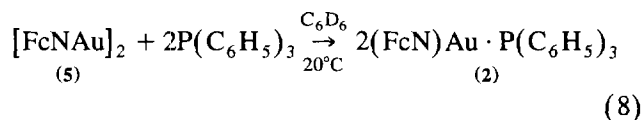
Die bei Raumtemperatur aufgenommenen 1H -NMR-Spektren der heterobimetallischen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate **2–7** stehen in Übereinstimmung mit den Strukturbefunden von **2, 5, 6**. Wie Tabelle 4 verdeutlicht, wird für die Protonen des unsubstituierten C_5H_5 -Ringes des FcN-Systems in **2–7** erwartungsgemäß ein Singulett mit chemischen Verschiebungen zwischen 3.72 und 4.30 ppm aufgefunden.

Tabelle 3
NMR-chemische Verschiebungen (δ -Skala, ppm) der 3-(*N,N*-Dimethylaminopropyl)Goldverbindung (DMAP)Au·P(C₆H₅)₃ (1) im Vergleich mit Dimethylaminopropan (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₃ (A)

Verbindung	Lösungsmittel	CH ₂ M	CH ₂	CH ₂ N	CH ₃	C ₆ H ₅ <i>ipso</i>	C ₆ H ₅ <i>ortho</i>	C ₆ H ₅ <i>meta</i>	C ₆ H ₅ <i>para</i>
<i>H-NMR</i> ¹³									
1	C ₆ D ₆	2.11 (2 H; q; ³ J 7.6) 0.89	2.55 (2 H; sext ³ J 7.4) 1.39	2.72 2.21	2.21 (6 H; s) 2.07	6.87 (9 H; m)	7.36 (6 H; m)		
A ^a	C ₆ D ₆								
<i>C-NMR</i>									
1	C ₆ D ₆	29.50 (d; ² J 95.1) 11.86	33.66	67.24	46.12	132.44 (d; ¹ J 43.9)	134.54 (d; ² J 13.8)	129.01 (d; ³ J 10.3)	130.74
A ^a	C ₆ D ₆		21.15	61.92	45.40				

^a Bei A: CH₂M, M = H.

Dagegen sind diese der disubstituierten C_5H_3 -Ringsysteme zwischen 3.80 bzw. 4.60 ppm zu beobachten. Im Falle von **2** gelang es durch ein zweidimensionales H,C-korelliertes NMR-Experiment die dazugehörigen ^{13}C -chemischen Verschiebungen (4.40–70.72 ppm; 4.44–77.16 ppm; 4.61–72.18 ppm) zu ermitteln. Die Signale der CH_2N -Protonen der FcN-Gruppen werden zwischen 2.77 und 4.47 ppm aufgefunden und bilden ein AB-Spinsystem, das allerdings bei **6** bzw. **7** durch Signale der CH_3 -Protonen überlagert wird. Die zu beobachtende magnetische Nichtäquivalenz der CH_2 -Protonen (d ; 2J 10.4–13.6 Hz) ist auf eine den 1,2(X,Y)disubstituierten Ferrocenen innewohnende Asymmetrie und nicht auf die Ausbildung von Chelatstrukturen zurückzuführen [28]. Charakteristisch für die Chelatbildung durch die FcN-Liganden ist dagegen die Aufspaltung des jeweiligen $N(CH_3)_2$ -Signales in zwei intensitätsgleiche Singulets [4,5] bei **5**, **6**, **7**. Im Gegensatz hierzu ist bei **2**, **3**, **4** nur ein Singulett für diese CH_3 -Protonen zu beachten, was gegen die Chelatbindung der FcN-Gruppe in diesen Organogold(I)-Derivaten spricht. Damit in Übereinstimmung befindet sich die Beobachtung, daß aus der dimeren Verbindung **5** bei Zusatz von Triphenylphosphan gemäß Gl. (8) die Aufspaltung dieses Dimers in den Komplex $(FcN)Au \cdot P(C_6H_5)_3$ (**2**) erfolgt, wobei nach kurzer Reaktionszeit nur noch ein $N(CH_3)_2$ -Protonensignal erscheint.



Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von **2–7** sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Dabei

erfolgte die Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren bekannter 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen des Goldes [9] bzw. Platins [11]. So ist für die C-Atome des C_5H_3 -Ringes jeweils ein Singulett bei 68 ppm typisch. Im disubstituierten C_5H_3 -System werden im Bereich von 66.89–79.10 ppm die chemischen Verschiebungen der diesbezüglichen C-Atome C(3), C(4), C(5) [C-Numerierung, Formel II] aufgefunden, während die der C-Atome C(1) und C(2) deutlich nach tieferem Feld verschoben und zwischen 84.93 bzw. 106.51 ppm anzutreffen sind.

Bei **5**, **6** und **7** ist außerdem eine gegenüber den linearen Derivaten **2–4** unterschiedliche chemische Verschiebung der $N(CH_3)_2$ -Kohlenstoffatome festzustellen. Diese Beobachtung ist ein Befund für das Vorliegen von $M \leftarrow N$ -Wechselwirkungen in **5**, **6** und **7** auch in Lösung.

2.3. Mössbauer-Messungen

In Übereinstimmung mit diesbezüglichen Literaturangaben [[4,5] bzw. [29–32]] wurden Aussagen zu einem potentiellen intervalenten Elektronentransfer zwischen den Heterometallatomen in den Organometall-Derivaten **2–7** durch ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen erhofft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden durch Tabelle 6 ausgewiesen, während in den Abb. 4 bzw. Abb. 5 die auftretenden Spektrentypen bei einer Meßtemperatur von 100 K vorgestellt werden.

So kann das in Abb. 5 aufgezeigte Mössbauer-Spektrum von $(FcN)_2Pt$ (**6**) am besten mit der Kombination D_1 , D_2 , S angepaßt werden, was durch die entsprechenden Fitparameter (Tabelle 6E) verdeutlicht

Tabelle 4

1H -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Skala, ppm) der Verbindungen $(FcN)Au \cdot P(C_6H_5)_3$ (**2**), $(FcN)Au \cdot P(C_6H_4F-p)_3$ (**3**), $(FcN)Au \cdot P(C_6H_4F-m)_3$ (**4**), $[FcNAu]_2$ (**5**), $(FcN)_2Pt$ (**6**), $(FcN)PtCl \cdot P(C_6H_5)_3$ (**7**)

Verbindung	Lösungsmittel	C_5H_3	C_5H_3	CH_2N	CH_3	C_6H_5		
2	C_6D_6	4.40 (1 H; s)	4.44 (1 H; s)	4.61 (1 H; s)	4.30 (5 H; s)	3.60 (1 H; d; 2J 12.0) 3.89 (1 H; d; 2J 12.0)	2.40 (6 H; s)	6.98 (9 H; s) 7.55 (6 H; m)
3	C_6D_6	4.39 (1 H; s)	4.43 (1 H; s)	4.58 (1 H; s)	4.29 (5 H; s)	3.48 (1 H; d; 2J 12.0)	2.34 (6 H; s)	6.68 (6 H; t) 7.25 (6 H; m) 7.20 ^a (m)
4	C_6D_6	4.37 (1 H; s)	4.40 (1 H; s)	4.57 (1 H; s)	4.28 (5 H; s)	3.45 (1 H; d; 2J 11.9) 3.86 (1 H; d; 2J 11.9)	2.38 (6 H; s)	6.68 (6 H; m) 7.20 ^a (m)
5	C_6D_6	3.99 (1 H; s)	4.23 (1 H; s)	4.38 (1 H; s)	4.27 (5 H; s)	2.77 (1 H; d; 2J 11.6) 3.47 (1 H; d; 2J 11.5)	2.03 (3 H; s) 2.37 (3 H; s)	
6	CD_2Cl_2	3.85 (1 H; s)	4.11 (1 H; s)	4.16 (1 H; s)	4.00 (5 H; s)	3.27 (1 H; d; 2J 13.6) 3.73 (1 H; d; 2J 13.6)	3.12 (3 H; s; 3J 44.0) 3.38 (3 H; s; 3J 46.9)	
7	$CDCl_3$	3.80 (1 H; s)	4.00 (1 H; s)	2.74 ^b (1 H; s)	3.72 (5 H; s)	3.63 (1 H; d; 2J 10.4) ^b	3.10 (3 H; s; 3J 24.0) 3.32 (4 H; s; 3J 20.3)	7.39 (9 H; s) 7.71 (6 H; m)

^aSignal liegt teilweise unter dem des Lösungsmittels.

^bSignale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 5
 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Skala, ppm) der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (2), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-p})_3$ (3), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m})_3$ (4), $[\text{FcNAu}]_2$ (5), $(\text{FcN})_2\text{Pt}$ (6), $(\text{FcN})\text{PtCl} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (7)

Verbindung	Lösungsmittel	C(1) ^a C ₅ H ₃	C(2)	C(3)	C(4) C ₅ H ₃	C(5)	C(6) C ₅ H ₅	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅ ipso (d; ¹ J 48.7)	C ₆ H ₅ ortho (d; ² J 13.9)	C ₆ H ₅ meta (d; ³ J 12.0)	C ₆ H ₅ para (d; ⁴ J 2.4)
2	C ₆ D ₆	106.51 (d; ² J 121.7)	91.87	77.16	72.18	70.52	68.41	63.92	45.74	131.95 (d; ¹ J 48.7)	134.62 (d; ² J 13.9)	129.12 (d; ³ J 10.4)	131.02
3	C ₆ D ₆	106.00 (d; ² J 123.5)	91.85	77.14	72.34	70.53	68.44	63.92	54.74	127 ^a	136.54 (2 d; ² J 15.7; ³ J 8.7)	116.59 (2 d; ² J 20.4; ³ J 12.0)	164.81
4	C ₆ D ₆	105.64 (d; ² J 123.6)	91.87	77.01	72.22	70.38	68.34	63.82	45.54	133.23 (d; ¹ J 47.6)	130.21 (d; ¹ J 10.4)	163.09 (2 d; ¹ J 251.8; ³ J 14.0)	118.66 (d; ² J 21.4)
5	C ₆ D ₆	86.1 ^b	84.93	79.10	72.02	69.73	68.95	67.70	51.91 47.12		120.90 (2 d; ² J 22.4; ² J 14.3)	131.21 ^b (2 d; ³ J 12.3; ³ J 7.6)	
6	CD ₂ Cl ₂	103.76	98.25	70.68	68.95	67.59	68.25	62.47	56.58 55.95		135.08 (d; ² J 10.9; ³ J 29.8)	127.83 (d; ³ J 11.2)	130.48 (d; ⁴ J 2.4)
7	CDCl ₃	77.2 ^c	96.34	70.77	66.89	66.51	68.81	59.79	53.38	131.05 (d; ¹ J 62.1)			
									51.70				

^a C-Numerierung, Formel II.

^b Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

^c Signal liegt teilweise unter dem des Lösungsmittels.

wird. Dabei resultiert das Dublett D_1 vom Fe-Atom des Ferrocengerüsts im FcN-Liganden, während das Dublett D_2 geringerer Aufspaltung dem Fe(III)-Atom des anteilmäßig gebildeten Ferricinium-Kations entspricht. Die breite Einzellinie S ($\Gamma = 0.42(9)$ mm s⁻¹) ist Ausdruck eines temperaturabhängigen Ladungsaustausches, der mit einem partiellen Oxidationsstufenwechsel Fe(II) \leftrightarrow Fe(III) der FcN-Einheit verbunden ist und mit höherer Frequenz abläuft, als es der Lebensdauer des angeregten Kernzustandes des ⁵⁷Fe-Atomes ($1.40 \cdot 10^{-7}$ s) entspricht. In jenen Fällen aber, in denen der Elektronenaustausch pro Zeiteinheit kleiner als die Lebensdauer des angeregten Kernzustandes ist, 'sieht' der Mössbauer-Kern nur einen mittleren Zustand und der Beobachter damit ein Singulett S . Der ermittelte partielle Ladungsübergang vom Fe(II)-Atom im Ferrocenrest der FcN-Gruppe zum Fe(III)-Atom im anteilig gebildetem Ferricinium-Kation resultiert damit aus dem Elektronensog infolge verringerter negativer Partiaalladung der N-Atome der FcN-Reste bei deren chelatartiger Bindung am Pt-Atom bei **6** (Abb. 3). Die aus diesem Ladungstransfer resultierende erhöhte negative Partiaalladung am Pt-Atom bewirkt nun ihrerseits eine Ladungsrückübertragung zum Ferricinium-Kation.

Überraschenderweise werden bei den heterobimetallischen Goldorganika **2–4**, in denen—wie im Falle von **2** röntgenkristallstrukturanalytisch bewiesen (Abb. 1), bzw. wie bei **3** und **4** zu vermuten—keine chelatgebun-

denen FcN-Gruppen am Au-Atom vorliegen, trotzdem intervalente Ladungsübergänge beobachtet. So läßt sich das von **2** aufgenommene Mössbauer-Spektrum (Abb. 4) optimal mit den Dubletts D_1 , D_2 anpassen (Tabelle 6A). Dabei ist D_1 mit der Aufspaltung $\epsilon_{100\text{K}} = 2.320(1)$ mm s⁻¹ in Übereinstimmung mit Literaturangaben [33] dem Fe(II)-Atom der Ferrocenyeinheit des FcN-Liganden zuzuordnen. Dagegen entspricht Dublett D_2 mit der Aufspaltung $\epsilon_{100\text{K}} = 0.50(4)$ mm s⁻¹ dem Anteil dreiwertigen Eisens im gebildeten Ferricinium-Kation. Offensichtlich wird—da eine Chelatstruktur in **2** auszuschließen ist—begünstigt durch die geringere Donorfähigkeit des PPh₃-Moleküles (–I-, bzw. –M-Effekt der C₆H₅-Ringe) intervalent Ladung vom Fe(II)-Atom des am Au-Atom η^1 -fixierten FcN-Restes abgezogen, was zu der mössbauerspektroskopisch ermittelbaren, partiellen Oxidation des zweiwertigen Eisenatoms in **2** führt. Diese Erklärung scheint auch bei der Interpretation der Spektren von **3** bzw. **4** (Abb. 4) zutreffend zu sein. Dabei wird mit der Substitution des F-Atomes in die para-Stellung der C₆H₅-Ringe und dem so resultierendem P(C₆H₄F-p)₃-Liganden in **3** der Feldgradient des dreiwertigen Eisens im anteiligen Ferricinium-Kation deutlich erhöht, was zu einer Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung des Fe(III)-Dubletts D_2 führt (Tabelle 6B), während der Einfluß der *m*-Position bei **4** weniger deutlichen Einfluß erkennen läßt (Tabelle 6C).

Interessanterweise kann auch das Spektrum des

Tabelle 6
Mössbauer Parameter der heterobimetallischen Verbindungen **2** bis **7** bei einer Meßtemperatur von 100 K

UG/%	D_1				D_2				S			
	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$I/\%$	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$I/\%$	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$I/\%$	χ^2
<i>A</i> (FcN)Au · PPh ₃ (2)												
30	0.517(5)	2.320(1)	0.29(2)	70(3)	0.16(2)	0.50(4)	0.39(6)	30(2)	–	–	–	1.14
<i>B</i> (FcN)Au · P(C ₆ H ₄ F-p) ₃ (3)												
19	0.528(9)	2.351(9)	0.24(1)	81(3)	–0.127(7)	1.00(14)	0.35(0)	19(3)	–	–	–	1.06
<i>C</i> (FcN)Au · P(C ₆ H ₄ F-m) ₃ (4)												
11	0.521(3)	2.287(5)	0.257(8)	89(2)	–	–	–	–	0.32(4)	0.40(9)	11(2)	1.22
<i>D</i> [(FcN)Au] ₂ (5)												
15	0.557(2)	2.362(5)	0.247(5)	85(1)	0.26(3)	0.39(4)	0.34(6)	15(1)	–	–	–	1.21
<i>E</i> (FcN) ₂ Pt (6)												
21	0.568(2)	2.390(4)	0.248(6)	79(1)	0.32(2)	0.58(1)	0.35(0)	13(1)	0.37(3)	0.42(9)	8(1)	0.99
<i>F</i> (FcN)PtCl · PPh ₃ (7)												
a 19	0.549(8)	2.368(8)	0.37(1)	81(1)	–0.07(4)	0.39(6)	0.33(8)	8(1)	0.44(1)	0.30(3)	11(2)	0.934
b 17	0.554(3)	2.360(4)	0.36(4)	83(1)	0.31(2)	0.31(3)	0.36(4)	17(1)	–	–	–	1.007

UG = Umwandlungsgrad (Ferrocen, Ferricinium).

δ = Isomerieverschiebung (relativ α Fe).

ϵ = Quadrupolaufspaltung.

Γ = Linienbreite.

I = Intensität.

χ^2 = Fitgüte.

dimeren $[\text{FcNAu}]_2$ (**5**) (Abb. 5) analog zu **2** angepaßt werden (Tabelle 6D). Dabei stammt Dublett D_1 wiederum vom Ferrocen-Eisen-Atom, während das Dublett D_2 ($\epsilon_{100\text{ K}} = 0.39(4) \text{ mm s}^{-1}$) einem anteilmäßigen dreiwertigen Eisen entspricht und der Ferricinium-Komponente zuzuordnen ist. Diese partielle Oxidation der Fe-Atome in **5** zeigt, daß der bisher bei vorliegender, direkter Chelatbindung der FcN-Gruppierung beschriebene Ladungstransfer [4,5] bzw. [29–32], auch auf das bezüglich der Au-Atome symmetrisch strukturierte $[\text{FcNAu}]_2$ (**5**) (Abb. 2) zutrifft, in dem N-Atome der FcN-Au-Einheiten Brückenfunktionen ausüben und zur Dimerisierung führen.

Die Interpretation des Spektrums von $(\text{FcN})\text{PtCl} \cdot \text{PPh}_3$ (**7**) (Abb. 5) ist nach beiden bisher diskutierten Varianten (Tabelle 6E) sinnvoll. So liefert die Auswertung analog **6** eine Fitgüte von $\chi^2 = 0.9337$, die den intervalenten Ladungstransfer infolge auftretender Chelatbindung des FcN-Restes in **7** stützt. Allerdings ist andererseits auch eine Anpassung mit einem Fe(III)-

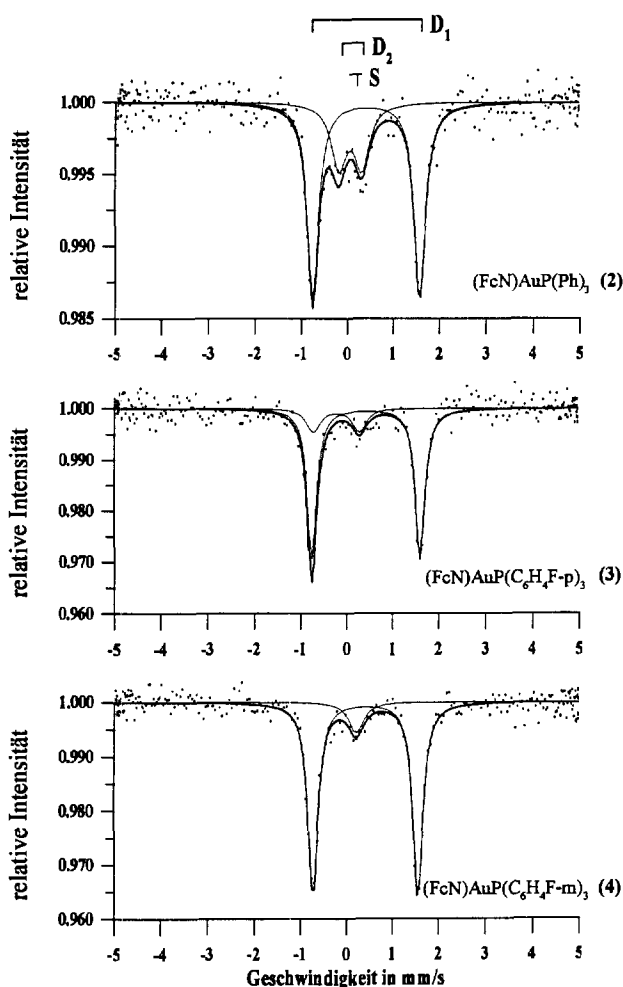


Fig. 4. Mössbauer-Spektren von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2**), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-p})_3$ (**3**), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m})_3$ (**4**) bei einer Meßtemperatur von 100 K.

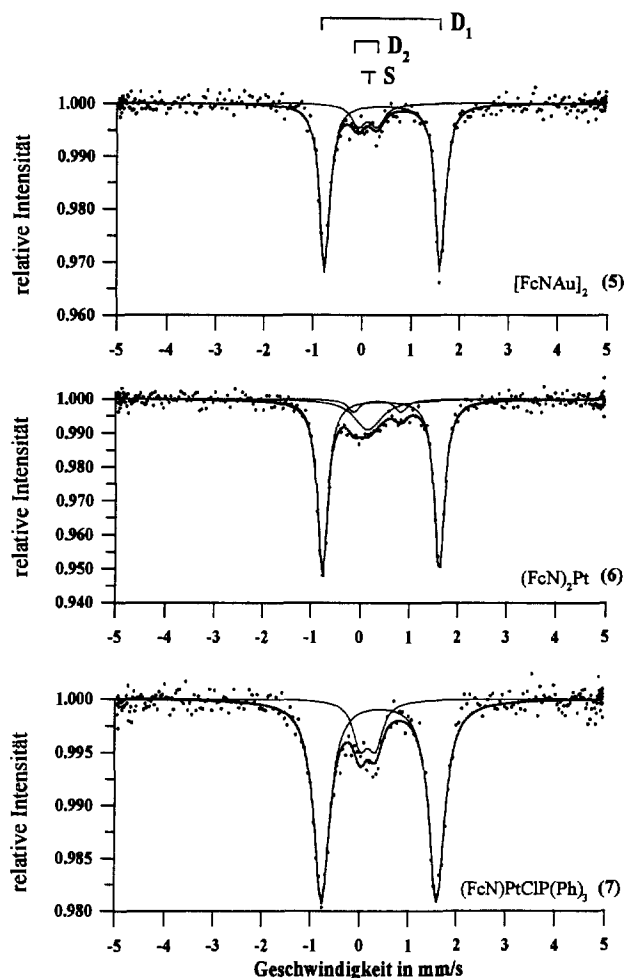


Fig. 5. Mössbauer-Spektren von $[\text{FcNAu}]_2$ (**5**), $(\text{FcN})_2\text{Pt}$ (**6**), $(\text{FcN})\text{PtCl} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**7**) bei einer Meßtemperatur von 100 K.

Dublett möglich ($\chi^2 = 1.007$), wobei in diesem Falle die partielle Oxidation $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ ausschließlich der schwächeren Donorfähigkeit des PPh_3 -Moleküls zuzuschreiben wäre. Da es uns bisher nicht gelang— infolge des Fehlens der für Röntgenkristallstrukturanalysen geeigneten Einkristalle— weitere Strukturaussagen für **7** zu treffen, kann die gleichzeitige Wechselwirkung beider Faktoren (Chelatbildung FcN; $-\text{I}$ -Effekt der C_6H_5 -Ringe im PPh_3 -Molekül) aus dem Mössbauer-Spektrum von **7** nicht ausgeschlossen werden. Sehr wahrscheinlich liegen aber auch hier $\text{Pt} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen vor.

Der in dem jeweiligen Festkörper beobachtete partielle Elektronentransfer führt in Abhängigkeit vom ermittelten Umwandlungsgrad in Übereinstimmung mit Literaturangaben [30–32] jedoch nicht zu einer paramagnetischen Verbreiterung aufgefunderer NMR-Signale in den Lösungsspektren von **2–7**. Dieser Befund wird darauf zurückzuführen sein, daß die sehr geringen Energie- bzw. Elektronendichteeffekte— in der Valenzschale des

Eisenatoms durch chemische und physikalische Einflüsse hervorgerufen—mössbauerspektroskopisch mit einer im Vergleich zur NMR-Spektroskopie höheren zeitlichen Empfindlichkeit nachweisbar sind und außerdem das anteilige dreiwertige Eisenatom im low-spin-Zustand ($\mu_{\text{eff.}}$ 1.73 B.M.) vorliegt [34].

3. Experimenteller teil

Alle durchgeführten Operationen mit Organometall-Verbindungen wurden unter Argon als Schutzgas (Schlenk-Technik) und unter Verwendung ketylierter Lösungsmittel ausgeführt. Verwendete Geräte: NMR-Spektrometer Gemini XL-300 (300 MHz) der Fa. Varian, IR-Spektrometer 16 PC FT-IR der Fa. Perkin-Elmer, MS-Spektrometer AMD 402 der Fa. AMD Intectra, Mössbauer-Spektrometer der Fa. Wissel. Die Aufnahme der NMR-, Massen- und Mössbauer-spektren erfolgte analog [4]. Zur Ausführung von Elementaranalysen stand ein Gerät des Typs Analyzer 1102 der Fa. Erba SIENCE zur Verfügung. [3-(*N,N*-Dimethylamino)propyl]-Lithium (DMAP)Li [35], [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (FcN)Li [36], cis-Dichloro(triphenylphosphan)platin $\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [37] sowie die Gold(I)-Komplexe $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3$ [38] wurden gemäß den Literaturangaben präpariert. Die Synthese des Tris(meta-Fluorphenyl)phosphan-Komplexes $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m)_3$ erfolgte in Analogie zu der des Tris(*para*-Fluorphenyl)phosphan-Derivates [38]. Platin(II)-chlorid stand als Handelsprodukt der Fa. Heraeus zur Verfügung.

3.1. Darstellung von Tris(pentafluorphenyl)phosphan-Gold(I)-chlorid $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

0.77 g (1.88 mmol) $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1.00 g (1.88 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ werden in 200 ml 96%igem Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung von 0.066 g (0.94 mmol) Hydraziniumhydrochlorid in 10 ml 50%igem Ethanol versetzt. Anschließend wird noch 48 Stunden gerührt, der ausgeschiedene farblose Feststoff filtriert, nacheinander mit je 100 ml Wasser und 20 ml eiskaltem Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.10 g (76%). Fp.: 184°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{ClF}_{15}\text{PAu}$ (764.57); gef. (ber.) C 28.40 (28.28), Cl 4.40 (4.64)%. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ 147.7 (d; 1J 257 Hz), 145.3 (d; 1J 265 Hz), 138.4 (d; 1J 259 Hz). $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ -126.74 (t, 6 F; J 22.6 Hz), -140.07 (t, 3 F; J 20.8 Hz), -155.34 (t, 6 F; J 19.5 Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ -32.71 ppm. MS (70 eV, EI): $m/e = 764(1.2) \text{M}^{7+}$; 729(0.8) $\text{M}-\text{Cl}^{7+}$, 548(4), 532(100) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}^{7+}$, 513(4) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)^{7+}$, 296(22), 217(23), 149(28), 129(21); 69(35) PF_2^{7+} .

3.2. Darstellungsvorschrift der Organogold(I)-Derivate 1–5

Zu Suspensionen von je 0.60 mmol des entsprechenden Triarylphosphangold(I)-chlorides in 70 ml Diethylether fügt man unter Rühren bei einer Temperatur von -20°C 0.70 mmol des jeweiligen Lithiumorganyls als Feststoff hinzu $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: **I** (**1**), **II** (**2**); $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3$: **II** (**3**); $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m)_3$: **II** (**4**) bzw. $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: **II** (**5**) und rührt noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend läßt man das jeweilige Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert von Ungelöstem und arbeitet die Filtrate wie folgt auf.

3.2.1. $(\text{DMAP})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**1**)

Das farblose Filtrat wird mit 30 ml kalter 5% iger Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Schicht noch dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Ölpumpenvakuum verbleibt die gesuchte Verbindung als farbloses Öl. Ausbeute: 0.21 g (64%). Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NPAu}$ (545.17); gef. (ber.) C 50.31 (50.69), H 4.86 (4.95), N 2.36 (2.57)%. MS: Tabelle 1; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , $\delta = 46.03$ ppm); $^1\text{H-}$, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 3.

3.2.2. $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2**), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3$ (**3**), $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m)_3$ (**4**)

Die jeweiligen orangefarbenen Filtrate werden im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingeeengt, die öligen Rückstände mit je 15 ml *n*-Pentan versetzt und bei einer Temperatur von 0°C stehen gelassen, bis dieselben fest werden. Danach überführt man diese auf eine Umlauffritte und extrahiert mit *n*-Pentan. Die sich aus den *n*-Pentanextrakten abscheidenden orangefarbenen Kristallite werden filtriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und stellen die gesuchten Organogold(I)-Verbindungen dar: **2** Ausbeute: 0.40 g (93%). Fp.: 123°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NPFcAu}$ (701.10); gef. (ber.) C 53.22 (53.11), H 3.97 (4.42), N 2.05 (1.97)%. MS: Tabelle 1; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , $\delta = 46.13$ ppm); $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5; Röntgenkristallstruktur: Abb. 1. **3** Ausbeute: 0.37 g (81%). Fp.: 130°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{NPAu}$ (755.07); gef. (ber.) C 50.22 (49.31), H 3.89 (3.71), N 1.76 (1.85)%. MS: Tabelle 1; $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , $\delta = -108.80$ ppm), $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , $\delta = 43.99$ ppm); $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5. **4** Ausbeute: 0.34 g (75%). Fp.: 134°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{NPFcAu}$ (755.07); gef. (ber.) C 48.88 (49.31), H 4.04 (3.71), N 1.81 (1.85)%. MS: Tabelle 1; $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , $\delta = -109.15$ ppm), $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , $\delta = 46.70$ ppm); $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5.

3.2.3. $[FcNAu]_2$ (5)

Das orangefarbene Filtrat wird im Ölpumpenvakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und bei einer Temperatur von -20°C 24 Stunden stehen gelassen. Danach werden die Kriställchen isoliert und getrocknet. Die Mutterlauge enthält das abgespaltene Tris(pentafluorophenyl)phosphan. Ausbeute: 0.62 g (67%). Fp.: 183°C (Zers.). Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{Au}_2$ (877.90); gef. (ber.) C 35.32 (35.57), H 3.48 (3.65), N 2.98 (3.19)%. MS: Tabelle 1; $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5; Röntgenkristallstruktur: Abb. 2.

3.3. Darstellung von $(FcN)_2Pt$ (6)

Zu einer Suspension von 0.50 g (1.88 mmol) PtCl_2 in 50 ml Toluol fügt man bei einer Temperatur von -80°C 0.94 g (3.76 mmol) **II** unter Rühren hinzu, läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dasselbe weitere 20 Stunden lang. Anschließend wird filtriert und das braunschwarze Filtrat im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingeengt. Der so erhältliche dunkelbraune feste Rückstand wird mit *n*-Pentan bis zur Abscheidung eines braunen Feststoffes aus der Pentanlösung extrahiert und danach die Extraktion mit Diethylether fortgeführt, wobei ein Isomergemisch von **6** als braunes Pulver [Ausbeute: 1.14 g (89%)] erhältlich ist. Dieses wird in 150 ml Toluol gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach 10 Wochen bei einer Temperatur von -50°C ockerfarbene Kristalle des untersuchten Diastereomeren ab, die filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0.13 g (10%). Fp.: 150°C (Zers.). Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{Pt}$ (679.05); gef. (ber.) C 45.77 (45.98), H 5.26 (4.71), N 4.03 (4.12)%. MS: Tabelle 1; $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5; Röntgenkristallstruktur: Abb. 3.

3.3.1. Darstellung von $(FcN)PtCl \cdot P(C_6H_5)_3$ (7)

Zu einer Suspension von 0.50 g (0.63 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}[P(C_6H_5)_3]_2$ in 80 ml Dimethoxyethan fügt man bei einer Temperatur von -60°C 0.31 g (1.26 mmol) **II** unter Rühren hinzu, läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert und engt das orangefarbene Filtrat im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene ein. Der so erhaltene orangefarbene feste Rückstand wird durch Extraktion mit Diethylether von unumgesetztem **II** befreit. Die nachfolgende Extraktion desselben mit Tetrahydrofuran führt zu **7**, das filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.39 g (62%). Fp.: 220°C (Zers.). Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClNFePt}$ (734.96); gef. (ber.) C 51.05 (50.66), H 4.16 (4.25), Cl 4.59 (4.83), N 1.95 (1.90)%. MS: Tabelle 1; $^{31}\text{P-NMR}$ [CDCl_3 , $\delta = 17.05$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 4304 Hz)]; $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 4, $^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 5.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Arbeiten, sowie Herrn Dr. M. Noltemeyer vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen für die Anfertigung und Auswertung der Röntgenkristallstrukturanalyse von **2**.

Literaturverzeichnis

- [1] K.-H. Thiele, Th. Herbrich, Z. Anorg. Allg. Chem. 621 (1995) 2025.
- [2] E. Langguth, N. van Thu, A. Shakoob, K. Jacob, K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 505 (1983) 127.
- [3] Th. Herbrich, K.-H. Thiele, U. Thewaldt, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 1609.
- [4] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch, F.T. Edelman, J. Organomet. Chem. 501 (1995) 71.
- [5] K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, J. Organomet. Chem. 527 (1997) 109.
- [6] P.B. Hitchcock, D.L. Hughes, G.J. Leigh, J.R. Sanders, J.S. de Souza, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 1985.
- [7] A.N. Nesmejanov, Y.T. Struchkov, N.N. Sedova, V.G. Andrianov, Y.V. Vogin, V.A. Sazonova, J. Organomet. Chem. 137 (1977) 217.
- [8] A.N. Nesmejanov, N.N. Sedova, Y.T. Struchkov, V.G. Andrianov, E.N. Stukheeva, V.A. Sazonova, J. Organomet. Chem. 153 (1978) 115.
- [9] A.N. Nesmejanov, B.G. Perevalova, K.I. Grandberg, D.A. Lemenovskii, T.V. Baukova, O.B. Afanassova, J. Organomet. Chem. 65 (1974) 131.
- [10] K.I. Grandberg, V.P. Diatschenko, J. Organomet. Chem. 474 (1994) 1.
- [11] L.I. Troitskaya, V.I. Sokolov, J. Organomet. Chem. 328 (1987) 169.
- [12] P. Ramani, R. Ranatunge-Bandarage, B.H. Robinson, J. Simpson, Organometallics 13 (1994) 500.
- [13] H. Gilman, L.A. Woods, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 550.
- [14] B. Armer, H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82 (1970) 120.
- [15] K. Jacob, K. Merzweiler, F. Voigt, K.-H. Thiele, J. Organomet. Chem. 526 (1996) 191.
- [16] R. Rundle, J.H. Sturdivant, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 1561.
- [17] C. Donnay, L.B. Coleman, N.G. Krieghoff, W.O. Cowan, Acta Crystallogr. B24 (1968) 157.
- [18] G. Innorta, F. Scagnolari, A. Modelli, S. Torroni, A. Foffani, J. Organomet. Chem. 241 (1983) 375.
- [19] G. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Determination Göttingen 1986, 1993.
- [20] Stoe, X-STEP, 1995.
- [21] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Programm for the Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1992.
- [22] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Universität Bonn, 1996.
- [23] R.W. Baker, J. Pauling, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2264.
- [24] A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, J. Organomet. Chem. 171 (1979) 399.
- [25] F. Veiros, M.J. Calhorda, J. Organomet. Chem. 510 (1996) 71.
- [26] H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. 65 (1993) 691.
- [27] P. Ramani, R. Ranatunge-Bandarage, B.H. Robinson, J. Simpson, Organometallics 13 (1994) 511.

- [28] J. Azizian, R.M.G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 397.
- [29] J.C. Klotz, E.G. Edward, L. Lin, *Organometallics* 4 (1985) 610.
- [30] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 71.
- [31] K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* 527 (1997) 109.
- [32] M.F. Lappert, M.J. McGeary, R.V. Parisch, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 107.
- [33] V.K. Goldanskii, R.H. Herber, *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1968, p. 295.
- [34] P. Gülich, H. Prange, *Chem. Ing. Tech.* 43 (1971) 1049.
- [35] M. Khan, R.C. Steevensz, D.E. Tuck, J.G. Noltes, P.W.R. Coxfield, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3407.
- [36] M.D. Rausch, G.A. Moser, C.F. Maede, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 1.
- [37] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3 Aufl., F. Enke, Stuttgart, 1978, S. 2016.
- [38] A.G. Jones, D.B. Powell, *Spectrochim. Acta*, 30A (1974) 563 und 1001.