

PSEUDOHALOGEN METALLVERBINDUNGEN

LII *. DIE STRUKTUR DES DIFULMINATO AURAT(I)-IONS $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$

U. NAGEL, K. PETERS, H.G. v. SCHNERING und W. BECK *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.) und Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Juli 1979)

Summary

The crystal structure of tetraphenylarsenium difulminatoaurate(I) $\text{AsPh}_4-[\text{Au}(\text{CNO})_2]$ has been determined (monoclinic, $C2/c$, a 1877.8(2), b 790.3(1), c 1793.7(3) pm, β 115.47(1)°, $Z = 4$). The seven atoms of the $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ anion are colinear, within the standard deviations. The bond lengths are: Au—C 201 pm, C—N 110 pm and N—O 125 pm.

Zusammenfassung

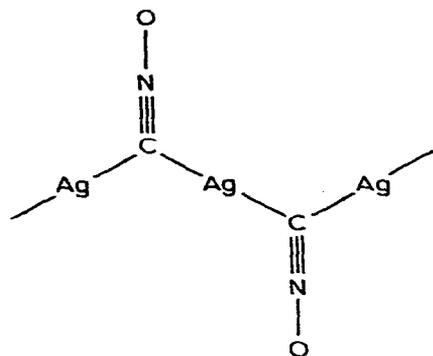
Die Struktur von Tetraphenylarsonium-difulminatoaurat(I) $\text{AsPh}_4-[\text{Au}(\text{CNO})_2]$ wurde bestimmt (monoklin, $C2/c$, a 1877.8(2); b 790.3(1); c 1793.7(3) pm; β 115.47(1)°; $Z = 4$). Die sieben Atome des $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ Anions sind innerhalb der Fehlergrenzen linear angeordnet. Die Bindungsabstände sind: Au—C 201; C—N 110 und N—O = 125 pm.

Einleitung

Fulminato-Metallkomplexe [2] beanspruchen besonderes Interesse, da hier wie in Metallcarbonylen, Isonitril-, Cyano- und Alkynyl-Verbindungen Metall-Kohlenstoffbindungen vorliegen. Das Fulminat-Ion lässt sich den Liganden $|\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^-$, $|\text{C}\equiv\text{N}^-$, $|\text{C}\equiv\text{CR}^-$, $|\text{C}\equiv\text{NR}$, $|\text{C}\equiv\text{O}$ an die Seite stellen.

Komplexe Metallfulminate wurden bisher noch nicht röntgenographisch untersucht. Eine vollständige Kristallstrukturbestimmung liegt bisher nur von Silberfulminat [3] vor. Im Silberfulminat, das in zwei polymorphen Formen auftritt, liegen gewinkelte polymere $-\text{Ag}-\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$ -Ketten vor (A), wobei das

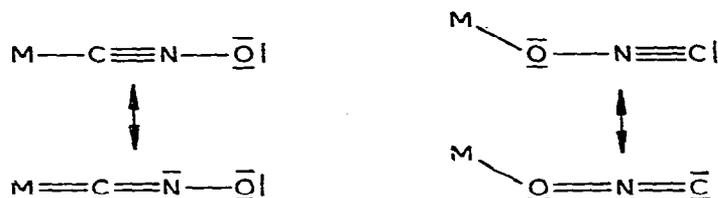
* Für LI. Mitteilung siehe Ref. 1.



(A)

lineare Fulmination als Brückenligand fungiert. Die Bindungsverhältnisse lassen sich durch eine Dreizentren-Ag—C—Ag-Bindung (aus 2 *sp*-Orbitalen der Silberionen und dem *sp*-Orbital des Kohlenstoffatoms) beschreiben.

Während die Knallsäure, der Grundkörper der organischen Nitriloxide [4] als "quasi lineares" Molekül mit einer sehr kleinen Energiedifferenz zwischen linearer ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$) und gewinkelter ($\text{H}-\text{C}=\text{N}=\text{O}$)-Struktur vorliegt [5], ist für komplexe C-kordinierte Metallfulminate eine lineare Metall—CNO-Gruppierung zu erwarten. Bei O-gebundenen Komplexen sollte die Metall—ONC-Bindungen gewinkelt sein.



Die Bindungsverhältnisse sind ähnlich wie bei Thiocyanato-Komplexen mit gewinkelter M—SCN- und bei Isothiocyanaten mit linearer M—NCS-Struktur [6].

Zur Röntgenstrukturanalyse wurde das $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ Ion gewählt, das als Tetraphenylarsonium-Salz nicht explosiv ist und aus polaren organischen Lösungsmitteln gut kristallisiert [7]. Für das $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ Ion wurde schon aufgrund des Auftretens von jeweils einer $\nu_s(\text{CNO})$ - und $\nu_{as}(\text{CNO})$ -Schwingung im IR-Spektrum auf lineare Struktur (Punktgruppe $D_{\infty h}$) geschlossen [7].

Strukturbestimmung

$\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{CNO})_2]$ wurde wie früher beschrieben [7] dargestellt und aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Im IR-Spektrum ergab sich kein Hinweis auf Zersetzung (z.B. Umlagerung zum isomeren Isocyanat). Ein Kristallbruchstück mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm wurde auf einem Syntex-P1-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Orientierungsmatrix und die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 3083 Reflexen *hkl* wurden nach dem ω -Verfahren ($\text{Mo-K}\alpha$, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit

(Fortsetzung s.S. 431)

TABELLE 1
 ORTSPARAMETER UND B_{ij} (\AA^2), DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN (STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN). DIE
 B_{ij} SIND DEFINIERT FÜR $\exp(-1/4(B_{11}h^2a^2 + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots))$

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	D ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Au	1/4	1/4	0	8,41(4)	4,49(3)	5,51(3)	0,71(3)	2,29(3)	-0,42(2)
As	0	0,9469(2)	1/4	4,07(5)	3,24(5)	3,62(5)	0	1,22(4)	0
N	0,1483(8)	0,1719(14)	0,0947(8)	8,7(7)	4,4(5)	7,5(6)	-0,3(5)	3,3(5)	-0,3(4)
O	0,1089(8)	0,1406(16)	0,1340(9)	14,0(9)	8,0(6)	14,4(10)	-1,9(6)	9,7(9)	-0,4(6)
C(1)	0,1848(11)	0,1982(18)	0,0615(9)	10,4(10)	4,1(5)	6,7(7)	0,0(6)	2,1(7)	0,5(5)
C(10)	-0,0625(6)	0,8017(12)	0,2847(6)	5,1(5)	3,5(4)	4,3(4)	-0,5(3)	1,8(4)	-0,5(3)
C(11)	-0,1412(6)	0,8182(15)	0,2599(7)	4,9(5)	4,9(5)	5,5(5)	-0,4(4)	1,9(4)	0,4(4)
C(12)	-0,1887(8)	0,6976(21)	0,2779(9)	5,7(6)	8,3(7)	7,0(7)	-1,5(6)	2,6(6)	-0,5(6)
C(13)	-0,1461(9)	0,5726(16)	0,3310(8)	8,1(8)	5,1(6)	6,2(6)	-2,0(8)	3,2(6)	-0,1(5)
C(14)	-0,0658(8)	0,5535(16)	0,3626(8)	8,5(8)	4,6(5)	7,0(6)	0,0(5)	3,6(6)	1,3(5)
C(15)	-0,0219(7)	0,6694(14)	0,3393(7)	6,7(6)	4,0(5)	8,6(6)	0,6(4)	2,9(5)	1,8(4)
C(20)	0,0658(5)	0,0924(11)	0,3375(5)	4,1(4)	3,1(4)	4,6(4)	0,0(3)	1,1(3)	-0,6(3)
C(21)	0,0677(5)	0,0743(14)	0,4151(6)	5,9(5)	4,7(5)	4,7(4)	0,2(4)	2,0(4)	0,2(4)
C(22)	0,1116(8)	0,1900(16)	0,4752(7)	9,1(8)	5,5(6)	4,5(5)	-0,7(6)	1,6(5)	-0,9(4)
C(23)	0,1516(8)	0,3200(17)	0,4576(8)	8,2(7)	4,7(5)	5,8(6)	-0,4(5)	0,4(5)	-1,3(5)
C(24)	0,1473(7)	0,3365(15)	0,3794(8)	6,5(6)	3,8(5)	7,3(7)	-1,0(4)	1,7(5)	-0,4(5)
C(25)	0,1048(8)	0,2236(14)	0,3187(8)	6,3(6)	5,3(6)	5,7(5)	-0,9(4)	2,2(5)	-0,1(4)

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL (STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN)

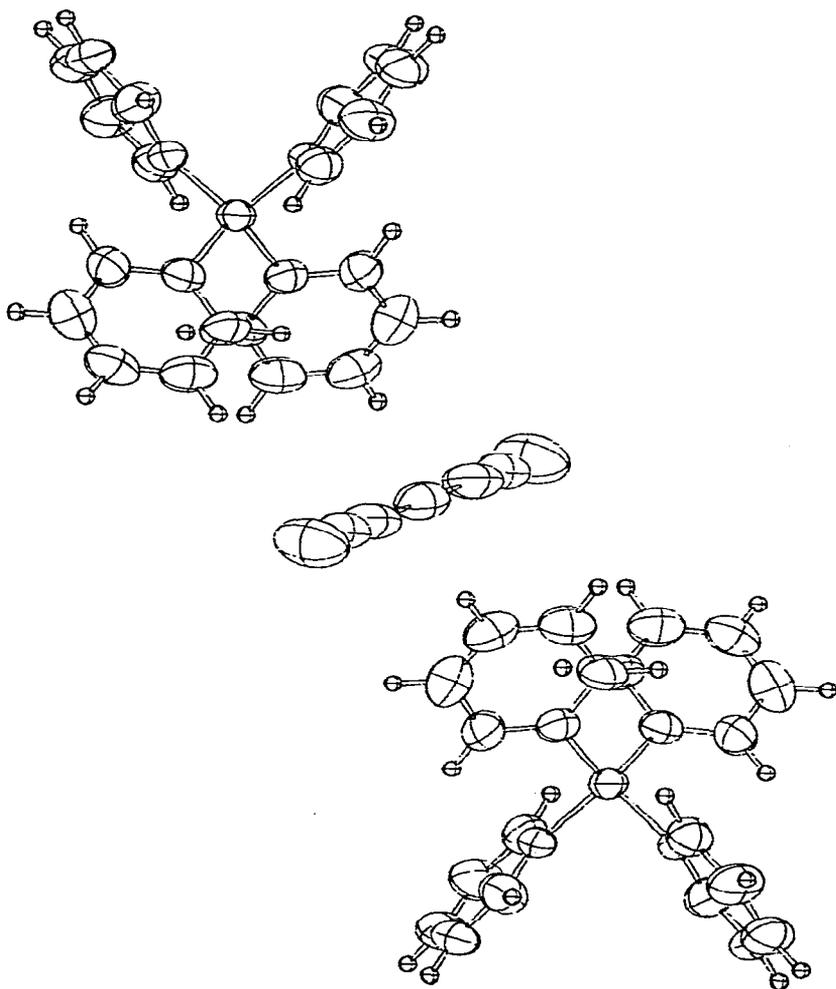
[Au(CNO)₂]⁻-Anion

Au—C(1)	201(2) pm	C(1)—Au—C(1)	180.0°
C(1)—N	110(3) pm	Au—C(1)—N	179(2)°
N—O	125(2) pm	C(1)—N—O	178(2)°

[As(Ph)₄]⁺-Kation

As—C(10)	193(1) pm	As—C(20)	191(1) pm	C(10)—As—C(10)	106.8(4)°
C(10)—C(11)	134(2) pm	C(20)—C(21)	139(1) pm	C(20)—As—C(20)	105.9(4)°
C(11)—C(12)	142(2) pm	C(21)—C(22)	138(2) pm	C(10)—As—C(20)	111.2(4)° 2x
C(12)—C(13)	134(2) pm	C(22)—C(23)	139(2) pm		110.8(4)° 2x
C(13)—C(14)	137(2) pm	C(23)—C(24)	138(2) pm		
C(14)—C(15)	141(2) pm	C(24)—C(25)	137(2) pm		
C(15)—C(10)	141(2) pm	C(25)—C(20)	139(2) pm		

Die Bindungswinkel in den Phenylringen betragen im Mittel 120° (±2°)

Fig. 1. Kation und Anion von AsPh₄[Au(CNO)₂]. Die einzelnen Atome sind also thermische Schwingungsellipsoide dargestellt (H-Atome isotrop).

zwischen 0.5 und 24.0 Grad min^{-1} in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ wurden 2211 Reflexe hkl mit $I > 1.96\sigma(I)$ erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem XTL-System (Syntex; Nova 1200) am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Aus einer Pattersonsynthese wurden zunächst die Positionen der Schweratome (Au und As) ermittelt. Eine Fourier-synthese liess die Positionen aller 30 leichteren Atome unter Berücksichtigung der zu erwartenden interatomaren Abstände festlegen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.067$. Eine zusätzliche isotrope Verfeinerung der geometrisch berechneten H-Atome ergab schliesslich $R = 0.062$.

Ergebnis

$(\text{AsPh}_4)[\text{Au}(\text{CNO})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit a 1877.8(2); b 790.3(1); c 1793.7(3) pm und β 115.47(1)°. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Formeleinheiten (d_{R05} 1.836 g cm^{-3}). Au und As besetzen die Lage 4c bzw. 4e, alle anderen Atome die allgemeine Lage 8f mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Auf die Wiedergabe der Strukturfaktoren haben wir verzichtet, sie werden auf Wunsch zugesandt.

Diskussion

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kationen und das $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ -Anion in der Umgebung des Inversionszentrums der Struktur. Das Difulminatoaurat(I)-Anion ist im Rahmen der (relativ grossen) Fehlergrenzen linear. Die Bindungsabstände im Fulminatliganden entsprechen weitgehend denen im Silberfulminat (C—N: 116; N—O: 125 pm [3]) und in der Knallsäure (C—N: 117; N—O: 120 pm [5]). Die Gold—Kohlenstoff-Bindung ist im Fulminatkomplex mit $d(\text{Au—C})$ 201 pm kürzer als in der Methylgold(I)-Verbindung $\text{Ph}_3\text{P—Au—CH}_3$ (212 pm [8]), jedoch länger als in Cyano- bzw. Alkynylverbindungen wie z.B. $\text{Ph}_3\text{P—Au—C}\equiv\text{CPh}$ (194 pm [9]) oder $\text{Ph}_3\text{P—Au—CN}$ (185 pm [10]). Der unterschiedliche Transseffekt von CNO^- und PPh_3 schränkt allerdings einen direkten Vergleich dieser Verbindungen ein. Das dem Difulminatoaurat(I) analoge Dicyanoaurat(I) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ zeigt dagegen nahezu identische Au—C Abstände (212 pm [11]). In beiden Fällen ist neben der σ -Donorbindung eine π -Rückbindung $\text{Au} \rightarrow \text{CNO}$ möglich, deren Ausmass aber nicht gross sein kann, da $d(\text{C—N})$ 110 pm einer Dreifachbindung entspricht.

Einen interessanten Aspekt zeigen die thermischen Parameter B bzw. B_{ij} . Die mittleren Auslenkungen \bar{u} der Atome von ihren Positionen sind nämlich beim As-Atom (2 pm) und auch bei den Phenyl-C-Atomen des Kations (2–3 pm) im Durchschnitt kleiner als bei den Atomen des Anions ($\bar{u}(\text{Au}, \text{C}(1), \text{N}) \approx 3$ pm; $\bar{u}(\text{O}) = 4$ pm). Beim Difulminatoaurat(I)-Anion fällt auch die vergrösserte Auslenkung orthogonal zur Achse bei den endständigen O-Atomen auf (vgl. Fig. 1). Es ist jedoch wegen der Fehlerbreiten kaum zu entscheiden, ob dies mit einer gemeinsamen Torsionsbewegung aller Atome als starrer Körper zusammenhängt oder aber als Anzeichen für eine Knickschwingung der O-Atome gewertet werden kann.

Abstände und Winkel im Tetraphenylarsonium-Kation liegen im erwarteten Bereich [12]. Die C₂-Symmetrie resultiert aus der Punktsymmetrie des Kristalles am Ort des zentralen As-Atoms.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Beck, T. Kemmerich und H. Böhme, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 200.
- 2 Zusammenfassende Darstellung: W. Beck, *Organometal. Chem. Rev. A*, **7** (1971) 159.
- 3 J.C. Barrick, D. Canfield und B.C. Giessen, *Acta Cryst. B*, **35** (1979) 464; D. Britton und J.D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **19** (1965) 662.
- 4 W. Beck und K. Feldl, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 746; *Angew. Chem. internat. Edit.*, **5** (1966) 722; W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und R.S. Tobias, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 533.
- 5 M. Winnewisser und K.H. Bodenseh, *Z. Naturforsch. A*, **22** (1967) 1724; B.P. Winnewisser, M. Winnewisser und F. Winter, *J. Mol. Spectroscopy*, **51** (1974) 65; P.R. Bunker, B.M. Landsberg und B.P. Winnewisser, *J. Mol. Spectroscopy*, **74** (1979) 9.
- 6 Übersicht siehe z.B.: W. Beck und W.P. Fehlhammer, *MTP International Reviews of Science, Inorganic Chemistry Series One, Vol. 2*, Butterworth, London, 1972.
- 7 W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und E. Schuierer, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3591.
- 8 P.D. Gavens, J.J. Guy, M.J. Mays und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. B*, **33** (1977) 137.
- 9 P.W.R. Corfield und H.M.M. Shearer, *Acta Cryst.*, **23** (1967) 156.
- 10 P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, *Ric. Sci.*, **39** (1969) 173.
- 11 A. Rosenzweig und D.T. Cromer, *Acta Cryst.*, **12** (1959) 709.
- 12 W.P. Fehlhammer und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3370.