

Heterobimetallische 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate des einwertigen Goldes

Klaus Jacob ^{a,*}, Frank Voigt ^a, Kurt Merzweiler ^a, Christoph Wagner ^a, Piero Zanello ^b,
Marco Fontani ^b, Claus Pietzsch ^c

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

^b Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena, Pian dei Mantellini 44, Siena, I-53100, Italien

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

Received 21 July 1997

Abstract

[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-lithium, FcNLi (**1**) reacts with gold (I) complexes ClAu · L to heterobimetallc organo gold(I) compounds (FcN)Au · L [L = P(C₆H₃F₂-m,p)₃ (**1**), P(C₆H₃F₂-m,m)₃ (**2**), P(C₆H₄CH₃-o)₃ (**3**), P(C₆H₄CH₃-m)₃ (**4**), P(C₆H₄CH₃-p)₃ (**5**), P(C₂H₅)₃ (**6**)]. Starting from [FcNAu]₂ and P(C₆H₄Cl-m)₃, the (FcN)Au · P(C₆H₄Cl-m)₃ (**7**) is formed. The organo gold derivatives **1**–**7** were characterized by mass-, NMR- and Mössbauer spectroscopy as well as by cyclovoltametry and X-ray diffraction.

Zusammenfassung

2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium, FcNLi (**1**) reagiert mit Gold(I)-Komplexen ClAu · L zu den heterobimetallischen Organogold(I)-Verbindungen (FcN)Au · L [L = P(C₆H₃F₂-m,p)₃ (**1**), P(C₆H₃F₂-m,m)₃ (**2**), P(C₆H₄CH₃-o)₃ (**3**), P(C₆H₄CH₃-m)₃ (**4**), P(C₆H₄CH₃-p)₃ (**5**), P(C₂H₅)₃ (**6**)]. Ausgehend von [FcNAu]₂ und P(C₆H₄Cl-m)₃ wird (FcN)Au · P(C₆H₄Cl-m)₃ (**7**) gebildet. Die Charakterisierung der Goldorganika **1**–**7** erfolgte durch Massen-, NMR- und Mössbauer-Spektroskopie sowie durch Cyclovoltammetrie und Röntgenkristallstrukturanalysen. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Gold; 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl; Nuclear magnetic resonance; Cyclovoltametry; Mössbauer spectroscopy; Crystal structure

1. Einleitung

σ -Organogoldverbindungen, die durch direkte Organilyierung von Gold(III)- bzw. -(I)-chlorid mittels Lithiumorganylen erhältlich sind, kennt man vorzugsweise vom einwertigen Gold, obwohl neben dem homoleptischen Trimethylgold (CH₃)₃Au und davon abgeleiteter heteroleptischer Gold(III)-organyle [1,2], kürzlich auch C,N-chelatgold(III)-Derivate RAuCl₂ (R = 2,5-(Dimethylaminomethyl)phenyl; 2-(Dimethylaminomethyl)-5,6-(Methoxy)phenyl [3]) beschrieben werden konnten.

Im Gegensatz hierzu sind sowohl monometallische Organogold(I)-Verbindungen RAu · PR'₃ [R = Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl] als auch Heterobimetallorganika [R = Ferrocenyl, 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl, Cymantrenyl] zugänglich, die sich für oxidative Additionsreaktionen zur Darstellung von Organogold(III)-Derivaten eignen [4,5]. Die Einführung stark elektronenziehender Liganden mit kleinem σ -Donor- π -Acceptorverhältnis (R' = F) in Kombination mit der CF₃-Gruppe, führt zum thermisch instabilen CF₃Au · PF₃, das sich bei einer Temperatur von –40°C zersetzt [6].

Kürzlich berichteten wir über [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-gold(I)-Derivate der Formel (FcN)Au · P(C₆H_{5-n}F_n)₃ (n = 0,1) und konnten durch Röntgenkristallstrukturanalyse am bereits anderweitig

* Corresponding author.

Table 1

Schmelzpunkt, Molekül-Fragmentierungsspeaks von (FcN)Au · PR₃ [R = C₆H₃F₂-m,p (1), C₆H₃F₂-m,m (2), C₆H₄CH₃-o (3), C₆H₄CH₃-m (4), C₆H₄CH₃-p (5), C₂H₅ (6), C₆H₄Cl-m (7)]

	1	2	3	4	5	6	7
fp (°C)	152/53	147/50	173 (Z)	128/29	176 (Z)	52	161/63
M ⁷⁺ (m/z)	809	809	743	743	743	557	804
Rel. intensität (%)	(1)	(0.7)	(7)	(26)	(22)	(100)	
M–FcN ^{⊖+}	567 (2)	567 (1.5)	501 (6)	501 (4)	501 (1)	315 (32)	
M–PR ₃ ^{⊖+}	439 (9)	439 (28)	439 (17)	439 (8)	439 (2)	439 (6)	
PR ₃ ^{⊖+}	370 (100)	370 (100)	304 (62)	304 (58)	304 (100)	118 (12)	
PR ₂ ^{⊖+}	257 (25)	257 (17)	213 (7)	213 (9)	213 (7)		
PR ₁ ^{⊖+}	144 (44)	144 (41)	122	122	122 (7)		
FcNH ^{⊖+}	243	243	243	243	243	243	
CpFeC ₅ H ₄ CH ₂ ^{⊖+}	199	199	199	199	199	199	
C ₅ H ₅ Fe ^{⊖+}	121	121	121	121	121	121	

beschriebenen (FcN)Au · P(C₆H₅)₃ [7] zeigen, daß der zur Chelatbildung befähigte 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Ligand (FcN) über eine Au–C-σ-Bindung am einwertigen Goldatom fixiert und eine Au–N-Wechselwirkung auszuschließen ist [8].

Mit der Darstellung weiterer diesbezüglicher Goldorganika der Formel (FcN)Au · L (L = Triphenylphosphan-Ligand, dessen C₆H₅-Ringe durch elektronenziehende F-Atome und elektronendrückende CH₃-Gruppen substituiert sind) soll u.a. der intervalente

Table 2

Daten zur Kristallstrukturanalyse von (FcN)Au · P(C₆H₄F-m)₃ [8], (FcN)Au · P(C₆H₃F₂-m, m)₃ (2), (FcN)Au · P(C₆H₄Cl-m)₃ (7)

	(FcN)Au · P(C ₆ H ₄ F-m) ₃ [8]	2	7
Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ AuF ₃ FeNP	C ₃₁ H ₂₅ AuF ₆ FeNP	C ₃₁ H ₂₈ AuCl ₃ FeNP
Molmasse [g mol ⁻¹]	755.33	809.31	804.68
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> <i>bcn</i>	<i>P</i> <i>bcn</i>
Meßtemperatur	R.T.	R.T.	R.T.
Strahlung (λ = 0.71073 Å)	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Gitterkonstanten [pm]	<i>a</i> = 1069.1(2) <i>b</i> = 1551.9(3) <i>c</i> = 1793.5(3) α = 90° β = 106.51(2)° γ = 90°	<i>a</i> = 1972.4(8) <i>b</i> = 1444.4(19) <i>c</i> = 2038.8(8) α = 90° β = 90° γ = 90°	<i>a</i> = 1429.9(7) <i>b</i> = 2044.5(7) <i>c</i> = 2077.4(8) α = 90° β = 90° γ = 90°
Zellvolumen [pm ³]	2.853 × 10 ⁹	5.808 × 10 ⁹	6.073 × 10 ⁹
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	8	8
Röntgenographische Dichte d _{ber.} [g cm ⁻³]	1.759	1.851	1.760
Meßbereich 2θ	3.54–48.10	3.50–50.00	3.48–49.98
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	5.741	5.661	5.642
Gemessene Reflexe	11403	7151	9681
Unabhängige Reflexe	4360	5122	5351
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2893	3414	3888
Zahl der verfeinerten Parameter	343	395	343
<i>R</i> [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	0.047	0.048	0.036
<i>wR</i> ₂ [alle Daten]	0.111	0.123	0.087
Verwendete Rechenprogramme	[10–12]	[10–12]	[10–12]
Verfeinerung	alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome befinden sich auf den berechneten Positionen		
Meßgeräte	Stoe-IPDS	Stoe-IPDS	Stoe-IPDS

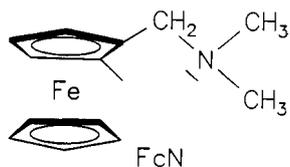


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m)_3$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Au–C(1) 202.5(10), Au–P 229.0(2); C(1)–Au–P 175.5(2), C(2)–C(1)–Au 126.9(7), C(5)–C(1)–Au 126.0(7), Au–C(1)–Fe 119.1(4).

Elektronentransfer in diesen Organogold(I)-Verbindungen durch cyclovoltammetrische und ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen untersucht sowie über die erzielten Ergebnisse berichtet werden.

2. Ergebnisse und diskussion

Nachdem erkannt worden war, daß Reaktionen von $(\text{FcN})\text{Li}$ (**I**) mit $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Bildung von $[\text{FcNAu}]_2$ unter Substitution des schwachen Donormoleküls $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führen, bei Umsetzungen von $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ aber $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ entsteht [8], sollten mehrfach fluorsubstituierte Triphenylphosphan-Moleküle, z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,p)_3$ bzw. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,m)_3$, als stabilisierende Donoren verwendet werden.

Bei der Einwirkung von [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium $(\text{FcN})\text{Li}$ (**I**) werden gemäß Eq. (1) die heterobimetallischen Organogold(I)-Derivate

$(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,p)_3$ (**1**) und $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,m)_3$ (**2**) gebildet.

$\text{ClAu} \cdot \text{L} + (\text{FcN})\text{Li}(\text{I}) \rightarrow (\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{L} + \text{LiCl}$, (1)
L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,p)_3$ (**1**); $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,m)_3$ (**2**).

Die Dreifach-Substitution der C_6H_5 -Ringe des Triphenylphosphan-Liganden durch Fluoratome und Verwendung von $\text{ClAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3$ führt dagegen zur langsamen Bildung des $[\text{FcNAu}]_2$, das ^1H - ^{13}C -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Offensichtlich wird unter dem Einfluß von drei elektronegativen F-Atomen die Donorwirkung des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3$ -Liganden bereits so geschwächt, daß unter Abspaltung desselben die Ausbildung von zwei Au–N-Bindungen [8] einsetzt.

Andererseits sind bei Umsetzungen von $\text{ClAu} \cdot \text{L}$ [L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-o)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-m)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p)_3$ bzw. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] mit **I** gemäß Eq. (2) diesbezügliche Heterobimetallorganika des einwertigen Goldes erhältlich.

$\text{ClAu} \cdot \text{L} + (\text{FcN})\text{Li}(\text{I}) \rightarrow (\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{L} + \text{LiCl}$, (2)

L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-o)_3$ (**3**), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-m)_3$ (**4**), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p)_3$ (**5**), $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**6**). Die Reaktion von $[\text{FcNAu}]_2$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)_3$ führt gemäß nachstehender Eq. (3) zu $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)_3$ (**7**).

$[\text{FcNAu}]_2 + 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)_3$
 $\rightarrow 2(\text{FcN})\text{Au} \cdot$
 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)_3$ (**7**). (3)

Bei den feuchtigkeitsempfindlichen, jedoch relativ luft-

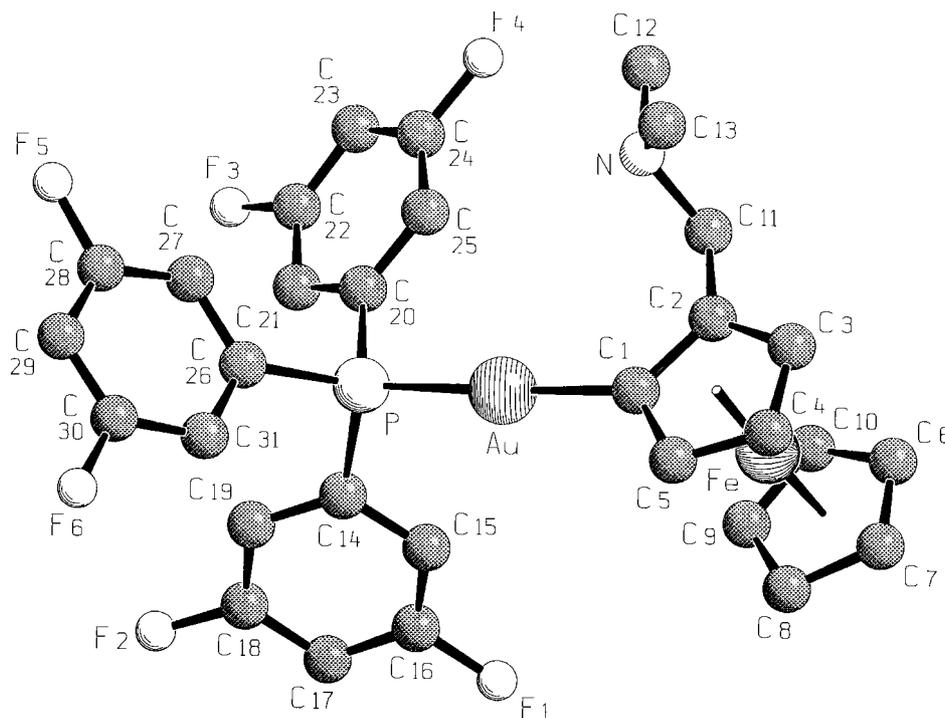


Fig. 2. Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,m)_3$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C(1)–Au 205.0(10), P–Au 228.5(2), Au–Au' 305.2(1); C(5)–C(1)–Au 128.3(8), C(2)–C(1)–Au 125.0(8), C(1)–Au–P 175.3(3), C(1)–Au–Au' 88.5(3), P–Au–Au' 96.2(1), Au–C(1)–Fe 125.8(4).

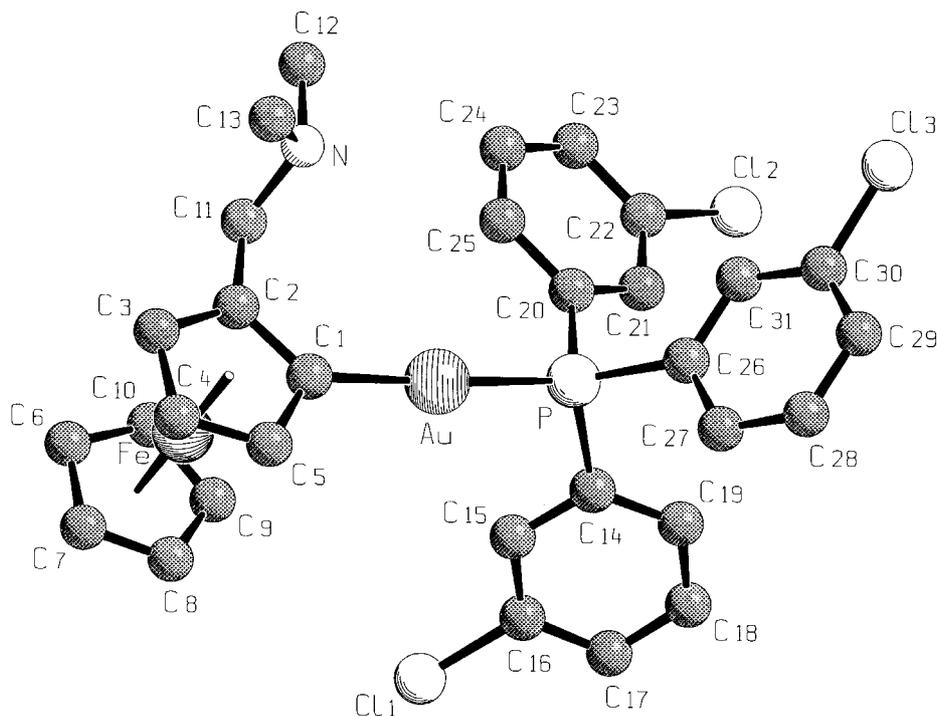


Fig. 3. Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m})_3$ (**7**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C(1)–Au 202.9(6), P–Au 228.5(2), Au–Au' 306.8(1); C(5)–C(1)–Au 128.1(5), C(2)–C(1)–Au 126.8(5), C(1)–Au–P 174.4(2), C(1)–Au–Au' 90.0(2), P–Au–Au' 95.6(1), Au–C(1)–Fe 124.6(3).

stabilen Organogold(I)-Verbindungen handelt es sich um kristalline Substanzen von roter (**1**) bzw. gelbroter (**2–7**) Farbe, die bei Temperaturen zwischen 52°C (**6**) und 176°C (**5**) schmelzen oder sich thermisch zersetzen

(s. Table 1). In polaren und unpolaren Lösungsmitteln sind **1–7** löslich. Als Protolyse- bzw. Thermolyseprodukt ist in allen Fällen Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) identifizierbar. In den Massenspektren von **1–7**

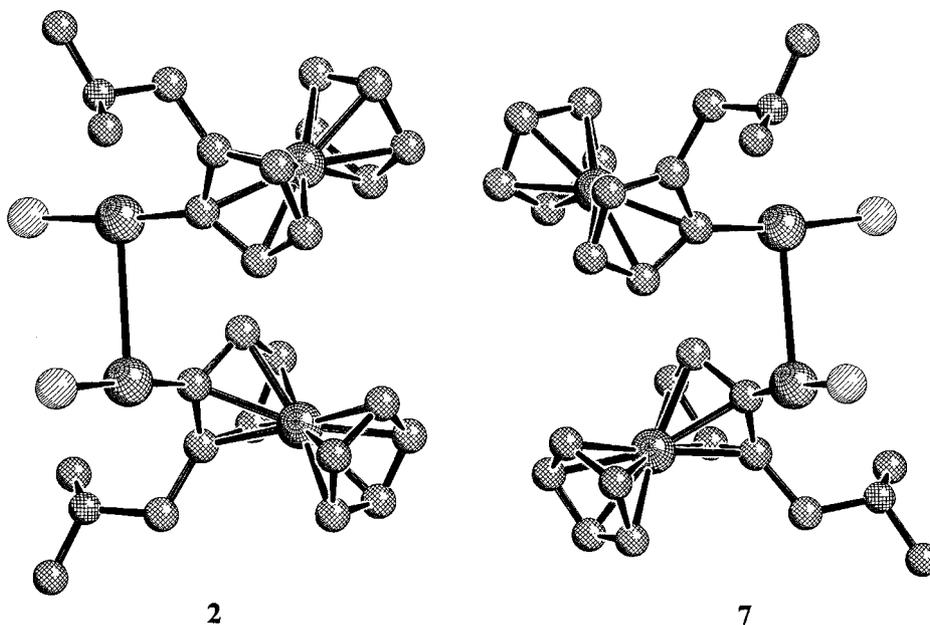


Fig. 4. Aurophile Wechselwirkung der Au–Au' Atome in **2** und **7** (substituierte Phenylringe an den P-Atomen wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit weggelassen).

Table 3

¹H-NMR-chemische Verschiebungen (δ [ppm], J [Hz], 25°C) von (FcN)Au·PR₃ [R = C₆H₃F₂-m,p (1); C₆H₃F₂-m,m (2); C₆H₄CH₃-o (3); C₆H₄CH₃-m (4); C₆H₄CH₃-p (5); C₂H₅ (6); C₆H₄Cl-m (7)]

Verbindung	Lösungsmittel	C ₅ H ₃	C ₅ H ₃	C ₅ H ₃	C ₅ H ₅	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
1	C ₆ D ₆	4.51 (1 H; s)	4.42 (1 H; s)	4.36 (1 H; s)	4.28 (5 H; s)	3.31 (1 H; d; ² J 11.9)	2.32 (6 H; s)	7.06 (3 H; m)
						3.85 (1 H; d; ² J 11.8)		6.86 (3 H; m)
2	C ₆ D ₆	4.48 (1 H; s)	4.38 (1 H; s)	4.32 (1 H; s)	4.25 (5 H; s)	3.26 (1 H; d; ² J 11.9)	2.34 (6 H; s)	6.87 (6 H; m)
						3.83 (1 H; d; ² J 11.9)		6.26 (3 H; m)
3	C ₆ D ₆	4.60 (1 H; s)	4.38 (1 H; s)	4.30 (1 H; s)	4.19 (5 H; s)	3.52 (1 H; d; ² J 12.0)	2.26 (6 H; s)	7.01 (9 H; m)
						3.69 (1 H; d; ² J 12.0)		6.77 (3 H; m)
4	C ₆ D ₆	4.65 (1 H; s)	4.45 (1 H; s)	4.40 (1 H; s)	4.32 (5 H; s)	3.70 (1 H; d; ² J 12.2)	2.42 (6 H; s)	7.74 (3 H; d)
						3.89 (1 H; d; ² J 12.1)		7.38; 6.98; 6.85 (je 3 H; m)
5	C ₆ D ₆	4.65 (1 H; s)	4.48 (1 H; s)	4.42 (1 H; s)	4.34 (5 H; s)	3.67 (1 H; d; ² J 12.0)	2.44 (6 H; s)	7.60 (6 H; m)
						3.95 (1 H; d; ² J 11.8)		7.89 (6 H; d; J 6.8)
6	C ₆ D ₆	4.59 (1 H; s)			4.32 (7 H; m)	3.68 (1 H; d; ² J 12.1)	2.41 (6 H; s)	CH ₂ 1.08 (6 H; qui)
						3.77 (1 H; d; ² J 12.0)		CH ₃ 0.82 (9 H; m)
7	C ₆ D ₆	4.59 (1 H; s)	4.39 (1 H; s)	4.37 (1 H; s)	4.30 (5 H; s)	3.48 (1 H; d; ² J 12.1)	2.40 (6 H; s)	7.63; 6.90 (3 H; d)
						3.83 (1 H; d; ² J 12.0)		7.09 ^a (m); 6.62 (3 H; m)

^aSignal liegt teilweise unter dem des Lösungsmittels.

Table 4

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ [ppm], J [Hz], 25°C) von (FcN)Au·PR₃ [R = C₆H₃F₂-m,p (1); C₆H₃F₂-m,m (2); C₆H₄CH₃-o (3); C₆H₄CH₃-m (4); C₆H₄CH₃-p (5); C₂H₅ (6); C₆H₄Cl-m (7)]

Verbindung	Lösungsmittel	C ₅ H ₃	C ₅ H ₅	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅ ipso	C ₆ H ₅ ortho	C ₆ H ₅ meta	C ₆ H ₅ para
1	C ₆ D ₆	^b 91.9 ^b	77.07; 72.39; 70.31	68.37	63.81	45.50 ^b	122.90 ^b (t) 118.76 ^b (m) 131.10 ^b (m)	150.93 (CF; m; ¹ J 255.1)	152.68 (2 d; ¹ J 257.3; ² J 13.3)
2	C ₆ D ₆	^b 91.98	77.09; 72.29; 70.17	68.41	63.83	45.45 ^b	116.95 (m)	163.35 (3 d; ¹ J 255.5)	107.69 (t; ² J 25.3)
3	C ₆ D ₆	103.46 (d; ² J 121.7)	91.18 77.92; 71.83; 70.11	68.37	63.32	45.40 128.5 ^a	143.48 (d; ² J 14.1)	132.26 ^b (d; J 8.2)	131.22
4	C ₆ D ₆	106.64 (d; ² J 121.3)	91.80 77.18; 72.13; 70.67	68.42	63.97	45.81 132 ^b	126.69 ^b (d; J 8.2)	133.77 ^b (d; J 7.2)	132.03
5	C ₆ D ₆	106.78 (d; ² J 122.1)	91.78 77.12; 72.05; 70.47	68.35	63.81	45.64 129.37 (d; ¹ J 51.1)	139.10 (d; ² J 11.5)	131.59 (d; ³ J 11.0)	132.03
6	C ₆ D ₆	109.13 (d; ² J 121.7)	91.84 77.07; 72.19; 70.52	68.07	63.78	46.73	135.48 (d; ² J 16.2)	129.18 (d; ³ J 10.4)	141.37 (d; ⁴ J 1.7)
7	C ₆ D ₆	^b 91.99	77.04; 72.29; 70.56	68.49	64.02	45.82 132.9 (d; ¹ J 47)	134.38 (d; ² J 14.1)	129.92 (d; ³ J 10.9)	141.37 (d; ⁴ J 1.7)
							139.10 (d; ² J 11.5)	131.59 (d; ³ J 11.0)	132.03
							135.48 (d; ² J 16.2)	129.18 (d; ³ J 10.4)	141.37 (d; ⁴ J 1.7)
							134.38 (d; ² J 14.1)	129.92 (d; ³ J 10.9)	141.37 (d; ⁴ J 1.7)
							133.98 (d; ² J 15.9)	135.82 (CCl) (d; ³ J 13.7)	131.80
							132.32(d; ² J 13.4)	130.75 (d; ³ J 11.4)	

^aSignal liegt teilweise unter dem des Lösungsmittels.

^bSignale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Table 5

^{19}F - und ^{31}P -NMR-chemische Verschiebungen (δ [ppm], 25°C) von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{PR}_3$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,p}$ (**1**); $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,m}$ (**2**); $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o}$ (**3**); $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$ (**4**); $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$ (**5**); C_2H_5 (**6**); $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m}$ (**7**)]

Verbindung	Lösungsmittel	^{19}F	^{31}P
1	C_6D_6	-132.17; -134.83	45.68
2	C_6D_6	-106.07	50.12
3	C_6D_6		33.48
4	C_6D_6		45.96
5	C_6D_6		43.98
6	C_6D_6		43.15
7	C_6D_6		46.69

(s. Table 1) treten die entsprechenden Molekülionen- sowie typische Fragmentpeaks auf. Letztere resultieren aus einer bevorzugten Abspaltung der Phosphan- bzw. des FcN-Liganden. Das charakteristische Fragmentierungsverhalten der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppe FcN ist dabei zu beobachten [9].

2.1. Kristallstrukturen

Von den Heterobimetallorganika des einwertigen Goldes $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{PR}_3$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-m}$ [8], $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,m}$ (**2**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m}$ (**7**)] konnten Röntgenkristallstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen ausgeführt werden, deren notwendige kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturösungen Table 2 enthält [13].

Die bereits anderweitig beschriebene Verbindung $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m})_3$ [8] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und besitzt die in Fig. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. Dagegen weisen **2** und **7** eine or-

thorhombische Raumgruppe mit je 8 Molekülen pro Elementarzelle auf. Ihre jeweiligen Molekülstrukturen werden durch die Figs. 2 und 3 veranschaulicht.

Bei den untersuchten Derivaten handelt es sich um Organogold(I)-Verbindungen mit nahezu linearen $\text{C}(1)\text{-Au-P}$ Bindungsachsen. Eine Chelatstruktur der an den sp-hybridisierten Goldatomen durch $\text{Au-C-}\sigma$ - Bindungen fixierten FcN-Gruppen ist somit auszuschließen. Die entsprechenden Bindungslängen $\text{C}(1)\text{-Au}$ bzw. Au-P [$(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m})_3$: 202.5(10), 229.0(2); **2**: 205.0(10), 228.5(2); **7**: 202.9(6), 228.5(2) pm] sowie die zugehörigen Bindungswinkel $\text{C}(1)\text{-Au-P}$ [$(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m})_3$: 175.5(2); **2**: 175.3(3); **7**: 174.4(2) $^\circ$] befinden sich in Übereinstimmung mit jenen anderer Organogold(I)-Verbindungen, z.B. von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{C}(1)\text{-Au}$ 202.7(6), Au-P 228.7(2) pm; $\text{C}(1)\text{-Au-P}$ 174.5(2) $^\circ$) [8] bzw. $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{C}(1)\text{-Au}$ 207, Au-P 227 pm; $\text{C}(1)\text{-Au-P}$ 178 $^\circ$) [14].

Die bei **2** und **7** aufgefundenen $\text{Au-Au}'$ -Bindungsabstände von 305.2(1) bzw. 306.8(1) pm sprechen, wie Fig. 4 verdeutlicht, für eine intermolekulare Aggregation dieser einkernigen heterobimetallischen Goldorganyle über kurze van der Waals Wechselwirkungen der d^{10} -konfigurierten Goldatome [15–17].

2.2. NMR-Spektroskopie

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der FcN-Derivate des einwertigen Goldes **1–7** stehen in Übereinstimmung mit den Strukturbefunden von **2** und **7**. Wie Table 3 ausweist, wird für die Protonen des unsubstituierten C_5H_5 -Ringes des FcN-

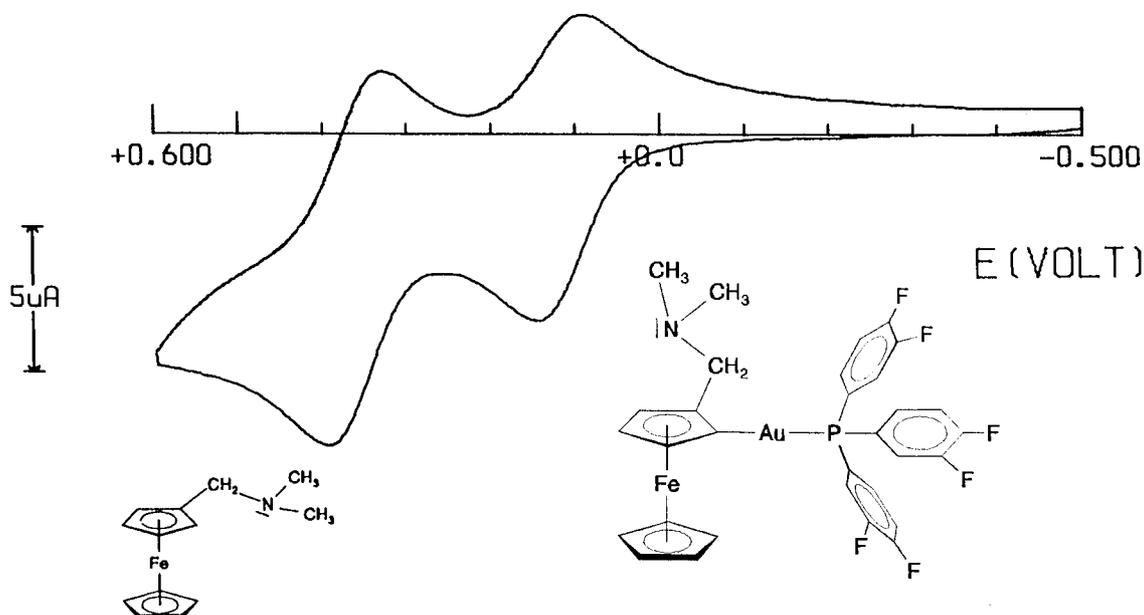


Fig. 5. Cyclovoltammogramm einer Lösung von Acetonitril, die äquimolare Mengen ($7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,p})_3$ (**1**) und Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) enthält, Leitsalz ist $[\text{NEt}_4][\text{ClO}_4]$ (0.1 mol dm^{-3}) (Platinelektrode, $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$).

Table 6

Formale Elektrodenpotentiale ($E_{0/+}^{\circ}$, v.s. S.C.E.), Peakdifferenz (ΔE_p , $v^a = 0.2 \text{ V s}^{-1}$), Peakstromverhältnis i_{pc}/i_{pa} ($v^a = 0.02 \text{ V s}^{-1}$) für die Einelektronenoxidation von $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{PR}_3$ in ausgewählten Lösungsmitteln im Vergleich zu Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) und Ferrocen (FcH)

R	$E_{0/+}^{\circ}$ [V]	ΔE_p [mV]	i_{pc}/i_{pa}	Solvent
$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,p}$ (1)	+0.12	65	0.8	MeCN ^b
	+0.25	102	0.9	THF ^c
$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,m}$ (2)	+0.13	68	0.7	MeCN ^b
	+0.30	95	0.9	THF ^c
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o}$ (3)	+0.10	68	0.8	MeCN ^b
	+0.25	78	0.7	THF ^c
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$ (4)	+0.10	70	0.7	MeCN ^b
	+0.25	90	0.8	THF ^c
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$ (5)	+0.10	62	0.6	MeCN ^b
C_2H_5 (6)	+0.06	65	1.0	MeCN ^b
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m}$ (7)	+0.10	65	0.6	MeCN ^b
	+0.27	80	0.8	THF ^c
C_6H_5 [8]	+0.10	68	0.7	MeCN ^b
	+0.24	86	0.7	THF ^c
	+0.07	86	0.9	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{§}}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F-p}$ [8]	+0.10	68	0.7	MeCN ^b
	+0.25	106	0.6	THF ^c
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m}$ [8]	+0.12	66	0.8	MeCN ^b
	+0.26	70	0.9	THF ^c
FcNH	+0.36	70	1.0	MeCN ^b
	+0.53	120	1.0	THF ^c
FcH	+0.40	90	1.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{§}}$
	+0.38	75	1.0	MeCN ^b
	+0.52	90	1.0	THF ^c
	+0.39	94	1.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{§}}$

^a v : Potentialänderungsgeschwindigkeit.

^b Zusatzelektrolyt: $[\text{NEt}_4][\text{ClO}_4]$ 0.1 M.

^c Zusatzelektrolyt: $[\text{NEt}_4][\text{ClO}_4]$ 0.2 M.

Systems erwartungsgemäß ein Singulett mit chemischen Verschiebungen zwischen 4.19 und 4.34 ppm aufgefunden. Dagegen sind diese des disubstituierten C_5H_3 -Ringsystems zwischen 4.30 bzw. 4.59 ppm zu beobachten. Die Signale der NCH_2 -Protonen der FcN-Gruppen treten als AB-Spinsystem zwischen 3.26 und 3.95 ppm auf. Die Nichtäquivalenz dieser 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 [18]. Dagegen ist für eine Chelatbildung durch die FcN-Gruppe die Aufspaltung des $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Signals in zwei intensitätsgleiche Singulett [8,19] typisch. In **2–7** kann jedoch hierfür nur ein Singulett ermittelt werden.

Mit dieser Aussage in Übereinstimmung befindet sich auch die Beobachtung, daß aus der bereits beschriebenen dimeren Organogold(I)-Verbindung $[\text{FcNAu}]_2$ [8] bei Zusatz von Bis[diphenylphos-

phinoethan] gemäß Eq. (4) die Aufspaltung dieses Dimeren unter Bildung von $(\text{FcN})\text{Au}(\text{Ph}_2)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{Au}(\text{FcN})$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$: δ 2.34 s (12); CH_2N : δ 3.53, 3.89; PCH_2 : 2.91 (m) ppm erfolgt, das Diphos-Molekül als brückenbildender Ligand fungiert und nach 15 Minuten Reaktionszeit im Lösungsmittel C_6D_6 ebenfalls nur noch ein Singulett für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen der FcN-Gruppen erscheint.

$[\text{FcNAu}]_2 + \text{diphos}$



Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von **1–7** sind in Table 4 zusammengestellt, wobei die Zuordnung durch Vergleiche mit Spektren bekannter 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate des einwertigen Goldes erfolgte [7,8].

Damit in Übereinstimmung befinden sich auch die in Table 5 wiedergegebenen chemischen Verschiebungen der von **1–7** aufgenommenen ^{31}P - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren, wobei die auffällige Hochfeldverschiebung bei **3** in dessen ^{31}P -NMR-Spektrum auf die orthoständige CH_3 -Gruppe [20] und die Hochfeldverschiebung der ^{19}F -NMR-Signale von **1** gegenüber jenem von **2** auf die Anwesenheit zweier Fluorsubstituenten in der meta/para Position des Donormoleküls $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,p})_3$ [21] zurückzuführen ist.

2.3. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen zum Studium eines potentiellen Einelektronen-Überganges erfolgten an den Organogold(I)-Derivaten $(\text{FcN})\text{Au} \cdot \text{PR}_3$ (R = $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,p}$ (**1**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-m,m}$ (**2**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o}$ (**3**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$ (**4**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$ (**5**), C_2H_5 (**6**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m}$ (**7**); C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-p}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-m}$ [8]). Das in Fig. 5 vorgestellte Cyclovoltammogramm von **1** ist für alle untersuchten Verbindungen typisch.

Es ist festzustellen, daß bei **1** eine Oxidation des zweiwertigen Fe-Atomes in der Ferrocen-Matrix der FcN-Gruppe bei Potentialwerten erfolgt, die niedriger sind als jene der Referenzsubstanz Dimethylaminomethylferrocen (FcNH). Dieser Befund ist mit der Elektronendonorfähigkeit des $\text{Au} \cdot \text{PR}_3$ -Fragmentes zu begründen. Das auftretende Peakstrom-Verhältnis $i_{pc}/i_{pa} < 1$ belegt die relative Instabilität des gebildeten Monokations $\mathbf{1}^+$. Der Übergang eines Elektrons pro Molekül konnte durch potentiostatische Coulometrie an Lösungen von **1** in Acetonitril ($E_w = +0.3 \text{ V}$) bewiesen werden. Mit Elektrolysebeginn schlägt dabei die gelbe Lösungsfarbe zunächst nach grün um, bevor sich

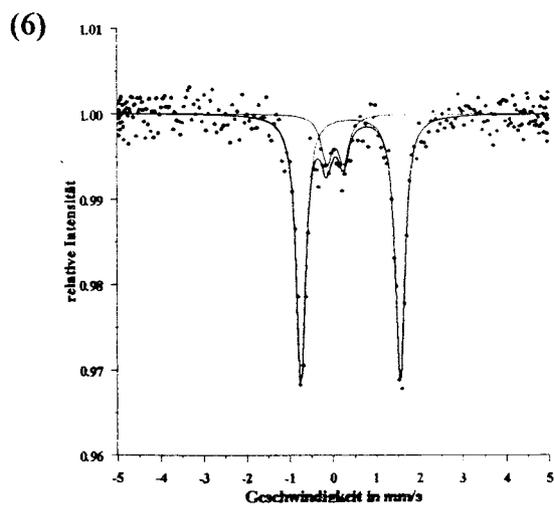
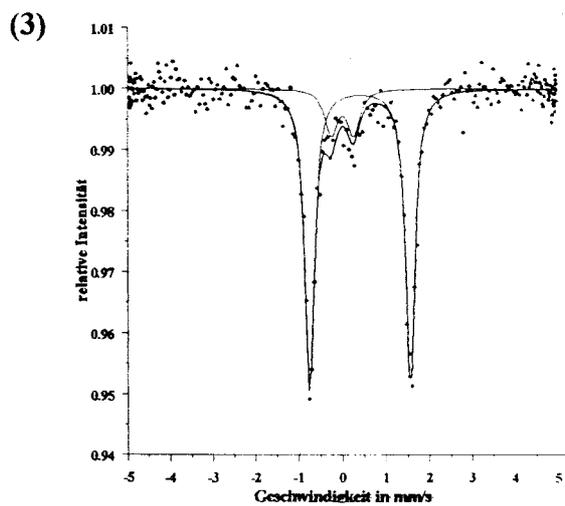
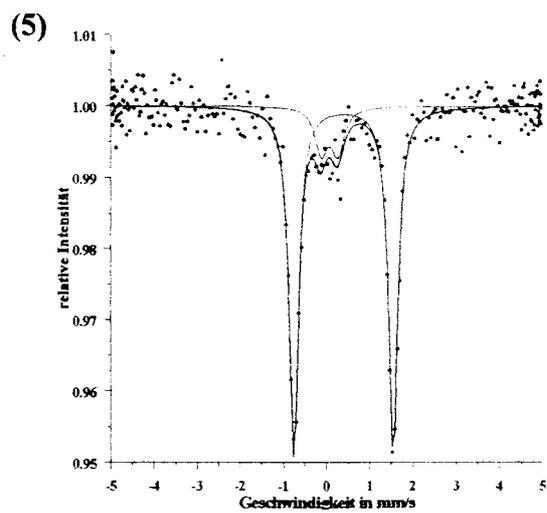
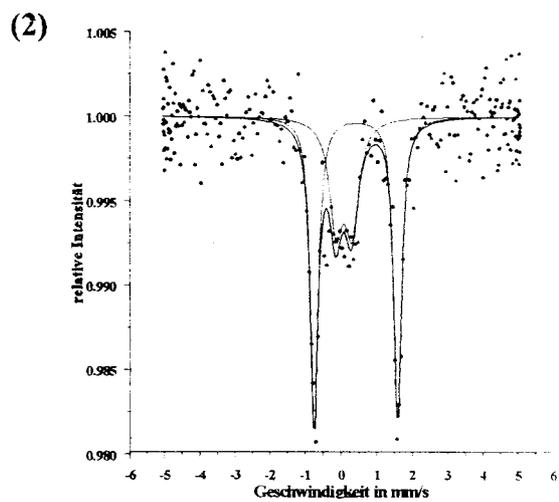
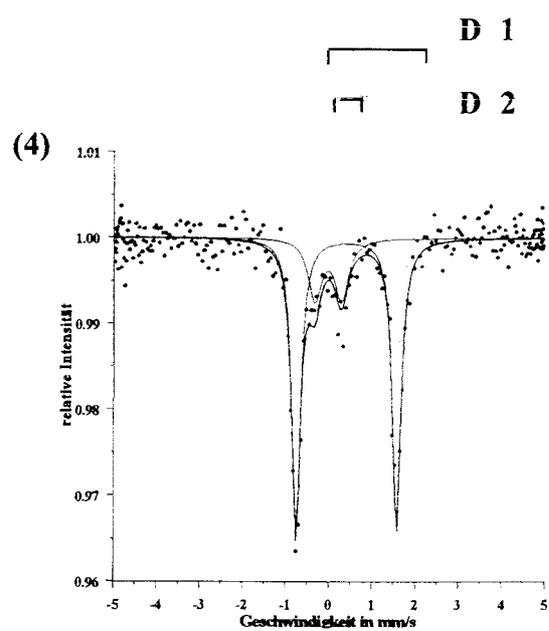
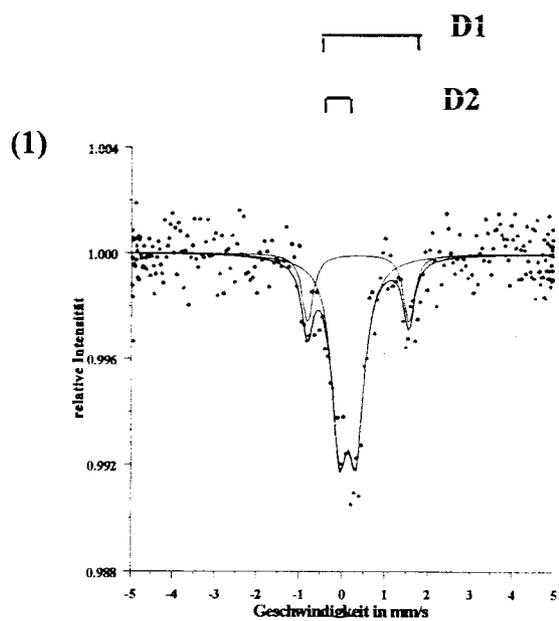


Table 7

⁵⁷Fe-Mössbauer-Parameter der Derivate (FcN)Au · PR₃ [R = C₆H₃F₂-m,p (**1**); C₆H₃F₂-m,m (**2**); C₆H₄CH₃-o (**3**); C₆H₄CH₃-m (**4**); C₆H₄CH₃-p (**5**); C₂H₅ (**6**)]

Verbindung	D1				D2			
	δ [mms ⁻¹]	ε [mms ⁻¹]	Γ [mms ⁻¹]	I [%]	δ [mms ⁻¹]	ε [mms ⁻¹]	Γ [mms ⁻¹]	I = UG [%]
1	0.49(2)	2.36(5)	0.31(8)	22(4)	0.26(1)	0.38(2)	0.44(5)	78(4)
2	0.534(6)	2.33(1)	0.25(2)	63(3)	0.19(3)	0.44(4)	0.44(8)	37(4)
3	0.520(3)	2.306(5)	0.251(8)	83(6)	0.11(2)	0.51(4)	0.34(6)	17(4)
4	0.526(3)	2.335(7)	0.24(1)	75(3)	0.10(2)	0.62(4)	0.38(6)	25(3)
5	0.515(3)	2.304(6)	0.256(9)	85(2)	0.19(3)	0.38(5)	0.34(9)	15(2)
6	0.524(3)	2.333(6)	0.250(9)	81(2)	0.21(2)	0.21(2)	0.27(5)	19(2)

δ = Isomerieverschiebung (rel. zu α Fe), ε = Quadrupolaufspaltung, Γ = Linienbreite, I = Intensität, UG = Umwandlungsgrad Fe^{II}/Fe^{III}; Strahlungsquelle: 0.9 GBq ⁵⁷Co in Rh-Matrix.

mit fortschreitender Elektrolysedauer der ursprünglich gelbe Farbton der Ausgangslösung wieder einstellt (Reversibilität). In der oxidierten Lösung tritt das Monokation **1**⁺ auf, begleitet von einem weiteren neuen Peakssystem bei Potentialwerten, die höher sind, als es dem Paar **1**/**1**⁺ entspricht und die auf Zerfallsprozesse zurückzuführen sind, in deren Verlauf - wahrscheinlich durch H-Abstraktion - freies Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) entsteht. Die Interpretation des cyclovoltammetrischen Verhaltens bei Potentialänderungsgeschwindigkeiten (v) von 0.02 V s⁻¹ bis 1.0 V s⁻¹ bestätigt den reversiblen Eielektronentransfer, der durch zerfallende instabile Ionen beeinflusst wird [22], durch das ansteigende Peakstromverhältnis i_{pc}/i_{pa} von 0.8 (v = 0.02 V s⁻¹) auf 1.0 (v = 0.5 V s⁻¹), eine konstante Stromfunktion $i_{pa}/V^{1/2}$ sowie durch die leicht zunehmenden Peakdifferenzen (Differenz Hin- und Rückpeak) von 63 mV auf 77 mV.

Wie Table 6 weiterhin verdeutlicht, sind diese Aussagen für **1–5**, **7** ebenso zutreffend wie für die bereits anderweitig beschriebenen Verbindungen (FcN)Au · PR₃ (R = C₆H₅, C₆H₄F-p, C₆H₄F-m [8]). Bei **6** deutet das Peakstromverhältnis $i_{pc}/i_{pa} = 1$ selbst bei einer niedrigen Potentialänderungsgeschwindigkeit auf das chemisch stabile, grüne Monokation **6**⁺ hin, dessen UV/VIS - Spektrum ein Absorptionsmaximum bei λ_{max} = 650 nm aufweist, welches für Ferricinium-Kationen charakteristisch ist [23].

Das formale Elektrodenpotential $E_{0/+}^{\circ}$ wird offensichtlich nur unwesentlich von der Natur der PR₃-Liganden beeinflusst und ist relativ unabhängig vom Vorhandensein elektronenziehender bzw. -drückender Substituenten in denselben (**1**, **2**, **6**). Andererseits bewirkt das Au(I)-Fragment, daß die Derivate (FcN)Au · PR₃ leichter oxidierbar sind, als Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) oder Ferrocen (FcH). Die Ergebnisse belegen, daß das HOMO - Niveau der vermessenen Organogold(I)-Derivate wesentlich durch das (FcN)Au-Fragment bestimmt wird, das einerseits die thermodynamische Bildung der Ferricinium-Kationen erleichtert,

andererseits aber die kinetische Stabilität der Oxidationsprodukte erniedrigt.

2.4. Mössbauer-Messungen

Von den Heterobimetallorganika des einwertigen Goldes **1–6** wurden in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [8,19,24] weitere Aussagen zu einem intervalenten Elektronentransfer durch ⁵⁷Fe-Mössbauer-Untersuchungen erhofft. Wie Fig. 6 verdeutlicht, lassen sich die bei einer Absorbieretemperatur von 100 K erhaltenen Summenspektren in je zwei Teilspektren entfalten.

So ist das Dublett D1 aufgrund seiner Spektrenparameter dem Eisenatom (Fe^{II}) im Ferrocengerüst der FcN - Gruppe zuzuordnen, während Dublett D2 mit seinem geringen Splitting einem Ferriciniumion und damit einem Anteil an formal dreiwertigem Eisenatom (Fe^{III}) im low spin Zustand entspricht [25]. Wie Table 7 ausweist, ist aus den Flächenanteilen der Teilspektren - bei Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren - der jeweilige Umwandlungsgrad (UG) für das System Ferrocen/Ferricinium ablesbar.

Dieser mössbauerspektroskopisch aufgefundene intervalente Ladungstransfer von Fe^{II}-Atomen der Ferrocen-Matrix sollte - übereinstimmend mit früheren Untersuchungen [8] und den Strukturbefunden - auf den schwachen Donorcharakter der Phosphanliganden (-I Effekt der C₆H₅-Ringe) zurückzuführen sein, der bei **1** bzw. **2** durch die Anwesenheit zweier stark elektronegativer Fluorsubstituenten erwartungsgemäß weiter abgeschwächt wird.

Dagegen vermindern sowohl CH₃-substituierte Phosphane (**3–5**) als auch das Triethylphosphan (**6**) diesen Umwandlungsgrad deutlich, differieren aber untereinander nur unwesentlich.

Der im jeweiligen Festkörper beobachtete anteilige intervalente Elektronentransfer führt in Abhängigkeit vom Umwandlungsgrad und übereinstimmend mit früheren Arbeiten [8,19] jedoch nicht zu einer paramag-

netischen Verbreiterung aufgefundenen NMR-Signale in den Lösungsspektren von 1–7. Dieser Befund wird darin begründet sein, daß die sehr geringen Elektronen- 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 das anteilige dreiwertige Eisenatom im low spin Zustand vorliegt [26].

3. Experimenteller teil

Die durchgeführten Operationen mit Organometallverbindungen wurden unter Argon als Schutzgas (Schlenktechnik) und unter Verwendung ketylierter Lösungsmittel ausgeführt. Verwendete Geräte: NMR-Spektrometer GEMINI XL-300 (300 MHz) der Firma VARIAN, Massenspektrometer AMD 402 der Fa. AMD INTECTRA (70 eV, EI), Mössbauer-Spektrometer der Fa. WISSEL. Die Aufnahme der NMR-, Massen- bzw. Mössbauer-Spektren erfolgte gemäß [19,27], die der cyclovoltammetrischen Messungen analog [28,29].

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (**1**) wurde gemäß [30] synthetisiert. Die benutzten Tri(methylphenyl)phosphane sowie das Tri(*m*-chlorphenyl)phosphan standen als kommerzielle Produkte der Fa. LANCASTER SYNTHESIS zur Verfügung. Die Darstellung der Tris(difluorphenyl)phosphane erfolgte durch Reaktionen entsprechender Arylmagnesiumbromide (Brom-*m*, *p*-difluorbenzol, Brom-*m*, *m*-difluorbenzol - käufliche Produkte der Fa. ABCR) mit Trichlorphosphan (Molverhältnis 4.5:1) in Diethylether. Triethylphosphangold(I)-chlorid wurde von der Fa. STREM bezogen.

3.1. Synthese der Phosphangold(i)-chlorid-komplexe
 $ClAu \cdot PR_3$ ($R = C_6H_3F_2\text{-}m,p$; $C_6H_3F_2\text{-}m,m$; $C_6H_4CH_3\text{-}o$; $C_6H_4CH_3\text{-}m$; $C_6H_4CH_3\text{-}p$)

Alle Phosphangold(I)-Komplexe wurden gemäß [31] durch Umsetzungen des jeweiligen Phosphans mit Tetrachlorgold(III)-Säure (Molverhältnis 2:1) in 96%igem Ethanol dargestellt. Im Falle von $R = C_6H_3F_2\text{-}m,m$ erfolgt dabei zunächst eine Abscheidung des Triphenylphosphanoxides, bevor nach dessen Filtration die gesuchte Verbindung bei einer Temperatur von 0°C aus dem klaren Filtrat kristallisiert. Die Charakterisierung aller Komplexe erfolgte durch NMR ($CDCl_3$, 20°C, δ) - und Massenspektroskopie.

$R = C_6H_3F_2\text{-}m,p$: Fp: 164°C (Zers.), ^{31}P : 32.79, ^{19}F : -127.65, -131.59; $R = C_6H_3F_2\text{-}m,m$: Fp: 148°C, ^{31}P : 34.99, ^{19}F : -103.12; $R = C_6H_4CH_3\text{-}o$: Fp: 213°C (Zers.), ^{31}P : 8.86; $R = C_6H_4CH_3\text{-}m$: Fp: 158°C, ^{31}P : 33.84; $R = C_6H_4CH_3\text{-}p$: Fp: 176°C (Zers.), ^{31}P : 31.76.

In den Massenspektren der Verbindungen sind die jeweiligen Molekülionenpeaks die massereichsten. In allen Fällen sind die Massenzahlen für $R_3P \cdot Au^{\gamma+}$, $R_3P^{\gamma+}$, $R_2P^{\gamma+}$, $R_1P^{\gamma+}$ aufzufinden, wobei die der freien Phosphane den jeweiligen Basispeak bilden. Im Gegensatz hierzu besitzt in der Verbindung $ClAu \cdot P(C_6H_4CH_3\text{-}o)_3$ der Basispeak infolge Abspaltung der CH_3 -Gruppe eine um 15 Masseneinheiten kleinere Massenzahl.

3.2. Darstellung der [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gold(I)-Verbindungen 1–7

3.2.1. Synthese von $(FcN)Au \cdot PR_3$ [$R = C_6H_3F_2\text{-}m,p$ (**1**); $C_6H_3F_2\text{-}m,m$ (**2**); $C_6H_4CH_3\text{-}o$ (**3**); $C_6H_4CH_3\text{-}m$ (**4**); $C_6H_4CH_3\text{-}p$ (**5**); C_2H_5 (**6**)]

Zu Suspensionen von je 0.60 mmol des entsprechenden Triaryl- bzw. -alkylphosphangold(I)-chlorides in 70 ml Diethylether als Lösungsmittel fügt man bei einer Temperatur von -20°C unter Rühren 0.70 mmol $(FcN)Li$ (**1**) als Feststoff hinzu, rührt noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur, läßt danach auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert. Die jeweiligen gelbroten Filtrate werden im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt und die verbleibenden Rückstände solange bei einer Temperatur von 0°C unter je 10 ml *n*-Pentan belassen, bis diese fest werden. Diese Feststoffe werden nun auf eine Umlauffritte übergeführt und mit *n*-Pentan extrahiert, wobei sich 1–5 in kristalliner Form abscheiden. Im Gegensatz hierzu kristallisiert **6** bei einer Temperatur von -50°C aus der so erhaltenen Pentanlösung.

Ausbeuten: **1** $C_{31}H_{25}F_6NPFeAu$ (809.32) 0.40 g (82%); **2** $C_{31}H_{25}F_6NPFeAu$ (809.32) 0.27 g (55%); **3** $C_{34}H_{37}NPFeAu$ (743.46) 0.27 g (60%); **4** $C_{34}H_{37}NPFeAu$ (743.46) 0.31 g (70%); **5** $C_{34}H_{37}NPFeAu$ (743.46) 0.37 g (83%); **6** $C_{19}H_{31}NPFeAu$ (557.24) 0.42 g (87%).

MS: Table 1; 1H NMR: Table 3; ^{13}C -NMR: Table 4; ^{31}P , ^{19}F -NMR: Table 5; Röntgenkristallstruktur **2** (Figs. 2 and 4, Table 2).

3.2.2. Darstellung von $(FcN)Au \cdot P(C_6H_4Cl\text{-}m)_3$ (7**)**

70 mg (0.08 mmol) der dimeren Verbindung $[FcNAu]_2$ [**8**] werden in 10 ml Diethylether als Lösungsmittel gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 50 mg (0.14 mmol) $P(C_6H_4Cl\text{-}m)_3$ versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung noch 30 Minuten gerührt, danach das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml *n*-Pentan aufgenommen, 2 Tage bei einer Temperatur von 0°C aufbewahrt. Der sich in dieser Zeit abscheidende braune Rückstand wird filtriert, das nunmehr klare Filtrat auf ein Volumen von ca. 3 ml eingengt und bei einer Temperatur von 0 °C stehen gelassen. Nach etwa 10 Tagen scheidet sich **7** in orangefarbenen Kristalliten ab.

Ausbeute **7**: C₃₁H₂₈Cl₃NPFeAu (804.72) 0.30 g (25%); MS: Table 1; ¹H-NMR: Table 3; ¹³C-NMR: Table 4; ³¹P-NMR: Table 5; Röntgenkristallstruktur: Figs. 3 and 4; Table 2.

4. Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds für die Chemische Industrie sowie dem italienischen MUST für die Förderung dieser Arbeiten. Frau G. Montomoli sind wir für ihre technische Unterstützung und Herrn Dr. K. Tittes (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für Analytik und Umweltchemie) für helfende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

References

- [1] H. Gilman, L.A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 550.
- [2] B. Armer, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 82 (1970) 120.
- [3] P.A. Bonnardel, R.V. Parish, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3185.
- [4] K.I. Grandberg, V.P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* 474 (1994) 1.
- [5] J.P. Fackler Jr., *Polyhedron* 16 (1997) 1.
- [6] A. Gräfe, Th. Kruck, *J. Organomet. Chem.* 506 (1996) 31.
- [7] A.N. Nesmejanov, B.G. Perevalova, K.I. Grandberg, D.A. Lemenovskii, T.V. Baukova, O.B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 131.
- [8] K. Jacob, F. Voigt, K. Merzweiler, C. Pietzsch., *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] G. Innorta, F. Scagnolari, A. Modelli, S. Torroni, A. Foffani, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 375.
- [10] G. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Determination Göttingen 1986, 1993.
- [11] X-STEP, Stoe Cie, 1995.
- [12] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1992.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407194 (FcNAu·P(C₆H₄F-m)₃ [8]), CSD-407195 (2), CSD-407193 (7), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] W. Baker, J. Pauling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 2264.
- [15] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* (1995) 391.
- [16] C.F. Veiros, M.J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* 510 (1996) 71.
- [17] T.V. Baukova, L.G. Kuzmina, N.A. Oleinikova, D.A. Lemenovskii, A.L. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* 530 (1997) 27.
- [18] J. Azizian, R.G.M. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 397.
- [19] K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* 527 (1997) 109.
- [20] St. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Bd 3, Thieme, Stuttgart, New York, 1993, S5.
- [21] Ebenda, *¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Bd. 4, Thieme, Stuttgart, New York, 1994, S6.
- [22] E.R. Brown, J.R. Sandifer, in: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton, *Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods*, Vol. 2, Ch. 4, Wiley, New York, 1986.
- [23] Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1971) 3603.
- [24] J.C. Kotz, E.G. Edward, L. Lin, *Organometallics* 4 (1985) 610.
- [25] A. Vertes, L. Koretz, K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, Akademiai Kiado, Budapest, 1979, p. 187.
- [26] P. Gütllich, H. Prange, *Chem.-Ing.-Tech.* 43 (1971) 1049.
- [27] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 71.
- [28] S. Lo Schiavo, G. Bruno, P. Zanello, F. Laschi, P. Piraino, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1004.
- [29] A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller, *Organometallics* 13 (1994) 1224.
- [30] M.D. Rausch, G.A. Moser, C.F. Maede, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 1.
- [31] A.G. Jones, D.B. Powell, *Spectrochim. Acta* 30 A (1974) 563.