

UMSETZUNG DES σ -KOMPLEXES AUS 2,4,6-TRIPHENYL- λ^3 -PHOSPHORIN UND GOLD-

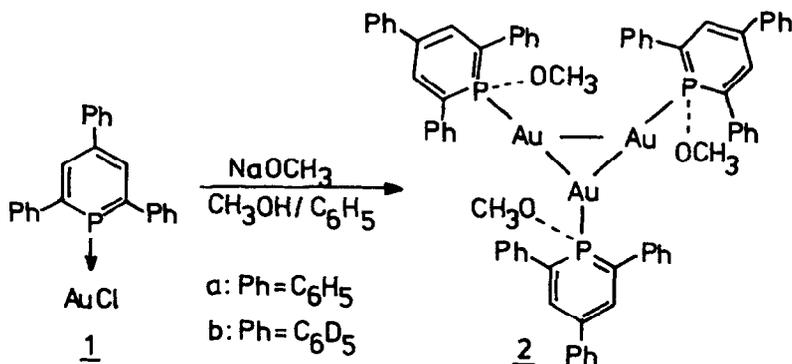
(I)-CHLORID MIT NATRIUMMETHYLAT - EIN Au₃-CLUSTER ?

Hartmut Kanter und Karl Dimroth

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 22 December 1974; received in UK for publication 14 January 1975)

Der erstmalig von Dash, Eberlein und Schmidbaur¹⁾ beschriebene monomolekulare σ -Komplex 1 aus AuCl und 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin setzt sich, wie in der voranstehenden Arbeit erwähnt²⁾, nicht mit Methanol, wohl aber mit Natriummethylat und Methanol in einer Suspension in Benzol um. Nach 15 Min. Rühren bei Raumtemperatur filtriert man über eine kleine Säule aus Kieselgel, Akt. IV, in Benzol/Methanol 6:1. Nach dem Einengen erhält man mit Methanol/Pentan gelbe Kristalle vom Schmp. 152° (Zers.), deren Elementaranalyse den Ersatz des Cl durch OCH₃ anzeigt, deren ³¹P- und ¹H-NMR- oder UV-Daten aber nicht dem σ -Komplex 1 ähnlich sind. Er besitzt nach Messung der Dampfdruckerniedrigung wie auch der Schmelzpunkterniedrigung von Benzol die dreifache Molmasse.



2a: ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂) δ = 51.58 ppm; 2a: ¹H-NMR (in C₆D₆) δ = 2.47 ppm,

³J_{P-H} = 11 Hz (d, 3H); 2b: ¹H-NMR (in CD₂Cl₂) δ = 7.64 ppm, ³J_{P-H} = 22 Hz

(d, 2H), δ = 2.97 ppm, ³J_{P-H} = 11 Hz (d, 3H).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich der OCH_3 -Protonen, das in C_6D_6 bei 2.77 ppm liegt, besteht nicht aus einem einfachen Dublett mit $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 11$ Hz, sondern enthält zwischen den beiden äußeren Linien noch ein wenig aufgelöstes Multi-plett, was wahrscheinlich durch eine Kopplung mit den anderen P-Atomen verursacht wird ³⁾. Bei Phosphorbreitbandentkopplung erhält man dementsprechend nur ein scharfes Singulett. Um die Kopplungskonstante der Protonen an C-3 und C-5 des Phosphorinringes aufzufinden, haben wir die entsprechenden Tris-2,4,6-pentadeuterophenyl-Verbindungen 1b bzw. 2b hergestellt. In CD_2Cl_2 findet man als einziges Signal in diesem Bereich das Dublett bei 7.64 ppm mit $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 22$ Hz. Aber auch hier sind bei einem eindeutigen Integralverhältnis von 2:3 von den beiden Protonen an C-3 und C-5 zu denen der OCH_3 -Gruppe zwischen dem Dublett bei 7.64 ppm und dem bei 2.97 ppm noch kleine Multipletts, die bei der Phosphorentkopplung verschwinden, so daß jeweils nur ein einziges scharfes Signal bei 7.64 ppm bzw. 2.97 ppm registriert wird.

Beim trockenen Erhitzen auf etwa 200° entstehen neben elementarem Gold gleiche Mengen an 1 und 5.⁴⁾ Im Massenspektrum findet man auch 1 und 5, wobei mit etwa gleicher Intensität als 100 % peaks; es treten nur wenige kleine peaks auf. Diese Versuche, die ^{31}P - und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten, die schließlich noch durch die UV-Spektren unterstützt werden, die in $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ ein bei längeren Wellen liegendes breites Absorptionsmaximum bei 390 nm ($\epsilon = 8000$) und ein zweites Maximum bei 278 nm ($\epsilon = 22400$) aufweisen, sprechen für die Formel 2, bei der 3 Atome Gold zu einem Cluster verbunden sind. Für die endgültige Sicherung der vorgeschlagenen Struktur soll eine Röntgenstrukturanalyse versucht werden.

Literatur:

- 1) K.C. Dash, J. Eberlein und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Metallorg. Chem. 3, 375 (1973)
- 2) H. Kanter und K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1975
- 3) R.K. Harich, Canad. J. of Chem. 42, 2275 (1964)
- 4) 5 der voranstehenden Arbeit = 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin