

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

**Synthese, Charakterisierung und Festkörperstrukturen
von difunktionellen Gold(I)-thiolaten und -sulfoniumsalzen
sowie deren Verwendung als Polymerbausteine**

Hendrik Ehlich

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur
2. Univ.-Prof. Dr. F. P. Schmidtchen

Die Dissertation wurde am 25. 02. 2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät für Chemie am 21. 03. 2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2000 bis Dezember 2001 unter der Anleitung von Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

MEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN PROFESSOR DR. H. SCHMIDBAUR

DANKE ICH HERZLICH FÜR DAS INTERESSANTE THEMA DIESER DISSERTATION, DAS MIR STETS ENTGEGENGEBRACHTE PERSÖNLICHE WOHLWOLLEN, DIE AUSGEZEICHNETE BETREUUNG SOWIE DIE GEWÄHRTE WISSENSCHAFTLICHE FREIHEIT.

MEINER FAMILIE

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Aufgabenstellung	5
C	Bisheriger Kenntnisstand	8
1.	(Phosphan)gold(I)-thiolate und -sulfoniumsalze	8
1.1	Einfachaurierung von Thiofunktionen unter Bildung neutraler (Phosphan)gold(I)-thiolate	8
1.1.1	Moleküle mit einer (Phosphan)gold(I)schwefel-Einheit	8
1.1.2	Moleküle mit zwei (Phosphan)gold(I)schwefel-Einheiten	11
1.1.3	Moleküle mit mehr als zwei (Phosphan)gold(I)schwefel-Einheiten	16
1.2	Mehrfachaurierung von Thiofunktionen unter Bildung von Bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium-Salzen	17
1.2.1	Mehrfachaurierung von monofunktionellen Thiolen	18
1.2.2	Mehrfachaurierung von difunktionellen Thiolen	20
2.	(Isonitril)gold(I)-Komplexe	24
2.1	(Isonitril)gold(I)-halogenide, -cyanide, -thiocyanate, -nitrate und -acetylide	24
2.2	(Isonitril)gold(I)-thiolate	30
2.3	Di(isonitril)gold(I)-Komplexe	35
2.4	(Di-isonitril)gold(I)-Komplexe	35
2.5	Gold(I)-haltige Koordinations-Polymere mit Diisonitril-Bausteinen	38
D	Neue Ergebnisse	42
1.	(Phosphan)gold(I)-thiolate und -sulfoniumsalze von	

	aromatischen Polythiolen	42
1.1	Darstellung drei- und vierkerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Komplexe von Aryldithiolen	43
1.1.1	Synthese von Tris{[tri(ⁱ propyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱ Pr ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 1a , Bis[tri(ⁱ propyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au ₄ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄) ₂], 1b , Tris{[tri(ⁱ propyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱ Pr ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₃ Me)}BF ₄ , 2a , Bis[tri(ⁱ propyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat) [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au ₄ (1,2-S ₂ C ₆ H ₃ Me) ₂], 2b und Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(^h Ph ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 3	45
1.1.1.1	Charakterisierung von 1a , 2a und 3	46
1.1.1.2	Charakterisierung von 1b und 2b	47
1.1.1.3	Festkörperstruktur von 1b und 2b	48
1.1.2	Synthese von Benzol-1-{bis[(triphenylphosphan)gold(I)]sulfonio}-3-[(triphenylphosphan)gold(I)-thiolat]-tetrafluoroborat {[(^h Ph ₃ P)Au] ₃ (1,3-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 4	51
1.1.2.1	Charakterisierung von 4	51
1.1.2.2	Festkörperstruktur von 4	52
1.1.3	Synthese von Benzol-1,4-bis{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonium}-bis(tetrafluoroborat) {[(^p Tol ₃ P)Au] ₂] ₂ (1,4-S ₂ C ₆ H ₄)}(BF ₄) ₂ , 5	56
1.1.3.1	Charakterisierung von 5	57
1.1.3.2	Festkörperstruktur von 5	57
1.1.4	Synthese von Biphenyl-4-{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonio}-4'-{[tri(p-tolyl)phosphan]gold(I)-thiolat}-tetrafluoroborat {[(^p Tol ₃ P)Au] ₃ [4,4'-S ₂ (C ₆ H ₄) ₂]}BF ₄ , 6	60
1.1.4.1	Charakterisierung von 6	61
1.1.4.2	Festkörperstruktur von 6	61
1.2	Umsetzung von Tri(gold)oxoniumsalzen mit Trithiocyanursäure	64
1.3	Diskussion der Ergebnisse	65

2.	Gold(I)-Koordinationspolymere mit Dithiolat- und Diphosphan-Liganden	66
2.1	Synthese und Charakterisierung der Polymere	67
2.1.1	Polymere mit den Bausteinen Benzol-1,3-dithiol, Benzol-1,4-dithiol oder Biphenyl-4,4'-dithiol einerseits und Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] oder Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] andererseits	68
2.1.2	Festkörperlumineszenz der Polymere A-F	69
2.2	Synthese von Modellverbindungen	72
2.2.1	Darstellung und Charakterisierung von Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,4-dithiolat) $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2(1,4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}$, 7 , Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, 8 und Bis{[(tri(^c hexyl)phosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) $\{[(^c\text{Hex}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, 9	72
2.2.2	Darstellung und Charakterisierung von Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]_2[1,4\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_4]\}$, 10 und Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]_2[4,4'\text{-(Ph}_2\text{P)}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, 11	75
2.3	Diskussion der Ergebnisse	76
3.	(Isonitril)gold(I)-Komplexe	76
3.1	(Isonitril)gold(I)-chloride	77
3.2	(Isonitril)gold(I)-nitrate	78
3.2.1	Charakterisierung von (ⁱ Propylisonitril)gold(I)-nitrat, 14	78
3.2.2	Festkörperstruktur von 14	78
3.2.3	Charakterisierung von (^c Hexylisonitril)gold(I)-nitrat, 15	82
3.2.4	Festkörperstruktur von 15	83
3.2.5	Vergleich der Festkörperstrukturen von 14 und 15	84
3.3	Umsetzung von (Isonitril)gold(I)-chloriden mit aromatischen Dithiolen	85
3.3.1	Charakterisierung von Bis(^t butylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) $\{[(^t\text{BuNC})_2\text{Au}][\text{Au}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, 16	86

3.3.2	Festkörperstruktur von 16	87
3.3.3	Charakterisierung von Bis(^c hexylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) $\{[(^c\text{HexNC})_2\text{Au}][\text{Au}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, 17	89
3.3.4	Festkörperstruktur von 17	89
3.3.5	Charakterisierung von Bis(^c hexylisonitril)tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) $[(^c\text{HexNC})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, 18 und [(^c Hexylisonitril)-gold(I)-bis(N- ^c hexylamino)carben]-chlorid $\{(^c\text{HexNC})\text{Au}[\text{C}(\text{NH}^c\text{Hex})_2]\}\text{Cl}$, 19	92
3.3.6	Festkörperstruktur von 18 und 19	93
3.4	Diskussion der Ergebnisse	96
E	Experimenteller Teil	98
1.	Allgemeine Arbeitstechnik	98
2.	Methoden zur Stoffcharakterisierung	98
2.1	Elementaranalyse	98
2.2	Schmelz- und Zersetzungspunkte	98
2.3	Massenspektren	99
2.4	Kernresonanzspektren	99
2.5	Infrarotspektren	100
2.6	Festkörper-Lumineszenzspektren	100
2.7	Röntgenstrukturanalyse	100
3.	Ausgangsverbindungen	101
4.	Durchführung der Umsetzungen	101
4.1	Benzol-1,4-dithiol	101
4.2	Biphenyl-4,4'-dithiol	102
4.3	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung drei- und vierkerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Aryldithiolate	102

4.3.1	Tris{[tri(ⁱ propyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-1,2-dithiolat)- tetrafluoroborat {[(ⁱ Pr ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 1a	104
4.3.2	Bis[tri(ⁱ propyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au ₄ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄) ₂], 1b	105
4.3.3	Tris{[tri(ⁱ propyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)- tetrafluoroborat {[(ⁱ Pr ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₃ Me)}BF ₄ , 2a	106
4.3.4	Bis[tri(ⁱ propyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-4-methyl-1,2- dithiolat) [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au ₄ (1,2-S ₂ C ₆ H ₃ Me) ₂], 2b	107
4.3.5	Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat)- tetrafluoroborat {[(^{Ph} ₃ P)Au] ₃ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 3	108
4.3.6	Benzol-1-{bis[(triphenylphosphan)gold(I)]sulfonio}-3-[(triphenyl- phosphan)gold(I)-thiolat]-tetrafluoroborat {[(^{Ph} ₃ P)Au] ₃ (1,3-S ₂ C ₆ H ₄)}BF ₄ , 4	109
4.3.7	Benzol-1,4-bis{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonium}- bis(tetrafluoroborat) {[(p-Tol ₃ P)Au] ₂] ₂ (1,4-S ₂ C ₆ H ₄)}(BF ₄) ₂ , 5	111
4.3.8	Biphenyl-4-{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonio}-4'- {[tri(p-tolyl)phosphan]gold(I)-thiolat}-tetrafluoroborat {[(p-Tol ₃ P)Au] ₃ [4,4'-S ₂ (C ₆ H ₄) ₂]}BF ₄ , 6	112
4.4	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Gold(I)-Koordina- tionspolymere mit Dithiol- und Diphosphan-Bausteinen	114
4.4.1	Polymer A aus Benzol-1,3-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenyl- phosphangold(I)-chlorid]	114
4.4.2	Polymer B aus Benzol-1,3-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenyl- phosphangold(I)-chlorid]	115
4.4.3	Polymer C aus Benzol-1,4-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenyl- phosphangold(I)-chlorid]	115
4.4.4	Polymer D aus Benzol-1,4-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenyl- phosphangold(I)-chlorid]	115
4.4.5	Polymer E aus Biphenyl-4,4'-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenyl- phosphangold(I)-chlorid]	116
4.4.6	Polymer F aus Biphenyl-4,4'-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenyl-	

	phosphangold(I)-chlorid]	116
4.5	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung zweikerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Komplexe von Aryldithiolen	117
4.5.1	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,4-dithiolat) {[(Ph ₃ P)Au] ₂ (1,4-S ₂ C ₆ H ₄)}, 7	118
4.5.2	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) {[(Ph ₃ P)Au] ₂ [4,4'-S ₂ (C ₆ H ₄) ₂]}, 8	119
4.5.3	Bis{[(tri(^c hexyl)phosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) {[(^c Hex ₃ P)Au] ₂ [4,4'-S ₂ (C ₆ H ₄) ₂]}, 9	120
4.6	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arenbis[diphenylphosphangold(I)-thiolaten]	121
4.6.1	Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] {[(C ₆ H ₅ S)Au] ₂ [1,4-(Ph ₂ P) ₂ C ₆ H ₄]}, 10	122
4.6.2	Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] {[(C ₆ H ₅ S)Au] ₂ [4,4'-(Ph ₂ P) ₂ (C ₆ H ₄) ₂]}, 11	123
4.7	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Isonitril)gold(I)-chloride	124
4.7.1	(ⁱ Propylisonitril)gold(I)-chlorid, 12	124
4.7.2	(^c Hexylisonitril)gold(I)-chlorid, 13	125
4.8	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Isonitril)gold(I)-nitrate	126
4.8.1	(ⁱ Propylisonitril)gold(I)-nitrat, 14	126
4.8.2	(^c Hexylisonitril)gold(I)-nitrat, 15	127
4.9	Umsetzung von (Isonitril)gold(I)-chloriden mit aromatischen Dithiolen	128
4.9.1	Bis(^t butylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) {[(^t BuNC) ₂ Au][Au(1,2-S ₂ C ₆ H ₄) ₂]}, 16	129
4.9.2	Bis(^c hexylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) {[(^c HexNC) ₂ Au][Au(1,2-S ₂ C ₆ H ₄) ₂]}, 17	130
4.9.3	Bis(^c hexylisonitril)tetrargold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(^c HexNC) ₂ Au ₄ (1,2-S ₂ C ₆ H ₄) ₂], 18 und [(^c Hexylisonitril)gold(I)-bis(N- ^c hexylamino)carben]-chlorid	

$\{({}^c\text{HexNC})\text{Au}[\text{C}(\text{NH}^c\text{Hex})_2]\}\text{Cl}$, **19** 132

F Dank 135

G Zusammenfassung 137

H Literaturverzeichnis 144

A Einleitung

Seit Jahrtausenden bestimmt das in der Natur vornehmlich gediegen vorkommende Edelmetall Gold maßgeblich die Geschicke der Menschen. Die ältesten aus Gold gefertigten Objekte wurden in neolithischen Gräberfeldern bei Varna in Bulgarien gefunden und datieren auf das fünfte Jahrtausend vor Christus zurück.^[1] Zu Zeiten ägyptischer Hochkulturen galt Gold als Brücke zwischen Mensch und Gottheit. Die Pharaonen schmückten sich aufwendig damit, um ihre Gottgleichheit herauszustellen. Aber auch in seiner Verwendung als Zahlungsmittel und Schmuckmetall war Gold der Inbegriff von gesellschaftlicher und politischer Macht, und noch bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts trachtete man nach einer alchemistischen Darstellung dieses edlen Metalls aus minderwertigeren Ausgangsmaterialien.^[2] Viele Kriege hatten nur zum Ziel, sich am Goldbesitz des Gegners zu bereichern. Zahllose aus Gold gefertigte Kulturgüter wurden dabei aus Unwissenheit und Habgier eingeschmolzen. Aber auch in der heutigen Zeit trachten Menschen mit krimineller Energie immer wieder nach dem Metall mit dem nie vergehenden Glanz. Dabei scheint jedoch oft vergessen zu werden, wie schwer der abzutransportierende Schatz sein kann. Gold im Gegenwert von einer Million Euro beispielsweise würde bei einem derzeitigen Goldpreis von ca. 10 Euro pro Gramm etwa zwei Zentner wiegen. Mehrere Millionen in Gold zu erbeuten wird damit zur logistischen Meisterleistung und bietet immer wieder Stoff für Kriminalfilme und Komödien.

Heutzutage spielt Gold im Währungssystem keine Rolle mehr, Regierungen wohlhabender Staaten und deren Zentralbanken trennen sich zusehens von ihren Goldvorräten. Von den 3946 t im Jahre 2000 weltweit „verbrauchten“ Goldes wurden 3175 t in der Schmuck-, 283 t in der Elektronikindustrie und 69 t in der Zahnmedizin verarbeitet. Nur 46 t gelangten als offizielle Münzen in den Handel, ca. 200 t wurden in Form von Barren angelegt.^[3, 4]

Gold ist in der Erdkruste mit 0.004 ppm vertreten, es wird durch Cyanidlaugerei vom Begleitgestein getrennt und durch Elektrolyse gereinigt.^[5] Mitte des letzten Jahrzehnts

lag die weltweite Goldproduktion bei über 2200 t pro Jahr, wobei das Wiederverwerten von Altschmuck und Elektronikschrott bereits einen wesentlichen Beitrag leistete.^[1]

Seit dem Altertum wurde Gold eine mystische Heilkraft nachgesagt, man betrachtete es als lebensverlängerndes Mittel. Paracelsus beispielsweise gebrauchte es zur Behandlung von Herzkrankheiten.^[6] Heilerfolge beruhten dabei wohl hauptsächlich auf Placebo-Effekten, denn Gold kann in elementarer Form als physiologisch völlig inaktiv gelten. Erst die Anwendungen von Gold(I)-Verbindungen brachte medizinisch nachweisbare Erfolge. 1927 berichtete Landé über den Einsatz von Auriothioglucose („Solganol“) zur Behandlung des rheumatischen Fiebers.^[7]

Die damit begründete Chrysotherapie (*chrysos* = Gold) führte zu einer ersten Intensivierung der Forschungsaktivitäten in der Chemie des Elements Gold. Heute sind oral applizierbare Medikamente wie „Auranofin“ in der Polyarthritistherapie verfügbar, deren Einsatz trotz Nebenwirkungen unverzichtbar ist.^[7-17]

Gold(I)-Schwefelpräparate dienen darüberhinaus als Goldpasten zur Erzeugung von Goldschichten auf Glas, Keramik und Werkstoffen aller Art.^[18, 19] In der Elektronenmikroskopie dient Gold als Kontrastmittel,^[20-24] und Goldsensibilisatoren finden Anwendung in der Photographie.^[25, 26] Die Mikroelektronik macht sich die chemische Resistenz, die gute Verarbeitbarkeit und den geringen spezifischen Widerstand des Goldes für die Herstellung von elektrischen Kontakten auch in kleinsten Dimensionen zunutze.^[27-32]

Die chemische Industrie bedient sich zunehmend mit Gold dotierter heterogener Katalysatoren, und Goldverbindungen werden als aktive Komponenten homogener Katalysatoren eingesetzt.^[3, 33-41] Bei der Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol beispielsweise werden Gold-dotierte Platinkatalysatoren verwendet, Gold-belegte oxidische Trägermaterialien dienen zur CO- oder Propylenoxidation bei niedrigen Temperaturen. Für Additionsreaktionen an Alkine sind Gold(I)-Verbindungen die Katalysatoren der Wahl.^[3]

Besondere Aufmerksamkeit gilt dem Gold bei der Entwicklung neuer Technologien: So wurden beispielsweise Precursoren entwickelt, mit deren Hilfe aus der Gasphase

Goldschichten auf Oberflächen abgeschieden werden können.^[42-44] Einige (Isonitril)gold(I)-Verbindungen bilden flüssigkristalline Phasen,^[45-48] die Anwendung in der Anzeige- und Bildschirmtechnik finden könnten. In der Nano-Technologie zeichnen sich potentielle Anwendungen durch die Bildung von Self-Assembly-Monolayers (SAM's) von Thiolen auf Goldoberflächen ab.^[49, 50]

Die Einführung moderner physikalischer Meßmethoden wie NMR- und Mößbauerspektroskopie, Massenspektrometrie und vor allem der Röntgenstrukturanalyse führte zu bedeutenden Fortschritten in der Goldchemie. Diese Verfahren ermöglichen die Erfassung von strukturellen Daten von Verbindungen im Festkörper sowie dem dynamischen Verhalten in Lösung und in der Gasphase. Dabei wurden viele Charakteristika bestätigt, die aus klassischen Untersuchungen hergeleitet wurden, aber auch viele neue Phänomene beobachtet.

So ergab die Röntgenbeugungsanalyse zur Strukturaufklärung von Gold(I)-Verbindungen im Festkörper in vielen Fällen überraschend kurze intra- oder intermolekulare Gold-Gold-Abstände,^[51-58] welche mit klassischen Bindungsmodellen zunächst nicht erklärt werden konnten. Sie liegen weit unter dem doppelten van-der-Waals-Radius des Metalls (4 Å) und in einigen Fällen unterschreiten sie sogar den Gold-Gold-Abstand im Metall (2.89 Å). Die Energie dieser Wechselwirkungen wurde an einer Reihe von Molekülen experimentell bestimmt^[59-62] und durch theoretische Methoden bestätigt,^[63-68] sie liegt mit 29-46 kJ/mol in dem auch für Wasserstoffbrückenbindungen charakteristischen Bereich. Diese Au-Au-Kontakte treten trotz der formal abgeschlossenen Elektronenkonfiguration ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$) des Elements in der Oxidationsstufe +I auf.

Die neuartigen bindenden Wechselwirkungen zwischen Gold(I)-Atomen lassen sich nur mit Modellen erklären, bei denen die relativistische Massenzunahme kernnaher Elektronen Berücksichtigung findet. Aufgrund des starken Coulomb-Potentials schwerer Kerne erreichen s-Elektronen mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe Geschwindigkeiten, die sich der des Lichtes nähern. Nach der Einstein'schen Theorie geht damit eine relativistische Massenzunahme einher, die mit einer Abnahme des effektiven Bohr'schen Radius ($a \approx 1/m$) verbunden ist. Die Bahnen der p-Elektronen werden demgegenüber weit weniger stark kontrahiert. Die kleineren s- und p-Bahnradialen sorgen insgesamt für eine effektivere Abschirmung der Kernladung, so daß

die d- und f-Bahnfunktion ein gegenüber nichtrelativistischen Modellen abgeschwächtes Coulomb-Feld erfahren. Diese gegenläufigen Effekte, die nach Berechnungen bei Gold ein lokales Maximum erreichen,^[68h] werden als relativistische Kontraktion bzw. Expansion bezeichnet.^[64, 68] Es resultiert eine energetische Absenkung der 6s- und eine energetische Anhebung der 5d-Niveaus. Diese energetische Annäherung ermöglicht nach dem Hybridisierungsmodell zusätzliche bindende Gold-Gold-Wechselwirkungen.

Die Festkörperstrukturen von Gold(I)-Verbindungen können von diesen Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen entscheidend bestimmt sein. Intermolekulare Gold-Gold-Kontakte von linear zweifach koordinierten Verbindungen des Typs L-Au-X führen im Kristall zur Bildung von Dimeren, Ketten oder Schichten.^[52] Die Gold-Gold-Wechselwirkungen treten hierbei senkrecht zur Hauptachse der Moleküle auf, ohne daß die lineare Koordination am Goldatom signifikant beeinflußt wird.

Den eindruckvollsten Nachweis der Bedeutung von Au-Au-Wechselwirkungen für die Strukturchemie liefern die Vertreter der im letzten Jahrzehnt erschlossenen Klasse der Poyaurioelement-Verbindungen des Typs $[X(AuL)_n]$. Darunter finden sich auch hyperkoordinierte Spezies der Formeln $P[AuPPh_3]_5^{2+}$,^[69] $N[AuPPh_3]_5^{2+}$,^[57] $C[AuPPh_3]_5^{+}$ ^[53b] und $C[AuPPh_3]_6^{2+}$.^[53a] Für die Stabilität dieser Kationen, die durch Anlagerung von $(AuPPh_3)^+$ -Fragmenten an das Zentralatom über die klassischen Koordinationszahlen hinaus entstehen, sind die kurzen Gold-Gold-Kontakte von entscheidender Bedeutung. Dies wird eindrucksvoll durch die Verbindung $O[AuP(o-Tol)_3]_4^{2+}$ bestätigt.^[70] Sie ist das erste molekulare Beispiel in der Chemie des Sauerstoffs für ein von vier unabhängigen Kationen tetraedrisch umgebenes Oxidion.

B Aufgabenstellung

In der Chrysotherapie werden Gold(I)-Schwefelderivate traditionell seit langem erfolgreich eingesetzt. Bei den in der Einleitung genannten Polyarthritismedikamenten handelt es sich fast ausschließlich um (Phosphan)gold(I)-thiolate, und dementsprechend ist diese Verbindungsklasse seit langem intensiv untersucht worden. Die Festkörperstrukturen sind meist maßgeblich vom Einfluß attraktiver Gold-Gold-Wechselwirkungen geprägt.

Eine Thiolfunktion kann mit Hilfe von (Phosphan)gold(I)-chlorid unter basischen Bedingungen und unter formaler Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von (Phosphan)gold(I)-thiolaten einfach auriiert werden. Setzt man ein (Phosphan)gold(I)-chlorid mit Silberoxid um, so erhält man das korrespondierende Oxoniumsalz $\{[(R_3P)Au]_3O\}X$, das -im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt- zur direkten Zweifachauriierung der Thiolfunktion unter Bildung einer Sulfoniumgruppe verwendet werden kann. Diesen Verbindungen kommt eine besondere Bedeutung zu, da polynukleare Gold-Schwefelverbindungen nach gängigen mechanistischen Vorstellungen als Zwischenstufen im Metabolismus von Goldpräparaten gelten.

Einfach und zweifach auriierte aliphatische Thiole und Polythiole sowie aromatische Thiole sind gut etabliert. Aromatische Polythiole dagegen sind bisher nur selten untersucht worden. Im Gegensatz zu aliphatischen Polythiolen mit flexiblen Alkylketten besitzen die Arylverbindungen eine starre Geometrie, die die Festkörperstrukturen entsprechend aurierter Verbindungen maßgeblich beeinflussen sollte. Daraus waren neue Strukturprinzipien zu erwarten.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag deshalb in der Ein- und Mehrfachauriierung von Thiolfunktionen in aromatischen Polythiolen und in der strukturellen Charakterisierung der resultierenden Verbindungen.

Die unter anderem für die Synthese der oben beschriebenen molekularen Verbindungen eingesetzten Dithiole mit nicht direkt benachbarten Funktionalitäten bieten sich

darüberhinaus als Bausteine zur Darstellung von Gold(I)-haltigen Koordinationspolymeren an. Metallhaltige Polymere sind in den letzten Jahren zunehmend intensiver untersucht worden, da von ihnen ungewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften erhofft werden. Nach dem Vorbild der molekularen (Phosphan)gold(I)-thiolate müßte der Einsatz von Diphosphanen und Dithiolen zu über Gold verknüpften oligomeren oder polymeren Ketten führen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmals entsprechende Kombinationen aromatischer Verbindungen eingesetzt werden, die aufgrund ihrer delokalisierten π -Systeme hinsichtlich der oben genannten Eigenschaften besonders interessant sind.

Da sich die strukturelle Charakterisierung von Polymeren im allgemeinen als schwierig erweist, muß man aus den strukturellen Daten der „monomeren“ (Phosphan)gold(I)-thiolate Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau und die möglichen Eigenschaften der Polymere ziehen. Deshalb ist es einmal mehr von Bedeutung, diese molekularen Einheiten als Modelle für Polymerabschnitte erschöpfend zu untersuchen.

Wie aus der Einführung ersichtlich ist, werden in der Chemie der Gold(I)-thiolate hauptsächlich Phosphane als neutrale Liganden zur Absättigung der zweiten Koordinationsstelle am Gold verwendet.

Isonitril-Liganden werden in der Gold(I)-Chemie erst seit dem letzten Jahrzehnt verstärkt eingesetzt. So wurden Verbindungen der Zusammensetzung $(RNC)AuX$ mit beispielweise $R = Me, ^tBu, Mes$ und Anionen $X = Cl, Br, I, CN$ in Analogie zu den schon lange bekannten Typen $(R_3P)AuX$ synthetisiert und charakterisiert. Da diese (Isonitril)gold(I)-Verbindungen eine „schlanke“ lineare Molekülgeometrie aufweisen, ergaben sich über eine Vielzahl unterschiedlicher Au-Au-Wechselwirkungen neue supramolekulare Struktur motive. Diese Verbindungen haben sich zur Entwicklung und Ausbildung flüssigkristalliner Phasen für eine Reihe aktueller Technologien als von großem Interesse erwiesen. Desweiteren sind Diisonitrile in den letzten Jahren bereits erfolgreich als Bausteine Gold(I)-haltiger Polymere eingesetzt worden.

(Isonitril)gold(I)-thiolate sind bis auf wenige Beispiele aus den letzten Jahren nahezu unerforscht. Die entsprechenden Polymere aus Diisonitrilen und Dithiolen sind bisher sogar gänzlich unbekannt.

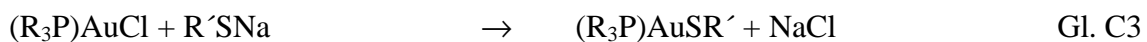
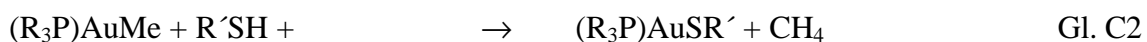
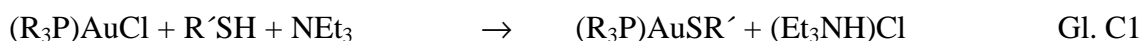
(Isonitril)gold(I)-chloride können analog zu (Phosphan)gold(I)-chloriden als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von (Isonitril)gold(I)-thiolaten verwendet werden. Es galt deshalb auch, verschiedene (Isonitril)gold(I)-chloride darzustellen, um diese anschließend mit den oben genannten Dithiolen umzusetzen. Die dabei erhaltenen molekularen Verbindungen mußten dann Modelle für die aus Diisonitrilen in Kombination mit Dithiolen erwarteten Gold(I)-haltigen Polymere sein.

C Bisheriger Kenntnisstand

1. (Phosphan)gold(I)-thiolate und -sulfoniumsalze

1.1 Einfachaurierung von Thiolfunktionen unter Bildung neutraler (Phosphan)gold(I)-thiolate

Die Darstellung neutraler (Phosphan)gold(I)-thiolate $(R_3P)AuSR'$ kann auf folgenden drei verschiedenen Syntheserouten erfolgen (Gl. C1 –C3).^[71-76]



Die Produkte enthalten zumeist zweifach linear koordinierte Gold(I)-Atome, wobei die Festkörperstrukturen im allgemeinen durch intermolekulare oder gegebenenfalls auch intramolekulare Gold-Gold- und Gold-Schwefel-Wechselwirkungen oder eine Kombination aus beiden bestimmt sind. Im folgenden soll ein Überblick über die bisher literaturbekannten (Phosphan)gold(I)-thiolate und deren Festkörperstrukturen gegeben werden.

1.1.1 Moleküle mit einer (Phosphan)gold(I)-Schwefeleinheit

Für Verbindungen ohne intermolekulare Au-Au-Wechselwirkungen sei vorab auf Literaturübersichten verwiesen.^[77-79] In den Kristallstrukturen von (Trimethylphosphan)gold(I)-methylthiolat,^[80] (Triphenylphosphan)gold(I)-benzylthiolat^[79, 81]

sowie (Triphenylphosphan)gold(I)-thiophenolat^[82] liegen Dimere bei jeweils zueinander gekreuzt liegenden Molekülpaaren mit Au-Au-Abständen von etwa 3.15 Å vor.

Die Reaktion von Natrium-2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazolat (NaSSNH₂) mit (Trimethylphosphan)gold(I)-chlorid liefert ebenfalls über Gold-Gold-Wechselwirkungen verknüpfte Dimere (Au-Au 3.0581(6) Å) (Abb. C1).^[83]

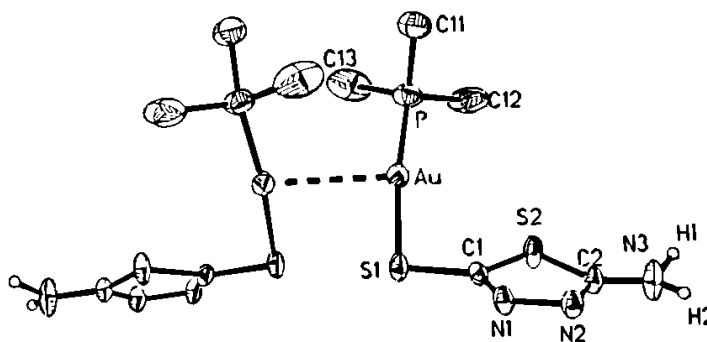


Abb. C1: Festkörperstruktur von [(Me₃P)Au(SSNH₂)].

Im Vergleich dazu weist [(Ph₃P)Au(SSNH₂)] im Festkörper keine Gold-Gold-Kontakte auf, beide Strukturen bilden jedoch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminprotonen und den Stickstoff- und Schwefelfunktionen der Liganden aus.

Die Umsetzung von 4-Carboxythiophenol mit verschiedenen (Phosphan)gold(I)-chloriden ergibt wiederum Verbindungen, die im Festkörper dimerisieren. Abhängig vom jeweiligen Phosphan-Liganden erfolgt die Verknüpfung über Gold-Gold- und/oder Gold-Schwefel-Kontakte.^[84] Im Festkörper von [(Ph₃P)Au(4-SC₆H₄CO₂H)] liegt ein tetranuklearer Makrozyklus vor, wobei jeweils zwei Moleküle ein Dimer über einen Gold-Gold-Kontakt bilden (Au1-Au2 3.0756(2) Å), und diese Dimeren paarweise über Wasserstoffbrückenbindungen von insgesamt vier Carbonsäurefunktionen miteinander verbunden sind (Abb. C2). Im Dimer sind die P-Au-S-Achsen überkreuzt (S1-Au1...Au2-S2 117°), damit sich die sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden spannungsfrei anordnen können.

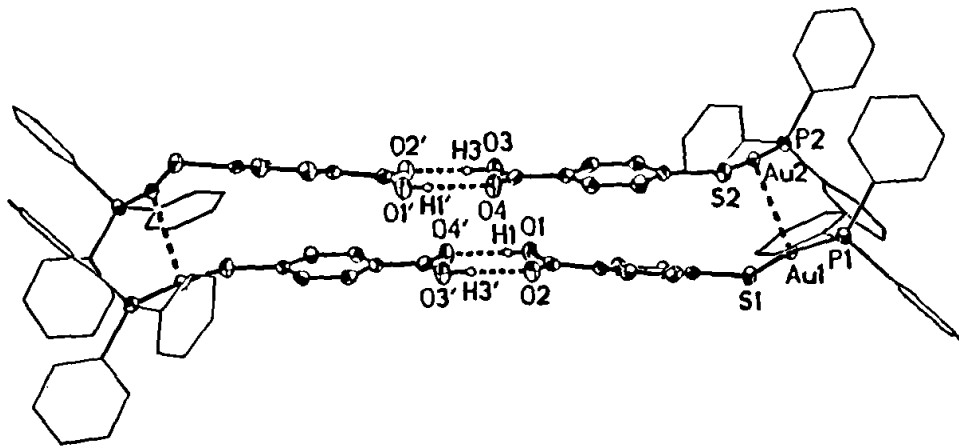


Abb. C2: Tetramerer Makrozyklus in der Festkörperstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$.

$[(\text{Et}_3\text{P})\text{Au}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$ bildet im Festkörper Dimere, wobei die $\text{Et}_3\text{P-Au-S}$ -Einheiten antiparallel orientiert sind (Abb. C3). Die Gold-Schwefel-Einheiten ordnen sich zu einem Parallelogramm mit Kantenlängen Au-S 2.313(1) und Au-S' 3.565(1) Å sowie einer Diagonalen Au-Au' von 3.629(1) Å an. Die Verknüpfung zu Ketten erfolgt durch wechselseitige Koordination der Carbonsäurefunktionen über Wasserstoffbrückenbindungen.

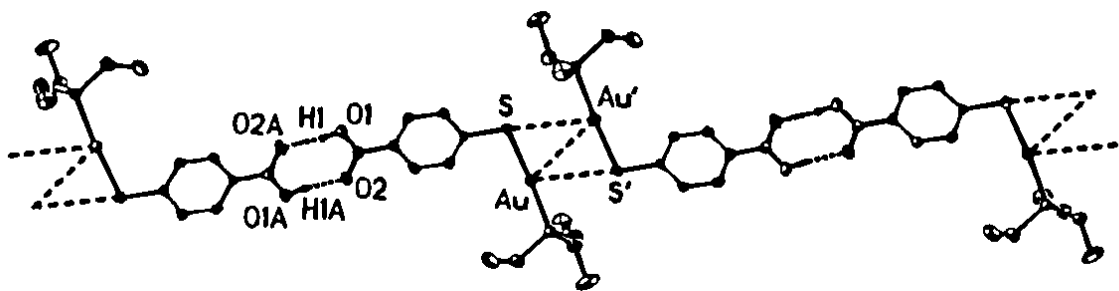


Abb. C3: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Au}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$.

Für die entsprechende Verbindung mit PPh₂Py ergibt sich eine ähnliche Kettenstruktur. Lediglich die S-Au-P-Einheiten sind im Vergleich zu oben dargestellter Verbindung etwas verschoben, wodurch die Diagonale Au-Au' des Au₂S₂-Parallelogramms (Au-S 2.306(1), Au-S' 2.332(1) Å) mit 4.234(1) Å deutlich länger wird.

Der 1998 beschriebene Komplex [(Ph₃P)Au(SCH₂CO₂H)] aggregiert ebenfalls supramolekular nach dem in Abb. C3 dargestellten Prinzip und zeigt dabei keine Anomalien.^[85]

1.1.2 Moleküle mit zwei (Phosphan)gold(I)-Schwefeleinheiten

Der Einsatz von bifunktionellen (Phosphan)gold(I)-chloriden in Kombination mit Monothiolen führt zumeist zur Ausbildung von im Festkörper über Gold-Gold- oder Gold-Schwefel-Kontakte verknüpften unendlichen Ketten neutraler (Phosphan)gold(I)-thiolate. Die Reaktion von {(ClAu)₂[1,n-(Ph₂P)₂(CH₂)_n]} (n = 4, 5) mit 4-Methylthiophenol ergibt Verbindungen, die im Festkörper über intermolekulare Au-Au-Kontakte (zwischen 3.09 und 3.20 Å) unendliche Ketten bilden.^[61] Wird als Monothiol 2-Mercaptochinolin eingesetzt, liegen im Festkörper ebenfalls unendliche Ketten vor, die hier aber über ein Au₂S₂-Parallelogramm-Motiv mit Au-S-Kanten der Längen 2.298(1) bzw. 3.634(1) Å sowie einer Au-Au-Diagonalen von 3.907(1) Å verknüpft sind.^[86]

In der Verbindung {[(H₂NSS)Au]₂[(Ph₂P)₂CH₂]} dagegen kommen sich die Goldzentren eines Moleküls so nahe, daß sie intramolekular wechselwirken können (Au-Au 3.099(1) Å). Die Kettenbildung erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen des Thiolat-Liganden.^[83] In der Festkörperstruktur von {[(H₂NSS)Au]₂[1,2-(Ph₂P)₂(CH₂CH₂)]} mit einer Methyleneinheit mehr im Grundgerüst ist dagegen jedes Molekül wieder über Metall-Metall-Kontakte mit zwei verschiedenen Nachbarn verknüpft (Au-Au 3.068(1) Å), die resultierenden Ketten sind darüberhinaus mit Nachbarketten über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten vernetzt (Abb. C4).

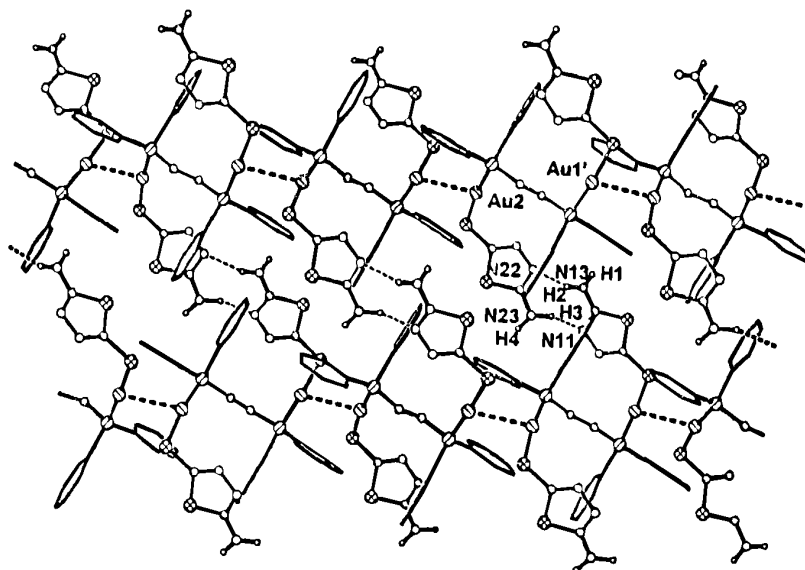


Abb. C4: Zweidimensionale Struktur von $\{[(\text{H}_2\text{NSS})\text{Au}]_2[1,2\text{-(Ph}_2\text{P)}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)]\}$.

Wird die Alkylkette zwischen den Phosphanfunktionen um noch eine weitere Methylengruppe verlängert, findet man für die resultierende Verbindung im Festkörper erstaunlicherweise weder intra- noch intermolekulare Au-Au-Kontakte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die Aminofunktionen sind hier durch Lösungsmittelmoleküle koordiniert.

$\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]_2[\text{trans-(Ph}_2\text{P)}_2\text{CH=CH}]\}$ bildet im Festkörper wiederum eine zu Abb. C4 analoge Kettenstruktur aus (Au-Au 3.023(2) Å).^[82] Zusätzlich finden sich zwischen den im Kristall parallel verlaufenden Molekülketten π - π -Stapelungen der Thiolat-Arylsysteme.

Verwendet man bei der Umsetzung mit Dithiolen anstelle von Diphosphanen zwei Äquivalente (Phosphan)gold(I)-chlorid, erhält man ebenfalls zweikernige Komplexe.

$\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SSS})\}$ bzw. $\{[(\text{PyPh}_2\text{P})\text{Au}]_2(\text{SSS})\}$ (SSS = 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol) aggregieren im Festkörper über Gold-Schwefel-Kontakte mit Au_2S_2 -Parallelogramm-Motiven nach dem schon für die 4-Carboxythiophenol-Derivate beschriebenen Prinzip der Dimerisierung.^[87] Die intermolekularen Au-S-Kontakte sind jedoch mit 3.85 bzw. 3.87 Å sehr lang.

Verwendet man sterisch wenig anspruchsvolle Phosphan-Liganden wie in $\{[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SSS})\}$, entsteht ein zweidimensionales Netzwerk, das sich aus

kettenförmigen tetranuklearen Einheiten (vier Me_3PAuS -Gruppen von vier verschiedenen Molekülen) mit den Abständen $\text{Au2-Au1B/Au2C-Au1E}$ 3.0089(3) bzw. Au2-Au2C 3.1048(5) Å zusammensetzt (Abb. C5).

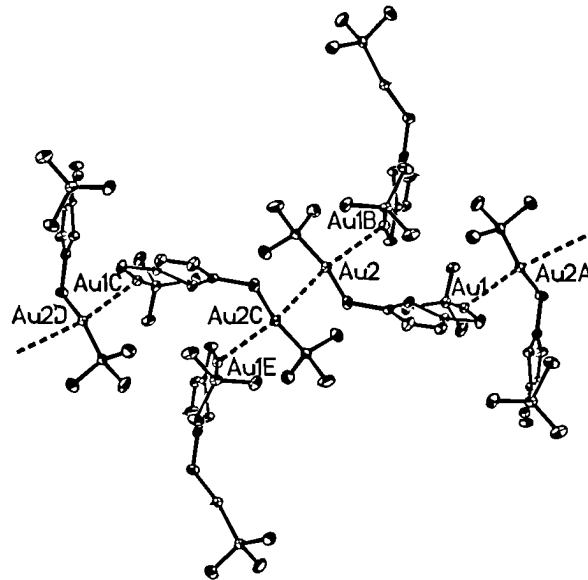


Abb. C5: Zweidimensionales Netzwerk von $\{[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SSS})\}$ im Festkörper.

Die Schwefelfunktionen des SSS-Liganden sind offensichtlich räumlich soweit voneinander entfernt, daß intramolekulare Au-Au-Kontakte ausgeschlossen sind.

Im Benzol-1,3-dithiol liegt eine vergleichbare Situation vor. Dementsprechend zeigt die dinukleare Verbindung $\{[(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{Au}]_2(1,3\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}$ (Abb. C6) im Festkörper ausschließlich intermolekulare Au-Au-Kontakte (3.0834(8) Å), die zu Ketten entlang der z-Achse führen.^[88, 89]

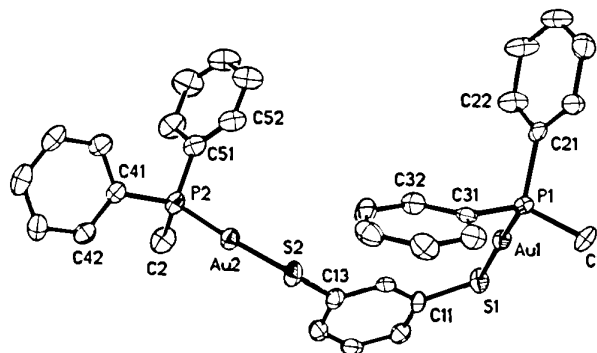


Abb. C6: Festkörperstruktur von $\{[(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{Au}]_2(1,3\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}$.

Sind dagegen die Funktionalitäten im Dithiol direkt benachbart, resultieren zweikernige Gold(I)-Komplexe, die Gold-Schwefel-^[88] oder Gold-Schwefel- und Gold-Gold-Kontakte aufweisen.^[88-91] Die Festkörperstruktur von Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat) weist einen intramolekularen Gold-Gold-Abstand von 3.145(1) Å auf (Abb. C7).^[90, 91] Eines der beiden Gold(I)-Atome hat darüberhinaus Kontakt zum zweiten Schwefelatom. Die S-Au-P-Bindungswinkel betragen S1-Au1-P1 175.2(1)° und S2-Au2-P2 159.5(1)°. Letzterer weicht dabei aufgrund der zusätzlichen Schwefelkoordination signifikant von der sonst üblichen linearen Geometrie ab.

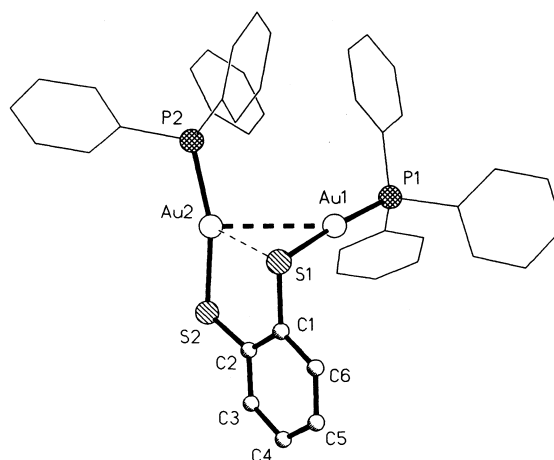


Abb. C7: Festkörperstruktur von Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat).

Versucht man analog Bis[(triethylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat) aus (Triethylphosphan)gold(I)-chlorid und Benzol-1,2-dithiol darzustellen, erhält man ein tetranukleares Molekül der Zusammensetzung $[(Et_3P)_2Au_4(1,2-S_2C_6H_4)_2]$ (Abb. C8) als Nebenprodukt.^[92] Im Gegensatz zur gleichen Reaktion mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid ist hier jeweils eine Triethylphosphaneinheit pro zweikernige Einheit abgespalten worden. Dadurch kommt es über zwei S-Au-S-Brücken zur Dimerisierung. Die verbleibenden zwei Triethylphosphangold(I)-Einheiten sind jeweils an beide Schwefelatome eines Dithiols gebunden. Aus der Anordnung der Goldatome resultiert ein Au_4 -Parallelogramm mit Kantenlängen zwischen 3.05 und 3.13 Å. Der transannuläre Au-Au-Abstand beträgt 3.114(1) Å. Die Umsetzung mit Benzol-4-methyl-1,2-dithiol liefert das gleiche Resultat.^[91]

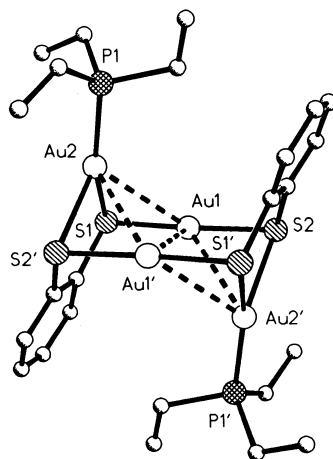


Abb. C8: Festkörperstruktur von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$.

Die Reaktion von Dithiolen mit bifunktionellen (Phosphan)gold(I)-chloriden sollte zu goldhaltigen Makrozyklen oder Koordinationspolymeren führen. $\{[1,6\text{-(AuPh}_2\text{P)}_2(\text{CH}_2)_6](\text{SSS})\}^{[87]}$ und $\{[(1,1'\text{-(AuPh}_2\text{P)}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2)\text{Fe}](1,3\text{-S}_2\text{C}_3\text{H}_6)\}$ bilden solche Makrozyklen.^[93] In dem durch die Umsetzung von 1,1'-Bis[chlorogold(I)-diphenylphosphan]-ferrocen mit Dinatrium-1,3-propandithiolat dargestellten Produkt sind die beiden Goldzentren des Ferrocen-Makrozyklus über einen intramolekularen Gold-Gold-Kontakt von 3.061 Å verknüpft (Abb. C9), $\{[1,6\text{-(AuPh}_2\text{P)}_2(\text{CH}_2)_6](\text{SSS})\}$ dagegen bildet im Festkörper Ketten über intermolekulare Au-Au-Wechselwirkungen (Au-Au 3.190(1) Å).

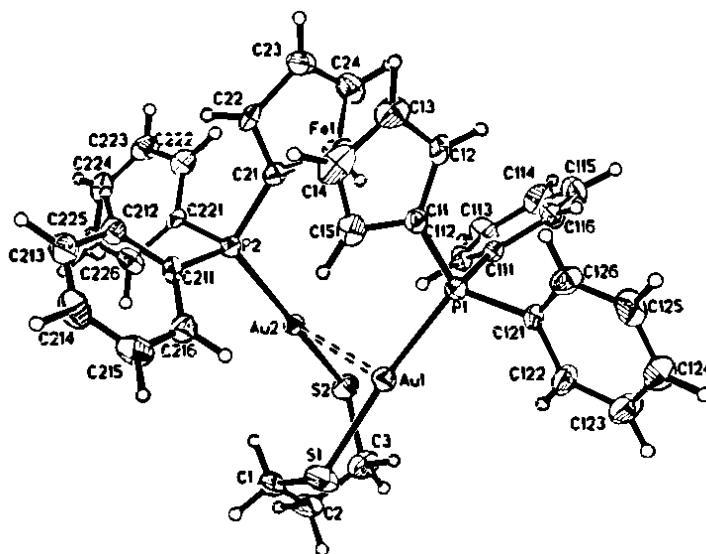


Abb. C9: Festkörperstruktur von $\{[(1,1'\text{-(AuPh}_2\text{P)}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2)\text{Fe}](\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)\}$.

1.1.3 Moleküle mit mehr als zwei (Phosphan)gold(I)-Schwefeleinheiten

Der 1999 aus der Umsetzung von Trithiocyanursäure und drei Äquivalenten (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid erhaltene trinukleare Komplex $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)\}$ weist im Festkörper keine Gold-Gold-Wechselwirkungen auf.^[94, 95]

Die analoge Umsetzung mit drei Äquivalenten $\text{PhMe}_2\text{PAuCl}$ liefert dagegen neben dem erwarteten trinuklearen Komplex $\{[(\text{PhMe}_2\text{P})\text{Au}]_3(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)\}$ ein Dimer mit einer dem in Abb. C8 gezeigten Modell ähnlichen Struktur (Abb. C10).^[95] Die Heterozyklen sind analog in 1,3-Position über Goldatome direkt verbrückt. Im Gegensatz zur Referenzverbindung der Abb. C8 sind zwei der noch vorhandenen Phosphangold(I)-Einheiten nicht überbrückend an zwei Schwefelatome, sondern hier an die dazwischenliegenden Stickstoffatome koordiniert. Es ergibt sich wiederum ein Parallelogramm mit Kantenlängen Au-Au von 2.964(2) bzw. 2.987(2) Å und einer Diagonalen von 3.347(3) Å. Darüberhinaus ist jedes Dimer über weitere Au-Au-Wechselwirkungen zu Schichten verknüpft (Au-Au 3.130(2) Å).

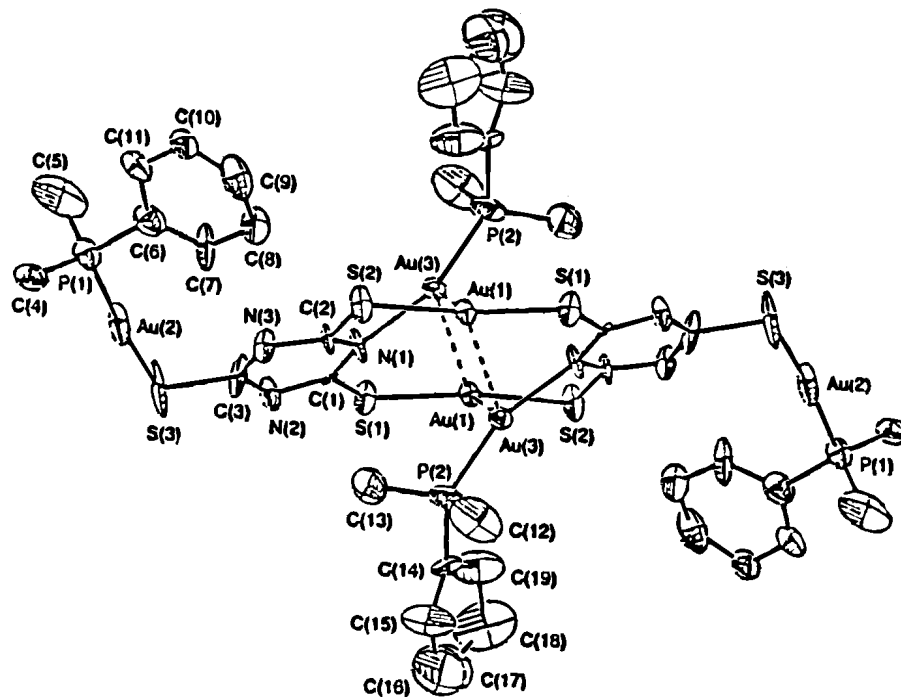


Abb. C10: Festkörperstruktur von $[(\text{PhMe}_2\text{P})_4\text{Au}_6(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2]$.

Bringt man Hexathiophenol mit sechs Äquivalenten $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in Gegenwart von Triethylamin zur Reaktion, erhält man $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_6(\text{C}_6\text{S}_6)\}$ mit annähernd hexagonal

planarer Geometrie (Abb. C11). Benachbarte Schwefelatome sind dabei jeweils von einer (Phosphan)gold(I)-Einheit überbrückt. Die Gold-Schwefelabstände betragen zwischen 2.382(1) und 2.481(1) Å.^[96]

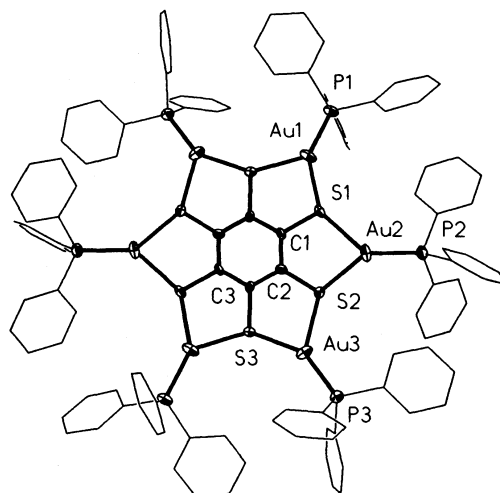


Abb. C11: Festkörperstruktur von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_6(\text{C}_6\text{S}_6)\}$.

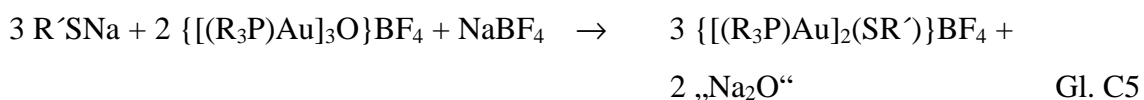
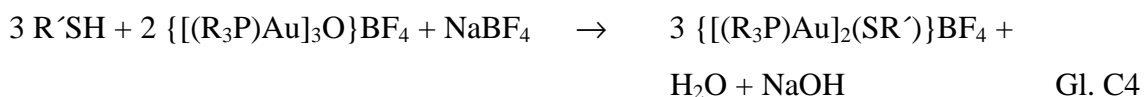
Über die Reaktion von vier Äquivalenten 2-Mercaptochinolin mit $[\text{ClAuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{AuCl})_3]$ erhält man einen tetranuklearen Komplex, in dem die Goldzentren paarweise über intramolekulare Au-Au-Kontakte (3.058(2) und 3.430(2) Å) verknüpft sind.^[86a]

Die Reaktion von drei Äquivalenten Natriummethanthiolat mit $\{1,3,5\text{-}[\text{ClAu}(\text{Ph}_2\text{P})\text{CH}_2]_3(\text{C}_6\text{Me}_3)\}$ (P3) ergibt nicht den entsprechenden Komplex mit drei MeSAu-Einheiten, sondern den unsymmetrischen kationischen Komplex $[(\text{P3})\text{Au}_3(\text{SMe})_2]\text{Cl}$, in dem drei Goldatome von zwei Methylthiolat-Einheiten überbrückt werden.^[86b]

1.2 Mehrfachaurierung von Thiofunktionen unter Bildung von Bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium-Salzen

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen neutralen (Phosphan)gold(I)-thiolaten sind analoge Verbindungen mit zweifach auriertem Schwefelatom, nämlich Bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium-Salze der Zusammensetzung $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SR}')\}\text{X}$,

erst in den letzten Jahren näher untersucht worden. Die Mehrzahl der im folgenden vorgestellten Komplexsalze werden über die Umsetzung von Tris[(triorganylphosphan)gold(I)]oxonium-Salzen mit Thiolen nach Gleichung C4 oder C5 erhalten.



1.2.1 Mehrfachaurierung von monofunktionellen Thiolen

1990 konnten Fackler Jun. et al. das dinukleare Sulfoniumsalz $\{[(Ph_3P)Au]_2(SBz)\}NO_3$ durch die Reaktionen von $[(Ph_3P)Au]NO_3$ mit BzSSBz oder NaSBz darstellen.^[97] Im Festkörper liegen aus zwei Kationen aggregierte Dimere $\{[(Ph_3P)Au]_2(SBz)\}_2^{2+}$ vor, in denen die vier Goldatome in einem Parallelogramm angeordnet sind (Abb. C12). Intra- und intermolekulare Gold-Gold-Abstände haben mit 3.077(2) bis 3.194(1) Å gleiche Größenordnung.

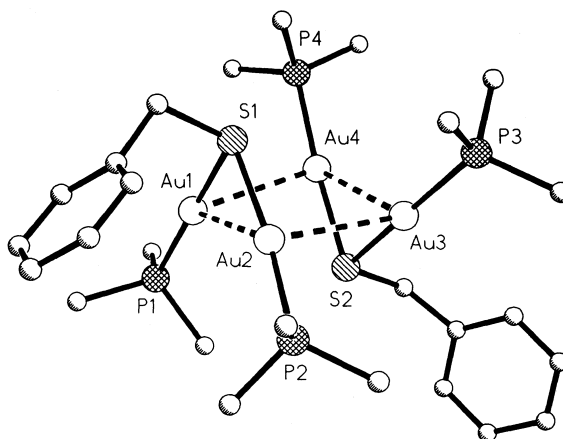


Abb. C12: Grundgerüst des Dikations $\{[(Ph_3P)Au]_2(SBz)\}_2^{2+}$ im Nitrat-Salz.

Die entsprechende Verbindung mit Trimethylphosphan-Liganden (Au-Au = 3.060(1) und 3.078(1) Å)^[98] sowie die Verbindungen des mit (Triphenylphosphan)gold(I) zweifach aurierten Thiophenols (Au-Au = 3.069(3) und 3.170(3) Å)^[99], *tert.*-Butanthiols^[100] (3.206(1) und 3.292(1) Å), 2-Carboxythiophenols^[98] (3.1270(5) und 3.1628(4) Å) und 2-Aminothiophenols^[101] (3.1236(4) und 3.1969(3) Å) sowie der Komplex $\{[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SMe})\}\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[80] (3.033(1) und 3.060(2) Å) sind strukturell analog.

Die Reaktion von Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborat mit Monothioglycol ergibt 2-Hydroxyethyl-bis[(triphenylphosphan)gold(I)]sulfonium-tetrafluoroborat $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH})\}\text{BF}_4$.^[102] Bei der Reaktion bleibt die Hydroxyfunktion unbehelligt und hat augenscheinlich keinen Einfluß auf die Festkörperstruktur, die analog zu Abb. C12 Dimere mit Au-Au-Abständen von 3.168(2) und 3.365(2) Å enthält.

Bei der Reaktion mit Mercaptoessigsäure entsteht ein trinuklearer Komplex $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\}\text{BF}_4$ mit zweifach auriertem Schwefel- und einfach auriertem Carbonsäurefunktion. Im Festkörper kommt es wiederum über Au-Au-Kontakte (3.042(1) und 3.079(1) Å) zur Dimerisierung analog Abb. C12, die an die Carbonsäurefunktion gebundene Phosphangold(I)-Einheit bleibt isoliert.^[98]

Die Umsetzung mit 1-Monothioglycerin ergibt ebenfalls einen zweikernigen Komplex $\{(\text{PPh}_3)_3\text{Au}_2[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]\}$ (Au-Au 3.0162(5) Å), indem aber eines der beiden Goldatome ungewöhnlicherweise zwei Phosphan-Liganden trägt. Eine Dimerisierung bleibt daraufhin aus.^[103] Im dinuklearen $\{[(\text{PPh}_3)\text{Au}]_2(8\text{-Scn})\}\text{BF}_4$ (Scn = Chinolin-8-thiolat) liegt ebenfalls nur ein intramolekularer Gold-Gold-Kontakt 3.036(2) Å vor, eine Dimerisierung bleibt auch hier aus.^[79b]

1995 konnten Schmidbaur et al. zwei Bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium-Salze $\{[1,4\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Au}_2(\text{SR})\}\text{BF}_4$ (R = Me, Ph) näher charakterisieren, in denen die beiden Goldatome durch 1,4-Bis(diphenylphosphanylmethyl)benzol verbrückt sind, woraus ein Makrozyklus resultiert. Die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen konnten aber bisher noch nicht im Detail geklärt werden.^[104]

1.2.2 Mehrfachaurierung von difunktionellen Thiolen

1996 gelang Schmidbaur et al. die Charakterisierung der ersten Bis{bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium}-Salze.^[105] Die Dikationen des Komplexes der Zusammensetzung $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2[1,5\text{-S}_2(\text{CH}_2)_5]\}(\text{BF}_4)_2$ (Abb. C13) weisen nach Assoziation zu Ketten an beiden Moleküleenden eine verzerrt quadratische Anordnung von vier Goldatomen mit intra- und intermolekularen Au-Au-Wechselwirkungen zwischen 3.225(1) und 3.349(1) Å auf, wie sie auch bei der Dimerisierung einfacher Bis[(phosphan)gold(I)]sulfonium-Salze beobachtet wird (siehe Kapitel C 1.2.1).

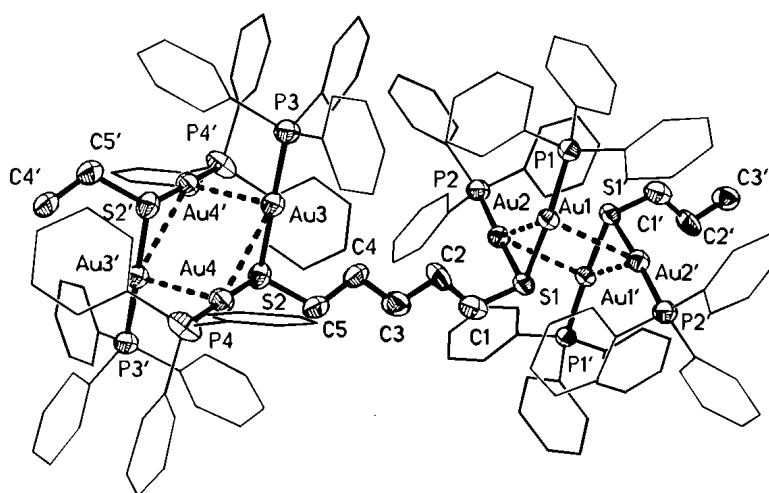


Abb. C13: Ausschnitt aus der polymeren Dikationen-Struktur im Kristall von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2[1,5\text{-S}_2(\text{CH}_2)_5]\}(\text{BF}_4)_2$.

Die gleiche supramolekulare Aggregation läßt sich auch beobachten, wenn in obiger Verbindung das $(\text{CH}_2)_5$ -Fragment zwischen den beiden Schwefelfunktionalitäten durch die $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ -Brücke ersetzt wird.^[101] Die Seitenlängen des Au_4 -Parallelogramms betragen 3.1737(5) und 3.2337(5) Å. Liegt hingegen eine $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$ -Brücke zwischen den Schwefelatomen vor, werden nur Dimere gebildet (Au-Au 3.0623(5) bzw. 3.1595(5) Å) (Abb. C14). Der Grund hierfür liegt in der Wechselwirkung von jeweils einem der endständigen Goldatome mit den Schwefelatomen der Brücke und einer damit verbundenen Verkleinerung des betroffenen Winkels S-Au-P (168.37(7)°), die die Akzeptorfähigkeit dieser Goldatome soweit verringert, daß weitere intermolekulare Wechselwirkungen nicht mehr ausgebildet werden.

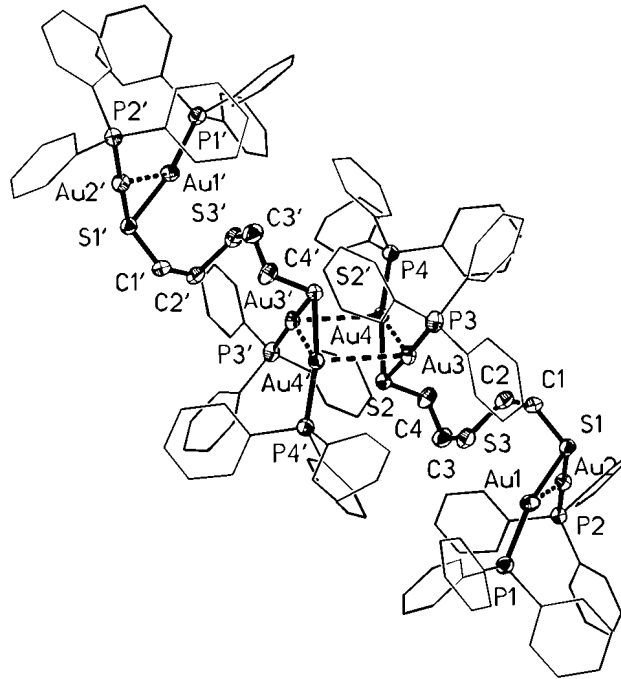


Abb. C14: Dimer im Kristall von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\}(\text{BF}_4)_2$.

Eine ähnliche Dimerbildung wird auch für den aus vier (Triphenylphosphan)gold(I)-Einheiten und racemischem 1,2-Dithioglycerin zusammengesetzten tetranuklearen Komplex $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{SCH}_2[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{SCHCH}_2\text{OH}\}(\text{BF}_4)_2$ beobachtet.^[105] Hier verhindern die jeweils an den Enden des Dimers lokalisierten CH_2OH -Gruppen eine weitere Aggregation.

Bis heute gibt es neben den zu Anfang in Kapitel C 1.2.1 vorgestellten zweifach aurierten aromatischen Monothiolen nur ein Beispiel für ein aromatisches Dithiol mit mehrfach aurierten Schwefelatomen, welches strukturell charakterisiert werden konnte. 1994 gelang Gimeno et al. die Darstellung der dreikernigen Verbindung $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})\}\text{ClO}_4$ durch die mehrstufige Umsetzung von Benzol-4-methyl-1,2-dithiol nach Gl. C6 – Gl. C9.^[89] Die Festkörperstruktur des Komplexes ist in Abb. C15 dargestellt.

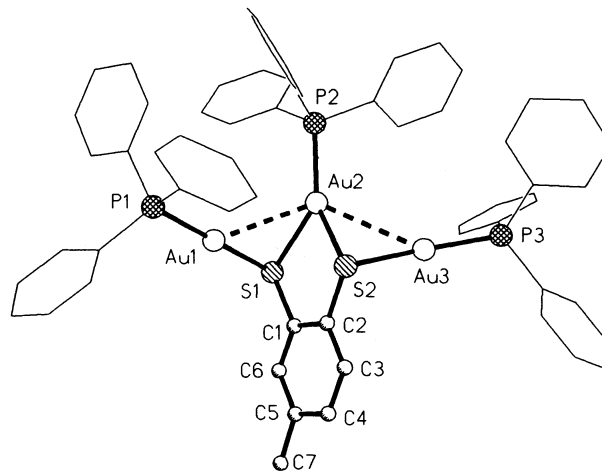
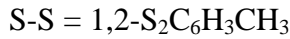
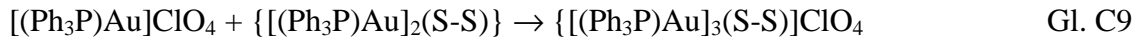
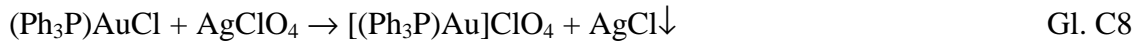
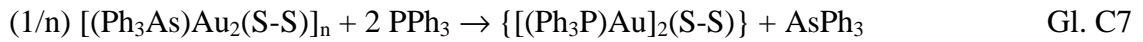
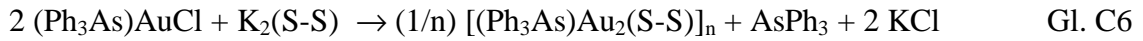


Abb. C15: Festkörperstruktur von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})\}^+$ im Perchlorat-Salz.

Das mittlere Goldatom wird von den beiden Schwefelatomen und einem Phosphoratom nahezu trigonal planar komplexiert, während die beiden äußeren Au-Atome linear von jeweils einem Schwefel- und einem Phosphoratom koordiniert sind. Die Gold-Gold-Abstände betragen 2.962(1) und 3.197(1) Å.

Dieses Strukturmotiv findet man auch für Derivate aliphatischer Dithiole. Die Reaktion von Ethan-1,2-dithiol und Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborat liefert das in Abb C16 gezeigte trinukleare Strukturmotiv.^[100] Mit kleinen Winkeln Au1-S1-Au3 und Au2-S2-Au3 (86.5(1) und 81.0(1)°) ergeben sich Gold-Gold-Abstände Au1-Au3 von 3.284(1) bzw. Au2-Au3 von 3.129(1) Å.

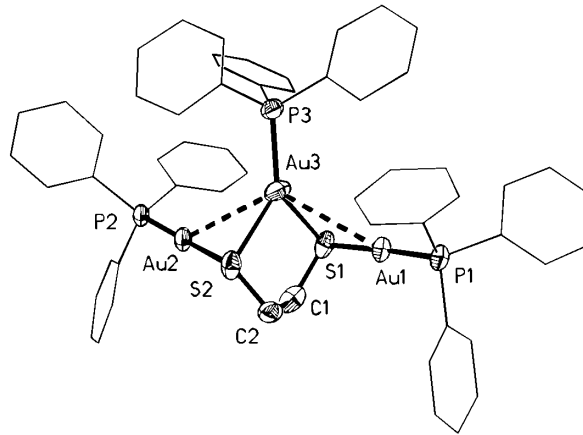


Abb. C16: Festkörperstruktur des Kations von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3[1,2\text{-S}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)]\}\text{BF}_4$.

Man kann in der oben beschriebenen Reaktion auch Trithioglycerin anstelle von Ethan-1,2-dithiol einsetzen und erhält dann einen tetranuklearen Komplex mit unsymmetrischer Verteilung der vier Metallatome auf die drei Schwefel-Donorzentren (Abb. C17).^[105] In der Kristallstruktur liegt neben dem bekannten trinuklearen Strukturmotiv (Au1-S1-Au2 $81.5(1)^\circ$, Au2-S2-Au3 $86(1)^\circ$, Au1-Au2 $3.201(1)$ Å, Au2-Au3 3.227 Å, vgl. Abb. C15 und C16) eine einfach aurierte Thiolatfunktion vor. Der Gold-Gold-Abstand zum vierten Goldatom beträgt dabei $3.178(1)$ Å.

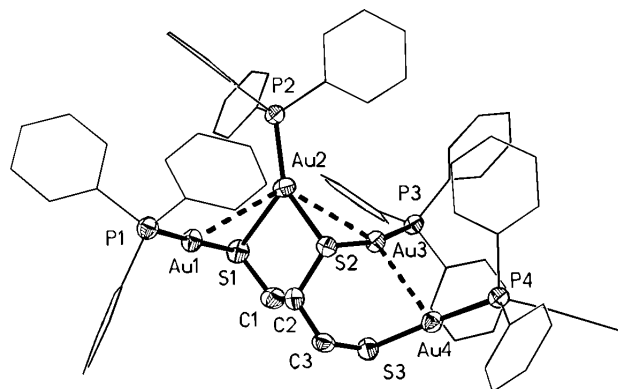


Abb. C17: Festkörperstruktur des Kations von



2. (Isonitril)gold(I)-Komplexe

2.1 (Isonitril)gold(I)-halogenide, -cyanide, -thiocyanate, -nitrate und -acetylide

Sacco et al. berichteten 1955 erstmals über die Synthese von (Isonitril)gold(I)-Komplexen.^[106] Unter anderem gelang ihnen die Darstellung von Verbindungen der Typen $(\text{RNC})\text{AuCl}_3$ und $(\text{RNC})\text{AuCl}$, wobei Tetrachlorogold(III)-säure und Isonitrile als Ausgangsmaterialien verwendet wurden. Da diese Syntheseroute auch bei Verwendung eines Überschusses an Isonitril nur geringe Ausbeuten (<40%) an (Isonitril)gold(I)-chloriden liefert, bevorzugt man heute die quantitative Reaktion von $(\text{tht})\text{AuCl}$ mit Isonitrilen.

Esperas berichtete 1976 über die erste kristallographische Charakterisierung eines (Isonitril)gold(I)-Komplexes mit der Zusammensetzung $(\text{MeNC})\text{AuCN}$, der in einer vierzehntägigen Reaktion von Tetraphenylarsonium-dicyanoaurat(I) mit MeI bei Raumtemperatur erhalten wurde.^[107] Im Kristall liegt ein Schichtengitter aus Molekülen mit linear zweifach koordinierten Goldatomen vor ($\text{C-Au-C} = 176(2)^\circ$, $\text{Au-C(N)} = 1.98(5) \text{ \AA}$). Innerhalb der Schichten liegen die Goldatome in einer Ebene, wobei jeweils ein Au-Atom nahezu exakt hexagonal von sechs weiteren Metallatomen mit Abständen zwischen 3.52 und 3.72 \AA umgeben ist. Bezogen auf einen zentralen $(\text{MeNC})\text{AuCN}$ -Komplex sind zwei Nachbarmoleküle parallel und vier antiparallel ausgerichtet (Abb. C18).

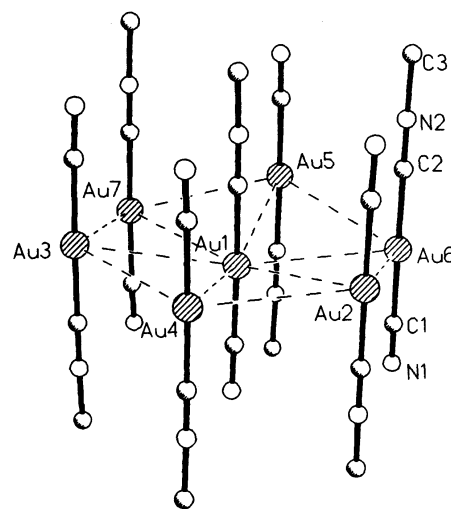


Abb. C18: Festkörperstruktur von $(\text{MeNC})\text{AuCN}$.

Die Röntgenstrukturanalyse von $({}^t\text{BuNC})\text{AuCl}$ hingegen ergab ein anderes supramolekulares Strukturprinzip.^[108] Im Festkörper liegen unendliche Zick-zack-Ketten aus antiparallel angeordneten Molekülen mit hier nur schwachen Au-Au-Kontakten (3.695 Å) vor (Abb. C19).

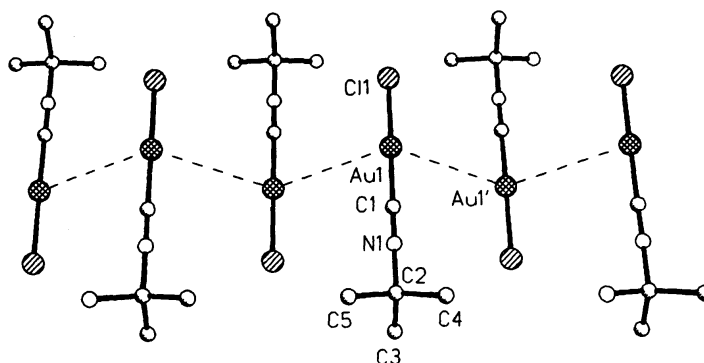


Abb. C19: Supramolekulare Struktur von $({}^t\text{BuNC})\text{AuCl}$ im Festkörper.

$({}^t\text{BuNC})\text{AuX}$ ($X = \text{Br}, \text{CN}, \text{NO}_3$), $(\text{MeNC})\text{AuCl}$, $(\text{EtNC})\text{AuCl}$, $({}^i\text{PrNC})\text{AuCl}$, $(\text{PhNC})\text{AuX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $(\text{XylNC})\text{AuI}$ und $(\text{MesNC})\text{AuNO}_3$ bilden ähnliche Festkörperstrukturen mit Zick-zack-Ketten aus, die sich nur in kristallographischen Details unterscheiden.^[109-115] Für $({}^t\text{BuNC})\text{AuNO}_3$ wurde auch eine zweite Modifikation beschrieben, in der mäanderartige Ketten antiparalleler Moleküle vorliegen (Au-Au 3.249(1) und 3.231(1) Å), in deren trapezförmigen Kavitäten Dichlormethanmoleküle eingelagert sind (vergleiche Abb. C35).^[112]

$(\text{XylNC})\text{AuBr}$ bildet im Kristallverband ebenfalls das oben beschriebene Zick-zack-Muster (Au-Au 3.3480(5) Å). Jedes zweite Kettenglied ist dabei über einen sehr langen Au-Au-Kontakt (Au-Au' 3.7071(10) Å) mit zusätzlich vorhandenen Monomeren verbunden.^[115]

Wird das Bromidion in $(\text{XylNC})\text{AuBr}$ durch ein Cyanidion ersetzt, so finden sich im Kristall parallel angeordnete Molekülketten mit Gold-Gold-Abständen zwischen 3.4220(6) und 3.4615(6) Å (Abb. C20). Die einzelnen Moleküle sind in den Ketten antiparallel angeordnet. Diese Ketten sind zusätzlich über weitere Moleküle außerhalb der Kette an jeder zweiten Stelle alternierend mit den parallel verlaufenden Nachbarketten über Gold-Gold-Kontakte verbunden (Au2-Au3 3.1706(4) Å, Au2-Au3-Au2' 164.97(3)°).

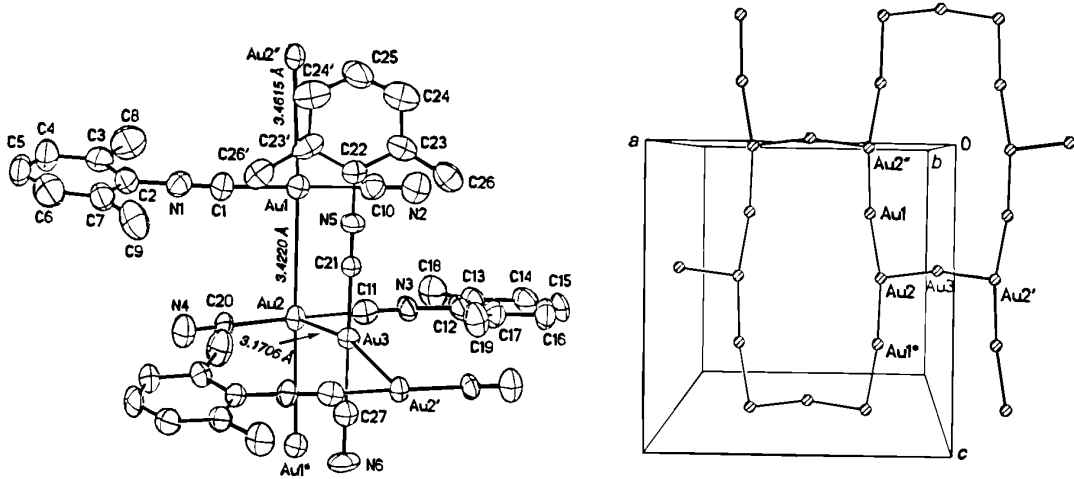


Abb. C20: Festkörperstruktur von (XylNC)AuCN.

Wird das Bromidion durch ein Chloridion ausgetauscht, bilden sich im Festkörper scheinbar mäanderartige Ketten, in denen aber nach jedem vierten Molekül ein sehr langer Abstand Au-Au 4.071 Å auftritt (Abb. C21).^[113, 115] Streng genommen liegen also nur tetranukleare Einheiten vor.

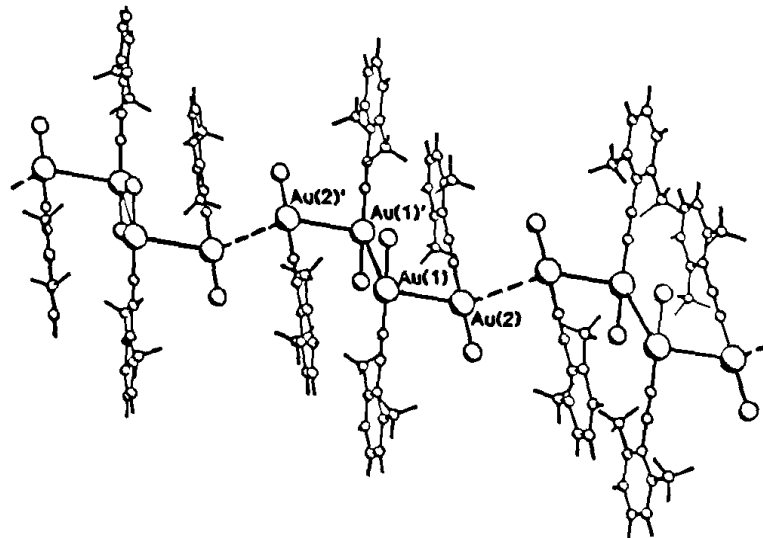


Abb. C21: Supramolekulare Struktur von (XylNC)AuCl im Festkörper.

In der Festkörperstruktur von $(\text{EtNC})\text{AuNO}_3$ liegen ebenfalls tetramere Einheiten vor, die Goldatome bilden hier aber Parallelogramme (Abb. C22).^[113] Die Tetramere werden darüberhinaus über Ecken eng verknüpft ($\text{Au}2\text{-Au}2'$ 3.286 Å).

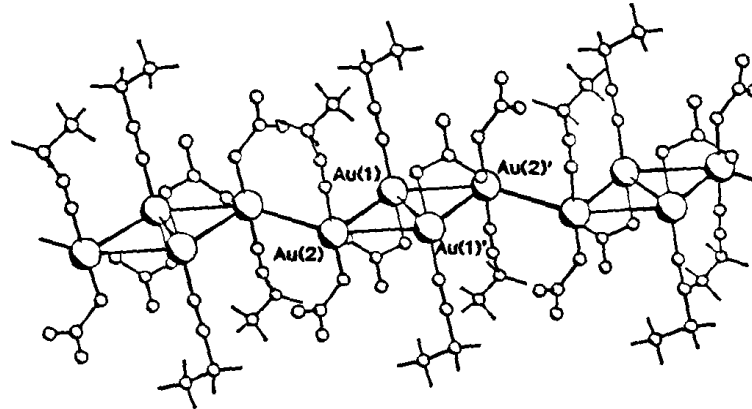


Abb. C22: Supramolekulare Struktur von $(\text{EtNC})\text{AuNO}_3$ im Festkörper.

Werden dagegen sterisch noch anspruchsvollere Liganden wie Mesitylisonitril verwendet, liegen im Kristall keine Ketten mehr vor, sondern nur noch über Au-Au-Kontakte (3.336(1) Å) verbundene Dimere (Abb. C23).^[110]

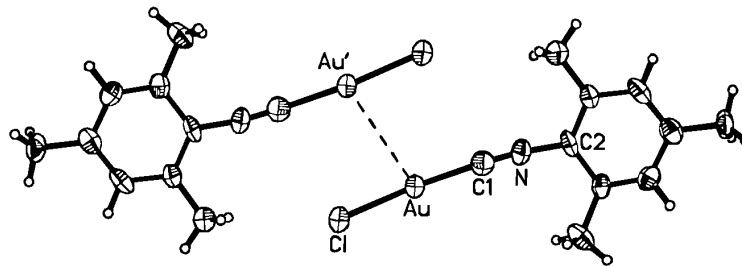


Abb. C23: Dimeres $(\text{MesNC})\text{AuCl}$ im Festkörper.

Das Chloridion in $(\text{MesNC})\text{AuCl}$ kann in einem Zweiphasensystem (Wasser-Dichlormethan) durch ein Thiocyanation ersetzt werden.^[116] $(\text{MesNC})\text{AuSCN}$ liegt im Festkörper ebenfalls als Dimer vor, das neben einem Gold-Gold-Kontakt von $\text{Au}1\text{-Au}1'$ 3.397(1) Å auch einen noch signifikanten Gold-Schwefel-Kontakt von $\text{Au}1\text{-S}'$ 3.9838(2) Å aufweist (Abb. C24).

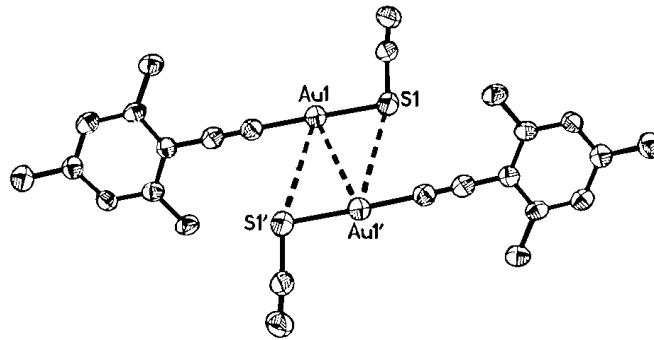


Abb. C24: Dimeres (MesNC)AuSCN im Festkörper.

(XylNC)AuSCN dimerisiert im Festkörper nach dem gleichen Muster, allerdings sind hier die Gold-Schwefel-Wechselwirkungen mit Au-S' 3.459(2) Å kürzer als die Gold-Gold Diagonale mit Au-Au' 3.983(1) Å.

Bei der Verwendung von Methoxycarbonylmethylisocyanid MeOCOCH₂NC, einem Ligand mit stark polarer Seitenkette, aber geringem sterischen Anspruch, wurden zwei weitere Struktur motive gefunden.^[110] Chlorid- sowie Bromidkomplex kristallisieren in der gleichen Schichtstruktur (Abb. C25). Jedes Monomer ist von drei weiteren Monomeren umgeben, wodurch gewellte Schichten mit einer gewellten Ebene von Goldatomen entstehen. Die Metallatome sind verzerrt hexagonal angeordnet mit Sechsringen in einer flachen Sesselkonformation. Für die Komplexe ergeben sich je zwei unabhängige Au-Au-Abstände zwischen 3.430(1) und 3.622(1) Å.

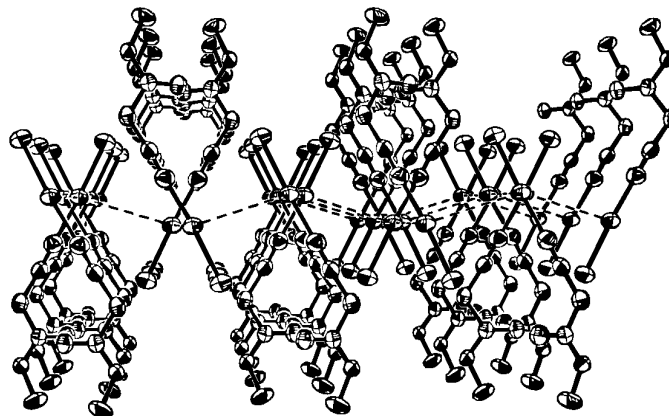


Abb. C25: Packung der Moleküle in (MeOCOCH₂NC)AuX (X = Cl, Br).

Die Festkörperstruktur des Iodid-Komplexes hingegen zeigt Dimere, in denen die Monomere gekreuzt mit einem Dihedralwinkel von etwa 90° vorliegen (Abb. C26). Verglichen mit den Abständen der anderen einfachen (Isonitril)gold(I)-Komplexe ist der Au-Au-Abstand hier mit 3.191 \AA sehr kurz.

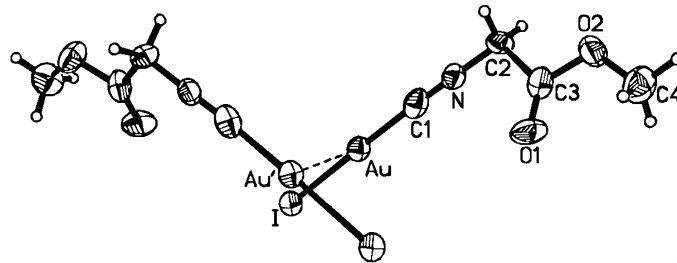


Abb. C26: Dimeres $(\text{MeOCOCH}_2\text{NC})\text{AuI}$ im Festkörper.

1997 berichteten Vicente et al. von der Darstellung und strukturellen Charakterisierung eines Komplexes der Zusammensetzung $[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$.^[117] Im Festkörper liegen tetranukleare Einheiten vor, in denen ein zentrales Goldatom über Au-Au-Wechselwirkungen (je $3.1244(10) \text{ \AA}$) von drei weiteren Goldatomen pyramidal koordiniert wird (Abb. C27).

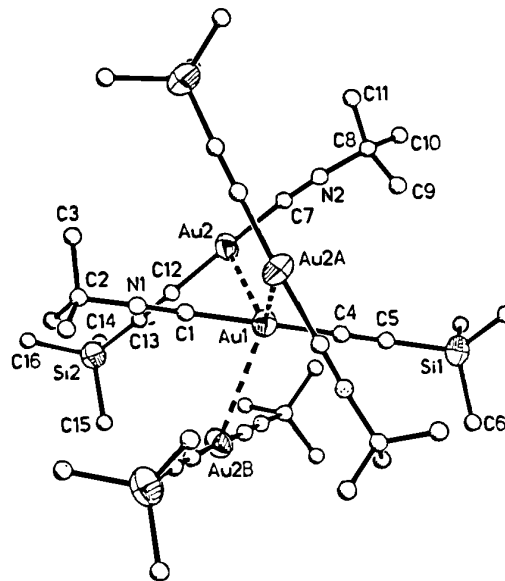


Abb. C27: Tetramere Einheit im Festkörper von $[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$.

Für die 1993 von Puddephatt et al. strukturell charakterisierten (Alkynylisonitril)gold(I)-Komplexe (${}^t\text{BuC}\equiv\text{CAu-4-C}\equiv\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) und ($\text{ClAuC}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{-4-C}\equiv\text{CH}$) findet man im Kristall nur relativ lange intermolekulare Au-Au-Abstände (3.60 und 3.479 Å) zwischen zu Dimeren antiparallel angeordneten Molekülen.^[118, 119] Das Molekülgerüst von (${}^t\text{BuC}\equiv\text{CAu-4-C}\equiv\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) weicht dabei von der für diese Verbindungen typischen linearen Geometrie ab, so daß die sterischen Wechselwirkungen der t Butyl- und Arylsubstituenten im Kristall minimiert werden. Für die Verbindungen ($\text{X-C}\equiv\text{C-Au-C}\equiv\text{NXyl}$) mit $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ergibt sich im Festkörper die in bereits in Abb. C19 dargestellte supramolekulare Anordnung mit nahezu linearer Geometrie der Einzelmoleküle.^[120, 121]

Der von Puddephatt et al. 1997 synthetisierte trinukleare Komplex $\{[({}^t\text{BuNC})\text{Au}]_3[1,3,5\text{-(C}\equiv\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_3]\}$ bildet im Festkörper über aurophile Wechselwirkungen Ketten aus ($\text{Au-Au } 3.234(1) \text{ Å}$), wobei eines der Goldatome jeweils an der Verknüpfung nicht beteiligt ist (Abb. C28).^[122]

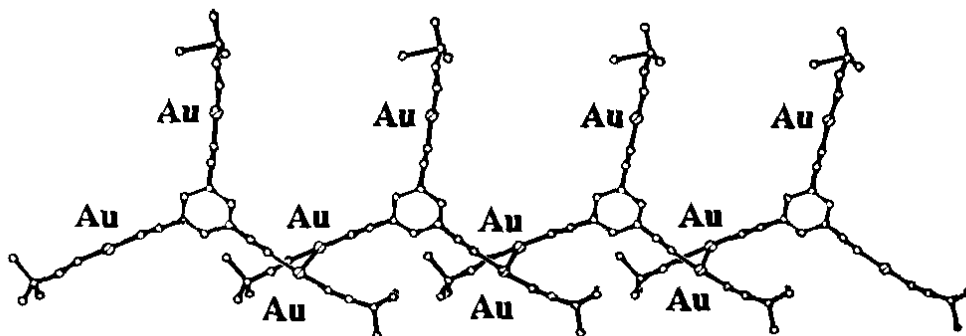


Abb. C28: Festkörperstruktur von $\{[({}^t\text{BuNC})\text{Au}]_3[1,3,5\text{-(C}\equiv\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_3]\}$.

2.2 (Isonitril)gold(I)-thiolate

In der Mitte des letzten Jahrzehntes gelang es Schmidbaur et al. erstmals, (Isonitril)gold(I)-thiolate darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Durch die Verwendung von Thiolen oder Thiolaten mit einer relativ geringen Donorstärke am Schwefelatom wurde die zuvor immer beobachtete zusätzliche Verdrängung des Isonitril-Liganden aus dem Reaktionspartner (Isonitril)gold(I)-halogenid vermieden. So

erbrachte die Reaktion von Natriumthiosalicylat mit äquimolaren Mengen an $(\text{RNC})\text{AuCl}$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Mes}$) im Zweiphasengemisch Wasser-Dichlormethan in hohen Ausbeuten die entsprechenden Verbindungen $\{[(\text{RNC})\text{Au}](2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{COOH})\}$.^[123] Im Festkörper liegen über Au-Au-Kontakte (Au1-Au2 3.157(2) Å für $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, 3.3186(5) Å für $\text{R} = \text{Mes}$) verknüpfte Dimere vor. Jeweils zwei solcher Dimere sind darüberhinaus über gegenseitige Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonsäure-Funktionen miteinander verknüpft. Das Dimerenpaar zeigt darüberhinaus keine weiteren intermolekularen Wechselwirkungen. Abb. C29 zeigt stellvertretend die Festkörperstruktur für $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$.

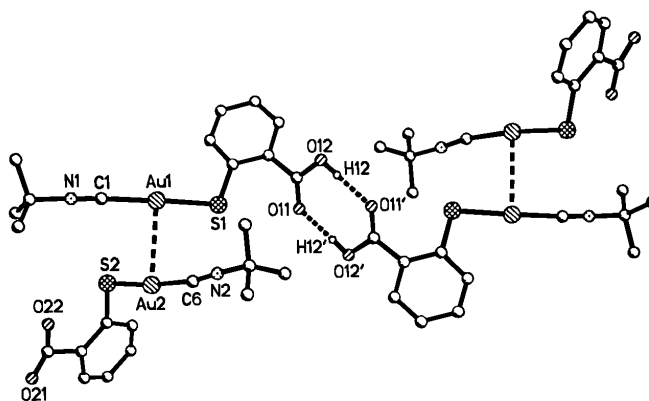


Abb. C29: Tetramer $\{[(\text{}^t\text{BuNC})\text{Au}](2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{COOH})\}$ im Festkörper.

Die Umsetzung von Trithiocyanursäure mit drei Äquivalenten $\text{}^t\text{BuNCAuCl}$ liefert nicht den gewünschten trinuklearen Komplex $\{[(\text{}^t\text{BuNC})\text{Au}]_3(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)\}$, sondern das hexanukleare Dimer $\{(\text{}^t\text{BuNC})_4\text{Au}_6[2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3]_2\}$.^[94] Dabei verliert jedes Molekül formal einen Isonitril-Liganden, und eine LAu-Einheit wechselt von einem Schwefel- zu einem Stickstoff-Donorzentrum. Im Dimer sind die Moleküle über einen aus Goldatomen gebildeten Rhombus verbunden (Au-Au 2.931(1)-3.240(2) Å). Die Dimere sind darüberhinaus über weitere Au-Au-Wechselwirkungen (3.179(1) Å) des Rhombus einerseits und der beiden verbleibenden „freien“ (Isonitril)gold-Einheiten andererseits zweidimensional verknüpft (Abb. C30).

Die Struktur ist mit der von $[(\text{PhMe}_2\text{P})_4\text{Au}_6(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2]$ (Abb. C10) vergleichbar.

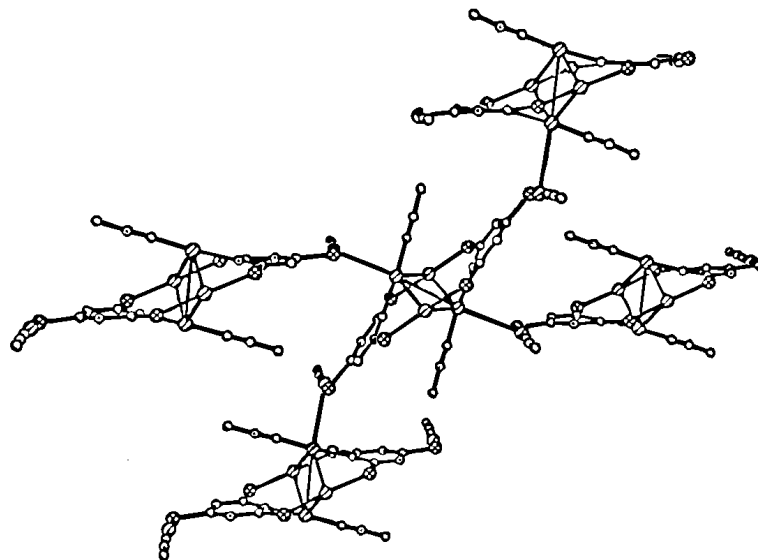


Abb. C30: Festkörperstruktur von $[(t\text{BuNC})_4\text{Au}_6(2,4,6\text{-S}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2]$ im Molekülverband.

Setzt man Natriumthiophenolat mit Komplexen $(\text{RNC})\text{AuCl}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_7\text{H}_{15}$) zur gewünschten Verbindung $(\text{RNC})\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)$ um, erhält man für $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ und C_7H_{15} im Festkörper Dimere aus antiparallel angeordneten Molekülen mit Au-S-Kontakten von 3.663(2) (C_5H_{11}) bzw. 3.686(2) Å (C_7H_{15}).^[124] Diese Dimeren sind über weitere lange Au-S-Kontakte (4.060(2) bzw. 4.0224(16) Å) zu einer unendlichen Kette verknüpft. Abb. C31 zeigt stellvertretend die Struktur von $[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NC}]\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)$.

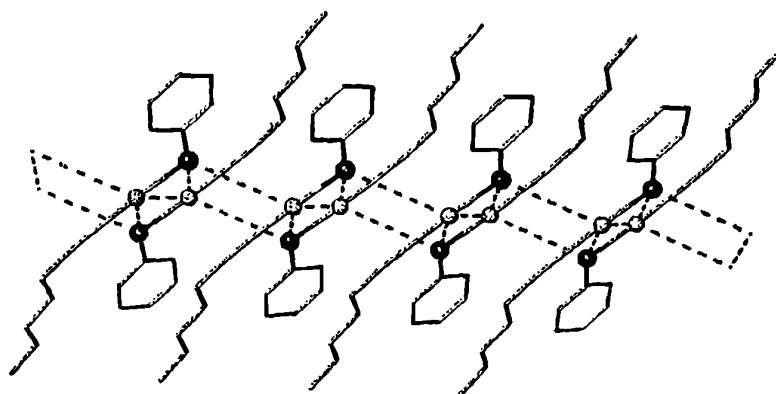


Abb. C31: Festkörperstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NC}]\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)$.

Bei Umsetzungen mit dem Komplex $\text{R} = \text{Et}$ wird dagegen der Isonitril-Ligand sofort eliminiert, und man erhält die stark lumineszierende Spezies $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SAu}]_n$. Abb. C32

zeigt den dafür vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Für $X = C_5H_{11}$, C_7H_{15} sind die resultierenden Komplexe zwar stabiler, aber innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur oder schneller durch leichtes Erhitzen im Vakuum wird auch hier unter Isonitril-Abspaltung das polymere Produkt $[C_6H_5SAu]_n$ gebildet.

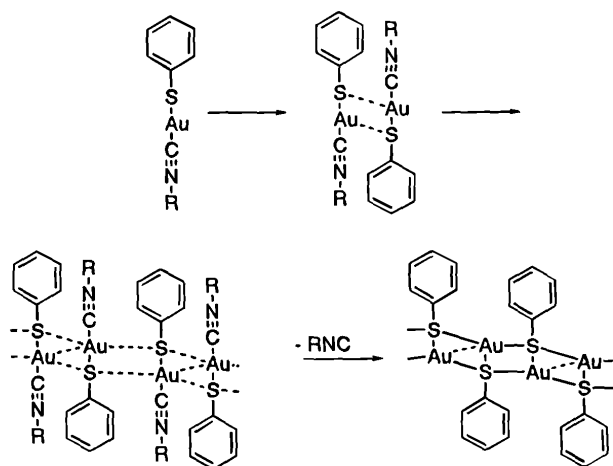


Abb. C32: Für die Bildung der polymeren Spezies $[C_6H_5SAu]_n$ vorgeschlagener Reaktionsverlauf.

Der Komplex $[(MesNC)Au(SPy)]$ bildet im Festkörper eine Kettenstruktur, die dem in Abb. C31 gezeigten Motiv entspricht.^[125]

2001 gelang die Darstellung des ersten Bis[isonitril]gold(I)-dithiolats über die Umsetzung von $(^tBuNC)AuCl$ mit Dikalium-1,3,4-thiadiazol-2,5-dithiolat Dikaliumsalz $(SSS)K_2$ im Molverhältnis 2:1.^[125, 126] In der Festkörperstruktur von $\{[(^tBuNC)Au]_2(SSS)\}$ aggregieren die beiden S-Au-C-Einheiten eines Moleküls jeweils über Au-Au-Kontakte mit drei verschiedenen Nachbarmolekülen (Au-Au zwischen 3.0447(3) und 3.4253(3) Å). Damit sind die Goldatome eines Moleküls Teil zweier verschiedener aus Goldatomen bestehender Zick-zack-Ketten (Abb C33). Aus dem Netzwerk ergibt sich insgesamt eine Schicht, aus der auf beiden Seiten die Isonitril-Liganden alternierend herausragen.

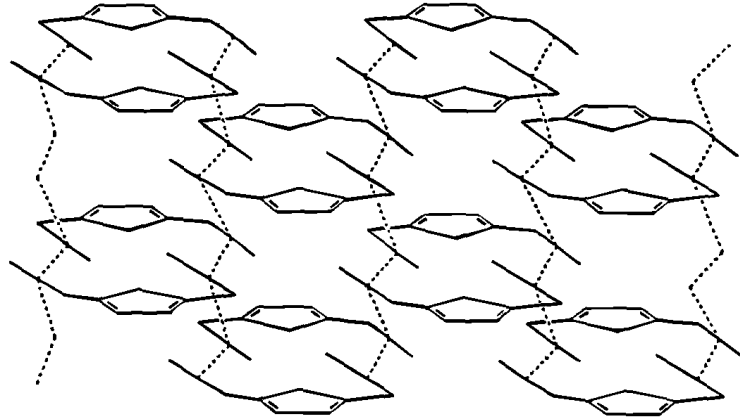


Abb. C33: Repräsentative Darstellung des aus $[(^t\text{BuNC})\text{Au}]_2(\text{SSS})$ gebildeten Netzwerks.

Auch diese Verbindung gibt die Isonitril-Liganden bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage bzw. bei gelindem Erhitzen sofort ab. Man erhält die polymere stark lumineszierende Spezies $[\text{Au}_2(\text{SSS})]_n$. Abb. C34 zeigt den dafür vorgeschlagenen Reaktionsverlauf.

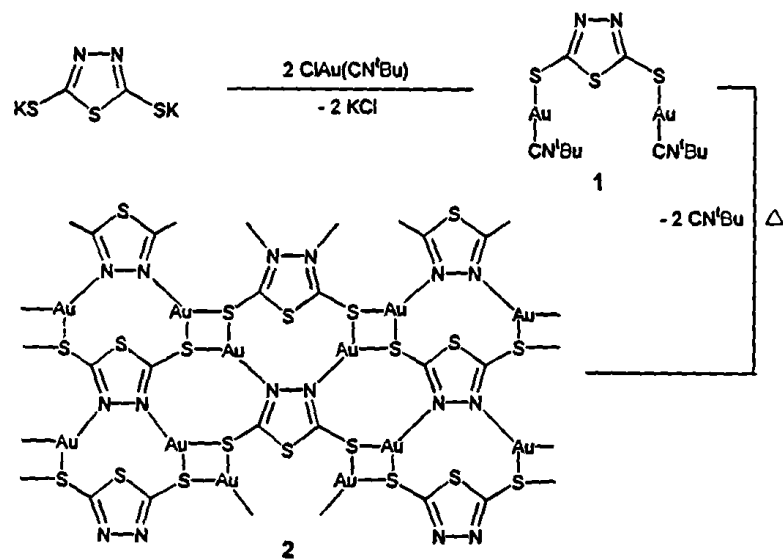


Abb. C34: Vermuteter Verlauf der Bildung von $[\text{Au}_2(\text{SSS})]_n$.

2.3 Bis(isonitril)gold(I)-Komplexe

Bringt man (Isonitril)gold(I)-halogenide mit einem Äquivalent Silbertetrafluoroborat oder anderen Silbersalzen und weiterem Isonitril zur Reaktion, erhält man quantitativ die entsprechenden Bis(isonitril)gold(I)-Komplexe. 1996 konnten Schmidbauer et al. die Verbindung $[(\text{MeNC})_2\text{Au}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ synthetisieren und strukturell charakterisieren.^[127] Im Festkörper liegen mäanderartige Ketten aus stäbchenförmigen parallelen $(\text{MeNC})_2\text{Au}^+$ -Kationen und unabhängige CF_3SO_3^- -Anionen in den trapezförmigen Kavitäten vor (Abb. C35). Jedes Goldatom hat zwei nahezu identische Au-Au-Abstände zu seinen nächsten Nachbarn (Au-Au' 3.624(1), Au-Au'' 3.611(1) Å).

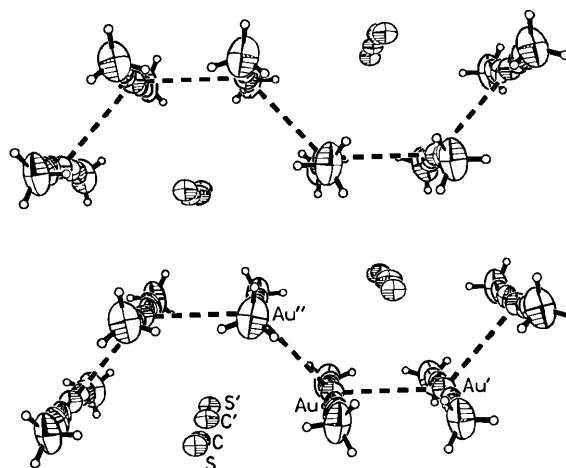


Abb. C35: Mäanderartige Ketten im Festkörper von $[(\text{MeNC})_2\text{Au}]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

Die analogen Komplexe $[(\text{PhNC})_2\text{Au}]^+\text{BF}_4^-$ und $[(\text{MesNC})_2\text{Au}]^+\text{BF}_4^-$ zeigen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Isonitril-Liganden keine intermolekulare Aggregation.

Ist dagegen in letzterer Verbindung das BF_4^- -Anion durch $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ ersetzt, resultieren unendliche Ketten aus alternierenden Anionen und Kationen, die über Au-Au-Kontakte von 3.402(1) Å verknüpft sind.^[128]

2.4 Di[(isonitril)gold(I)]-Komplexe

[1,8-Di(isonitril)-p-menthan]-di[gold(I)-cyanid] stellt die erste strukturell untersuchte Di[(isonitril)gold(I)]-Verbindung dar.^[129] Die beiden Isonitrilgruppen sind

dabei auf derselben Seite des p-Menthan-Gerüsts lokalisiert. Zwar ist der Au(1)-Au(2)-Abstand mit 3.536(1) Å relativ lang, aber doch wesentlich kürzer, als es für den vorliegenden Liganden zu erwarten wäre (Abb C36). Normalerweise liegen die Abstände zwischen den Metallatomen bei 4.4 bis 4.5 Å, was beispielsweise an den Kristallstrukturanalysen der Komplexe $\text{Pd}_2(\text{L})_2\text{I}_4^{[130]}$ und $[(\text{Rh}_2(\text{L})_4)]^{2+ [131]}$ mit L = 1,8-Di(isonitril)-p-menthan nachvollzogen werden kann.

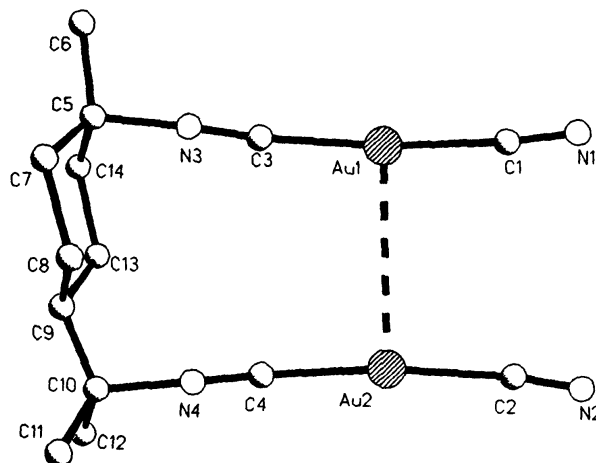


Abb. C36: Festkörperstruktur von [1,8-Di(isonitril)-p-menthan]-di[gold(I)-cyanid].

Zusätzlich zum intramolekularen Gold-Gold-Kontakt bildet jedes dieser Moleküle vier weitere intermolekulare Kontakte (Au-Au zwischen 3.488 und 3.723 Å) zu zwei benachbarten antiparall angeordneten Molekülen aus. Es resultiert eine unendliche „Leiter“ aus Goldatomen.

Liegt wie im Komplex $\text{Au}_2(\text{tmb})\text{Cl}_2$ (tmb = 2,5-Dimethyl-2,5-di(isonitril)-hexan) ein flexibleres Rückgrat vor, können sich die beiden RNCAuCl -Gruppen innerhalb eines Moleküls auch trans zueinander anordnen. Es bilden sich eindimensionale Goldketten mit Abständen von 3.3063(3) Å, wobei die beiden Goldatome eines Moleküls Glieder in zwei benachbarten Ketten sind (Abb. C37a).^[132]

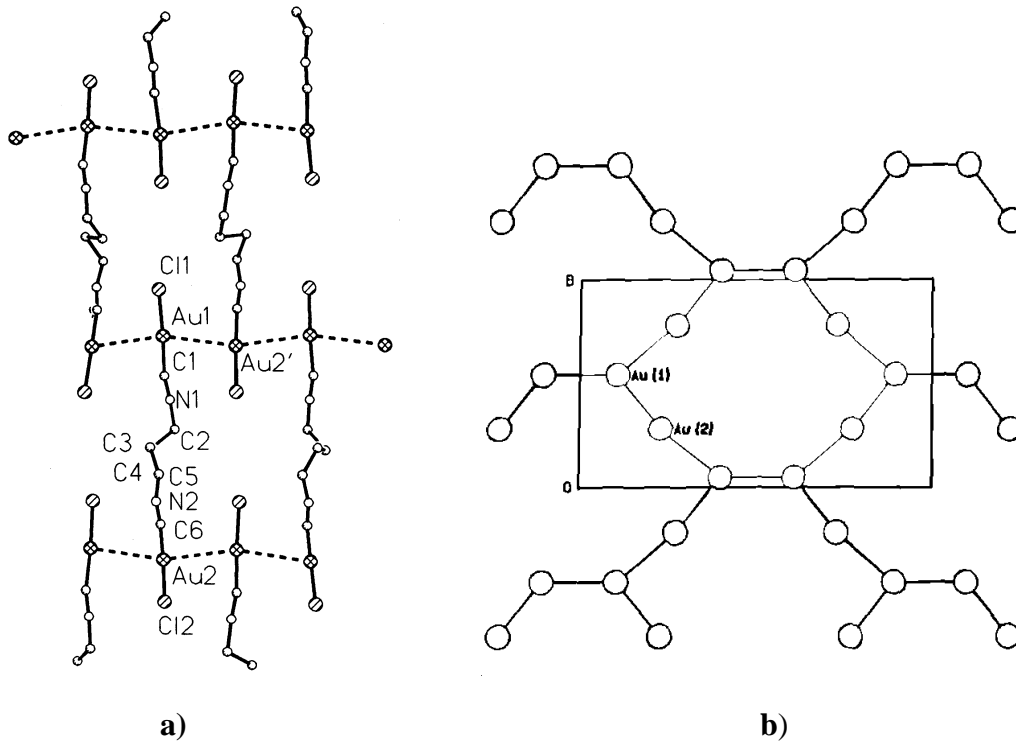


Abb. C37: **a)** Festkörperstruktur von $\text{Au}_2(\text{tmb})\text{Cl}_2$; eindimensionale Au-Ketten in einer zweidimensionalen Schichtstruktur.

b) Schematische Darstellung der Schichtstrukturen von $\text{Au}_2(\text{tmb})\text{CN}_2$ und $\text{Au}_2(\text{tmb})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$.

In den entsprechenden Komplexen $\text{Au}_2(\text{tmb})\text{CN}_2$ bzw. $\text{Au}_2(\text{tmb})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ findet man wabenartige Verknüpfungsmotive, in denen die Goldatome abwechselnd von zwei oder drei Nachbarn umgeben sind (Abb. C37b).^[109, 121]

Puddephatt et al. gelang 1996 auch die Darstellung größerer, zwei Di[(isonitril)gold(I)]- und zwei Diphosphan-Einheiten enthaltender Ringsysteme.^[133] Der in Abb. C38 dargestellte tetranukleare kationische Makrozyklus weist im Festkörper zwei intramolekulare Au-Au-Kontakte von $3.133(3) \text{ \AA}$ auf. Für die aromatischen Ringe der beiden Diisonitril-Liganden kommt es zu einer möglicherweise signifikanten π - π Stapelung.

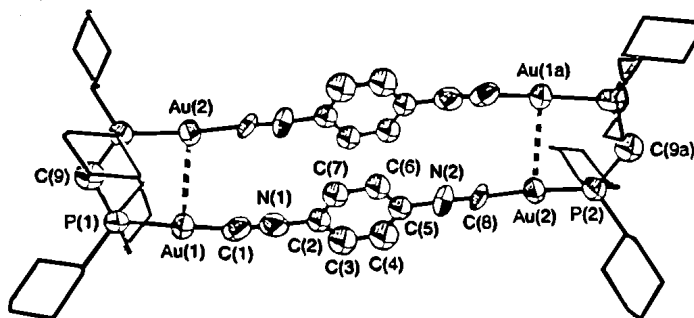
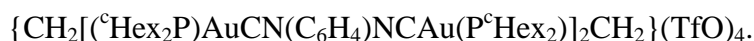


Abb. C38: Festkörperstruktur von



2.5 Gold(I)-haltige Koordinations-Polymere mit Diisonitril-Bausteinen

In den letzten Jahren hat die Forschung auf dem Gebiet metallhaltiger Polymere deutlich zugenommen, da von ihnen ungewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften erhofft werden. Viele goldhaltige Verbindungen mit oligomerem oder polymerem Aufbau sind bereits beschrieben worden, von denen die Schwefelverbrückten Gold(I)-thiolate, die in der Chrysotherapie Anwendung finden, besonders hervorzuheben sind (siehe Kapitel A, B).

Gold(I)-Zentren sind in Komplexen in der Regel zweifach linear koordiniert. Mit neutralen Liganden L und Gegenionen X^- können eindimensionale Polymere nach verschiedenen Konzepten aufgebaut sein:

In der ersten Variante verwendet man Monomere, in denen sowohl eine neutrale als auch eine anionische Donorfunktion über einen organischen Rest R miteinander verbunden sind: L-R- X^- .

Eine weitere Möglichkeit bietet sich in der Kombination von Liganden mit entweder zwei neutralen oder zwei anionische Koordinationsstellen: L-R-L und X^- -R- X^- .

Bei ausschließlicher Verwendung neutraler Monomere L-R-L schließlich erhält man kationische Polymere.

Abb. C39 zeigt schematisch den Aufbau der aus diesen Kombinationen resultierenden Polymere.

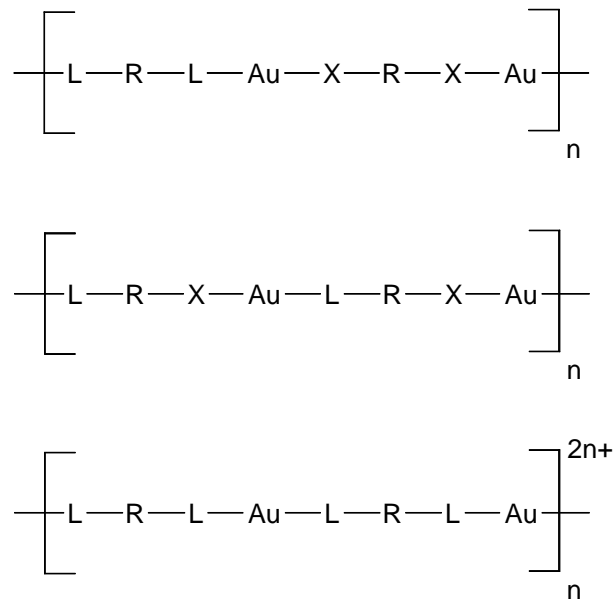
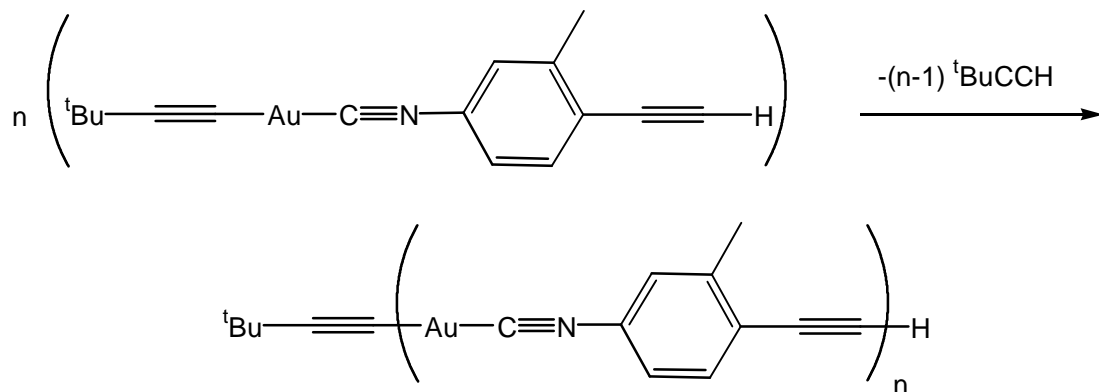


Abb. C39: Schematischer Aufbau eindimensionaler goldhaltiger Polymere.

Da die bisher synthetisierten Polymere meist amorphe Feststoffe darstellen, die unlöslich oder nur sehr schwer löslich sind,^[134] wurden ergänzend Modellverbindungen dargestellt und strukturell untersucht. Sie setzen sich aus einem verbrückenden Liganden, zwei Goldatomen und -als Kettenendglieder- zwei einzähnigen Liganden zusammen.

1993 gelang Puddephatt et al. die Darstellung von Polymeren aus Lösungen der in Kapitel C 2.1 beschriebenen Monomeren ${}^t\text{BuC}\equiv\text{CAu-4-C}\equiv\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ durch Erhitzen am Rückfluß (Abb. C40).^[118, 119]

Abb. C40: Synthese eines Polymeren ${}^t\text{BuC}\equiv\text{C}[\text{Au-4-C}\equiv\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}]_n\text{H}$.

Das resultierende braune Polymer ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die Charakterisierung erfolgte deshalb nur über Elementaranalyse und IR-Spektroskopie.

Setzt man Digold-diacetylide $1/n(\text{AuC}\equiv\text{C-Ar-C}\equiv\text{CAu})_n$ mit Diisocyaniden ($\text{C}\equiv\text{N-Ar}'\text{-N}\equiv\text{C}$) um, erhält man Polymere der Zusammensetzung $(-\text{Au-C}\equiv\text{C-Ar-C}\equiv\text{C-Au-C}\equiv\text{N-Ar}'\text{N}\equiv\text{C-})_n$.^[120] Wie im obigen Fall mußte sich die Analytik auch hier aufgrund der kompletten Unlöslichkeit auf konventionelle Methoden beschränken. Die Modellverbindung $(\text{PhC}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{N-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-N}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CPh})$ dagegen konnte strukturell untersucht werden. Im Kristall liegen gestreckte Moleküle vor, die über Au-Au-Wechselwirkungen ($3.174(1) \text{ \AA}$) beidseitig miteinander verknüpft sind (Abb C41). Die Aryl-Liganden sind darüberhinaus einer π - π -Stapelung entsprechend angeordnet.

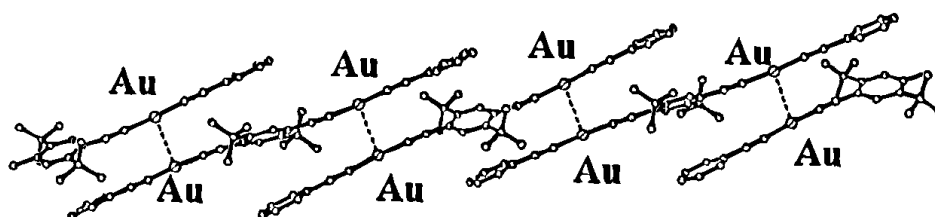


Abb. C41: Festkörperstruktur von $(\text{PhC}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{N-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-N}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CPh})$.

Die Unlöslichkeit der Polymere kann dementsprechend auch auf ein im Festkörper vorliegendes mehrdimensionales Netzwerk zurückgeführt werden, das durch Au-Au-Wechselwirkungen und π - π -Stapelung zwischen den Polymerketten ausgebildet wird.

Die UV/Vis-Spektroskopie liefert hier weitere Hinweise, denn einschlägige Studien haben gezeigt, daß sowohl Gold-Gold-Kontakte als auch π - π -Stapelung im Festkörper vor allem an den Verschiebungen der Fluoreszenzmaxima im Vergleich zu Lösungsspektren erkannt werden können. Diese Rotverschiebung und die damit einhergehende Schwächung der Emissionsintensität nehmen auch mit der Molekülgröße zu. Abb. C42 zeigt exemplarisch das Emissionsspektrum von XylNC-Au-CCC₆H₄-4-NO₂.

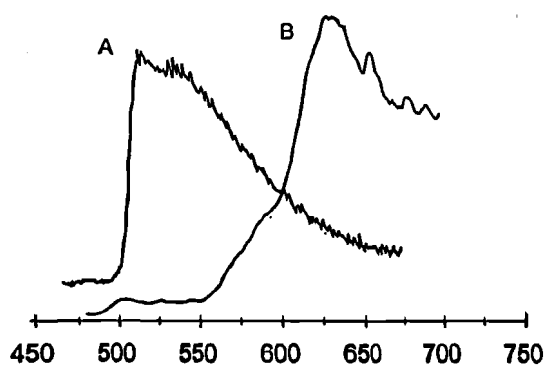


Abb. C42: Emissionsspektrum von XylNC-Au-CCC₆H₄-4-NO₂. A) in Lösung, B) im Festkörper.

Nach den hier vorgestellten Prinzipien sind in den letzten Jahren u. a. auch neutrale Polymere aus Diphosphanen und Diacetylenen (bzw. Catenane bei flexiblen Diacetylenen), Triacetylenen und Dicyaniden bzw. Diphosphanen sowie kationische Polymere aus Diphosphanen und Bis(pyridyl)-Liganden synthetisiert worden.^[135-142] Letztere erwiesen sich als strukturell besser charakterisierbar, da sie in Lösung aufgrund der Labilität des Pyridin-Donors teilweise abgebaut werden.^[143]

Zusammen mit den im Festkörper besser charakterisierbaren Modellverbindungen ergab sich eine Vielfalt neuer struktureller Motive, die schwer überschaubar ist.^[135-142] Systematische Untersuchungen zu diesem Thema sind daher wünschenswert.

D Neue Ergebnisse

1. (Phosphan)gold(I)-thiolate und -sulfoniumsalze von aromatischen Polythiolen

In der Literatur existieren bisher nur wenige Angaben über (Phosphan)gold(I)-Komplexe von Arylpolythiolen. Meist handelt es sich dabei um Komplexe, die ein Gold/Schwefel-Verhältnis von 1:1 aufweisen (Kapitel C 1.1.2/3). Das 1994 dargestellte Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)-perchlorat (Abb. C15) stellt den einzigen bisher auch strukturell charakterisierten Komplex dar, der mehr als eine (Phosphan)gold(I)-Einheit pro Schwefelatom enthält.^[89] Die dabei beschriebene Syntheseroute ist mehrstufig und aufwendig, wie in Kapitel C 1.2.2 ausgeführt.

Oxoniumsalze des Typs $\{[(R_3P)Au]_3O\}^+BF_4^-$ (R = Me, Ph) haben sich in den letzten Jahren als wirkungsvolle Reagenzien für Mehrfachaurierungen von Thiofunktionen in Alkylmono-, Alkyldi- sowie Arylmonothiolen erwiesen (Kap. C 1.2). Die Untersuchungen an Aryldithiolen jedoch beschränkten sich auf Tris-[(triphenylphosphan)gold(I)]-(naphthalin-1,8-dithiolat)-tetrafluoroborat $\{[(PPh_3)Au]_3-(1,8-S_2C_{10}H_6)\}^+BF_4^-$, an dem aber keine Festkörperstrukturanalyse durchführbar war.^[144]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit richtete sich deshalb auf die erstmalige Untersuchung der Umsetzung von Oxoniumsalzen des Typs $\{[(R_3P)Au]_3O\}^+BF_4^-$ (R = Me, ⁱPr, Ph, o-Tol, m-Tol, p-Tol) mit den in Abb. D1 dargestellten Polythiolen Benzol-1,2-dithiol **a**, Benzol-4-methyl-1,2-dithiol **b**, Benzol-1,3-dithiol **c**, Benzol-1,4-dithiol **d**, Biphenyl-4,4'-dithiol **e**, 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin **f**, Trithiocyanursäure **g** und 2,3-Dimercaptochinoxalin **h**. Die Dithiole **d** und **e** wurden dazu zuvor nach literaturbekannten, jedoch modifizierten Vorschriften synthetisiert. Bei den 1,2-Dithiolen **a**, **b** und **h** galt es, die in Kapitel C 1.2.2 vorgestellten mehrstufigen Synthesen durch ein einstufiges Verfahren zu ersetzen und die erhaltenen Produkte über die bisher dokumentierten Daten hinaus zu charakterisieren. Die Variation der Phosphanreste sollte Aussagen über deren sterischen Einfluß auf die Festkörperstrukturen liefern. Die Mehrfachaurierung der übrigen 1,3-, 1,4- bzw. 4,4'-Dithiole **c**, **d**, **e**, **f** bzw. des Trithiols **g** ist bisher überhaupt noch nicht untersucht worden. Hier war nicht nur das

grundsätzliche Reaktionsverhalten zu klären, sondern auch neuartige Produkte zu erwarten.

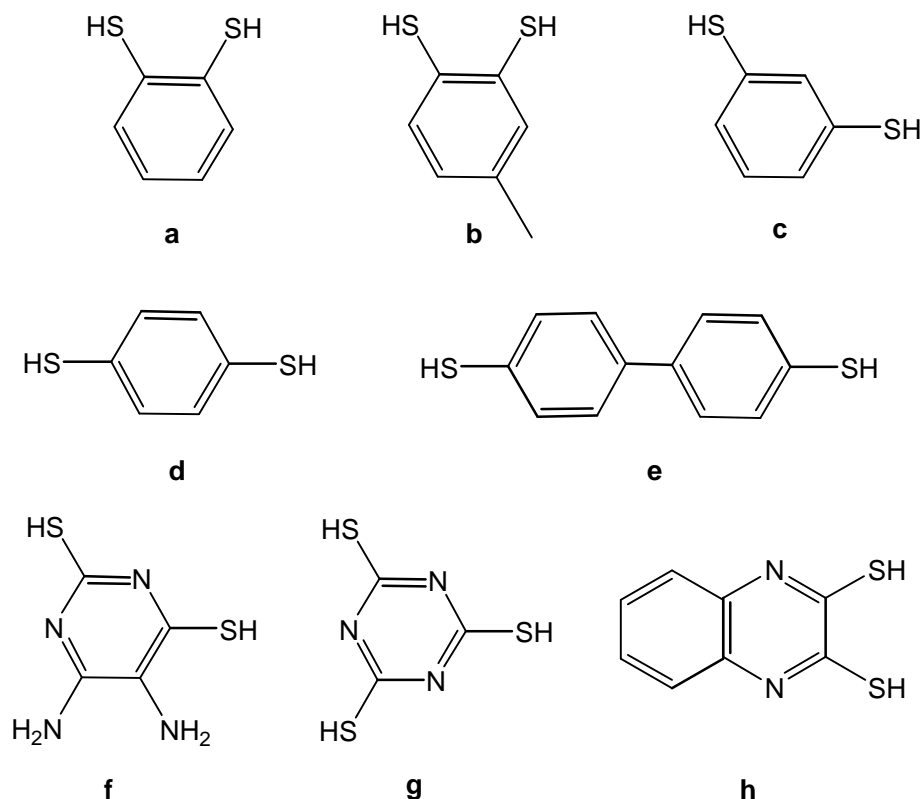
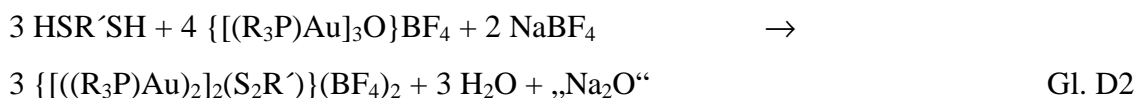
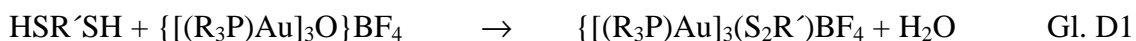


Abb. D1 : Verwendete Dithiole **a – h**.

1.1 Darstellung drei- und vierkerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Komplexe von Aryldithiolen

Die allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von mehrkernigen (Triorganylphosphan)gold(I)-Komplexen von einfachen Alkyl- und Arylthiolen (Kap. C 1.2) lässt sich auf Aryldithiole übertragen. Man geht dabei von einem Tris[(triorganylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborat aus und setzt dieses in Methylchlorid bei Raumtemperatur im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis mit dem Dithiol zu drei- oder vierkernigen Komplexen um (Gl. D1, Gl. D2).



Typische Reaktionszeiten liegen zwischen 30 Minuten und zwei Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird von unlöslichen Anteilen abfiltriert und das Reaktionsprodukt durch Fällen mit Pentan oder Kristallisation in einem Methylenechlorid-Pentan-Diffusionssystem isoliert. Die Ausbeuten bewegen sich je nach eingesetztem Dithiol zwischen 25 und 92%. Die feinpulvrigen oder kristallinen Produkte lösen sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Methylenechlorid, während sie in Diethylether und Pentan nicht löslich sind. Meist sind sie sowohl in Substanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur luft- und feuchtigkeitsstabil. Tab. D1 zeigt eine Liste der chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der Oxoniumsalze und der aus den entsprechenden Kombinationen und Stöchiometrien (1:1/3:4) resultierenden Produkte in ppm. Alle Daten deuten jeweils auf eine erfolgreiche primäre Umsetzung hin, doch nur für die fett markierten Kombinationen gelang eine weitere erschöpfende Charakterisierung der Verbindungen. Für die Umsetzung mit Trithiocyanursäure **g** sei auf Kapitel D 1.2 verwiesen.

Tab. D1: ^{31}P -NMR-Daten der aus der Reaktion von Dithiolen und Oxoniumsalzen erhaltenen Produkte.

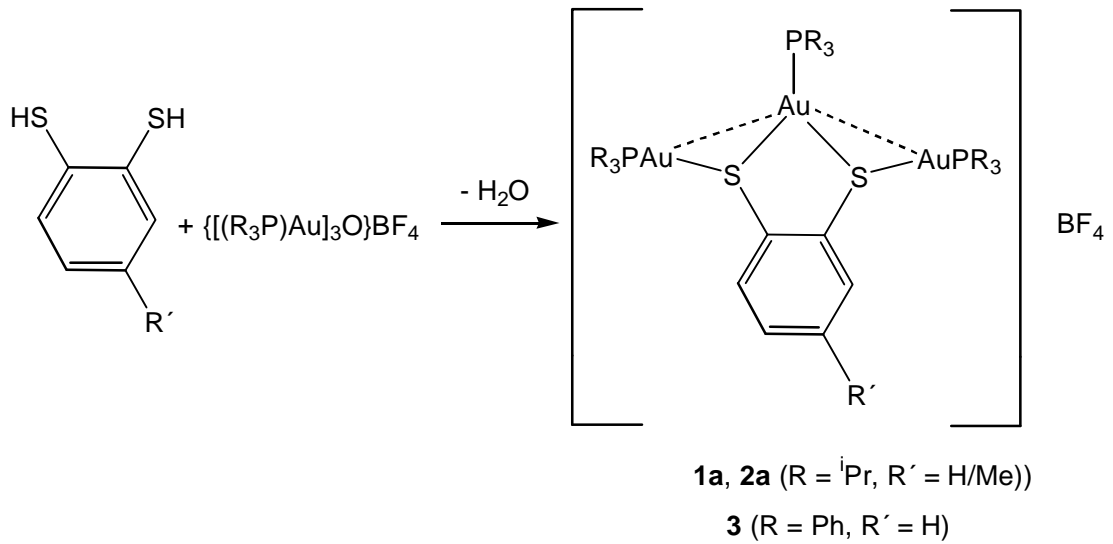
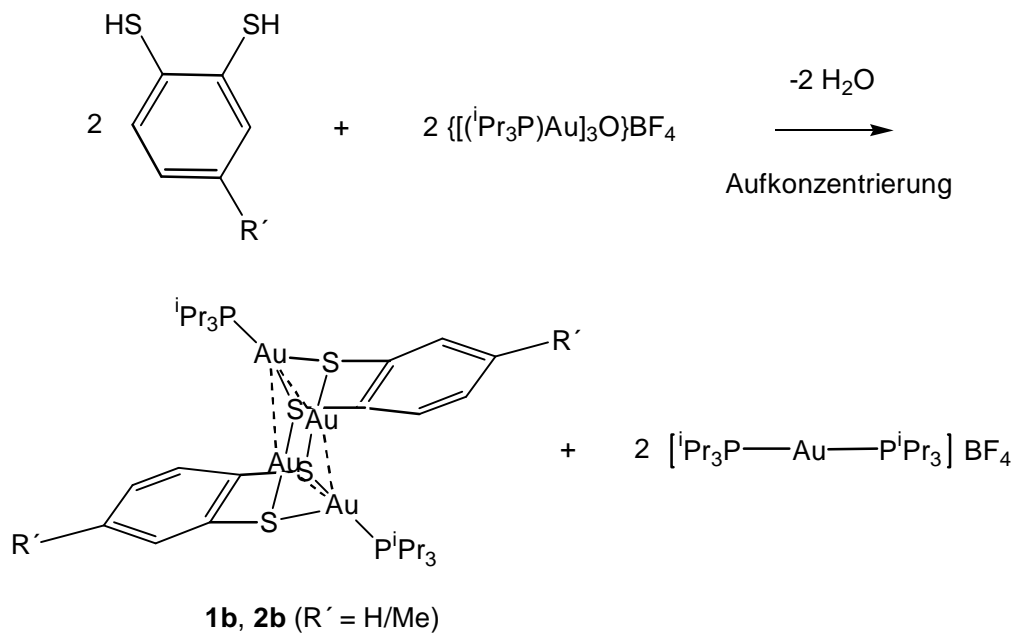
Dithiol	R im Oxoniumsalz $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$					
	Me	ⁱ Pr	Ph	o-Tol	m-Tol	p-Tol
	-17.9	57.2	24.2	-0.7	21.4	22.4
a	-8.3/---	69.0 /---	35.4 /---	12.1/---	33.9/---	30.2/---
b		68.5 /---	35.6/---		34.6/---	29.8/---
c	-0.84/---	69.0/---	40.5 /33.8	19.1/---	39.4/---	39.1/---
d		63.9/---	28.45	19.4/---	36.6/---	35.9
e	-2.8/---	68.7/---	40.6/38.2	22.8/---	39.8/---	43.2 /37.0

f			35.5/---		36.7/---	33.9/---
h			34.3/---		37.1/---	32.3/---

1.1.1 Synthese von Tris{[tri(ⁱpropyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱPr₃P)Au]₃(1,2-S₂C₆H₄)}BF₄, **1a**, Bis[tri(ⁱpropyl)phosphan]-tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(ⁱPr₃P)₂Au₄(1,2-S₂C₆H₄)₂], **1b**, Tris{[tri(ⁱpropyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱPr₃P)Au]₃(1,2-S₂C₆H₃Me)}BF₄, **2a**, Bis[tri(ⁱpropyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat) [(ⁱPr₃P)₂Au₄(1,2-S₂C₆H₃Me)₂], **2b** und Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱPh₃P)Au]₃(1,2-S₂C₆H₄)}BF₄, **3**

Die Reaktion wird wie oben beschrieben und in Abb. D2 dargestellt durchgeführt. Welches der Produkte **1a**, **2a** bzw. **1b**, **2b** entsteht, hängt dabei von der Art der Aufarbeitung ab. Wird die Reaktionslösung direkt für einen Kristallisationsansatz im Dichlormethan-Pentan-Diffusionssystem verwendet, erhält man den trinuklearen Komplex **1a** bzw. sein 4-Methylderivat **2a** in guten Ausbeuten und jeweils nur wenige Kristalle von **1b** bzw. **2b**. Letztere Verbindungen können dagegen in guten Ausbeuten als Hauptprodukte isoliert werden, wenn die primär erhaltenen Lösungen im Vakuum aufkonzentriert werden (Abb. D3). Bei Raumtemperatur kann man daraufhin innerhalb weniger Stunden das quantitative Auskristallisieren von **1b**, **2b** beobachten. Die so erhaltenen Kristalle sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und bei Raumtemperatur unbegrenzt licht- und luftstabil. Das als Nebenprodukt entstehende Bis{[tri(ⁱpropyl)phosphan]}gold(I)-tetrafluoroborat konnte in den verbleibenden Mutterlaugen anhand der ¹H-NMR- (dd 1.34 und dsep 2.51 ppm) und ³¹P-NMR-Spektren (s 74.4 ppm) identifiziert werden.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen erhält man bei Einsatz von Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborat ausschließlich den trinuklearen Komplex **3**. Ph₃P ist offenbar weit stärker als ⁱPr₃P an das Goldatom koordiniert, so daß seine Substitution unterbleibt.

Abb. D2: Syntheseroute für **1a**, **2a** und **3**.Abb. D3 : Syntheseroute für **1b** und **2b**.

1.1.1.1 Charakterisierung von **1a**, **2a** und **3**.

Die Charakterisierung erfolgte anhand NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden.

In den ^1H -NMR-Spektren finden sich die Signale der Methylprotonen der i Propyl-Liganden als Dubletts von Dubletts bei $\delta = 1.26$ für **1a** bzw. $\delta = 1.25$ ppm für **2a**. Die Protonen am sekundären Kohlenstoffatom liefern ein Dublett von Septetts bei $\delta = 2.28$ (**1a**) bzw. $\delta = 2.27$ ppm (**2a**). Für **2a** erscheint darüberhinaus die 4-Methylgruppe am Dithiolat-Liganden mit einem Singulett bei $\delta = 2.25$ ppm. Die aromatischen Protonen von **2a** finden sich als Dubletts bei $\delta = 7.69$ und 7.70 ppm bzw. als Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.82$ ppm, während **1a** zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.01$ und 7.86 ppm zeigt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen entsprechend Dubletts bei $\delta = 20.65$ und 24.89 (**1a**) bzw. $\delta = 20.47$ und 24.40 ppm (**2a**) für die i Propyl-Liganden und Singuletts bei $\delta = 125.84$, 135.11 und 138.90 ppm für die Kohlenstoffatome der Dithiolat-Gruppen von **1a** bzw. bei $\delta = 20.58$, 126.76 , 134.56 , 134.82 , 135.31 , 135.76 und 138.70 ppm von **2a**. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhält man jeweils schmale Singuletts (69.02 ppm, **1a** bzw. 68.45 ppm, **2a**). Die Tieftemperaturspektren (-55°C) zeigen für **1a** und **2a** keine Aufspaltung, woraus zu schließen ist, daß der Phosphan-Austausch im Rahmen der NMR-Zeitskala schnell abläuft.

In den FAB- bzw. FD-Massenspektren ist nur für **1a** ein Peak für das Molekülkation bei $m/e = 1226.1$ zu beobachten. Das Massenspektrum von **2a** liefert lediglich Fragmentpeaks. Die Elementaranalysen bestätigen jeweils die geforderte Zusammensetzung.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **3** stimmen mit denen des bereits synthetisierten Perchlorat-Salzes überein (Kap. C 1.2.2).^[89]

Keine der drei Verbindungen **1a**, **2a**, **3** lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Ihre analytischen und spektroskopischen Daten zeigen jedoch keine Anomalien, so daß angenommen werden kann, daß Strukturen vorliegen, die denen der bereits bekannten trinuklearen Dithiolat-Komplexe (Kapitel C 1.2.2) ähnlich sind.

1.1.1.2 Charakterisierung von **1b** und **2b**

Die Komplexe **1b** und **2b** sind wie oben ausgeführt in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die Charakterisierung beschränkte sich deshalb auf elementaranalytische Methoden. Weder für **1b** noch für **2b** konnte mit FD-Massenspektrometrie der entsprechende Molekülpeak detektiert werden. Es zeigten sich lediglich einige plausible

Fragmente. Es gelang jedoch, für beide Komplexe eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen.

1.1.1.3 Festkörperstruktur von **1b** und **2b**

Die Kristalle der Verbindungen **1b** und **2b** sind nicht isomorph. **1b** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Methylenchlorid-Lösung von **1a** in Form farbloser Einkristalle der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. **2b** hingegen kristallisiert bei gleichen Bedingungen aus einer konzentrierten Methylenchlorid-Lösung von **2a** in Form farbloser Einkristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Strukturen der individuellen Moleküle sind sich sehr ähnlich, was anhand einer Superposition in Abb. D4 veranschaulicht wird.

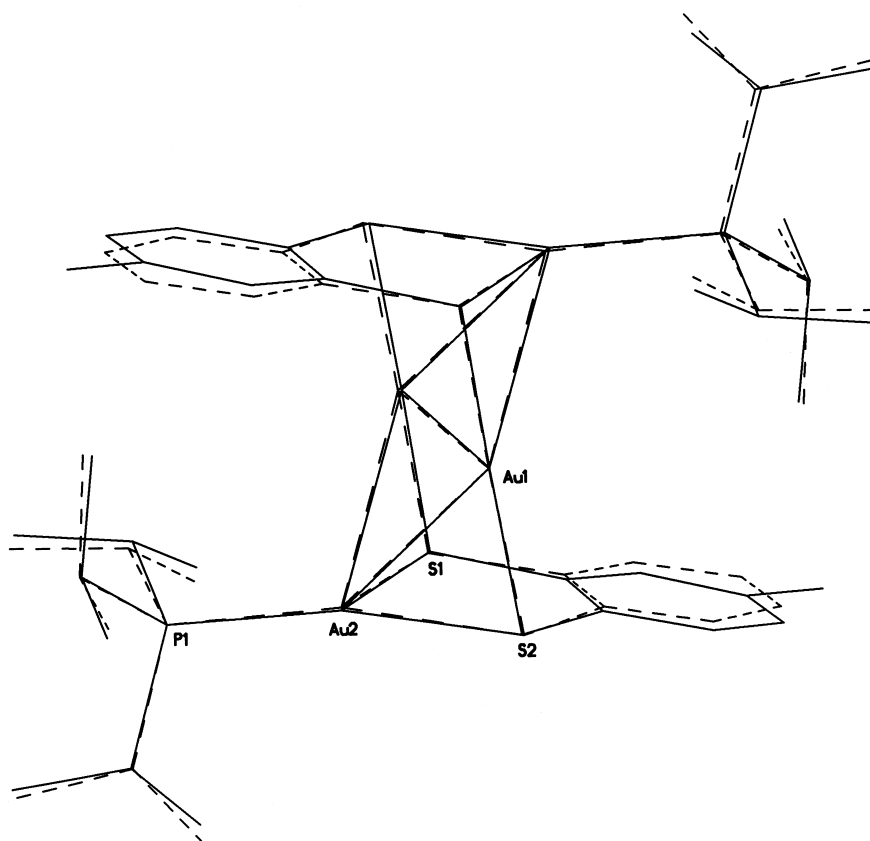


Abb. D4: Superposition von **1b** und **2b**.

In beiden Molekülen **1b** und **2b** liegt ein Inversionszentrum vor, das sich in der Mitte des durch vier Goldatome gebildeten Parallelogramms befindet (Abb. D5 und Abb. D6).

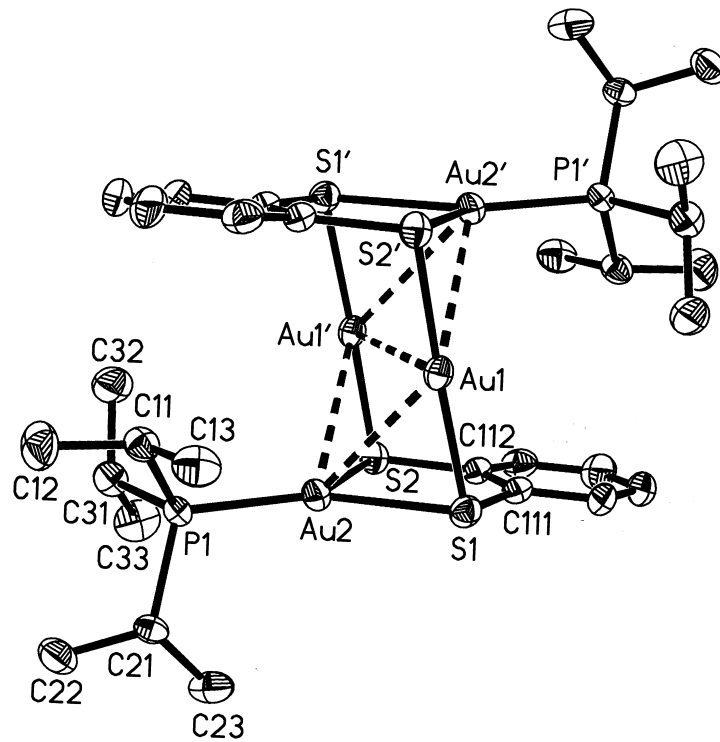


Abb. D5: Festkörperstruktur von **1b**.

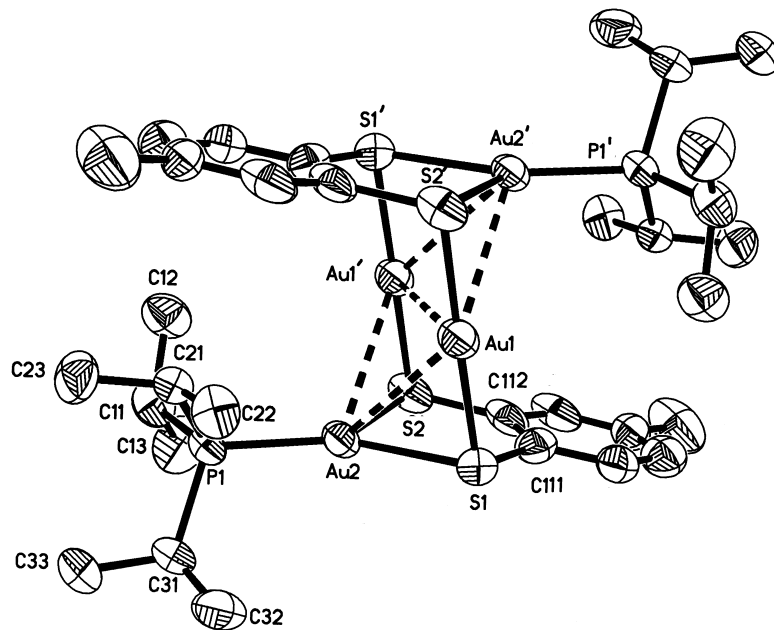


Abb. D6: Festkörperstruktur von **2b**.

Die beiden Kanten dieser Parallelogramme haben mit Au1-Au2 3.0398(3) und Au1-Au2' 3.0384(3) Å für **1b** bzw. 3.0667(7) und 3.0855(7) Å für **2b** ähnliche Dimensionen. Durch die spitzen Winkel Au1-Au2-Au1' 63.653(8)° (**1b**) und 62.54(2)° (**2b**) sind die transannularen Distanzen Au1-Au1' mit 3.2053(4) Å für **1b** und 3.193(1) Å für **2b** ebenfalls kurz und damit innerhalb des Bereichs für signifikante Gold-Gold-Wechselwirkungen. Das Parallelogramm setzt sich somit aus zwei kantenverknüpften, nahezu gleichseitigen Dreiecken zusammen, deren vier äußere Kanten auf verschiedenen Seiten von den Schwefelatomen der Thiolate überbrückt werden. Die Goldatome Au1 (und Au1') sind mit S1-Au1-S2 175.87(5)° für **1b** und 175.4(1)° für **2b** nahezu linear zweifach koordiniert. Für Au2 liegt hingegen eine trigonal planare Koordination mit Winkelsummen von 359.7° (**1b**) und 359.9° (**2b**) vor.

Die Alkylphosphan- und Dithiolat-Liganden zeigen keine Besonderheiten. Die beiden hier vorgestellten Strukturen entsprechen der in Abb. C8 (Kap. C 1.1.2) dargestellten Struktur des Et₃P-Analogen.

Tab. D2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **1b**, **2b**.

	1b	2b		1b	2b
Au1-Au2	3.0398(3), 3.0667(7)		Au1-Au2-Au1'	63.653(8), 62.53(2)	
Au1-Au1'	3.2053(4), 3.193(1)		Au2-Au1-Au1'	58.153(8), 59.02(2)	
Au1-Au2'	3.0384(3), 3.0857(7)		Au2-Au1-Au2'	116.35(8), 117.5(2)	
Au2-Au1'	3.0384(3), 3.0857(7)		Au1'-Au1-Au2'	58.194(8), 58.44(2)	
Au1-S1	2.318(2), 2.305(3)		Au1-Au2-S1	48.46(4), 47.89(8)	
Au1-S2'	2.320(2), 2.306(3)		Au1-Au2-S2	93.38(3), 92.14(8)	
Au2-S1	2.457(1), 2.426(4)		Au2-Au1-S1	52.52(4), 51.35(9)	
Au2-S2	2.572(1), 2.611(3)		Au2-Au1-S2'	130.28(4), 131.3(1)	
Au1'-S2	2.320(1), 2.306(3)		Au1'-Au1-S1	89.81(4), 89.5(1)	
Au2-P1	2.261(1), 2.257(3)		Au1'-Au1-S2'	94.32(4), 95.1(1)	
			Au1'-Au2-S1	91.25(3), 89.88(8)	
			Au1'-Au2-S2	47.97(3), 46.84(8)	
			Au2'-Au1-S1	127.25(4), 127.70(9)	
			Au2'-Au1-S2'	55.43(4), 55.70(9)	

Au1-S1-Au2	79.02(5), 80.8(1)
Au2-S2-Au1'	76.59(4), 77.5(1)
S1-Au1-S2'	175.87(5), 175.4(1)
S1-Au2-S2	84.18(5), 84.1(1)

1.1.2 Synthese von Benzol-1-{bis[(triphenylphosphan)gold(I)]sulfonio}-3-[(triphenylphosphan)gold(I)-thiolat]-tetrafluoroborat $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(1,3\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{BF}_4$, **4**

Die Darstellung erfolgt nach dem in Abb. D7 abgebildeten Schema. Mit quantitativer Ausbeute erhält man hellgelbe nadelförmige Kristalle, die in Chloroform und Methylenchlorid löslich sind, dagegen unlöslich in Pentan und Diethylether.

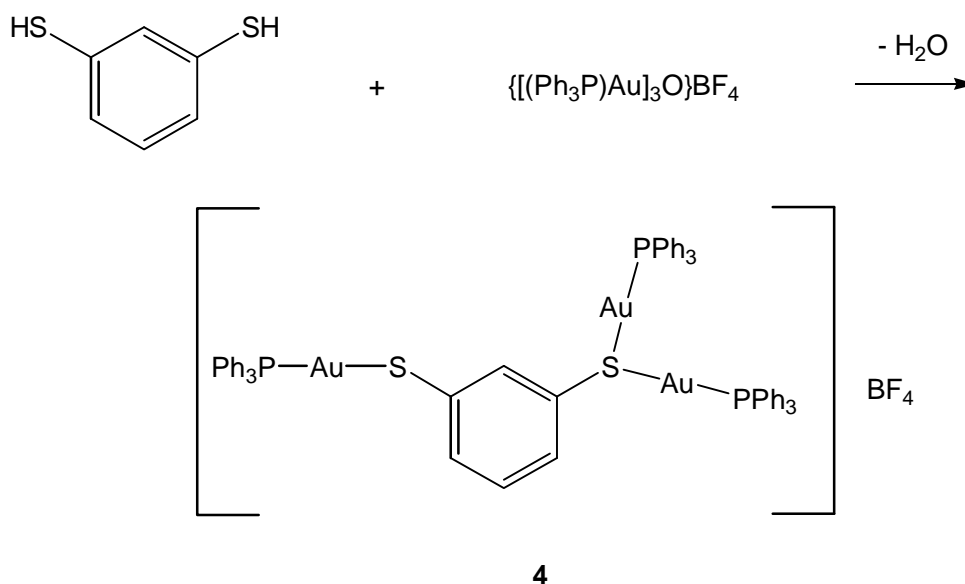


Abb. D7: Synthese von **4**.

1.1.2.1 Charakterisierung von **4**

Die Charakterisierung erfolgte anhand NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden.

Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man ein Triplett bei $\delta = 6.85$ ppm für H5, ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.23$ ppm für H4 und H6 sowie ein Triplett bei $\delta = 7.88$ ppm (H1) für die Protonen des Dithiolat-Liganden in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1. Das Multiplett bei $\delta = 7.27$ -7.84 ppm kann den 45 Phenyl-Protonen der Phosphan-Liganden zugeordnet werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt entsprechend vier Singulets für die Kohlenstoffatome des Dithiol-Liganden ($\delta = 128.21, 128.44, 136.41$ und 139.79 ppm). Die Signale für die Phosphan-Liganden finden sich als Dubletts bei $\delta = 129.10$ für C1, $\delta = 129.95$ für C3, C5 und $\delta = 134.46$ für C2, C6 sowie als Singulett bei $\delta = 132.66$ ppm für C4. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (20°C) schließlich erhält man ein breites Singulett bei $\delta = 40.5$ ppm, das sich im Tieftemperaturspektrum (-55°C) in zwei Signale ($\delta = 36.5$ bzw. 42.6 ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 aufspaltet. Die (Ph_3PAu) -Einheiten des Moleküls werden offensichtlich innerhalb der NMR-Zeitskala bei 20°C in Lösung ausreichend schnell ausgewechselt, bei -55°C dagegen ist der Austausch so langsam, daß zwei unterschiedliche Signale beobachtet werden können. Im FD-Massenspektrum kann das Molekülion nicht identifiziert werden, jedoch lassen sich Fragmente der Verbindung nachweisen. Eine Elementaranalyse schließlich bestätigt die Zusammensetzung.

1.1.2.2 Festkörperstruktur von **4**

4 kristallisiert bei -20°C aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem in Form hellgelber nadelförmiger Einkristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und 12 Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein trinukleares Kation, das Tetrafluoroborat-Anion und drei Lösungsmittelmoleküle. Die Kationen sind über ein bisher noch nicht beobachtetes Au_3 -Strukturmotiv zu Ketten angeordnet. Abb. D8 zeigt das Molekülkation und Teile von rechts und links angrenzenden Nachbarmolekülen der Kettenstruktur. Das Molekülkation ist schwarz hervorgehoben.

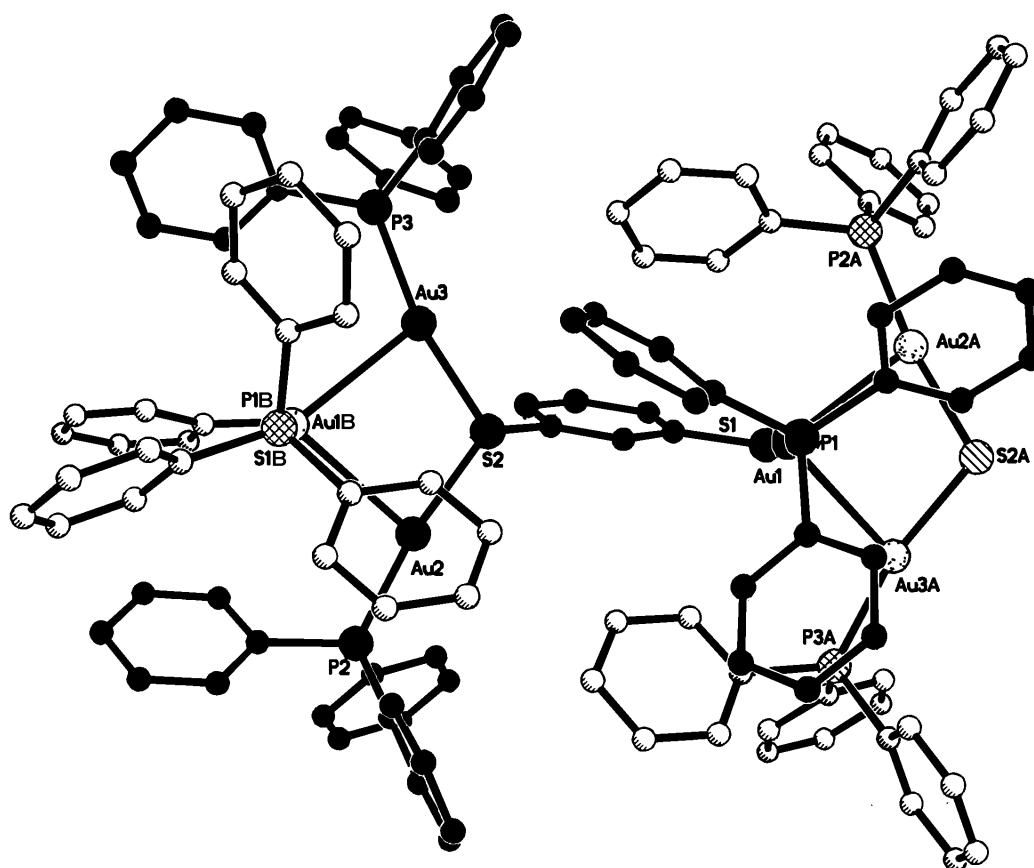


Abb. D8: Festkörperstruktur des Kations von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{BF}_4$, **4**, als Ausschnitt der Kettenstruktur.

In den Kationen verbindet die 1,3-Phenylen-Einheit jeweils eine (Phosphan)goldthiolat- mit einer Bis[(phosphan)gold]sulfoniumfunktion. Die drei S-Au-P-Einheiten sind dabei nahezu linear (Au1 $175.5(5)^\circ$, Au2 $171.12(4)^\circ$, Au3 $168.39(4)^\circ$), während am Schwefelatom der Thiolatfunktion ein Au1-S1-C1-Winkel von $104.3(2)^\circ$ vorliegt. Für die Sulfonium-Gruppe ergibt sich eine pyramidale Anordnung (Au2-S2-C5 $108.1(2)^\circ$, Au3-S2-C5 $103.3(1)^\circ$, Au2-S2-Au3 $110.17(5)^\circ$). Der letzte dieser drei Winkel weicht auffallend vom entsprechenden Winkel bisher strukturell untersuchter Di(gold)sulfonium-Salze ab, die diese Art der Oligomerisierung im Kristallverband nicht zeigen. Bei Kationen $[(\text{LAu})_2\text{SR}]^+$ wird im allgemeinen ein wesentlich kleinerer Winkel von unter 90° angetroffen, der die Goldatome so nahe zusammenführt, daß eine Stabilisierung durch einen Gold-Gold-Kontakt möglich wird (Kap. C 1.2, z.B. Abb.

C13). Der Grund für die bei **4** vorliegende Aufweitung des Au₂-S₂-Au₃-Winkels um etwa 25° wird deutlich, wenn man das Verknüpfungsmuster der Kationen genauer betrachtet (Abb. D9):

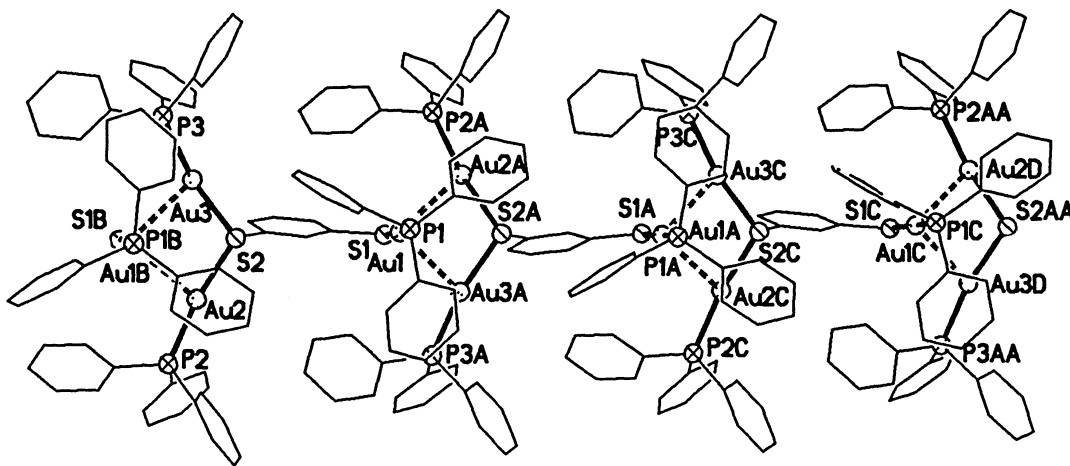
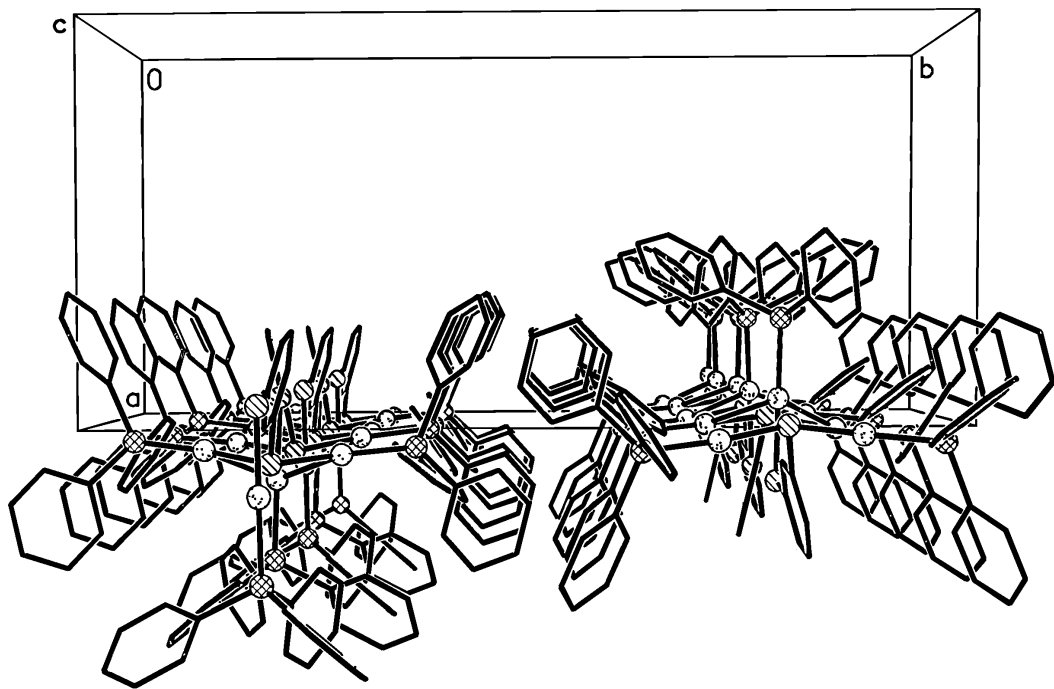


Abb. D9: Ausschnitt aus der Kationen-Kette im Kristall von **4**.

Die zur c-Achse parallel laufenden Kation-Ketten (siehe auch Abb. D10) entstehen, indem sich das Au1'-Goldatom der Thiolatfunktion eines Moleküls zwischen die Goldatome Au₂ und Au₃ der Sulfonium-Gruppe eines Nachbarmoleküls schiebt. Es resultiert ein Dreieck aus Goldatomen mit zwei neuen, kurzen Metall-Metall-Kontakten Au₂-Au1' 3.0602(2) Å und Au₃-Au1' 2.9983(2) Å. Das Goldatom der Thiolatfunktion ist somit quasi wie ein Keil in die Sulfonium-Gruppe getrieben worden und hat die Goldatome unter Aufweitung des Au₂-S₂-Au₃-Winkels auseinandergedrückt. Offensichtlich wird durch diese Art der Aggregation der Energiegewinn aus aurophilen Kontakten verdoppelt, da der intramolekulare Au₂-Au₃-Kontakt durch die beiden intermolekularen von Au₂ und Au₃ zu dem hinzukommenden Au1' des Nachbarmoleküls ersetzt wird. Dieses Motiv stellt ein neues auf Aurophilie beruhendes Oligomerisierungsprinzip dar (vergleiche Kap. C 1.2). Zwischen den Ketten kommt es zu keinen weiteren Wechselwirkungen (Abb. D10).

Abb. D10: Projektion entlang der parallelen Kation-Ketten im Festkörper von **4**.Tab. D3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **4**.

Au1-Au2A	3.0602(2)	Au2A-Au1-Au3A	78.545(6)
Au1-Au3A	2.9983(2)	Au2A-Au1-S1	76.18(3)
Au2-Au1B	3.0602(2)	Au3A-Au1-S1	76.46(3)
Au3-Au1B	2.9983(2)	Au1B-Au2-S2	80.80(3)
Au1-S1	2.335(1)	Au1B-Au3-S2	82.17(3)
Au2-S2	2.339(1)	Au2A-Au1-P1	107.21(3)
Au3-S2	2.338(1)	Au3A-Au1-P1	106.95(3)
Au1-P1	2.273(1)	Au1B-Au2-P2	106.35(3)
Au2-P2	2.272(1)	Au1B-Au3-P3	108.93(3)
Au3-P3	2.267(1)	Au2-S2-Au3	110.17(5)
S1-C1	1.771(5)	Au1-S1-C1	104.3(2)
S2-C5	1.800(5)	Au2-S2-C5	108.1(1)
		Au3-S2-C5	103.3(1)
		S1-Au1-P1	175.50(5)

S2-Au3-P3 168.39(4)

S2-Au2-P2 171.12(4)

1.1.3 Synthese von Benzol-1,4-bis{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonium}-bis(tetrafluorborat) {[(p-Tol₃P)Au]₂}(1,4-S₂C₆H₄)}(BF₄)₂, **5**

Überraschenderweise bildet sich aus der Umsetzung äquimolarer Mengen von Tris[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluorborat und Benzol-1,4-dithiol nicht der entsprechende trinukleare Komplex, sondern ein vierkerniger Komplex (Abb. D11). Der eigentlich synthetisch angestrebte, zu Verbindung **4** analoge trinukleare Komplex konnte in der Reaktionsmischung nicht nachgewiesen werden. Durch Kristallisation in einem Dichlormethan-Pentan-Diffusionssystem erhält man farblose Kristalle in niedriger Ausbeute (ca. 25%). Die zur Bilanz notwendigen Nebenprodukte wurden noch nicht identifiziert.

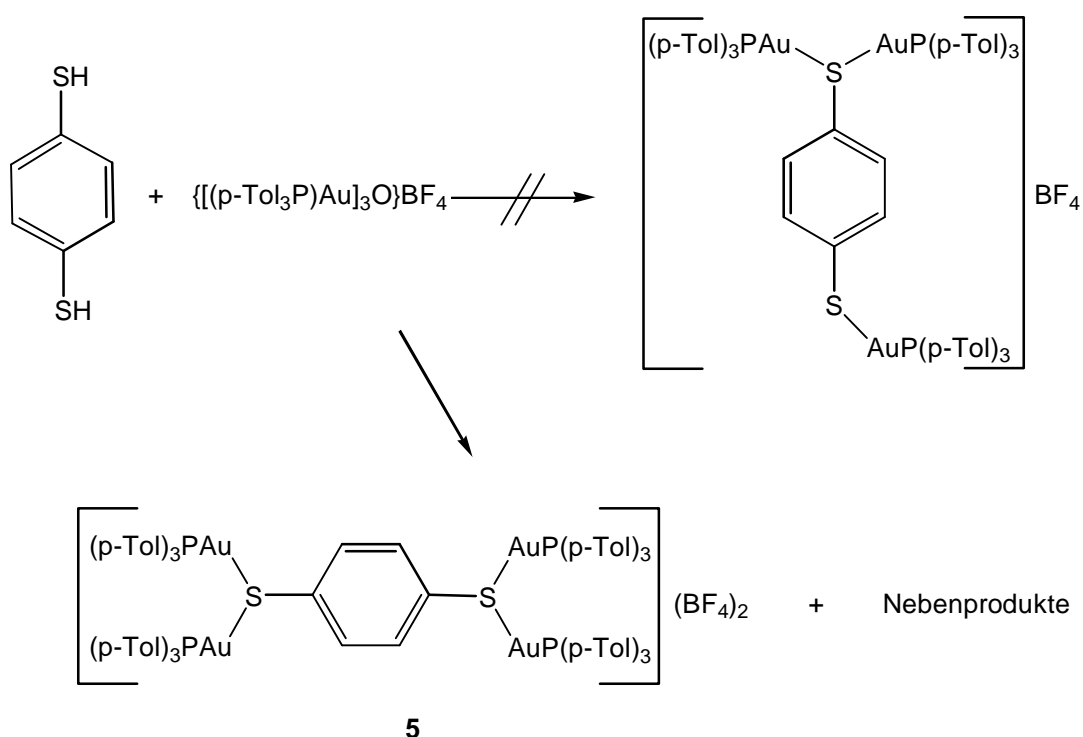


Abb. D11: Darstellung von **5**.

1.1.3.1 Charakterisierung von **5**

Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man ein Singulett bei $\delta = 2.37$ ppm für die Methylgruppen des p-Tolylphosphan-Liganden. Die restlichen aromatischen Protonen bilden ein Multiplett bei $\delta = 7.19$ bis 7.36 ppm. Die Signale der Protonen des Dithiolat-Liganden werden überlagert, jedoch ergibt sich ein mit dem oben dargestellten vierkernigen Komplex übereinstimmendes Integralverhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen von 36:52. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Phosphan-Liganden das CH_3 -Singulett bei $\delta = 21.62$ ppm und C_6H_4 -Resonanzen bei $\delta = 143.37$ (C4), 126.03 (d, C1), 130.58 (d, C3 und C5) und 134.37 ppm (d, C2 und C6). Die verbleibenden beiden Singuletts können den Kohlenstoffatomen des zentralen Dithiolats zugeordnet werden ($\delta = 132.97$ und 134.97 ppm). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (20°C) liefert ein schmales Singulett bei $\delta = 35.9$ ppm in Übereinstimmung mit der Annahme zweier äquivalenter Sulfoniumfunktionen im Molekül. Die FAB-Massenspektrometrie zeigt zwar kein Molekülion, charakteristische Fragmente sind aber nachweisbar. Die Elementaranalyse bestätigt die angenommene Zusammensetzung.

1.1.3.2 Festkörperstruktur von **5**

Farblose Einkristalle von **5** können aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem bei -20°C isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit acht Formeleinheiten und acht Dichlormethanmolekülen in der Elementarzelle. Damit liegen in der asymmetrischen Einheit ein tetranukleares Kation, zwei Tetrafluoroborat-Anionen und ein Lösungsmittelmolekül vor. Abb. D12 zeigt das tetranukleare Kation.

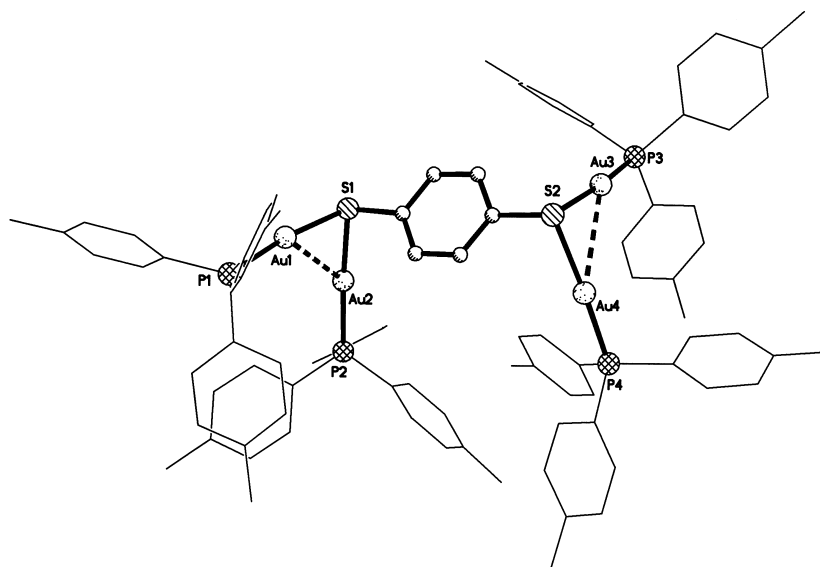


Abb. D12: Festkörperstruktur des Dikations $\{[(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Au}]_2(1,4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}^{2+}$ im Tetrafluoroborat-Salz **5**.

Im Kristallverband sind die Dikationen durch kurze Metall-Metall-Kontakte zu Ketten aggregiert (Abb. D13).

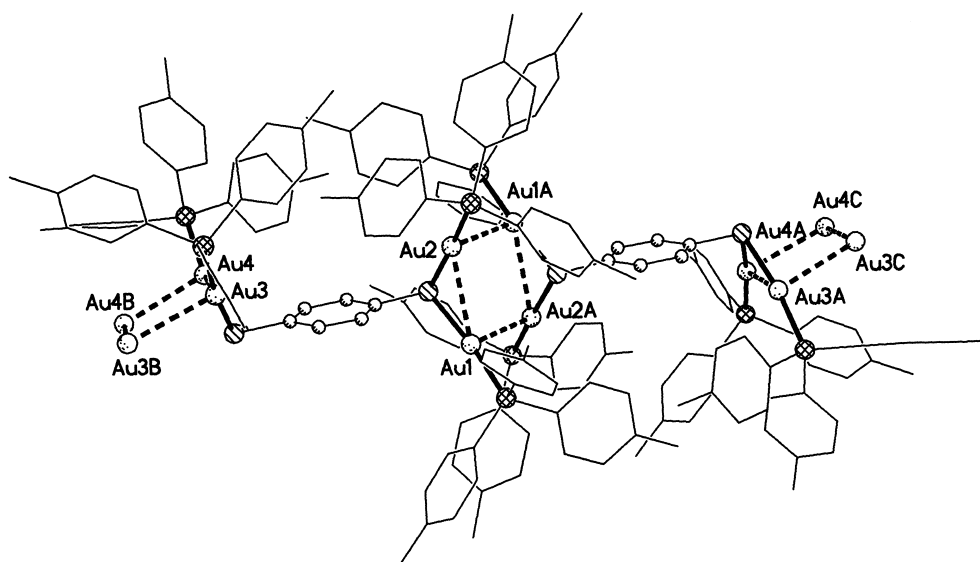


Abb. D13: Ausschnitt aus der polymeren Dikation-Kette im Kristall von **5**.

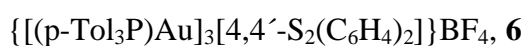
An jedem Ende der zentralen Phenylen-Einheit bilden die Goldatome zweier benachbarter Kationen tetranukleare Einheiten, die kurze Gold-Gold-Kontakte aufweisen. An einem Ende der Phenylen-Einheit sind die Lagen der Goldatome dabei über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft (Au1-Au2 3.2091(2) Å, Au1-Au2A 3.1626(2) Å), die komplementären Au-Au-Au-Winkel betragen für Au1 93.325(6)° und für Au2 86.675(6)°. Für das andere Ende hingegen ergibt sich für die Goldatome eine trapezförmige Anordnung mit einer zweizähligen Achse als Symmetrieelement (Au3-Au4 3.1607(2) Å, Au3-Au3B 2.9684(3) Å, Au4-Au4B 3.0471(3) Å), die mit Winkeln von 90.681(4)° für Au3 und 89.254(4)° für Au4 aber nur leicht von einem Rechteck abweicht. Die Struktur ist mit der von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2[1,5\text{-S}_2(\text{CH}_2)_5]\}(\text{BF}_4)_2$ (Kap. C 1.2.2, Abb. C13) vergleichbar.

Tab. D4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **5**.

Au1-Au2	3.2091(2)	Au1-Au2-Au1A	86.675(6)
Au3-Au4	3.1607(2)	Au2-Au1-Au2A	93.325(6)
Au1-Au2A	3.1626(2)	Au3-Au4-Au4B	89.254(4)
Au2-Au1A	3.1626(2)	Au4-Au3-Au3B	90.681(4)
Au3-Au3B	2.9684(3)	Au1-Au2-S1	46.63(3)
Au4-Au4B	3.0471(3)	Au1A-Au2-S1	79.61(3)
Au1-S1	2.337(1)	Au2-Au1-S1	46.72(3)
Au2-S1	2.340(1)	Au3-Au4-S2	47.97(3)
Au3-S2	2.359(1)	Au4-Au3-S2	47.73(2)
Au4-S2	2.351(1)	Au2A-Au1-S1	84.21(3)
Au1-P1	2.277(1)	Au3B-Au3-S2	86.89(3)
Au2-P2	2.274(1)	Au4B-Au4-S2	87.99(3)
Au3-P3	2.279(1)	Au1-Au2-P2	132.53(3)
Au4-P4	2.278(1)	Au2-Au1-P1	130.55(3)
S1-C1	1.801(4)	Au3-Au4-P4	126.80(3)
S2-C4	1.806(4)	Au4-Au3-P3	133.27(3)
		Au1A-Au2-P2	105.79(3)
		Au2A-Au1-P1	104.49(3)

Au3B-Au3-P3	101.16(3)
Au4B-Au4-P4	99.87(3)
Au1-S1-Au2	86.66(4)
Au3-S2-Au4	84.29(4)
Au1-S1-C1	106.4(1)
Au2-S1-C1	104.0(1)
Au3-S2-C4	100.6(1)
Au4-S2-C4	102.3(1)
S1-Au1-P1	171.28(4)
S1-Au2-P2	174.60(4)
S2-Au3-P3	171.68(4)
S2-Au4-P4	170.83(4)

1.1.4 Synthese von Biphenyl-4-{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonio}-4'-{[tri(p-tolyl)phosphan]gold(I)-thiolat}-tetrafluoroborat



Analog zur Darstellung von **4** führt die Umsetzung von (p-Tolylphosphan)gold(I)-Oxoniumsalz und Biphenyl-4,4'-dithiol zum gewünschten trinuklearen Komplex (Abb. D14). Die aus einem Dichlormethan-Pentan-Diffusionssystem in guten Ausbeuten erhaltenen farblosen Kristalle sind unlöslich in Pentan und Diethylether, hingegen gut löslich in Chloroform und Methylenechlorid.

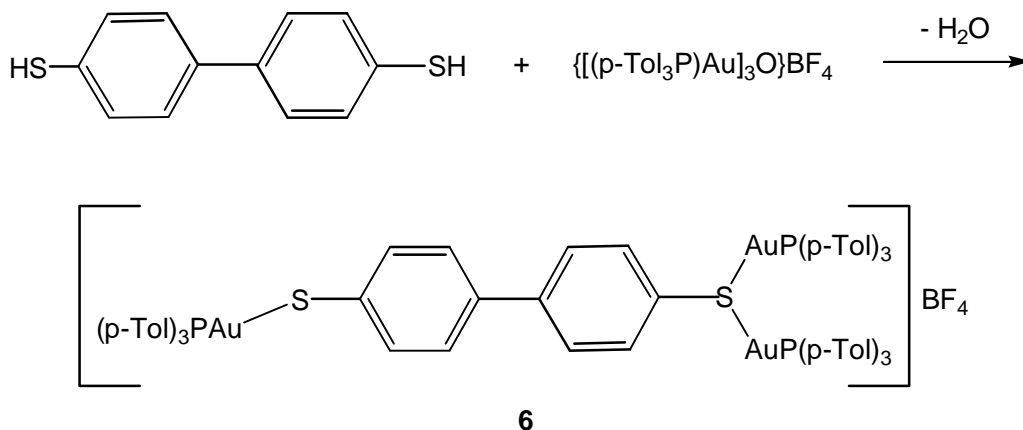


Abb. D14: Synthese von **6**.

1.1.4.1 Charakterisierung von **6**

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-spektroskopische, massenspektrometrische und elementaranalytische Methoden.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Singulett bei $\delta = 2.37$ ppm den Methylgruppen zugeordnet werden. Wie schon für Verbindung **5** beobachtet, überlagern sich die Signale der aromatischen Protonen der p-Tol-Reste mit denen des Dithiolat-Liganden, jedoch stimmt das Integralverhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen von 27:44 mit dem oben dargestellten trinuklearen Komplex überein. Entsprechend findet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Singulettresonanzen bei $\delta = 21.25$ ppm für die Methylgruppen und bei $\delta = 143.46$ ppm für C4 sowie Dublettsignale bei 125.85 für C1, 130.52 für C3, C5 und 134.29 ppm für C2, C6. Die verbleibenden Singuletts sind den Kohlenstoffatomen der Biphenylen-Einheit zuzuordnen ($\delta = 126.69, 133.07, 137.10,$ und 138.61 ppm). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (20°C) zeigt eine breite Resonanz bei $\delta = 43.2$ ppm, die bei -55°C wie schon für **4** beobachtet in zwei Signale bei $\delta = 33.2$ und 42.3 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 entsprechend einer Thiolat- und einer Sulfonium-Gruppe aufspaltet. In der FAB-Massenspektrometrie kann das Molekülion nicht detektiert werden, es sind aber Bruchstücke der Verbindung zu identifizieren. Die Elementaranalyse stimmt mit der oben beschriebenen Zusammensetzung überein.

1.1.4.2 Festkörperstruktur von **6**

Farblose Einkristalle von **6** können aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem bei -20°C isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Eines der Schwefelatome (S2) an den Enden des Biphenylen-Systems ist als Thiolat-Einheit an ein Goldatom (Au3) koordiniert, während das andere (S1) am gegenüberliegenden Ende von zwei Goldatomen (Au1, Au2) zu einer Sulfonium-Einheit komplexiert ist (Abb. D15).

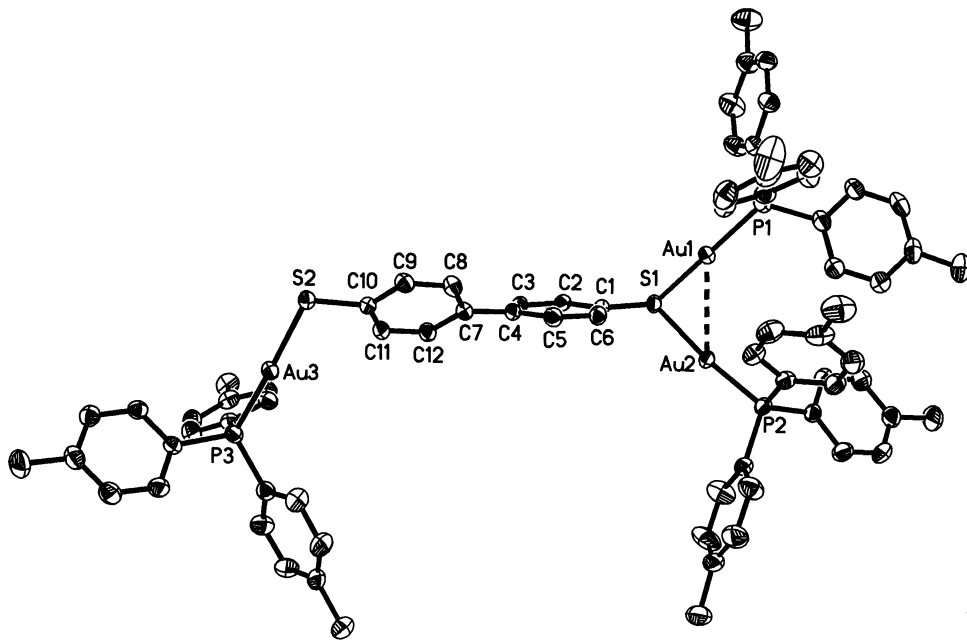


Abb. D15: Festkörperstruktur des Kations $\{[(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Au}]_3[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}^+$ im Tetrafluoroborat-Salz **6**.

Der Winkel Au1-S1-Au2 ist mit $79.83(3)^\circ$ im Gegensatz zum entsprechenden Winkel in Verbindung **4** klein und erlaubt damit eine Annäherung der beiden Goldatome auf eine für aurophile Wechselwirkung typische Distanz (Au1-Au2 $3.0039(2)$ Å). Die Biphenyleinheit weist einen Dihedralwinkel von $40.3(5)^\circ$ auf und weicht damit deutlich von einer coplanaren Anordnung der beiden Phenylringe ab.

Im Kristallverband sind die trinuklearen Einheiten in Ketten entlang der b-Achse jeweils in „Kopf zu Schwanz“-Ausrichtung angeordnet (Abb. D16).

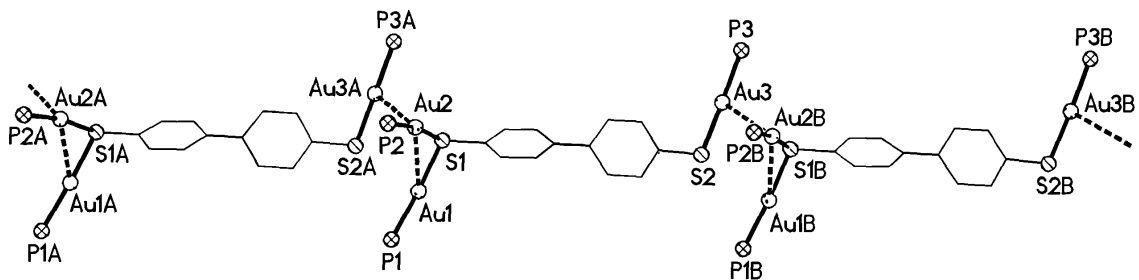


Abb. D16: Die Kation-Kette im Kristall von **6**.

Die Verknüpfung der Komponenten erfolgt wie in Verbindung **4** ausschließlich über aurophile Wechselwirkungen, jedoch hier nur zwischen dem Goldatom Au3 der Thiolat-Gruppe und einem der beiden Goldatome (Au2B) der Sulfonium-Funktion eines benachbarten Moleküls mit Au3-Au2B 3.2530(2) Å. Die beiden nahezu linearen Einheiten S2-Au3-P3 bzw. S1B-Au2B-P2B schließen dabei einen Dihedralwinkel P3-Au3-Au2B-P2B von 88.7° ein. Diese „gekreuzten Schwertern“ gleiche Orientierung ist offensichtlich notwendig, um die sterische Wechselwirkung zwischen den sperrigen Phosphan-Liganden zu minimieren. Die gegenseitige Annäherung von Au2B und Au3 wird durch eine signifikante Abweichung der S1B-Au2B-P2B-Achse von der Linearität auf 170.80(4)° unterstützt. Im Gegensatz dazu bleibt der Winkel Au3-Au2B-Au1B (obwohl er nur 91.045(6)° beträgt) zu weit, um die Goldatome Au3 und Au1B für eine aurophile Metall-Metall-Wechselwirkung ausreichend anzunähern. Die Tetrafluoroborat-Gegenionen stehen in keinem direkten Kontakt zu den benachbarten Polykationenketten.

Tab. D5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **6**.

Au1-Au2	3.0039(2)	Au1-Au2-Au3A	91.045(6)
Au2-Au3A	3.2530(2)	Au1-Au2-S1	50.06(3)
Au3-Au2A	3.2530(2)	Au2-Au1-S1	50.12(2)
Au1-S1	2.340(1)	Au3A-Au2-S1	72.63(3)
Au2-S1	2.342(1)	Au2B-Au3-S2	84.11(3)
Au3-S2	2.314(1)	Au1-Au2-P2	121.31(3)
Au1-P1	2.267(1)	Au2-Au1-P1	131.50(3)
Au2-P2	2.267(1)	Au3A-Au2-P2	112.87(3)
Au3-P3	2.270(1)	Au2B-Au3-P3	100.83(3)
S1-C1	1.798(4)	Au1-S1-Au2	79.83(3)
S2-C10	1.777(4)	Au1-S1-C1	108.9(1)
		Au2-S1-C1	109.8(1)
		Au3-S2-C10	104.5(1)
		S1-Au1-P1	173.8(4)
		S1-Au2-P2	170.80(4)

S2-Au3-P3	174.17(4)
P3-Au3-Au2B-P2B	88.7(1)

1.2 Umsetzung von Tri(gold)oxoniumsalzen mit Trithiocyanursäure

Die oben beschriebenen Dithiole mit nicht direkt benachbarten Thiolfunktionen bilden nach teilweiser oder vollständiger Aurierung im Festkörper eindimensionale Ketten von über Gold-Gold-Kontakten verknüpften Kationen. Mit der Einführung einer weiteren Thiol-Gruppe im Aromaten müssten zusätzliche Wechselwirkungen möglich sein und zweidimensionale Netzwerke resultieren. Abb. D17 zeigt die in Anlehnung an die Synthese von **4** angestrebte Umsetzung von Oxoniumsalzen mit Trithiocyanursäure **g**.

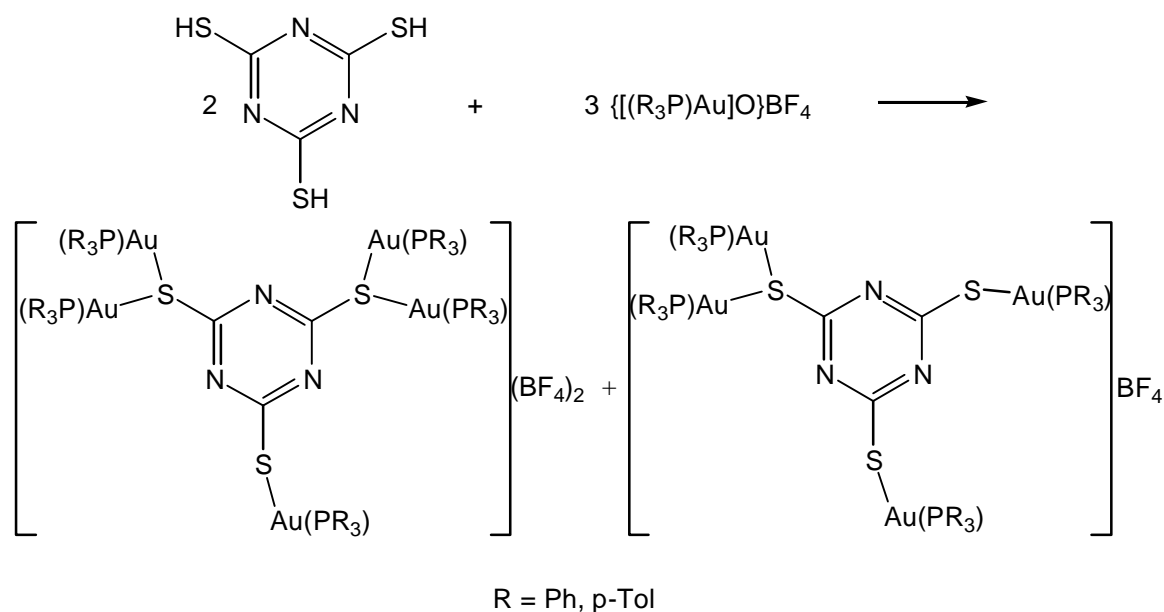


Abb. D17: Geplante Umsetzung von verschiedenen Oxoniumsalzen mit Trithiocyanursäure.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der resultierenden Reaktionsmischungen bestätigen eine komplette Umsetzung der Oxoniumsalze. Es ergeben sich scharfe Singulets bei $\delta = 33.5$ (R = Ph) bzw. 32.3 ppm (R = p-Tol), die einfach aurierten Thiol-Gruppen zugeordnet werden können. Daneben finden sich breite Singulets ($\delta = 35.9$ (R = Ph) bzw. 34.5 ppm (R = p-Tol)) für entsprechend zweifach aurierte Thiol-Funktionen. In

beiden Spektren liegt je ein zusätzliches Singulett vor ($\delta = 45.3$ (R = Ph) bzw. 44.3 (R = p-Tol)), das den Salzen $[(R_3P)_2Au]BF_4$ zugeordnet werden kann.

Dementsprechend scheint am Substrat eine einheitliche Aurierung eingetreten zu sein. Zwei Thiol-Funktionen sind dabei einfach und eine zweifach auriert worden. Das Nebenprodukt entspricht der Ligandenbilanz.

Eine Isolierung und nähere Charakterisierung der einzelnen Bestandteile gelang auch dann nicht, wenn ein anderes stöchiometrisches Verhältnis der Edukte gewählt wurde.

1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktion von Tris[(phosphan)gold(I)]-oxoniumsalzen mit aromatischen Dithiolen führt je nach eingesetztem Phosphan und Substitutionsmuster des Dithiols zur teilweisen (**1a**, **2a**, **3**, **4** und **6**) oder vollständigen Aurierung (**5**) der Schwefelfunktionalitäten. Bei direkt benachbarten Thiolgruppen sind die Festkörperstrukturen von intramolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen bestimmt (**1b**, **2b**), während bei genügendem Abstand der Funktionen über intermolekulare Wechselwirkungen unendliche Kation-Ketten gebildet werden.

Die analytischen Daten der hier nicht strukturell charakterisierten Komplexe **1a**, **2a** und **3** sind in Übereinstimmung mit denen bereits literaturbekannter Analoga (Kap. C 1.2.2). Im Gegensatz zu der in Kap. C 1.2.2 vorgestellten mehrstufigen Synthese sind diese trinuklearen Komplexe jetzt aber in einem Syntheseschritt zugänglich. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen können nach diesem Prinzip aber auch die tetranuklearen Au_4 -Cluster (**1b**, **2b**) erhalten werden. Diese entstehen in einem Schritt und in guten Ausbeuten durch Ligand-Umverteilungsreaktionen aus den Vorstufen **1a** und **2a**. Im Cluster liegt eine durch Gold-Gold-Wechselwirkungen bestimmte kompakte Anordnung des Au_4 -Kerns in Form eines Parallelogramms vor, die in der Vergangenheit schon mehrfach beschrieben worden ist (Kap. 1.2.2). Diese Vorläufer waren jedoch im Gegensatz zu **1b** und **2b** immer nur zufällig und in geringen Ausbeuten erhaltene Nebenprodukte.

Die Kationen der Salze **4**, **5** und **6** aggregieren im Festkörper über aurophile „Kopf zu Schwanz“-Wechselwirkungen zu eindimensionalen Ketten. Der vollständig aurierte tetranukleare Komplex **5** zeigt dabei das bereits bekannte Au₄-Aggregationsmuster (Kap. C 1.2.2), das trotz Coulomb-Abstoßung durch direkte Kontakte zweier Digoldsulfonium-Funktionen zustande kommt. In den Festkörperstrukturen der teilweise aurierten trinuklearen Komplexe **4** und **6** kommt es über zwei neue Oligomerisierungsprinzipien zur Aggregation. Im Festkörper von **4** schiebt sich das Goldatom an der Thiolatfunktion zwischen die Goldatome an der Sulfoniumeinheit unter Aufweitung des S-Au-S-Winkels und Ausbildung zweier neuer Gold-Gold-Kontakte. Im Festkörper von **6** hingegen wird die Goldthiolat-Funktion aus sterischen Gründen neben der Digoldsulfonium-Gruppe unter Beibehaltung ihres kleinen Au-S-Au-Winkels fixiert. Der intramolekulare Au-Au-Kontakt an der Sulfoniumeinheit bleibt erhalten, und nur eines ihrer beiden Goldatome wirkt kettenbildend.

Die Umsetzung von Trithiocyanursäure **g** mit verschiedenen Oxoniumsalzen führt nach den Ergebnissen von ³¹P-NMR-Untersuchungen zu einem Produkt, in dem eine zweifach aurierte und zwei einfach aurierte Thiolfunktionen vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch nicht, die Produkte zu isolieren und näher zu charakterisieren.

2. Gold(I)-Koordinationspolymere mit Dithiolat- und Diphosphan-Liganden

Im letzten Jahrzehnt gelang die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von Koordinationspolymeren mit Goldatomen in der Hauptkette und Diacetylenen, Diisocyaniden, Bispyridinen und Diphosphanen als distanzhaltende Liganden (spacer). Die Verknüpfung erfolgt jeweils über linear zweifach koordinierte Au(I)-Atome (siehe Kapitel C 4). Es war das Ziel dieser Untersuchungen, lineare oder „geknickte“ Polymere mit starren Teilbereichen zu generieren, in denen durch mehr oder weniger ausgedehnte Elektronenkonjugationen in der Hauptkette elektrische Leitfähigkeit oder flüssigkristalline Eigenschaften induziert werden. Die Kombination aromatischer Dithiole mit nicht direkt benachbarten Funktionalitäten und aromatischen

Diphosphanen ist dabei bislang nicht berücksichtigt worden. Die in Kapitel C 1.1.2 vorgestellten Makrozyklen sind die Produkte der wenigen Versuche, bei denen die Geometrie der Liganden (Bisphosphan und Dithiol) eine Kettenbildung nahelegte. Es trat jedoch unerwartet Ringbildung ein. Im folgenden kann nun die Synthese und Charakterisierung von Polymeren nebst entsprechender Modellverbindungen vorgestellt werden.

2.1 Synthese und Charakterisierung der Polymere

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die in Kapitel C 1.1 beschriebenen Syntheserouten für einfache (Phosphan)gold(I)-thiolate (Abb. D18). Das aromatische Dithiol wird mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat in Methanol deprotoniert und anschließend mit einer Suspension des Arylen-bis(phosphan)gold(I)-chlorids in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Gleichzeitig wird eine dem entstehenden Natriumchlorid entsprechende Menge 15-Krone-5 zugegeben, um den Einschluß von Salz in das Polymer zu verhindern. Nach einem Tag Reaktionszeit wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit THF nachgewaschen. Die erhaltenen Polymere sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die Charakterisierung erfolgte deshalb über Elementaranalysen und Feststoff-Lumineszenz-Studien.

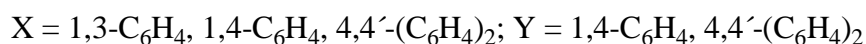
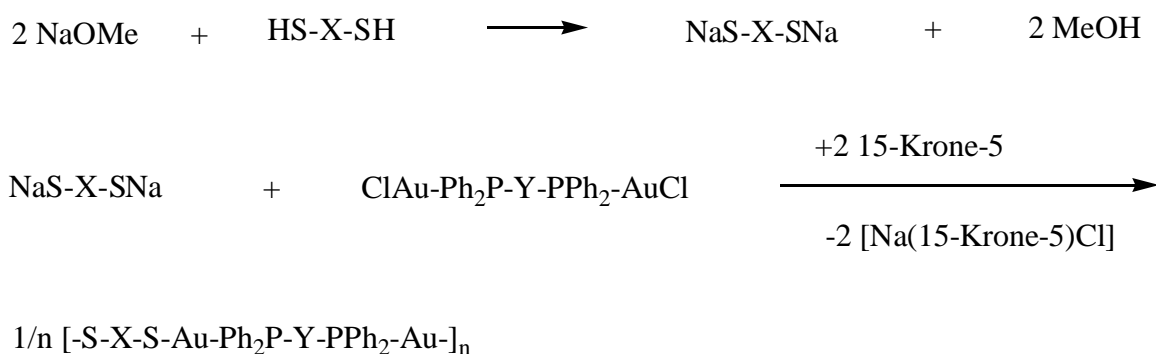


Abb. D18: Syntheseroute für (Diphosphan)digold-dithiolat-Polymere.

Alle Elementaranalysen bestätigen prinzipiell die Oligo- oder Polymerisation, wenn auch nur Polymer **F** eine relativ gute Übereinstimmung aller elementaranalytischen Werte liefert. Für die Polymere **A-E** weichen die Anteile einzelner Elemente etwas von den Richtwerten ab, was in der Verunreinigung der Polymere durch Salzeinschluß begründet ist.

Die Farbe der Polymere verändert sich jeweils mit dem Austausch des Dithiols, während die Variation des Diphosphans darauf keinen Einfluß zu haben scheint.

2.1.2 Festkörperlumineszenz der Polymere **A-F**

Tabelle D7 zeigt die Wellenlängenmaxima für die Anregungs- und Detektionsstrahlung der Verbindungen **A** bis **F**. Die Stoke'sche Verschiebung beträgt zwischen 82 bis 135 nm und spricht für eine Phosphoreszenz aus einem angeregten Triplett-Zustand.^[145] Die Lumineszenzspektren sind in den Abb. D20–D22 dargestellt.

Tab. D7: Anregungs- und Detektionswellenlängenmaxima für **A-F**.

Verbindung	Anregung (nm)	Detektion (nm)
A	392	527
B	404	485
C	412	543
D	414	546
E	403	485
F	403	485

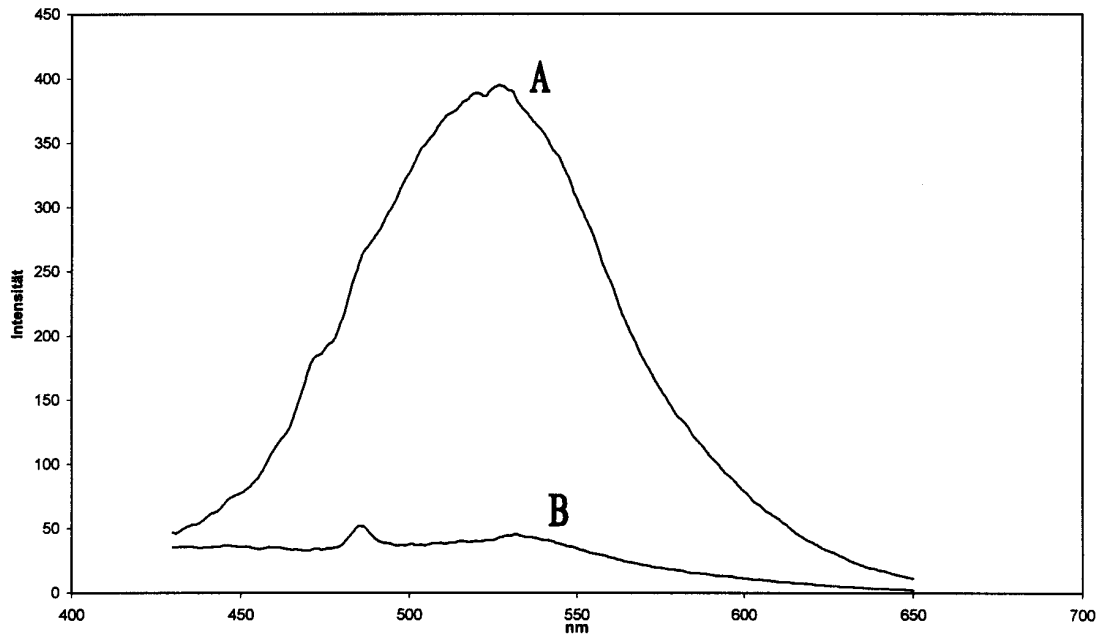


Abb. D20: Lumineszenzspektren von Polymer A und B.

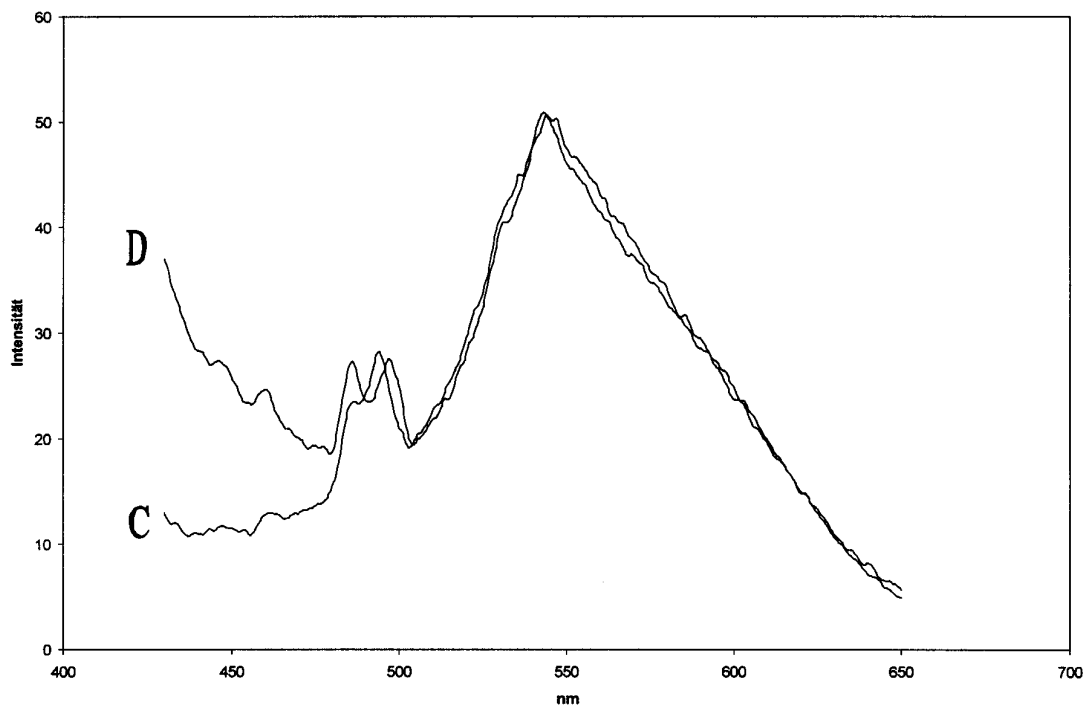


Abb. D21: Lumineszenzspektren von Polymer C und D.

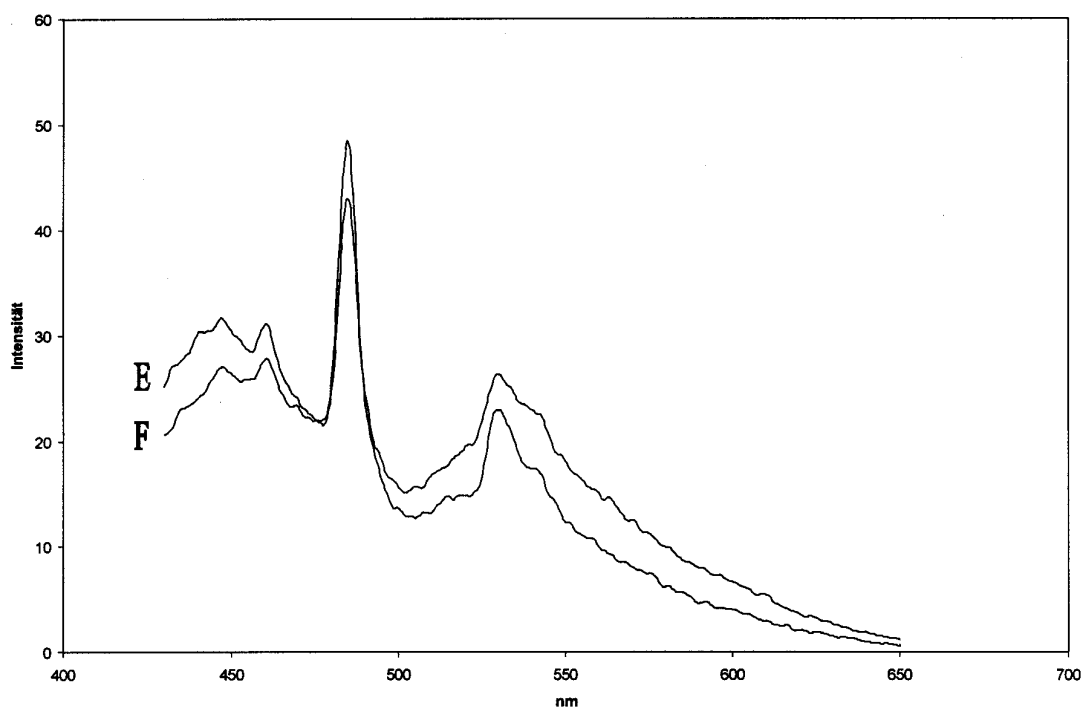


Abb. D21: Lumineszenzspektren von Polymer **E** und **F**.

Man erkennt deutlich, daß die Lumineszenzeigenschaften bei den Polymerenpaaren **C** und **D** sowie **E** und **F** vom entsprechenden Dithiol geprägt sind, da die jeweiligen Kurvenpaare trotz unterschiedlicher Diphosphan-Bausteine sehr ähnlich sind. Insgesamt jedoch ist die Lumineszenz der Polymere **C** bis **F** mit rel. Intensitäten unter 100 nur schwach ausgeprägt. Interessanterweise unterscheiden sich die Verbindungen **A** und **B** mit gleicher Dithiol-, aber unterschiedlicher Diphosphan-Einheit signifikant. Verbindung **A** zeigt eine ausgeprägte Lumineszenz mit einem breiten Intensitätsmaximum bei 525 nm, während Polymer **B** nur geringe Intensität aufweist. Im Gegensatz zu den übrigen Polymeren **B** bis **F** zeigt Polymer **A** nur ein Lumineszenzmaximum. Ein Literaturvergleich läßt annehmen, daß die starke Lumineszenzbande für Polymer **A** auf einen Gold-zentrierten Übergang zurückzuführen ist, was auf intermolekulare Gold-Gold-Kontakte in mikrokristallinen Teilbereichen hindeutet. Eine solche Schlußfolgerung wird allerdings in der Literatur kontrovers diskutiert.^[109, 121, 129, 145-155] Die dafür relevanten Au-Au-Kontakte scheinen demnach bei Einführung eines weiteren Phenylrings in den Diphosphan-Baustein (wie in Polymer **B**) nicht mehr aufzutreten. Beim Übergang von Dithiol-Bausteinen mit 1,3- zu solchen mit

1,4- Funktionalitäten, wie in den Polymeren **C** bis **F**, scheint dieser Wechsel auch aufzutreten. In den Spektren der Polymere **B** bis **F** erkennt man im Gegensatz zum Spektrum von Polymer **A** jeweils zwei intensitätsschwache Maxima, die auf Ligand-zentrierte $^3\pi\pi^*$ -Triplett-Übergänge der Diphosphan-Bausteine bei 450-500 nm sowie der Dithiol-Bausteine bei 530-550 nm zurückgeführt werden können.^[145, 156]

2.2 Synthese von Modellverbindungen

Da die oben beschriebenen Makromoleküle amorphe Feststoffe sind, die in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind, ist eine strukturelle Charakterisierung nur sehr schwer möglich. Um strukturelle Aussagen zumindest über die einzelnen Polymerabschnitte treffen zu können, bietet es sich an, dafür Modellverbindungen zu synthetisieren und ihre Struktur aufzuklären.

2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,4-dithiolat) $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2(1,4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}$, **7**, Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, **8** und Bis{[(tri(^chexyl)phosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat) $\{[(^c\text{Hex}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$, **9**

Die Aurierung von Benzol-1,3-dithiol mit (Phosphan)gold(I)-chloriden ist bereits literaturbekannt. In Kap. C 1.1.2 ist die Struktur von $[(\text{Ph}_2\text{Me})\text{Au}]_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{-1,3})$ abgebildet (Abb. C6). Die Moleküle bilden über kurze intermolekulare Au-Au-Kontakte (3.0834(8) Å) Ketten entlang der z-Achse.

Die Darstellung der Dithiol-Derivate erfolgt auf dem in Abb. D23 gezeigten Weg. Das durch Natriummethanolat deprotonierte Dithiol wird mit zwei Äquivalenten (Phosphan)gold(I)-chlorid zum entsprechenden dinuklearen Komplex umgesetzt. Man erhält gelbe Feststoffe, löslich in Dichlormethan und Chloroform und unlöslich in Pentan und Diethylether. Als Phosphan-Liganden wurde R_3P mit $\text{R} = \text{Ph}$, ^cHex, Me, ⁱPr, p-Tol und $\text{R}_3 = \text{PhMe}_2$ eingesetzt.

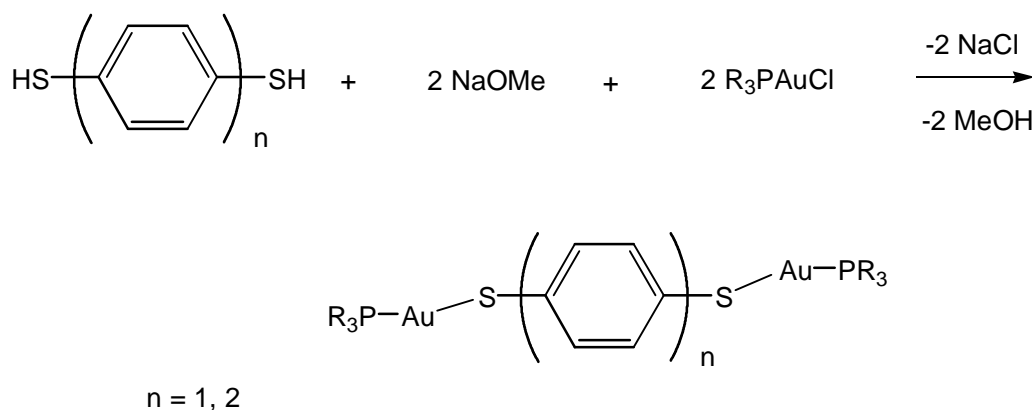


Abb. D23: Umsetzung von (Phosphan)gold(I)-chloriden mit Dithiolen.

Die Verbindungen mit $\text{R} = \text{Ph}$ ($n = 1, 2$) **7**, **8** und ${}^{\text{c}}\text{Hex}$ ($n = 2$) **9** konnten isoliert und zweifelsfrei identifiziert werden. Die übrigen Verbindungen waren aus den jeweiligen Reaktionsmischungen nicht vollständig abzutrennen. ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen aber auf eine erfolgreiche Umsetzung gemäß Abb. D23 schließen. Tab. D8 zeigt die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Phosphangold(I)-chloride und der aus den entsprechenden Kombinationen resultierenden Reaktionsmischungen.

Tab. D8: ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der aus den Reaktionen von Dithiolen mit (Phosphan)gold(I)-chloriden erhaltenen Reaktionsmischungen.

Dithiol	R im (Phosphan)gold(I)chlorid (R_3P)AuCl					
	Me	${}^i\text{Pr}$	${}^{\text{c}}\text{Hex}$	Me_2Ph	Ph	p-Tol
	-9.7	65.7	52.6	4.0	33.6	31.6
d	-7.3	66.4	55.7	8.9	37.8	34.9
e	-7.5	68.7	57.9	9.3	37.6	36.1

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mit NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Methoden.

In den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7** und **8** erscheinen die den aromatischen Protonen und Kohlenstoffatomen entsprechenden Signale. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt je ein Singulett für die Triphenylphosphan-Einheiten vor (37.83 (**7**) bzw. 37.58 (**8**)).

ppm). In den FAB-Massenspektren lässt sich das Molekölion **7** bei $m/e = 1059.0$ bzw. **8** bei $m/e = 1135.0$ jeweils als Mutterpeak detektieren. Die Elementaranalysen sind im Einklang mit den berechneten Zusammensetzungen.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9** zeigen die Signale der Tri(hexyl)phosphan- und des Thiolat-Liganden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhält man ein Singulett bei $\delta = 57.9$ ppm. Im CI-Massenspektrum lässt sich das Molekölion bei $m/e = 1170.7$ als Mutterpeak zuordnen. Die Elementaranalyse ist in Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Von **9** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

9 kristallisiert bei -20°C aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem in Form hellgelber Einkristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten und vier Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. In der Mitte des Moleküls auf der C4-C4A-Verbindungsachse befindet sich ein Inversionszentrum (Abb. D24).

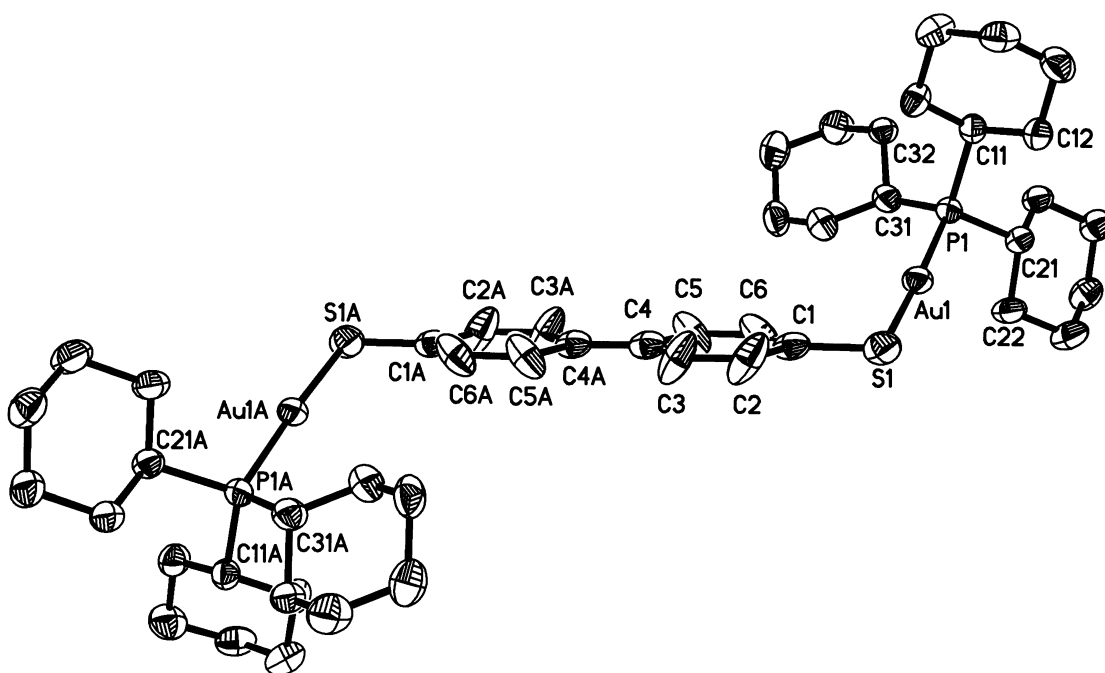


Abb. D24: Festkörperstruktur von **9**.

Die Anordnung der beiden zentralen Phenylringe ist im Gegensatz zu der polyaurierten Verbindung **6** (Abb. D15) mit einem Dihedralwinkel von 180° coplanar. Die Molekülgeometrie weist insgesamt keine Besonderheiten auf. Die Bindungslängen und

-winkel (S1-Au1-P1 175.70(4)°, Au1-S1-C1 103.1(1)°) liegen im üblichen Rahmen. Im Festkörper treten keine zwischenmolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen auf.

Tab. D9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **9**.

Au1-P1	2.2792(9)	Au1-S1-C1	103.1(1)
Au1-S1	2.310(1)	S1-Au1-P1	175.70(4)
S1-C1	1.773(5)		

2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] $\{[(C_6H_5S)Au]_2[1,4-(Ph_2P)_2C_6H_4]\}$, **10** und Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] $\{[(C_6H_5S)Au]_2[4,4'-(Ph_2P)_2(C_6H_4)_2]\}$, **11**

Nach dem Schema der Abb. D23 werden zwei Äquivalente Natrium-thiophenolat mit dem entsprechenden difunktionellen (Phosphan)gold(I)-chlorid umgesetzt (Abb. D25). Man erhält leicht gelbe Feststoffe, die in Chloroform und Dichlormethan löslich, jedoch unlöslich in Pentan und Diethylether sind.

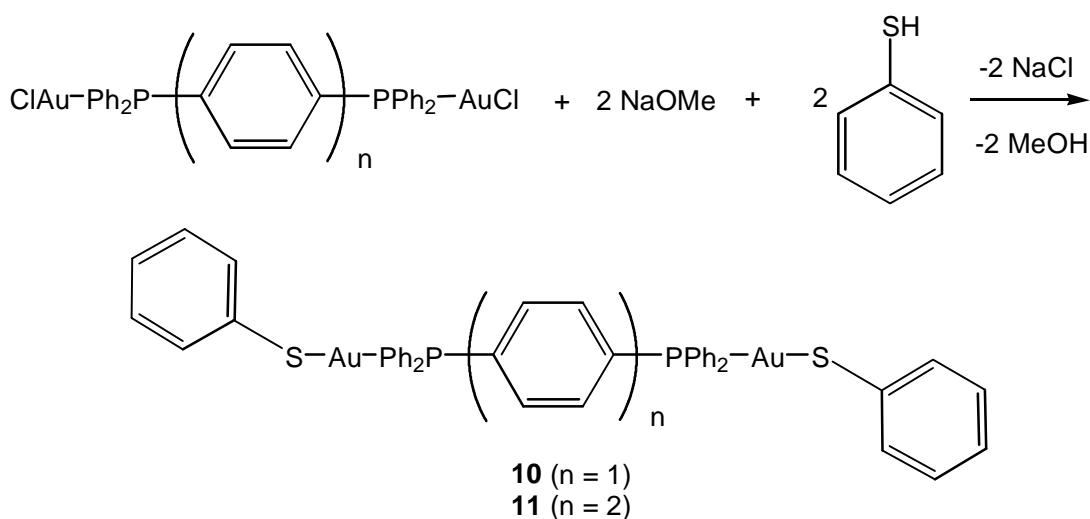


Abb. D25: Darstellung von **10**, **11**.

Die Charakterisierung erfolgte mit NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Methoden.

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **10** und **11** erscheinen die erwarteten Signalsätze. In den ^{31}P -NMR-Spektren liegt je ein Singulett für die Triphenylphosphan-Einheiten vor (37.24 (**10**) bzw. 37.62 (**11**) ppm). In der FAB-Massenspektrometrie läßt sich das Molekülfragment $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$ von **10** bei $m/e = 949.1$ erkennen, für **11** das Molekülion bei $m/e = 1134.2$ als Mutterpeak des Spektrums. Die Elementaranalysen bestätigen die berechneten Zusammensetzungen.

Es konnten keine für die Röntgenstruktur geeigneten Einkristalle von **10** und **11** erhalten werden.

2.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus der Kombination der Bausteine Benzol-1,3-dithiol, Benzol-1,4-dithiol oder Biphenyl-4,4'-dithiol mit Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] oder Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] konnten die entsprechenden Polymere synthetisiert und elementaranalytisch nachgewiesen werden. Nur Polymer **A** mit den Bausteinen Biphenyl-1,3-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenylphosphan] zeigt eine signifikante Lumineszenz. Es kann bislang nur vermutet werden, daß ausschließlich bei Polymer **A** mikrokristalline Teilbereiche mit Gold-Gold-Wechselwirkungen vorliegen, wobei aber der direkte Rückschluß vom Lumineszenzverhalten auf diese Strukturmerkmale nicht zwingend ist. Um Strukturdetails der Polymere zu untersuchen, wurden Modellverbindungen synthetisiert, die kurze Polymerabschnitte enthalten. An einem Beispiel konnten entsprechende Daten gewonnen werden, doch reicht dieses Teilergebnis nicht für generalisierende Aussagen.

3. (Isonitril)gold(I)-Komplexe

In der Chemie der Gold(I)-thiolate wurden bisher hauptsächlich Phosphane als neutrale Liganden zur Absättigung der zweiten Koordinationsstelle am Gold verwendet. (Isonitril)gold(I)-thiolate, die für ihre Synthese erforderlichen (Isonitril)gold(I)-

halogenide und die daraus durch Anionenaustausch zugänglichen Derivate sind erst seit dem letzten Jahrzehnt Forschungsgegenstand.

Als Grundlage für einschlägige Studien wurden auch im Rahmen dieser Arbeit zunächst einige neue (Isonitril)gold(I)-chloride hergestellt und charakterisiert, um anschließend daraus mit aromatischen Dithiolen neuartige mehrkernige Produkte zu erhalten.

3.1 (Isonitril)gold(I)-chloride

(Isonitril)gold(I)-chloride werden ausgehend von (tht)AuCl und dem entsprechenden Isonitril in Methylenchlorid in quantitativen Ausbeuten nach Gleichung D3 dargestellt:



R = ⁱPr **12**, ^cHex **13**

Die Isolierung der Produkte erfolgt durch Fällung mit Pentan oder Kristallisation in einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem. Die Präparate sind bei Raumtemperatur unbegrenzt licht- und luftstabil.

Bei R = ⁱPr **12** und ^cHex **13** war eine erschöpfende Charakterisierung durch NMR-spektroskopische, massenspektrometrische, elementaranalytische und IR-spektrometrische Methoden möglich. Für die entsprechenden Daten sei auf Kap. E 4.7.1/2 verwiesen.

Kristallisationsversuche führten nicht zu für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen. Deshalb wurde im folgenden ein Austausch der Chloridionen durch Bromid-, Iodid-, Cyanid-, Thiocyanat-, Nitrat- und Triflationen versucht, um Verbindungen mit besseren Kristallisationseigenschaften zu erhalten. Dabei gelang für die jeweiligen Nitratverbindungen auch die Aufklärung der Festkörperstruktur.

3.2 (Isonitril)gold(I)-nitrate

(Isonitril)gold(I)-chloride kann man in Ausbeuten von etwa 60% nach Gleichung D4 in (Isonitril)gold(I)-nitrate überführen:



R = ⁱPr **14**, ^cHex **15**

Die Produkte sind bei Raumtemperatur begrenzt licht- und luftstabil, können aber gekühlt und unter Luftausschluß unbegrenzt gelagert werden.

3.2.1 Charakterisierung von (ⁱPropylisonitril)gold(I)-nitrat, **14**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 1.49$ ppm und ein Septett bei $\delta = 4.16$ ppm für die ⁱPropylgruppe. Das ¹³C{¹H}-NMR zeigt dementsprechend zwei Singulets bei $\delta = 21.9$ und 50.2 ppm sowie ein breites Signal bei $\delta = 122.2$ ppm für das Kohlenstoffatom der Isonitrilfunktion. Das CI-Massenspektrum weist das Molekülion bei $m/e = 328$ als Mutterpeak des Spektrums auf, und die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung. Im IR-Spektrum erhält man für die Isonitrilfunktion eine Bande bei 2263 cm^{-1} , die gegenüber der Bande des in Abschnitt D 3.1 vorgestellten Edukts (ⁱPrNC)AuCl um 6 cm^{-1} zu höheren Frequenzen hin verschoben ist.

3.2.2 Festkörperstruktur von **14**

14 kristallisiert bei -20°C aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem in Form farbloser Einkristalle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 12 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält sechs unabhängige Moleküle mit vergleichbaren Parametern, eines davon ist stellvertretend in Abb. D26 dargestellt.

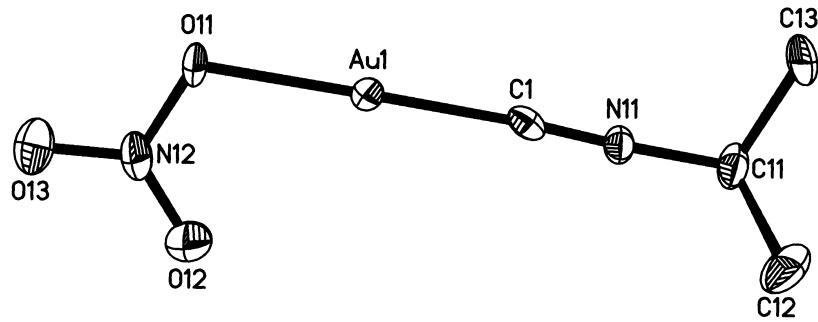


Abb. D26: Festkörperstruktur von (*i*PrNC)AuNO₃, **14**.

Die C-N-C-Au-O-Achsen sind fast linear mit Bindungslängen in den erwarteten Dimensionen. Interessant ist hier die komplizierte Anordnung der einzelnen Einheiten in Ketten, in denen die Goldatome zwei verschiedene Arten von planaren, über Ecken verknüpften Motiven bilden. In einer geeigneten Projektion erkennt man eine aus sechs Goldatomen bestehende zentrosymmetrische Einheit, in der zwei beinahe lineare Au-Dreierketten (Au(1)-Au(2')-Au(3')) 173.53(1)° parallel verschoben nebeneinander liegen (Abb. D27). Die einzelnen Moleküle sind dabei sowohl innerhalb der Ketten als auch zum nächsten Nachbarn der anderen Kette antiparallel angeordnet. Insgesamt resultieren vier kantenverknüpfte Dreiecke, die ihre terminalen Au-Atome Au(3) bzw. Au(3') mit dem zweiten Strukturmotiv teilen, das aus acht Goldatomen besteht.

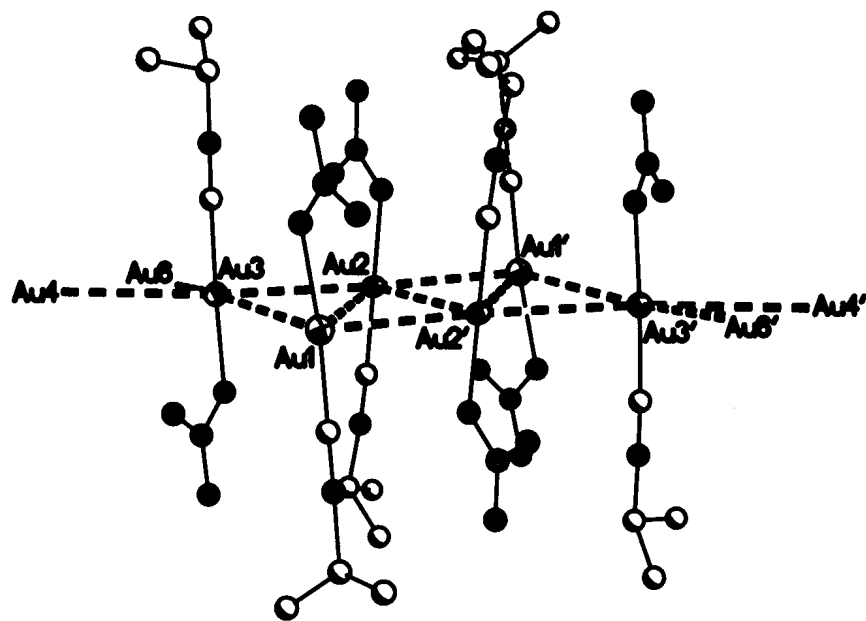


Abb. D27: Perspektivische Ansicht der Au₆-Einheit innerhalb der Kettenstruktur von **14**.

Analog zur Au_6 - weist auch die Au_8 -Einheit zwei Goldketten auf, die wiederum parallel verschoben nebeneinander liegen und nahezu linear sind ($Au(3)-Au(4)-Au(5')$ $177.97(1)^\circ$, $Au(4)-Au(5')-Au(6')$ $175.1(1)^\circ$). Der Au_6 -Einheit entsprechend sind die einzelnen Moleküle auch hier innerhalb der Kette antiparallel angeordnet, jedoch liegt hier eine parallele Anordnung zum nächsten Nachbarn der anderen Kette vor. Es resultieren sechs kantenverknüpfte Au -Dreiecke (Abb. D28).

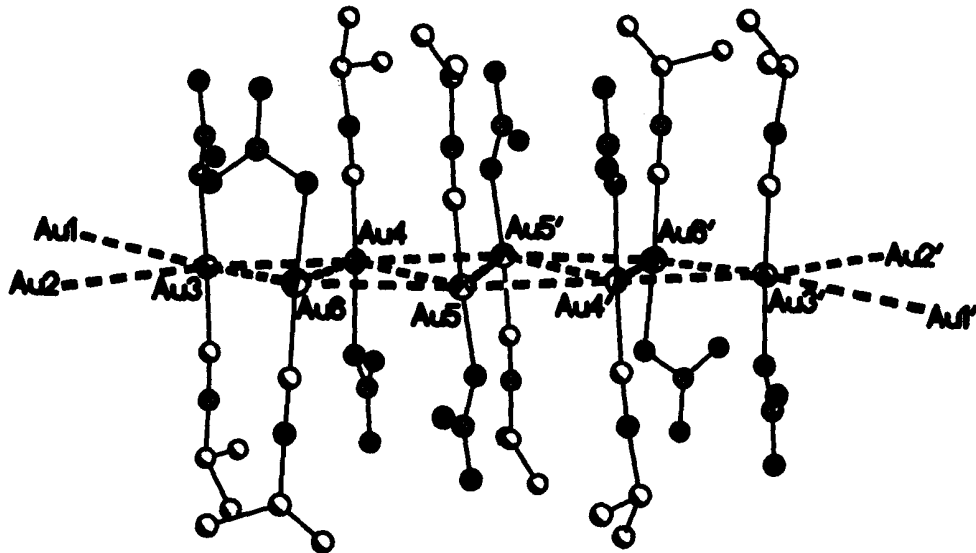
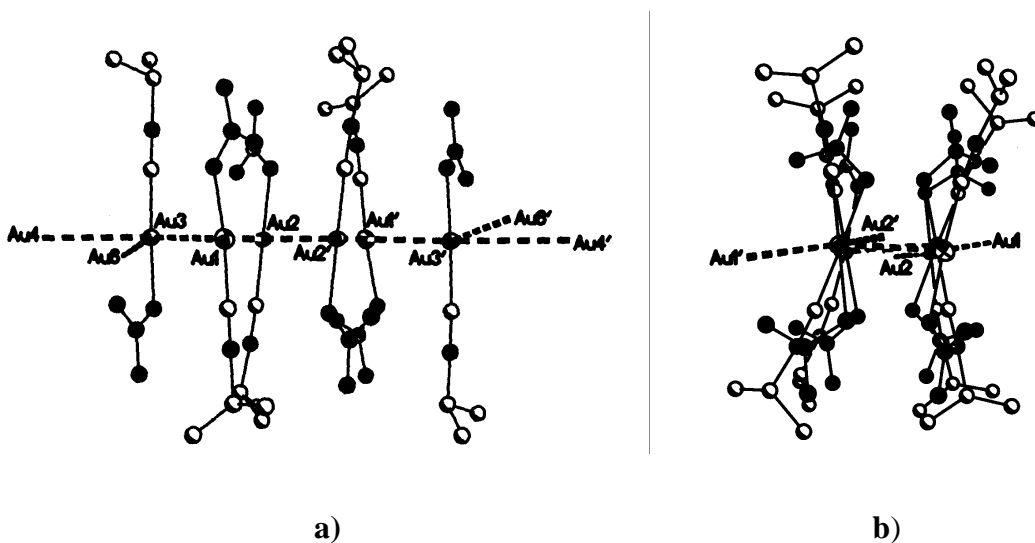


Abb. D28: Perspektivische Ansicht der Au_8 -Einheit innerhalb der Kettenstruktur von 14.

Die Planarität der Au_6 - bzw. Au_8 -Einheiten wird in den in Abb. D29 gezeigten Projektionen noch deutlicher.



a)

b)

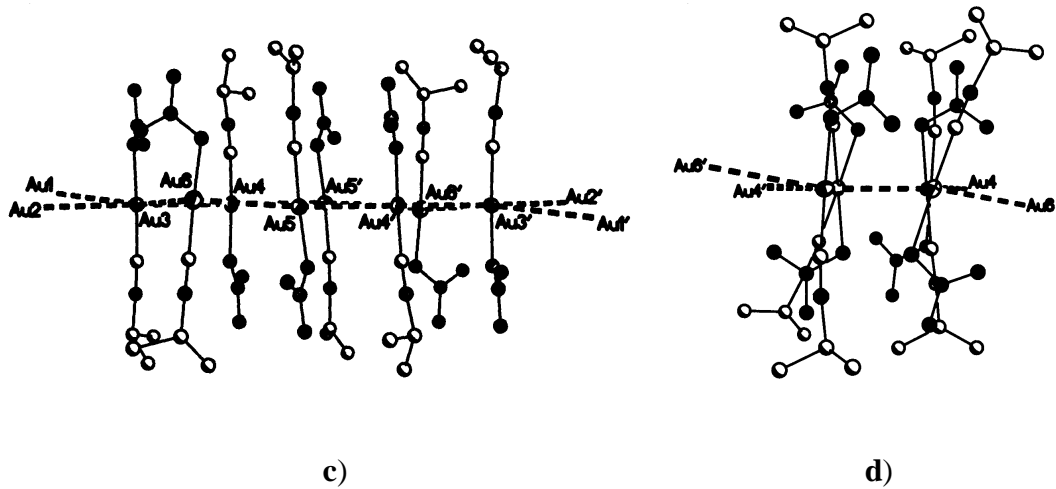


Abb. D29: Verschiedene Projektionen der Aggregate in der Struktur von **14**.

a, c) Au₆ und Au₈-Einheit: Projektion parallel zur Ebene der Goldatome.

b, d) Au₆ und Au₈-Einheit: Projektion entlang der Ketten der Goldatome.

Alle Golddreiecke weisen Kantenlängen zwischen 3.0578(5) und 3.4672(4) Å auf. Die Atome Au(1) und Au(6) bilden jeweils drei Gold-Gold-Kontakte aus, während Au(2), Au(3), Au(4) und Au(5) Kontakte zu jeweils vier Gold-Nachbarn aufweisen.

Bei Betrachtung der Molekülachsen der einzelnen (ⁱPrNC)AuNO₃-Komplexe innerhalb einer Einheit kann man grob eine parallele Ausrichtung erkennen, aber aufgrund des wechselnden sterischen Anspruchs der ⁱPropyl- und Nitratgruppen ergibt sich eine leichte Staffelung (Abb. D29**b, d**).

Durch die Substituenten sind die Goldatome einer Kette nach allen Raumrichtungen abgeschirmt und von den Nachbarketten isoliert. Das Kristallgitter enthält keine Lösungsmittelmoleküle (Abb. D30).

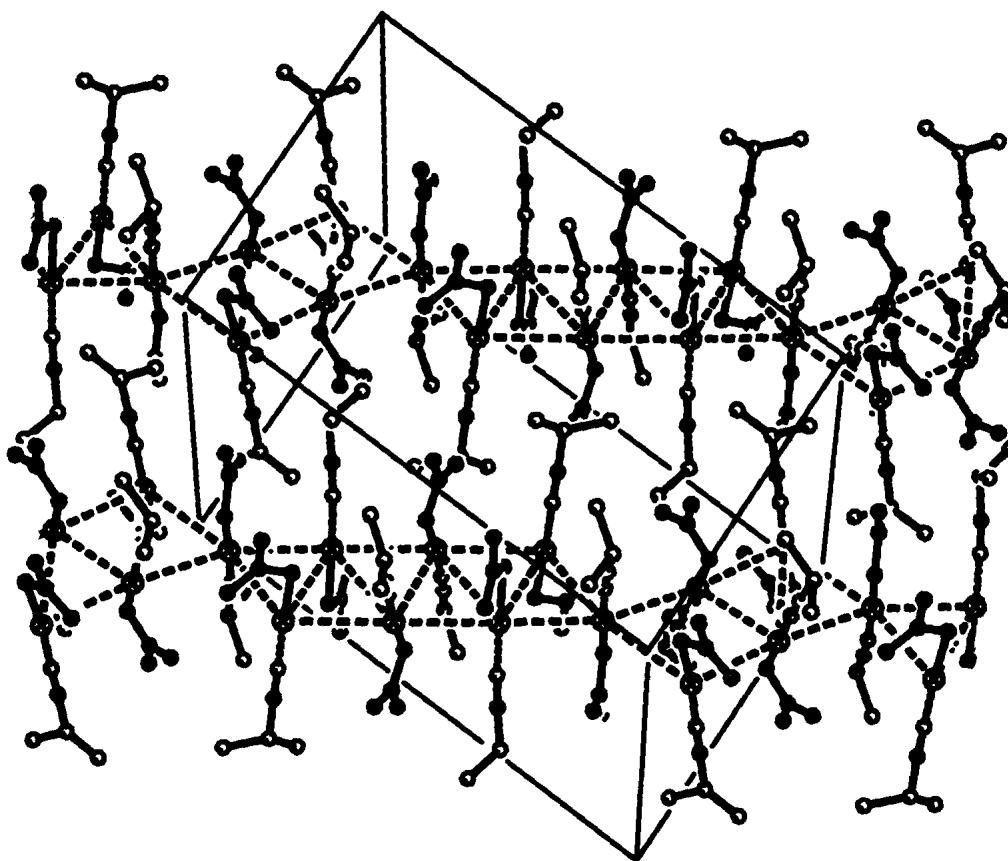


Abb. D30: Projektion der Molekülketten von **14** mit den Au₆- und Au₈-Einheiten im Kristallverband.

Tab. D10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **14**.

Au1-O11	2.048(6)	Au1-O11-N12	114.9(4)
Au1-C1	1.92(1)	Au1-C1-N11	176.6(9)
N11-C1	1.12(1)	O11-Au1-C1	174.1(3)
N11-C11	1.49(1)	C1-N11-C11	175(1)

3.2.3 Charakterisierung von (Hexylisonitril)gold(I)-nitrat, **15**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **15** erkennt man für die ⁶Hexylgruppe vier Multipletts bei $\delta = 1.36, 1.70, 1.95$ und 3.96 ppm im Verhältnis 4:4:2:1. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ergänzend vier Singulets bei $\delta = 22.6, 24.3, 31.2$ und 55.7 ppm sowie ein breites

Signal bei $\delta = 122.2$ ppm für das Kohlenstoffatom der Isonitrilgruppe. Im CI-Massenspektrum läßt sich das Molekülion bei $m/e = 369$ als Mutterpeak des Spektrums detektieren, und die Elementaranalyse ist in Einklang mit der berechneten Zusammensetzung. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 2267 cm^{-1} für die Isonitrilfunktion, die wie bei $(^i\text{PrNC})\text{AuNO}_3$ gegenüber der Bande des in Abschnitt D 3.1 vorgestellten Edukts $(^c\text{HexNC})\text{AuCl}$ um 8 cm^{-1} zu höheren Frequenzen hin verschoben ist.

3.2.4 Festkörperstruktur von **15**

Farblose Einkristalle von **15** können aus einem Methylenchlorid-Pentandiffusionssystem bei -20°C isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Moleküle weisen eine leicht von der Linearität abweichende Achse C(11)-N(1)-C(1)-Au(1)-O(1) auf. Die Bindungslängen entsprechen den für diese Verbindungsklasse üblichen Parametern (Abb. D31).

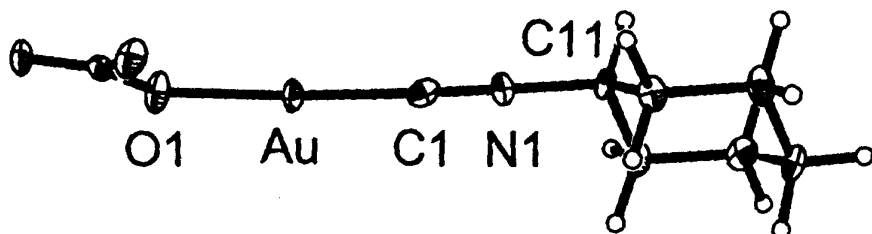


Abb. D31: Festkörperstruktur von $(^c\text{HexNC})\text{AuNO}_3$, **15**.

Jeweils zwei Komplexe sind antiparallel über einen kurzen Gold-Gold-Kontakt von $3.1839(4)\text{ \AA}$ zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft. Diese Dimere wiederum sind mit langen Au-Au-Abständen von $3.9432(4)\text{ \AA}$ zu Zick-zack-Ketten angeordnet (Abb. D32).

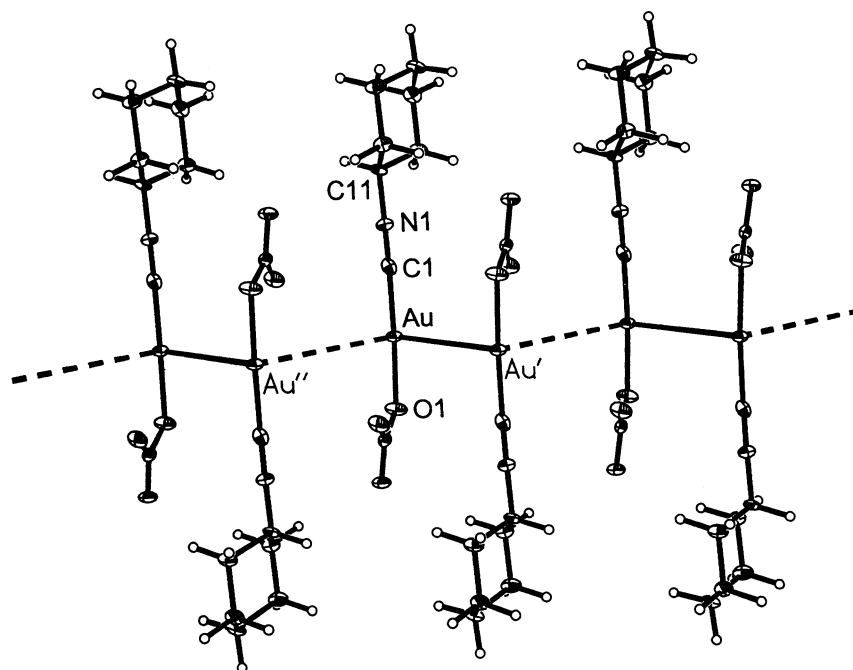


Abb. D32: Kette von Dimeren in der Festkörperstruktur von **15**.

Intra-dimere Abstände Au-Au' 3.1839(4) Å

Inter-dimere Abstände Au-Au'' 3.9432(4) Å

Die NO₃-Gruppen sind leicht nach außen gedreht. Daraus resultiert eine Annäherung eines der terminalen O-Atome (O2) an ein Au-Atom des benachbarten Dimers auf 3.4991(7) Å. Diese Kontakte tragen vermutlich kaum zur Gitterenergie bei.

Tab. D11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **15**.

Au-O1	2.005(5)	Au-O1-N2	114.0(4)
Au-C1	1.874(1)	Au-C1-N1	177.7(6)
N1-C1	1.111(9)	O1-Au-C1	172.3(2)
N1-C11	1.410(7)	C1-N1-C11	178.0(7)

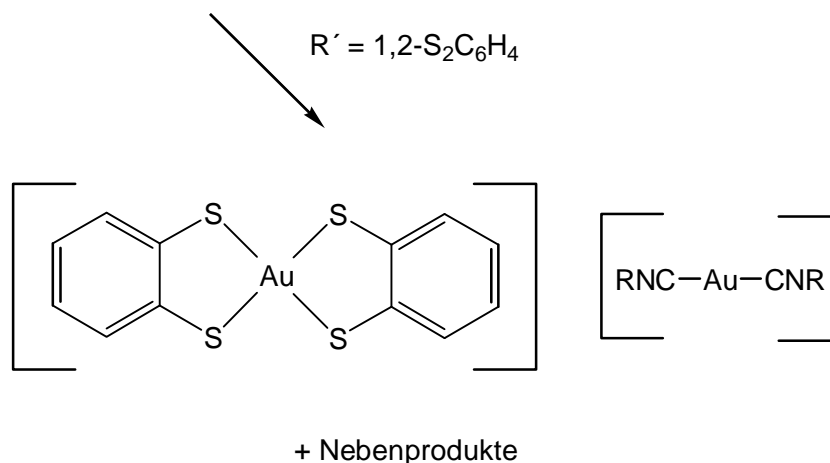
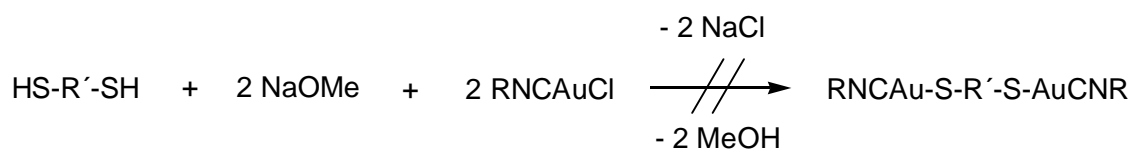
3.2.5 Vergleich der Festkörperstrukturen von **14** und **15**

Das in der Festkörperstruktur von (HexNC)AuNO₃ auftretende Zick-zack-Motiv ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden (Kap. C 2.1), so daß sich eine

weitere Diskussion erübrigt. Überraschenderweise zeigt aber der $^i\text{PrNC-}$ im Vergleich zum $^c\text{HexNC-}$ Komplex ein weitaus komplizierteres neues Strukturmotiv, und das, obwohl beide Komplexe den gleichen NO_3 -Liganden aufweisen und der $^c\text{HexNC-}$ dem $^i\text{PrNC-}$ Ligand zumindest in der näheren Koordinationsumgebung der Goldatome entspricht. Der größere sterische Anspruch des $^c\text{HexNC-}$ Liganden sollte sich nur in der Peripherie der Molekülketten bemerkbar machen, und doch sind die Moleküle innerhalb der Ketten von **14** und **15** völlig unterschiedlich gepackt. Offenbar ergeben die eher vergleichbaren $^i\text{Propylisonitril-}$ und Nitratgruppen innerhalb der Ketten durch bessere Raumausnutzung eine effektive Molekülpackung, die die supramolekulare Struktur optimiert.

3.3 Umsetzung von (Isonitril)gold(I)-chloriden mit aromatischen Dithiolen

Abb. D33 zeigt den ursprünglich erwarteten Reaktionsverlauf der Umsetzung von zwei Äquivalenten (Isonitril)gold(I)-chlorid RNCAuCl (mit $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, ^c\text{Hex}, \text{Ph}$) mit aromatischen Dithiolen. Nach der Deprotonierung der beiden Thiolfunktionen durch zwei Äquivalente Natriummethanolat sollte das erhaltene Dinatriumdithiolat mit dem entsprechenden (Isonitril)gold(I)-chlorid unter NaCl -Abspaltung zu einem zweikernigen Komplex reagieren. Bei der Reaktion von (Isonitril)gold(I)-chloriden und Dithiolen mit direkt benachbarten funktionellen Gruppen beobachtet man aber immer eine sofortige intensive Grünfärbung der Reaktionslösung, die als Hinweis auf die Bildung einer Gold(III)-Spezies zu werten ist. Für aromatische Dithiole mit 1,3- oder 1,4-Substitutionsmuster beobachtet man dagegen lediglich das Ausfallen farbloser, amorpher Feststoffe. Bei Kristallisationsversuchen stellte sich heraus, daß nur die Reaktionen mit aromatischen 1,2-Dithiolen zu löslichen Produkten führen, während für die restlichen Dithiole mit nicht direkt benachbarten Thiol-Funktionen in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Feststoffe resultieren. Diese Produkte wurden vorläufig nicht weiter charakterisiert. Mit den 1,2-Dithiolaten erhält man nach etwa einer Woche neben farblosen, amorphen oder mikrokristallinen Feststoffen leuchtend grüne Einkristalle der Bis(dithiolato)gold(III)-Komplexe (Abb. D33). Die erwarteten dinuklearen Gold(I)-Komplexe konnten nicht nachgewiesen werden.



R = Me, ⁱPr, ^tBu, ^cHex, Ph

R' = 1,2/1,3/1,4-S₂C₆H₄; 4,4'-S₂(C₆H₄)₂

Abb. D33: Umsetzung von (Isonitril)gold(I)-chlorid mit aromatischen Dithiolen.

Eine erschöpfende Charakterisierung der grünen Produkte gelang für R = ^tBu **16** und ^cHex **17**. Die daneben auftretenden farblosen, amorphen oder mikrokristallinen Feststoffe konnten bis auf eine Ausnahme (siehe Kap. D 3.3.5 unten) nicht identifiziert werden. Deshalb müssen auch Aussagen über das Reaktionsgeschehen spekulativ bleiben.

3.3.1 Charakterisierung von Bis(^tbutylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzodithiolato)gold(III) {[^tBuNC)₂Au][Au(1,2-S₂C₆H₄)₂]}, **16**

Die Charakterisierung von **16** erfolgte anhand NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden sowie durch eine Kristallstrukturanalyse.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 1.52$ ppm für die t Butylgruppen und zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 6.86$ und 7.18 ppm für die Phenylengruppe. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergibt das Kohlenstoffatom der Isonitrilfunktion ein breites Singulett bei $\delta = 133.57$ ppm. Im Massenspektrum lassen sich nur Fragmente der Verbindung nachweisen, die Elementaranalyse bestätigt jedoch die Zusammensetzung der Probe.

3.3.2 Festkörperstruktur von **16**

16 kristallisiert bei -20°C aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem in Form leuchtend grüner Einkristalle der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Formeleinheit setzt sich dabei aus einem Ionenpaar zusammen (Abb. D34). Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit.

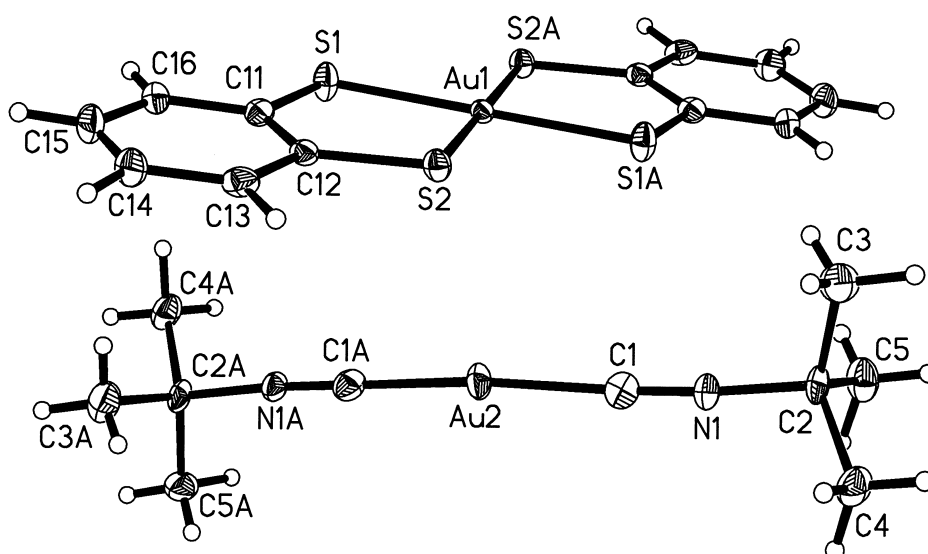


Abb. D34: Festkörperstruktur von **16**.

Das Kation weist am Gold(I)-Zentrum eine quasi-lineare Koordination durch die Isonitril-Liganden auf ($\text{C1A-Au2-C1 } 169.9(3)^\circ$), die beiden Gold-Kohlenstoff-Bindungslängen betragen $1.966(5)$ Å. Das Anion weist eine quadratisch-planare

Umgebung des Gold(III)-Zentrums mit zwei chelatisierenden 1,2-Benzoldithiolat-Liganden auf. Die Au-S-Abstände betragen 2.305(1) und 2.307(1) Å.

Die hier vorgelegten Strukturdaten sind mit denen der bereits literaturbekannten Verbindung Bis(triethylphosphan)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) vergleichbar.^[90] Abb. D35 zeigt die supramolekulare Struktur von **16**. Im Gegensatz zu **17** (s. u.) zeigen sich keine auffallenden Kontakte zwischen den Ionenpaaren.

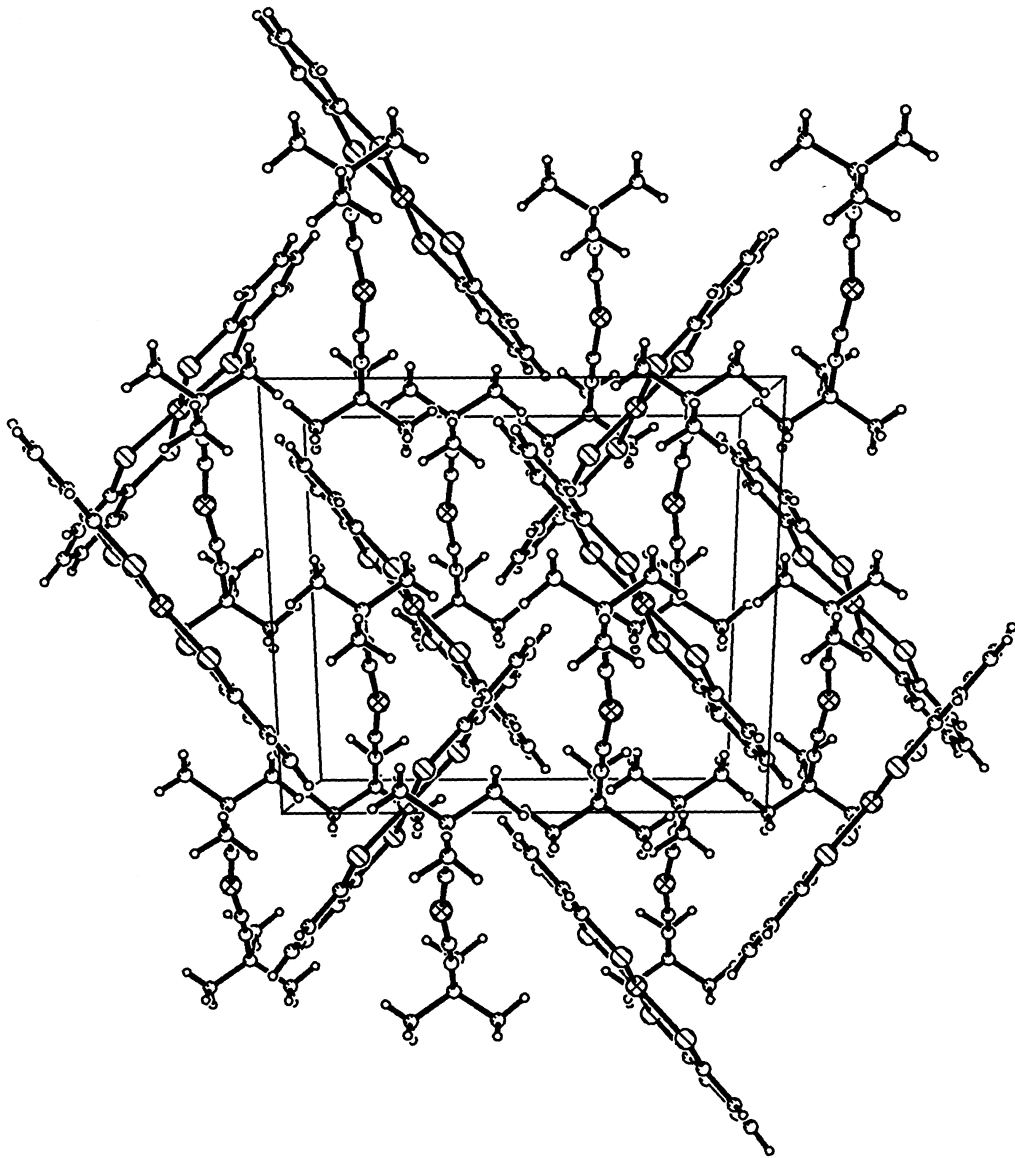


Abb. D35: Supramolekulare Struktur von **16**.

Tab. D12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **16**.

Au1-S1	2.307(1)	Au1-S1-C11	102.9(2)
Au1-S2	2.305(1)	Au1-S2-C12	103.0(1)
Au2-C1	1.966(5)	Au2-C1-N1	176.7(4)
N1-C1	1.143(6)	S1-Au1-S2	89.75(4)
N1-C2	1.461(6)	S1-Au1-S2A	90.25(4)
		S1A-Au1-S2A	89.75(4)
		C1-Au2-C1A	169.9(3)
		C1-N1-C2	175.2(5)

3.3.3 Charakterisierung von Bis(⁶hexylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III) {[⁶HexNC)₂Au][Au(1,2-S₂C₆H₄)₂]}, **17**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Multipletts bei $\delta = 1.38, 1.68, 1.91$ und 3.85 ppm für die ⁶Hexyl-Protonen und zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 6.81$ und 7.15 ppm für die Dithiolat-Protonen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum tritt das Kohlenstoffatom der Isonitrilfunktion als breites Singulett bei $\delta = 139.55$ ppm auf. Im Massenspektrum lassen sich sowohl das Anion als auch das Kation der Verbindung nachweisen. Die FAB-Massenspektrometrie zeigt den Mutterpeak für [⁶HexNC)₂Au]⁺ bei $m/e = 415.6$, während das FABNEG-Spektrum einen Mutterpeak bei $m/e = 477.2$ für das Anion [(C₆H₄S₂)₂Au]⁻ liefert. Die Elementaranalyse bestätigt die Bruttozusammensetzung der Probe.

3.3.4 Festkörperstruktur von **17**

Farblose Einkristalle von **17** können aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem bei -20°C isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle, die sich wie für **16** aus einem Ionenpaar zusammensetzt (Abb. D36). Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit.

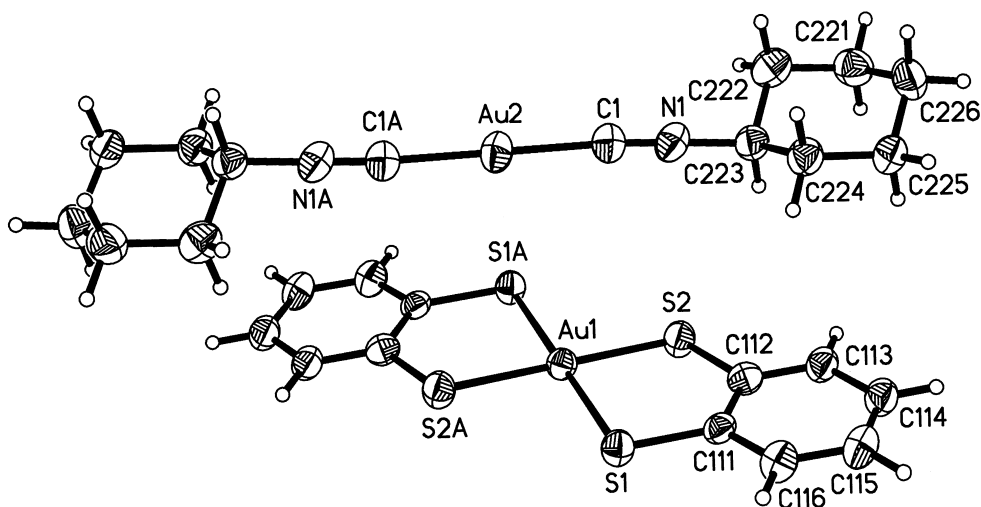


Abb. D36: Festkörperstruktur von **17**.

Im Kation ist das Gold(I)-Zentrum linear durch die Isonitril-Liganden koordiniert ($C1A-Au2-C1$ $180.0(4)^\circ$), die beiden Gold-Kohlenstoff-Bindungslängen betragen $1.968(6)$ Å. Die Geometrie des zentrosymmetrischen Anions weist eine quadratisch-planare Umgebung des Gold(III)-Zentrums mit zwei chelatisierenden 1,2-Benzoldithiolat-Liganden auf. Die Au-S-Abstände betragen $2.305(1)$ bzw. $2.308(1)$ Å. Diese Strukturdetails sind mit denen der oben beschriebenen Struktur von **16** vergleichbar, die supramolekulare Struktur zeigt aber intermolekulare Gold(I)-Schwefel-Kontakte (3.422 Å), die zur Kettenbildung führen. Die Au(I)- und Au(III)-Atome liegen dabei im Abstand von 3.881 Å auf einer Geraden. Abb. D37 zeigt die supramolekulare Struktur von **17**.

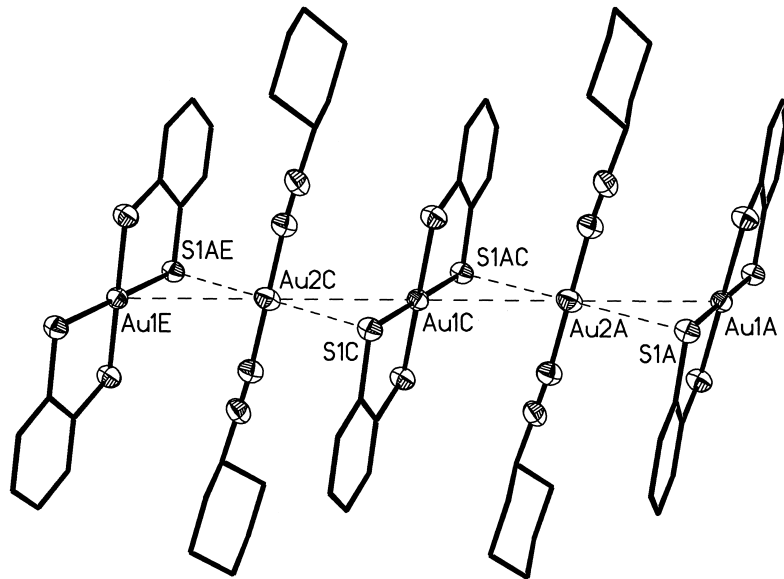


Abb. D37: Supramolekulare Struktur von **17**.

Bei geeigneter Projektion (Abb. D38) erkennt man die durch parallel laufende Ketten von Anionen und Kationen resultierenden Schichten aus gleichsinnig geladenen Ionen. Eine vergleichbare Packung ist in **16** mit den sterische anspruchsvollen ^tBuNC-Liganden nicht möglich.

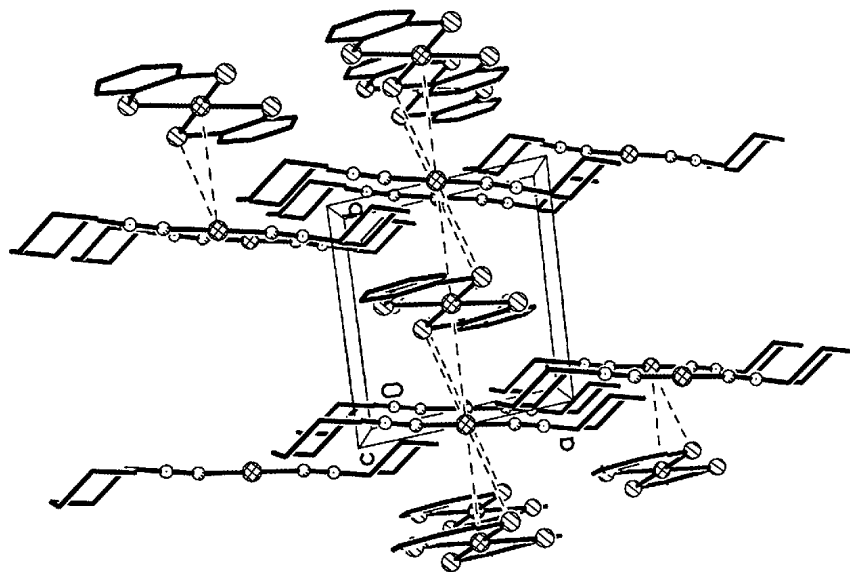


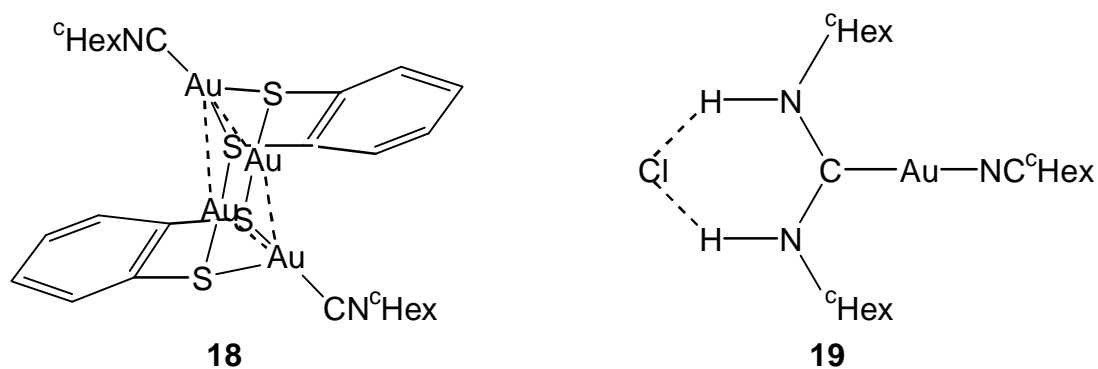
Abb. D38: Sicht entlang der Schichten aus Anionen und Kationen von **17**.

Tab. D13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **17**.

Au1-S1	2.308(1)	Au1-S1-C111	103.0(2)
Au1-S2	2.305(1)	Au1-S2-C112	102.9(2)
Au2-C1	1.968(6)	Au2-C1-N1	175.2(6)
N1-C1	1.146(8)	S1-Au1-S2	89.78(5)
N1-C223	1.443(7)	S1-Au1-S2A	90.22(5)
		S1A-Au1-S2A	89.78(5)
		C1-N1-C223	177.1(6)

3.3.5 Charakterisierung von Bis(^chexylisonitril)tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(^cHexNC)₂Au₄(1,2-S₂C₆H₄)₂], **18** und {(^cHexylisonitril)gold(I)-[bis(N-^chexylamino)carben]}-chlorid {(^cHexNC)Au[C(NH^cHex)₂]}Cl, **19**

Versuche, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **17** zu präparieren, führten zur Entdeckung zweier Verbindungen **18** und **19** (Abb. D39), die Nebenprodukte der Bildung von **17** sind. Es handelt sich dabei um zwei ganz verschiedene Gold(I)-Komplexe, die cokrystallisieren und gemeinsam einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

Abb. D39: Abbildung von **18** und **19**.

Bei Verbindung **18** (Abb. D39) handelt es sich um eine Isonitril-Variante des in Kapitel C 1.1.2 beschriebenen vierkernigen Komplexes mit Phosphan-Liganden (Abb. C8).

Verbindung **19** hingegen konnte als Carben-Komplex (Abb. D39) identifiziert werden, der durch formale Addition von ${}^{\circ}\text{HexNH}_2$ an $[({}^{\circ}\text{HexNC})_2\text{Au}]^+$ entsteht. Daraufhin wurde u. a. eine GC-MS-Analyse des Edukts ${}^{\circ}\text{HexNC}$ durchgeführt. Es konnte aber kein Amin detektiert werden, woraus zu schließen ist, daß dieses erst während der Reaktion durch partielle Hydrolyse entstanden sein muß.

Die Charakterisierung erfolgte abgesehen von der Kristallstrukturanalyse nachträglich auch anhand NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer und elementaranalytischer Daten.

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die Verbindungen **18** und **19** ein gemeinsames Multiplett für die ${}^{\circ}\text{Hexyl}$ protonen von $\delta = 1.38$ bis 1.91 ppm (C2-C6). Lediglich die Protonen der ipso-Kohlenstoffe sind unterscheidbar: Es findet sich ein Multiplett bei $\delta = 3.57$ ppm für die beiden Gruppen am Carben-Liganden sowie eines bei $\delta = 3.84$ ppm für die Isonitril-Liganden. Die Protonen des Dithiolat-Liganden von **18** zeigen sich als Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.33$ und 7.65 ppm. Ein breites Singulett bei $\delta = 9.12$ ppm repräsentiert die Aminprotonen des Carben-Liganden von **19**. Dementsprechend findet man im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Kohlenstoffatome der ${}^{\circ}\text{Hex}(\text{NC})$ -Gruppen bei $\delta = 23.09, 25.03, 31.94$ und 55.23 ppm für **18** und **19** und bei $\delta = 23.09, 24.57, 31.29$ und 51.63 ppm für die ${}^{\circ}\text{Hex}$ -Gruppen des Carben-Liganden von **19**. Das Kohlenstoffatom der Isonitrilfunktionen selbst konnte nicht beobachtet werden, jedoch fand sich bei $\delta = 195.49$ ppm ein Singulett für das Carbenkohlenstoffatom von **19**.

Das FAB-Massenspektrum zeigt ein Signal für das Kation von **19** bei $m/e = 513.9$. Desweiteren lassen sich Fragmente von **18** und **19** nachweisen, unter anderem $[({}^{\circ}\text{HexNCAu})^+]$ bei $m/e = 306.3$. Eine Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Cokristalle im Verhältnis **19:18** = 2:1.

3.3.6 Festkörperstruktur von **18** und **19**

18 und **19** kristallisieren bei -20°C aus einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem in Form farbloser, nadelförmiger Cokristalle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Clustereinheit **18**, zwei Carben-Komplexsalzen **19** und zwei

Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. Dabei aggregieren **18** und **19** zu unendlichen Ketten mit der Abfolge ..**18**, **19**, **19**, **18**, **19**, **19**.. (Abb. D40).

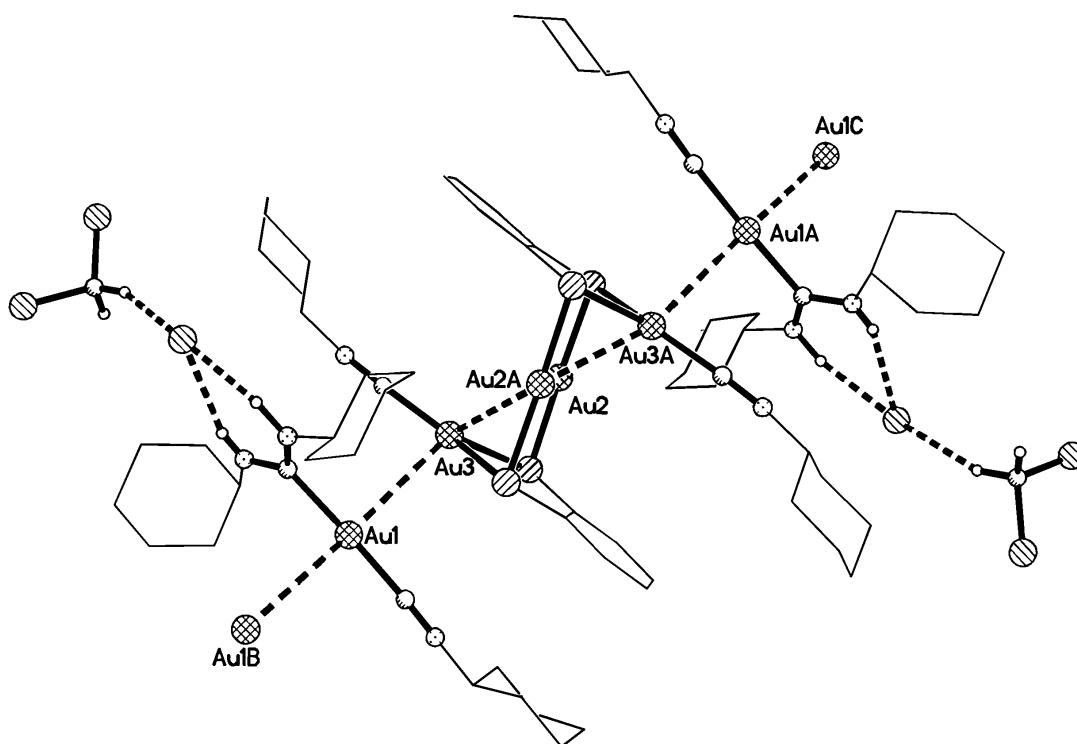


Abb. D40: Repetiereinheit von **18** und **19** im Cokristall.

Der tetranukleare Cluster **18** und zwei Moleküle des Carben-Komplexsalzes **19** ordnen sich um ein Inversionszentrum in der Mitte des Clusters an. Das Chlorid-Gegenion des kationischen Carbenkomplexes bildet Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zu den Protonen des Carben-Liganden als auch zu einem Molekül Dichlormethan aus.

Die Komplexe **18** und **19** (und **19** mit **19**) sind durch Gold-Gold-Wechselwirkungen entlang der Kettenachse miteinander verknüpft, wobei leichte Abweichungen von der Linearität auftreten, was anhand folgender intermolekularer Bindungslängen und -winkel deutlich wird: Au1-Au3 3.2925(6) Å, Au1-Au1' 3.466(1) Å, Au1'-Au1-Au3 162.2(1)°, Au1-Au3-Au2 163.46(2)°. Dabei ist bemerkenswert, daß der aurophile Kontakt Au1-Au1' zwei Kationen entgegen der Coulomb-Abstoßung miteinander verbindet.

Cluster **18** mit der Zusammensetzung $[(^{\text{C}}\text{HexNC})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ist in der Kernstruktur den Komplexen mit Alkylphosphan-Liganden sehr ähnlich. Die vier

Goldatome bilden auch hier ein planares Parallelogramm mit Kantenlängen von Au2-Au3 3.0466(6) und Au2-Au3' 3.0984(6) Å, das im Zentrum ein kristallographisches Inversionszentrum aufweist. Unter Berücksichtigung der kürzeren der beiden Diagonalen Au2-Au2' mit 3.1588(7) Å liegt eine tetranukleare Einheit vor, die aus zwei kantenverknüpften, fast gleichseitigen Dreiecken zusammengesetzt ist. Die drei endozyklischen Au-Au-Au-Winkel betragen nahezu 60°: Au2'-Au2-Au3' 58.26(1)°, Au2-Au3-Au2' 61.86(1)°, Au2-Au2'-Au3 59.88(1)°.

Die Au₄-Einheit wird darüberhinaus an den Kanten auf verschiedenen Seiten von den Schwefelatomen der Thiolate überbrückt. Mit den bereits beschriebenen kurzen Gold-Gold-Kontakten ergeben sich kleine Au-S-Au-Winkel von nur 77.89(8)° für S1 und 81.93(8)° für S2.

Während die Clusteratome Au2/Au2' eine nahezu lineare Koordination aufweisen (S1'-Au2-S2 175.0(1)°), sind Au3/Au3' jeweils dreifach koordiniert. Dabei liegen die Atome C3, Au3, S1 und S3 in einer Ebene. Die Summe der Valenzwinkel am Goldatom Au3 beträgt dementsprechend 359.7(1)°. Der kleine Winkel S1-Au3-S2 mit 85.49(9)°, der durch die Ligandenkoordination der Benzol-1,2-dithiolat-Einheit und die Optimierung der aurophilen Au2-Au2'-Kontakte zustandekommt, bedeutet eine ungewöhnlich große Abweichung von den idealen 120°. Wahrscheinlich ist dies der Grund für die unterschiedlichen Bindungslängen Au3-S1 (2.528(3) Å) und Au3-S2 (2.421(3) Å) und -winkel C3-S1/S2-Au3 (130.2(3)°/144.0(3)°). Der Isocyanid-Ligand scheint sich zur Begradigung der N3-C3-Au3-S2-Achse zum Schwefelatom S1 „hinüberzulehnen“.

Der Carben-Komplex **19** weist ein linear zweifach koordiniertes Goldatom Au1 auf. Eine Koordinationsstelle wird dabei durch einen Isonitril-Liganden belegt (N1-C2-Au1), die andere durch ein „Fischer-Carben“ abgesättigt (N11/N12-C1-Au1). Für das Carbenkohlenstoffatom C1 liegt eine Dreifachkoordination vor. Die Atome Au1, C1, N11 und N12 liegen in einer Ebene, die Summe der Valenzwinkel beträgt 359.9°.

Tab. D14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **18** und **19**.

Au1-Au3	3.2965(6)	Au1-Au3-Au2	163.46(2)
Au2-Au3	3.0466(6)	Au1-Au3-Au2A	119.60(2)
Au2-Au2A	3.1588(7)	Au2-Au3-Au2A	61.86(1)

Au2-Au3A	3.0984(6)	Au3-Au2-Au2A	59.88(1)
		Au2A-Au2-Au3A	58.26(1)
Au2-S1	2.312(3)	Au3A-Au2-Au3	118.14(1)
Au2-S2A	2.303(3)	Au2-S1-Au3	77.89(8)
Au3-S1	2.528(3)	Au3-S2-Au2A	81.93(8)
Au3-S2	2.421(3)	Au1-C1-N11	120.8(7)
		Au1-C1-N12	122.8(7)
Au1-C1	2.03(1)	Au1-C2-N1	176.0(9)
Au1-C2	1.98(1)	Au3-C3-N3	177.3(9)
Au3-C3	1.95(1)	S1-Au3-S2	85.49(9)
C1-N11	1.33(1)	S1-Au2-S2A	175.0(1)
C1-N12	1.30(1)	S1-Au3-C3	130.2(3)
C2-N1	1.15(1)	S2-Au3-C3	144.0(3)
C3-N3	1.15(1)	C1-Au1-C2	177.9(4)
		N12-C1-N11	116.3(9)

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Komplexe (ⁱPrNC)AuCl **12** und (^cHexNC)AuCl **13** konnten in die entsprechenden Nitratkomplexe überführt und strukturell charakterisiert werden. Während (^cHexNC)AuNO₃ **15** im Festkörper das bereits bekannte Zick-zack-Kettenmotiv aus antiparallelen Dimeren bildet (siehe Kap. C 2.1), liegt für (ⁱPrNC)AuNO₃ **14**, das sich von (^cHexNC)AuNO₃ **15** nur in der Ligand-Peripherie unterscheidet, ein kompliziertes neues Strukturmotiv vor. Aufgrund aurophiler Wechselwirkung ergeben sich Ketten aus eckenverknüpften Au₆- und Au₈-Einheiten. In den Einheiten selbst liegen zwei parallele Stränge aus jeweils drei bzw. vier antiparallelen Molekülen vor, die sowohl innerhalb des Strangs als auch mit dem parallel verlaufenden Strang über Gold-Gold-Kontakte verknüpft sind.

Die anschließende Reaktion der neu synthetisierten bzw. der bereits literaturbekannten (Isonitril)gold(I)-chloride mit aromatischen Dithiolen ergab für alle Dithiole mit nicht benachbarten Funktionalitäten unlösliche und nicht näher charakterisierbare Feststoffe.

Die Reaktionen von $({}^t\text{BuNC})\text{AuCl}$ und $({}^c\text{HexNC})\text{AuCl}$ **13** mit Benzol-1,2-dithiol führten zu gemischten Au(I)/Au(III)-Spezies. Dieses Phänomen ist in der Vergangenheit schon für entsprechende Phosphankomplexe beschrieben worden, das Reaktionsgeschehen ist aber unklar. In den resultierenden Salzen $\{[(\text{RNC})_2\text{Au}][\text{Au}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$ ist das Au(I)-Atom nahezu linear von zwei Isonitril-Liganden koordiniert, während im Anion eine quadratisch planare Koordination des Au(III)-Atoms vorliegt. Für $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ **16** liegen im Festkörper isolierte Einheiten vor, während für $\text{R} = {}^c\text{Hex}$ **17** Schichten aus Anionen und Kationen resultieren, die über Gold-Schwefel-Kontakte miteinander verbunden sind.

Für $\text{R} = {}^c\text{Hex}$ konnten zwei Nebenprodukte der Zusammensetzung $[({}^c\text{HexNC})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ **18** und $\{({}^c\text{HexNC})\text{Au}[\text{C}(\text{NH}{}^c\text{Hex})_2]\}\text{Cl}$ **19** als Cokristall isoliert werden. Im Festkörper liegt zum einen der Cluster **18** mit Au_4 -Parallelogramm-Motiv vor, der bisher nur mit Phosphan-Liganden verwirklicht worden war (Kap. C 1.1.2 und Kap. D 1.1.1). Zum anderen liegt ein kationischer Carbenkomplex **19** vor, dessen Chlorid-Gegenion über Wasserstoffbrücken an die Aminfunktionen des Carben-Liganden koordiniert ist. Im Festkörper ergeben sich Ketten der Abfolge **..18, 19, 19, 18, 19, 19..**, in denen die Kationen von **19** trotz Coulomb-Abstoßung über Gold-Gold-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind.

Keines der verwendeten Dithiole reagierte somit auf die erwartete Weise zu dinuklearen $\text{Di}[(\text{isonitril})\text{gold(I)}]\text{-dithiolaten}$. Es bleibt zu vermuten, daß in Analogie zu den bereits in Kapitel C 2.2 beschriebenen Umsetzungen von einfachen Thiolen mit (Isonitril)gold(I)-chloriden hier ebenfalls unter Verlust der Isonitril-Liganden quervernetzte polymere Gold(I)-thiolate entstanden sind. Damit erscheint eine Verwendung dieser Bausteine (Diisonitril und Dithiol) für den Aufbau linearer Gold(I)-Koordinationspolymere nicht geeignet. Auf weitere Versuche mit diesem Ziel wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

E Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden, falls nicht anders angegeben, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente getrockneter (Molekularsieb 4 Å) und nachgereinigter (BTS-Katalysator, Fa. BASF) Stickstoff. Die Glasapparaturen wurden vor Verwendung in heißem Zustand mehrmals evakuiert und mit Inertgas gespült. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren (Kalium, Natrium/Kalium-Legierung, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid etc.) getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

2. Methoden zur Stoffcharakterisierung

2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden nach der Verbrennungsmethode, die für Phosphor colorimetrisch und die für Gold mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

2.2 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einer Umlaufapparatur nach Tottoli (Fa. Büchi, Modell 510) in Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2.3 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ Finnigan MAT 90 aufgenommen. Die Ionisation der Probensubstanz erfolgte durch „Fast Atom Bombardement“ (FAB, Lösungsmittel Nitrobenzylalkohol) oder Felddesorption (FD, Lösungsmittel Dichlormethan).

2.4 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln (Fa. Merck) aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind nach der üblichen δ -Konvention in ppm, Kopplungskonstanten J ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hertz angegeben. Soweit nicht anders vermerkt, betrug die Meßtemperatur +23°C. Als interner Standard für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden die auf Tetramethylsilan bezogenen Restsignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet, für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diente 85%ige Phosphorsäure als externer Standard. Für Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, sept = Septett, dsep = Dublett von Septetts, m = Multipllett, br = breit.

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

^1H -NMR:	JEOL-JNM-GX 270 (270.2 MHz)
	JEOL-JNM-GX 400 (399.8 MHz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-JNM-GX 270 (67.9 MHz)
	JEOL-JNM-GX 400 (100.5 MHz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-JNM-GX 270 (109.4 MHz)
	JEOL-JNM-GX 400 (161.8 MHz)

2.5. Infrarotspektren

IR-Spektren wurden an Filmen (Nujol-Verreibung oder Reinsubstanz) zwischen KBr-Fenstern an einem Gerät der Fa. Midac, FT/IR Modell Prospect, gemessen. Der Untergrund wurde unmittelbar vor der Messung an den probenfreien KBr-Fenstern ermittelt und rechnerisch subtrahiert. Die Lage der Schwingungsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

2.6 Festkörper-Lumineszenzspektren

Die Aufnahme der Festkörper-Lumineszenzspektren erfolgte an einem Ls50B Fluoreszenzspektrometer der Fa. Perkin Elmer.

2.7 Röntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte auf einem DIP 2020 HU - Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius), gesteuert durch eine Silicon Graphics O2 Workstation (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 71.096$ pm, Graphit-Monochromator). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach Überprüfung unter dem Mikroskop in einen Tropfen inerten, ölartigen Perfluoroethers überführt, der anschließend an einer Quarzkapillare am Goniometerkopf angebracht wurde.^[157]

Die Zellsymmetrie und die Raumgruppe wurden auf dem Diffraktometer ermittelt.

Die Strukturen wurden mit einer Kombination aus direkten Methoden und Differenz-Fourier-Analysen gelöst (SHELXTL, SHELXS-97)^[158] und verfeinert (SHELXL-97),^[159] Wasserstoffatome isotrop oder in idealisierter Geometrie berechnet (SHELXTL, SHELXL-93^[160]). Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden (SHELXTL) gibt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von 50% an. Alle anderen Bilder zeigen willkürliche Radien.

3. Ausgangsverbindungen

Tetrachlorogoldsäure stand als Geschenk der Fa. Degussa AG, Hanau zur Verfügung. Folgende Verbindungen wurden nach den zitierten Literaturverfahren synthetisiert:

MeNC	[161]	ⁱ PrNC	[162]
^c HexNC	[162]	PhNC	[163]
(C ₆ H ₅) ₂ CHNC	[164]	4-(NO ₂)C ₆ H ₄ NC	[164]
(EtS) ₂ (1,4-C ₆ H ₄)	[165]	(Ph ₂ P) ₂ (1,4-C ₆ H ₄)	[166]
(Ph ₂ P) ₂ [4,4'-(C ₆ H ₄) ₂]	[166]	(tht)AuCl	[167]
(MeNC)AuCl	[110]	(^t BuNC)AuCl	[110]
(PhNC)AuCl	[110]	(Me ₃ P)AuCl	[168]
(ⁱ Pr ₃ P)AuCl	[169]	(^c Hex ₃ P)AuCl	[170]
(PhMe ₂ P)AuCl	[156]	(Ph ₃ P)AuCl	[171]
(p-Tol ₃ P)AuCl	[170]	(ClAuPh ₂ P) ₂ (1,4-C ₆ H ₄)	[172]
(ClAuPh ₂ P) ₂ [4,4'-(C ₆ H ₄) ₂]	[172]	{[(Me ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]
{[(ⁱ Pr ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]	{[(Ph ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]
{[(o-Tol ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]	{[(m-Tol ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]
{[(p-Tol ₃ P)Au] ₃ O}BF ₄	[173]		

Benzol-1,4-dithiol und Biphenyl-4,4'-dithiol wurden nach modifizierten Literaturmethoden wie unter E 4.1/2 beschrieben dargestellt.^[174]

Alle anderen Verbindungen waren im Handel erhältlich.

4. Durchführung der Umsetzungen

4.1 Benzol-1,4-dithiol

Eine Lösung von 1,4-Bis(ethylthio)benzol (0.85 g, 4.29 mmol) in HMPA (7.5 ml) wird nach Zugabe von Natrium (0.51 g, 22.0 mmol) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Abtrennung des verbliebenen Natriums wird die Reaktionsmischung in 50 ml

Eiswasser gegossen, das 5 ml konzentrierte Salzsäure enthält. Nach zweimaliger Extraktion mit Diethylether (je 25 ml) werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers im Vakuum verbleibt das Produkt als hellgelber Feststoff (372 mg, 61%). Die analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit denen der Literatur.^[174a]

4.2 Biphenyl-4,4'-dithiol

Biphenyl-4,4'-disulfonsäuredichlorid (5.96 g, 16.97 mmol) wird in einer 70°C heißen Toluol-Wasser-Mischung (70 bzw. 48 ml) gelöst. Nach Zugabe von Zinnspänen (16.10 g, 0.136 mol) werden unter intensivem Rühren innerhalb einer halben Stunde 27 ml konzentrierte Salzsäure (0.27 mol) unter Erwärmen auf 85°C zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei 85°C gerührt, danach zur besseren Phasentrennung weiteres Toluol zugeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Toluol-Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das Produkt in Form eines hellgelben Feststoffs zurück (2.88 g, 78%). Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[174d]

4.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung drei- und vierkerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Aryldithiolate

Zu einer Lösung des entsprechenden Tris[(triorganylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborats in 5 ml Methylenchlorid wird nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumtetrafluoroborat langsam eine Lösung des Dithiols in 2 ml Methylenchlorid zugegeben. Nach ca. 1 h wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Die Kristallisation erfolgt durch langsame Diffusion von Pentan in das Filtrat bei -20°C. Man erhält farblose bis hellgelbe amorphe oder kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 25 bis

92%. Die erhaltenen Verbindungen sind in Dichlormethan löslich, hingegen unlöslich in Pentan und Diethylether.

Tab. E1 zeigt die den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen entnommenen Werte der chemischen Verschiebung. Für die nichtmarkierten Kombinationen wurden jeweils 0.07 mmol Oxoniumsalz und entsprechend 0.07/ 0.093 mmol Dithiol eingesetzt.

Tab. E1: ^{31}P -NMR-Daten der aus der Reaktion von Dithiolen und Oxoniumsalzen erhaltenen Reaktionsmischungen.

Dithiol	R im Oxoniumsalz $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$					
	Me	ⁱ Pr	Ph	o-Tol	m-Tol	p-Tol
	-17.9	57.2	24.2	-0.7	21.4	22.4
a	-8.3/---	69.0 /---	35.4 /---	12.1/---	33.9/---	30.2/---
b		68.5 /---	35.6/---		34.6/---	29.8/---
c	-0.84/---	69.0/---	40.5 /33.8	19.1/---	39.4/---	39.1/---
d		63.9/---	28.45	19.4/---	36.6/---	35.9
e	-2.8/---	68.7/---	40.6/38.2	22.8/---	39.8/---	43.2 /37.0
f			35.5/---		36.7/---	33.9/---
h			34.3/---		37.1/---	32.3/---

Für die Umsetzungen mit Trithiocyanursäure wurden jeweils 0.07 mmol Oxoniumsalz (R = Ph, p-Tol) und den Stöchiometrien 1:1.5 und 3:4 entsprechend 0.105 bzw. 0.093 mmol Trithiol eingesetzt.

R = Ph

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , RT): 33.5, s; 35.9, br s; 45.3, s

R = p-Tol

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , RT): 32.3, s; 34.5, br s; 44.3, s

4.3.1 Tris{[tri(ⁱpropyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat
 {[(ⁱPr₃P)Au]₃(1,2-S₂C₆H₄)}BF₄, **1a**

Aus {[(ⁱPr₃P)Au]₃O}BF₄ (150 mg, 0.13 mmol) und 1,2-S₂C₆H₆ (18 mg, 0.13 mmol);
 Ausbeute 140 mg (83%) eines farblosen amorphen Feststoffs; Schmelzpunkt 190°C.

C ₃₃ H ₆₇ Au ₃ BF ₄ P ₃ S ₂ (1298.65 g/mol):	ber.:	C 30.52	H 5.20	Au 45.50
	gef.:	C 31.07	H 5.36	Au 43.55

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u> ₃	1.26, dd, 54H ³ J _{HH} = 7.0 Hz ³ J _{HP} = 16.1 Hz
	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u>	2.28, m, 9H ² J _{HP} = 7.3 Hz
	C ₆ <u>H</u> ₄ S ₂ (H4, H5)	7.01, dd, 2H ³ J _{HH} = 5.9 Hz ⁴ J _{HH} = 3.3 Hz
	C ₆ <u>H</u> ₄ S ₂ (H3, H6)	7.86, dd, 2H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ⁱ Pr ₃ , <u>C</u> H ₃	20.65, d, ² J _{CP} = 6.9 Hz
	P ⁱ Pr ₃ , <u>C</u> H	24.89, d, ¹ J _{CP} = 29.2 Hz
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C4, C5)	125.84, s
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C3, C6)	135.11, s
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C1, C2)	138.90, s

³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ⁱ Pr ₃	69.02, s
--	--------------------------------	----------

MS (FAB) [m/e]:	517.5 (100%, [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au] ⁺)
	357.4 (22.68%, [(ⁱ Pr ₃ P)Au] ⁺)

4.3.2 Bis[tri(ⁱpropyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat)
 $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, **1b**

Aus $\{[(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ (150 mg, 0.13 mmol) und 1,2-S₂C₆H₆ (18 mg, 0.13 mmol);
 Ausbeute 112 mg (63%) farblose Kristalle; Schmelzpunkt 185°C.

Die Synthese erfolgt nach 4.3, aber nach der Filtration wird die verbleibende Lösung auf ca. 1 ml aufkonzentriert. **1b** kristallisiert daraufhin bei Raumtemperatur innerhalb 2 h aus und ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

C ₃₀ H ₅₀ Au ₄ P ₂ S ₄ (1388.75 g/mol):	ber.:	C 25.95	H 3.63	Au 56.73
	gef.:	C 26.23	H 3.77	Au 55.60

MS (FD) [m/e]:	1227.1 (0.70%, [M-(ⁱ Pr ₃ P)-1] ⁺)
	517.2 (5.13%, [(ⁱ Pr ₃ P) ₂ Au] ⁺)

Kristallstrukturdaten:

Formel	C ₃₀ H ₅₀ Au ₄ P ₂ S ₄
Molekülmasse	1388.75
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (No.)	Pbca
a, b, c [Å]	13.5964(1), 15.3692(2), 17.7202(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	3702.92(7)
Z	4
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	98026
unabhängige Reflexe	4098
Parameter	181
R, R _w	0.0308, 0.0816
ρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	3.355/-1.159

4.3.3 Tris{[tri(ⁱpropyl)phosphan]gold(I)}-(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat {[(ⁱPr₃P)Au]₃(1,2-S₂C₆H₃Me)}BF₄, **2a**

Aus {[(ⁱPr₃P)Au]₃O}BF₄ (100 mg, 0.085 mmol) und 1,2-S₂C₆H₅Me (13 mg, 0.085 mmol); Ausbeute 88 mg (79%) eines farblosen amorphen Feststoffs; Schmelzpunkt 185°C.

C ₃₄ H ₆₉ Au ₃ BF ₄ P ₃ S ₂ (1312.68 g/mol):	ber.:	C 31.11	H 5.30	Au 45.02
	gef.:	C 32.30	H 5.73	Au 42.01

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u> ₃	1.25, dd, 54H ³ J _{HH} = 7.2 Hz ³ J _{HP} = 16.1 Hz
	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u>	2.27, m, 9H ² J _{HP} = 6.9 Hz
	C ₆ H ₃ <u>CH</u> ₃ S ₂	2.25, s, 3H
	C ₆ <u>H</u> ₃ (H5)	7.69, d, 1H ³ J _{HH} = 7.9 Hz
	C ₆ <u>H</u> ₃ (H2)	7.70, d, 1H ⁴ J _{HH} ≈ 1 Hz
	C ₆ <u>H</u> ₃ (H6)	6.82, dd, 1H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u> ₃	20.47, d, ² J _{CP} = 1.6 Hz
	P ⁱ Pr ₃ , <u>CH</u>	24.40, d, ¹ J _{CP} = 28.5 Hz
	C ₆ H ₃ <u>CH</u> ₃ S ₂	20.58, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C6)	126.76, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C5)	134.56, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C4)	134.82, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C2)	135.31, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C3)	135.76, s
	<u>C</u> ₆ H ₃ (C1)	138.70, s

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\underline{\text{P}}^i\text{Pr}_3$ 68.45, s

MS (FD) [m/e]:
 1226.1 (30.25%, $[\text{M}+1]^+$)
 831.8 (2.18%, $[\text{M}-(2\text{ Au})+1]^+$)
 517.2 (100%, $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)

4.3.4 Bis[tri(ⁱpropyl)phosphan]tetragold(I)-bis(benzol-4-methyl-1,2-dithiolat)
 $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})_2]$, **2b**

Aus $\{[(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ (100 mg, 0.085 mmol) und 1,2- $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (13 mg, 0.085 mmol); Ausbeute 81 mg (67%) farblose Kristalle; Schmelzpunkt 213°C.

Die Synthese erfolgt nach 4.3, aber nach der Filtration wird die verbleibende Lösung auf ca. 1 ml aufkonzentriert. **2b** kristallisiert daraufhin bei Raumtemperatur innerhalb 2 h aus und ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Au}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (1416.80 g/mol):
 ber.: C 27.13 H 3.84 Au 55.61
 gef.: C 25.56 H 3.73 Au 54.60

MS (FD) [m/e]:
 1220.0 (1.03%, $[\text{M}-\text{Au}+1]^+$)
 900.0 (23.94%, $[\text{M}-(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Au}+1]^+$)
 517.2 (36.38%, $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)

Kristallstrukturdaten:

Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Au}_4\text{P}_2\text{S}_4$
 Molekülmasse 1416.80
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe (No.) $\text{P}2_1/\text{n}$
 a, b, c [Å] 11.3630(4), 14.6980(6), 12.4590(4)
 α , β , γ [°] 90, 110.982(2), 90

V [\AA^3]	1942.85(12)
Z	2
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	87126
unabhängige Reflexe	4288
Parameter	190
R, R _w	0.0596, 0.1176
ρ_{fin} (max / min) [e \AA^{-3}]	2.956/-2.846

4.3.5 Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,2-dithiolat)-tetrafluoroborat $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{BF}_4$, **3**

Aus $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ (281 mg, 0.19 mmol) und 1,2- $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_6$ (27 mg, 0.19 mmol); Ausbeute 270 mg (89%) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs; Schmelzpunkt 169°C.

$\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{Au}_3\text{BF}_4\text{P}_3\text{S}_2$ (1604.80 g/mol):	ber.:	C 44.91	H 3.08	Au 36.82
	gef.:	C 44.73	H 2.76	Au 37.04

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT):	$\text{P}\underline{\text{P}}\text{h}_3$, $\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{S}_2$ (H4, H5)	7.00-7.80, m, 47H
	$\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{S}_2$ (H3, H6)	8.04, s, 2H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\text{P}\underline{\text{P}}\text{h}_3$ (C1)	129.58, s
	$\text{P}\underline{\text{P}}\text{h}_3$ (C3, C5)	129.66, d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 10.9$ Hz
	$\text{P}\underline{\text{P}}\text{h}_3$ (C4)	132.30, s
	$\text{P}\underline{\text{P}}\text{h}_3$ (C2, C6)	134.29, d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.2$ Hz
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C4, C5)	126.97, s
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C3, C6)	135.73, s

	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C1, C2)	138.42, s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$	35.41, s
MS (FAB) [m/e]:	721.6 (54.90%, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)	
	459.7 (100%, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]^+$)	

4.3.6 Benzol-1-{bis[(triphenylphosphan)gold(I)]sulfonio}-3-{[(triphenylphosphan)-gold(I)]thiolat}-tetrafluoroborat $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3(1,3\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{BF}_4$, **4**

Aus $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ (281 mg, 0.19 mmol) und $1,3\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_6$ (27 mg, 0.19 mmol); Ausbeute 280 mg (92%) hellgelbe Kristalle; Schmelzpunkt 151°C .

$\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{Au}_3\text{BF}_4\text{P}_3\text{S}_2$ (1604.80 g/mol):	ber.:	C 44.91	H 3.08	Au 36.82
	gef.:	C 44.80	H 3.48	Au 37.40
^1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$	7.27-7.84, m, 45H		
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (H5)	6.85, t, 1H		
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$ Hz		
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (H4, H6)	7.23, dd, 1H		
		$^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.7$ Hz		
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (H2)	7.88, t, 1H		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ (C1)	129.10, d,		
		$^1\text{J}_{\text{CP}} = 7.3$ Hz		
	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ (C3, C5)	129.95, d,		
		$^3\text{J}_{\text{CP}} = 11.9$ Hz		
	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ (C4)	132.66, s		
	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ (C2, C6)	134.46, d,		
		$^2\text{J}_{\text{CP}} = 14.5$ Hz		
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C4, C6)	128.21, s		

	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C5)	128.44, s
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C1, C3)	136.41, s
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C2)	139.79, s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$	40.5, br s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -55°C):	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$	36.5, br s, 42.6, br s, 2:1

MS (FD) [m/e]:	1059.0 (1.28%, $[\text{M}-(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}+1]^+$)
	861.4 (1.81%, $[\text{M}-(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Au}]^+$)
	721.3 (42.16%, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)

Kristallstrukturdaten: **4** $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Formel	$\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{Au}_3\text{BCl}_6\text{F}_4\text{P}_3\text{S}_2$
Molekülmasse	1859.51
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	$P2_1/c$
a, b, c [\AA]	12.8733(1), 28.1979(3), 17.6585(1)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 93.521(1), 90
V [\AA^3]	6397.94(9)
Z	4
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	91405
unabhängige Reflexe	13154
Parameter	739
R, R_w	0.0337, 0.823
ρ_{fin} (max / min) [e \AA^{-3}]	2.177/-1.661

4.3.7 Benzol-1,4-bis{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonium}-bis(tetrafluoroborat)
 {[(p-Tol₃P)Au]₂}(1,4-S₂C₆H₄)}(BF₄)₂, **5**

Aus {[(p-Tol₃P)Au]₃O}BF₄ (138 mg, 0.086 mmol) und 1,4-S₂C₆H₆ (12 mg, 0.086 mmol); Ausbeute 50 mg (25%) farblose Kristalle; Schmelzpunkt 142°C.

C ₉₀ H ₈₈ Au ₄ B ₂ F ₈ P ₄ S ₂ (2319.20 g/mol):	ber.:	C 46.61	H 3.82	Au 33.97
	gef.:	C 47.55	H 4.01	Au 32.05

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P(p-Tol) ₃ , <u>CH</u> ₃	2.37, s, 36H
	P(p-Tol) ₃ , C <u>6</u> H ₄ S ₂	7.19-7.36, m, 52H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P(p-Tol) ₃ , <u>C</u> H ₃	21.62, s
	P(p-Tol) ₃ (C1)	126.03, d, ¹ J _{CP} = 60.7 Hz
	P(p-Tol) ₃ (C3, C5)	130.58, d, ³ J _{CP} = 12.3 Hz
	P(p-Tol) ₃ (C2, C6)	134,37, d, ² J _{CP} = 13.8 Hz
	P(p-Tol) ₃ (C4)	143.37, s
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C2, C3, C5, C6)	132.97, s
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C1, C4)	134.97, s

³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	<u>P</u> (p-Tol) ₃	35.9, s
--	-------------------------------	---------

MS (FAB) [m/e]:	805.6 (10.85%, [(p-Tol ₃ P) ₂ Au] ⁺)
	501.8 (100%, [(p-Tol ₃ P)Au] ⁺)
	304.5 (5.88%, [p-Tol ₃ P] ⁺)

Kristallstrukturdaten: **5** CH₂Cl₂

Formel	C ₉₁ H ₉₀ Au ₄ B ₂ Cl ₂ F ₈ P ₄ S ₂
Molekülmasse	2404.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	C2/c
a, b, c [Å]	43.3854(3), 23.5896(1), 18.3088(1)
α, β, γ [°]	90, 108.309(1), 90
V [Å ³]	17789.4(2)
Z	8
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	228263
unabhängige Reflexe	19624
Parameter	1018
R, R _w	0.0360, 0.0935
ρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	1.620/-1.705

4.3.8 Biphenyl-4-{bis[(tri(p-tolyl)phosphan)gold(I)]sulfonio}-4'-{[tri(p-tolyl)-phosphan]gold(I)-thiolat}-tetrafluoroborat
 {[[(p-Tol₃P)Au]₃[4,4'-S₂(C₆H₄)₂]}BF₄, **6**

Aus {[[(p-Tol₃P)Au]₃O}BF₄ (100 mg, 0.062 mmol) und 4,4'-(HS)₂(C₆H₄)₂ (14 mg, 0.062 mmol); Ausbeute 57 mg (51%) hellgelbe Kristalle; Schmelzpunkt 154°C.

C ₇₅ H ₇₁ Au ₃ BF ₄ P ₃ S ₂ (1807.06 g/mol):	ber.:	C 49.85	H 3.96	Au 32.70
	gef.:	C 51.06	H 4.13	Au 30.09

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P(p-Tol) ₃ , CH ₃	2.39, s, 27H
	P(p-Tol) ₃ , (C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (H3, H3', H5, H5')	7.10-7.80, m, 40H
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (H2, H2', H6, H6')	7.61, d, 4H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	P(p-Tol) ₃ , <u>CH</u> ₃	21.25, s
	P(p-Tol) ₃ (C1)	125.85, d, $^1J_{\text{CP}} = 58.6$ Hz
	P(p-Tol) ₃ (C3, C5)	130.52, d, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz
	P(p-Tol) ₃ (C2, C6)	134,29, d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz
	P(p-Tol) ₃ (C4)	143.46, s
	(<u>C</u> ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C3, C3', C5, C5')	126.69, s
	(<u>C</u> ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C2, C2', C6, C6')	133.07, s
	(<u>C</u> ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C1, C1')	137.10, s
	(<u>C</u> ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C4, C4')	138.61, s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 35°C):	P(p-Tol) ₃	43.2, br s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -55°C):	P(p-Tol) ₃	33.2, s, 42.3, s, 1:2

MS (FAB) [m/e]:	1219.6 (12.03%, [M-(p-Tol ₃ P)Au] ⁺)
	805.8 (89.82%, [(p-Tol ₃ P) ₂ Au] ⁺)
	501.3 (100%, [(p-Tol ₃ P)Au] ⁺)
	304.1 (6.64%, [p-Tol ₃ P] ⁺)

Kristallstrukturdaten:

Formel	C ₇₅ H ₇₁ Au ₃ BF ₄ P ₃ S ₂
Molekülmasse	1807.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n
a, b, c [Å]	21.8506(2), 14.2848(1), 23.2992(2)
α, β, γ [°]	90, 97.115(1), 90
V [Å ³]	7216.4(1)
Z	4
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	204962

unabhängige Reflexe	15702
Parameter	793
R, R _w	0.0354, 0.0812
ρ_{fin} (max / min) [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.898/-1.322

4.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Gold(I)-Koordinationspolymere aus Dithiol- und Diphosphan-Bausteinen

Natriummethanolat wird in 2 ml Methanol gelöst und anschließend mit einer Lösung des entsprechenden Dithiols in 5 ml Tetrahydrofuran vereinigt. Nachdem man das entsprechende Arylbis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 15-Krone-5 zugegeben hat, werden die resultierenden Lösungen miteinander vereinigt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und fünfmal mit jeweils 10 ml THF nachgewaschen. Man erhält quantitativ je nach Zusammensetzung farblose bis leuchtend gelbe Feststoffe, die unbegrenzt licht- und luftstabil und in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind.

4.4.1 Polymer A aus Benzol-1,3-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 1,3-S₂C₆H₆ (16 mg, 0.11 mmol), NaOMe (12 mg, 0.22 mmol), {(ClAu)₂[1,4-(Ph₂P)₂C₆H₄]} (100 mg, 0.11 mmol) und 15-Krone-5 (48 mg = 44 μ l, 0.22 mmol); Ausbeute 108 mg (100%) eines farblosen Feststoffs; Zersetzungsbeginn 265°C.

C₃₆H₂₈Au₂P₂S₂ (980.62 g/mol):

ber.:	C 44.09	H 2.88	Au 40.17	P 6.32	S 6.54
gef.:	C 42.29	H 2.79	Au 40.23	P 6.12	S 4.32

4.4.2 Polymer **B** aus Benzol-1,3-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 1,3-S₂C₆H₆ (14 mg, 0.10 mmol), NaOMe (11 mg, 0.20 mmol), {(ClAu)₂[4,4'-(Ph₂P)₂(C₆H₄)₂] } (100 mg, 0.10 mmol) und 15-Krone-5 (44 mg = 40 µl, 0.20 mmol); Ausbeute 106 mg (100%) eines farblosen Feststoffs; Zersetzungsbeginn 255°C.

C₄₂H₃₂Au₂P₂S₂ (1056.718 g/mol):

ber.:	C 47.74	H 3.05	Au 37.28	P 5.86	S 6.07
gef.:	C 47.54	H 3.43	Au 34.60	P 5.51	S 4.20

4.4.3 Polymer **C** aus Benzol-1,4-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 1,4-S₂C₆H₆ (16 mg, 0.11 mmol), NaOMe (12 mg, 0.22 mmol), {(ClAu)₂[1,4-(Ph₂P)₂C₆H₄] } (100 mg, 0.11 mmol) und 15-Krone-5 (48 mg = 44 µl, 0.22 mmol); Ausbeute 108 mg (100%) eines leuchtend gelben Feststoffs; Zersetzungsbeginn 260°C.

C₃₆H₂₈Au₂P₂S₂ (980.62 g/mol):

ber.:	C 44.09	H 2.88	Au 40.17	P 6.32	S 6.54
gef.:	C 39.01	H 2.70	Au 43.40	P 5.45	S 4.10

4.4.4 Polymer **D** aus Benzol-1,4-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 1,4-S₂C₆H₆ (14 mg, 0.10 mmol), NaOMe (11 mg, 0.20 mmol), {(ClAu)₂[4,4'-(Ph₂P)₂(C₆H₄)₂] } (100 mg, 0.10 mmol) und 15-Krone-5 (44 mg = 40 µl, 0.20 mmol); Ausbeute 106 mg (100%) eines leuchtend gelben Feststoffs; Zersetzungsbeginn 260°C.

$C_{42}H_{32}Au_2P_2S_2$ (1056.72 g/mol):

ber.:	C 47.74	H 3.05	Au 37.28	P 5.86	S 6.07
gef.:	C 43.31	H 2.91	Au 40.90	P 5.00	S 4.84

4.4.5 Polymer **E** aus Biphenyl-4,4'-dithiol und Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 4,4'-(HS)₂(C₆H₄)₂ (24 mg, 0.11 mmol), NaOMe (12 mg, 0.22 mmol), {(ClAu)₂[1,4-(Ph₂P)₂C₆H₄]} (100 mg, 0.11 mmol) und 15-Krone-5 (48 mg = 44 µl, 0.22 mmol); Ausbeute 106 mg (100%) eines hellgelben Feststoffs; Zersetzungsbeginn 270°C.

$C_{42}H_{32}Au_2P_2S_2$ (1056.72 g/mol):

ber.:	C 47.74	H 3.05	Au 37.28	P 5.86	S 6.07
gef.:	C 43.14	H 2.85	Au 36.70	P 5.10	S 5.65

4.4.6 Polymer **F** aus Biphenyl-4,4'-dithiol und Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-chlorid]

Aus 4,4'-(HS)₂(C₆H₄)₂ (22 mg, 0.10 mmol), NaOMe (11 mg, 0.20 mmol), {(ClAu)₂[4,4'-(Ph₂P)₂(C₆H₄)₂]} (100 mg, 0.10 mmol) und 15-Krone-5 (44 mg = 40 µl, 0.20 mmol); Ausbeute 113 mg (100%) eines leuchtend gelben Feststoffs; Zersetzungsbeginn 280°C.

$C_{48}H_{36}Au_2P_2S_2$ (1132.82 g/mol):

ber.:	C 50.89	H 3.20	Au 34.78	P 5.47	S 5.66
gef.:	C 49.72	H 3.57	Au 34.30	P 5.23	S 5.56

4.5 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung zweikerniger (Triorganylphosphan)gold(I)-Komplexe von Aryldithiolen

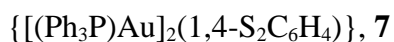
Die entsprechende Menge Natriummethanolat wird in 2 ml Methanol gelöst und anschließend zu dem in 2 ml Methylenchlorid gelösten aromatischen Dithiol gegeben. Die resultierende Lösung wird daraufhin mit dem in 2 ml Methylenchlorid gelösten (Triorganylphosphan)gold(I)-chlorid vereinigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit 4 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Kristallisation erfolgt durch Diffusion von Pentan in den Extrakt bei -20°C . Nach einigen Tagen erhält man farblose bis hellgelbe amorphe oder kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 87 bis 94%, die bei Raumtemperatur begrenzt licht- und luftstabil sind. Sie sind in Chloroform und Methylenchlorid löslich, dagegen unlöslich in Pentan und Diethylether.

Tab. E2 zeigt die ^{31}P -NMR-Daten von Spektren der aus verschiedenen Kombinationen von (Phosphan)gold(I)-chloriden und Dithiolen im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 erhaltenen Reaktionsmischungen. Für die nichtmarkierten Kombinationen wurden jeweils 0.2 mmol (Phosphan)gold(I)-chlorid und entsprechend 0.1 mmol Dithiol eingesetzt.

Tab. E2: ^{31}P -NMR-Daten der aus der Reaktion von Dithiolen und (Phosphan)gold(I)-chloriden erhaltenen Reaktionsmischungen.

Dithiol	R im (Phosphan)gold(I)chlorid (R_3P)AuCl					
	Me	^iPr	^cHex	Me_2Ph	Ph	p-Tol
	-9.7	65.7	52.6	4.0	33.6	31.6
1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$	-7.3	66.4	55.7	8.9	37.8	34.9
4,4'- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{SH})_2$	-7.5	68.7	57.9	9.3	37.6	36.1

4.5.1 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(benzol-1,4-dithiolat)



Aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (300 mg, 0.61 mmol), NaOMe (33 mg, 0.61 mmol) und 1,4- $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_6$ (43 mg, 0.30 mmol); Ausbeute 300 mg (94%) eines hellgelben amorphen Feststoffs; Schmelzpunkt 206°C.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (1058.73 g/mol):	ber.:	C 47.65	H 3.24	Au 37.21
	gef.:	C 47.72	H 3.39	Au 37.30

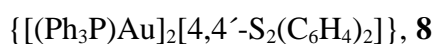
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3 ,	7.35-7.80, m, 30H
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$	7.24, s, 4H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3 (C1)	130.32, s
	PPh_3 (C3, C5)	129.56, d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz
	PPh_3 (C4)	132.06, d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz
	PPh_3 (C2, C6)	134.56, d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C2, C3, C5, C6)	132.57, s
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C1, C4)	136.05, s

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3	37.83, s
--	----------------	----------

MS (FAB) [m/e]:	1059.0 (24.36%, $[\text{M}+1]^+$)
	721.5 (35.05%, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)
	459.3 (100%, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]^+$)

4.5.2 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-(biphenyl-4,4'-dithiolat)



Aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (100 mg, 0.20 mmol), NaOMe (11 mg, 0.20 mmol) und 4,4'- $(\text{HS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (22 mg, 0.10 mmol); Ausbeute 99 mg (87%) eines hellgelben amorphen Feststoffs; Schmelzpunkt 211°C.

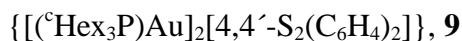
$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (1134.83 g/mol):	ber.:	C 50.80	H 3.38	Au 34.71
	gef.:	C 50.20	H 3.52	Au 36.00

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3 , (C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (H2, H2', H6, H6')	7.35-7.90, m, 34H
	(C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (H3, H3', H5, H5')	7.29, d, 4H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3 (C1)	129.76, d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 58.1$ Hz
	PPh_3 (C3, C5)	129.60, d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 11.4$ Hz
	PPh_3 (C4)	132.16, d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 2.6$ Hz
	PPh_3 (C2, C6)	134.57, d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 13.5$ Hz
	(C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (C3, C3', C5, C5')	126.35, s
	(C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (C2, C2', C6, C6')	132.96, s
	(C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (C1, C1')	136.28, s
	(C_6H_4) $_2\text{S}_2$ (C4, C4')	141.29, s

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	PPh_3	37.58, s
--	----------------	----------

MS (FAB) [m/e]:	1135.0 (3.86%, $[\text{M}+1]^+$)
	721.5 (6.05%, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$)

459.3 (31.24%, [(Ph₃P)Au]⁺)4.5.3 Bis{[(tri(^chexyl)phosphan]gold(I)}-(biphenyl-4,4'-dithiolat)

Aus (^cHex₃P)AuCl (100 mg, 0.20 mmol), NaOMe (11 mg, 0.20 mmol) und 4,4'-(HS)₂(C₆H₄)₂ (22 mg, 0.10 mmol); Ausbeute 105 mg (90%) hellgelbe Kristalle; Schmelzpunkt 253°C.

C ₄₈ H ₇₄ Au ₂ P ₂ S ₂ (1171.12 g/mol):	ber.:	C 49.23	H 6.37	Au 33.64
	gef.:	C 48.72	H 6.23	Au 35.30

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ^c Hex ₃ ,	1.10-2.70, m, 66H
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (H3, H3', H5, H5')	7.25, d, 4H ³ J _{HH} = 8.4 Hz
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (H2, H2', H6, H6')	7.47, d, 4H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ^c Hex ₃ (C3, C5)	25.96, d, ³ J _{CP} = 1.6 Hz
	P ^c Hex ₃ (C2, C6)	27.07, d, ² J _{CP} = 11.9 Hz
	P ^c Hex ₃ (C4)	30.83, s
	P ^c Hex ₃ (C1)	33.35, d, ¹ J _{CP} = 28.0 Hz
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C3, C3', C5, C5')	125.74, s
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C2, C2', C6, C6')	132.31, s
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C1, C1')	135.53, s
	(C ₆ H ₄) ₂ S ₂ (C4, C4')	141.99, s

³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	P ^c Hex ₃	57.9, s
--	---------------------------------	---------

MS (FAB) [m/e]: 1170.7 (37.1%, [M]⁺)

Kristallstrukturdaten: **9** 2CH₂Cl₂

Formel	C ₅₀ H ₇₈ Au ₂ Cl ₄ P ₂ S ₂
Molekülmasse	1340.92
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n
a, b, c [Å]	9.7574(1), 11.7033(1), 23.7344(3)
α, β, γ [°]	90, 101.336(1), 90
V [Å ³]	2657.45(5)
Z	2
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	79730
unabhängige Reflexe	5732
Parameter	271
R, R _w	0.0302, 0.0724
ρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0.909/-1.360

4.6 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arenbis[diphenylphosphangold(I)-thiolaten]

Die entsprechenden Mengen Natriumthiophenolat und Arenbis[diphenylphosphangold(I)-chlorid] werden in 7 ml Dichlormethan suspendiert. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom entstandenen Natriumchlorid abfiltriert. Die Kristallisation erfolgt durch Diffusion von Pentan in das Filtrat bei -20°C. Man erhält farblose kristalline Feststoffe in quantitativen Ausbeuten, die sich in Dichlormethan und Chloroform lösen, dagegen in Pentan und Diethylether unlöslich sind.

4.6.1 Benzol-1,4-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat] $\{[(C_6H_5S)Au]_2[1,4-(Ph_2P)_2C_6H_4]\}$, **10**

Aus $NaSC_6H_5$ (29 mg, 0.22 mmol) und $\{(ClAu)_2[1,4-(Ph_2P)_2C_6H_4]\}$ (100 mg, 0.11 mmol); Ausbeute 109 mg (94%) farblose Kristalle; Schmelzpunkt 218°C.

$C_{42}H_{34}Au_2P_2S_2$ (1058.73 g/mol):	ber.:	C 47.65	H 3.24	Au 37.21
	gef.:	C 46.54	H 3.27	Au 37.80

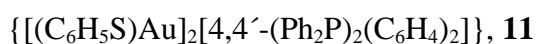
1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	<u>Ph</u> S	6.90-7.40, m, 10H
	(<u>Ph</u> ₂ P) ₂ C ₆ <u>H</u> ₄	7.45-8.00, m, 24H

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	<u>Ph</u> ₂ P (C1)	128.02, s
	<u>Ph</u> ₂ P (C3, C5)	129.39, d, $^3J_{CP} = 5.6$ Hz
	<u>Ph</u> ₂ P (C4)	132.18, s
	<u>Ph</u> ₂ P (C2, C6)	134.36, d, $^2J_{CP} = 10.4$ Hz
	<u>C</u> ₆ H ₄ (C1, C4)	128.47, s
	<u>C</u> ₆ H ₄ (C2, C3, C5, C6)	134.10, d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz
	<u>Ph</u> S (C3, C5)	123.31, s
	<u>Ph</u> S (C2, C6)	127.86, s
	<u>Ph</u> S (C4)	133.65, s
	<u>Ph</u> S (C1)	141.81, s

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	<u>Ph</u> ₂ P	37.24, s
--	--------------------------	----------

MS (FAB) [m/e]:	949.1 (2.72%, $[M-C_6H_5S]^+$)
-----------------	---------------------------------

4.6.2 Biphenyl-4,4'-bis[diphenylphosphangold(I)-thiophenolat]



Aus NaSC_6H_5 (27 mg, 0.20 mmol) und $\{(\text{ClAu})_2[1,4-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_6\text{H}_4]\}$ (100 mg, 0.10 mmol); Ausbeute 106 mg (93%) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs; Schmelzpunkt 166°C.

$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (1134.83 g/mol):	ber.:	C 50.08	H 3.38	Au 34.71
	gef.:	C 50.15	H 3.53	Au 35.80

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT):	<u>PhS</u>	6.90-7.20, m, 10H
	<u>(Ph₂P)₂(C₆H₄)₂</u>	7.30-8.10, m, 28H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	<u>Ph₂P</u> (C1)	129.19, d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 57.6$ Hz
	<u>Ph₂P</u> (C3, C5)	129.28, d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 11.9$ Hz
	<u>Ph₂P</u> (C4)	132.21, s
	<u>Ph₂P</u> (C2, C6)	134.18, d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 14.1$ Hz
	<u>(C₆H₄)₂</u> (C4, C4')	129.38, d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 57.6$ Hz
	<u>(C₆H₄)₂</u> (C2, C2', C6, C6')	131.86, d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 2.1$ Hz
	<u>(C₆H₄)₂</u> (C3, C3', C5, C5')	134.74, d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 14.0$ Hz
	<u>(C₆H₄)₂</u> (C1, C1')	142.81, s
	<u>PhS</u> (C3, C5)	123.36, s
	<u>PhS</u> (C2, C6)	127.83, s
	<u>PhS</u> (C4)	133.63, s
	<u>PhS</u> (C1)	141.84, s

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	Ph_2P	37.62, s
MS (FAB) [m/e]:	1134.2 (1.37%, $[\text{M}]^+$)	
	1026.0 (54.15%, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{S}+1]^+$)	
	915.9 (1.16%, $[\text{M}-(2 \text{C}_6\text{H}_5\text{S})]^+$)	
	306.0 (2.17%, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]^+$)	

4.7 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Isonitril)gold(I)-chloride

(Tetrahydrothiophen)gold(I)-chlorid wird in 10 ml Methylenchlorid suspendiert, und das entsprechende Isonitril bei Raumtemperatur in leichtem Überschuß zugegeben. Man erhält eine klare Lösung. Nach 1 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser, and Licht und Luft unbegrenzt stabiler Feststoff, der in einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem bei -20°C kristallisiert werden kann.

4.7.1 (i Propylisonitril)gold(I)-chlorid, **12**

Aus $^i\text{PrNC}$ (1 ml, 10.01 mmol) und $(\text{tht})\text{AuCl}$ (2.2 g, 6.86 mmol); Ausbeute 2 g (100%) eines farblosen amorphen Feststoffs; Schmelzpunkt 138°C mit Zersetzung.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{AuClN}$ (301.53 g/mol):	ber.:	C 15.92	H 2.34	N 4.65
	gef.:	C 15.77	H 2.49	N 4.64

^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	^iPr , $\underline{\text{CH}}_3$	1.50, d, 6H $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$
	^iPr , $\underline{\text{CH}}$	4.10, sept, 1H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	^iPr , $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	22.20, s
	^iPr , $\underline{\text{C}}\text{H}$	49.50, s

	<u>NC</u>	132.80, br s
MS (FAB) [m/e]:	799.0	(3%, [3M-Cl] ⁺)
	567	(100%, [2M-Cl] ⁺)
	335	(7%, [(ⁱ PrNC) ₂ Au] ⁺)
	266	(4%, [M-Cl] ⁺)
IR (KBr):	$\nu(\text{CN})$	2257

4.7.2 (^cHexylisonitril)gold(I)-chlorid, **13**

Aus ^cHexNC (1 ml, 8.00 mmol) und (tht)AuCl (2.00 g, 6.24 mmol); Ausbeute 2.1 g (100%) farbloser kristalliner Plättchen; Schmelzpunkt 168°C mit Zersetzung.

C ₇ H ₁₁ AuClN (341.59 g/mol):	ber.:	C 24.61	H 3.25	N 4.10
	gef.:	C 24.61	H 3.17	N 4.06

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	^c Hex (H3, H3', H5, H5')	1.43, m, 4H
	^c Hex (H2, H2', H6, H6')	1.76, m, 4H
	^c Hex (H4, H4')	1.98, m, 2H
	^c Hex (H1)	3.88, m, 1H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	^c Hex (C3, C5)	22.5, s
	^c Hex (C2, C6)	24.5, s
	^c Hex (C4)	31.7, s
	^c Hex (C1)	55.0, s
	<u>NC</u>	nicht beobachtet

MS (FAB) [m/e]:	647	(70%, [2M-Cl] ⁺)
	415	(22%, [(^c HexNC) ₂ Au] ⁺)

IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2259

4.8 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Isonitril)gold(I)-nitrate

(Isonitril)gold(I)-chlorid wird in 30 ml Methylenchlorid gelöst und anschließend einer auf -78°C gekühlten Lösung von Sibernitrat in 30 ml Methanol zugetropft. Nach 1 h entfernt man die Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den verbleibenden Feststoff zweimal mit jeweils 10 ml Methylenchlorid. Nach Einengung der Lösung auf ca. 5 ml erfolgt die Kristallisation in einem Methylenchlorid-Pentan-Diffusionssystem bei -20°C . Die Kristalle sind bei Raumtemperatur begrenzt licht- und luftstabil, lassen sich aber gekühlt unter Luftausschluß unbegrenzt aufbewahren.

4.8.1 (ⁱPropylisonitril)gold(I)-nitrat, **14**

Aus (ⁱPrNC)AuCl (1.00 g, 3.32 mmol) und AgNO₃ (0.70 g, 4.12 mmol); Ausbeute 0.60 g (55%) farblose Kristalle; Zersetzungstemperatur 118°C.

C ₄ H ₇ AuN ₂ O ₃ (328.08 g/mol):	ber.:	C 14.64	H 2.15	N 8.54
	gef.:	C 14.63	H 2.04	N 8.60

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	ⁱ Pr, <u>CH</u> ₃	1.49, d, 6H ³ J _{HH} = 7.0 Hz
	ⁱ Pr, <u>CH</u>	4.16, sept, 1H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	ⁱ Pr, <u>CH</u> ₃	21.90, s
	ⁱ Pr, <u>CH</u>	50.20, s
	<u>NC</u>	122.20, br s

MS (CI) [m/e]: 328.0 (23%, [M]⁺)

IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2263

Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_4\text{H}_7\text{AuN}_2\text{O}_3$
Molekülmasse	328.08
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	10.9194(1), 12.3663(1), 18.0092(3)
α, β, γ [°]	77.739(1), 85.929(1), 71.342(1)
V [Å ³]	2251.5(3)
Z	12
T [K]	143
gemessene Reflexe	77449
unabhängige Reflexe	9135
Parameter	541
R, R _w	0.0333, 0.0824
ρ_{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	1.738/-1.597

4.8.2 (°Hexylisonitril)gold(I)-nitrat, **15**

Aus (°HexNC)AuCl (0.50 g, 1.46 mmol) und AgNO₃ (0.30 g, 1.77 mmol); Ausbeute 0.33 g (61%) farblose Kristalle; Zersetzungstemperatur 136°C.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{AuN}_2\text{O}_3$ (368.14 g/mol):	ber.:	C 22.84	H 3.01	N 7.61
	gef.:	C 23.23	H 2.90	N 7.66

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	°Hex (H3, H3', H5, H5')	1.36, m, 4H
	°Hex (H2, H2', H6, H6')	1.70, m, 4H
	°Hex (H4, H4')	1.95, m, 2H
	°Hex (H1)	3.96, m, 1H

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$^{\circ}\text{Hex}$ (C3, C5)	22.6, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C2, C6)	24.3, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C4)	31.2, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C1)	55.7, s
	NC	122.2, br s

MS (CI) [m/e]: 369.0 (2%, $[\text{M}]^+$)

IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2267

Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{AuN}_2\text{O}_3$
Molekülmasse	368.14
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	$P2_1/n$
a, b, c [\AA]	6.1624(1), 23.4436(4), 6.2240(1)
α, β, γ [$^{\circ}$]	90, 101.581(1), 90(1)
V [\AA^3]	880.9(1)
Z	4
T [K]	143
gemessene Reflexe	37734
unabhängige Reflexe	2063
Parameter	118
R, R_w	0.0396, 0.1089
ρ_{fin} (max / min) [e \AA^{-3}]	3.010/-4.636

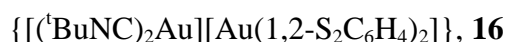
4.9 Umsetzung von (Isonitril)gold(I)-chloriden mit aromatischen Dithiolen

Die entsprechende Menge Natriummethanolat wird in 2 ml Methanol gelöst und anschließend zu dem in 2 ml Methylenchlorid gelösten aromatischen Dithiol gegeben.

Die resultierende Lösung wird daraufhin mit dem in 2 ml Methylenchlorid gelösten (Isonitril)gold(I)-chlorid vereinigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit 4 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Kristallisation aus dem Filtrat erfolgt im Diffusionssystem Dichlormethan/Pentan bei -20°C . Nach einigen Tagen erhält man grüne Nadeln von **16** bzw. **17**, die sowohl licht- als auch luftstabil sind. Sie sind in Chloroform und Methylenchlorid löslich, dagegen unlöslich in Pentan und Diethylether.

Neben den grünen Nadeln fallen weitere, farblose, amorphe oder kristalline Feststoffe an, von denen einer als Cokristall **18(19)₂** identifiziert werden kann (siehe Kap. E 4.9.3 unten).

4.9.1 Bis(^tbutylisonitril)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III)



Aus (^tBuNC)AuCl (100 mg, 0.317 mmol), NaOMe (17 mg, 0.317 mmol) und 1,2-S₂C₆H₆ (23 mg, 0.159 mmol); Ausbeute 45 mg (34%) grüne Nadeln; Zersetzungstemperatur 171°C.

C ₂₂ H ₂₆ Au ₂ N ₂ S ₄ (840.65 g/mol):	ber.:	C 31.43	H 3.12	N 3.33
	gef.:	C 30.07	H 3.10	N 3.30

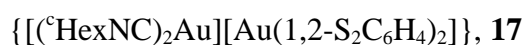
¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	<u>CH</u> ₃	1.52, s, 18H
	C ₆ <u>H</u> ₄ S ₂ (H4, H5)	6.86, dd, 4H ³ J _{HH} = 5.9 Hz ⁴ J _{HH} = 3.2 Hz
	C ₆ <u>H</u> ₄ S ₂ (H3, H6)	7.19, dd, 4H

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	<u>Me</u> ₃ C	29.45, s
	Me _{3<u>C</u>}	59.60, s
	^t Bu <u>N</u> C	133.57, br s
	<u>C</u> ₆ H ₄ S ₂ (C4, C5)	123.47, s

	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C3, C6)	128.31, s
	$\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C1, C2)	142.39, s
MS (CI) [m/e]:	280.0 (86.49%, [$^t\text{BuNCAu}$] $^+$)	
	140.0 (67.37%, [$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$] $^+$)	
IR (Nujol):	$\nu(\text{CN})$	2195

Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{N}_2\text{S}_4$
Molekülmasse	840.65
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	$\text{C}2/c$
a, b, c [Å]	16.8619(2), 13.1972(2), 13.6019(2)
α, β, γ [°]	90, 122.517(1), 90
V [Å ³]	2552.32
Z	4
T [K]	143
gemessene Reflexe	44955
unabhängige Reflexe	2808
Parameter	190
R, R _w	0.0267, 0.0583
ρ_{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	1.107/-3.452

4.9.2 Bis($^c\text{Hexylisonitril}$)gold(I)-bis(1,2-benzoldithiolato)gold(III)

Aus ($^c\text{HexNC}$)AuCl (100 mg, 0.293 mmol), NaOMe (16 mg, 0.293 mmol) und 1,2- $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_6$ (21 mg, 0.147 mmol); Ausbeute 41 mg (31%) grüne Nadeln; Zersetzungstemperatur 176°C.

$C_{26}H_{30}Au_2N_2S_4$ (892.73 g/mol):	ber.:	C 34.98	H 3.39	N 3.14
	gef.:	C 33.10	H 3.46	N 3.63
1H -NMR (CDCl ₃ , RT):	$^{\circ}Hex$ (H4, H4')	1.91, m, 4 H		
	$^{\circ}Hex$ (H3, H3', H5, H5')	1.38, m, 8 H		
	$^{\circ}Hex$ (H2, H2', H6, H6')	1.68, m, 8H		
	$^{\circ}Hex$ (H1)	3.84, m, 2H		
	$C_6H_4S_2$ (H4, H5)	6.81, dd, 4H		
		$^3J_{HH} = 4.0$ Hz		
		$^4J_{HH} = 2.2$ Hz		
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl ₃ , RT):	$^{\circ}Hex$ (C3, C5)	23.06, s		
	$^{\circ}Hex$ (C4)	24.94, s		
	$^{\circ}Hex$ (C2, C6)	31.90, s		
	$^{\circ}Hex$ (C1)	55.23, s		
	NC	139.55, br s		
	$C_6H_4S_2$ (C4, C5)	124.35, s		
	$C_6H_4S_2$ (C3, C6)	128.44, s		
	$C_6H_4S_2$ (C1, C2)	142.46, s		
MS (FAB) [m/e]:	415.6 (98.95%, [$^{\circ}HexNC$] ₂ Au) ⁺			
MS(FABNEG) [m/e]:	477.2 (4.42%, [(C ₆ H ₄ S ₂) ₂ Au] ⁻)			
IR (Nujol):	$\nu(CN)$	2204		
Kristallstrukturdaten:				
Formel	$C_{22}H_{26}Au_2N_2S_4$			
Molekülmasse	892.73			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe (No.)	$P\bar{1}$			

a, b, c [Å]	6.8936(3), 7.7610(3), 13.1656(7)
α, β, γ [°]	76.949(2), 86.711(2), 83.584(2)
V [Å ³]	681.51(5)
Z	1
T [K]	143
gemessene Reflexe	21114
unabhängige Reflexe	2874
Parameter	157
R, R _w	0.0332, 0.0845
ρ_{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	1.878/-1.609

4.9.3 Bis(^chexylisonitril)tetrargold(I)-bis(benzol-1,2-dithiolat) [(^cHexNC)₂Au₄(1,2-S₂C₆H₄)₂], **18** und [(^cHexylisonitril)gold(I)-bis(N-^chexylamino)carben]-chlorid {(^cHexNC)Au[C(NH^cHex)₂]}Cl, **19**

Die Komplexe **18** und **19** fallen in Form weniger farbloser Kristalle (30 mg, 17%) der Zusammensetzung **18(19)**₂ als Nebenprodukte der unter E 4.9.2 beschriebenen Synthese an; Zersetzungstemperatur 143°C.

Elementaranalyse der Cokristalle:

C₆₆H₁₀₀Au₆Cl₂N₈S₄ (2387.57 g/mol) + C₅H₁₂ (72.15 g/mol):

ber.:	C 34.68	H 4.59	N 4.56
gef.:	C 35.63	H 4.38	N 4.60

Spektroskopische Daten für **18**:

C₂₆H₃₀Au₄N₂S₄ (1286.67 g/mol)

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	^c Hex (H4, H4')	1.91, m, 4H
	^c Hex (H3, H3', H5, H5')	1.38, m, 8H

	$^{\circ}\text{Hex}$ (H2, H2', H6, H6')	1.68, m, 8H
	$^{\circ}\text{Hex}$ (H1)	3.84, m, 2H
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (H4, H5)	7.33, dd, 4H
		$^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$
		$^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (H3, H6)	7.65, dd, 4H
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$^{\circ}\text{Hex}$ (C3, C5)	23.09, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C4)	24.94, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C2, C6)	31.94, s
	$^{\circ}\text{Hex}$ (C1)	55.23, s
	NC	nicht beobachtet
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C4, C5)	126.02, s
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C3, C6)	129.45, s
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ (C1, C2)	142.33, s
MS (FAB) [m/e]:	753.4	(1.91% [$\text{M}-(2 \text{ Au})-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2+1$] $^+$)
	306.3	(2.36% [$^{\circ}\text{HexNCAu}$] $^+$)
	109.1	(3.52% [$^{\circ}\text{HexNC}$] $^+$)

Spektroskopische Daten für **19**: $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{AuN}_3$ (549.95 g/mol)

^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	$^{\circ}\text{Hex}$ (H4, H4')	1.91, m, 6H
	$^{\circ}\text{Hex}$ (H3, H3', H5, H5')	1.38, m, 12H
	$^{\circ}\text{Hex}$ (H2, H2', H6, H6')	1.68, m, 12H
	$\underline{\text{Hex}}\text{NC}$ (H1)	3.84, m, 1H
	$\underline{\text{Hex}}\text{NH}$ (H1)	3.57, m, 2H
	$^{\circ}\text{HexNH}$	9.12, br s, 2H
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$^{\circ}\text{Hex}$ (C3, C5)	23.09, s

$^{\circ}\text{HexNC}$ (C4)	25.03, s
$^{\circ}\text{HexNC}$ (C2, C6))	31.94, s
$^{\circ}\text{HexNC}$ (C1)	55.23, s
$^{\circ}\text{HexNC}$	nicht beobachtet
$^{\circ}\text{HexNH}$ (C4)	24.57, s
$^{\circ}\text{HexNH}$ (C2, C6))	31.29, s
$^{\circ}\text{HexNH}$ (C1)	51.63, s
$(^{\circ}\text{HexNH})_2\text{C}$	195.49, s

MS (FAB) [m/e]:	514.9 (100%, [M+1] ⁺)
	513.9 3.89% [M] ⁺)

Cokristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{Au}_6\text{Cl}_6\text{N}_8\text{S}_4$
Molekülmasse	2556.33
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.2612(4), 12.3935(3), 14.2413(5)
α, β, γ [°]	78.193(1), 87.988(1), 72.019(1)
V [Å ³]	2013.93(11)
Z	1
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	72102
unabhängige Reflexe	8400
Parameter	421
R, R _w	0.0546, 0.1346
ρ_{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	3.565/-2.611

F Dank

Mein Dank gilt

ganz besonders der Sekretärin des Lehrstuhls, Frau H. Froh, für die stete Unterstützung und Liebenswürdigkeit.

Frau Dr. A. Schier für die große Geduld bei der Präparation der Kristalle, die sorgfältige Aufnahme der röntgenographischen Datensätze sowie für Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

Herrn M. Barth und seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für das große Engagement bei der Durchführung der Elementaranalysen.

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn F. Geistmann für die Hilfe bei der Aufnahme der Lumineszenzspektren.

meinen Praktikanten Herrn R. Dawson, Frau L. Lässig, Herrn M. Paulus und Herrn O. Schuster für die engagierte Mitarbeit.

meinen Laborkollegen Herrn Dr. O. Heigl, Herrn R. Mölle und Frau Dr. E. Schmidt für die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Frau D. Arnold, Herrn R. Berger, Herrn B. Djordjevic, Herrn Dr. A. Hamel, Herrn Dr. C. Hollatz, Herrn Dr. A. Jockisch, Herrn R.-Y. Liao, Herrn Dr. U. Losehand, Herrn C. Lustig, Herrn Dr. T. Mathieson, Herrn O. Minge, Herrn Prof. Dr. N. Mitzel, Herrn U. Monkowius, Herrn S. Nogai, Herrn Dr. M. Preisenberger, Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Rabe, Herrn S. Reiter, Herrn P. Roembke, Frau Dr. E. Schmidt, Herrn D. Schneider, Herrn Dr. M. Tschinkl, Herrn Dr. F. Riedmiller, Herrn K. Vojinovic, Herrn Dr. G. Wegner, Herrn F. Wiesbrock und Herrn Dr. J. Wilton-Ely für die Zusammenarbeit und Kollegialität, nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht.

Weiterhin sei allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeitern des Instituts gedankt, die durch Kooperation und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

G Zusammenfassung

Die Chemie des Goldes hat in den vergangenen Jahren einen stetigen Aufschwung genommen. Dies liegt einerseits in der zunehmenden Verwendung von Gold und seinen Verbindungen in vielen Bereichen innovativer Technologien wie Elektronik, Mikroelektronik und Katalyse begründet, wofür andererseits aber auch neue Entwicklungen in der Grundlagenforschung verantwortlich sind. In diesem Zusammenhang ist an erster Stelle die supramolekulare Chemie der Gold(I)-Verbindungen zu nennen. Durch zahllose Röntgenbeugungsanalysen belegte Strukturphänomene lassen sich dahingehend interpretieren, daß linear zweifach koordinierte Goldatome der Oxidationsstufe +I im Festkörper über kurze Gold-Gold-Kontakte Aggregate auszubilden vermögen, obwohl dafür nach konventionellen Valenzvorstellungen keine Voraussetzungen gegeben sind. Die dieser „Aurophilie“ zugrundeliegenden schwachen Wechselwirkungen sind energetisch mit Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar und spielen dementsprechend in der Goldchemie eine ähnlich bedeutungsvolle Rolle.

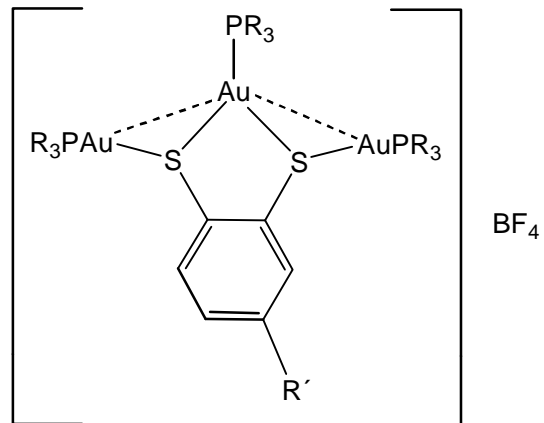
Auch die Festkörperchemie von Gold(I)-Schwefelverbindungen ist weithin von intra- oder intermolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen geprägt. Diese Verbindungsklasse steht bei vielen praktischen Anwendungen im Vordergrund, nicht zuletzt bei Präparaten für die Behandlung der Polyarthritits in der Chemotherapie. Über den Wirkmechanismus und Metabolismus in biologischen Systemen ist trotz intensiver Bemühungen bisher allerdings nur wenig bekannt.

Um einen Beitrag zum Verständnis von Struktur-/Eigenschafts-Beziehungen bei Gold(I)-Schwefelverbindungen zu leisten, war es Ziel der vorliegenden Arbeit, die sich von aromatischen Polythiolen ableitenden mehrkernigen Gold(I)-thiolate und -sulfoniumsalze zu synthetisieren und ihre variablen Strukturprinzipien aufzuklären.

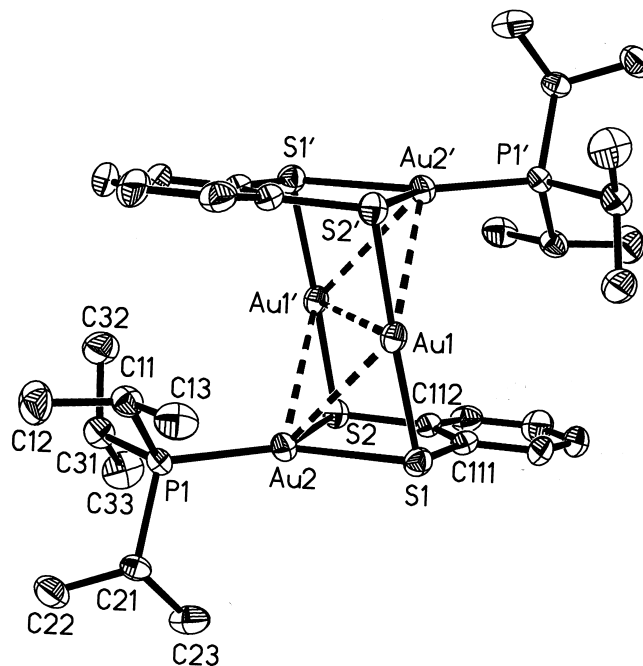
Die für diese Produkte konzipierte Reaktion von Tris[(phosphan)gold(I)]-oxoniumsalzen mit aromatischen Dithiolen führt je nach eingesetztem Phosphan-Ligand und Substitutionsmuster des Dithiols zur teilweisen oder vollständigen Aurierung der

Schwefelfunktionen. Bei direkt benachbarten Thiolgruppen sind die Festkörperstrukturen von intramolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen geprägt, während bei genügendem Abstand der Thiofunktionen über intermolekulare Gold-Gold-Kontakte eindimensional-unendliche Ketten gebildet werden.

Die aus 1,2-Dithiolen auf diesem Wege in hohen Ausbeuten erhaltenen Komplexe $\{[(R_3P)Au]_3(1,2-S_2C_6H_4)\}BF_4$ ($R = ^iPr, Ph$) und $\{[(^iPr_3P)Au]_3(1,2-S_2C_6H_3Me)\}BF_4$ besitzen kompakte Strukturen eines Typs, der früher nur nach aufwendigen vierstufigen Synthesen zugänglich war. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen können aus den gleichen Reaktionen aber auch tetranukleare Cluster $[(^iPr_3P)_2Au_4(1,2-S_2C_6H_4)_2]$ bzw. $[(^iPr_3P)_2Au_4(1,2-S_2C_6H_3Me)_2]$ erhalten

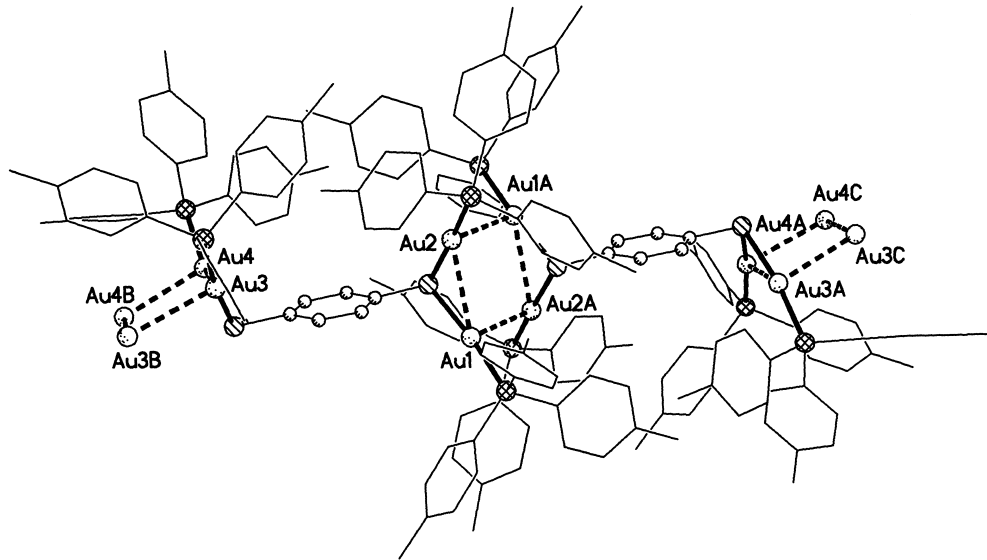


werden. Diese Produkte entstehen in einem Schritt und in guten Ausbeuten aus den entsprechenden trinuklearen Komplexen durch Ligand-Umverteilung. In den Vierkern-Clustern liegen die Metallatome an Ligand-überbrückten Ecken eines Parallelogramms vor.

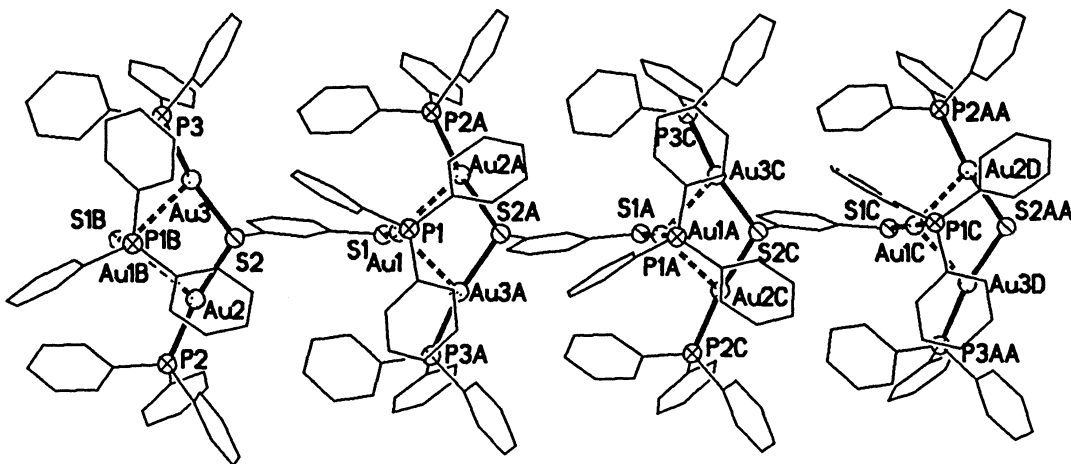


Die aus 1,3- und 1,4-Dithiolen erhaltenen Kationen der Salze $\{[(Ph_3P)Au]_3(1,3-S_2C_6H_4)\}BF_4$, $\{[(p-Tol_3P)Au]_2(1,4-S_2C_6H_4)\}(BF_4)_2$ und $\{[(p-Tol_3P)Au]_3[4,4'$

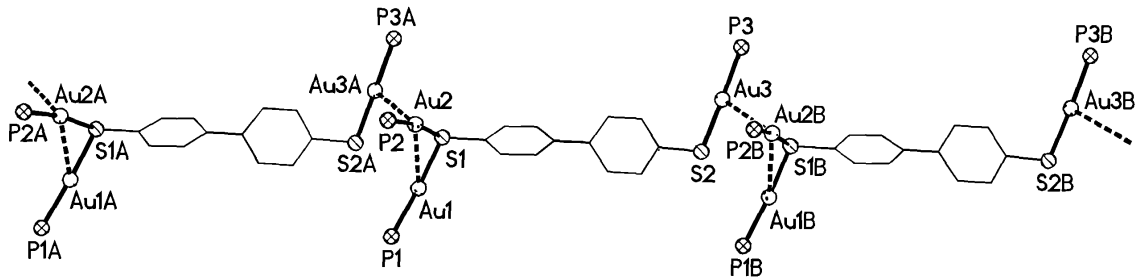
$S_2(C_6H_4)_2\}}BF_4$ aggregieren im Festkörper über aurophile „Kopf zu Schwanz“-Wechselwirkungen zu eindimensionalen Ketten. Der vollständig aurierte tetranukleare Komplex $\{[(p\text{-Tol}_3P)Au]_2(1,4\text{-}S_2C_6H_4)\}(BF_4)_2$ zeigt dabei das bereits bekannte Au_4 -Aggregationsmuster, das trotz Coulomb-Abstoßung der Kationen durch direkte Kontakte zweier Digoldsulfonium-Funktionen zustande kommt.



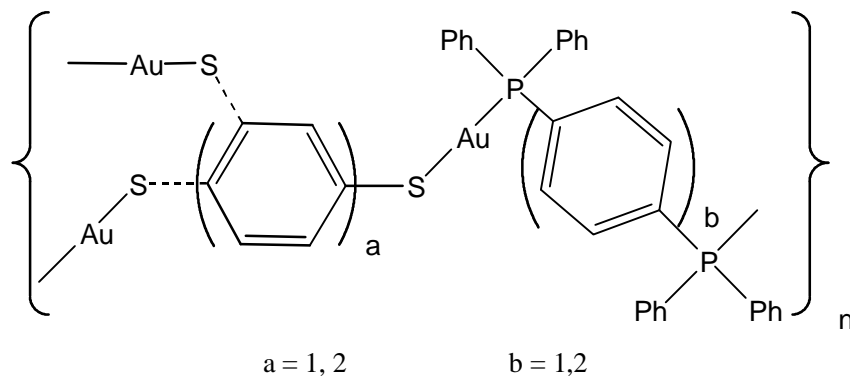
In den Festkörperstrukturen der bei nur teilweiser Aurierung erhaltenen trinuklearen Komplexe $\{[(Ph_3P)Au]_3(1,3\text{-}S_2C_6H_4)\}BF_4$ und $\{[(p\text{-Tol}_3P)Au]_3[4,4'\text{-}S_2(C_6H_4)_2]\}BF_4$ kommt es zur Aggregation durch die Wechselwirkungen der aurierten Thiolat- und Sulfoniumfunktionen nach zwei neuen Oligomerisierungsprinzipien: Im Festkörper von $\{[(Ph_3P)Au]_3(1,3\text{-}S_2C_6H_4)\}BF_4$ schiebt sich das Goldatom an der Thiolatfunktion zwischen die Goldatome an der Sulfoniumeinheit unter Aufweitung des entsprechenden S-Au-S-Winkels und Bildung zweier neuer Gold-Gold-Kontakte.



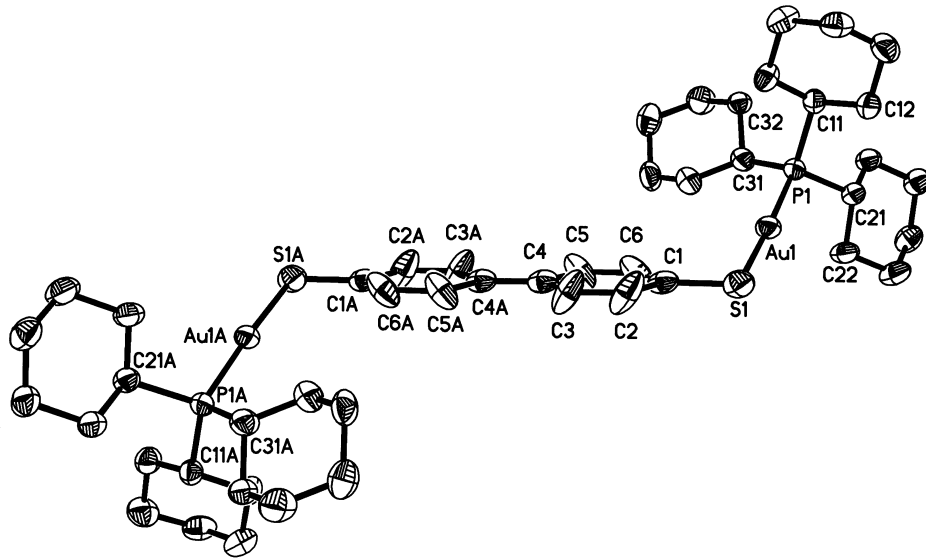
Im Festkörper von $\{[(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Au}]_3[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}\text{BF}_4$ hingegen ist die Thiolatfunktion aus sterischen Gründen seitlich an der Sulfoniumgruppe unter Beibehaltung deren kleinen Au1-S1-Au2-Winkels fixiert. Der interne Au1-Au2-Kontakt der Sulfonumeinheit bleibt dabei erhalten, und nur eines der beiden Goldatome wechselwirkt mit dem neuen Partneratom (Au3).



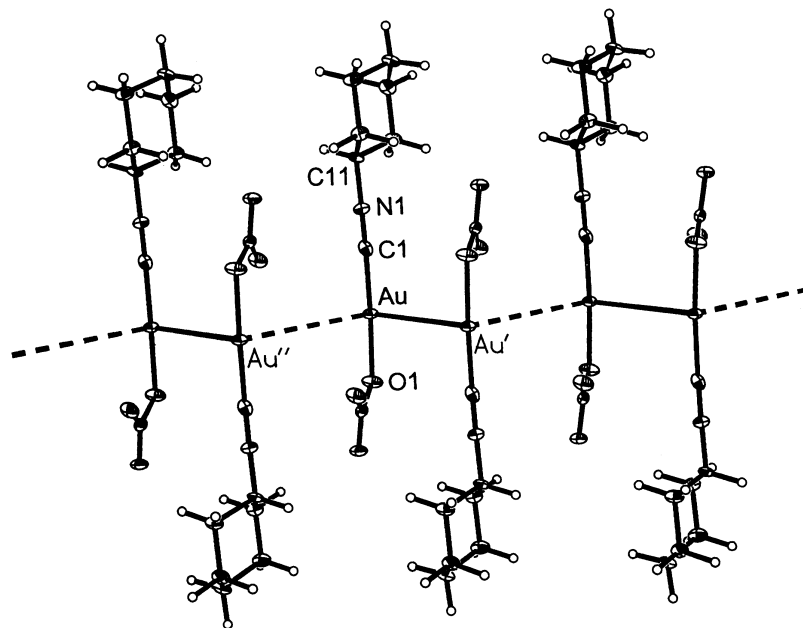
Die aromatischen Dithiole mit nicht direkt benachbarten Funktionalitäten boten sich darüberhinaus als Bausteine von Gold(I)-haltigen Koordinationspolymeren an. Aus Kombinationen der Bausteine Benzol-1,3-dithiol, Benzol-1,4-dithiol und Biphenyl-4,4'-dithiol einerseits und Phenylen-diphosphanen andererseits konnten die entsprechenden Polymere in der Tat synthetisiert und elementaranalytisch identifiziert werden.



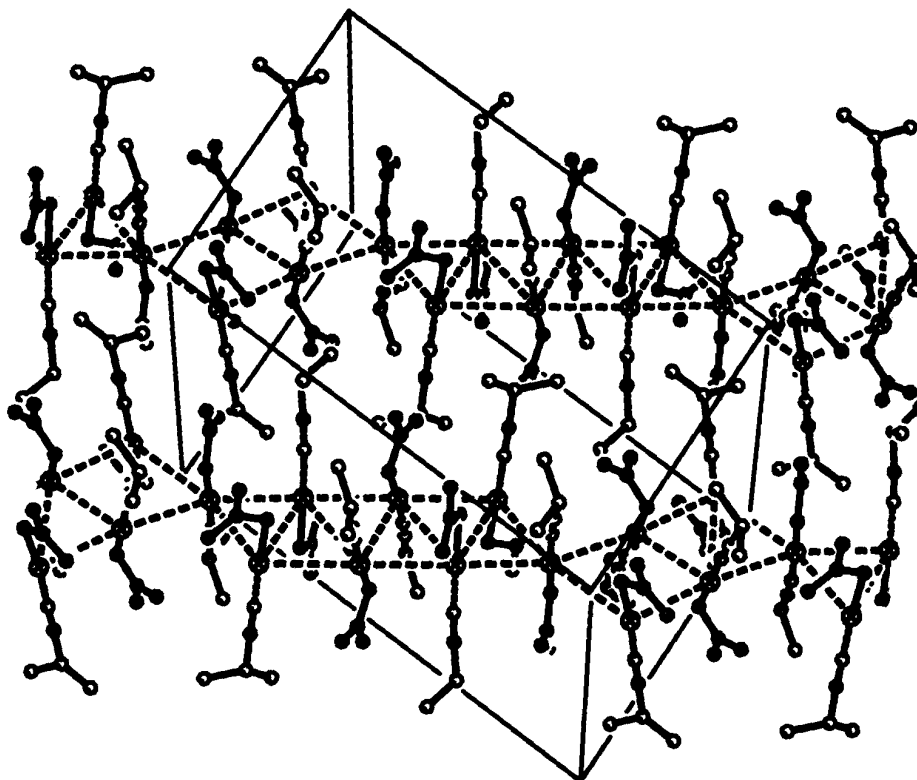
Um die Baueinheiten der unlöslichen Polymere wenigstens an Modellen näher aufzuklären, wurden die Prototypen $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2(1,4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}$, $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$ ($\text{R} = \text{Hex, Ph}$), $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]_2[1,4\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_4]\}$ und $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{Au}]_2[4,4'\text{-(Ph}_2\text{P)}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$ aus den entsprechenden Natriumthiolaten und (Phosphan)gold(I)-chloriden synthetisiert. Sie enthalten jeweils kurze Ausschnitte aus den Polymergerüsten. Ein aufschlußreiches Beispiel ist die Kristallstruktur von $\{[(\text{Hex}_3\text{P})\text{Au}]_2[4,4'\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}$.



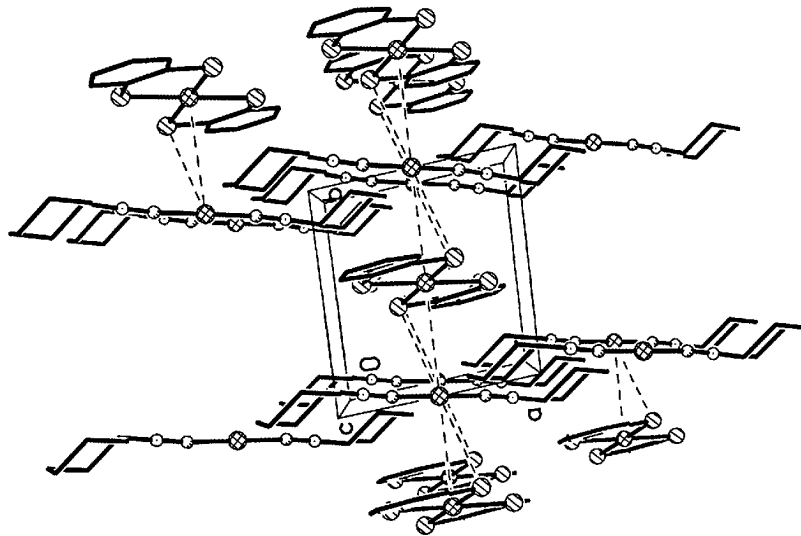
Aus (Isonitril)gold(I)-chloriden sollte man die bisher nahezu unbekannte Verbindungsklasse der (Isonitril)gold(I)-thiolate herstellen können. Zu diesem Zweck wurden verschiedene (Isonitril)gold(I)-chloride erstmals dargestellt und zu ihrer strukturellen Charakterisierung in die entsprechenden Nitrate überführt. Schon in diesen Vorstufen fanden sich interessante neue Struktur motive, die erneut die große Vielfalt der aurophilen Verknüpfungen erkennen lassen. In der Festkörperstruktur von $(\text{HexNC})\text{AuNO}_3$ tritt ein Zick-zack-Motiv von über Gold-Gold-Wechselwirkungen verknüpften antiparallel angeordneten Molekülpaaren auf.



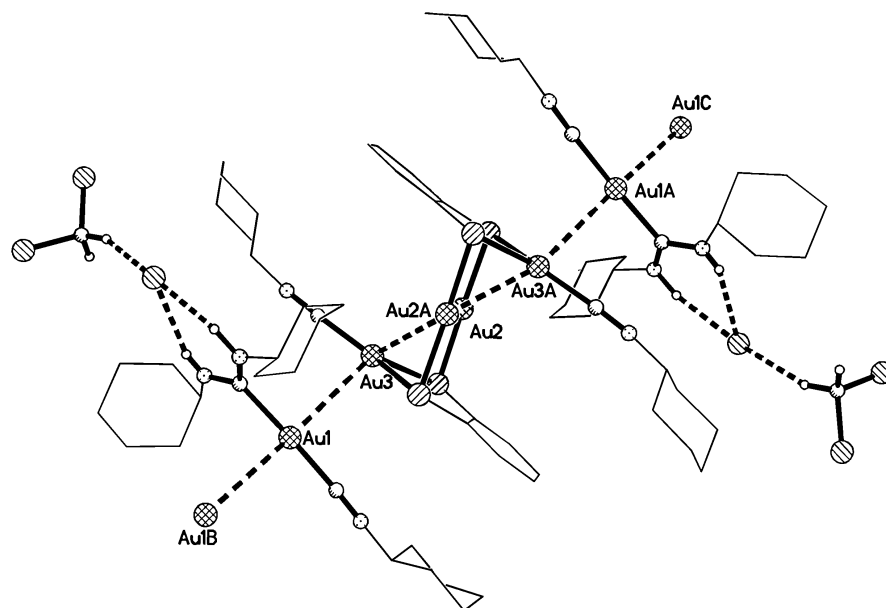
Überraschenderweise zeigt der entsprechende ${}^i\text{PrNC}$ -Komplex ein weitaus komplexeres neues Strukturprinzip, das auf über gemeinsame Ecken verknüpften Au_6 - und Au_8 -Einheiten beruht. In den Einheiten selbst liegen zwei parallele Stränge aus drei bzw. vier antiparallel angeordneten Molekülen vor, die sowohl innerhalb des Strangs als auch mit dem parallel verlaufenden Strang über Gold-Gold-Kontakte verknüpft sind.



Die Reaktionen der (Isonitril)gold(I)-chloride mit aromatischen Dithiolen ergaben für 1,3- und 1,4-Dithiole unlösliche und nicht näher charakterisierbare polymere Feststoffe. Die Umsetzungen mit 1,2-Dithiolen dagegen führten zu gemischten Au(I)/Au(III) -Verbindungen. Hauptprodukte sind grüne Salze des Typs $[(\text{RNC})_2\text{Au}][\text{Au}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, in deren Kation das Au(I) -Atom nahezu linear von zwei Isonitril-Liganden koordiniert ist, während im Anion eine quadratisch planare Koordination des Au(III) -Zentrums vorliegt. Für $\text{R} = {}^i\text{Bu}$ liegen im Festkörper getrennte Ionen vor, während für $\text{R} = {}^e\text{Hex}$ parallele Schichten aus Anionen und Kationen resultieren, die über Gold-Schwefel-Kontakte miteinander verbunden sind.



Für $R = {}^{\circ}\text{Hex}$ konnten darüberhinaus zwei Nebenprodukte als Cokristall isoliert werden. Im Festkörper liegt zum einen der Cluster $[(^{\circ}\text{HexNC})_2\text{Au}_4(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (A) mit dem bereits beschriebenen Au_4 -Parallelogramm-Motiv vor, zum anderen ein kationischer Carbenkomplex $\{(^{\circ}\text{HexNC})\text{Au}[\text{C}(\text{NH}^{\circ}\text{Hex})_2]\}\text{Cl}$ (B). Zwei dieser Kationen sind über Gold-Gold-Wechselwirkungen an den Cluster koordiniert. Als Gegenion ist jeweils ein Chloridion über Wasserstoffbrücken an die Aminfunktionen des Carben-Liganden koordiniert. Im Festkörper ergeben sich Ketten der Abfolge ..A, B, B, A, B, B.., in denen die Kationen des Carbenkomplexes trotz Coulomb-Abstoßung über Gold-Gold-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind.



H Literaturverzeichnis

- [1] H. Schmidbaur, *Gold-Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, Chichester **1999**.
- [2] H.-H. Vogt, *Chemiker im Kreuzverhör*, Aulis Verlag Deubner&Co KG, Köln **1979**, 50.
- [3] D. Thompson, *Chemistry in Britain* **2001**, 37, 43.
- [4] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam **1978**.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlag, Weinheim **1988**.
- [6] F. A. Brockhaus, *Brockhaus*, Band 7, Wiesbaden **1970**.
- [7] K. Landé, *Münch. Med. Wochenschr.* **1927**, 74, 1132.
- [8] J. Weinstock, B. M. Sutton, G. Y. Kuo, D. T. Walz, M. J. DiMartino, *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 139.
- [9] P. J. Sadler, *Gold Bull.* **1976**, 9, 110.
- [10] A. Lorber, T. M. Simon, *Gold Bull.* **1979**, 12, 97.
- [11] G. J. Higby, *Gold Bull.* **1982**, 15, 130.
- [12] B. M. Sutton, *Gold Bull.* **1986**, 19, 15.
- [13] Abstracts, Second International Conference on Gold and Silver in Medicine, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, 42, 289.
- [14] C. K. Mirabelli, D. T. Hill, L. F. Faucette, F. L. McCabe, G. R. Girard, D. B. Bryan, B. M. Sutton, J. O'Leary Bartus, S. T. Crooke, R. K. Johnson, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 2181.
- [15] K. C. Dash, H. Schmidbaur, in H. Sigl (Hrsg.), *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York and Basel **1982**, 179.
- [16] R. V. Parish, S. M. Cottrill, *Gold Bull.* **1987**, 20, 3.
- [17] P. J. Sadler, in A. V. Xavier (Hrsg.), *Frontiers in Bioinorganic Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim **1986**, 376.
- [18] W. S. Rapson, T. Groenewald, *Gold Usage*, Acad. Press, London **1978**.
- [19] A. N. Papazian, *Gold Bull.* **1982**, 15, 81.
- [20] P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5085.
- [21] D. Safer, J. Hainfield, J. S. Wall, J. E. Reardon, *Science* **1982**, 218, 290.

- [22] J. E. Reardon, P. A. Frey, *Biochemistry* **1984**, *23*, 3849.
- [23] W. Jahn, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1313.
- [24] J. T. Fourie, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 2.
- [25] W. F. Berg, *Gold Bull.* **1979**, *12*, 97.
- [26] T. Cooke, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 87.
- [27] M. Antler, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 2.
- [28] H. Becker, R. Schnabl, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 78.
- [29] E. W. Williams, *Gold Bull.* **1980**, *13*, 90.
- [30] S. Tomiyama, Y. Fukui, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 43.
- [31] J. W. Mayer, *Gold Bull.* **1984**, *17*, 18.
- [32] G. Hupston, D. M. Jacobson, *Gold Bull.* **1992**, *25*, 132.
- [33] E. M. Logothetis, R. E. Soltis, *Gold Bull.* **1994**, *27*, 42.
- [34] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 506.
- [35] J. W. Sachtler, M. A. VanHove, J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Letters* **1980**, *45*, 1601.
- [36] J. Schwank, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 2.
- [37] J. Schwank, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 102.
- [38] a) M. Haruta, *Chem. Lett.* **1987**, 405. b) M. Haruta, S. Tsubata, T. Kobayashi, H. Kugeyama, M. J. Genet, B. Delman, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175. c) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- [39] a) G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292. b) G. J. Hutchings, *Gold Bull.* **1996**, *29*, 123.
- [40] a) D. T. Thompson, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 111. b) D. T. Thompson, *Gold Bull.* **1998**, *32*, 12.
- [41] a) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319. b) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 41.
- [42] R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 129.
- [43] N. H. Dryden, J. G. Shapter, L. L. Coatsworth, P. R. Norton, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 979.
- [44] K. Holloway, S. P. Zuhoski, S. Reynolds, C. Matuszewski, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1991**, 204.

- [45] a) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215. b) P. Alejos, S. Coco, P. Espinet, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 799. c) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 441. d) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2327. e) S. Coco, P. Espinet, S. Falagan, J. M. Martin-Alvarez, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 959. f) S. Coco, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, A.-M. Levelut, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 19. g) R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo, J. M. Martin-Alvarez, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2329. h) P. Espinet, *Gold Bull.* **1999**, *32*, 127.
- [46] R. Ishii, T. Kaharu, N. Pirio, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1215.
- [47] T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 687.
- [48] T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1349.
- [49] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- [50] a) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437. b) A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 219. c) J. A. M. Sondaghuethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir* **1995**, *11*, 4823. d) Y. N. Zia, X. M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2332. e) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [51] a) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102. b) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 46. c) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1993**, *16*, 114.
- [52] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11. b) H. Schmidbaur, *Interdisc. Sci. Rev.* **1992**, *17*, 213. c) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 691. d) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391. e) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3.
- [53] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544. b) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 463.
- [54] N. Dufour, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1993**, *12*, 2408.
- [55] O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 72.

- [56] A. Blumenthal, H. Beruda, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1005.
- [57] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, 345, 140.
- [58] K. Issleib, F. Kreck, U. Kühne, *Z. Chem.* **1984**, 24, 261.
- [59] a) K. Dziwok, J. Lachman, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 423. b) H. Schmidbaur, K. Dziwok, A. Grohmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 893.
- [60] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417.
- [61] R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2506.
- [62] D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2679.
- [63] a) R. E. Powell, *J. Chem. Ed.* **1968**, 45, 558. b) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271.
- [64] a) O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8241. b) N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3261.
- [65] J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3261.
- [66] D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhengyang, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 385.
- [67] P. Schwertfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3593.
- [68] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563. b) J. Li, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630. b) P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604. c) J. Li, P. Pyykkö, *Chem Phys. Lett.* **1991**, 177, 103. d) J. Li, P. Pyykkö, *Chem Phys. Lett.* **1992**, 197, 586. e) P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 133. f) P. Pyykkö, N. Runeberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1812. g) P. Pyykkö, K. Angermaier, B. Assmann, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1889. h) P. Pyykkö, J.-P. Descleaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 21, 271.
- [69] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 433.
- [70] S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Nature* **1995**, 377, 503.

- [71] H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, *Chem. Ztg.* **1975**, *99*, 91.
- [72] G. E. Coates, C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 539.
- [73] W. Beck, S. Tadros, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 231.
- [74] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 395.
- [75] L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, O. Yu. Burtseva, M. A. Porai-Koshits, E. I. Smyslova, K. I. Grandberg, *Metalloorg. Khim.* **1990**, *3*, 364.
- [76] J. M. Forward, D. Bohman, J. P. Fackler Jun., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330.
- [77] D. T. Hill, B. M. Sutton, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 679.
- [78] a) P. D. Cookson, E. R. T. Tiekink, *J. Coord. Chem.* **1992**, *26*, 313. b) P. D. Cookson, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 259.
- [79] a) M. Nakamoto, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 605. b) B.-C. Tzeng, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 135.
- [80] A. Sladek, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1959.
- [81] J. P. Fackler Jun., R. J. Staples, A. Elduque, T. Grant, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 520.
- [82] S. Onaka, Y. Katsukawa, M. Yamashita, *Chem Lett.* **1998**, 525.
- [83] B.-C. Tzeng, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3978.
- [84] J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1058.
- [85] P. Bishop, P. Marsh, A. K. Brisdon, B. J. Brisdon, M. F. Mahan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 675.
- [86] a) B.-C. Tzeng, J. Zank, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 825. b) J. D. E. T. Wilton-Ely, S. Hofreiter, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 1257.
- [87] J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6266.
- [88] R. M. Davila, R. J. Staples, A. Elduque, M. M. Harlass, L. Kyle, J. P. Fackler Jun., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5940.
- [89] M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, R. Terroba, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3932.

- [90] a) M. Nakamoto, H. Kojima, M. Paul, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1341. b) R. M. Davila, R. J. Staples, J. P. Fackler Jun., *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1898.
- [91] R. M. Davila, A. Elduque, T. Grant, R. J. Staples, J. P. Fackler Jun., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1749.
- [92] M. Nakamoto, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1993**, 1347.
- [93] M. Viotte, B. Gautheron, I. Nifant'ev, L. G. Kuz'mina, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 253, 71.
- [94] W. J. Hunks, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5930.
- [95] B.-C. Tzeng, C.-M. Che, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1771.
- [96] H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2333.
- [97] S. Wang, J. P. Fackler Jun., *Inorg. Chem.* **1990**, 127, 4404.
- [98] A. Sladek, W. Schneider, K. Angermaier, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 765.
- [99] P. G. Jones, A. Weinkauff, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 87.
- [100] A. Sladek, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 907.
- [101] J. M. Lopez-de-Luzuriaga, A. Sladek, W. Schneider, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 641.
- [102] L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, E. I. Smyslova, K. I. Grandberg, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1992**, 37, 1420.
- [103] J. M. Lopez-de-Luzuriaga, A. Sladek, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4511.
- [104] S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 901.
- [105] A. Sladek, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3268.
- [106] A. Sacco, M. Freni, *Gazz. Chim. Ital.* **1955**, 85, 989.
- [107] S. Esperas, *Acta Chem. Scand.* **1976**, A30, 527.
- [108] D. S. Eggleston, D. F. Chodosh, R. L. Webb, L. L. Davis, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 36.
- [109] C.-M. Che, H. K. Yip, W. T. Wong, T. F. Lai, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 197, 177.

- [110] W. Schneider, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 790.
- [111] T. J. Mathieson, A. G. Langdon, N. B. Milestone, B. K. Nicholson, *Chem. Commun.* **1998**, 371.
- [112] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3881.
- [113] T. J. Mathieson, A. G. Langdon, N. B. Milestone, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 201.
- [114] R. E. Bachmann, M. S. Fioritto, S. K. Fetics, T. M. Cocker, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5376.
- [115] H. Ecken, M. M. Olmstead, B. C. Noll, S. Attar, B. Schlyer, A. L. Balch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3715.
- [116] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1196.
- [117] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, *Organometallics* **1997**, *16*, 5628.
- [118] G. Jia, C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1993**, *12*, 263.
- [119] G. Jia, C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1993**, *12*, 4771.
- [120] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541.
- [121] H. Xiao, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3699.
- [122] M. J. Irwin, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, D. S. Yufit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 219.
- [123] W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1996**, *15*, 5445.
- [124] R. E. Bachmann, S. A. Bodolosky-Bettis, S. C. Glennon, S. A. Sirichio, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7146.
- [125] J. D. E. T. Wilton-Ely, H. Ehlich, A. Schier, H. Schmidbaur, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3216.
- [126] J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, *20*, 1895.
- [127] W. Schneider, A. Sladek, A. Bauer, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, *52b*, 53.
- [128] A. Bauer, W. Schneider, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2225.
- [129] C.-M. Che, W.-T. Wong, T.-F. Lai, H.-L. Kwong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 243.

- [130] C.-M. Che, F. H. Herbstein, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2572.
- [131] K. R. Mann, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *10*, 451.
- [132] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2.
- [133] M. J. Irwin, L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1281.
- [134] R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1055.
- [135] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 313.
- [136] C.-M. Che, H. K. Yip, W. C. Lo, S. M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 887.
- [137] V. W.-W. Yam, S. W. K. Choi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4227.
- [138] M.-C. Brandys, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 1280.
- [139] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, K. M.-C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 3.
- [140] C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3376.
- [141] Z. Qin, M. J. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 2676.
- [142] M.-C. Brandys, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4839.
- [143] M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13101.
- [144] A. Sladek, *Dissertation* **1996**, TU München.
- [145] W. B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1996.
- [146] D. Rendell, D. Mowthorpe, *Fluorescence and Phosphorescence*, Wiley, Chichester **1987**.
- [147] G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, New York **1990**.
- [148] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1994**.
- [149] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1733.
- [150] C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler Jun., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236.
- [151] A. Bauer, *Dissertation* **1996**, TU München.

- [152] S. S. Tang, C.-P. Chang, I. J. B. Lin, L.-S. Liou, J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294.
- [153] L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. J. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4616.
- [154] B.-C. Tzeng, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1681.
- [155] W. E. van Zyl, J. M. Lopez-de Luzuriaga, J. P. Fackler Jun., *J. Mol. Struct.* **2000**, *516*, 99.
- [156] D. V. Toronto, B. Weissbart, D. S. Tinti, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2484; 2490.
- [157] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [158] SHELXTL-PC 4.1., Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- [159] G. M. Sheldrick, T. R. Schneider, *Methods Enzymol.* **1997**, *277*, 319.
- [160] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, *Program for Refinement of Structures*, Universität Göttingen **1993**.
- [161] J. Casanova, R. E. Schuster, N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280.
- [162] a) I. Ugi, R. Meyr, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 300. b) I. Ugi, R. Meyr, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 1060.
- [163] C. Grundmann, *Chem. Ber.* **1973**, *91*, 1380.
- [164] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 492.
- [165] L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4376.
- [166] R. A. Baldwin, M. T. Cheng, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1572.
- [167] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471.
- [168] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371.
- [169] B. Brachhäuser, O. Steigelmann, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *125*, 2705.
- [170] A. K. Al-Sa'ddy, C. A. McAuliffe, R. P. Parish, J. A. Sandbank, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 191.
- [171] N. C. Baenziger, W. E. Bennet, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 962.
- [172] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J.J. Vittal, *Organometallics* **1993**, *12*, 3565.
- [173] Y. Yang, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1946.

- [174] a) F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3070. b) L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3687. c) A. Ya. Zheltov, E. N. Avramenko, B. I. Stepanov, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 342. d) E. M. Alov, A. V. Nikiforov, S. E. Novikov, D. B. Kobylinskii, Yu. A. Moskvichev, G. G. Kryukova, O. A. Yasinskii, N. A. Budanov, *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1160.