

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

**Neue Oligomerisierungsphänomene in der Gold(I)-Chemie am
Beispiel der (Phosphan)gold-Komplexe**

Armin Hamel

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. E. Born
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur
2. Univ.-Prof. (Komm.) Dr. W. Nitsch, em.

Die Dissertation wurde am 26.11.2001 bei der Technischen Universität eingereicht und durch
die Fakultät für Chemie am 07.01.2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1999 bis September 2001 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur

danke ich für das interessante Thema dieser Arbeit, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung.....	10
B	Aufgabenstellung.....	13
C	Bisheriger Kenntnisstand.....	15
1	Grundzüge der Gold(I)-Chemie.....	15
1.1	Allgemeines.....	15
1.2	Aurophilie und relativistischer Effekt.....	16
1.3	Elementzentrierte Gold(I)-Komplexe.....	17
2	Koordinationszahlen und intermolekulare Aggregation bei Gold(I)- Komplexen mit Donoratomen aus der fünften Hauptgruppe.....	20
2.1	Koordinationszahlen und intermolekulare Aggregation bei einzähligen Phosphanliganden.....	20
2.1.1	Mono(phosphan)gold(I)-Komplexe.....	20
2.1.2	Bis(phosphan)gold(I)-Komplexe.....	23
2.1.3	Tris(phosphan)gold(I)-Komplexe.....	24
2.1.4	Tetrakis(phosphan)gold(I)-Komplexe.....	25
2.2	Gold(I)-Komplexe mit zweizähligen Phosphanliganden.....	27
2.2.1	Struktur motive der 1:2-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe.....	27
2.2.2	Struktur motive der 1:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe.....	30
2.2.3	Struktur motive der 2:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe.....	34
2.3	Gold(I)-Komplexe mit Arsan- und Stibanliganden.....	36
3	Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen.....	38
3.1	Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen der fünften Hauptgruppe.....	38
3.1.1	Gold(I)ammonium-Verbindungen.....	38
3.2	Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen der Elemente der sechsten Hauptgruppe.....	47
3.2.1	Gold(I)oxonium-Verbindungen.....	47

3.2.2	Gold(I)sulfonium-Verbindungen.....	48
3.2.3	Gold(I)selenonium-Verbindungen.....	51
3.2.4	Gold(I)telluronium-Verbindungen.....	54
3.3	Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen der Halogene.....	55
4	Prinzipien der Dimerisierung von Poly[gold(I)]onium-Salzen am Beispiel der Gold(I)oxonium-Salze.....	59
D	Eigene Ergebnisse.....	61
1	(Phosphan)gold(I)-Komplexe.....	61
1.1	Bis(trimethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	61
1.1.1	Synthese.....	61
1.1.2	Charakterisierung.....	61
1.2	{Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-bis(tetrafluoroborat).....	63
1.2.1	Synthese.....	63
1.2.2	Charakterisierung.....	63
1.3	(Triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat.....	65
1.3.1	Synthese.....	65
1.3.2	Charakterisierung.....	66
1.4	Bis(triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat.....	67
1.4.1	Synthese.....	67
1.4.2	Charakterisierung.....	68
1.5	Tris(triphenylphosphan)gold(I)chlorid.....	70
1.5.1	Synthese.....	70
1.5.2	Charakterisierung.....	70
2	Gold(I)oxonium-Salze.....	72
2.1	μ -{[Tris(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium}-hexafluoroantimonat.....	72
2.1.1	Synthese.....	72
2.1.2	Charakterisierung.....	73
3	Gold(I)sulfoximinium-Salze.....	74
3.1	Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Trimethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	76
3.1.1	μ -N,N-Bis[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- tetrafluoroborat.....	76

3.1.2	μ -N,N,N-Tris[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat)	79
3.2	Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Triethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	79
3.2.1	μ -N,N-Bis[(triethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.....	79
3.2.2	μ -N,N,N-Tris[(triethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat).....	80
3.3	Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Triphenylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	80
3.3.1	μ -N,N-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.....	80
3.3.2	μ -N,N,N-Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat).....	82
3.4	Umsetzung von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit Bis(triphenylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	84
3.4.1	μ -N,N-Bis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.).....	84
3.5	Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit Tris(triphenylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	85
3.5.1	Versuch der Darstellung von μ -N,N-Bis[tris(triphenylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.....	85
3.5.2	Versuch der Darstellung von μ -N,N,N-Tris[tris(triphenylphosphan)-gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat).....	85
3.6	Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit 1,2-[Bis-(diphenylphosphino)ethan]digold(I)-bis(tetrafluoroborat).....	86
3.6.1	μ -N,N-{1,2-[Bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.....	86
3.6.2	μ -N,N,N-{Tris[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-bis(dimethylsulfoximinium)-tetrakis(tetrafluoroborat).....	88
3.7	Diskussion.....	90
4	Gold(I)halonium-Salze.....	91
4.1	Versuche zur Darstellung von {Tetrakis[(trimethylphosphan)gold(I)]-dihalonium}-Salzen.....	92

4.2	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dihalonium}- bis(hexafluoroantimonate).....	92
4.2.1	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dichloronium}- bis(hexafluoroantimonat).....	92
4.2.2	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dibromonium}- bis(hexafluoroantimonat)	93
4.2.3	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]diiodonium}- bis(hexafluoroantimonat)	93
4.3	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dihalonium}- bis(hexafluoroantimonate).....	95
4.3.1	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}- bis(hexafluoroantimonat).....	95
4.3.2	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dibromonium}- bis(hexafluoroantimonat).....	99
4.3.3	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]diiodonium}- bis(hexafluoroantimonat)	101
4.4	{Tetrakis[((2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan)gold(I)]- dihalonium}-Salze.....	104
4.4.1	{Tetrakis[((2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan)gold(I)]- dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat).....	104
4.5	Versuch der Darstellung von {Tetrakis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]- dihalonium}-Salzen.....	106
4.6	Diskussion.....	107
E	Experimenteller Teil.....	109
1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	109
2	Charakterisierung der Verbindungen.....	109
2.1	Elementaranalyse.....	109
2.2	Schmelz- und Zersetzungspunkte.....	109
2.3	Massenspektren.....	110
2.4	Kernresonanzspektren.....	110
2.5	Röntgenstrukturanalyse.....	111
2.6	Ausgangsverbindungen.....	112

3	Durchführungen der Synthesen.....	113
	Vorarbeiten.....	113
	3.1.1 [(2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan]gold(I)chlorid.....	113
	3.1.2 (Triethylphosphan)gold(I)iodid.....	113
3.2	(Phosphan)gold(I)-Verbindungen.....	114
	3.2.1 Bis(trimethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat.....	114
	3.2.2 {Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}- bis(tetrafluoroborat).....	115
	3.2.3 (Triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat.....	117
	3.2.4 [Bis(triphenylphosphan)gold(I)]-hexafluoroantimonat.....	118
	3.2.5 Tris(triphenylphosphan)gold(I)chlorid.....	119
3.3	μ -{[Tris(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium}-hexafluoroantimonat.....	120
3.4	Gold(I)sulfoximinium-Verbindungen.....	121
	3.4.1 μ -N,N-Bis[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- tetrafluoroborat.....	121
	3.4.2 μ -N,N,N-Tris[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- bis(tetrafluoroborat).....	123
	3.4.3 μ -N,N-Bis[(triethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- tetrafluoroborat.....	123
	3.4.4 μ -N,N,N-Tris[(triethylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium- bis(tetrafluoroborat).....	125
	3.4.5 μ -N,N-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium- tetrafluoroborat.....	125
	3.4.6 μ -N,N,N-Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- bis(tetrafluoroborat).....	127
	3.4.7 μ -N,N-Bis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- tetrafluoroborat.....	128
	3.4.8 μ -N,N-1,2-Bis{[(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}- dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat.....	129
	3.4.9 μ -N,N,N-Tris[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)]- bis[dimethylsulfoximinium]-tetrakis(tetrafluoroborat).....	130
3.5	Gold(I)halonium-Salze.....	131
	3.5.1 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dichloronium]- bis(hexafluoroantimonat).....	131

3.5.2	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dibromonium}- bis(hexafluoroantimonat)	131
3.5.3	{Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]diiodonium]- bis(hexafluoroantimonat)	132
3.5.4	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}- bis(hexafluoroantimonat)	133
3.5.5	{Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dibromonium}- bis(hexafluoroantimonat)	134
3.5.6	Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]diiodonium}- bis(hexafluoroantimonat)	136
3.5.7	{Tetrakis[((2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan)gold(I)]- dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat).....	137
F	Dank.....	140
G	Zusammenfassung.....	141
H	Literaturverzeichnis.....	149

A Einleitung

Das Metall Gold übt schon seit frühester Zeit eine besondere Faszination auf den Menschen aus. Viele alte Kulturen betrachteten Gold aufgrund seines einzigartigen Glanzes als Abbild der Sonne und der Götter. Aufgrund seines edlen Charakters kommt Gold in der Natur fast ausschließlich elementar vor, weshalb sich die Gewinnung des Elements sehr einfach gestaltet. Im Gegensatz zu anderen in der Antike bekannten Metallen wie Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, bedarf es zur Gewinnung von Gold keiner aufwendigen Reduktion aus sulfidischen oder oxidischen Erzen [1]. Wegen seiner Eigenschaften, wie z.B. der hohen Duktilität, der Korrosionsbeständigkeit und nicht zuletzt wegen seines unvergänglichen Glanzes, wird Gold seit jeher zur Fertigung von Schmuck und Münzen verwendet [2].

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts wurde von Alchimisten vergeblich versucht, elementares Gold aus anderen Elementen und ihren Verbindungen zu gewinnen [3]. Trotz der vielen alchemistischen Experimente zur Goldherstellung war über die Chemie des Goldes und seiner Verbindungen lange nur wenig bekannt. Besonders zu erwähnen ist unter anderem der "Cassius'sche Goldpurpur", der seit dem 17. Jahrhunderts zum Färben von Gläsern (Goldrubinglas) und Keramiken Verwendung findet. Dabei handelt es sich um eine Absorptionsverbindung von kolloidalem Gold auf Zinn(IV)oxid [4,5]. Die Dekoration von Glas und Porzellan mit "flüssigem Gold", welches mit schwefelhaltigen Terpenen oder Harzen konserviert werden kann, zählt ebenfalls zu den frühesten Anwendungen von Goldverbindungen überhaupt [4].

Erst Ende der zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts gewann die Goldchemie wieder an Bedeutung, da zu dieser Zeit Auriothioglucose ("Solganol") als Wirkstoff gegen verschiedene Krankheiten, einschließlich des rheumatischen Fiebers, entdeckt und verwendet wurde [6]. Mit dem medizinischen Einsatz von Goldverbindungen, der sogenannten Chrysotherapie (chrysos = Gold), erlebte die Goldchemie einen ersten Aufschwung, der bis heute anhält.

Neben den inzwischen oral verabreichbaren Gold(I)-Schwefelpräparaten zur Behandlung arthritischer Erkrankungen [8-12] wird elementares Gold schon von alters her als Bestandteil von Legierungen in der Zahnmedizin angewendet [7]. Wegen seiner Korrosionsbeständigkeit und seines geringen spezifischen Widerstands wird Goldmetall auch im Bereich der modernen Mikroelektronik eingesetzt [13]. Des Weiteren werden Gold-Kontrastmaterialien in der Elektronenmikroskopie [14-18] und Gold-Sensibilisatoren in der Photographie benutzt [19]. Obwohl es demnach mittlerweile diverse Anwendungen für Gold gibt, wird der Hauptteil des Goldes nach wie vor in der Schmuckindustrie verarbeitet [7].

Neuerdings hat Gold auch Einzug in das Gebiet der Katalyse gehalten. Durch Dotierung einiger heterogener Katalysatoren mit Gold kann deren Aktivität und Selektivität deutlich gesteigert werden [20,21]. So werden bei der Dehydrierung von Cyclohexen eingesetzte Platinkatalysatoren mit Gold dotiert [22]. Zur Oxidation von CO bei tiefen Temperaturen sowie bei der Propylenoxidation werden oxidische Trägermaterialien wie TiO_2 oder SnO_2 mit feinverteiltem Gold belegt [23]. Auch in der homogenen Katalyse wird Gold eingesetzt, beispielsweise bei Additionsreaktionen von Wasser, Alkoholen sowie Aminen an nicht aktivierte Alkine. Die dort verwendeten Gold(I)- und Gold(III)-Katalysatoren sind den bislang verwendeten Quecksilberverbindungen deutlich überlegen [24].

Zur weiteren Entwicklung neuer Technologien wurden neue Verbindungsklassen des Goldes erschlossen. So wurden eine Reihe von flüchtigen Precusoren entwickelt, um Verfahren zur Abscheidung von Goldschichten auf Oberflächen aus der Gasphase zu etablieren [25-27]. Potentielle Anwendungen finden sich auch im Bereich der Flüssigkristall-Technologie, wo bevorzugt Gold(I)-Isonitril- und -Acetylidkomplexe eingesetzt werden können [28-30], sowie im Bereich der Nano-Technik, wo die Bildung von Self-Assembly-Monolayers (SAM's) von Thiolen auf Goldoberflächen neue Möglichkeiten erschließt [31].

Trotz der zahlreichen Einsatzgebiete von elementarem Gold und seinen Verbindungen blieb das Verständnis der zugrundeliegenden Zusammenhänge lange Zeit auf der Stufe einer phänomenologischen Beschreibung stehen. So sind der edle Charakter von Gold, seine auffällige Farbe, die hohe Stabilität des Au^- -Ions und des Au_2 -Moleküls in der Gasphase Befunde, die zwar seit langem schon bekannt waren, die aber erst in jüngster Zeit besser verstanden werden [32-34]. Wesentlichen Anteil an diesem Fortschritt hat der zunehmende

routinemäßige Einsatz moderner Untersuchungsmethoden, durch die sich konstitutionelle, dynamische und strukturelle Charakteristika von Verbindungen genauer erfassen lassen.

B Aufgabenstellung

In der Gold(I)-Komplexchemie sind in den letzten Jahrzehnten eine ganze Reihe von Verbindungen gefunden worden, deren Strukturen intra- und intermolekulare Gold-Gold-Wechselwirkungen erkennen lassen (Aurophilie). Die dabei auftretenden Au-Au-Kontakte haben einen entscheidenden Einfluß auf die Bindungsverhältnisse und die damit verbundenen vielfältigen Strukturprinzipien von Gold(I)-Komplexen. Diese Wechselwirkung zwischen den Gold(I)-Zentren kann je nach Wahl der Liganden stark variieren, sodaß neben der Dimerisierung auch Oligomerisation oder gar Polymerisation der betroffenen Verbindungen beobachtet werden.

In dieser Arbeit galt es drei Aufgaben zu erfüllen. Die erste bestand darin, die Reihe der einfachen (Phosphan)gold(I)-Komplexe vom Typ $LAuX$, die für fast alle präparativen Arbeiten die Grundsubstanzen darstellen, weiter zu erschließen. In einem zweiten Teil sollten Sulfoximine $R_2S(O)NH$ auf ihre Ligandeneigenschaften für Gold(I)-Zentren überprüft werden. Die dritte Aufgabe bestand schließlich darin, die Chemie der nur in Ansätzen bekannten Gold(I)halonium-Salze durch gezielte Auswahl geeigneter Komponenten fest zu etablieren.

(Phosphan)gold(I)-Komplexe stellen eine große Verbindungsklasse dar, die mittlerweile sehr gut untersucht worden ist. Sie sind nicht nur einfach zu synthetisieren, sondern zeichnen sich meist durch eine hohe Stabilität aus, weshalb sie bevorzugt als Vorstufen von Synthesen anderer Gold(I)-Verbindungen eingesetzt werden. Es galt deshalb, die Palette der Verbindungen dieses Typs nach verschiedenen Richtungen zu erweitern. Von besonderem Interesse waren strukturelle Verwandtschaften mit bereits existierenden Verbindungen, um allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen.

Sulfoximine sind enge Verwandte der Phosphinimine, deren Gold(I)-Komplexchemie bereits gut entwickelt ist, vergleichbar mit der der Carbodiimine. Somit war es das Ziel dieser Arbeit auch das Sulfoximin $Me_2S(O)NH$ stufenweise zu arieren und die Produkte in ihrer Stöchiometrie und Struktur festzulegen. Die unterschiedlichen Funktionalitäten erlauben dafür zunächst keine sicheren Vorhersagen.

In der Literatur ist erst eine begrenzte Auswahl an Gold(I)halonium-Salzen des Typs $\{[(R_3P)Au]_2X\}A$ ($X = Cl, Br, I$; $A =$ nicht koordinierendes Anion) beschrieben, aber nur an zwei Beispielen ist es gelungen, die Kristallstruktur zu bestimmen. In beiden Verbindungen liegt das Kation isoliert monomer vor. Rechnungen auf DFT-Niveau am verwandten System der Gold(I)oxonium-Salze, $\{[(R_3P)Au]_3O\}A$ ($A =$ nicht koordinierendes Anion), haben jedoch gezeigt, daß in Abhängigkeit von der Größe der Liganden und der Lage der Anionen im Kristall Oligomerisation eintreten kann. Daraus ergab sich die weitere Aufgabenstellung, bei Gold(I)halonium-Salzen die bisher nicht beobachtete Dimerisation zu verwirklichen.

C Bisheriger Kenntnisstand

1 Grundzüge der Gold(I)-Chemie

1.1 Allgemeines

Gold in der Oxidationsstufe +I ist in wässriger Lösung instabil und unterliegt der Disproportionierung. Mit starken Komplexbildnern wie z. B. Cyanid kann die einwertige Stufe allerdings stabilisiert werden, so daß mittlerweile eine ganze Reihe von Verbindungen mit dieser Oxidationsstufe bekannt sind. Wie auch bei anderen Übergangsmetallen sind die am häufigsten verwendeten Liganden tertiäre Phosphane [1b,35,36].

Es existieren drei Typen von Gold(I)-Koordinationsverbindungen, in denen das Metallatom linear koordiniert wird. Die Verbindungen setzen sich aus neutralen (L) und/oder anionischen Liganden (X) zusammen, wodurch neutrale Komplexe L-Au-X, kationische Komplexe [L-Au-L]⁺ oder anionische Komplexe [X-Au-X]⁻ gebildet werden können [1b].

Für diese drei Typen konnte in jüngster Zeit mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eine ganze Reihe struktureller Besonderheiten aufgezeigt werden [37-43]. So findet man in den Festkörperstrukturen oft ungewöhnlich kurze Gold-Gold-Abstände, die meist viel kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius eines Goldatoms (4 Å) sind und in einigen Fällen sogar den Bindungsabstand in elementarem Gold (2.884 Å) unterschreiten. Dieses Phänomen ist mit klassischen Bindungsmodellen nicht zu erklären, besitzt doch Gold mit der Oxidationsstufe +I und der Elektronenkonfiguration [Xe]4f¹⁴5d¹⁰ eine abgeschlossene Elektronenhülle.

1.2 Auophilie und relativistischer Effekt

Das Phänomen der in vielen Kristallstrukturen auftretenden Gold-Gold-Wechselwirkungen wird als Auophilie [44] bezeichnet. Die damit verbundenen Energien wurden nicht nur anhand einiger theoretischer Modellsysteme berechnet [45-46], sondern auch experimentell bestimmt [47-49]. Sie liegen mit 29-46 kJ/mol in derselben Größenordnung wie Wasserstoffbrückenbindungen [50,51]. Derartige auophile Wechselwirkungen haben somit einen entscheidenden Einfluß auf die Konfiguration und die Konformation in molekularen und supramolekularen Strukturen.

Will man diese Wechselwirkungen erklären, so muß man sowohl relativistische als auch Korrelationseffekte berücksichtigen [52-62]. Gold besitzt eine hohe Kernladung, wodurch die kernnahen Elektronen durch die starken Coulomb-Potentiale Bahngeschwindigkeiten erreichen, die sich der Lichtgeschwindigkeit nähern. Nach der Einstein'schen Relativitätstheorie kommt es bei den Elektronen zu einer relativistischen Massenzunahme, die zu einer Abnahme des effektiven Bohr'schen Radius ($a \sim 1/m$) führt. Diese Massenzunahme und die damit verbundene Orbitalkontraktion betrifft insbesondere die s-Elektronen. Die p-Orbitale hingegen sind davon weit weniger betroffen. Durch die kleineren s- und p-Orbitale wird die Kernladung stärker abgeschirmt, so daß die d- und f-Elektronen ein gegenüber nichtrelativistischen Modellen abgeschwächtes Feld erfahren und demzufolge einen größeren Abstand zum Kern einnehmen. Es kommt hier zu einer relativistischen Expansion. Berechnungen zeigen, daß die relativistischen Effekte bei Gold ein lokales Maximum erreichen (Abbildung 1a). Für die äußere Elektronenschale ergibt sich daraus eine energetische Absenkung des 6s-Niveaus unter gleichzeitiger Anhebung der 5d-Niveaus (Abbildung 1b).

Diese energetische Annäherung ermöglicht zusätzliche bindende Wechselwirkungen zwischen 5d/6s-Hybrid-Orbitalen ($5d^{10}$ - $5d^{10}$ -Wechselwirkung).

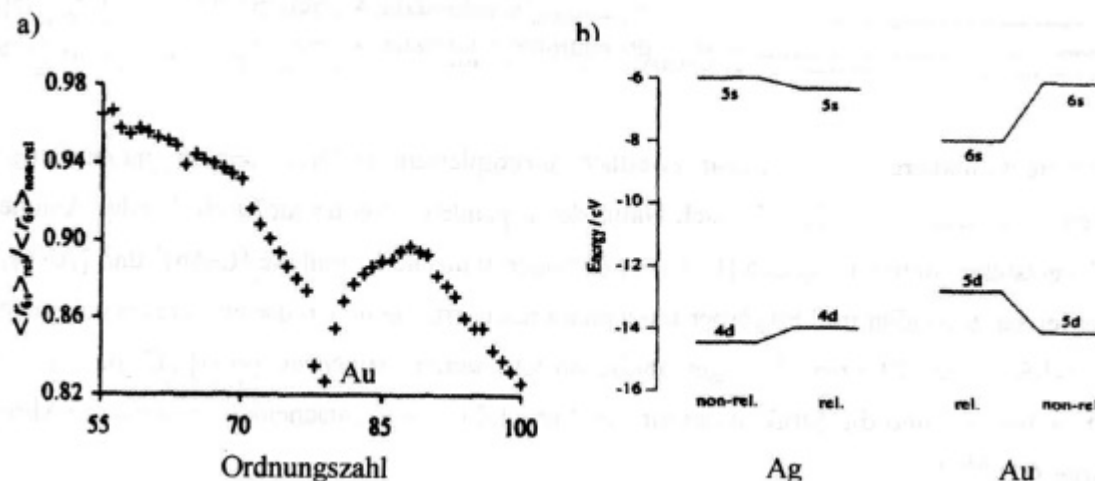


Abbildung 1: a) Quotient der relativistischen und nicht-relativistischen 6s-Bahnradialen als Funktion der Kernladung [63]; b) Berechnete relativistische und nicht-relativistische (n-1)d- und ns-Orbitalenergien für Ag (n = 5) und Au (n = 6) [61]

1.3 Elementzentrierte Gold(I)-Komplexe

Welchen durchgreifenden Einfluß die eingangs beschriebene Aurophilie auf die Natur von Gold(I)-Verbindungen hat, läßt sich gut an elementzentrierten Gold(I)-Clustern aufzeigen, von denen mittlerweile eine ganze Reihe von Verbindungsgruppen existieren. Intramolekulare Metall-Metall-Kontakte führen zur Bildung polyedrischer Strukturen, in denen ein Hauptgruppenelement von $[LAu]^+$ -Einheiten umgeben ist. In Abbildung 2 sind die Poly-Auro(I)-Elementverbindungen des Typs $[E(AuL)_n]^{m+}$ (n = 2-6, m = 1-3, L = tert.-Phosphin, E = Element der vierten bis siebten Hauptgruppe) [64-70,171] dargestellt.

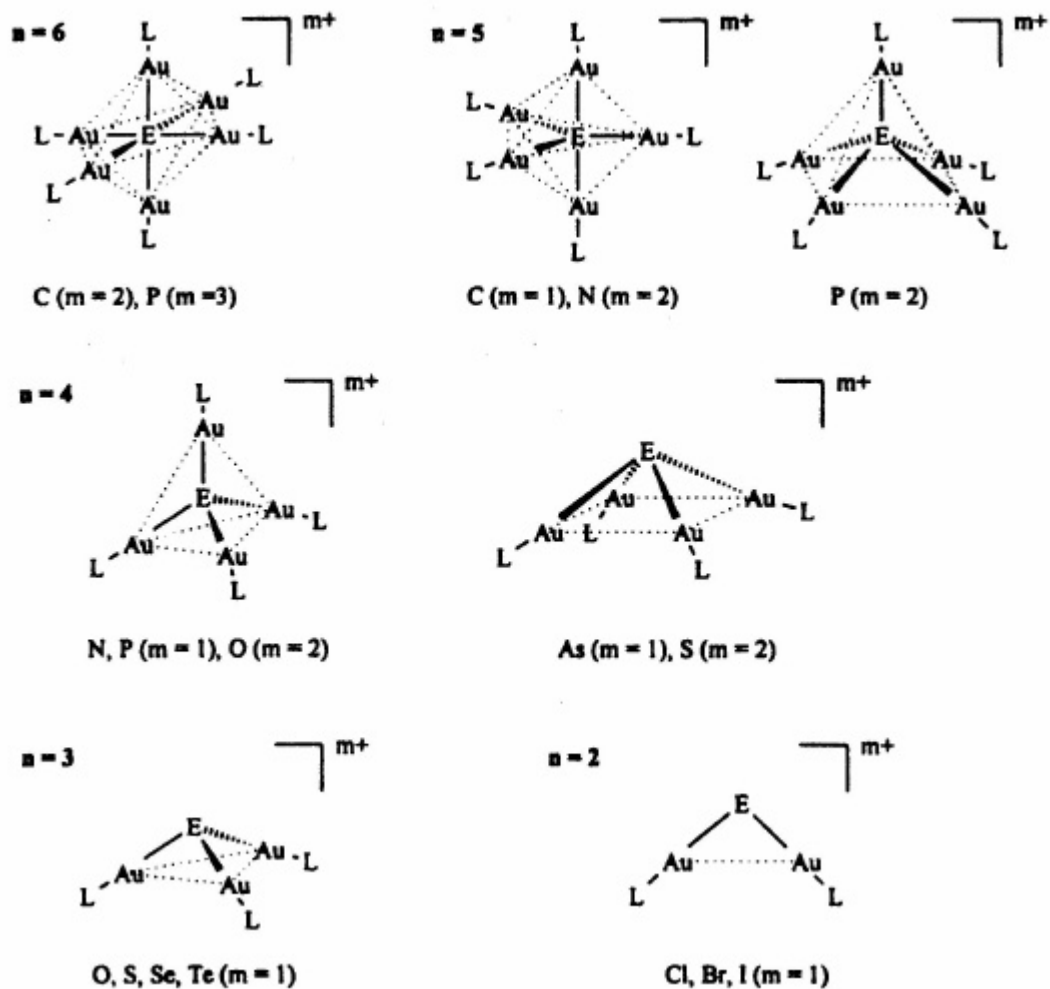


Abbildung 2: Schematische Übersicht der bisher bekannten elementzentrierten Gold(I)-Cluster

Die Symmetrieeigenschaften sowie die Energie des Grenzorbitals des kationischen Fragments $[LAu]^+$ sind denen des Protons H^+ oder eines Alkyl-Kations R^+ ähnlich. Durch diese Isobalbeziehung lassen sich ähnliche Stöchiometrien und Strukturen bisher unbekannter Molekülsysteme vorhersagen (Tabelle 1) [71,72].

Tabelle 1: Isolobalität von $[H]^+$ -, $[R]^+$ - und $[LAu]^+$ -Einheiten an Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffzentren

$[H]^+$	$[R]^+$	$[LAu]^+$
H_2O	R_2O	$(LAu)_2O$
H_3O^+	R_3O^+	$(LAu)_3O^+$
H_4O^{2+}	R_4O^{2+}	$(LAu)_4O^{2+}$
H_3N	R_3N	$(LAu)_3N$
H_4N^+	R_4N^+	$(LAu)_4N^+$
H_5N^{2+}	R_5N^{2+}	$(LAu)_5N^{2+}$
H_4C	R_4C	$(LAu)_4C$
H_5C^+	R_5C^+	$(LAu)_5C^+$
H_6C^{2+}	R_6C^{2+}	$(LAu)_6C^{2+}$

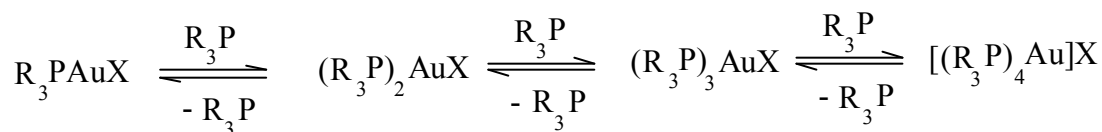
Es zeigt sich, daß die nach dem klassischen Modell maximale Koordination des Zentralatoms durch Aufnahme zusätzlicher $[LAu]^+$ -Einheiten überschritten wird. Durch die intramolekularen aurophilen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gold(I)-Einheiten kommt es zu hyperkoordinierten Clustern von hoher Stabilität, wie es z. B. in den Verbindungen $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$ [44], $[C(AuPPh_3)_5]^+$ [64], $[N(AuPPh_3)_5]^{2+}$ [65a] und $[O(AuP-o-Tol_3)_4]^{2+}$ [67e] der Fall ist.

2 Koordinationszahlen und intermolekulare Aggregation bei Gold(I)-Komplexen mit Donoratomen aus der fünften Hauptgruppe

2.1 Komplexe mit einzähnigen Phosphanliganden

Bei den meisten der Koordinationsverbindungen von Gold in der Oxidationsstufe +I handelt es sich um lineare, zweifach-koordinierte Phosphangold(I)-Verbindungen des Typs R_3PAuX . Verbindungen mit $X =$ Halogen bzw. Pseudohalogen sind sehr stabil und dienen häufig als Edukte für die Synthese von Derivaten und von Organogold(I)-Komplexen.

Durch Zugabe von weiterem Liganden R_3P zu in Lösung vorliegenden linearen Komplexen R_3PAuX entstehen über Ligandenaustauschprozesse die Spezies der Zusammensetzungen $(R_3P)_2AuX$, $(R_3P)_3AuX$ und $[(R_3P)_4Au]X$ [74]. Bei diesen Austauschprozessen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, wie ^{31}P -NMR-Studien mehrfach bewiesen haben.



Die Stöchiometrie und das Austauschverhalten wird stark von den sterischen und elektronischen Gegebenheiten der Liganden bestimmt.

2.1.1 Mono(phosphan)gold(I)-Komplexe

Verbindungen der allgemeinen Form R_3PAuX können leicht aus R_2SAuX bzw. $THTAuX$ und einem Äquivalent des entsprechenden Phosphans oder direkt aus $HAuCl_4$ und zwei Äquivalenten PR_3 hergestellt werden.

Die so erhaltenen Verbindungen R_3PAuX liegen im Kristall entweder als Monomere oder als höhermolekulare Einheiten vor, die über kurze Gold-Gold-Kontakte intermolekular miteinander verknüpft sind. Dabei bestimmt der räumliche Anspruch der Liganden R_3P [77] und der Substituenten X [78] maßgeblich die Aggregation der Einzelmoleküle zu Molekülverbänden.

Sterisch anspruchsvollere Phosphane bilden Phosphangold(I)-Komplexe, wie z. B. Mes_3PAuCl [79], Ph_3PAuCl [80] und ${}^i\text{Pr}_3\text{PAuCl}$ [78], die im Kristall monomer vorliegen. Bei geringerem Raumbedarf der Liganden bilden sich zwischen den Goldatomen annähernd senkrecht zur P-Au-X-Bindungsachse intermolekulare Au-Au-Bindungen aus, wobei die lineare Koordinationsgeometrie am Goldatom kaum verändert wird. Die Dimerisierung erfolgt entweder über die Ausbildung gekreuzt zueinander stehender P-Au-X-Achsen (z. B. Ph_3PAuSPh [86], $\text{Ph}_3\text{PAuSePh}$ [87], Me_3PAuI [83]) oder über Molekülpaare, die antiparallel ausgerichtet sind (z. B. $\text{MesPH}_2\text{AuCl}$ [82], $(o\text{-Tol})_2\text{PHAuCl}$ [88], $\text{Me}_2\text{PhPAuCl}$ [81]). In Abbildung 3 wird schematisch die antiparallele und die gekreuzte Variante dargestellt.

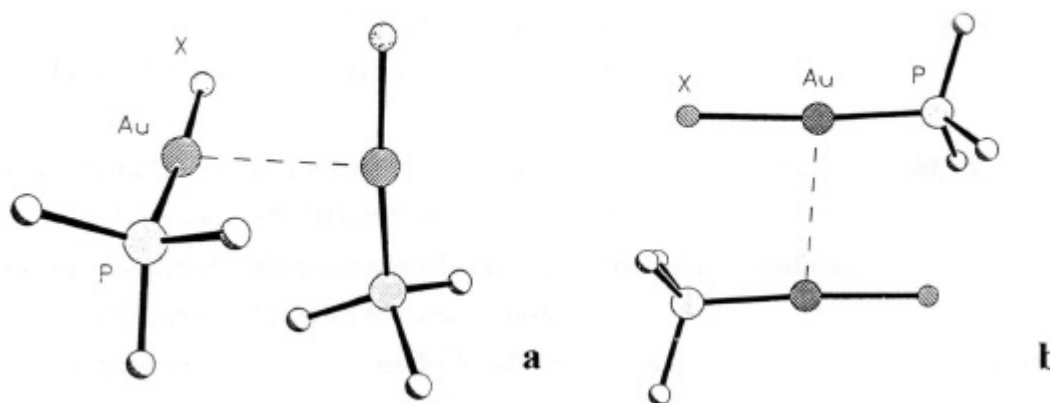


Abbildung 3: a) gekreuzt angeordnetes Molekülpaar; b) antiparallel angeordnetes Molekülpaar

Nimmt der Raumbedarf noch weiter ab, so können nicht nur Dimere, sondern auch Trimere oder gar Ketten-Polymere erhalten werden. Ketten-Polymere bilden sich im Falle von Me_3PAuCl [78], Me_3PAuCN [89] oder $(o\text{-Tol})\text{PH}_2\text{AuBr}$ [84] aus. Me_3PAuCl und Me_3PAuCN kristallisieren isomorph mit drei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen. Dabei sind alle Moleküle mit einem Torsionswinkel von etwa 140° gekreuzt zueinander angeordnet (Abbildung 4).

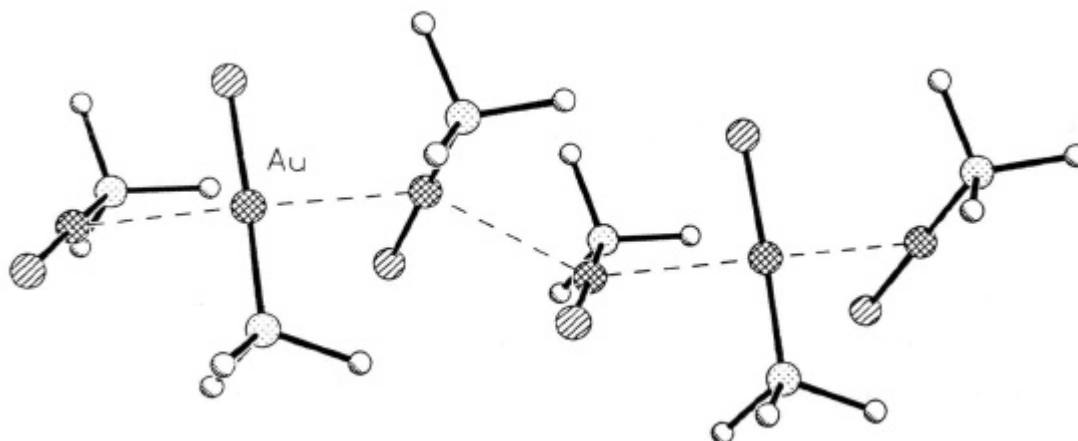


Abbildung 4: Kettenstruktur von Me_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$)

$(o\text{-Tol})\text{PH}_2\text{AuBr}$ besitzt ebenfalls eine Kettenstruktur, in der die Moleküle abwechselnd gekreuzt und antiparallel zueinander vorliegen (Abbildung 5).

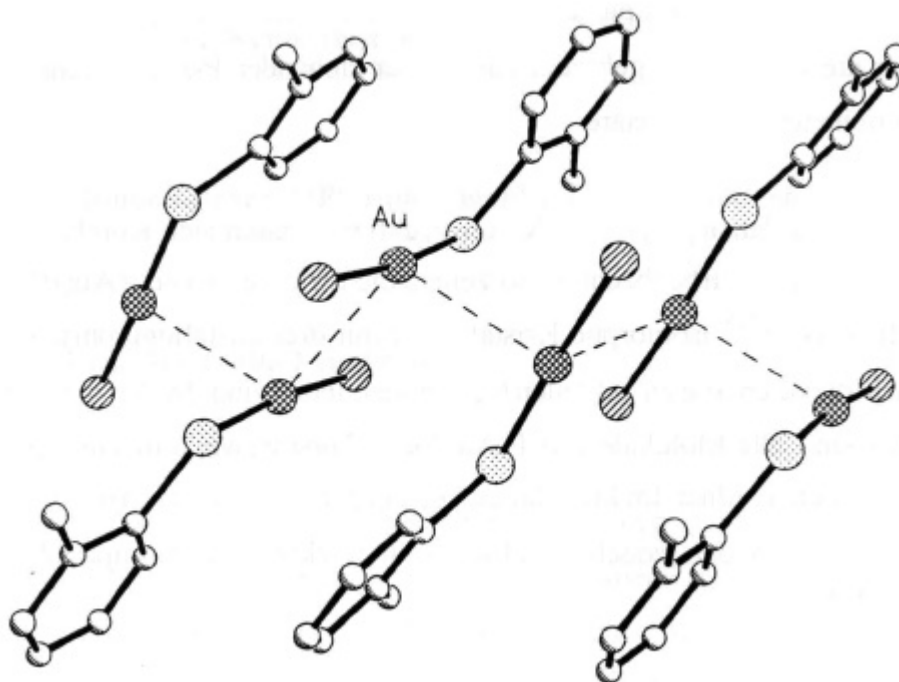


Abbildung 5: Kettenstruktur von $(o\text{-Tol})\text{PH}_2\text{AuBr}$

Es können aber auch zweidimensionale Aggregationen unter Ausbildung von "Gold-Schichten" erzeugt werden, wenn der Raumanpruch der Liganden genauso groß oder gar geringer als der des Goldes ist, wie es bei $(\text{OC})\text{AuCl}$ [85] der Fall ist.

2.1.2 Bis(phosphan)gold(I)-Komplexe

Mittlerweile ist eine große Anzahl an Bis(phosphan)gold(I)-Komplexen des Typs $(R_3P)_2AuX$ synthetisiert und gut untersucht worden. Die Koordinationsgeometrien am Gold reichen von ionischen $[(R_3P)_2Au]^+$ -Einheiten und nicht-koordinierenden Anionen [78,90-92,94-96] bis hin zu dreifach koordinierten, nahezu trigonal-planaren $(R_3P)_2AuX$ -Komplexen [91,92].

$(Ph_3P)_2AuCl \cdot 0.5C_6H_6$ [91] ist ein Beispiel für eine Verbindung mit koordinierendem Anion, in der das Zentralatom nahezu trigonal-planar von seinen Liganden und dem Chlorid-Ion umgeben ist. In den Komplexen $[(tBu_3P)_2Au]Cl$ [95], $[(Me_3P)_2Au]BF_4$ [96] und $[(Ph_3P)_2Au]X$ ($X = PF_6, NO_3, BF_4, C(CN)_3$) [94] läßt sich keine Koordination des Anions an das Goldzentrum beobachten und die P-Au-P-Bindungen sind annähernd linear. In Abbildung 6 ist die Struktur des Phosphangold-Kations in $[(Me_3P)_2Au]BF_4$ gezeigt.

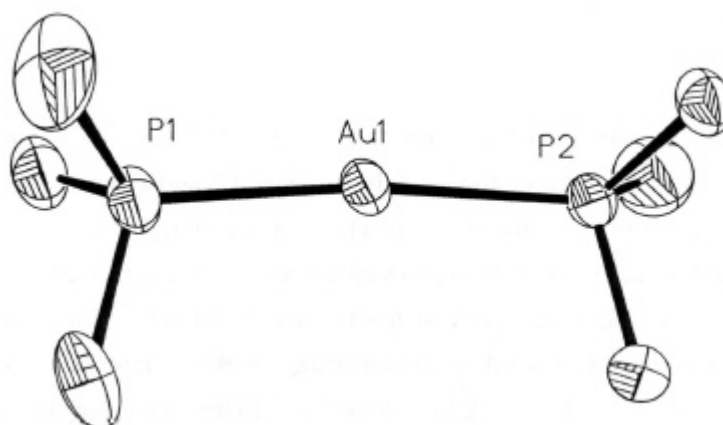


Abbildung 6: Kristallstruktur des $[(Me_3P)_2Au]^+$ -Kations im BF_4^- -Salz

Nachdem $[(Me_3P)_2Au]BF_4$ schon seit 1972 bekannt gewesen war [97], wurde 1995 von Schmidbaur et al. auch die Kristallstruktur dieser Verbindung bestimmt [96]. Erstaunlicherweise treten trotz der sterisch wenig anspruchsvollen Liganden zwischen den Kationen keine Au-Au-Wechselwirkungen auf. Die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierende Verbindung besitzt im Kation einen P-Au-P-Winkel von 173.4° .

1993 konnten Vicente et al. das Phosphinat $[(PPh_3)_2N][Au\{P(O)Ph_2\}_2]$ darstellen und kristallisieren. Durch sterische Effekte liegt das Anion $[Au\{P(O)Ph_2\}_2]^-$ im Kristall isoliert vor mit einem P-Au-P-Winkel von exakt 180° [131].

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Komplexe $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})\text{AuP}(\text{O})\text{Ph}_2$ und $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{OH})\text{AuP}(\text{O})(\text{OPh})_2$, die im Kristall als Dimere auftreten [130]. In den Abbildungen 7a und 7b ist das Dimer $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})\text{AuP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ in der Seitenansicht und in der Projektion entlang der Au-Au-Achse gezeigt.

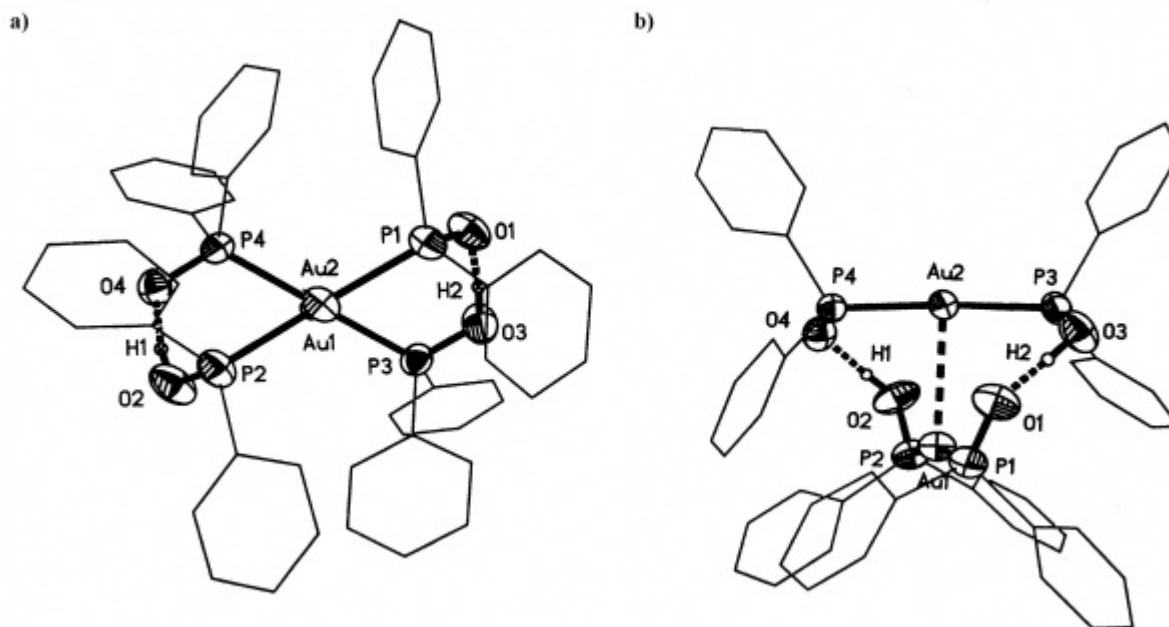


Abbildung 7: Kristallstruktur des Dimers $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})\text{AuP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ in a) der Ansicht entlang der Au-Au-Achse und b) der Seitenansicht

Formal besteht der Komplex aus dem neutralen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$ - und dem anionischen $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^-$ -Liganden. Neben den Au-Au-Wechselwirkungen stabilisieren zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen die dimere Anordnung. Obwohl die Wasserstoffbrückenbindungen unsymmetrisch sind, unterscheiden sich die P-O-Bindungslängen kaum voneinander. Die P-Au-P-Bindungen weichen mit Winkeln von 167.56° (für den P2-Au1-P1-Winkel) und 176.53° (für den P3-Au2-P4-Winkel) teilweise deutlich von der Linearität ab.

2.1.3 Tris(phosphan)gold(I)-Komplexe

Die Koordination von drei Liganden an das Goldatom gelingt nur mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden. So bildet sich mit dem Ligand Cy_3P lediglich das zweifach-koordinierte Kation $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ [98], wohingegen die Phosphane Bu_3P , Ph_3P und $(p\text{-Tol})_3\text{P}$ auch dreifach-koordinierte Verbindungen bilden. In Abbildung 8 ist die Kristallstruktur von

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$ abgebildet [90b], das im Gegensatz zum $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ ohne Lösungsmittel auskristallisiert.

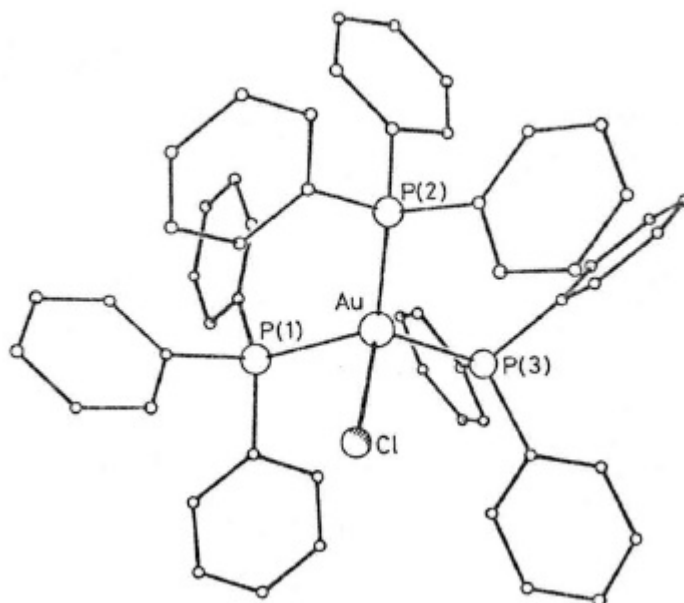


Abbildung 8: Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$

Dabei zeigt sich mit 2.71 Å eine sehr viel größere Au-Cl-Bindungslänge als es im Ph_3PAuCl (Au-Cl-Abstand: 2.28 Å) [80] oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ (Au-Cl-Abstand: 2.50 Å) [91] der Fall ist, was auf den großen Raumbedarf der drei Phosphanliganden zurückzuführen ist. Die Cl-Au-Bindung wird somit schwächer und erhält einen hohen ionischen Charakter. In zahlreichen Fällen wird eine völlige Ionisation beobachtet [170].

2.1.4 Tetrakis(phosphan)gold(I)-Komplexe

Mit sehr kleinen Liganden wie z. B. Et_3P , Me_2PhP und MePh_2P läßt sich das zentrale Goldatom auch vierfach koordinieren, wodurch Komplexe der allgemeinen Form $[(\text{R}_3\text{P})_4\text{Au}]\text{X}$ entstehen [75]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}]\text{BPh}_4$ mit dem nicht-koordinierenden Anion BPh_4^- . Durch die sterisch anspruchsvollen Liganden ist das Goldatom von drei Liganden fast trigonal eben umgeben, und ragt nur 0.25 Å aus dieser Ebene heraus. Für den vierten Liganden ergibt sich mit 3.946 Å ein sehr großer Au-P4-Abstand (Abbildung 9) [76]. Damit handelt es sich bei $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}]^+$

formal betrachtet um eine Situation, bei der ein Ph_3P -Ligand nur schwach an das $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}]^+$ -Kation koordiniert ist.

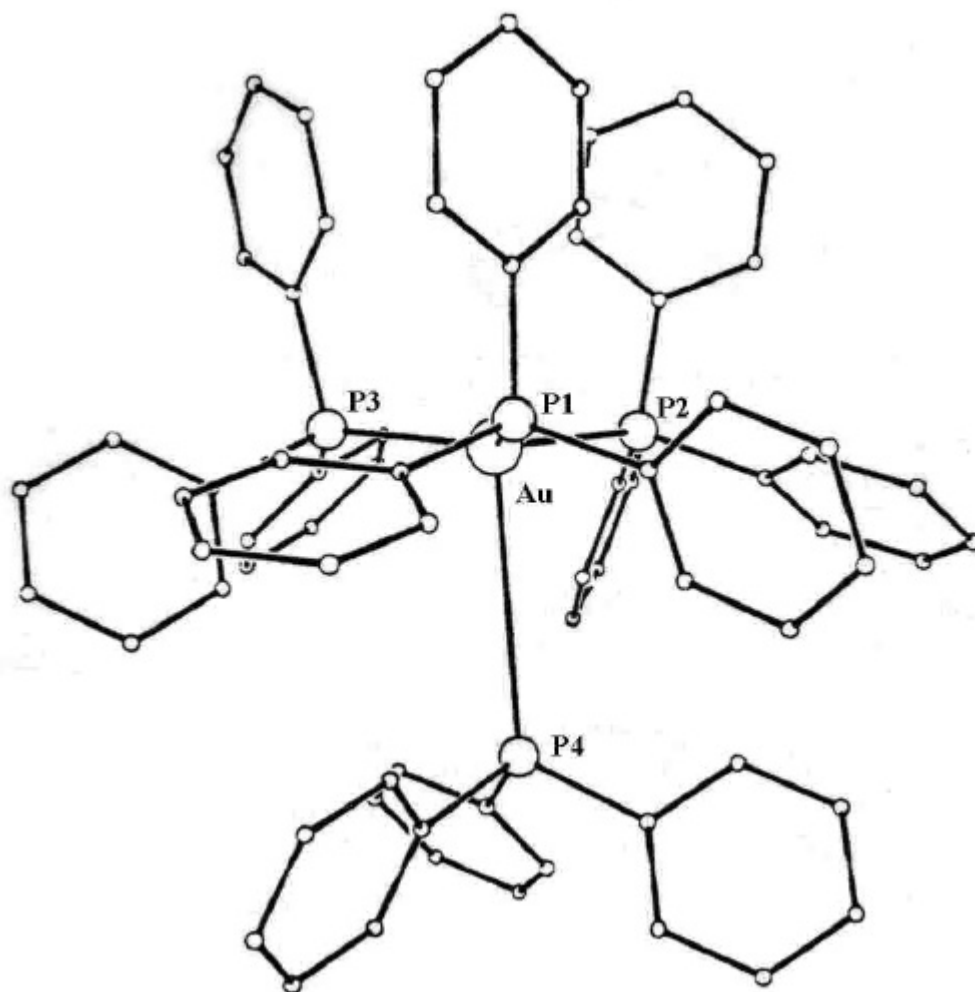


Abbildung 9: Kristallstruktur des $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}]^+$ -Kations

Konkurrieren mehrere Liganden um die Koordination an ein Gold(I)-Zentrum, so entstehen häufig nur linear zweifach-kordinerte Au(I)-Verbindungen. Dies wird an der Vielzahl bekannter Bis(phosphan)gold(I)-Komplexe im Vergleich zu der sehr viel geringeren Anzahl an Komplexen mit einem höher koordinierten Goldatom deutlich. Für diese Zusammenhänge ist auch der gegenläufige *trans*-Einfluß unterschiedlicher Liganden verantwortlich.

2.2 Gold(I)-Komplexe mit zweizähligen Phosphanliganden

Zweizählige Phosphane der allgemeinen Form $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ werden in der Gold(I)-Komplexchemie sowohl als brückenbildende als auch als chelatisierende Liganden verwendet. Je nach vorliegendem Verhältnis von Ligand zu Gold in dem Komplex lassen sich die Verbindungen formal in 1:2-, 1:1- und 2:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe einteilen.

Im folgenden sollen diese drei Struktur motive kurz vorgestellt werden, wobei der Schwerpunkt auf den Bis(phosphano)methan- und Bis(phosphano)ethan-Gold(I)-Komplexen liegen soll.

2.2.1 Struktur motive der 1:2-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe

1:2-Komplexe des Typs $XAuR_2P-(CH_2)_n-PR_2AuX$ ($X = \text{Halogen}$) können aus zwei Äquivalenten $LAuX$ ($L = R_2S, CO$) und dem entsprechenden Diphosphan hergestellt werden.



Bisher wurden entsprechende Chloro-Komplexe mit $n = 1-8$ dargestellt.

Abhängig von der Länge der Alkylidengruppe im aurierten Diphosphan sind im Festkörper die Aggregationsformen sehr unterschiedlich, da sowohl inter- als auch intramolekulare Au-Au-Kontakte ausgebildet werden können. So können entweder Monomere ohne (A) oder mit intramolekularer Au-Au-Wechselwirkung (B) auftreten. Intermolekulare Gold-Gold-Kontakte hingegen führen entweder zu dimeren Einheiten (C) oder zu polymeren Ketten (D) (Abbildung 10).

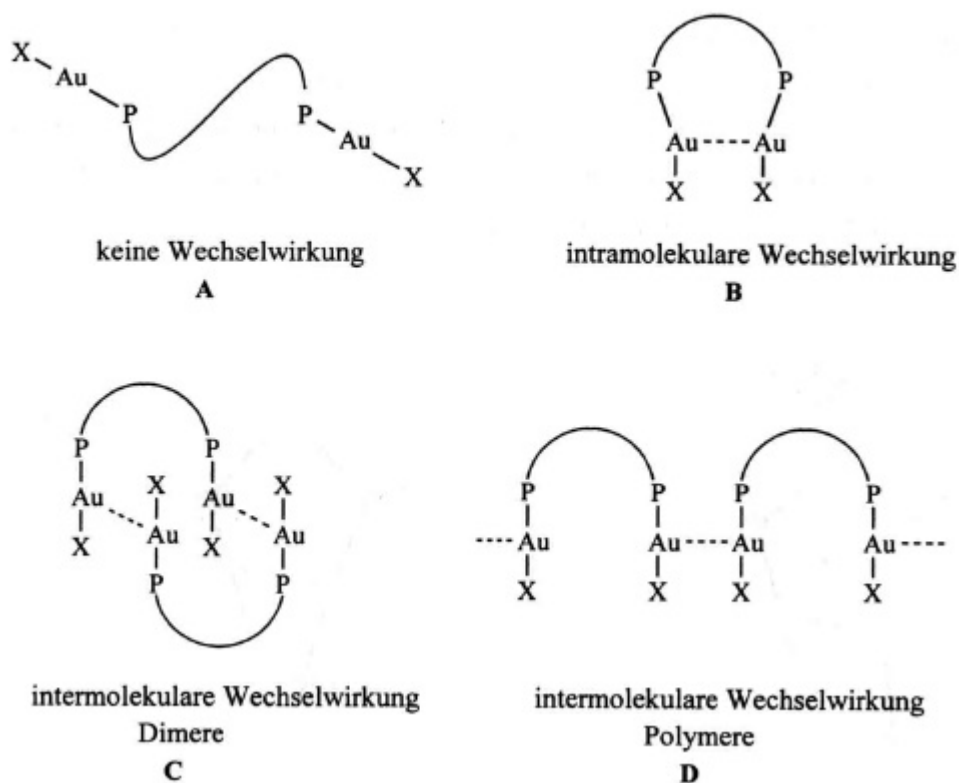


Abbildung 10: Aggregationsmuster der 1:2-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe

Ist die Alkylidenkette im Diphosphan klein, so wird bevorzugt Typ B mit intramolekularer Au-Au-Wechselwirkung ausgebildet, wobei die Abstände von 3.351 Å im $\text{ClAuPPh}_2(\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ [106] bis hin zu 3.00 Å im Phosphor-Ylid-Komplex $\text{ClAuPPh}_2(\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ variieren können [107]. Die Stärke dieser Au-Au-Wechselwirkungen konnte zu 7-8 kcal/mol ermittelt werden. Sie ergibt sich aus der Änderung der Konformation des freien Liganden durch die Koordination der beiden AuCl-Einheiten [107].

Wird die Kohlenstoffkette um eine weitere Einheit verlängert, so werden Komplexe der allgemeinen Form $\text{ClAuPPh}_2\text{-Y-PPh}_2\text{AuCl}$ erhalten. Bei den ungesättigten Liganden 1,4-Bis(diphenylphosphino)butadien ($\text{Y} = (\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$) [108] und *cis*-Bis(diphenylphosphino)ethen ($\text{Y} = (\text{HC}=\text{CH})$) [109] liegen die Abstände der in den Gold(I)-Verbindungen auftretenden Au-Au-Kontakte bei ca. 3.0 Å.

In Abbildung 11 sind als Vertreter des Struktur-Typs B die Verbindungen $\text{ClAuPPh}_2(\text{C}=\text{PMe}_3)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ und *cis*- $\text{ClAuPh}_2\text{P}(\text{HC}=\text{CH})\text{PPh}_2\text{AuCl}$ dargestellt.

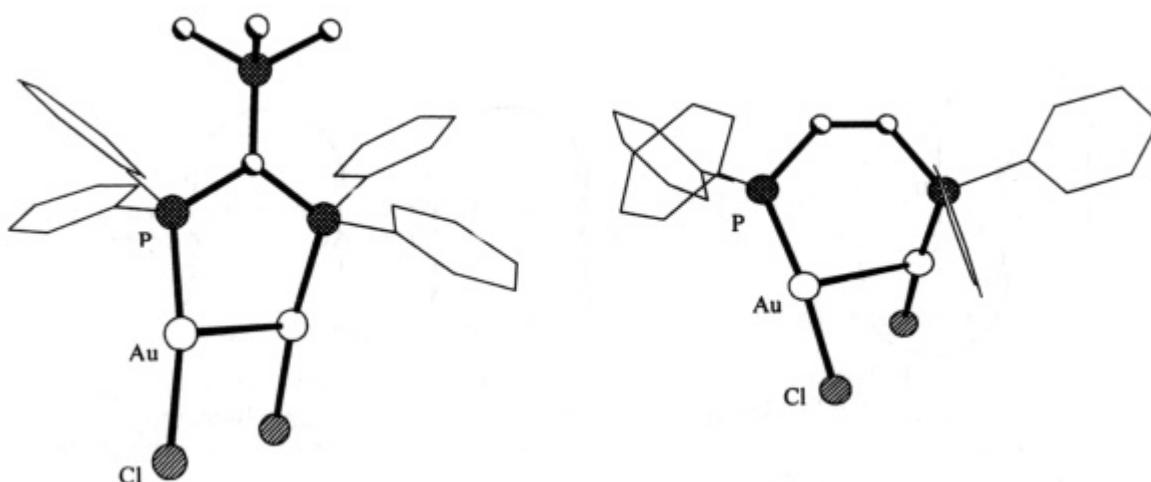


Abbildung 11: Intramolekulare Au-Au-Wechselwirkungen in den Festkörpern von $\text{ClAuPPh}_2(\text{C}=\text{PMe}_3)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ und $\text{cis-ClAuPh}_2\text{P}(\text{HC}=\text{CH})\text{PPh}_2\text{AuCl}$

Wird *trans*- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{HC}=\text{CH})\text{PPh}_2$ zur Synthese des AuCl-Komplexes eingesetzt, so wird anstelle von Struktur-Typ B ausschließlich Struktur-Typ D unter Ausbildung polymerer Ketten erhalten [110].

Ist die Kohlenstoffkette flexibler, wie es bei $\text{Ph}_2\text{P}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ der Fall ist, so lassen sich zwei unterschiedliche Struktur motive realisieren, abhängig davon, ob eine Kristallisation mit oder ohne Lösungsmittelmoleküle erfolgt. Ohne Lösungsmittel ergibt sich für $\text{ClAuPh}_2\text{P}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ eine dimere, Typ C entsprechende Anordnung [111], wohingegen in Anwesenheit von CH_2Cl_2 die Verbindung eine polymeren Kettenstruktur (Typ D) ausbildet (Abbildung 12) [112].

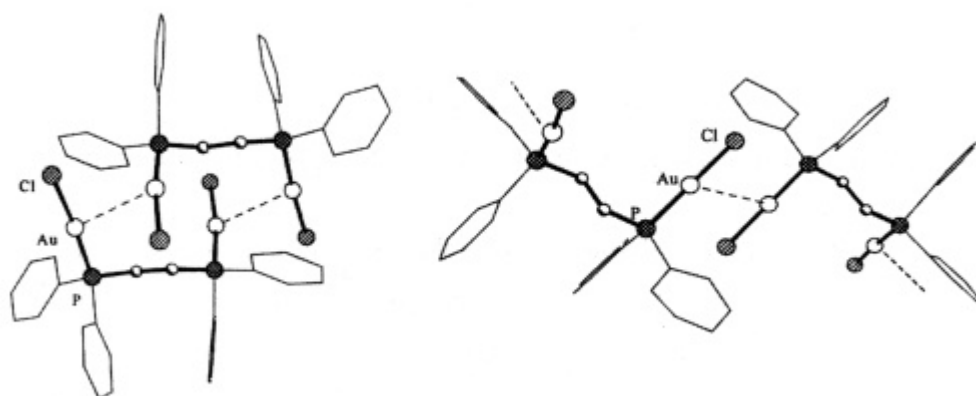


Abbildung 12: a) Dimere Struktur von $\text{ClAuPh}_2\text{P}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{AuCl}$ ohne Lösungsmittelmoleküle;
b) Polymere Kettenstruktur in Anwesenheit von CH_2Cl_2

In diesem Fall sind die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Phasen klein, sodaß Packungseffekte einen entscheidenden Einfluß auf die Festkörperstrukturen der Komplexe haben.

2.2.2 Struktur motive der 1:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe

1:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe können durch Umsetzung von äquimolaren Mengen $LAuX$ ($L = R_2S, CO$) und dem entsprechenden Diphosphan erhalten werden. Es entstehen im allgemeinen cyclische, zweikernige Dimere der Formel $[Au_2(R_2P-Y-PR_2)]X_2$. Diese Verbindungsklasse hat in der Forschung großes Interesse hervorgerufen, da kurze transannulare Au-Au-Abstände sowie ungewöhnliche Koordinationsgeometrien beobachtet werden konnten. Dabei sind die Bis(phosphino)methan- ($Y = CH_2$) und die Bis(phosphino)ethan-Komplexe ($Y = H_2C-CH_2$) am besten untersucht.

Betrachtet man die aurierten Bis(phosphino)methan-Komplexe, so gibt es fünf grundlegende Strukturmerkmale, die in Abbildung 13 gezeigt sind.

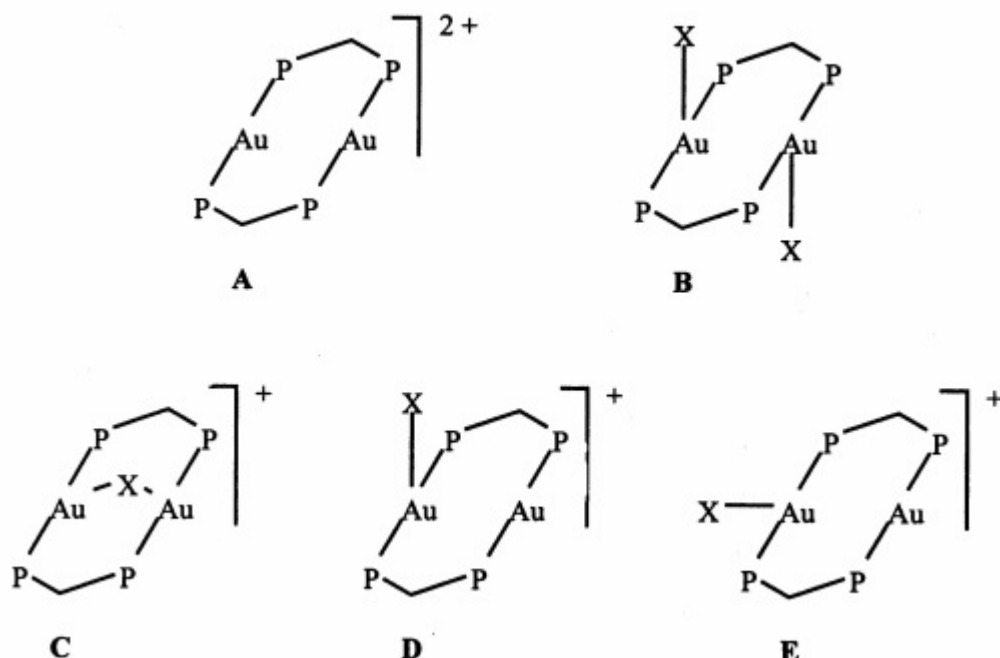


Abbildung 13: Struktur motive der 1:1-Bis(phosphino)methan-Gold(I)-Komplexe

Bei Typ A handelt es sich um einen zweifach positiv geladenen Metallacyclus mit nicht bzw. nur schwach koordinierenden Anionen. Beispiele dafür sind die Verbindungen

$[\text{Au}_2(\text{dmpm})_2]\text{X}_2$ mit den Anionen $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [113-116], wobei der Au-Au-Abstand meist bei ca. 3 Å liegt. Dieser achtgliedrige Ring nimmt in allen Fällen eine Sesselkonformation an, wo die nahezu linearen P-Au-P-Einheiten in einer Ebene liegen. Werden die Methylreste an den beiden Phosphoratomen durch Phenylgruppen ausgetauscht, so hängt der gebildete Struktur-Typ $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]\text{X}_2$ entscheidend vom jeweiligen Gegenion ab. Nicht-koordinierende Anionen, wie z. B. BF_4^- , NO_3^- oder BH_3CN^- [117-119], ergeben wiederum den Struktur-Typ A. Die entsprechenden Halogenverbindungen (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [120,121] bilden hingegen kovalente Halogen-Gold-Bindungen aus, so daß es zu einer Aufweitung der Koordinationssphäre der Metallatome kommt. Mit den Halogenen Chlor und Brom läßt sich Typ B realisieren, während $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]\text{I}_2$ eine Typ C entsprechende Festkörperstruktur ausbildet. Im Falle der Iodverbindung (Typ C) liegt das zweite Halogenidion isoliert im Kristall vor. Einen Sonderfall des Typs C bildet die Verbindung $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{Br}]_2(\text{NO}_3)_2$. Sie läßt sich unter reduktiver Ethanabspaltung durch Umsetzung des Gold(III)-Komplexes $[\text{AuMe}_2\text{Br}(\text{dppm})]$ mit AgNO_3 erzeugen. Die entstehenden $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{Br}]^+$ -Kationen dimerisieren unter Bildung zusätzlicher intermolekularer Au-Br-Bindungen aus. Es entsteht ein vierkerniges Dikation (Abbildung 14) [122].

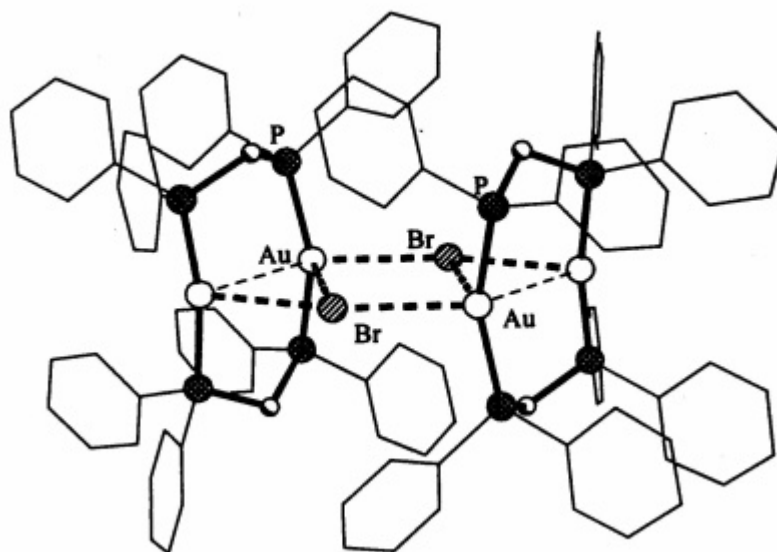


Abbildung 14: Kristallstruktur des vierkernigen Dikations $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{Br}]_2^{2+}$

Ein Beispiel für den Typ D ist das Kation $[\text{Au}_2(\text{cdpp})_2\text{Cl}]^+$, das leicht durch Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{PPh}_2$ (cdpp) mit der entsprechenden Goldverbindung zugänglich ist. Strukturmotiv E schließlich ist in der Festkörperstruktur des Kations $[\text{Au}_2(\text{edpp})_2\text{Cl}]^+$ verwirklicht. Abbildung 15 zeigt die Kristallstrukturen der zuletzt genannten Kationen [123].

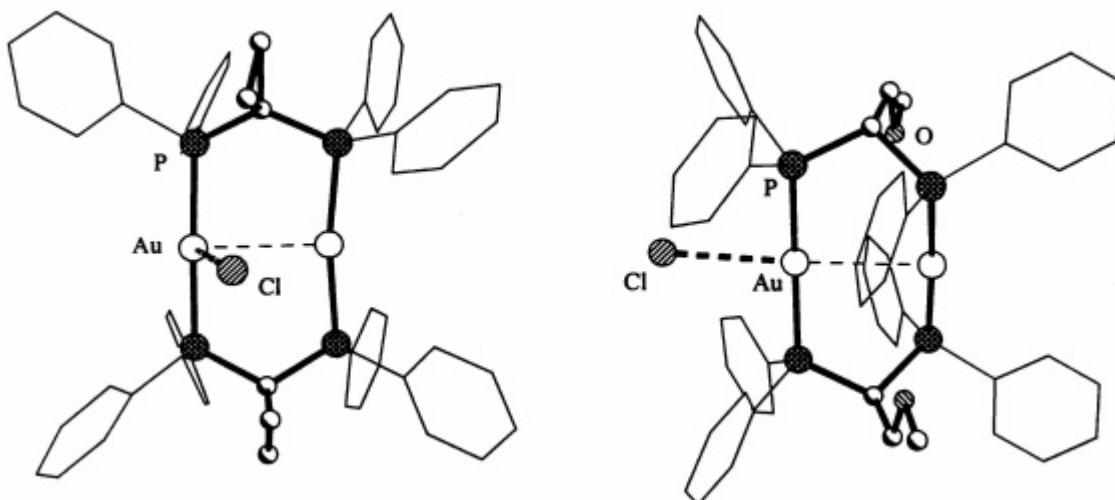


Abbildung 15: Festkörperstrukturen der Kationen $[\text{Au}_2(\text{cdpp})_2\text{Cl}]^+$ und $[\text{Au}_2(\text{edpp})_2\text{Cl}]^+$

Der Unterschied der beiden Typen besteht in der Koordination der Halogenatome am Ring. Im ersten Fall steht das Chloratom senkrecht zum Ring, wohingegen im zweiten Fall das Chloratom eine Verlängerung der Au-Au-Achse darstellt. In beiden Fällen liegt das zweite Chlorid-Ion isoliert im Kristallgitter vor.

Von den 1:1-Diphosphan-Gold-Komplexen $[\text{Au}_2(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{-PR}_2)_2]\text{X}_2$ sind vor allem die Beispiele mit $n = 2$ gut untersucht worden. Allerdings sind bisher nur Kristalle der Komplexe der Diphosphane Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) [113], Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (dchpe) [126] und 1,2-Bis(bis(hydroxymethyl)phosphino)ethan (hmpe) [125] erhalten worden.

Aus der Reihe $[\text{Au}_2(\text{dmpe})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind eine große Anzahl an Gold(I)-Komplexen kristallographisch untersucht worden [113]. In allen Fällen werden im Kristall zehngliedrige Ringe ausgebildet mit sehr kleinen transannularen Au-Au-Abständen, die 2.872 ($\text{X} = \text{ClO}_4$) bis 2.974 Å ($\text{X} = \text{I}$) betragen, was für eine starke aurophile Wechselwirkung spricht. Um eine solche Annäherung der Goldatome zueinander zu gewährleisten, nehmen die Ringe eine Twist-Konformation ein, in der die nahezu linearen P-Au-P-Bindungen um ca. 53° gegeneinander verdreht sind.

Im Gegensatz zu den koordinierenden Halogenatomen sind die Anionen ClO_4^- und PF_6^- nicht-koordinierend, so daß im Kristall isolierte Anionen und dikationische Ringe vorliegen. Im Falle der Chlorverbindungen sind die Ringe durch Chloratome zu Ketten verknüpft. Die P-Au-P-Bindungsachsen bleiben trotzdem annähernd linear (Abbildung 16).

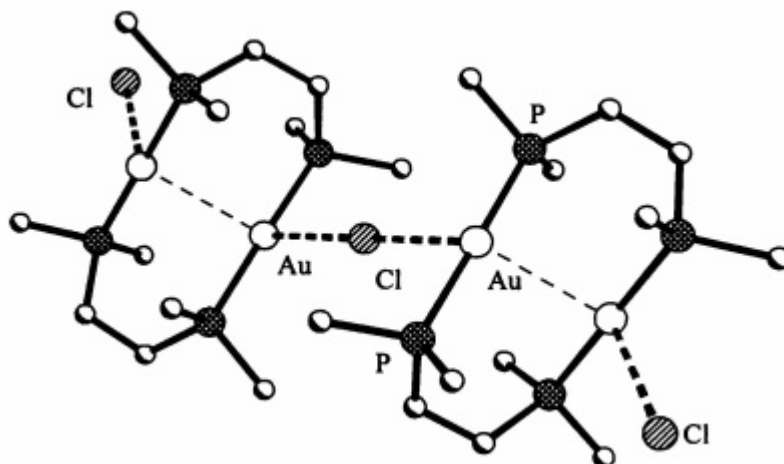


Abbildung 16: Kristallstruktur des vierkernigen, kationischen Dimers $\{[\text{Au}_4(\text{dmpe})_4]\text{Cl}_3\}^+$ im $[\text{Au}_2(\text{dmpe})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\text{Au}_2(\text{hmpe})_2]\text{Cl}_2$ (hmpe = Bis[bis(hydroxymethyl)phospino]ethan) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ und besitzt zwei voneinander unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Auch hier konnten Au-Au-Abstände von 2.9324 bzw. 2.9478 Å beobachtet werden, die auf aurophile Wechselwirkungen schließen lassen. In den isolierten Dikationen betragen die P-Au-P-Winkel nahezu 180° (Abbildung 17) [125].

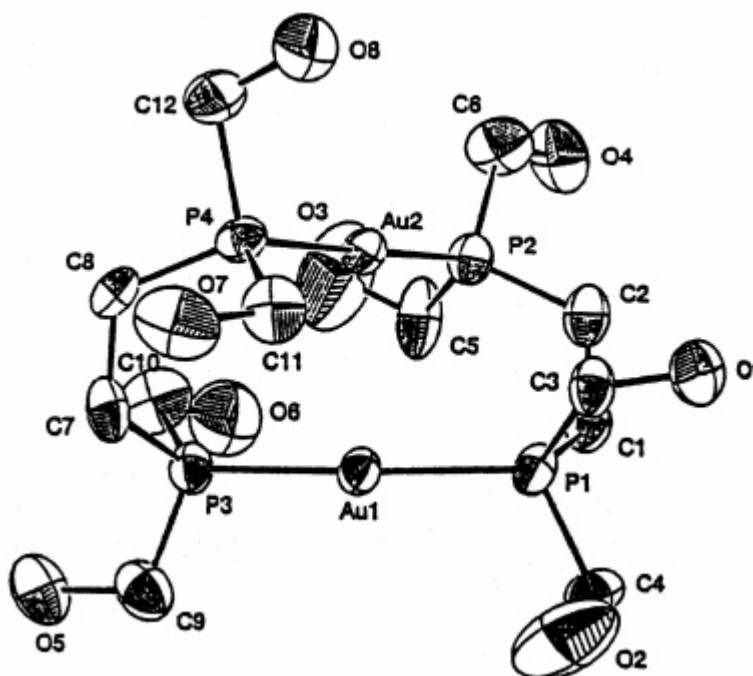


Abbildung 17: Kristallstruktur des Dikations $[\text{Au}_2(\text{hmpe})_2]^{2+}$

Ein ionischer Bis(dicyclohexylphosphino)ethan-Gold(I)-Komplex, $[\text{Au}_2(\text{dchpe})_2](\text{PF}_6)_2$, wurde durch Umsetzung von $[\text{Au}_2(\text{dchpe})_2]\text{Cl}_2$ mit NaPF_6 erhalten. Das Dikation liegt im

Festkörper isoliert von den Anionen vor mit Au-Au-Abständen von 2.935 Å. Verursacht durch die starke Gold-Gold-Wechselwirkung betragen die P-Au-P-Winkel nur 160.6° und weichen somit signifikant von der Linearität ab [126].

Als ein röntgenkristallographisch untersuchtes Beispiel des Typs $[\text{Au}_2(\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2)]\text{X}_2$ mit $n > 2$ ist die Verbindung $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2](\text{SbF}_6)_2$ (dppe = 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexan) zu nennen [124]. Die Dikationen bestehen aus einem achtzehngliedrigen Ring, in dem die P-Au-P-Winkel nahezu 180° betragen. Die intramolekularen Au-Au-Abstände von 6.911 Å sind zu groß, um eine Au-Au-Wechselwirkung annehmen zu können.

2.2.3 Struktur motive der 2:1-Bisphosphan-Gold(I)-Komplexe

Die Chemie der vierfach-koordinierten Gold(I)-Komplexe mit zweizähligen Phosphanliganden bietet im Gegensatz zu den Systemen mit einzähligen Liganden ein breites Spektrum an Verbindungen. Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und *cis*-Bis(diphenylphosphino)ethen (*cis*-dppen) zeichnen sich offenbar durch hohe kinetische und thermodynamische Stabilität aus.

Bisher wurden mit diesen zwei Liganden die Verbindungen $[\text{Au}(\text{dppe})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SbF}_6, 2\text{-Thiouracil}$) [127] und $[\text{Au}(\text{dppen})_2](\text{PF}_6)$ [128] dargestellt. In beiden Fällen entstehen fünfgliedrige Chelatringe, wobei die vier Phosphoratome der zwei Liganden das zentrale Goldatom verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Verzerrungen resultieren aus endocyclischen P-Au-P-Winkeln von nur 87°, die zu einer Aufweitung der übrigen Winkel führen, wie in Abbildung 18 zu erkennen ist.

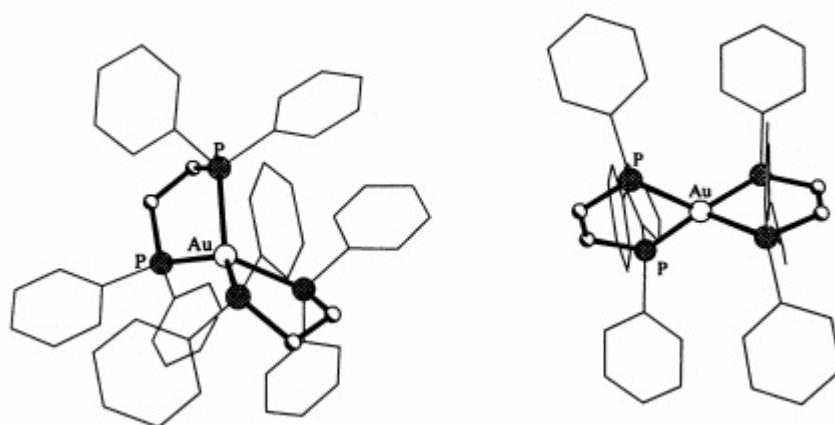


Abbildung 18: Kristallstruktur der 2:1-Komplexe $[\text{Au}(\text{dppe})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Au}(\text{dppen})_2](\text{PF}_6)$

Werden Bis[(diphenylphosphino)methyl]phenylarsin (dpma) und AuCN im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt, so entsteht durch Ligandenumverteilung das Anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [129]. Wie in Abbildung 19 zu sehen, ist das Goldatom im zugehörigen Kation $[\text{Au}(\text{dpma})_2]^+$ lediglich von Phosphoratomen umgeben.

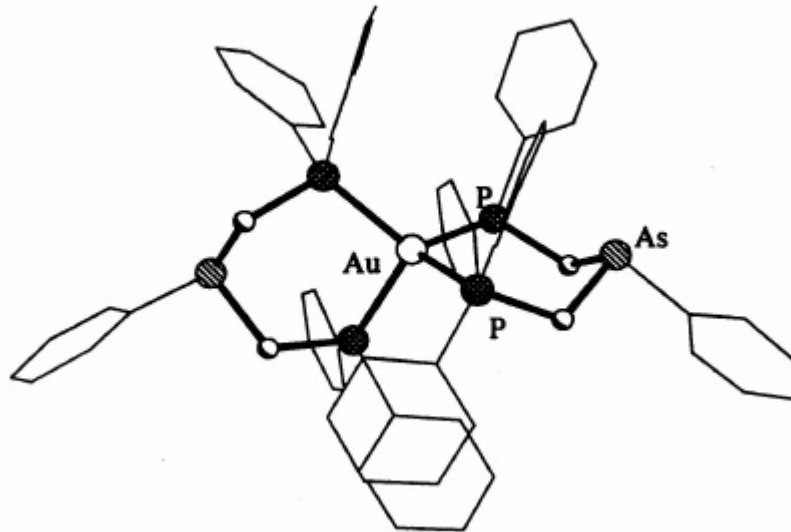


Abbildung 19: Kristallstruktur des $[\text{Au}(\text{dpma})_2]^+$ -Kations

Die sechsgliedrigen Chelatringe nehmen im Festkörper eine leicht verzerrte Sesselkonformation ein. Die P-Au-P-Winkel betragen 104° und die Abweichungen vom idealen Tetraeder sind damit deutlich geringer als in Fällen mit fünfgliedrigen Chelatringen.

2.3 Gold(I)-Komplexe mit Arsan- und Stibanliganden

Wie bereits in Kapitel C 2.1.4 erwähnt, gibt es nur wenige Verbindungen, bei denen vier Phosphanliganden an ein zentrales Gold(I)atom koordiniert sind. Dagegen gelang es offenbar schon 1957 Cochran, Hart und Mann vier Arsanliganden an einem Gold(I)zentrum zu fixieren [99]. Die Struktur der Verbindung $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsEt}_2)_2)_2\text{Au}]^+\text{I}^-$ konnte jedoch nie im Detail aufgeklärt werden. Im Jahre 1982 wurde dann aber die Struktur der analogen Verbindung $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2)_2\text{Au}]^+\text{I}^-$ von Jones kristallographisch bestimmt. Sie ist in Abbildung 20 gezeigt [100].

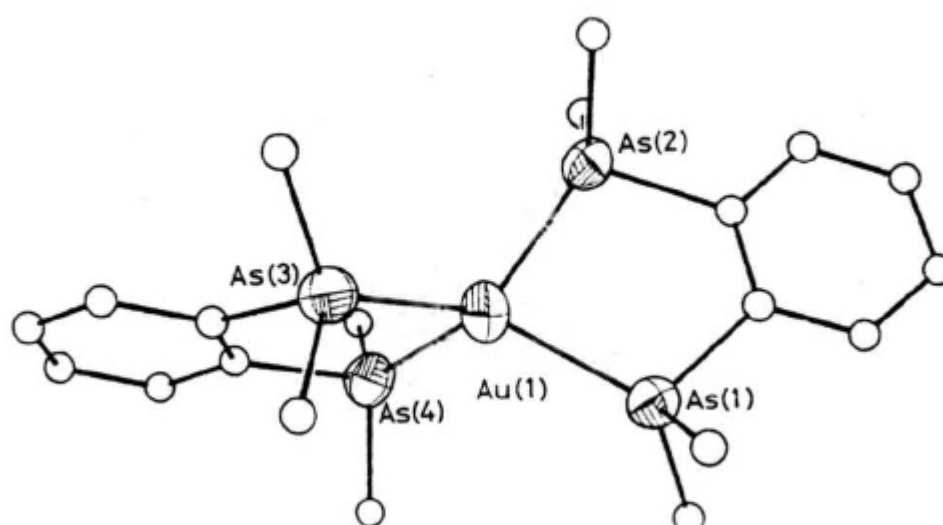


Abbildung 20: Kristallstruktur des $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2)_2\text{Au}]^+$ -Kations

In den folgenden Jahren wurden eine ganze Reihe von Verbindungen des allgemeinen Typs AuRL_2 ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{Sb}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ [105], $2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ [101]; $\text{L} = \text{Ph}_3\text{As}$, $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ [101]) dargestellt, die in Lösung mit Spezies der Formel $[\text{L}_4\text{Au}][\text{AuR}_2]$ im Gleichgewicht stehen. Dieses Phänomen der Ligandenumverteilung wird auch durch die von Jones 1982 erhaltene Kristallstruktur der im festen Zustand ionisch vorliegenden Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_4\text{Au}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ bestätigt [104]. 1990 bzw. 1992 gelang die Synthese der Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_4\text{Au}]^+ \{[2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]\text{Au}\} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [103] und $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_4\text{Au}]^+\text{ClO}_4^-$ [102]. In Abbildung 21 ist die Struktur des letzteren dargestellt. Das nicht-koordinierende Anion ClO_4^- ist nicht abgebildet.

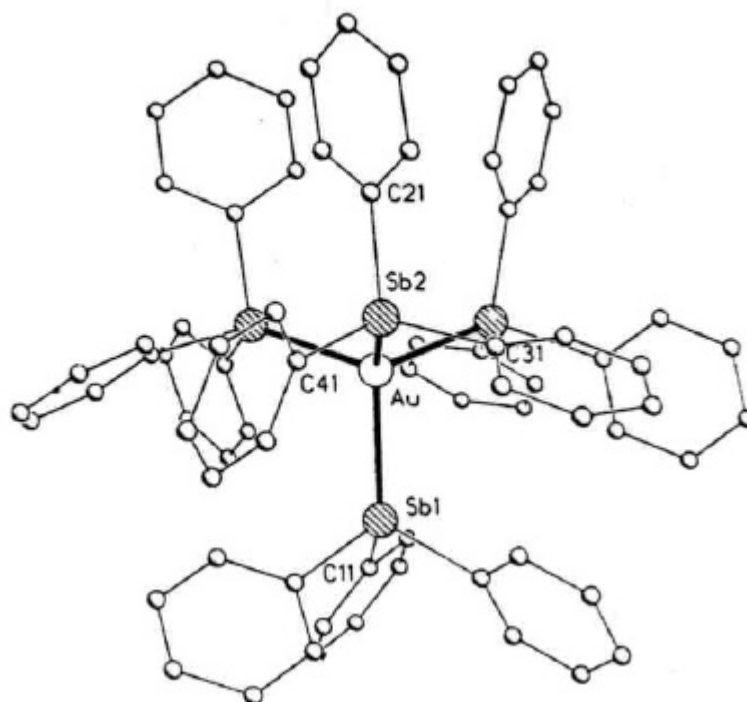


Abbildung 21: Kristallstruktur des $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_4\text{Au}]^+$ -Kations im ClO_4^- -Salz

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Mit Sb-Au-Sb-Winkeln von ca. 108.8° ist das Goldatom fast exakt tetraedrisch von vier Sb-Atomen umgeben. Bedingt durch die größeren Atomradien des Antimons betragen die Sb-Au-Abstände im Mittel 2.657 \AA , was den sperrigen Liganden im Vergleich zu den $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}]^+$ -Kationen deutlich mehr Platz verschafft. Deshalb nimmt bei zunehmender Größe der Atomradien der Donoratome der Liganden die Stabilität der $[\text{L}_4\text{Au}]^+$ -Kationen zu.

3 Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen

3.1 Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen von Elementen der fünften Hauptgruppe

Bei den Elementen der fünften Hauptgruppe ist es gelungen, die Atome Stickstoff, Phosphor und Arsen in unerwartet hohem Maße zu aurieren, wobei die völlig neuartigen Verbindungen des Stickstoffs am besten untersucht sind. Bei Phosphor sind bisher Cluster der Typen $[(\text{LAu})_3\text{PR}]\text{X}$ [136a], $[(\text{LAu})_5\text{P}]\text{X}_2$ [136a], $[(\text{LAu})_6\text{P}]\text{X}_3$ [42,66c], $[(\text{L}_6\text{Au}_5)\text{P}]\text{X}_3$ [66a] sowie $[(\text{LAu})_4\text{PR}]\text{X}_2$ [136b] bekannt, während beim Arsen die Verbindungsklassen $[(\text{LAu})_4\text{As}]\text{X}$ [135] und $[(\text{LAu})_3\text{AsR}]\text{X}$ [136b] beschrieben worden sind (L = tertiäres Phosphin, X = nicht-koordinierendes Anion, R = organischer Rest). Im folgenden Unterkapitel soll jedoch nur auf die Verbindungen des Stickstoff eingegangen werden.

3.1.1 Gold(I)ammonium-Verbindungen

Neben Verbindungen mit monoaurierten Stickstoffatomen [132-135,159] gibt es auch eine wachsende Zahl von Beispielen, in denen der Stickstoff mehrfach auriert vorliegt. Als Grundsubstanzen dienen Ammoniak, Hydrazine [156,157], Hydroxylamine [158], Imine [160], primäre und sekundäre Amine [161], Carbodiimine [162] und Phosphinimine [163].

Die Darstellung der tetranuklearen Kationen des Typs $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{PR}_3)]_4\text{N}\}^+$ erfolgt durch Umsetzung von NH_3 , $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ mit einem geeigneten Aurierungsreagenz. Im Kristall liegen die Kationen isoliert von den Anionen vor, wobei das Stickstoffatom tetraedrisch von vier Goldatomen koordiniert ist. Je nach Art des Gegenions ist dieses Polyeder mehr oder weniger stark verzerrt. Die größte bisher beobachtete Verzerrung tritt bei $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4\text{N}\}\text{BF}_4$ auf, bei der die P-Au-P-Winkel zwischen 94.3 und 120.7° und die Au-Au-Abstände zwischen 3.012 und 3.504 \AA variieren. Bei $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4\text{N}\}\text{PF}_6$ und $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_4\text{N}\}\text{BF}_4$ sind die Abweichungen weniger stark, während $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4\text{N}\}\text{F}$ ein nahezu ideal tetraedrisches Kation besitzt. Es scheint so, daß der Raumanpruch sowie die Ladungskonzentration der Anionen einen wesentlichen Beitrag zum Maß der Verzerrung des Polyeders leisten. In Abbildung 22 ist die Kristallstruktur von $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_4\text{N}\}\text{BF}_4$ gezeigt.

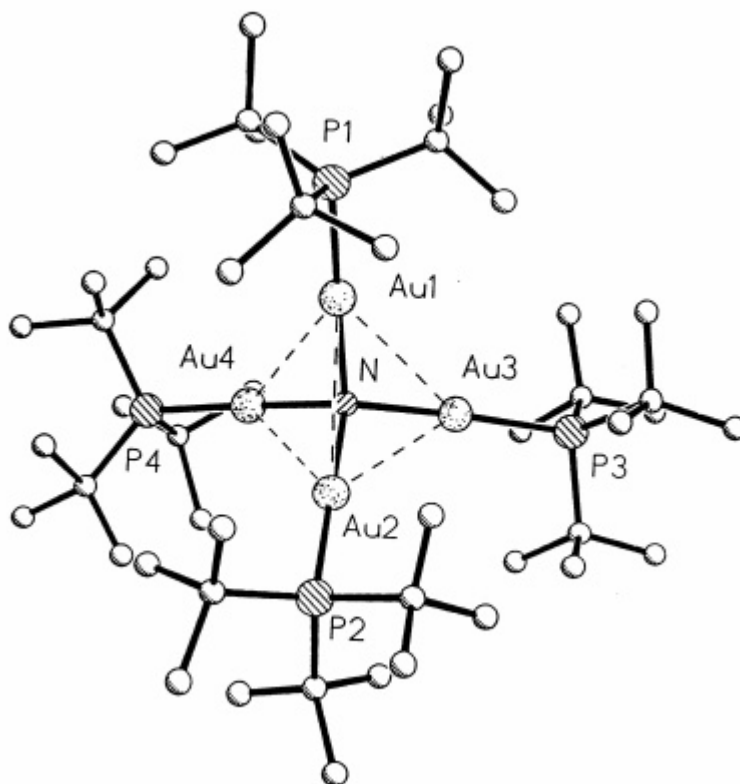


Abbildung 22: Kristallstruktur des μ_4 - $\{[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4\text{N}]^+\}$ -Kations im BF_4^- -Salz

Komplexe des Typs μ_5 - $\{[\text{Au}(\text{PR}_3)_5\text{N}]\}(\text{BF}_4)_2$ können aus den vierfach aurierten Vorstufen durch Umsetzung mit dem entsprechenden (Phosphan)gold(I)-tetrafluoroborat erhalten werden [132]:



Die Verbindung μ_5 - $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)_5\text{N}]\}(\text{BF}_4)_2$ kristallisiert mit zwei Äquivalenten THF pro Formeleinheit aus. Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, umgeben die Stickstoffatome das zentrale Goldatom annähernd trigonal bipyramidal.

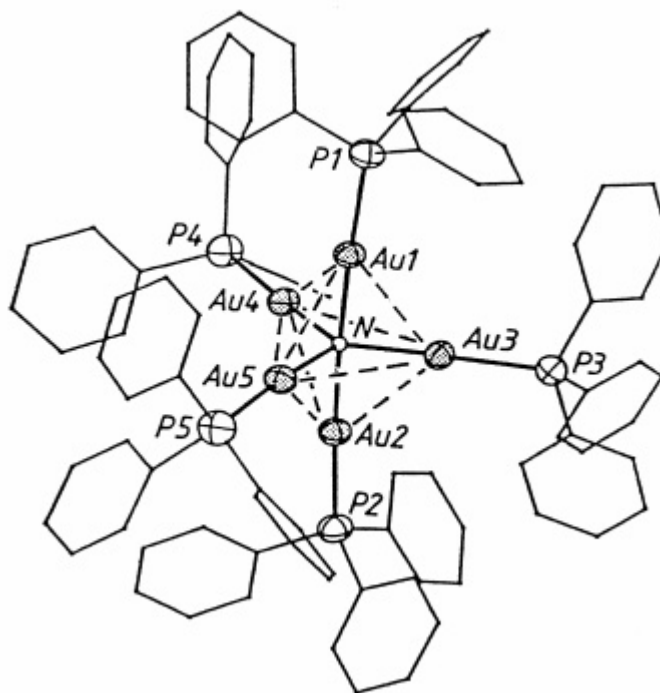
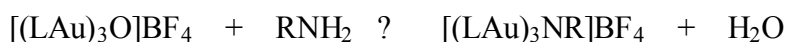


Abbildung 23: Struktur des μ_5 - $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_5\text{N}\}^{2+}$ -Dikations im BF_4^- -Salz

Die zwei axialen Au-N-Bindungen sind mit einer Länge von 2.114 Å (im Mittel) etwas größer als die equatorialen Au-N-Bindungen, die im Mittel 2.066 Å betragen. Die axiale N-Au-N-Achse ist mit einem Au-N-Au-Winkel von 174.9° nur annähernd linear, und die equatorialen Winkel weichen deutlich von den idealen 120° ab. Die Au-Au-Bindungsabstände reichen von 2.885 bis 3.074 Å und belegen damit die Stabilisierung der Struktur durch die peripheren aurophilen Wechselwirkungen.

In der Literatur wurden bisher eine ganze Reihe hoch auriertes primärer und sekundärer Amine beschrieben [161]. Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung des entsprechenden Amins RNH_2 (R = aromatischer oder aliphatischer Rest) mit einem geeigneten Aurierungsmittel, wie zum Beispiel $[(\text{LAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$. Das Gold(I)oxonium-Salz dient dabei gleichzeitig als Base.



Als Beispiel für ein höher auriertes Amin soll die Verbindung $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{N}^t\text{Bu}\}\text{BF}_4$ dienen, die mit vier THF-Molekülen pro Formeleinheit auskristallisiert [161h]. Die Goldatome umgeben das zentrale Stickstoffatom verzerrt tetraedrisch, wie in Abbildung 24 zu erkennen ist.

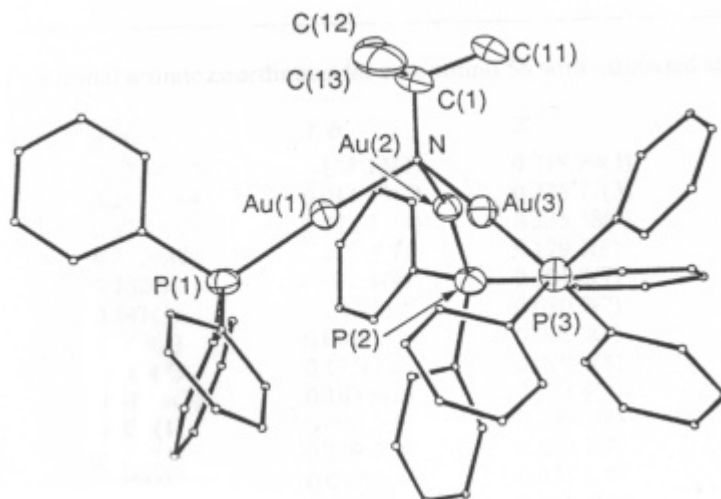


Abbildung 24: Struktur des $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{N}^t\text{Bu}\}^+$ -Kations im BF_4^- -Salz

Wie auch in den anderen bisher vorgestellten aurierten Ammoniumverbindungen sind die N-Au-P-Achsen annähernd linear. Die Au-Au-Abstände liegen allesamt knapp über 3.0 \AA und die Au-N-Au-Winkel nehmen Werte zwischen 96 und 101° an.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn anstatt des sperrigen Triphenylphosphin-Liganden der Trimethylphosphin-Ligand verwendet wird. So erhält man mit $[\text{Me}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, unabhängig von der Menge an eingesetztem Agens, aus $^t\text{BuNH}_2$ stets nur das monoaurierte Produkt. Bei Verwendung von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ hingegen wird die dreifach aurierte Spezies erhalten. In Abbildung 25 ist gezeigt, daß die monoaurierte Verbindung im Kristall dimer auftritt, mit intermolekularen Au-Au-Abständen von 3.047 \AA [161a].

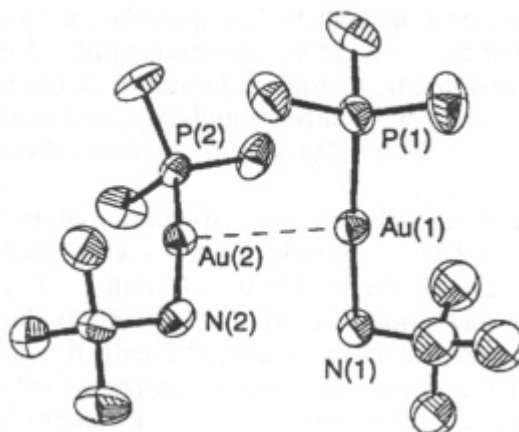


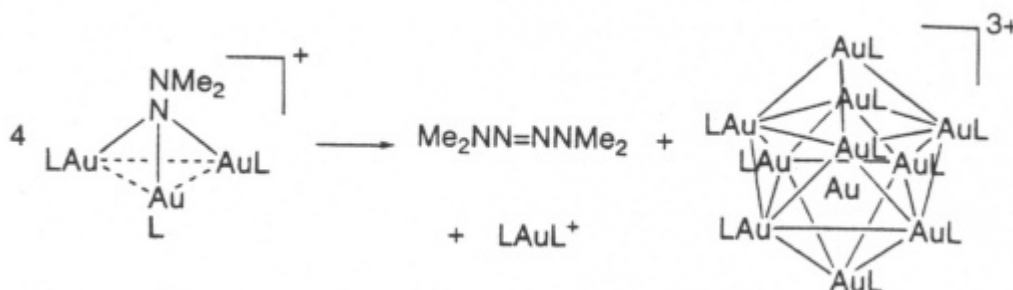
Abbildung 25: Struktur des $\{[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}]\text{N}^t\text{Bu}\}^+$ -Kations im BF_4^- -Salz

Werden die genannten Gold(I)-Reagentien mit Hydrazin umgesetzt, so erfolgt erstaunlicherweise keine Reduktion zu elementarem Gold. Stattdessen wird bei dieser Reaktion jedes der Stickstoffatome dreifach auriert [156].



Bis jetzt konnten die Verbindungen mit den Liganden $\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$, PPh_2Et , PPh_3 , $\text{P}(p\text{-Tol})_3$, $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ und PPh_2^iPr isoliert werden. Strukturell charakterisiert wurde jedoch nur der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-N}(\text{AuPPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$, in dem drei Goldatome jeweils ein Stickstoffatom nahezu tetraedrisch umgeben. Die Gold-Gold-Abstände betragen ca. 3.2 Å. Die Präparate dieses Typs weisen eine erstaunlich hohe thermische Stabilität auf.

Bei der Umsetzung 1,1-disubstituierter Hydrazine erfolgt eine Dreifachaurierung nur am unsubstituierten Stickstoffatom, so daß Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{R}_2\text{N-N}(\text{AuL})_3](\text{BF}_4)$ erhalten werden [157,164]. Die Produkte zerfallen aber leicht unter Bildung von Gold(I)-Clustern, wie im folgenden gezeigt wird [164,157].



Auch mit Hydroxylaminen und deren Derivaten tritt bei Umsetzungen mit Gold(I)-Komplexen keine Reduktion ein. Stattdessen gelang es 1998 Schmidbaur et al. durch Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiONHSiMe}_3$ mit einem Äquivalent $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ das dreifach aurierte Hydroxylamin $\{\text{Me}_3\text{SiON}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ zu synthetisieren und die Struktur röntgenkristallographisch zu bestimmen (Abbildung 26) [158].

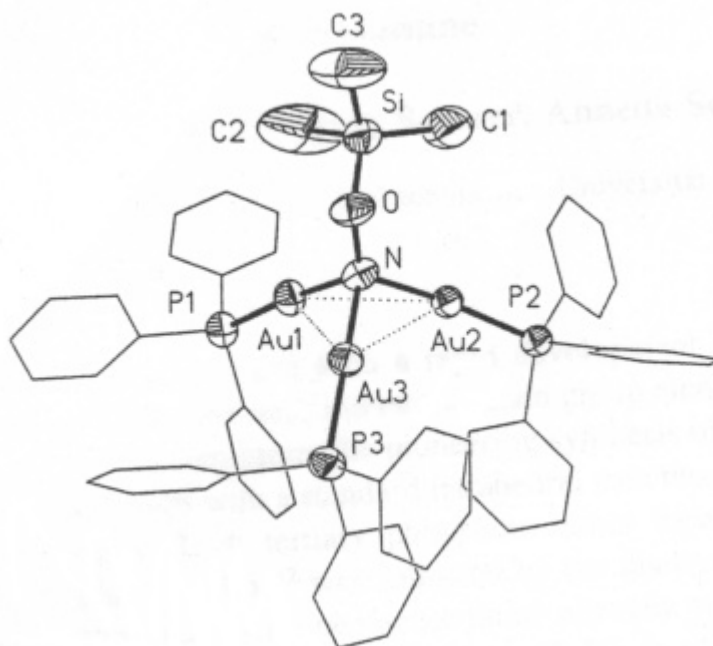


Abbildung 26: Kristallstruktur des $\{\text{Me}_3\text{SiON}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\}^+$ -Kations

Analog zu den vorher vorgestellten Verbindungen des Ammoniaks und Hydrazins ist das Stickstoffatom von einem Sauerstoff- und drei Goldatomen nahezu tetraedrisch umgeben, wobei die Au-N-Au-Winkel (mit Au1-N-Au3 96.0° , Au2-N-Au3 97.2° und Au1-N-Au2 106.1°) bedingt durch die Au-Au-Wechselwirkungen viel kleiner als im idealen Tetraeder sind. Die Au-Au-Abstände in dieser Struktur betragen im Durchschnitt ca. 3.14 \AA . Mit Winkeln von 174.6° sind die N-Au-P-Achsen annähernd linear.

Aus der Vielzahl der bisher bekannten aurierten Imine soll als Beispiel für diese Verbindungsklasse der Gold(I)-Komplex $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2]\text{BF}_4$ vorgestellt werden, der mit einem Äquivalent CH_2C_2 pro Formeleinheit auskristallisiert (Abbildung 27) [160].

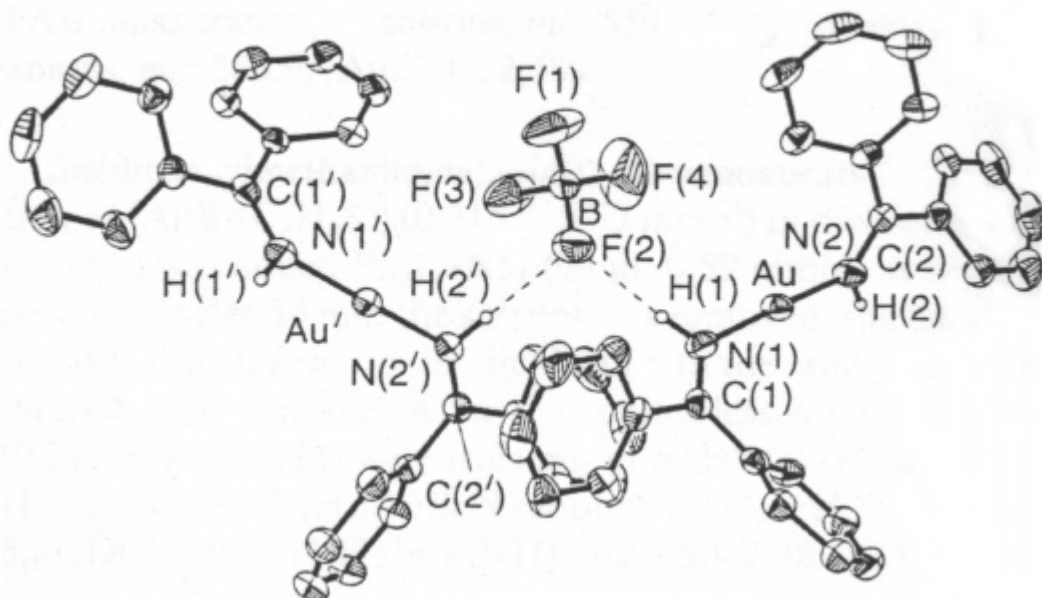


Abbildung 27: Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2]\text{BF}_4$

Wie in Abbildung 27 zu erkennen ist, liegen die $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2]^+$ -Kationen im Kristall monomer vor. Allerdings bilden die N-H-Gruppen der Kationen zu einem Fluoratom des BF_4^- -Anions Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Kation besitzt annähernd C_2 -Symmetrie. Gold-Gold-Kontakte werden hier nicht beobachtet.

Carbodiimine besitzen die Struktureinheit $[\text{N}=\text{C}=\text{N}]^{2-}$, bei der mehrere Möglichkeiten der Aurierung denkbar sind (Abbildung 28) [162].

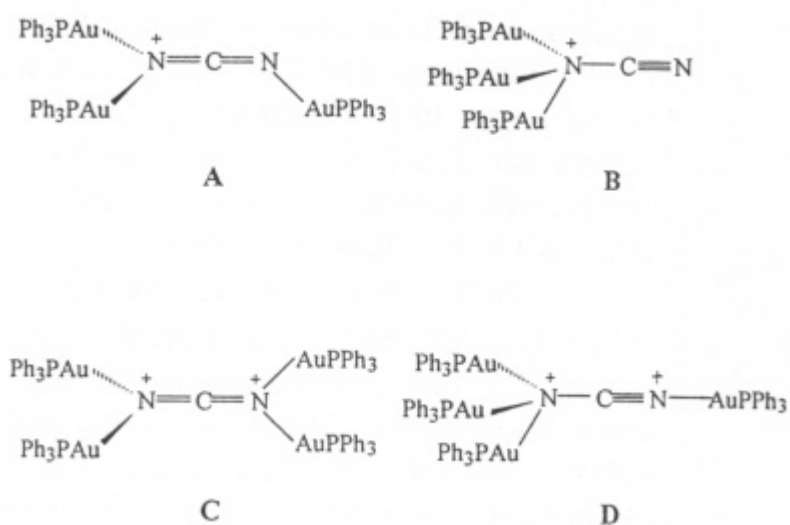
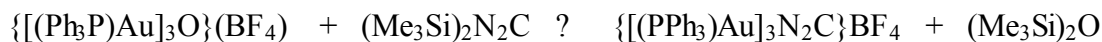


Abbildung 28: Möglichkeiten der Aurierung von Carbodiimid-Dianionen

Die bisher dargestellte dreifachaurierte Verbindung $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}BF_4$ erhält man durch Umsetzung von $\{[(Ph_3P)Au]_3O\}(BF_4)$ mit $(Me_3Si)_2N_2C$ bei $-40^\circ C$ in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und CH_2Cl_2 .



Nach Übersichten der Lösung mit Toluol und Kühlen auf $-25^\circ C$ konnten Einkristalle erhalten werden, deren Struktur in Abbildung 29 gezeigt ist.

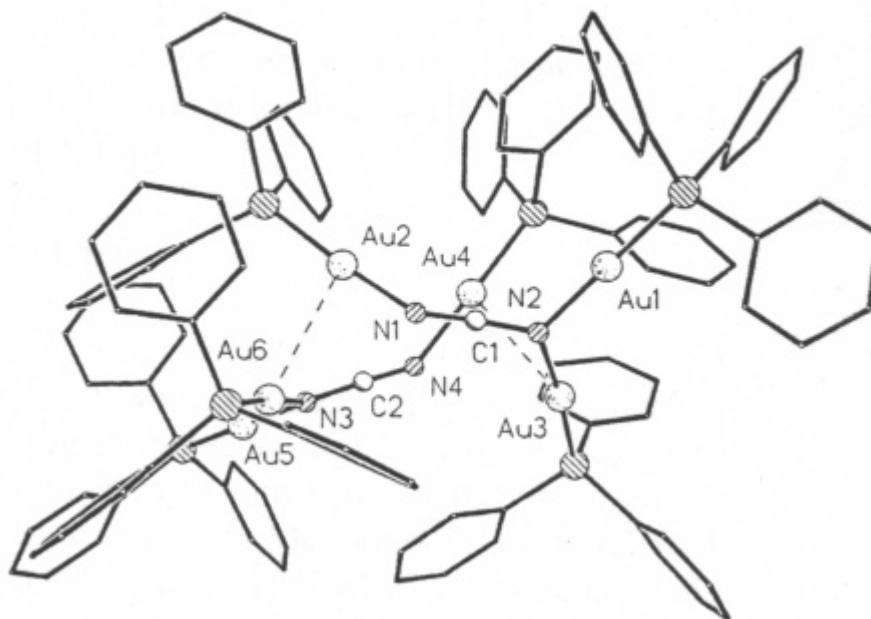


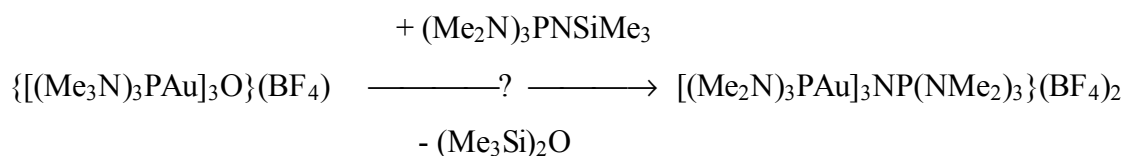
Abbildung 29: Kristallstruktur der dimer auftretenden $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}^+$ -Kationen

In der Struktur des dimeren Dikations $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}_2^{2+}$ finden sich Gold-Gold-Kontakte. Die intermolekularen Abstände betragen 3.098 bzw. 3.316 Å, während die intramolekularen Wechselwirkungen mit Abständen von 3.663 bzw. 3.473 Å im Mittel sehr viel schwächer sind.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}(BF_4)$ lieferten wichtige Erkenntnisse über die Dynamik der Struktur in Lösung. So kann bei Raumtemperatur im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur ein breites Signal beobachtet werden. Bei Temperaturen von $-60^\circ C$ treten dann aber zwei Signale im Verhältnis 2:1 auf, was auf einen schnellen Austausch der $AuPPh_3$ -Einheiten im Molekül schließen läßt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch Typ B (Abbildung 28) eine Alternative zu der Struktur im Kristall darstellt und in Lösung eine Rolle spielen könnte.

Wird $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}BF_4$ mit einem Äquivalent $[Ph_3PAu]BF_4$ weiter umgesetzt, so wird $\{[(PPh_3)Au]_4N_2C\}(BF_4)_2$ erhalten [162]. Da in diesem Fall keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, ist bisher auch nicht geklärt, um welche der beiden Alternativen (C oder D) es sich handelt. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum läßt bei Raumtemperatur nur ein Signal erkennen, das bei $-30^\circ C$ aber in drei Signale im Verhältnis 1:2:3 aufspaltet, wobei sich die chemischen Verschiebungen deutlich von denen der dreifachaurierten Spezies, $\{[(PPh_3)Au]_3N_2C\}BF_4$, unterscheiden. Da das Aufspaltungsmuster weder durch Typ C noch durch Typ D erklärbar ist, wird angenommen, daß die Isomeren im Verhältnis 2:1 vorliegen und ein Addukt bilden. Eine Bestätigung dieser Annahme steht aber noch aus.

1997 gelang Schmidbaur et al. die Aurierung von Phosphinimininen [163]. Durch Umsetzung von $\{[(Me_3N)_3PAu]_3O\}(BF_4)$ mit einem Äquivalent $(Me_2N)_3PNSiMe_3$ und etwas $NaBF_4$ konnte in guten Ausbeuten der Komplex $\{[(Me_2N)_3PAu]_3NP(NMe_2)_3\}(BF_4)_2$ erhalten werden.



Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$, wobei die Dikationen im Kristall isoliert von den Anionen vorliegen (Abbildung 30) [163b].

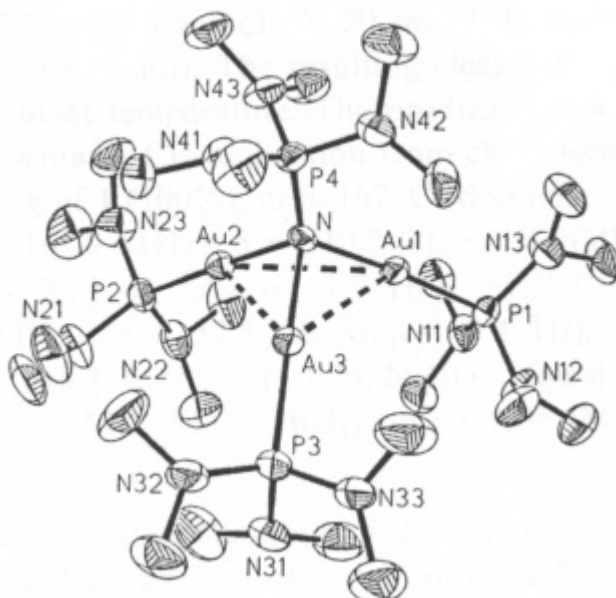


Abbildung 30: Kristallstruktur des $\{[(Me_2N)_3PAu]_3NP(NMe_2)_3\}^{2+}$ -Dikations

Obwohl die Struktur nur eine niedrige Symmetrie besitzt, so ist doch zu erkennen, daß durch die Ebene, die die drei Goldatome aufspannen, eine nicht-kristallographische C_3 -Achse

verläuft. Die Au-Au-Abstände betragen im Mittel 3.075 Å, was auf starke aurophile Wechselwirkungen schließen läßt. Die drei Stickstoffatome der (Me₂P)₃N-Gruppen besitzen Winkel, die in ihrer Summe annähernd 360° betragen und somit eine Planarität der N-Koordination belegen.

3.2 Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen der Elemente der sechsten Hauptgruppe

3.2.1 Gold(I)oxonium-Verbindungen

Wohl mit zu den bekanntesten elementzentrierten Gold(I)-Verbindungen gehören die Oxonium-Salze des Typs $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PR}_3)_3\text{O}]\text{X}$ (R = Me, Ph, *o*-Tol) [137,138], wobei es sich bei X meist um das nicht-kordinierende Anion BF_4^- handelt. Aber auch Verbindungen mit den Gegenionen CH_3COO^- und MnO_4^- wurden synthetisiert [139].

Die Darstellung dieser Salze erfolgt entweder durch Umsetzung von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]\text{BF}_4$ mit KOH oder über die Reaktion von drei Äquivalenten R_3PAuCl mit Ag_2O und NaX (X = BF_4^- , CH_3COO^- , MnO_4^-) im leichten Überschuß [139]. Die Produkte haben mittlerweile als Aurierungsreagenzien ihren festen Platz in der Gold(I)-Chemie gefunden.

In Abbildung 31 wird das $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{O}]\}^+$ -Kation gezeigt, das im Kristall dimer auftritt.

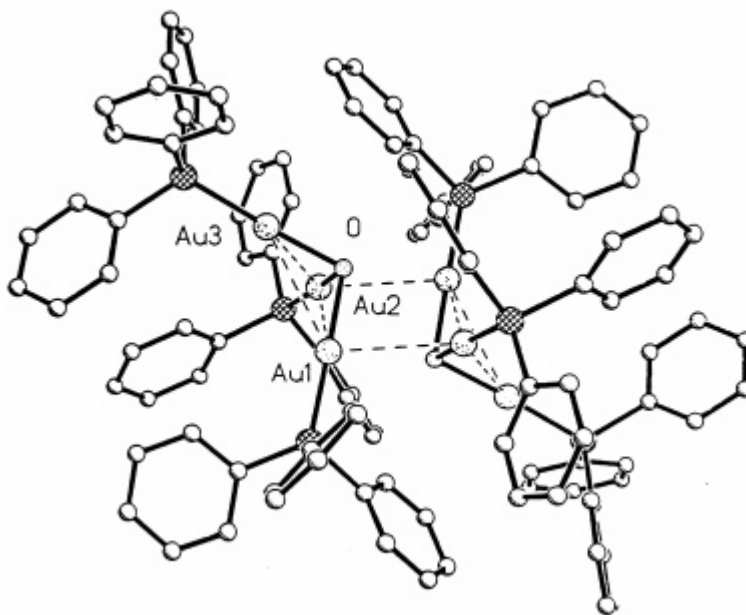
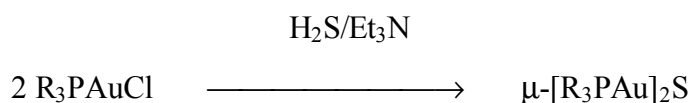


Abbildung 31: Kristallstruktur des dimer auftretenden $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{O}]\}^+$ -Kations in seinem BF_4^- -Salz

Aus einer solchen Vorstufe mit dreifach auriertem Sauerstoffatom konnte auch die Verbindung $\mu_4\text{-}\{[\text{Au}(\text{PR}_3)_4\text{O}]\text{X}_2$ ($\text{R} = o\text{-Tol}$; $\text{X} = \text{BF}_4$), in der das Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Goldatomen umgeben ist, erhalten werden. Die Au-Au-Abstände betragen darin 3.359 Å. Die Kationen treten im Kristall im Gegensatz zu $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{O}]\}^+$ nur als Monomere auf [138], da die effiziente Abschirmung durch die Arylreste keine Au-Au-Kontakte zulässt.

3.2.2 Gold(I)sulfonium-Verbindungen

Neben den den Gold(I)oxonium-Salzen analogen Gold(I)sulfonium-Salzen $[(\text{R}_3\text{PAu})_3\text{S}]^+\text{X}^-$ bildet Schwefel auch ungeladene Verbindungen des Typs $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) [73a, 140-141, 68h, 152], deren Sauerstoffpendants bisher nicht bekannt sind. Die Synthese der Sulfide erfolgt durch Umsetzung von stöchiometrischen Mengen an R_3PAuCl , H_2S und einer Hilfsbase, wie folgendes allgemeines Reaktionsschema zeigt.



In Abbildung 32 ist die Kristallstruktur des $\mu\text{-}[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}$ gezeigt. Der Au-Au-Bindungsabstand von 3.02 Å weist deutlich auf intramolekulare Au-Au-Wechselwirkungen hin. Der Au1-S-Au2-Winkel beträgt 88.7°.

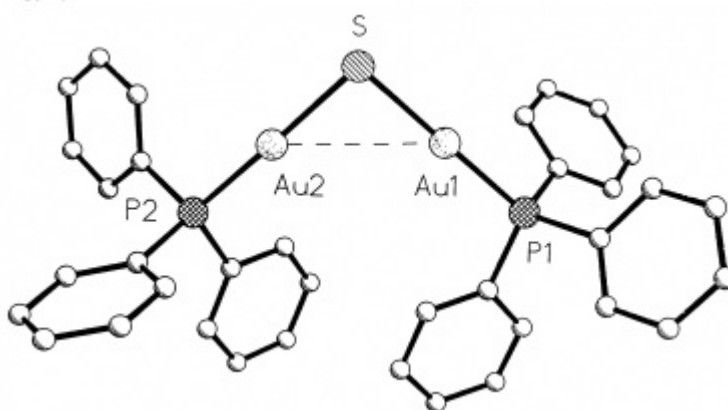


Abbildung 32: Kristallstruktur von $\mu\text{-}[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}$

Die Gold(I)sulfonium-Verbindungen werden durch Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit einem geeigneten Aurierungsmittel unter Abspaltung von Trimethylsilylgruppen erhalten [145-147]. Die kristallographische Untersuchung der Verbindung $\mu_3\text{-}\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{S}\}\text{PF}_6$ zeigt

dimere Kationen mit intra- und intermolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen auf [146], die mit der analogen Sauerstoff-Verbindung vergleichbar sind. Wird das Anion PF_6^- durch das kleinere BF_4^- -Anion ersetzt, so erfolgt keine Dimerisierung der Kationen.

Wie bei den Gold(I)oxonium-Verbindungen bereits beschrieben, existieren mit Schwefel als Zentralatom auch vierfach aurierte Dikationen $\mu_4\text{-}[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4\text{S}]^{2+}$ (Abbildung 33) [148]. Die Koordinationsgeometrie am Schwefelatom ist hier jedoch verzerrt quadratisch-pyramidal mit sehr kurzen Au-Au-Bindungen mit Abständen von etwa 2.9 Å. Die Au1-S-Au2- und Au3-S-Au4-Winkel betragen ca. 74° , wohingegen die Au1-S-Au3- und Au2-S-Au4-Winkel mit ca. 117° deutlich größer sind.

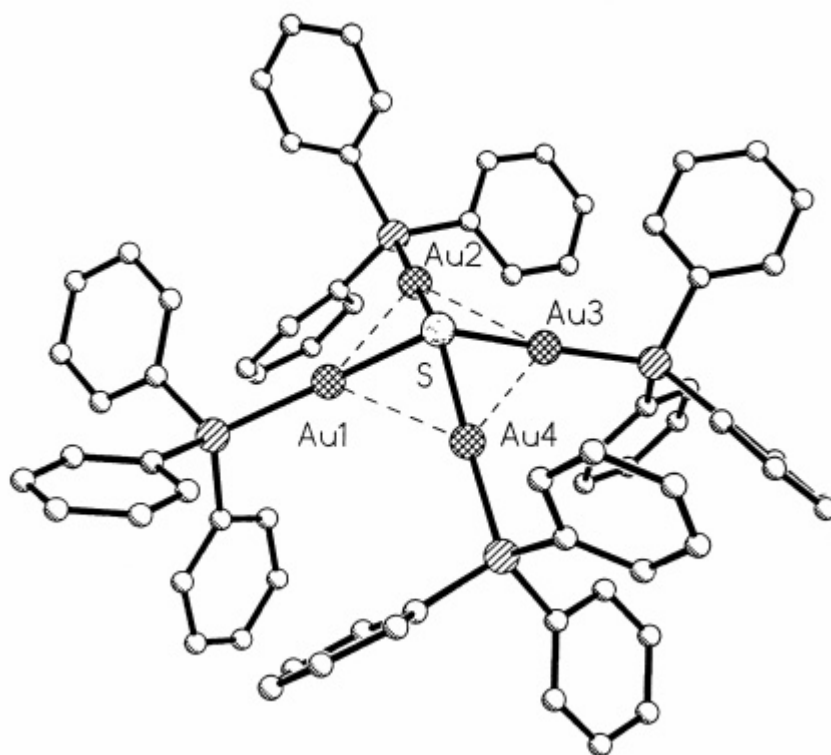


Abbildung 33: Struktur des Dikations $\mu_4\text{-}[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4\text{S}]^{2+}$ im Triflat-Salz

Neben dem Schwefelwasserstoff wurden auch Mercaptane des Typs RSH auriert. So konnten neben den neutralen mononuklearen Komplexen $[(\text{LAu})\text{SR}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ und $\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CCl}_3$) [181] bzw. $\text{L} = \text{PPh}_3$ und $\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{OMe}_3$ [182]) auch dinukleare Kationen des Typs $[(\text{LAu})_2\text{SR}]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}_3\text{P}$ und $\text{R} = p\text{-Tol}$, $t\text{Bu}$, Bz [142-143] bzw. $\text{L} = \text{dppe}$ und $\text{R} = p\text{-Tol}$ [144]) synthetisiert werden. Auf eine nähere Betrachtung der neutralen Komplexe soll hier aber zugunsten der ionischen Spezies verzichtet werden.

Wird $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{NO}_3$ mit BzS-SBz oder NaSBz umgesetzt, so entsteht die dinukleare Schwefelverbindung $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{SBz}\}\text{NO}_3$, die zu dem Dikation $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_4(\text{SBz})_2\}^{2+}$

dimerisiert [142]. In den Komplexen $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}^t\text{Bu}\}\text{BF}_4$ [143], $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}(p\text{-Tol})\}\text{PF}_6$ und $\{[(\text{dppe})\text{Au}_2]\text{S}(p\text{-Tol})\}\text{PF}_6$ [144] werden ebenfalls dimere Kationen gebildet. In Abbildung 34 ist die Struktur des Dikations in $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}(p\text{-Tol})\}\text{PF}_6$ abgebildet.

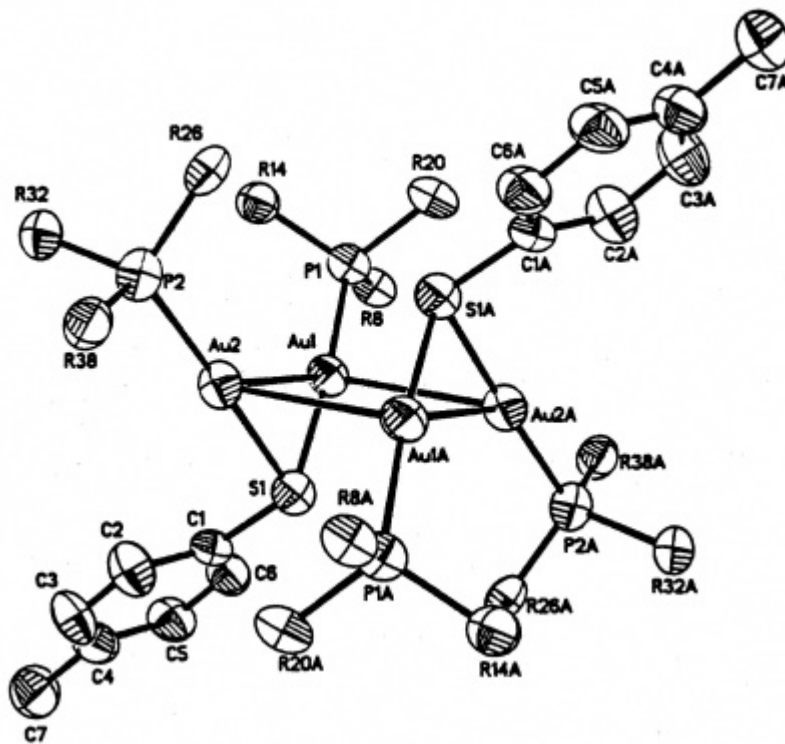


Abbildung 34: Struktur des Dikations $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}(p\text{-Tol})\}_2^{2+}$ im seinem PF_6^- -Salz

Die Au-Au-Abstände betragen im Mittel ca. 3.16 Å und zeugen von merklichen Au-Au-Wechselwirkungen. Die Au-S-Au-Winkel liegen um die 90° und weichen somit kaum von denen des $[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}$ ab.

Bei der Aurierung von Dithiobrenzkatechin mit Ph_3PAuCl entsteht der zu erwartende binukleare Gold(I)-Komplex $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{-1,2}]$, der einen intramolekularen Au-Au-Abstand von 3.145 Å aufweist [149,150].

Wird die analoge Umsetzung jedoch mit Et_3PAuCl durchgeführt, so wird unter Abspaltung von PEt_3 die dimere Verbindung $[\text{Au}_2(\text{PEt}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{-1,2}]_2$ erhalten [151], in der die vier Goldatome als Parallelogramm angeordnet sind (Abbildung 35).

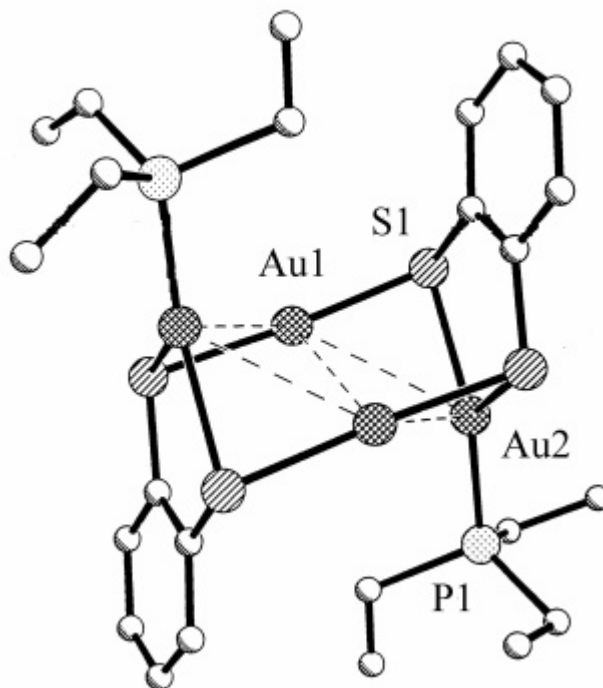


Abbildung 35: Kristallstruktur von $[\text{Au}_2(\text{PEt}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2-1,2]_2$

3.2.3 Gold(I)selenonium-Verbindungen

Selen als Zentralatom ist in den Seleniden $\mu\text{-}[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{Se}$ [152] und in den Selenonium-Kationen $\mu\text{-}\{[\text{Au}(\text{PR}_3)]_2\text{SeR}\}^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bzl}, \text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$) [153,154] und $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{Se}\}^+$ [68h,140] vertreten.

In Abbildung 36 ist die Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{Se}$ abgebildet [152], das mit einem Äquivalent Dichlormethan pro Formeleinheit kristallisiert. Der Au-Au-Abstand von 3.051 Å weist deutlich auf aurophile Wechselwirkungen hin. Der Au-Se-Au-Winkel in diesem Komplex ist wegen dieser Gold-Gold-Wechselwirkung sogar auf 79.1° verengt und damit nochmals deutlich kleiner als beim analogen Sulfid $[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}$.

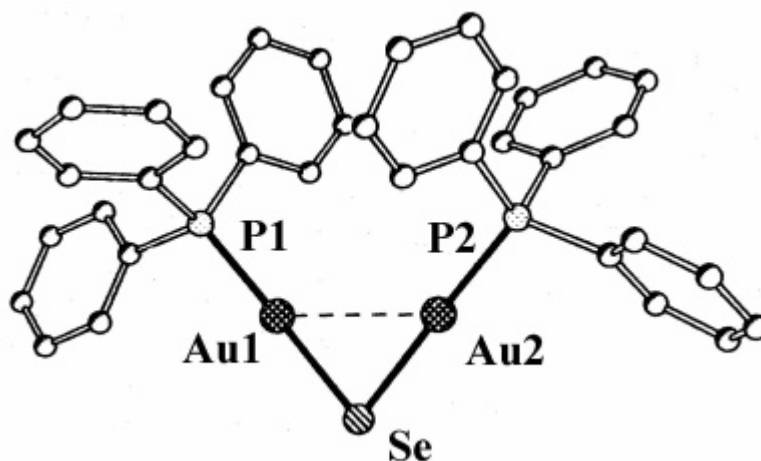


Abbildung 36: Kristallstruktur der binuklearen Selenverbindung μ_2 -[Ph₃PAu]₂Se

Von den Kationen des Typs μ -{[Au(PR₃)₂SeR]}⁺ (R = Ph, Bz, C₆F₄Br) liegt nur jenes in μ -{[Au(PPh₃)₂SeC₆F₄Br]}PF₆ als Monomer vor. Die intramolekularen Abstände der beiden Goldatome liegen jedoch mit 3.15 Å in der Größenordnung der Geometrie analoger Phenyl- und Benzyl-Verbindungen. In Abbildung 37 ist das Dimer des Kations {[Au(PPh₃)₂SePh]}⁺ gezeigt [153]. Der Au1-Se-Au2-Winkel ist mit 83.7° gegenüber dem Winkel im [Ph₃PAu]₂Se von 79.1° nur wenig aufgeweitet.

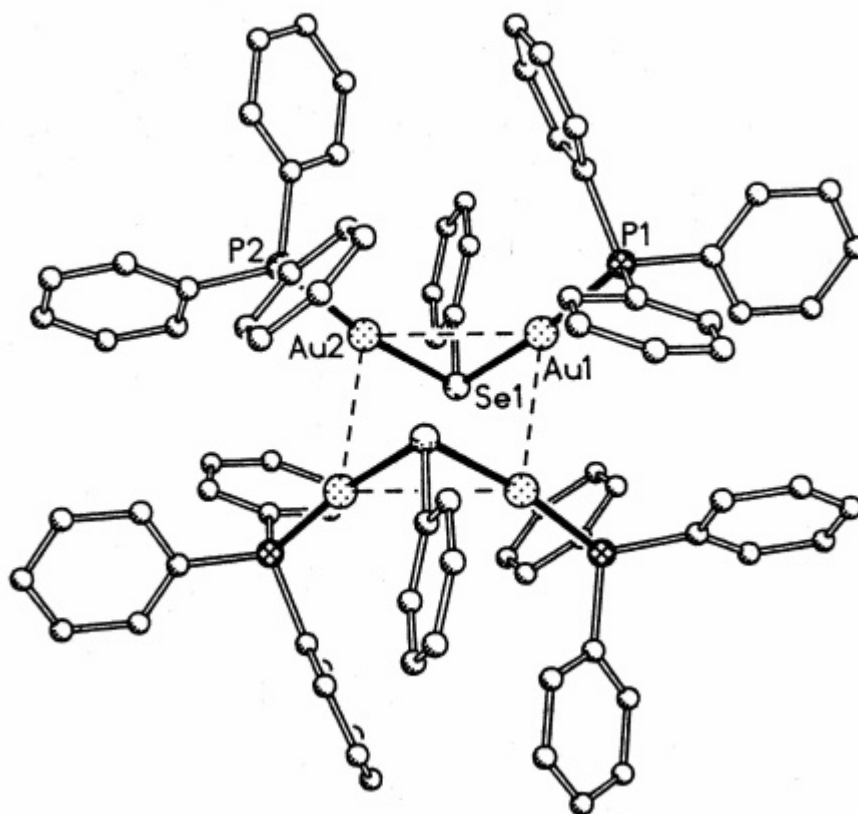


Abbildung 37: Struktur des Dikations {[Au(PPh₃)₂SePh]}₂²⁺

Für das dreifach aurierte Selenonium-Kation von $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{Se}\}^+\text{PF}_6^-$ [68h] wird im Kristallverband wiederum Dimerisation beobachtet (Abbildung 38).

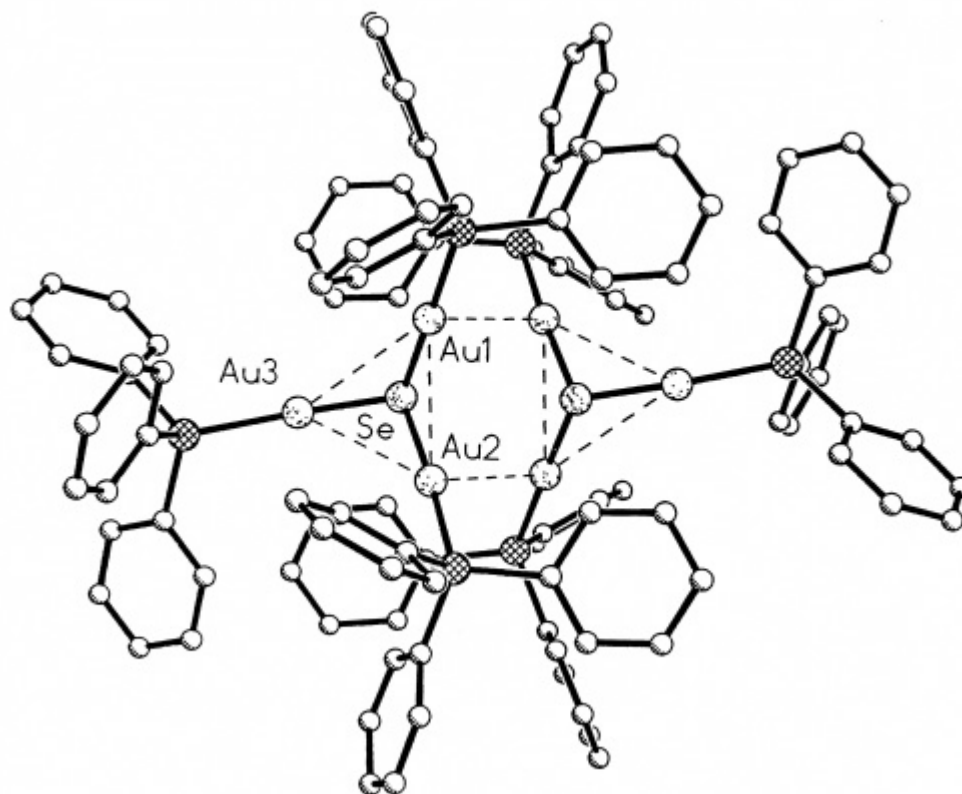


Abbildung 38: Dimere Struktur von $\mu_3\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{Se}\}^+$ im PF_6^- -Salz

Bei nicht-stöchiometrischer Aurierung von 1-Naphtylselenol mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{PF}_6$ wurde die Bildung des trinuklearen Aggregats $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{Se}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\} \cdot \text{PF}_6^- \cdot [\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{Se}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)$ beobachtet [154]. Dieser Komplex besteht aus dem neutralen [(Triphenylphosphan)gold(I)]-(α -naphtyl)selenid und dem μ -(α -Naphthyl)bis[(triphenylphosphan)gold(I)]selenonium-Kation, welche über Au-Au-Kontakte miteinander verbunden sind. Der mittlere Gold-Gold-Abstand beträgt für zwei kristallographisch voneinander unabhängige Aggregate 3.25 Å (Abbildung 39).

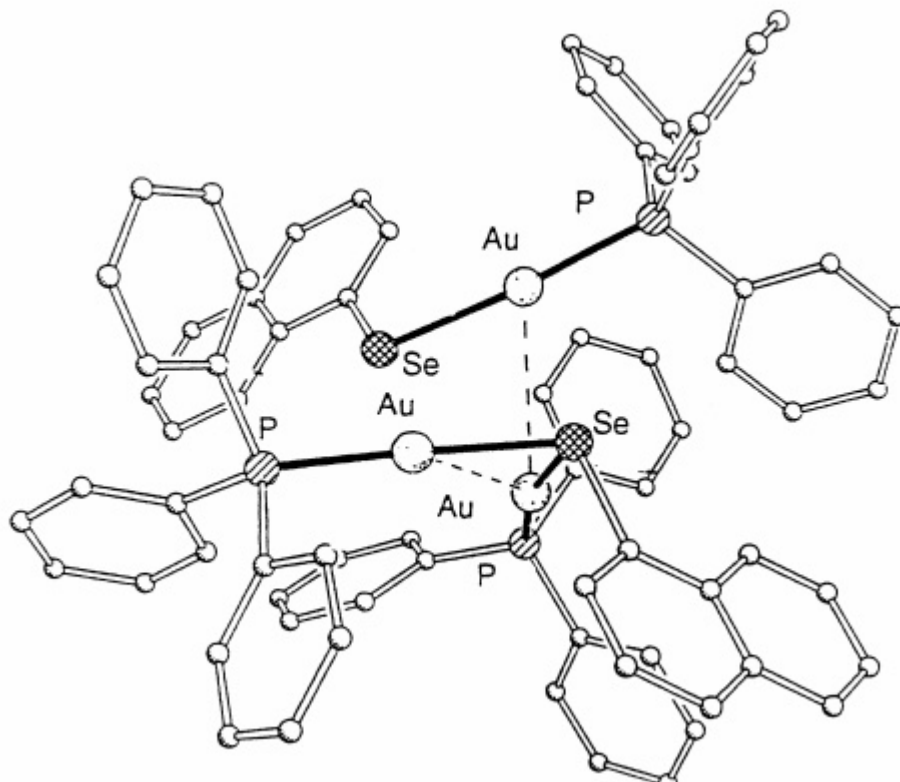


Abbildung 39: Struktur des trinuklearen Aggregats $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{Se}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\}\text{PF}_6 \cdot [(\text{AuPPh}_3)\text{Se}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)]$

3.2.4 Gold(I)telluronium-Verbindungen

1994 gelang Strähle et al. die Darstellung eines Gold(I)telluronium-Salzes $\mu\text{-}\{[\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})]_2\text{Te}(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{BF}_4$ [155]. Diese Verbindung entsteht bei der Spaltung der Te-Te-Bindung in Bis(2,4,6-triphenylphenyl)ditellurid mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$. Die Geometrie des Kations ist mit der der analogen Sulfonium- und Selenonium-Kationen vergleichbar.

Es tritt aber wegen sterischer Effekte keine Dimerisation ein. Der intramolekulare Au-Au-Abstand liegt durch den kleinen Au1-Te-Au2-Winkel von nur 69.65° bei 2.953 \AA und damit im Bereich starker aurophiler Wechselwirkungen (Abbildung 40).

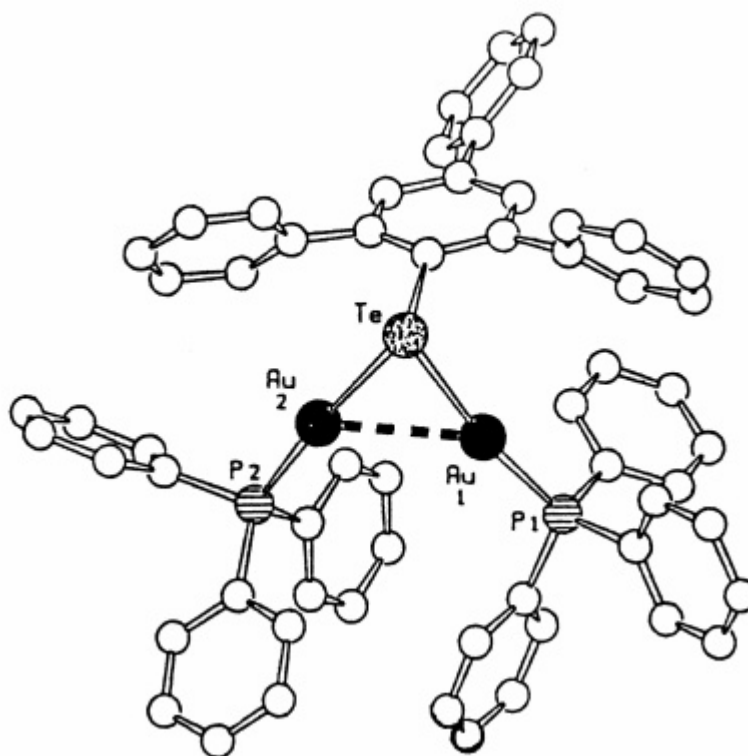


Abbildung 40: Kristallstruktur des $\mu\text{-}\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Te}(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)]^+\text{-Kations im } \text{BF}_4^- \text{-Salz}$

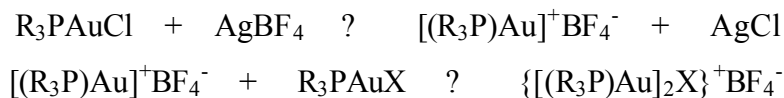
3.3 Polynukleare (Phosphan)gold(I)-Verbindungen der Halogene

Usón et al. gelang im Jahre 1979 am Beispiel des $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+\text{ClO}_4^-$ die Synthese eines Digold(I)halonium-Salzes [69]. Mittlerweile sind bereits mehrere Homologe bekannt, wobei der Rest R und das Halogenatom X variiert wurden. Als Anion wurde in den meisten Fällen das BF_4^- -Anion verwendet.

Von den Bis[(phosphan)gold(I)]chloronium-Salzen sind neben $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+\text{ClO}_4^-$ [69] die Beispiele $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+\text{BF}_4^-$ (R = Ph, Mes, *o*-Tol, Bz) [171] isoliert worden.

Die Darstellung der Bis[(phosphan)gold(I)]chloronium-Salze erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird R_3PAuCl mit einem Äquivalent AgY zu $[\text{R}_3\text{PAu}]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) umgesetzt, welches nach Abtrennen vom entstandenen AgCl zur Aurierung einer äquimolaren Menge an R_3PAuCl verwendet wird.

Von den Gold(I)bromonium- bzw. Gold(I)iodonium-Verbindungen ist eine weitaus geringere Zahl bekannt. Die Darstellung erfolgt analog wie schon für die Gold(I)chloronium-Komplexe beschrieben.



Auf diese Weise wurden die Brom-Komplexe $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Br}\}^+\text{BF}_4^-$ (R = Ph, Mes, *o*-Tol) und die Iod-Komplexe $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{I}\}^+\text{BF}_4^-$ (R = Ph, Mes) synthetisiert [171].

In allen Fällen konnten zufriedenstellende Ausbeuten von 61 bis 82% erhalten werden.

Bisher konnten aber nur von den Verbindungen $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+\text{ClO}_4^-$ und $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Br}\}^+\text{BF}_4^-$ die Kristallstrukturen bestimmt werden. Nach Jones et al. kristallisiert $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}(\text{ClO}_4)$ als Dichlormethan-Addukt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 41) [70]. In der Elementarzelle existieren zwei voneinander unabhängige Moleküle, die aber keine intermolekularen Au-Au-Kontakte aufweisen. Die beiden intramolekularen Gold-Gold-Abstände betragen nur 3.035 bzw. 3.085 Å und liegen somit im Bereich aurophiler Wechselwirkungen. Die Au-Cl-Au-Winkel betragen entsprechend nur 80.7 bzw. 82.7°.

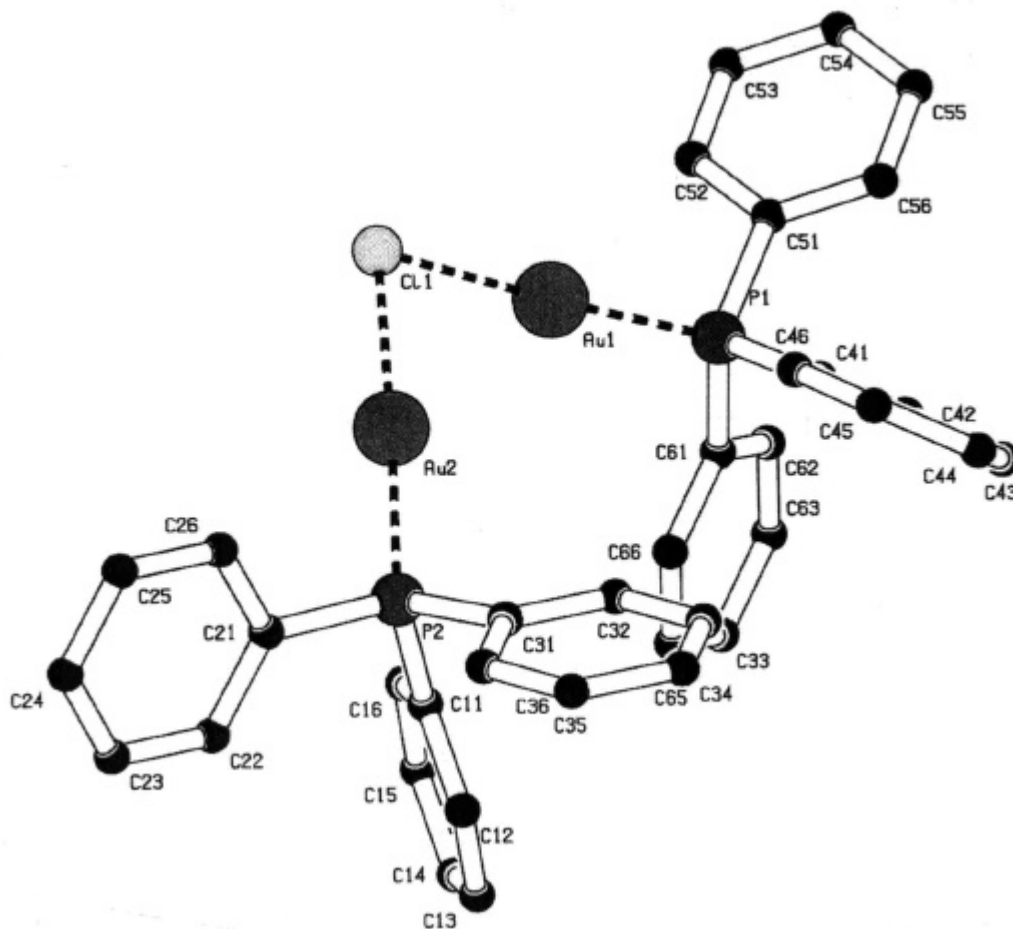


Abbildung 41: Kristallstruktur des $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+$ -Kations in der Verbindung $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}(\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Im Gegensatz dazu kristallisiert $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Br}\}(\text{BF}_4)$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, wobei die asymmetrische Einheit zwar ebenfalls zwei voneinander unabhängige Formeleinheiten, aber kein Lösungsmittel enthält (Abbildung 42) [171]. Die isoliert vorliegenden Kationen besitzen kristallographische C_2 -Achsen und sind wie das Chloronium-Salz gewinkelt. Die Au-Br-Au-Winkel sind mit im Mittel 96.83° deutlich größer. Auophile Wechselwirkungen können bei Gold-Gold-Abständen von ca. 3.648 \AA ausgeschlossen werden.

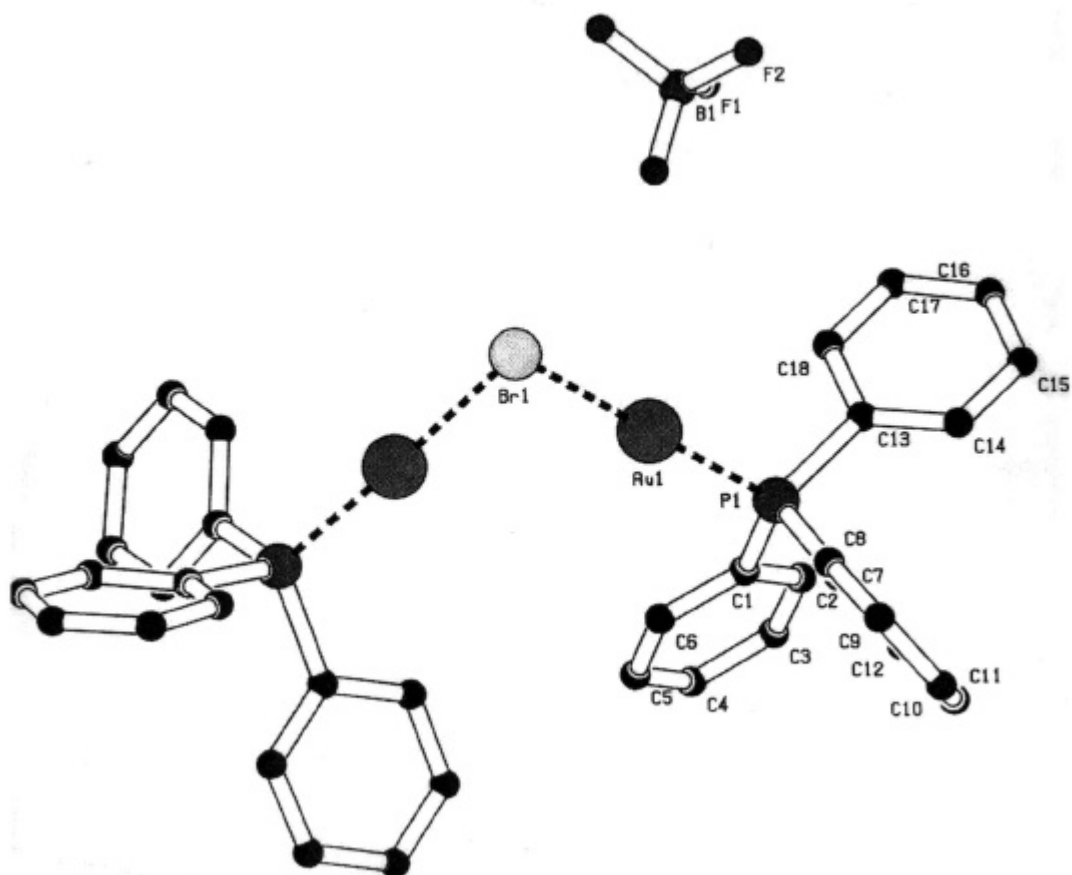


Abbildung 42: Die Kristallstruktur von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Br}\}(\text{BF}_4)$

Die Kristallstrukturen der Gold(I)halonium-Salze weisen gewisse Ähnlichkeiten mit den isoelektronischen Schwefel- und Selen-Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{S/Se}$ [68g,68h,73] auf. In beiden Fällen liegen die Kationen bzw. Moleküle im Kristall monomer und gewinkelt vor. Es ist jedoch zu bemerken, daß nur in $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Br}\}(\text{BF}_4)$ die Au-Au-Abstände außerhalb des Bereichs aurophiler Wechselwirkungen liegen.

4 Prinzipien der Dimerisierung von Poly[gold(I)]onium-Salzen am Beispiel der Gold(I)oxonium-Salze

Die Kationen von Gold(I)oxonium-Tetrafluoroboraten $\{[LAu]_3O\}BF_4$ mit großen Liganden L ($L = (o\text{-Tol})_3P, ^iPr_3P$) treten im Kristall monomer auf, wohingegen mit weniger anspruchsvollen Liganden ($L = Ph_3P, MePh_2P, Me_3P$) Dimerisation erfolgt. Dabei hat die Natur der Liganden einen entscheidenden Einfluß auf die Geometrie des entstehenden Dimers. In Abbildung 43 sind die zwei unterschiedlichen Strukturen der Dimere gezeigt [169].

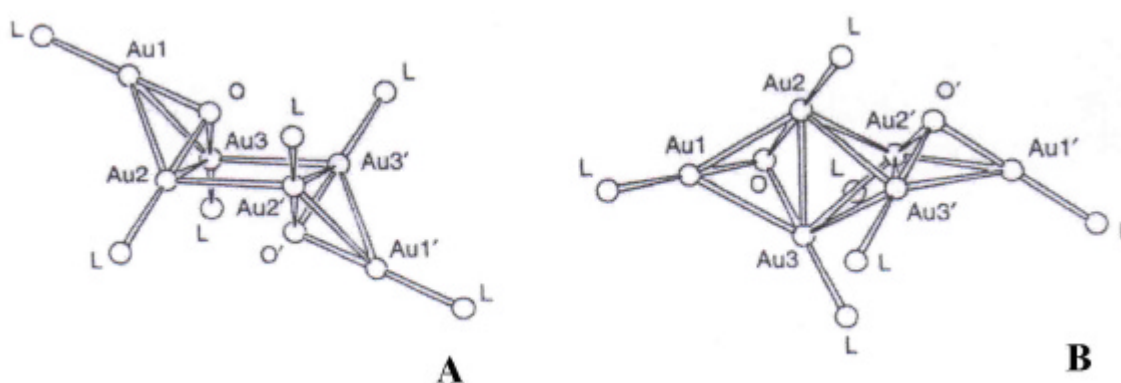


Abbildung 43: a) Typ A: Struktur von $\{[LAu]_3O\}BF_4$ ($L = Ph_3P, MePh_2P$);
b) Typ B: Struktur von $\{[LAu]_3O\}BF_4$ ($L = Me_3P$)

Chung et al. versuchten in umfangreichen Rechnungen auf DFT-Niveau diese experimentellen Befunde theoretisch zu bestätigen. Unter anderem wurden in dieser Arbeit die Dimerisierungsenergien der Au_3O^+ - und $\{[LAu]_3O\}^+$ -Einheiten zu Clustern des Typs A und B berechnet. Es wurde deutlich, daß mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden Typ B, mit sterisch anspruchsvollen Liganden dagegen Typ A favorisiert wird. Aufgrund der geringeren Repulsionskräfte zwischen kleineren Liganden können in den Clustern deutlich kürzere Au-Au-Abstände verwirklicht werden.

Desweiteren wurde untersucht, inwiefern die Anionen die Bildung von Dimeren im Kristall begünstigen. Dazu wurde das von den Anionen erzeugte Madelung-Feld durch Punktladungen modelliert.

Für jeden der beiden Typen (A und B) wurden je zwei Modelle mit zwei bzw. acht Punktladungen angesetzt. Der Abstand der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte zueinander wurde für jedes der beiden Modelle auf dem aus der Röntgenstruktur ermittelten Wert von 8.23 Å angesetzt [vergleiche Abbildung 44 (Modell mit 2 Punktladungen = gestrichelte Linie und Modell mit 8 Punktladungen = durchgezogene Linie)]

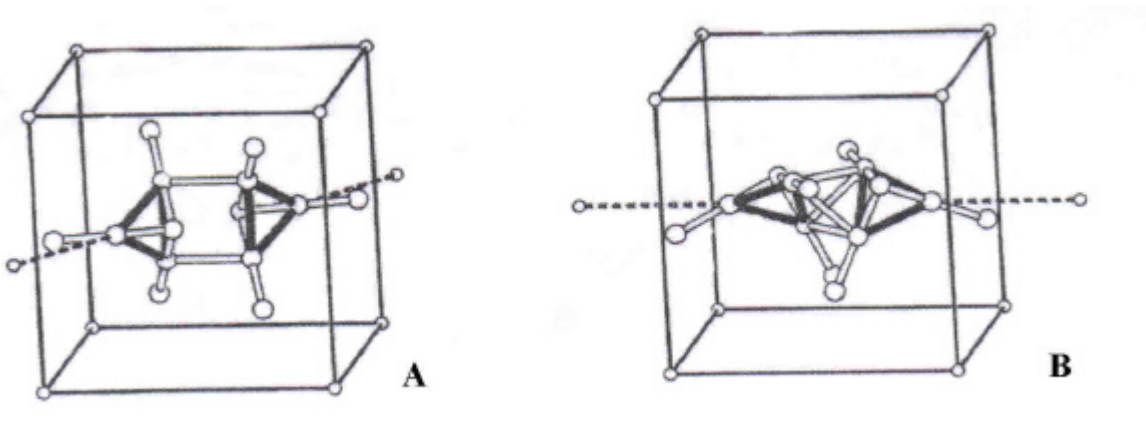


Abbildung 44: Modelle für die beiden Strukturtypen A und B

Die negativen Ladungsträger im Modell der zwei Punktladungen liegen auf der Verbindungslinie, die durch das Goldatom Au1 und die Mitte der gegenüberliegenden Au2-Au3-Bindungsachse geht. Der Ladungsbeitrag einer jeder Punktladung beträgt -1. Das Gesamtsystem erfüllt dadurch die Bedingung der Elektroneutralität.

Im Modell der acht Punktladungen liegen die negativen Ladungsträger auf den Ecken eines Würfels. Der Ladungsbeitrag einer jeden Punktladung beträgt hier -0.25, wodurch ebenfalls Elektroneutralität gewährleistet ist.

Es zeigt sich, daß nicht nur die Größe der Liganden, sondern auch die Anordnung der Anionen im Kristall einen entscheidenden Einfluß auf die Dimerisation haben. Desweiteren ist zu berücksichtigen, daß große Anionen im Gegensatz zu kleinen Anionen eine geringere Coulomb-Energie bedingen. Somit haben sowohl die Größe der Anionen als auch die unterschiedliche Anordnung derselben im Kristall einen entscheidenden Einfluß auf die Oligomerisation der Kationen.

D Eigene Ergebnisse

1 (Phosphan)gold(I)-Komplexe

(Phosphan)gold(I)-Komplexe des Typs R_3PAuX gehören zu den wichtigsten Reagenzien der Gold(I)-Chemie. Da die Reaktivität und die Natur der Produkte häufig vom Anion X abhängt, war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Palette der (Phosphan)gold(I)-Verbindungen zu erweitern und, wo erforderlich, die Strukturen schon bekannter Verbindungen aufzuklären.

1.1 Bis(trimethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat 1

1.1.1 Synthese

Wie in Kapitel C 2.2.1 erwähnt, wurde $[(Me_3P)_2Au]BF_4$ schon 1972 von Schmidbaur et al. synthetisiert [97], doch wurde die Struktur des Produkts seinerzeit nicht aufgeklärt [96]. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Me_3PAuCl mit einer äquimolaren Menge an PMe_3 bei $0^\circ C$ in CH_2Cl_2 . Diese Reaktionslösung wurde anschließend zu einer auf $-78^\circ C$ vorgekühlten Suspension von $AgBF_4$ in THF kanüliert. Nach Abtrennen vom ausgefallenen Silbersalz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das farblose, feinkristalline Produkt im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan konnten Einkristalle erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt $217^\circ C$ (Lit.: 149 [97] und $218^\circ C$ [96]). In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung unlöslich, wohingegen sie sich in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 gut löst.

1.1.2 Charakterisierung

Alle spektroskopischen Daten des hier erhaltenen Produkts stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Zusätzlich wurde noch ein $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Singulett mit $\delta = -3.63$ ppm aufweist und somit im Bereich nicht-koordinierender BF_4^- -

Anionen liegt. Im FAB-Massenspektrum konnte das Kation $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ bei $m/z = 349$ registriert werden.

Die Kristallstruktur, die durch Einkristallröntgenbeugung bestimmt werden konnte, zeigt im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen dimere Kationen [96]. Bei der Lösung der Kristallstruktur konnte allerdings das BF_4^- -Anion nicht eindeutig festgelegt werden. Vermutlich liegt eine extreme Fehlordnung vor, die für BF_4^- -Anion nicht unüblich ist. In Abbildung 45 das Dikation von **2** gezeigt.

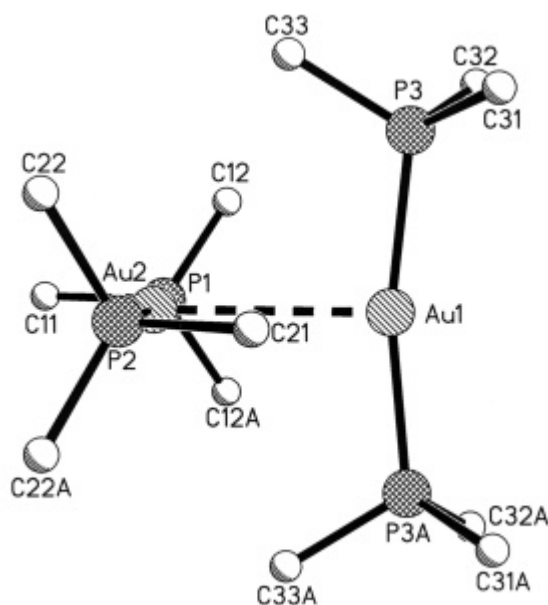


Abbildung 45: Kristallstruktur der dimer auftretenden $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ -Kationen in **1**

Das Präparat kristallisiert nach den neuen Ergebnissen nicht wie von Angermaier angegeben in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ [96], sondern in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$, mit $Z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Kationen sind über Gold-Gold-Kontakte miteinander zu Dimeren verknüpft und liegen gekreuzt zueinander vor. Der Au-Au-Abstand beträgt 3.02 \AA und liegt damit im Bereich aurophiler Wechselwirkungen. Die P-Au-P-Achsen sind mit Winkeln von 168.3° (P3-Au1-P3A) und 173.2° (P1-Au2-P2) leicht geknickt. Die Au-P-Abstände liegen mit 2.32 \AA (im Mittel) in der für (Phosphan)gold(I)-Komplexe typischen Größenordnung.

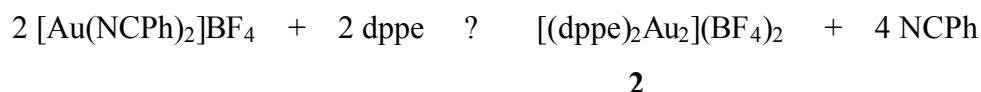
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Dikations $\{[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]_2\}^{2+}$ in **1**

Au1-Au2	3.020 (1)	P1-Au2-P2	173.2 (2)
Au2-P1	2.322 (5)	P3-Au1-P3A	168.3 (2)
Au2-P2	2.318 (7)		
Au1-P3	2.315 (4)		
Au1-P3A	2.315 (4)		

1.2 {Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-bis(tetrafluoroborat) **2**

1.2.1 Synthese

Die Darstellung der Präparate konnte nach der von Mingos et al. 1997 veröffentlichten Synthesevorschrift erfolgen, wo von $[\text{Au}(\text{NCPh})_2]\text{BF}_4$ ausgegangen und mit einem Äquivalent dppe umgesetzt wird [165].



Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in 87%-iger Ausbeute als kristalliner, farbloser Feststoff zurückblieb. $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2$ weist einen Schmelzbereich von 251 bis 253°C auf. Das Produkt ist in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich, in Diethylether, Hexan oder Pentan hingegen unlöslich.

1.2.2 Charakterisierung

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** finden sich zwei Multipletts. Das eine tritt bei 7.32 bis 7.71 ppm auf und ist den Phenylgruppen zuzuordnen, während das andere bei 2.26 bis 2.29 ppm für die aliphatischen CH_2 -Gruppen steht. Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist mit $\delta = 38.64$

ppm relativ zum freien Liganden stark tieffeldverschoben. Das Singulett bei -3.82 ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entspricht einem nicht-koordinierenden BF_4^- -Anion.

Das FAB-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 595$ das Fragment $[(\text{dppe})\text{Au}]^+$.

Durch Umkristallisieren der Substanz aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ gewonnen werden. Bei Gegenwart von Tetrahydrofuran kristallisiert dagegen $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{THF}$ aus. Beide Phasen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die Elementarzellen die gleiche Anzahl an Formeleinheiten enthalten ($Z = 4$).

Da sich die Strukturen der Bausteine bis auf die Lösungsmittelmoleküle wenig unterscheiden, wird in Abbildung 46 ein Ausschnitt aus der Zelle von $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ gezeigt.

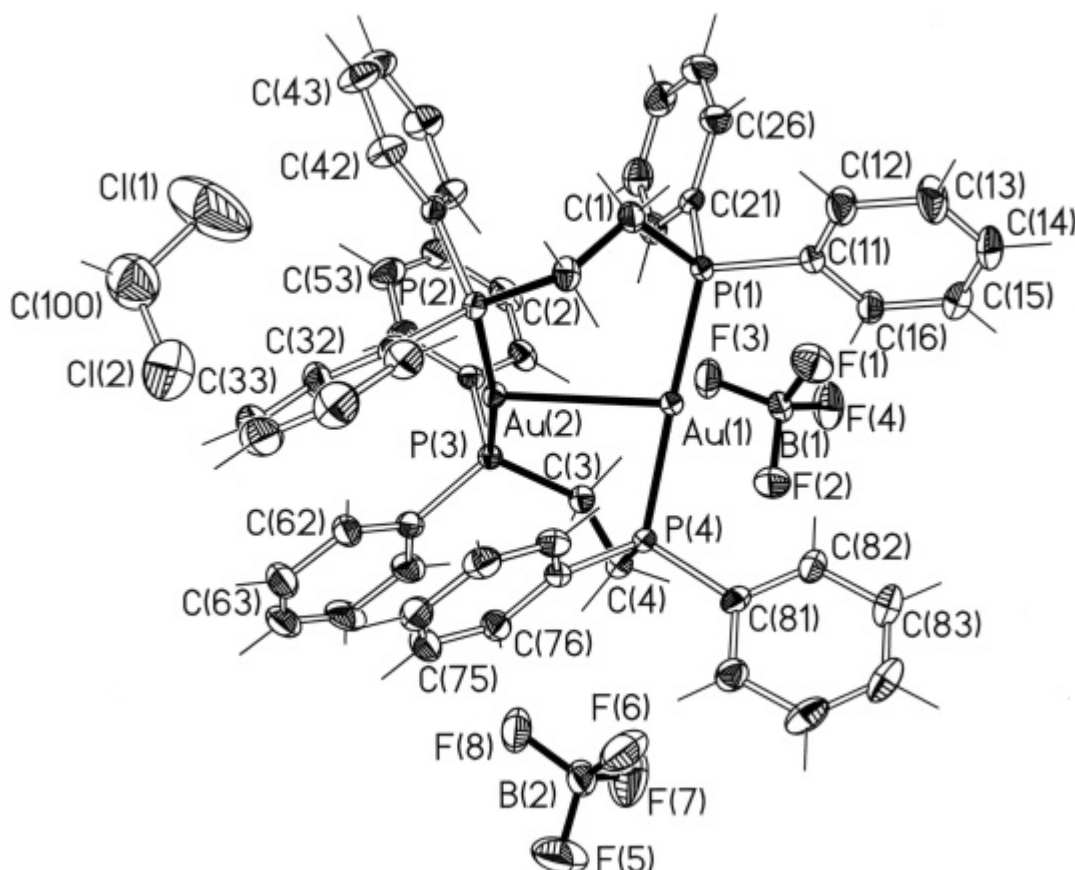


Abbildung 46: Kristallstruktur von $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2, 2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Das Dikation bildet einen stark gefalteten zehngliedrigen Ring aus. Die P-Au-P-Bindungsachsen besitzen Winkel von 174.02° (P1-Au-P4) und von 165.06° (P2-Au1-P3). Dabei weicht gerade der letztere sehr stark von der Linearität ab, was die Ausbildung kurzer Au1-Au2-Kontakte erleichtert. Mit Au-Au-Abständen von 2.88 Å ist die aurophile Wechselwirkung sogar als besonders stark einzuschätzen. Die Au-P-Abstände liegen im Mittel bei 2.31 Å und weisen damit keine Besonderheiten auf.

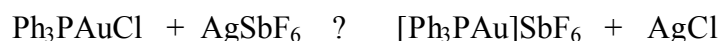
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des [(dppe)₂Au₂]²⁺-Dikations in **2**

Au1-Au2	2.881 (2)	P1-Au1-P4	174.02 (4)
Au2-P3	2.301 (1)	P2-Au2-P3	165.06 (3)
Au2-P2	2.300 (1)		
Au1-P1	2.310 (1)		
Au1-P4	2.324 (1)		

1.3 (Triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat **3**

1.3.1 Synthese

Unter Inertgas und Lichtausschluß wurde AgSbF₆ bei -78°C mit der äquimolaren Menge an Ph₃PAuCl umgesetzt und für 20 Minuten gerührt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus THF und CH₂Cl₂.



3

Trotz der für die Reaktion getroffenen Vorsichtsmaßnahmen war es nicht völlig zu vermeiden, daß sich schon nach kurzer Zeit geringe Mengen an kolloidalem Gold abschieden. Nach Abtrennen der Niederschläge wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein kristalliner Feststoff zurückblieb. Dieses Pulver konnte im trockenen Zustand bei -25°C für

einige Stunden ohne Zersetzung aufbewahrt werden. In Lösung hingegen erfolgte der Zerfall unter Abscheidung von Gold innerhalb nur kurzer Zeit. Da sich die Präparate rasch zersetzten, konnte die prinzipiell hohe Ausbeute nicht exakt bestimmt werden.

1.3.2 Charakterisierung

Das im ^1H -NMR-Spektrum von **3** in CDCl_3 auftretende Multipllett bei $\delta = 7.40\text{-}7.79$ ppm ist den Phenylgruppen zuzuordnen. Schon binnen einiger Sekunden nach Befüllen der NMR-Röhrchen mit Substanz und CDCl_3 wurde aber die Abscheidung von elementarem Gold beobachtet. Diese Zersetzung schreitet rasch weiter fort. Zur Aufklärung der Vorgänge wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 47).

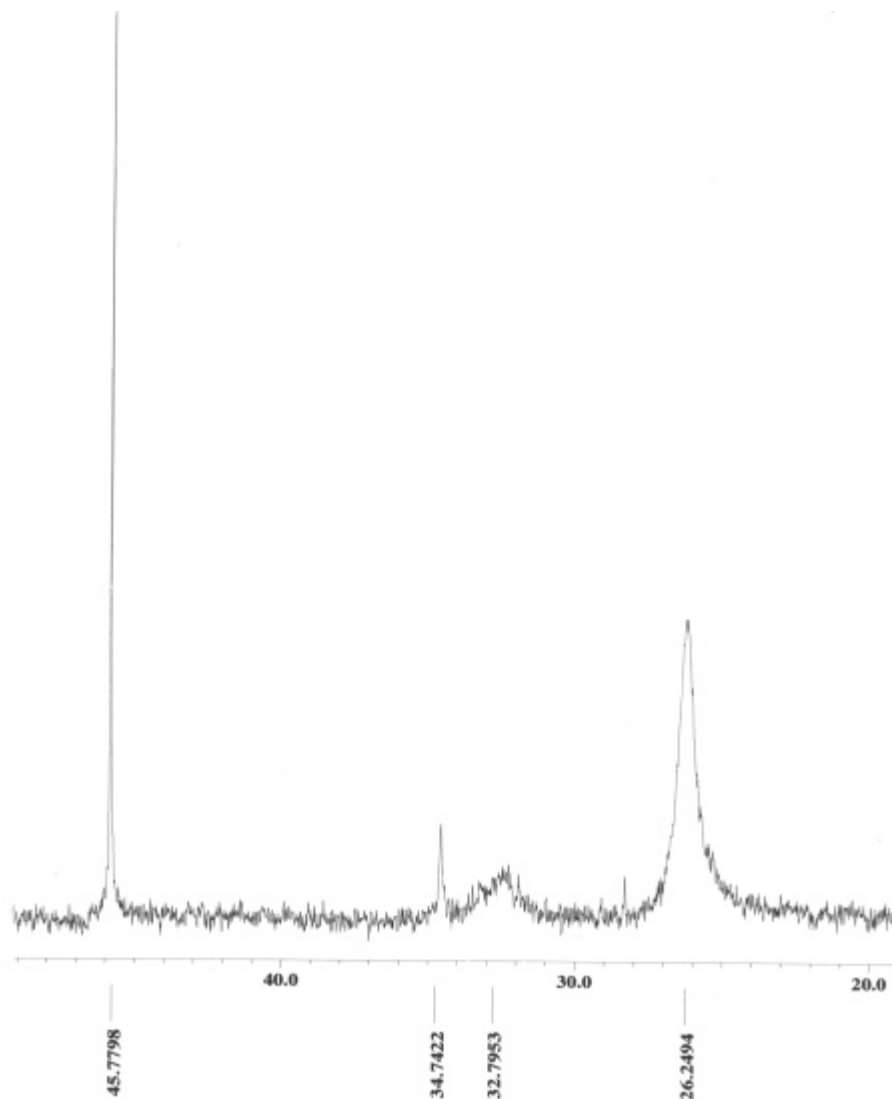
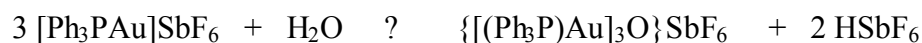


Abbildung 47: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** und seiner Zersetzungsprodukte

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind vier Signale zu erkennen. Die Resonanz bei 26.25 ppm ist dem Oxonium-Salz $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{SbF}_6$ (siehe auch Kapitel C 2.1) und die bei 34.74 ppm dem Ph_3PAuCl zuzuordnen. Das Signal bei 32.80 ppm steht für den Komplex $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$, dessen Dikationen mit den zugehörigen monomeren Gold(I)halonium-Kationen von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}\text{SbF}_6$ in Lösung im Gleichgewicht stehen. Die Resonanz der Zielverbindung **3** liegt bei 45.78 ppm.

Für dieses Ergebnis sind eine Reihe von Folgereaktionen verantwortlich.

Zum Einen ist einzuräumen, daß Spuren von Feuchtigkeit nicht vermeidbar waren, was zur Bildung des (Phosphan)gold(I)oxonium-Salzes führte.



Zum anderen ist zu bedenken, daß $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{SbF}_6$ so reaktiv ist, daß es durch Reaktion mit den Lösungsmitteln CH_2Cl_2 bzw. CDCl_3 zu Ph_3PAuCl zurückreagieren kann. Das so entstandene Ph_3PAuCl setzt sich in einer Folgereaktion mit überschüssigem $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{SbF}_6$ weiter zu $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}\text{SbF}_6$ um, dessen Kationen unter Bildung von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ dimerisieren können.



Die Resultate der Elementaranalyse des Rohprodukts stimmen nicht mit den theoretischen Werten überein, was nicht zuletzt auf den schnellen Zerfall der Verbindung zurückzuführen ist.

1.4 Bis(triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat **4**

1.4.1 Synthese

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ reagiert mit äquimolaren Mengen an AgSbF_6 in einer Ausbeute von 94% zum gewünschten Produkt $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{SbF}_6$. Dieses ist im Gegensatz zum Mono(phosphan)gold-Komplex, $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{SbF}_6$, an Luft und Licht stabil. Durch Umkristallisieren aus

CH_2Cl_2 /Pentan konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die sich in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut lösen und in aliphatischen Ethern oder Kohlenwasserstoffen unlöslich sind.

1.4.2 Charakterisierung

Die Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 224°C zeigt in den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die erwarteten Resonanzen der PPh_3 -Liganden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt entsprechend nur ein Singulett bei 39.58 ppm auf. Im Vergleich zum $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{SbF}_6$ ist dieses Signal um ca. 6 ppm hochfeldverschoben.

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten überein.

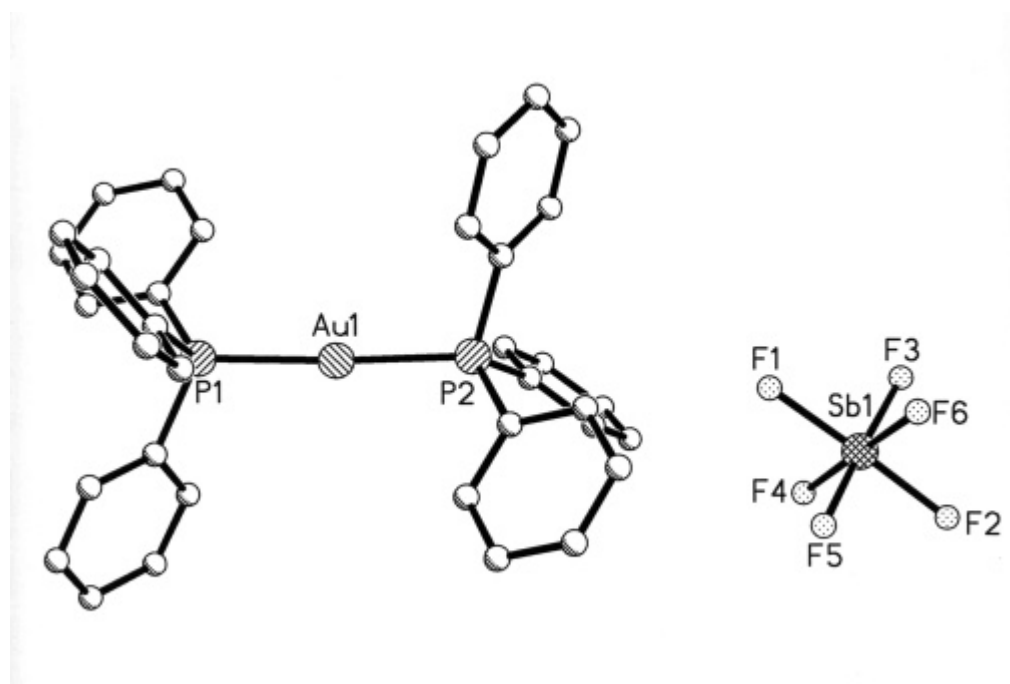


Abbildung 48: Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{SbF}_6$, **4**

4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit voneinander getrennt vorliegenden Anionen und Kationen. Die Fluoratome F3, F4, F5 und F6 des Anions sind fehlgeordnet und wurden in gesplitteten Lagen isotrop verfeinert. Im Kation sind die Au-P-Abstände mit ca. 2.303 \AA in dem für Gold(I)-Verbindungen dieses Typs gängigen Bereich. Mit einem P1-Au-P2-Winkel von 170.9° ist diese Bindungsachse um 10° geknickt (Abbildung 48).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{SbF}_6$

Au1-P1	2.303 (2)	P1-Au2-P2	170.9 (6)
Au2-P2	2.303 (2)		

In Abbildung 49 ist die Elementarzelle von **4** gezeigt.

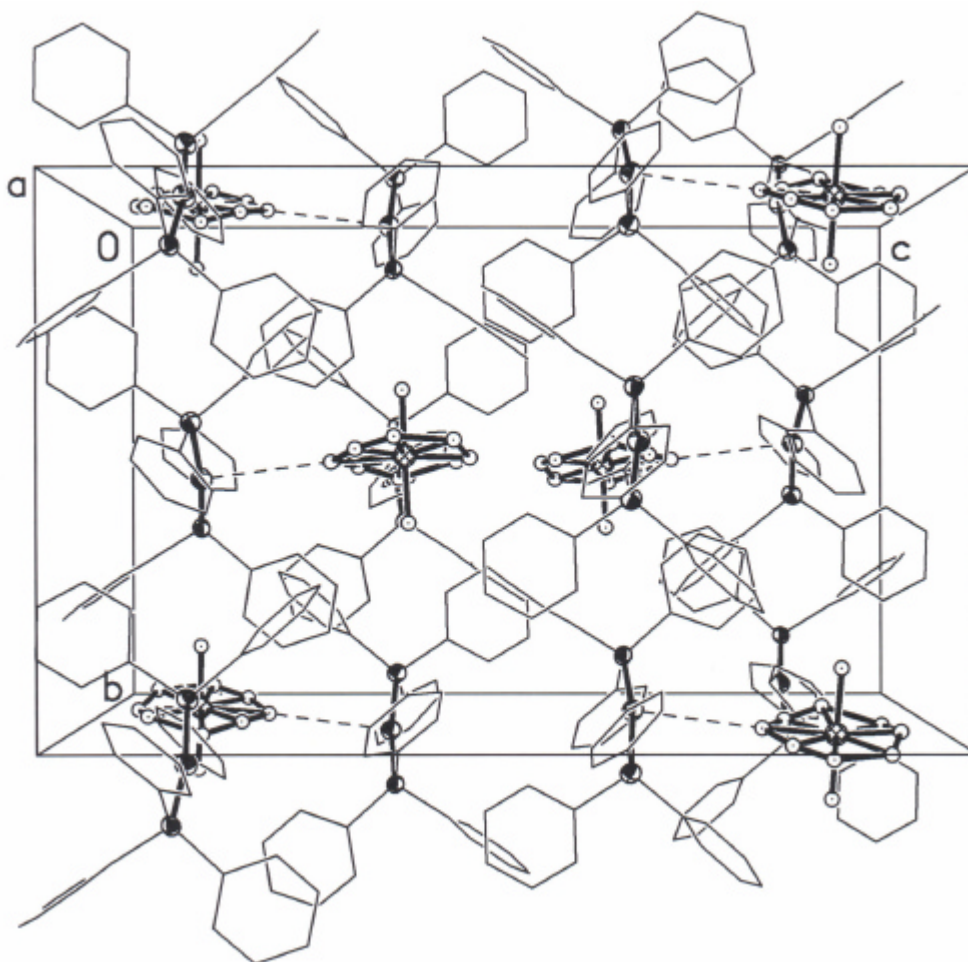


Abbildung 49: Elementarzelle von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{SbF}_6$

Die zwischen Kationen und Anionen bestehenden kürzesten F--Au-Kontakte betragen 3.530 Å. Obwohl dieser Abstand im Vergleich mit $\text{F}_3\text{AsAu}^+ \text{SbF}_6^-$ [168], wo er 2.118 Å beträgt, wesentlich länger ist, ist der hier angetroffene Kontakt nicht völlig zu vernachlässigen. Es zeigt sich nämlich, daß die Deformation der P-Au-P-Winkel um immerhin 10° vermutlich auf die Annäherung des SbF_6^- -Anions zurück geht.

1.5 Tris(triphenylphosphan)gold(I)chlorid **5**

1.5.1 Synthese

Die Synthese von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$ erfolgte entsprechend einer 1982 erschienenen Veröffentlichung [90b]. Diese Arbeit befaßte sich ausschließlich mit der Kristallographie der Verbindung und enthält keine Angaben über Schmelzpunkt oder Ausbeuten. Das in dieser Arbeit synthetisierte Präparat besitzt einen Schmelzpunkt von 223°C und entstand in einer Ausbeute von 95%.

1.5.2 Charakterisierung

Die ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die für die PPh_3 -Liganden typischen Resonanzen, u. a. mit vier Dubletts der ipso-, meta-, para- und ortho-C-Atome bei 126,85 ($^1\text{J} = 65$ Hz), 129,80 ($^3\text{J} = 12$ Hz), 132,40 ($^4\text{J} = 4$ Hz) bzw. 134,18 ppm ($^2\text{J} = 14$ Hz) und ein Singulett bei 23,05 ppm für die Phosphoratome.

Das FAB-Massenspektrum und Resultate der Elementaranalyse bestätigen die formulierte Zusammensetzung.

Durch Umkristallisieren von **5** aus CH_2Cl_2 /Pentan konnten Einkristalle erhalten werden. In Abbildung 50 ist deutlich die C_3 -Achse zu erkennen, die entlang der Au-Cl-Bindung verläuft.

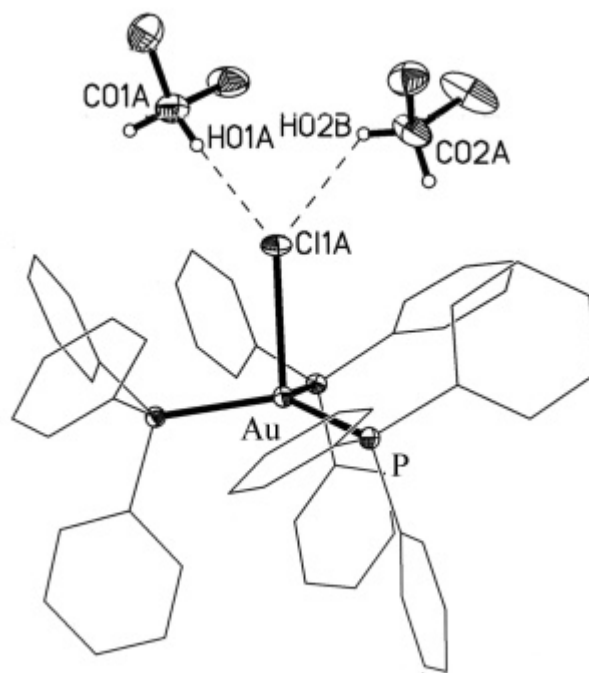


Abbildung 50: Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die 1982 von Jones und Sheldrick beschriebene Struktur mit der monklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und mit vier Molekülen in der Elementarzelle bezieht sich auf eine lösungsmittelfreie Phase [90b]. Die neu kristallisierte Phase enthält dagegen zwei CH_2Cl_2 -Moleküle, die Wasserstoffbrückenbindungen zum Chloratom unterhalten.

Die Bindungswinkel und -abstände für den Komplex selbst entsprechen den Werten der solvatreien Kristalle. Der Au-Cl-Bindungsabstand ist mit 2.796 Å jedoch um fast 0.1 Å größer, was zweifellos auf die Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Der Trend daß Au-Cl-Bindungen mit steigender Koordinationszahl des Zentralatoms schwächer werden, setzt sich auch hier fort. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man die Au-Cl-Bindungsabstände der Verbindungen Ph_3PAuCl (2.279 Å) [80], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ (2.50 Å) [91] und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2.7962 Å) miteinander vergleicht.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Au1-P1	2.3795 (6)	Au1-P3	2.3666 (6)
Au1-P2	2.3911 (6)	Au1-Cl1	2.7962 (6)

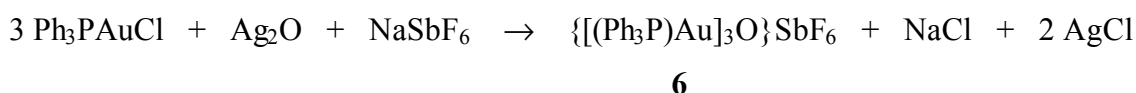
2 Gold(I)oxonium-Salze

Gold(I)oxonium-Salze stellen eine mittlerweile sehr gut untersuchte Verbindungsklasse dar (Kapitel C 3.2.1). Verbindungen des Typs $\mu\text{-}\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{X}$ (X = nicht koordinierendes Anion, R = organischer Rest) finden häufig Anwendung als Aurierungsmittel. Im Unterschied zu Komplexen des Typs $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]\text{X}$ wirken (Phosphan)gold(I)oxonium-Salze zwar nicht so stark aurierend, doch kommt man wegen der Oxidfunktion der Kationen ohne Zusatz von Basen aus. Eine Anwendung ist z. B. die Aurierung von Aminen, wie sie in Kapitel C 3.1.1 beschrieben wurde.

2.1 $m\text{-}\{[\text{Tris}(\text{triphenylphosphan})\text{gold}(\text{I})]\text{oxonium}\}\text{-hexafluoroantimonat } \mathbf{6}$

2.1.1 Synthese

Die Darstellung von **6** erfolgte entsprechend einer Literaturvorschrift [139] durch Umsetzung von Ag_2O mit drei Äquivalenten Ph_3PAuCl unter Zugabe von einem Äquivalent NaSbF_6 bei -78°C .



Das Produkt konnte nach Abtrennen des Silberchlorids und Einengen der Lösung im Vakuum in einer Ausbeute von 93% erhalten werden. Jeglicher Versuch durch Umkristallisieren Einkristalle zu erhalten, blieb erfolglos. Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei 204°C .

2.1.2 Charakterisierung

In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** in CDCl_3 findet man die erwarteten Resonanzen der PPh_3 -Liganden.

Im FAB-Massenspektrum tritt bei $m/z = 1493$ das Kation $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}^+$ auf.

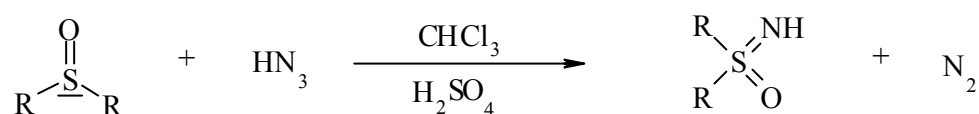
Die Resultate der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten weitgehend überein.

In Lösung zersetzt sich **6** innerhalb weniger Stunden, wohingegen es als Feststoff sogar an feuchter Luft mehrere Tage lagerbar ist. An Licht beginnt die Zersetzung des farblosen Pulvers jedoch schon innerhalb eines Tages.

Wie die meisten Gold(I)-Komplexe ist auch **6** in CH_2Cl_2 sowie CHCl_3 löslich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen hingegen unlöslich.

3 Gold(I)sulfoximinium-Salze

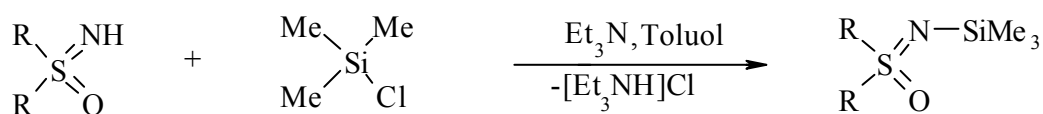
1950 isolierten Bentley und Whitehead die ersten Verbindungen aus der Reihe der Sulfoximine, als sie methioninhaltige Proteine mit NC_3 behandelten [166]. In den folgenden Jahren wurden eine Vielzahl von Dialkyl- und Diarylsulfoximinen des Typs $\text{R}_2\text{S}(\text{O})\text{NH}$ dargestellt und charakterisiert, worunter auch gemischt-substituierte Spezies vertreten sind. Die Darstellung erfolgt in der Regel durch Umsetzung von Sulfoxiden R_2SO mit Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 :



Weitere zwei Jahrzehnte später wurden schließlich die Sulfoximide der Metalle hergestellt [167].

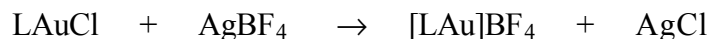
Dabei wurde aber zunächst den Gold(I)sulfoximiden noch keine Beachtung geschenkt. Dies ist insofern erstaunlich, als Gold(I)-Komplexe der Phosphinimine schon sehr bald synthetisiert wurden [163].

Das nach obiger Reaktionsgleichung erhaltene Dimethylsulfoximin wird zunächst mit Me_3SiCl und Et_3N umgesetzt, um ein leicht handhabbares Reagenz zur Verfügung zu haben [167].



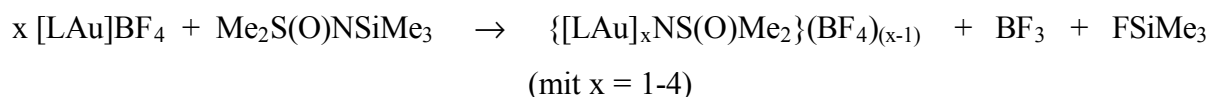
Durch die Silylierung am Stickstoffatom wird eine erhebliche Steigerung der Reaktivität erzielt, was $\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{O})\text{Me}_2$ leicht aurierbar macht. Als Aurierungsreagentien wurden sowohl $\{[\text{LAu}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ als auch $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ mit verschiedenen Phosphanliganden L verwendet. Die Verwendung von $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ erwies sich als vorteilhaft, weil sich das molare Verhältnis der Reaktanden damit besser einstellen läßt. Deshalb bezieht sich die Beschreibung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche im weiteren nur auf die Verwendung von $[\text{LAu}]\text{BF}_4$. Die Darstellung von $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ erfolgt durch Zutropfen einer Lösung von LAuCl in CH_2Cl_2

zu einer Suspension von AgBF_4 in THF in der Kälte sowie unter Schutzgas und Lichtausschluß. Als Kältebad diente ein Gemisch aus Trockeneis und Aceton. Die Suspension wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend vom ausgefallenen AgCl abkanüliert.



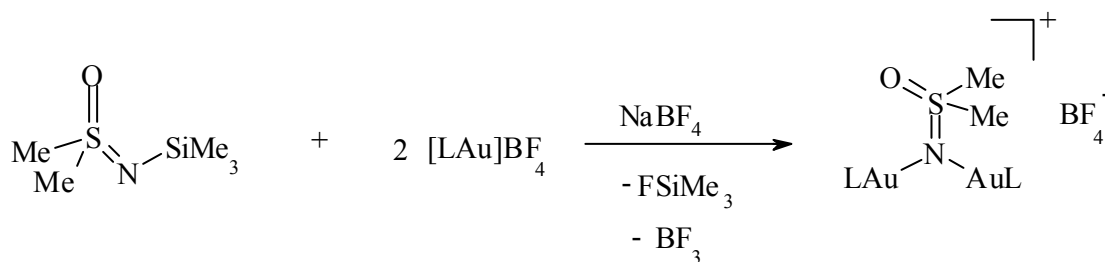
Diese frisch hergestellte $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ -Lösung wurde in eine Suspension von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ und etwas NaBF_4 in CH_2Cl_2 gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der Zusatz an NaBF_4 soll gewährleisten, daß das aurierte Sulfoximin vollständig als Tetrafluoroborat-Salz anfällt. Es hat sich später jedoch gezeigt, daß dieser Zusatz nicht zwingend nötig ist.

Das Verhältnis von $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ zu $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ wurde von 1:1 über 2:1 und 3:1 bis hin zu 4:1 variiert, wie folgendes Reaktionsschema zeigt.

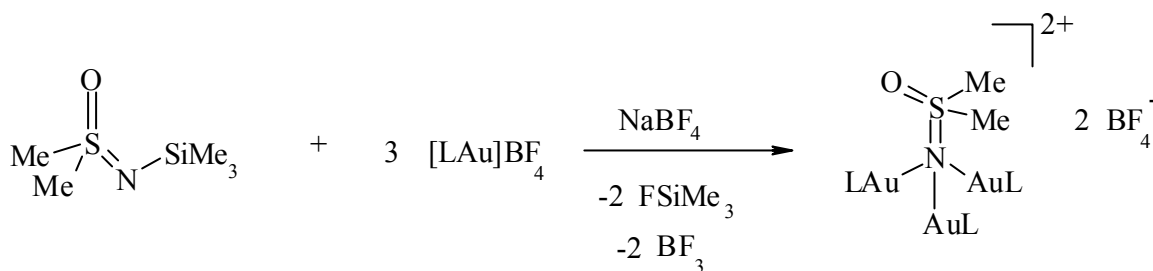


Auch bei geeigneten Ansätzen war es nicht möglich, die einfach oder vierfach aurierten Spezies zu gewinnen. Auch bei der Verwendung äquimolarer Mengen an $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ und $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ entstand so stets der zweikernige Komplex $\{[\text{LAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{BF}_4)$, wobei die Ausbeuten dann entsprechend um oder unter 50% lagen. Wurde das Verhältnis 4:1 gewählt, so entstand immer nur der dreifach aurierte Komplex $\{[\text{LAu}]_3\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{BF}_4)_2$, allerdings auch nur in Ausbeuten unter 50%. Bei den Verhältnissen von 2:1 und 3:1 ließ sich $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ gezielt zwei- bzw. dreifach arieren.

Durch Umsetzung von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit zwei Äquivalenten $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ -Reagenzien ($\text{L} = \text{Me}_3\text{P}, \text{Et}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}, (\text{Ph}_3\text{P})_2, (\text{Ph}_3\text{P})_3$) konnten die entsprechenden zweifach aurierten Verbindungen erhalten werden.



Dreikernige Gold(I)-Komplexe werden analog erhalten, indem drei Äquivalente $[\text{LAu}]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{Me}_3\text{P}, \text{Et}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}, (\text{Ph}_3\text{P})_3$) zugesetzt werden.



Die Reaktionsgleichungen für die Umsetzungen mit dem zweikernigen Gold(I)-Komplex $[\text{Au}_2(\text{dppe})](\text{BF}_4)_2$ werden in den beiden Unterkapitel D 3.6.1 und D 3.6.2 vorgestellt.

3.1 Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Trimethylphosphan)-gold(I)-tetrafluoroborat

3.1.1 μ -N,N-Bis[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat 7

Der farblose feinkristalline Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 90°C ließ sich mit einer Ausbeute von 84% synthetisieren. Die Verbindung ist an Luft stabil, zersetzt sich aber langsam bei Lichteinstrahlung.

Im ^1H -NMR-Spektrum belegen das Dublett der am Phosphoratom gebundenen CH_3 -Gruppen bei 1.6 ppm ($J = 10.63$ Hz) und das Singulett der CH_3 -Gruppen des Sulfoximins bei 3.73 ppm die erwartete Zusammensetzung. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich entsprechend bei 16.31 ppm ein Dublett mit $J = 14.64$ Hz und bei 76.1 ppm ein Singulett. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -9.12 ppm und das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -1.58 ppm.

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Im FAB-Massenspektrum sind bei $m/z = 638$ das Kation $[\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{AuPMe}_3)_2]^+$ und bei $m/z = 273$ Me_3PAu^+ als Basispeak zu erkennen.

Durch Umkristallisieren der Verbindung aus CH_2Cl_2 /Pentan konnten Einkristalle erhalten werden, die sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht, wohl aber in halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie in THF lösen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle ($Z = 16$). In Abbildung 51 ist die Struktur eines der beiden im Kristall auftretenden dimeren Kationen gezeigt.

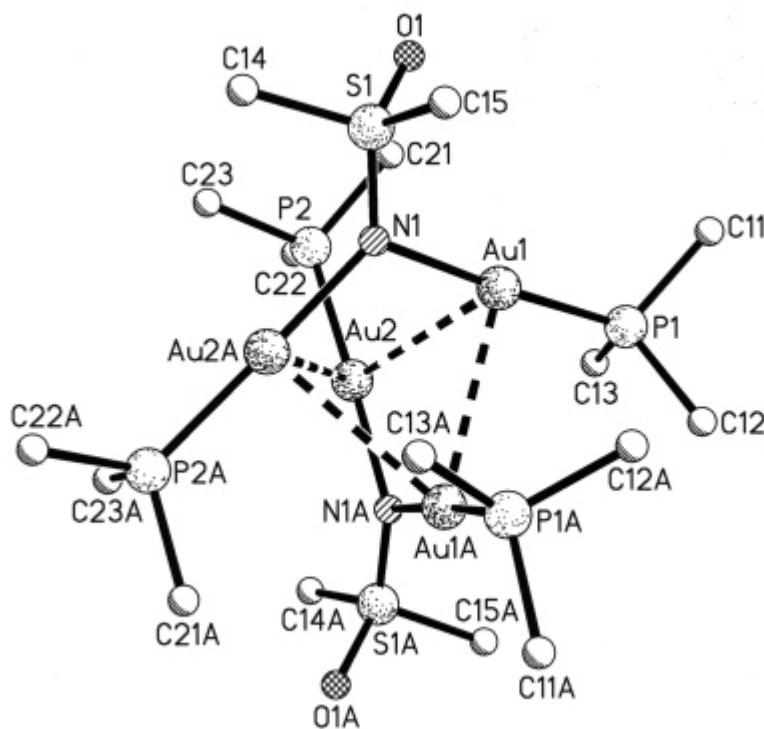


Abbildung 51: Struktur des Dikations $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}_2^{2+}$ in **7**

Das Dikation besitzt eine C_2 -Achse durch die beiden Au-Au-Kanten. Die intermolekularen Au-Au-Kontakte, zu erkennen an den gestrichelten Linien in Abbildung 51, sind mit Abständen von 3.18 (Au1-Au2), 3.13 (Au1-Au1A) und 3.32 Å (Au2-Au2A) alle fast gleich groß. Die intramolekularen Gold-Gold-Abstände sind wegen der besseren Übersicht nicht eingetragen. Sie sind mit 3.41 Å (Au1-Au2A) um ca. 0.28 Å größer als die intermolekularen Gold-Gold-Kontakte. Die Au-N-Au-Winkel sind mit 111.9° (Au2A-N1-Au1) kleiner als der Referenzwinkel von 120° für eine trigonal-ebene Konfiguration der Stickstoffatome. Wie zu erwarten sind die P-Au-N-Achsen annähernd linear. Auch die P-Au- und die N-Au-Bindungsabstände weisen keine Besonderheiten auf.

Es ist hinzuzufügen, daß in der asymmetrischen Einheit der Kristalle jeweils eine Hälfte von zwei voneinander unabhängigen Dikationen vorliegt (Abbildung 52).

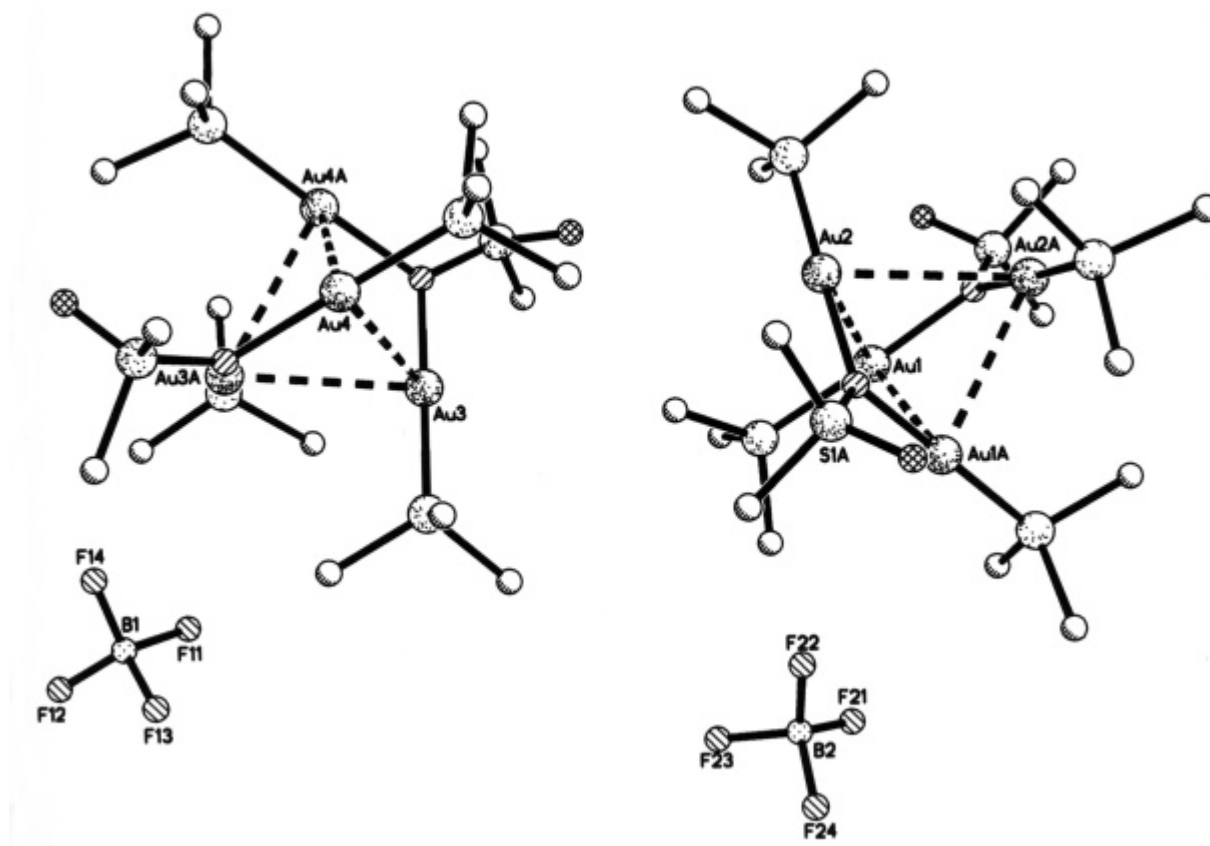


Abbildung 52: Asymmetrische Einheit mit den Hälften von zwei voneinander unabhängigen Dikationen und zwei BF_4^- -Anionen in **7**

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] des Dikations $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS(O)Me}_2\}_2^{2+}$

Au1-Au2	3.18 (1)	P1-Au1-N1	176.1 (5)
Au1-Au1A	3.13 (1)	P2A-Au2A-N1	178.4 (6)
Au2-Au2A	3.32 (1)	Au2A-N1-Au1	111.9 (8)
Au1-Au2A	3.41 (1)	S1-N1-Au1	118 (1)
Au2-P2	2.236 (5)	S1-N1-Au2A	130 (1)
Au1-P1	2.234 (6)	O1-S1-N1	115 (1)
Au1-N1	2.050 (2)		
Au2A-N1	2.070 (2)		

3.1.2 μ -N,N,N-Tris[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat) **8**

Durch Umsetzung von $[\text{Me}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ mit $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ im Verhältnis 3:1 wird ein farbloses Pulver erhalten, das sich bei 85°C zersetzt. Die Ausbeute beträgt 79%. Wie Verbindung **7** ist auch dieser Komplex an Luft stabil, aber instabil gegenüber Lichteinwirkung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale in den ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich nur wenig von denen des zweifach aurierten Sulfoximins. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt ein Singulett bei -11.2 ppm auf und ist damit gegenüber Verbindung **7** um ca. 2 ppm hochfeldverschoben.

Im FAB-Massenspektrum ist bei $m/z = 273$ das Kation Me_3PAu^+ als Basispeak zu erkennen. Das Dikation konnte nicht beobachtet werden.

Die Werte der Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **8**.

3.2 Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Triethylphosphan)-gold(I)-tetrafluoroborat

3.2.1 μ -N,N-Bis[(triethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **9**

Verbindung **9** (Ausbeute: 85%) ist im Gegensatz zu $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4$ nicht nur an Luft, sondern auch an Licht stabil. Die in THF, CHCl_3 und CH_2Cl_2 lösliche Verbindung ist in Pentan oder Hexan unlöslich und zersetzt sich bei 105°C .

Im ^1H -NMR-Spektrum tritt das Singulett des Sulfoximinium-Rests bei 3.74 ppm auf. Die Signale der Ethyl-Gruppen erscheinen als zwei Multipletts eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Systems bei 1.12 und bei 2.01 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die zwei Dubletts der Ethylgruppen bei 9.21 und 17.01 ppm ($J = 6.0$ bzw. 27.4 Hz), das Singulett der $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{N}$ -Gruppe bei 77.01 ppm. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen jeweils nur ein Signal bei -2.0 bzw. 31.54 ppm.

Die im FAB-Massenspektrum auftretenden Ionen sowie die Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **9**.

3.2.2 μ -N,N,N-Tris[(triethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat) **10**

10 konnte als feinkristallines Pulver in 84%-iger Ausbeute gewonnen werden. Der Zersetzungspunkt der an Luft stabilen, aber an Licht instabilen Verbindung liegt bei 98°C.

Die Daten der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weichen nur wenig von denen von Verbindung **9** ab.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei 30.18 ppm detektiert, das gegenüber dem Signal von **9** um etwa 1.5 ppm hochfeldverschoben ist.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein. Im FAB-Massenspektrum sind bei $m/z = 519$ das Dikation $[\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{AuPEt}_3)_3]^{2+}$ und bei 315 der Basispeak des Fragments Et_3PAu^+ zu erkennen.

3.3 Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit (Triphenylphosphan)-gold(I)-tetrafluoroborat

3.3.1 μ -N,N-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **11**

Die an Licht und Luft stabile Verbindung **11** konnte mit 89%-iger Ausbeute erhalten werden. Sie schmilzt bei 122°C unter Zersetzung.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen ein Multiplett im Aromatenbereich bei 7.35-7.65 ppm und ein Singulett bei 3.42 ppm bzw. den für Phenylgruppen typischen Signalsatz und ein Singulett der Methylgruppen. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt das Singulett des BF_4^- -Anions bei -1.25 ppm auf, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 32.0 ppm das Singulett der Liganden.

Im FAB-Massenspektrum erscheint bei $m/z = 1010$ das Kation $[\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ als Basispeak, gefolgt von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+$ bei $m/z = 721$ und Ph_3PAu^+ bei $m/z = 459$. Die Daten der Elementaranalyse sind in befriedigender Übereinstimmung mit den Berechnungen.

Umkristallisieren des Feststoffs aus CH_2Cl_2 /Petrolether lieferte Einkristalle, von denen mittels Röntgenanalyse die Struktur ermittelt werden konnte (Abbildung 53).

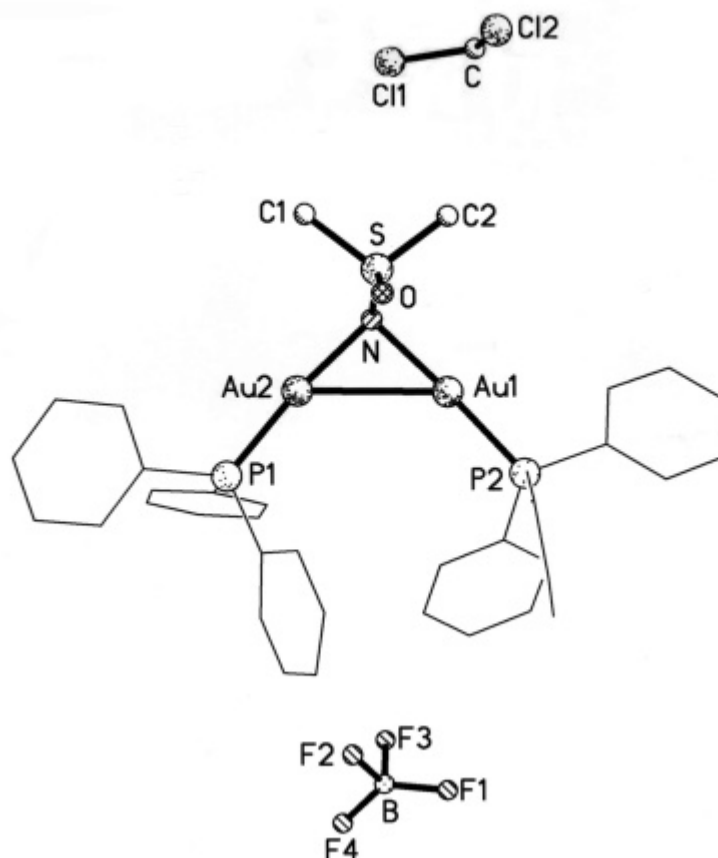


Abbildung 53: Struktur der zweikernigen Verbindung $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4$ mit dem Lösungsmittelmolekül CH_2Cl_2

Der Komplex **11** kristallisiert mit einem Äquivalent CH_2Cl_2 pro Formeleinheit aus. Das Kation liegt im Gitter isoliert vom Anion vor. Die monoklinen Kristalle der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ enthalten vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 4$). Durch die starken Au-Au-Wechselwirkungen, mit einem Metall-Metall-Abstand von 2.99 \AA , ist der Au1-N-Au2-Winkel auf 92.3° verkleinert. Die Summe der Winkel Au1-N-S, Au2-N-S und Au1-N-Au2 beträgt nur 328.3° , was eine starke Abweichung der Konfiguration des N-Atoms von der Planarität bedeutet.

Die Konfiguration an den beiden Goldatomen ist mit P-Au-N-Winkeln von 173.1° (P2-Au1-N) und 175.4° (P1-Au2-N) annähernd linear.

Das Sauerstoffatom der S=O-Einheit ist stark zum Goldatom Au1 hingeneigt. Daher besitzt dieses Molekül nur annähernd C_s -Symmetrie, wie es auch bei dem strukturell verwandten Komplex $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NPPH}_3\}\text{BF}_4$ der Fall ist [163]. Dort beträgt der Au-N-Au-Winkel 107.2° , wodurch der Au-Au-Abstand mit 3.249 \AA deutlich größer ist als in **11**.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Kations in $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{BF}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Au1-Au2	2.990 (5)	P2-Au1-N	175.4 (2)
Au1-P2	2.233 (2)	P1-Au2-N	173.1 (2)
Au1-N	2.087 (8)	S-N-Au1	114.5 (2)
Au2-P1	2.234 (2)	S-N-Au2	121.5 (5)
Au2-N	2.061 (8)	Au1-N-Au2	92.3 (3)

3.3.2 μ -N,N,N-Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat) **12**

Dieser dreikernige Gold(I)-Komplex konnte mit einer Ausbeute von 83% erhalten werden. Der Zersetzungspunkt der luftstabilen Verbindung liegt bei 115°C. Im Gegensatz zu **11** erfolgt an Licht schon nach einigen Tagen Zersetzung.

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen die erwarteten Signale auf. Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei 29.6 ppm und ist somit gegenüber **11** um 2.4 ppm hochfeldverschoben.

Die Peaks im FAB-Massenspektrum folgen dem gängigen Abspaltungsmuster. Neben dem Molekülion ($\text{M}^+/2\text{-BF}_4$) bei $m/z = 735$ sind die Ionen bei $m/z = 721$ und $m/z = 459$ zu erkennen. Nicht zuletzt stimmen auch die Werte der Elementaranalyse mit der Theorie überein.

Der Komplex **12** konnte aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert in Form von Einkristallen erhalten werden. **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten, vier Molekülen CH_2Cl_2 sowie einem Molekül THF pro Elementarzelle. In Abbildung 54 ist die Struktur des Dikations gezeigt. Die Lagen der Atome der Solvensmoleküle waren bei der Strukturlösung nur teilweise zu verfeinern.

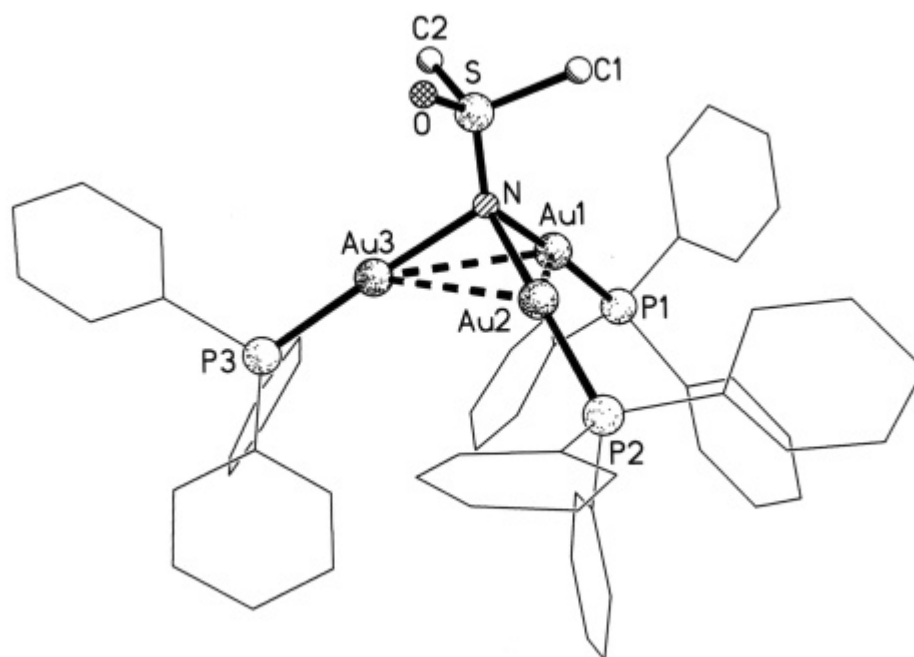


Abbildung 54: Kristallstruktur von $12 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0.5}$

In der in Abbildung 54 gezeigten Struktur bilden das Stickstoffatom und die drei Goldatome eine trigonale Pyramide aus. Die Au-Au-Abstände betragen 3.073 (Au1-Au2), 3.139 (Au1-Au3) und 3.109 Å (Au2-Au3) und liegen damit im Bereich aurophiler Wechselwirkungen.

Wie auch in **11** sind die P-Au-N-Bindungsachsen annähernd linear, die Au-N-Au-Winkel aber mit 94.2 (Au1-N-Au2), 96.2 (Au1-N-Au3) und 94.4° (Au2-N-Au3) im Schnitt um 3° größer.

Die S=O-Einheit ist wie bei **11** in Richtung eines Goldatoms, in diesem Fall Au3, geneigt, wodurch die C_3 -Symmetrie des Kations gestört wird. Die Struktur gleicht auch darin der des in Kapitel C 3.1.1 vorgestellten Komplexes $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAu}]_3\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}(\text{BF}_4)_2$ [163b].

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] des Dikations $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_3\text{NS(O)Me}_2\}^{2+}$ in **12**

Au1-Au2	3.073 (2)	P1-Au1-N	174.6 (6)
Au1-Au3	3.139 (2)	P3-Au3-N	176.9 (6)
Au2-Au3	3.109 (2)	P2-Au2-N	171.2 (6)
Au1-P1	2.252 (7)	Au1-N-Au2	94.2 (8)
Au2-P2	2.241 (7)	Au1-N-Au3	96.2 (7)
Au3-P3	2.230 (7)	Au2-N-Au3	94.4 (8)
Au1-N	2.090 (2)		
Au2-N	2.110 (2)		
Au3-N	2.132 (2)		

3.4 Umsetzung von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit Bis(triphenylphosphan)-gold(I)-tetrafluoroborat

3.4.1 μ -N,N-Bis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **13**

Die an Licht und Luft stabile Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 112°C konnte in einer Ausbeute von 84% synthetisiert werden.

Das ^1H - und das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen Signale bei 7.37-7.73 (Multiplett) und 3.56 ppm (Singulett) bzw. -1.27 ppm (Singulett), das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 30.8 ppm.

Im FAB-Massenspektrum treten nur Fragmente bei $m/z = 721$ und 459 auf. Die Resultate der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Es war jedoch nicht möglich, Einkristalle mit für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Qualität zu gewinnen.

3.5 Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit Tris(triphenylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat

3.5.1 Versuch der Darstellung von μ -N,N-Bis[tris(triphenylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat

Die präparativen Versuche ergaben ein licht- und luftstabiles Produkt mit einem Zersetzungspunkt von 114°C, dessen Zusammensetzung aber nicht den Erwartungen entsprach. Die Daten der von den Präparaten aufgenommenen Spektren sind jedoch mit denen von **13** fast identisch, was darauf hindeutet, daß bei der Reaktion PPh_3 abgespalten wird und damit **13** entsteht.

3.5.2 Versuch der Darstellung von μ -N,N,N-Tris[tris(triphenylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat)

Durch Umsetzung von frisch hergestelltem $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}]\text{BF}_4$ mit $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ im Verhältnis von 3:1 wurde ein feinkristallines Pulver erhalten, das einen unerwartet hohen Schmelzpunkt von 228°C besitzt.

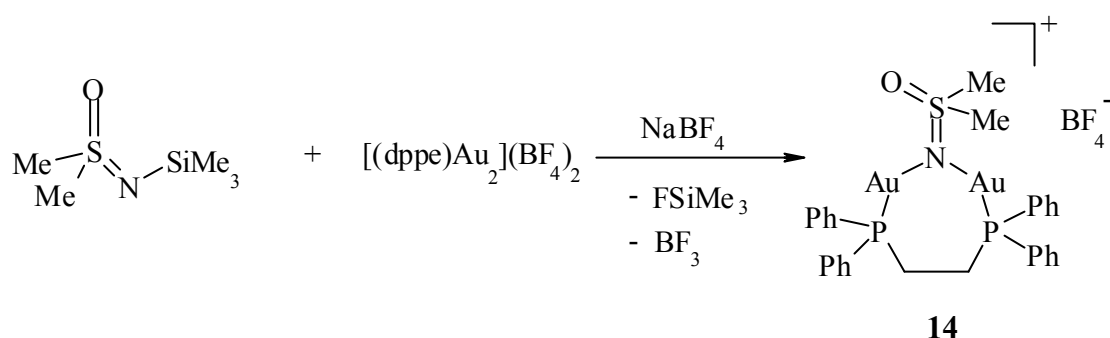
Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt ein Singulett bei $\delta = 36.92$ ppm auf.

Das FAB-Massenspektrum zeigt lediglich zwei intensive Peaks bei $m/z = 459$ und 721 . Die gemessenen Werte der Elementaranalyse weichen ebenfalls stark von der Theorie ab. Das Ergebnis der Elementaranalyse weist auf einen stickstoff- und schwefelfreien Komplex hin. Dieses Resultat der Elementaranalyse, sowie das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen darauf schließen, daß es sich bei dem entstandenen Komplex um $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{BF}_4$ handelt [175].

3.6 Umsetzungen von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid mit [1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan]digold(I)-bis(tetrafluoroborat)

3.6.1 μ -N,N-{[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)} dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **14**

Bei dieser Umsetzung wurde $[(dppe)Au_2](BF_4)_2$ mit einem Äquivalent $Me_2S(O)NSiMe_3$ zur Reaktion gebracht.



Das Produkt mit einem Zersetzungspunkt von $109^\circ C$ konnte in einer Ausbeute von 81% erhalten werden. Das farblose, feinkristalline Pulver ist an Luft sowie an Licht stabil.

Im 1H -NMR-Spektrum werden bei 2.76-2.79 und 7.25-7.55 ppm zwei Multipletts detektiert, die zum einen den zwei CH_2 -Gruppen und zum anderen den Phenylgruppen zugeordnet werden können. Das bei 3.74 ppm auftretende Singulett geht auf die Methylgruppen am Schwefelatom zurück. Das Singulett im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum tritt bei -1.19 ppm auf, das Singulett im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 27.6 ppm (Abbildung 55).

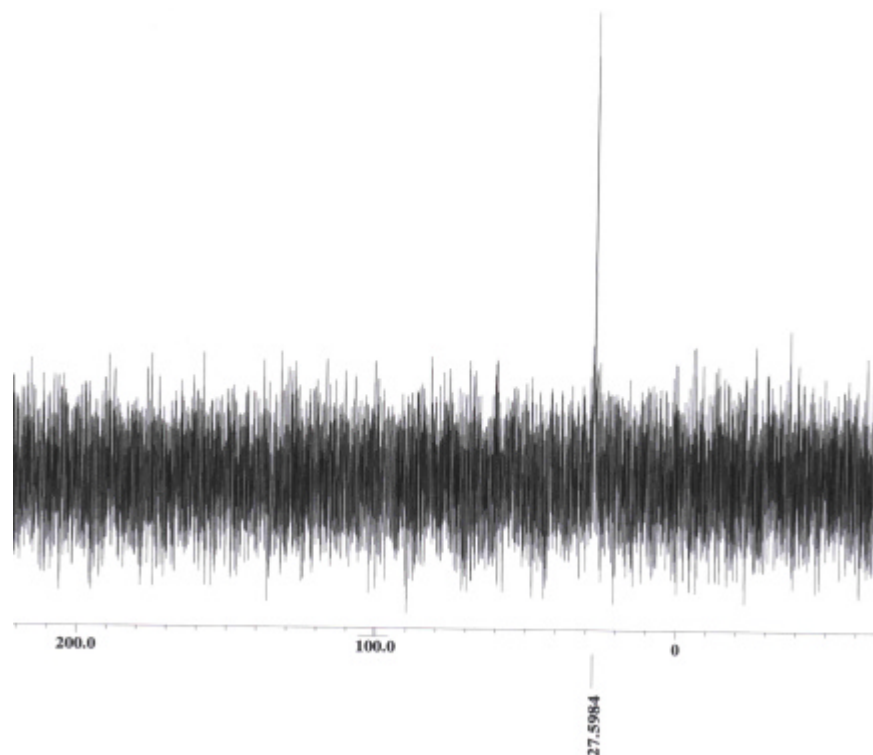


Abbildung 55: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14**

Im FAB-Massenspektrum beobachtet man neben dem Peak des Kations bei $m/z = 885.1$ noch ein Ion bei $m/z = 595$, das dem Fragment $[(\text{dppe})\text{Au}]^+$ entspricht. In Abbildung 56 ist ein Ausschnitt des Massenspektrums von **14** gezeigt.

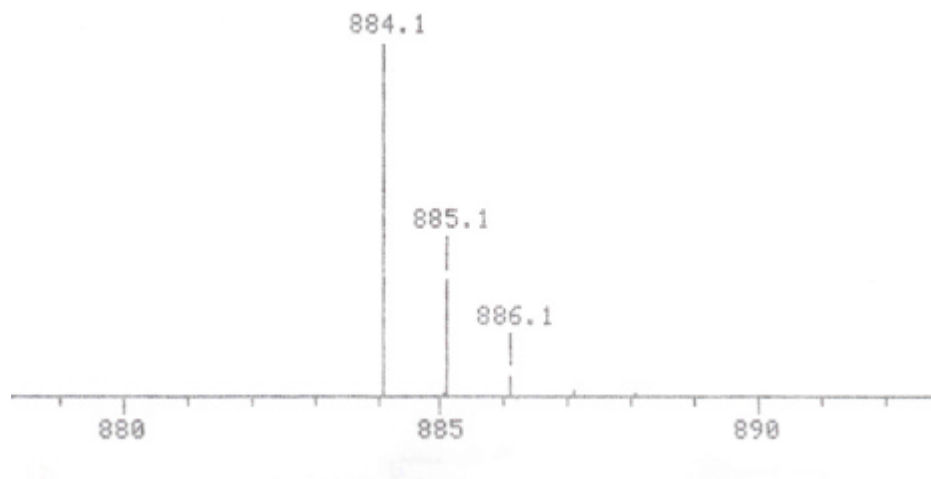
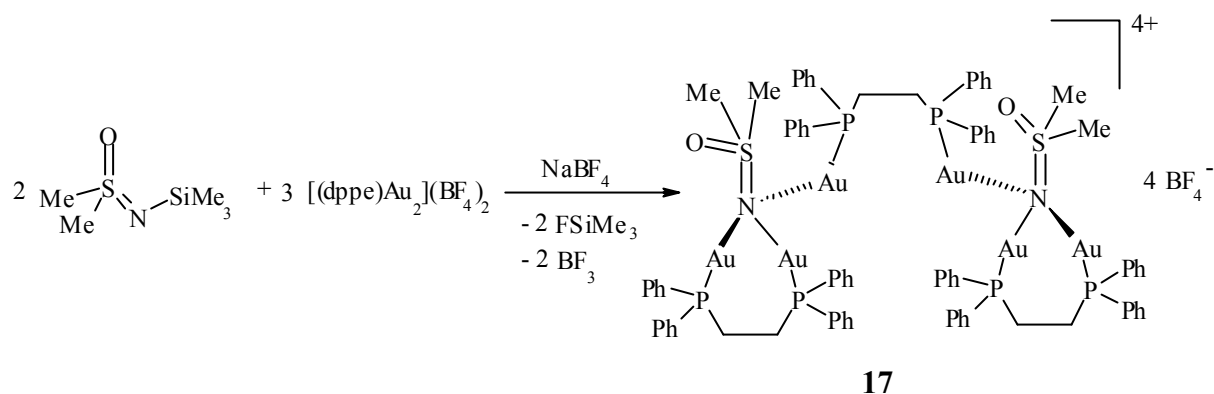


Abbildung 56: Ausschnitt des Massenspektrums von $\{[(\text{dppe})\text{Au}_2]\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4$, **14**

Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten sehr gut überein. Die Kristallstruktur konnte jedoch nicht bestimmt werden.

3.6.2 μ -N,N,N'-{Tris[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-
bis(dimethylsulfoximinium)-tetrakis(tetrafluoroborat) **15**

Die Synthese von **15** erfolgte durch Umsetzung von drei Mol [(dppe)Au₂](BF₄)₂ mit einem Mol Me₂S(O)NSiMe₃.



Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 76% als farbloses, feinkristallines Pulver erhalten. Die an Luft und Feuchtigkeit beständige, aber an Licht instabile Verbindung besitzt einen Zersetzungspunkt von 101°C.

Die Werte der chemischen Verschiebung der Signale im ¹H- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum weichen kaum von denen der Verbindung **14** ab. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum tauchen bei 22.0 und 38.88 ppm zwei Singulets auf (Abbildung 57).

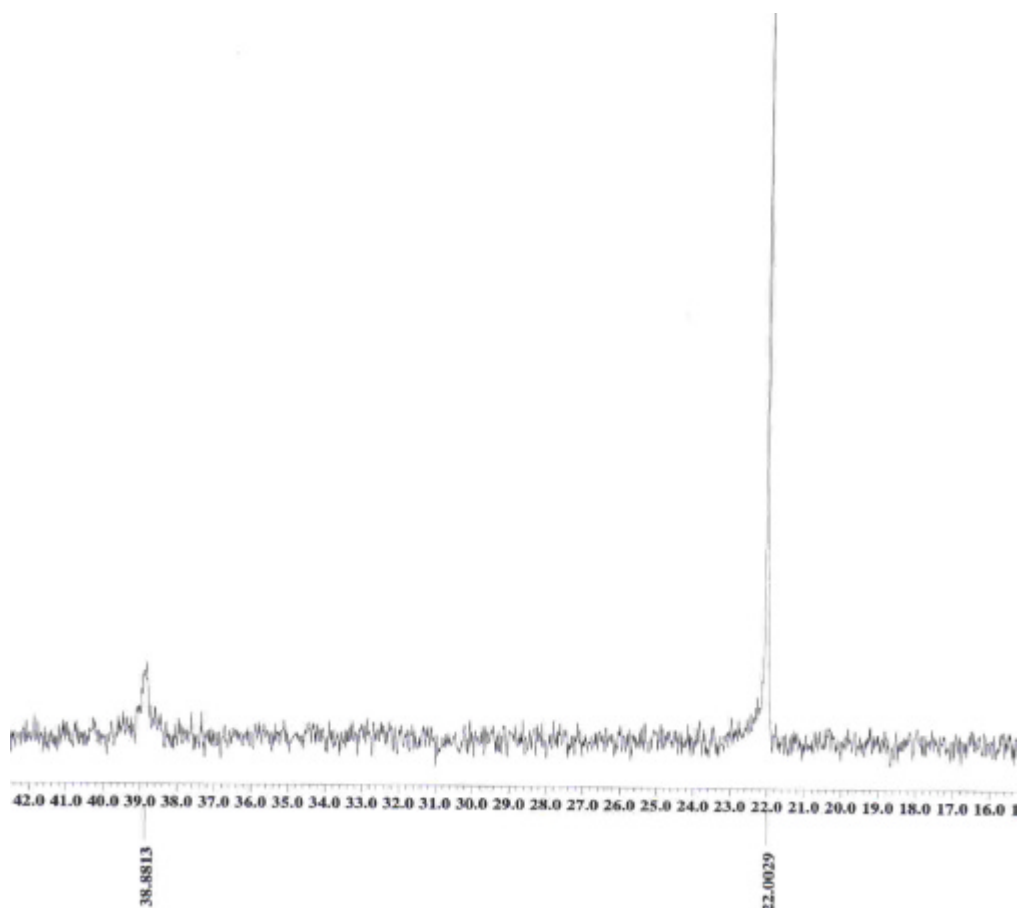
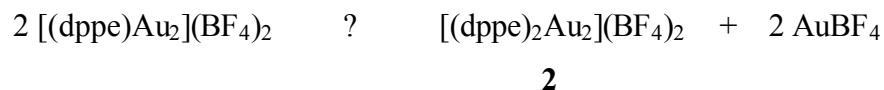


Abbildung 57: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15**

Das Signal bei 22.0 ppm, das gegenüber **14** um fast 6 ppm hochfeldverschoben ist, läßt sich der erwarteten Verbindung **15** zuordnen, das andere wesentlich kleinere Signal bei $\delta = 38.88$ ppm scheint auf den in Kapitel D 1.2 beschriebenen Komplex **2** zurückzugehen. Es tritt offenbar eine Ligandenumverteilung als Nebenreaktion auf.



Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen wegen des nur geringen Anteils an **2** noch recht gut mit den für **15** berechneten überein.

3.7 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Verbindungsklasse der zwei- und dreifach aurierten Sulfoximine erschlossen, wobei Komplexe mit einzähnigen, **7-13**, sowie zweizähnigen Liganden, **14** und **15**, dargestellt worden sind. Es stellte sich heraus, daß es dagegen nicht möglich ist, einfach oder gar vierfach aurierte Komplexe zu synthetisieren.

Die dreifach aurierten Verbindungen sind in allen Fällen etwas weniger stabil als die zweifach aurierten Komplexe. Die Unterschiede sind jedoch als gering zu bezeichnen.

Von den Verbindungen **7**, **11** und **12** wurden die Kristallstrukturen bestimmt.

Es zeigt sich, daß im Gold(I)-Komplex $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NS(O)Me}_2\}(\text{BF}_4)$, **11**, der Au1-N-Au2-Winkel mit 92.3° sehr klein ist und stark vom Tetraederwinkel oder gar vom 120° -Richtwert abweicht. Dieser kleine Winkel wird durch die starken Gold-Gold-Wechselwirkungen mit Au-Au-Abständen von nur 2.99 \AA hervorgerufen. Auch in der dreikernigen Spezies, **12**, finden sich Au-Au-Kontakte, die mit Abständen von 3.1 \AA nur unwesentlich größer sind als in **11**.

Besonders bemerkenswert ist die Struktur von $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS(O)Me}_2\}(\text{BF}_4)$, **7**, dessen Kationen im Kristall nicht monomer bleiben, sondern dimerisieren. Dieser Unterschied ist wohl vor allem im geringeren Raumanspruch des Phosphins PMe_3 begründet.

Bei der Dimerisation stellen sich für **7** intermolekulare Au-Au-Abstände von 3.1 bis 3.2 \AA ein, wohingegen die intramolekularen Abstände auf fast 3.5 \AA zunehmen. Damit verbunden ist eine Aufweitung der Au-N-Au-Winkel im Dimer. Die phosphinreicheren Verbindungen $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}]_2\text{NS(O)Me}_2\}(\text{BF}_4)$ und $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}]_3\text{NS(O)Me}_2\}(\text{BF}_4)_2$ sind vermutlich wegen der sterischen Überladung durch die Liganden nicht stabil. Durch Abspaltung von PPh_3 -Liganden entsteht somit u. a. der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}](\text{BF}_4)$.

4 Gold(I)halonium-Salze

In früheren Arbeiten in mehreren Laboratorien konnten wie in Kapitel C 3.3 beschrieben einige wenige Beispiele des Typs $\{[(R_3P)Au]_2X\}^+A^-$ ($X = \text{Halogen}$, $A = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$) synthetisiert werden. Bei Kristallstrukturuntersuchungen zeigte sich, daß die $\{[(R_3P)Au]_2X\}^+$ -Kationen jeweils monomer vorliegen, und daß für $X = \text{Cl}$ im Gegensatz zu $X = \text{Br}$ noch kurze Au-Au-Kontakte ausgebildet werden. Für dieses geometrische Detail ist offenbar die Größe der Halogenatome entscheidend. Nach Beobachtungen bei anderen Gold(I)onium-Salzen ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) sollten auch für $X = \text{Halogen}$ Bedingungen existieren, unter denen die Halonium-Salze oligomerisieren. Die im folgenden beschriebenen Versuche hatten genau diese Zielsetzung.

Dazu wurden bei -78°C (Phosphan)gold(I)halogenide $L_n\text{AuX}$ ($X = \text{Halogen}$; $n = 1-2$) mit 0.5 Äquivalenten AgSbF_6 in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Dichlormethan umgesetzt. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt hatte, konnte vom entstandenen Silberhalogenid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt werden. Durch Versetzen mit Pentan wurden die Produkte in guten Ausbeuten erhalten. Diesen Umsetzungen liegt folgendes Reaktionsschema zugrunde:



In Tabelle 9 sind die bei dieser Reaktion eingesetzten (Phosphan)gold(I)halogenide aufgelistet. Die Nummern in Klammern geben die jeweiligen Produkte an.

Tabelle 9: Zusammenstellung der eingesetzten (Phosphan)gold(I)halogenide

Ligand L	Halogen X		
Me_3P	Cl		I
Et_3P	Cl (16)	Br (17)	I (18)
Ph_3P	Cl (19)	Br (20)	I (21)
$(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{PPh}_2$	Cl (22)		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2$	Cl		

Alle hier dargestellten Aurio(I)halonium-Salze sind in THF, CHCl_3 sowie CH_2Cl_2 gut löslich und in Pentan, Hexan oder aliphatischen Ethern unlöslich.

4.1 Versuche zur Darstellung von {Tetrakis[(trimethylphosphan)gold(I)-dihalonium]-Salzen

Schon 1997 wiesen Schmidbaur et al. darauf hin, daß (Trialkylphosphan)gold(I)halonium-Salze wesentlich instabiler sind als (Triarylphosphan)gold(I)halonium-Salze [171]. Nichtsdestotrotz wurde versucht, {Tetrakis[(trimethylphosphan)gold(I)]dihalonium}-Salze mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ und verschiedenen Gegenionen ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$) zu synthetisieren. In allen Fällen konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Die in Lösung befindlichen Gold(I)-Verbindungen zersetzten sich auch unter schonenden Bedingungen unter Abscheidung von elementarem Gold.

4.2 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dihalonium}-bis(hexafluoroantimonate)

4.2.1 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat) **16**

16 konnte in Ausbeuten von 87% als farbloses, kristallines Pulver erhalten werden. Der auch an feuchter Luft stabile, aber an Licht instabile Feststoff besitzt einen Zersetzungspunkt von 121°C .

Im ^1H -NMR-Spektrum sind bei 1.18 bis 1.23 ppm sowie bei 1.95 bis 1.98 ppm die Komponenten eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems nur als Multipletts zu sehen, die den CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden bei 9.31 und 16.82 ppm zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von 6.3 bzw. 28.1 Hz beobachtet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 47.46 ppm. Dieser Wert unterscheidet sich kaum von dem des analogen Tetrafluoroborats $\{[(\text{Et}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}(\text{BF}_4)$ [171].

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten überein. Im FAB-Massenspektrum findet sich bei $m/z = 666$ das Kation $[(Et_3PAu)_2Cl]^+$ und bei $m/z = 315$ das Fragment Et_3PAu^+ .

Alle Versuche durch Umkristallisieren für die Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl.

4.2.2 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dibromonium}-bis(hexafluoroantimonat) **17**

Der farblose, feinkristalline Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von $117^\circ C$ konnte in 79%-iger Ausbeute erhalten werden. Wie **16** ist auch diese Verbindung bei Lichteinwirkung unbeständig, aber stabil an feuchter Luft.

Die Signale der 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **17** unterscheiden sich nur unwesentlich von denen von **16**. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum tritt das Singulett bei 46.34 ppm auf und ist damit gegenüber **16** ebenfalls nur um ca. 1 ppm tieffeldverschoben.

Das Massenspektrum sowie auch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigen das Vorliegen von **17**.

Auch in diesem Fall ist es nicht gelungen Einkristalle zu züchten, die für eine Strukturaufklärung geeignet gewesen wären.

4.2.3 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]diiodonium}-bis(hexafluoroantimonat) **18**

18 konnte in 80%-iger Ausbeute gewonnen werden. Die an Licht instabile Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei $114^\circ C$.

Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **18** stimmen mit denen der Verbindungen **16** und **17** weitgehend überein. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum mit dem sehr scharfen Singulett bei $\delta = 45.56$ ppm ist in Abbildung 58 gezeigt.

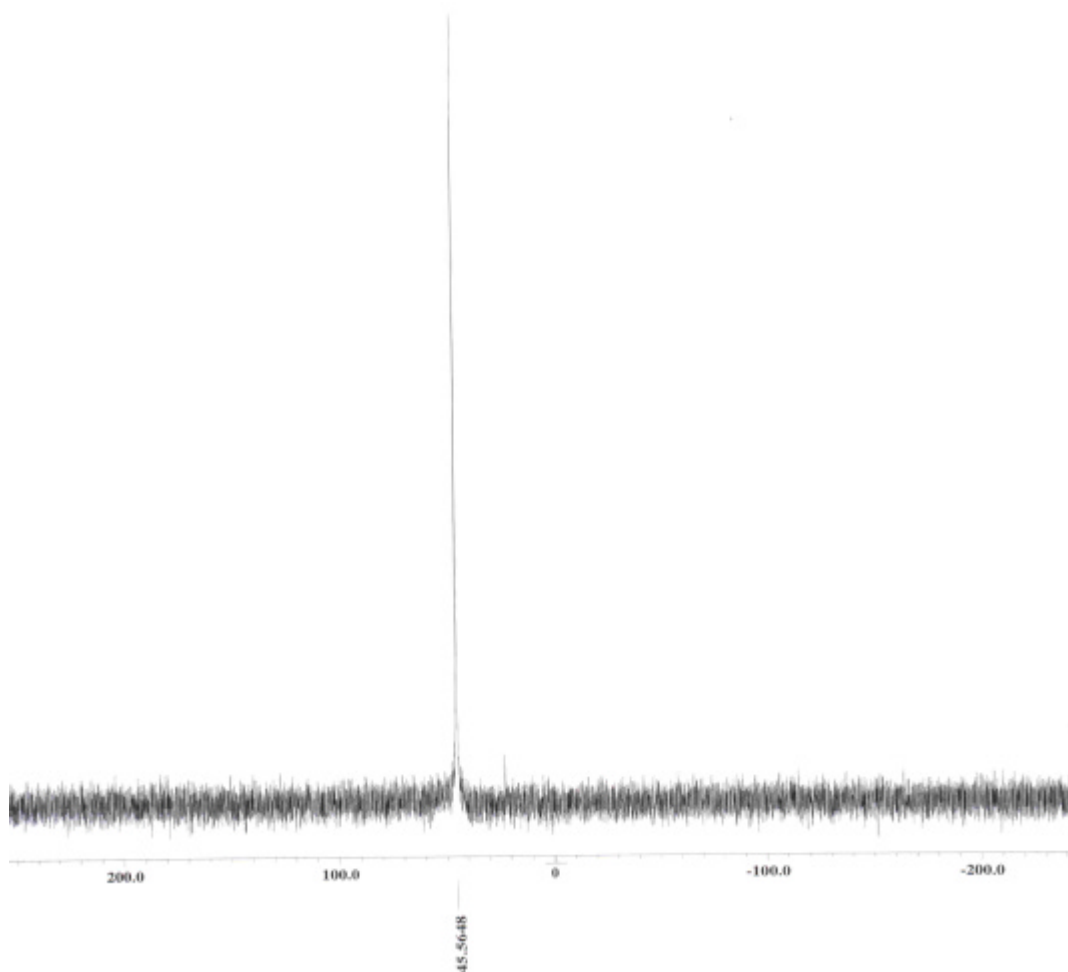


Abbildung 58: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18**

Das FAB-Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigen die für **18** vorgeschlagene Zusammensetzung.

Auch bei mehrfachem Umkristallisieren der Substanz aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen gelang es nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.

4.3 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}-bis(hexafluoroantimonate)

4.3.1 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat) **19**

Bei **19** handelt es sich um ein farbloses Pulver, das nicht nur an Luft, sondern auch an Licht sehr stabil ist. **19** konnte mit 84%-iger Ausbeute erhalten werden und besitzt einen Zersetzungspunkt von 143°C.

In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten die Resonanzen der PPh_3 -Liganden in den zu erwartenden Bereichen auf. So findet man im ^1H -NMR-Spektrum das Multiplett der Phenylgruppen bei 7.35 bis 7.6 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten die Dubletts bei 129.28 ($\text{C}_{3/5}$, $J = 12.4$ Hz), 129.56 (C_1 , $J = 64.2$ Hz), 131.94 (C_4 , $J = 3$ Hz) und 134.54 ppm ($\text{C}_{2/6}$, $J = 14.5$ Hz) detektiert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt das Singulett bei 31.6 ppm auf.

Elementaranalyse und FAB-Massenspektrum entsprechen den Erwartungen, geben aber keine Anhaltspunkte dafür, ob die Kationen im Produkt monomer oder dimer auftreten.

19 kann aus CH_2Cl_2 /Pentan in Form von Einkristallen erhalten werden, die ein Lösungsmittelmolekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit enthalten. Die Struktur des Dikations von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{C}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ ist in Abbildung 59 gezeigt. Die Lösungsmittelmoleküle und die Anionen sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

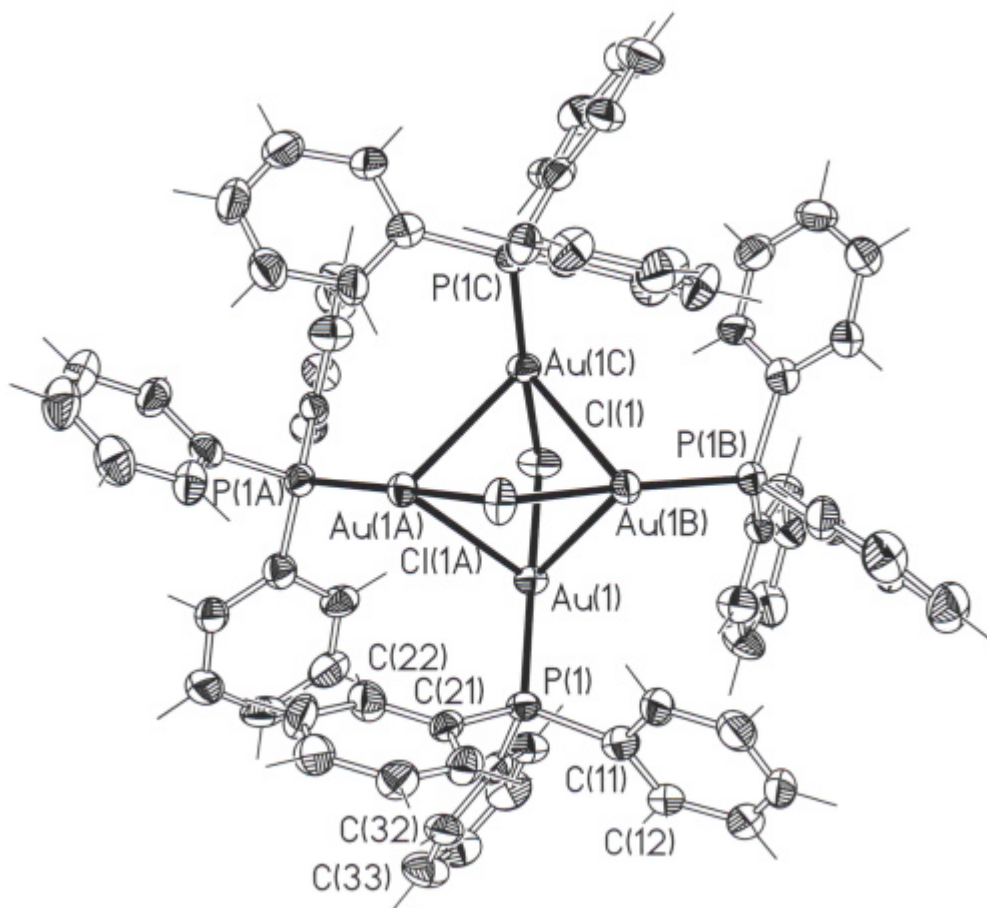


Abbildung 59: Kristallstruktur des Dikations $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ in $\mathbf{19} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

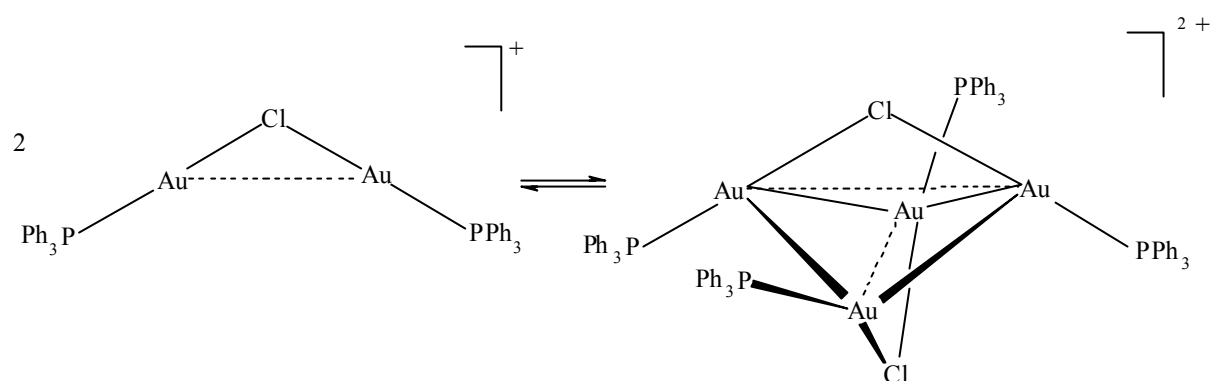
19 kristallisiert in der eher ungewöhnlichen tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle ($Z = 8$). In der asymmetrischen Einheit befindet sich je ein Viertel zweier Dikationen, die beide S_4 -Symmetrie besitzen. Die Bindungsabstände und -winkel dieser beiden Dikationen unterscheiden sich kaum voneinander. Die intermolekularen Abstände der Goldatome sind mit 3.073 bzw. 3.078 Å alle gleich groß.

In den Dimeren überbrücken die Chloratome die jeweils gegenüberstehenden Goldatome. Die Au-Cl-Au-Winkel haben durch die Dimerisierung eine deutliche Aufweitung von rund 20° gegenüber den monomeren Kationen erfahren. Sie betragen für das erste Dikation 101.4° und für das zweite 102.0° . Die sich daraus ergebenden Au-Au-Abstände von 3.645 Å (3.679 Å) in den Monomeren liegen außerhalb des Bereichs bindender Wechselwirkungen.

Die Au-Cl- bzw. Au-P-Abstände belaufen sich auf 2.355 Å (2.366 Å) respektive 2.25 Å (2.252 Å) und weisen keine Besonderheiten auf. Die Cl-Au-P-Achsen sind mit Winkeln von 170.99° (171.12°) deutlich abgeknickt, wodurch die interkationischen Au-Au-Kontakte verkürzt werden.

Die Dimerisierung der Kationen verwundert im ersten Augenblick, da die Annäherung der $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+$ -Kationen gegen die elektrostatische Abstoßung erfolgt. Anscheinend können die vier neu auftretenden Au-Au-Wechselwirkungen, gegenüber nur zwei in den Monomeren, diese Abstoßung mehr als nur kompensieren. Im folgenden Reaktionsschema ist die Dimerisierung zweier $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{Cl}\}^+$ -Kationen in Lösung gezeigt.

Die gestrichelte Linie zeigt die intramolekularen Au-Au-Abstände an.



Das Schema zeigt auch, daß die vier Goldatome die Ecken zweier kantenverknüpfter Golddreiecke besetzen. Die Winkel zwischen den beiden Dreiecks-Ebenen betragen 94.8° bzw. 96.3° .

Das gezeigte Gleichgewicht wird vollständig auf die Seite des Dikations verlagert, sobald die Verbindung auskristallisiert, wobei die SbF_6^- -Gegenionen offenbar eine entscheidende Hilfestellung leisten, denn für das Anion ClO_4^- unterbleibt eine Dimerisierung. Wie bereits in Kapitel C 4 beschrieben, kann man die Anionen in erster Näherung als Punktladungen ansehen, die sich im Kristall verschieden anordnen. Bei größeren Anionen ist der Coulomb-Einfluß geringer, sodaß andere Beiträge zur Gitterenergie dominieren können. Im vorliegenden Fall kommen dadurch die aurophilen Kontakte zu Tragen.

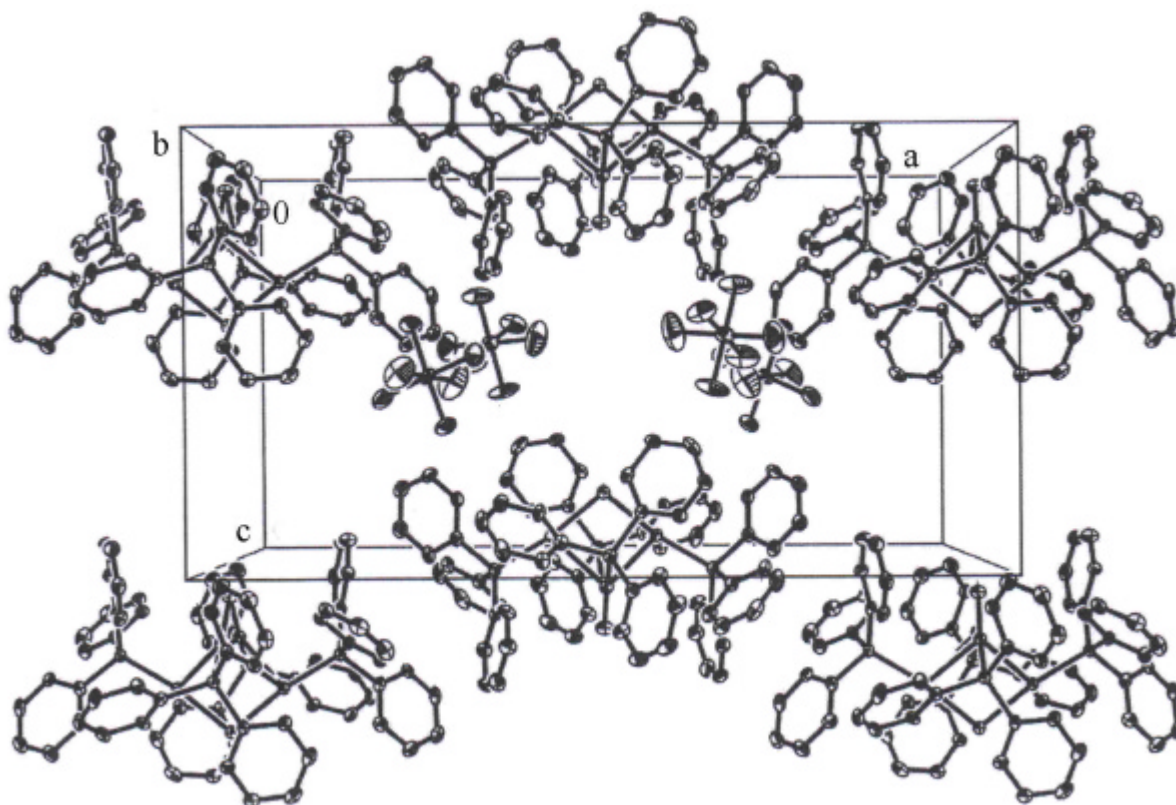


Abbildung 60: Elementarzelle von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$, **19**

Tabelle 10 zeigt ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten Dikations in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] des Dikations $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ im SbF_6^- -Salz, **19**

Au-Au	3.073 (1) [3.078 (1)]	P-Au-Cl	170.99 (8) [171.12 (7)]
Au-P	2.25 (2) [2.25 (2)]	Au-Cl-Au	101.4 (1) [102.0 (1)]
Au-Cl	2.36 (2) [2.37 (2)]		

4.3.2 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dibromonium}-bis(hexafluoroantimonat) **20**

20 konnte in einer Ausbeute von 81% erhalten werden. Das an Licht und feuchter Luft stabile, kristalline Pulver schmilzt bei 131°C unter Zersetzung.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind mit denen von **19** fast identisch. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt das Singulett bei 32.86 ppm auf, was einer Tieffeldverschiebung von etwas über 1 ppm gegenüber **19** entspricht.

Im FAB-Massenspektrum tauchen neben dem Kation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Br}]^+$ bei $m/z = 998$ noch die beiden Fragmente $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$ ($m/z = 721$) und AuPPh_3^+ ($m/z = 459$) auf. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung mit Werten, die nur wenig von der Theorie abweichen.

Der Komplex **20** kann aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether/THF umkristallisiert werden, wobei schon nach ein paar Tagen Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 61).

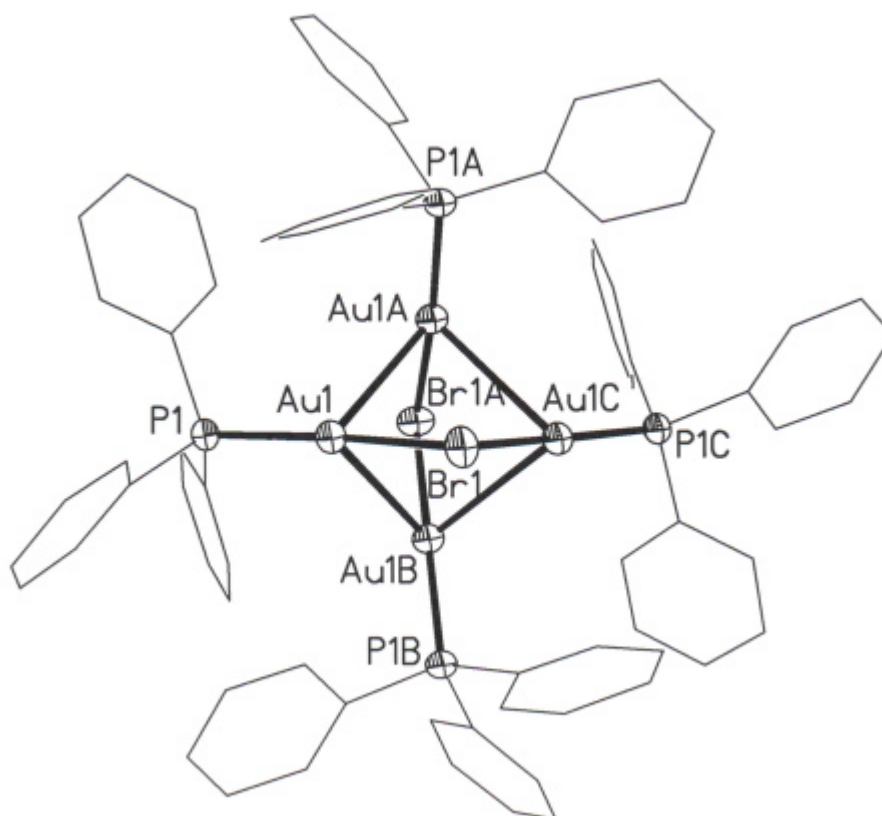


Abbildung 61: Kristallstruktur des Dikations $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Br}_2\}^{2+}$ im SbF_6^- -Salz, **20**

20 kristallisiert mit den Lösungsmittelmolekülen THF und CH_2Cl_2 als $20 \cdot 0.5\text{THF} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle ($Z = 8$). Es liegen Dikationen mit S_4 -Symmetrie vor.

Die asymmetrische Einheit besteht wiederum aus je einem Viertel von zwei voneinander unabhängigen Einheiten (Abbildung 62).

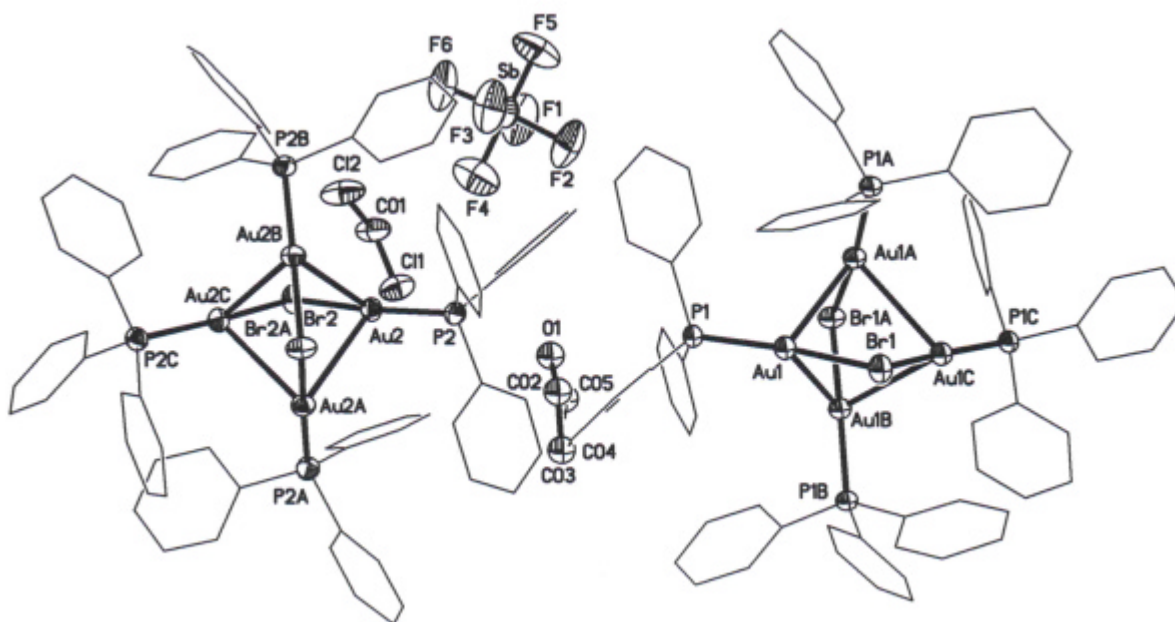


Abbildung 62: Kristallstruktur von $20 \cdot 0.5\text{THF} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein SbF_6^- -Anion mit abgebildet)

Wie schon in der isomorphen Verbindung **19** unterscheiden sich die Bindungsabstände und -winkel der beiden Dikationen kaum voneinander.

Die Au-Au-Bindungslängen innerhalb eines Dikations besitzen symmetriebedingt alle die gleichen Werte. Sie betragen für die eine Einheit 3.096 \AA und für die zweite 3.084 \AA . Damit bewegen sie sich in der Größenordnung von Verbindung **19**. Dies ist insofern erstaunlich, als Bromatome wesentlich größer sind als Chloratome. Die Angleichung der Au-Au-Kontakte kommt durch die Winkelanpassung zustande.

Die Au-Br-Au-Winkel liegen nämlich mit 97.33° bzw. 96.57° nahe am Wert für das monomere Bromoniumkation, während beim Übergang vom monomeren zum dimeren Chloroniumkation starke Winkeländerungen auftreten.

Der Au-Br-Au-Winkel, wie er in der monomeren Spezies vorliegt, ist offenbar bereits optimal für intermolekulare Gold-Gold-Kontakte. Eine Aufweitung der Winkel wie im Falle von **19** ist daher nicht nötig.

Die P-Au-Br-Winkel sind mit 169.19° (168.91°) um ca. 2° kleiner als in Verbindung **19**. Die Au-Br-Bindungslängen betragen 2.475 \AA (2.469 \AA) und weisen wie die Au-P-Abstände mit 2.259 \AA (2.259 \AA) keine Besonderheiten auf.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Dikationen in $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Br}_2\}(\text{SbF}_6)_2 \cdot 0.5\text{THF} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Au-Au	3.073 (1) [3.079 (1)]	P-Au-Br	169.19 (7) [168.91 (7)]
Au-P	2.259 (2) [2.259 (2)]	Au-Br-Au	97.33 (5) [96.57 (5)]
Au-Br	2.475 (1) [2.469 (1)]		

4.3.3 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]diiodonium}-bis(hexafluoroantimonat) **21**

Der feinkristalline Feststoff **21** konnte in einer Ausbeute von 77% erhalten werden. Die an Luft und Licht stabile Verbindung besitzt einen Zersetzungspunkt von 118°C .

In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten nur die Signale der Ph_3P -Liganden von **21** auf.

Die Werte der Elementaranalyse stimmten zunächst nicht mit den berechneten überein. Es zeigte sich jedoch, daß diese starke Abweichung von einem hohen Gehalt an Lösungsmittel herrührte. Diese Vermutung wurde auch bei der Kristallstrukturanalyse der aus CH_2Cl_2 /Diisoproylether erhaltenen Einkristalle bestätigt, bei der 2.5 THF-Moleküle pro Formeleinheit gefunden wurden.

Im FAB-Massenspektrum von **21** ist neben den Fragmenten $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$ ($m/z = 721$) und AuPPh_3^+ ($m/z = 459$) auch das Mutterkation, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{I}]^+$, bei $m/z = 1045$ eindeutig zu identifizieren.

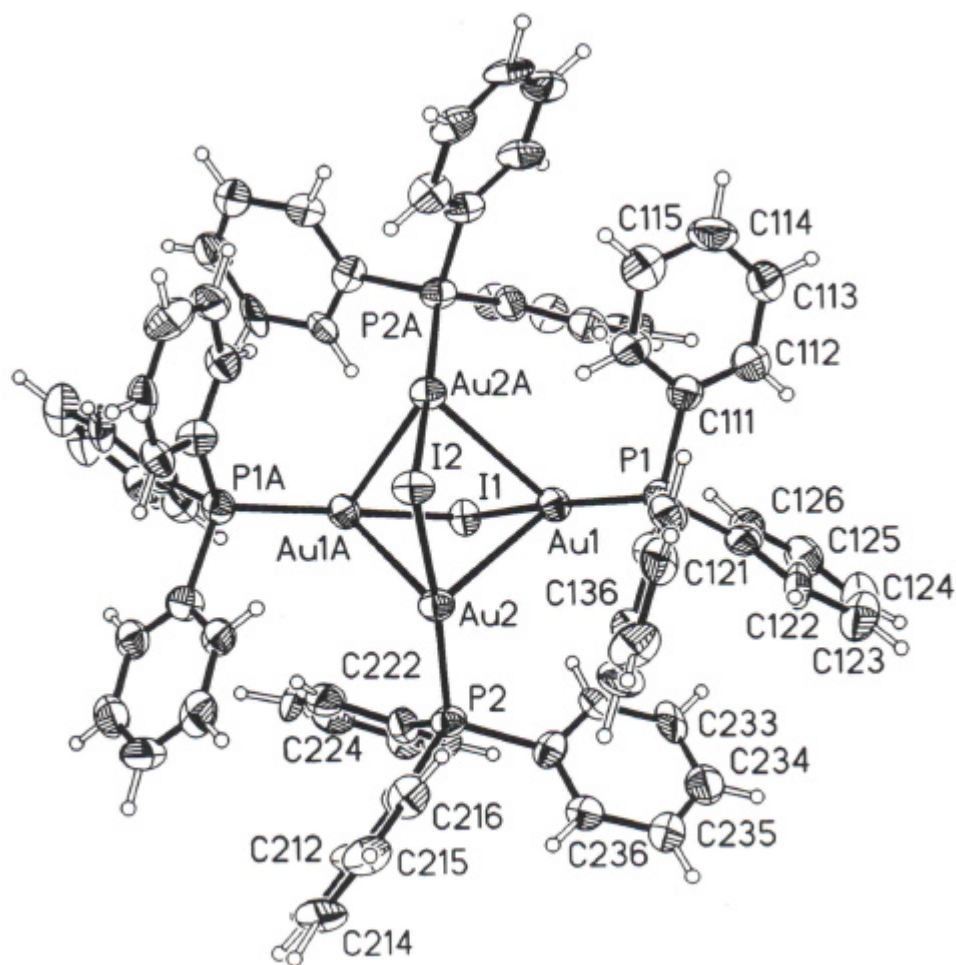


Abbildung 63: Kristallstruktur des Dikations $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{I}_2\}^{2+}$ in seinem SbF_6^- -Salz, **21**

21 kristallisiert nicht in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$, sondern in der monoklinen Raumgruppe $C2$. Die Anzahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle beträgt acht, wobei die Dikationen C_2 -Symmetrie besitzen.

Analog zu den entsprechenden Kristallstrukturen von **19** und **21** sind in der asymmetrischen Einheit die Teile zweier unabhängiger Moleküle zu finden (Abbildung 64). Die Lösungsmittelmoleküle sind dort der besseren Übersicht wegen nicht mit abgebildet.

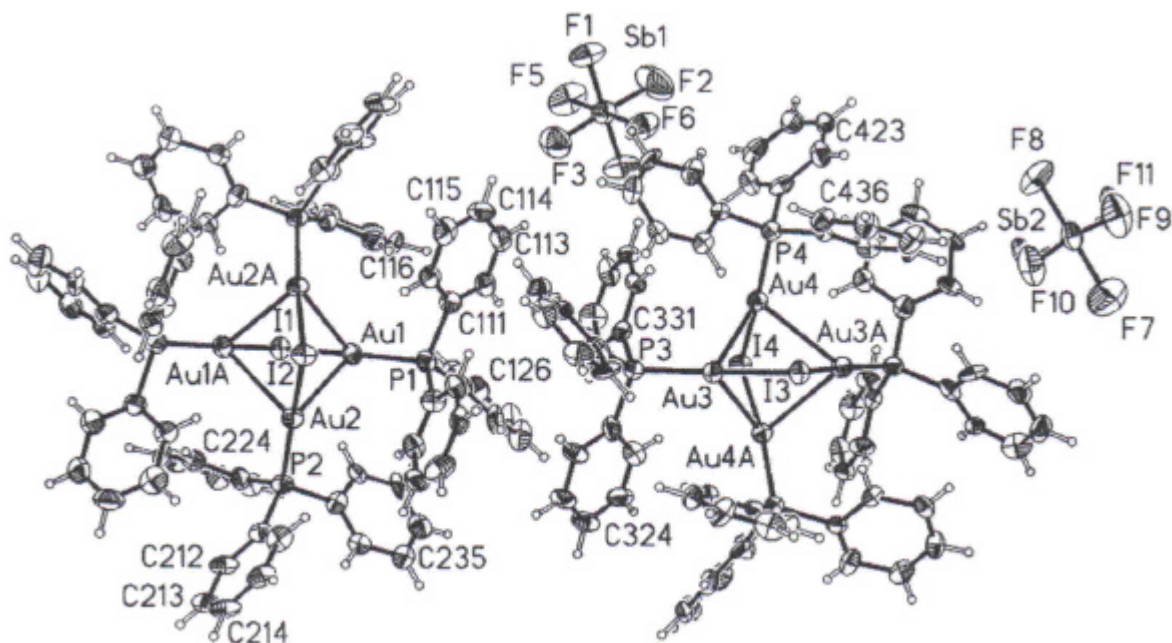


Abbildung 64: Kristallstruktur von **21**

Die asymmetrische Einheit enthält deshalb neben den beiden Dikationen-Hälften zwei ganze SbF_6^- -Anionen. Wie auch bei den anderen Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich die Bindungswinkel und -abstände der beiden Dikationen in der asymmetrischen Einheit kaum voneinander.

Die Au-Au-Abstände sind in **21** mit 3.108 und 3.068 Å (3.127 und 3.097 Å) sehr kurz und liegen im Bereich der beiden anderen dimeren Gold(I)halonium-Salze. Die Au-I-Au-Winkel sind entsprechend mit 90.36 und 88.47° (92.40 und 91.22°) sehr klein und folgen dem Trend, daß mit steigender Ordnungszahl des Halogens der Au-I-Au-Winkel kleiner wird. Die Größe des Winkels ist im übrigen in derselben Größenordnung wie die Au-S-Au-Winkel in $\mu\text{-}[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}$ oder $\mu\text{-}\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{S}(p\text{-Tol})\}\text{PF}_6$ (Kapitel C 3.2.2).

Die Au-I- und Au-P-Abstände weisen mit 2.608 und 2.612 Å (2.615 und 2.612 Å) bzw. 2.263 und 2.271 Å (2.276 und 2.269 Å) keine Besonderheiten auf, die P-Au-I-Winkel sind jedoch mit 165.93 und 165.44° (166.56 und 167.14°) nochmals etwas kleiner als die entsprechenden P-Au-Halogen-Winkel der Verbindungen **19** und **20**.

Ein direkter Vergleich mit einem monomeren Gold(I)iodonium-Kation kann an dieser Stelle für **21** nicht gezogen werden, da die Struktur des Kations nicht bekannt ist.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Dikations $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{I}_2\}^{2+}$ im SbF_6^- -Salz, **21**·2.5THF

Au1-Au2A	3.108 (1) [3.097 (1)]	P1-Au1-I1	165.93 (9) [167.14 (9)]
Au1-Au2	3.068 (1) [3.127 (1)]	P2-Au2-I2	165.44 (9) [166.56 (9)]
Au1-I1	2.608 (1) [2.615 (1)]	Au1-I1-Au1A	90.36 (4) [92.40 (4)]
Au2-I2	2.612 (1) [2.612 (1)]	Au2A-I2-Au2	88.47 (4) [91.22 (4)]
Au1-P1	2.271 (3) [2.269 (3)]		
Au2-P2	2.263 (3) [2.276 (3)]		

4.4 {Tetrakis[(2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan]gold(I)dihalonium}-Salze

4.4.1 {Tetrakis[(2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan]gold(I)dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat) **22**

Der farblose Feststoff hat einen Zersetzungspunkt von 139°C und konnte in einer Ausbeute von 85% synthetisiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung neben dem Multiplett im Aromatenbereich bei 6.57 bis 7.60 ppm ein Singulett der Methoxygruppen bei 3.45 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können neben den Signalen der Phenylgruppen noch die Signale der 2,6-Dimethoxyphenylgruppe zugeordnet werden. Die Resonanzen der Methoxygruppe liegt bei 55.52 ppm. Bei 103.0 ppm ist das Dublett des ipso-C-Atoms mit $J = 64.0$ Hz und bei 105.4 ppm das Dublett der beiden meta-C-Atome mit $J = 4.3$ Hz zu sehen. Bei 134.8 ppm findet sich das Singulett des para-C-Atoms und bei 162.7 ppm das der beiden ortho-C-Atome.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt ein Singulett bei 10.74 ppm auf.

Das FAB-Massenspektrum zeigt neben dem Peak für das Kation bei $m/z = 1074$ noch die Peaks der Fragmente $\text{Au}[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)]_2^+$ bei $m/z = 841$, $\text{AuPPh}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)^+$ bei $m/z = 519$ und $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)^+$ bei $m/z = 321$.

Die gefundenen Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten gut überein.

Durch Umkristallisieren der Verbindung aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether konnten Einkristalle von **22** gewonnen werden. Bei der Verfeinerung der in Abbildung 65 gezeigten Struktur erwiesen sich beide Positionen der SbF_6^- -Anionen als unterbesetzt. Optimale Übereinstimmung ergab sich für ein Modell, in dem das Sb1-Atom zu 81.25% und das Sb2-Atom zu 75% der jeweiligen maximalen Besetzung vorhanden ist.

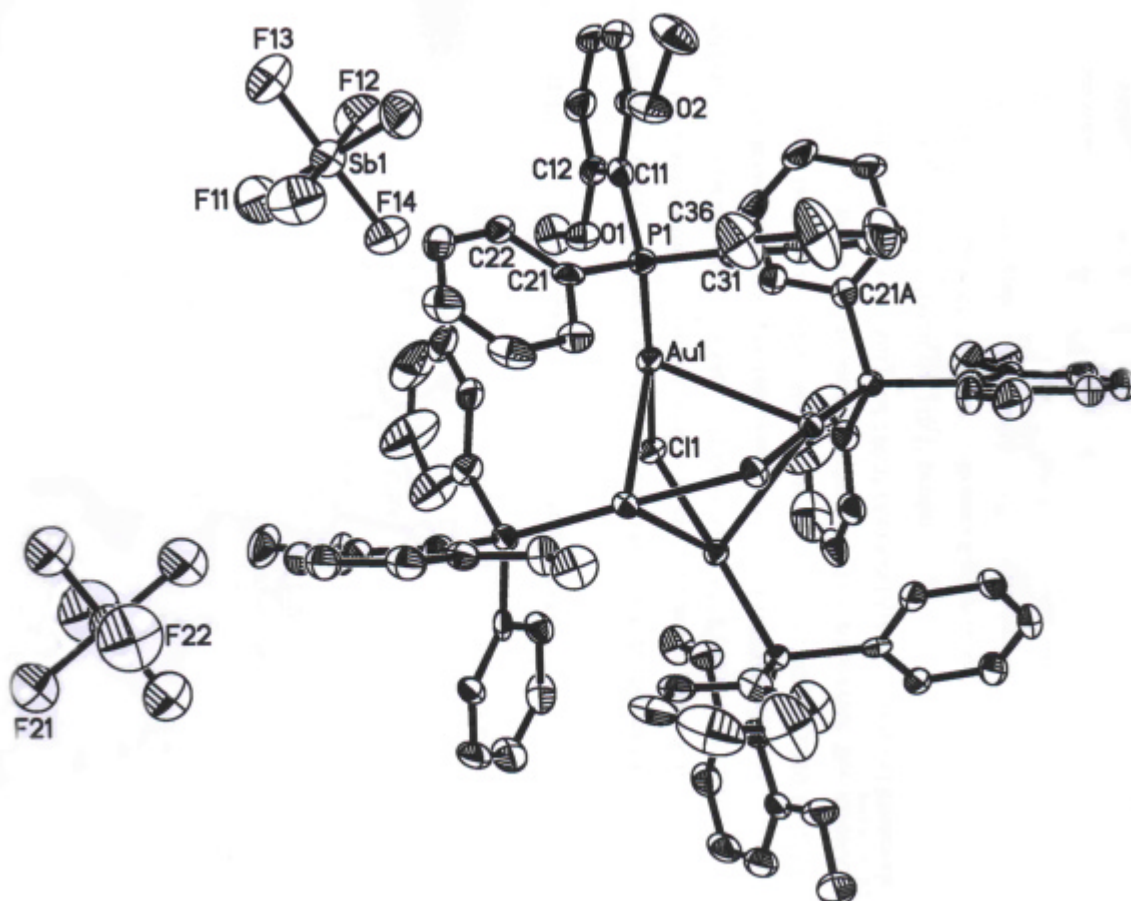


Abbildung 65: Kristallstruktur des $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{PAu}]_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ -Dikations mit den beiden SbF_6^- -Anionen in **22**

22 kristallisiert ohne Lösungsmittelmoleküle in der tetragonalen Raumgruppe $I4/m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle ($Z = 4$). Das Dikation selber besitzt S_4 -Symmetrie. Wie auch in den Verbindungen **19** bis **21** sind daher die Au-Au-Abstände mit 3.1282 \AA alle gleich groß. Vermutlich verursacht durch den sterischen Anspruch des größeren Liganden $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{P}$ sind die Au-Cl-Au-Bindungswinkel mit 106.21° um ca. 4° größer als in **19**.

Die Au-P- sowie die Au-Cl-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Die P-Au-Cl-Winkel sind mit 174.96° um ungefähr 4° größer als in **19**.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Dikations $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{P}]\text{Au}\}_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ in **22**

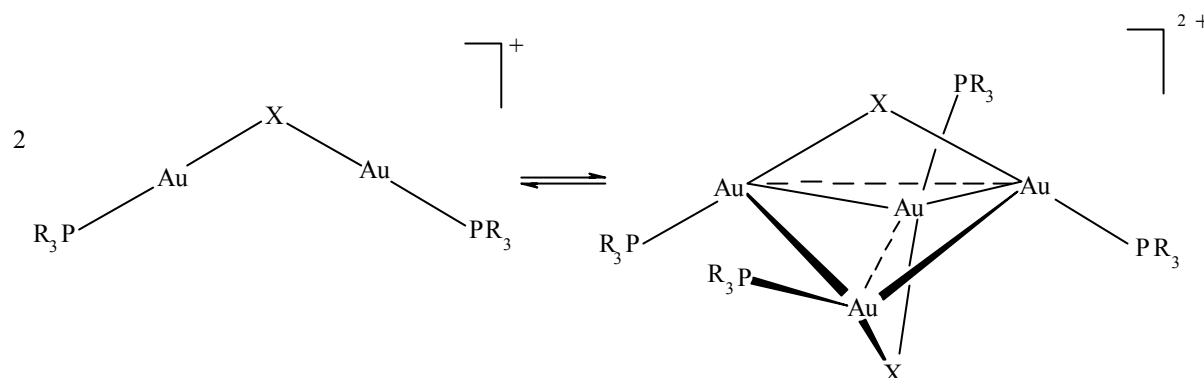
Au-Au	3.1282 (4)	P-Au-Cl	174.96 (7)
Au-P	2.259 (2)	Au-Cl-Au	106.2 (1)
Au-Cl	2.382 (2)		

4.5 Versuch der Darstellung von {Tetrakis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]-dihalonium}-Salzen

Versuche zur Darstellung von Salzen des Typs $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ schlugen fehl. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Produkte konnte nur das Singulett von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}](\text{SbF}_6)$, **3**, identifiziert werden. Der zusätzliche Phosphanligand spaltet demnach die Gold(I)dichloronium-Salze leicht auf.

4.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurden erstmals Salze des Typs $\{[(R_3P)Au]_4X_2\}(SbF_6)_2$ ($X = Cl, Br, I$; $R =$ organischer Rest) mit dimeren Gold(I)halonium-Kationen vorgestellt. Für die Oligomerisation ist offenbar die Größe der Anionen entscheidend. Es wird angenommen, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Spezies vorliegt, wie folgendes allgemeine Reaktionsschema zeigt:



Bei der Kristallisation verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Dimers, wenn SbF_6^- -Anionen für den Aufbau des Kristalls zur Verfügung stehen. Mit BF_4^- - oder ClO_4^- -Gegenionen wird das Gitter dagegen aus monomeren Kationen gebildet.

Die kleineren Anionen ClO_4^- und BF_4^- vermögen es demnach nicht, das Dikation zu stabilisieren. Der aus der Dimerisation resultierende Energiegewinn (aus den aurophilen Wechselwirkungen) kann den Verlust an Coulomb-Energie nur bei großen Anionen überkompensieren.

Dieses Ergebnis wird durch Resultate für die Verbindungen $\mu_3\text{-}\{[(Ph_3P)Au]_3S\}X$ ($X = PF_6, BF_4$) unterstützt [146]. Dort konnte ebenfalls beobachtet werden, daß die Kationen nur mit PF_6^- -Anionen dimerisieren, während mit BF_4^- -Anionen lediglich Monomere in das Gitter eingebaut werden (siehe auch Kapitel C 3.2.2).

Wie bereits von Schmidbaur et al. beschrieben [171], sind Gold(I)halonium-Salze mit sterisch wenig anspruchsvollen tertiären Phosphanen weniger stabil als solche mit großen aromatischen Resten. Es kommt daher nicht unerwartet, daß es auch in dieser Arbeit nicht gelungen ist, die Verbindungen des Typs $\{[(Me_3P)Au]_4X_2\}(SbF_6)_2$ ($X = Cl, I$) darzustellen. Die Gold(I)-Komplexe $\{[(Et_3P)Au]_4X_2\}(SbF_6)_2$ ($X = Cl, Br, I$) konnten hingegen leicht und in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Dikationen der Verbindungen $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{X}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie von dem Komplex $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{PAu}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ sind im Kristall hochsymmetrisch. Mit einer Ausnahme besitzen alle Dikationen S_4 -Symmetrie. Die Dimerisation der Gold(I)halonium-Salze verläuft unter Ausbildung intermolekularer Au-Au-Wechselwirkungen mit Bindungslängen, die alle um 3.1 Å liegen. Die Au-X-Au-Winkel nehmen mit größer werdenden Halogenatomen X immer weiter ab, weil eine Verkleinerung dieser Winkel die Ausbildung der intermolekularen Au-Au-Kontakte erleichtert.

Auffällig ist auch, daß mit steigender Ordnungszahl der Halogene X die P-Au-X-Winkel immer kleiner werden. Während der P-Au-Cl-Winkel im $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ noch ca. 171° beträgt, werden in $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{I}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ für die P-Au-I-Winkel nur noch 166° gefunden. Mit steigendem sterischen Anspruch der Liganden werden die Winkel jedoch wieder größer. So beträgt der P-Au-Cl-Bindungswinkel im $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{P}]\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ ca. 175° und ist damit um 4° größer als im $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$. Diese Verkleinerung der Au-X-Au-Winkel bei Verbindungen mit größerem Halogen sowie die Winkelaufweitung der P-Au-X-Winkel bei größer werdenden Liganden tragen dazu bei, daß die Au-Au-Abstände in den Dimeren in derselben Größenordnung bleiben.

E Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt, wobei Stickstoff als Schutzgas verwendet wurde. Dieser wurde zuvor mittels BTS-Katalysator (Fa. BASF AG) und Molekularsieb 4 Å von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Die Glasgeräte wurden vor ihrer Benutzung bei 150°C im Trockenschrank ausgeheizt und anschließend mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff begast.

Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet (Na/K-Legierung, Na/Pb-Legierung, Calciumhydrid, u.s.w.), destilliert und unter Schutzgas über Molekularsieb 4 Å oder Na/K-Legierung aufbewahrt.

2 Charakterisierung der Verbindungen

2.1 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerte wurden nach der Verbrennungsmethode bestimmt.

2.2 Schmelz- und Zersetzungspunkte

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

2.3 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mittels eines Spektrometers der Fa. Finnigan (MAT 90) aufgenommen. Die Ionisation und Analyse der Proben erfolgte durch „Fast Atom Bombardment“ (FAB, Lösungsmittel: 4-Nitrobenzylalkohol).

2.4 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 (Firma Merck) aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind nach der üblichen δ -Konvention in ppm angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt in Hertz und berücksichtigt keine Vorzeichen. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Verbindungen bei Raumtemperatur ($T = 23^\circ\text{C}$) vermessen. Als interner Standard für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde das auf Tetramethylsilan bezogene Restsignal des deuterierten Lösungsmittels verwendet, für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diente 85%ige wäßrige Phosphorsäure und für die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren $\text{B}(\text{OMe})_3$ als externer Standard.

Es kamen folgende Geräte zum Einsatz:

^1H -NMR:	JEOL-GX 270 (270.2 MHz)
	JEOL-GX 400 (399.8 MHz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-GX 270 (67.9 MHz)
	JEOL-GX 400 (100.5 MHz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-GX 270 (109.4 MHz)
	JEOL-GX 400 (161.8 MHz)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-GX 270 (86.7 MHz)
	JEOL-GX 400 (128.3 MHz)

2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Darstellung der Datensätze erfolgte auf einem DIP 2020 HU (Fa. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande) mit Graphitmonochromator, gesteuert durch eine MicroVAX 3100/30. Als Strahlung wurde die Mo-K α -Linie mit einer Wellenlänge von 0.71069 Å verwendet. Die für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeigneten Kristalle wurden unter dem Mikroskop unter Argonatmosphäre ausgewählt und bei Trockeneistemperatur in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Zellsymmetrie und die Laue-Gruppe wurden auf dem Diffraktometer ermittelt, die Zellkonstanten und ihre Standardabweichungen durch Zentrieren von 25 starken Reflexen aus allen Teilen des reziproken Raums bestimmt. Durch die periodische Vermessung dreier Monitorreflexe wurden sowohl die Justierung als auch die Kristallstabilität kontrolliert.

Die Datenreduktion erfolgte mit dem SDP-Programmpaket [172]. Sämtliche Strukturen wurden mit der Direkten Methode gelöst (SHELXTL-PLUS [173]) und die Verfeinerungen mit den Programmen SHELXTL-PLUS [173] und SHELXL-93 [174] durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme fehlgeordneter Molekülgruppen in Positionen idealisierter Geometrie berechnet, fixiert und mit konstanten, isotropen Auslenkungsparametern versehen.

Die Verfeinerungen mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferte den Residualwert R und die gewichteten Residualwerte R_w bzw. wR2:

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum |F_0|} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_C|)^2}{\sum wF_0^2}}$$

$$w = \frac{1}{s^2(F_0) + kF_0^2}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$w = \frac{q}{s^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp} \quad p = \frac{\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F_C^2}{3}$$

2.6 Ausgangsverbindungen

Tetrachlorogoldsäure wurde von der Fa. Degussa AG, Hanau, zur Verfügung gestellt. Folgende Verbindungen wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren synthetisiert.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$	[80]
$(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$	[78]
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$	[176]
$(\text{Et}_3\text{P})\text{AuCl}$	[177]
$(\text{Et}_3\text{P})\text{AuBr}$	[112]
THTAuCl	[178]
$\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$	[73]
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuI}$	[179]
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuBr}$	[179]
$[(\text{dppe})\text{Au}_2]\text{Cl}_2$	[180]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$	[91]
$\text{Me}_3\text{SiNS(O)Me}_2$	[167]

Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Handel erhältlich.

3 Durchführung der Synthesen

3.1 Vorarbeiten

3.1.1 [(2,6-Dimethoxyphenyl)diphenylphosphan]gold(I)chlorid

Bei Raumtemperatur werden zu einer Suspension von 326.4 mg (1 mmol) (2,6-Dimethoxyphenyl)diphenylphosphin in 20 ml THF 320.6 mg (1 mmol) THTAuCl, gelöst in 15 ml THF, getropft. Nachdem für eine weitere Stunde gerührt wurde, wird die Lösung im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mit Pentan versetzt. Es fallen 486 mg (Ausbeute 87%) eines farblosen Feststoffs an.

3.1.2 (Triethylphosphan)gold(I)iodid

Zu einer Lösung von 253 mg KI (1.51 mmol, 5% Überschuß) in 15 ml Wasser wird bei RT eine Lösung aus 500 mg Et₃PAuCl (1.43 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nachdem für 1 h gerührt wurde, wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase drei Mal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsvolumen im Vakuum auf ca. 4 ml eingengt und mit Pentan versetzt. Es fallen 531 mg an feinkristallinem Pulver an (Ausbeute 83%).

3.2 (Phosphan)gold(I)-Verbindungen

3.2.1 Bis(trimethylphosphan)gold(I)-tetrafluoroborat **1**

Bei 0°C wird eine Lösung von 170 mg Me₃PAuCl (0.550 mmol) und 41 mg PMe₃ (0.550 mmol) in 15 ml CH₂Cl₂ für 1 h gerührt und anschließend zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 107 mg AgBF₄ (0.276 mmol) in 10 ml THF überkanüliert. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei dieser Temperatur wird zunächst das entstandene AgCl abgetrennt und anschließend vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 219 mg (91 % Ausbeute) eines kristallinen Produktes, das aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert wird. Der Zersetzungspunkt der farblosen Kristalle beträgt 217°C.

C ₆ H ₁₈ AuBF ₄ P ₂	ber.:	C 16.77	H 4.19
(435.92 g/mol)	gef.:	C 16.63	H 4.21

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 1.62 [d, PCH₃, ¹J=10.7 Hz]

¹³C {¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 16.51 [d, PCH₃, ¹J=14.5 Hz]

³¹P {¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 8.24 [s, PCH₃]

¹¹B {¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = -3.63 [s, BF₄]

MS (FAB) [m/z]: 349 [M⁺-BF₄]

Kristallstrukturdaten von [(Me₃P)₂Au]BF₄:

Formel	C ₆ H ₁₈ AuBF ₄ P ₂
Molekülmasse	435.92
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
a, b, c [Å]	12.9942 (2), 13.9159 (2), 19.3610 (4)

α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å ³]	3500.97 (10)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.654
Z	8
gemessene Reflexe	119003
beobachtete Reflexe	3886
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	91
Absorptionskorrektur	keine
GoF	1.495
R, R_w	0.0978, 0.3296
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 4.515 / - 0.801

3.2.2 {Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-bis(tetrafluoroborat) 2

Unter Stickstoff werden 200 mg [Au(NCPh₂)₂]Cl₂ (0.408 mmol) und 156 mg dppe (0.408 mmol) in 25 ml Acetonitril für 30 min gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der feinkristalline Feststoff besitzt einen Schmelzbereich von 251-253°C. Die Ausbeute beträgt 473 mg (87%). Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan werden Einkristalle erhalten, die luftunempfindlich sind und sich unter Lichteinwirkung nur langsam zersetzen.

$C_{52}H_{48}Au_2B_2F_8P_4$	ber.:	C 32.33	H 2.50
(1364.50 g/mol)	gef.:	C 32.81	H 2.63

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	7.32-7.71	[m, Ph- H]
	$\delta =$	2.28	[m, (CH ₂) ₂]

³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	38.64	[s, PPh ₃]
--	------------	-------	-------------------------------

¹¹ B{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	-3.82	[s, BF ₄]
MS (FAB) [m/z]:		595	[(M ⁺ /2)-BF ₄]

Kristallstrukturdaten von [(dppe)Au]₂(BF₄)₂·THF:

Formel	C ₅₂ H ₄₈ Au ₂ B ₂ F ₈ P ₄ ·C ₄ H ₈ O
Molekülmasse	1436.61
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a, b, c [Å]	21.0999 (2), 13.1219 (2), 19.9230 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 105.737 (4), 90.00
V [Å ³]	5309.4 (8)
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.797
Z	4
gemessene Reflexe	84549
beobachtete Reflexe	11086
F ₀ ≥	4σ(F ₀)
Verfeinerte Parameter	658
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.054
R, R _w	0.0475, 0.0740
ρ _{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+1.030 / -1.674

Kristallstrukturdaten von [(dppe)Au]₂(BF₄)₂·CH₂Cl₂:

Formel	C ₅₂ H ₄₈ Au ₂ B ₂ F ₈ P ₄ ·CH ₂ Cl ₂
Molekülmasse	1449.27
Temperatur [K]	163 (2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a, b, c [Å]	21.0022 (2), 13.2049 (2), 19.7031 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 104.976 (3), 90.00
V [Å ³]	5278.7 (7)
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.824
Z	4
gemessene Reflexe	64415

beobachtete Reflexe	14239
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	640
Absorptionskorrektur	keine
GoF	1.043
R, R_w	0.0406, 0.0766
ρ_{fin} (max / min) [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	+1.165 / -1.446

3.2.3 (Triphenylphosphan)gold(I)-hexafluoroantimonat **3**

Bei -78°C wird unter Stickstoff sowie Lichtausschluß eine Lösung von 200 mg Ph_3PAuCl (0.404 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 zu einer Suspension von 139 mg AgSbF_6 (0.404 mmol) in 20 ml THF getropft. Es wird bei dieser Temperatur noch 1 h gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Nach Abkanulieren der Lösung in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben wird diese im Vakuum eingeengt und mit Pentan versetzt. Es wurden 146 mg eines farblosen Pulvers gewonnen. Die Ausbeute an $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{SbF}_6$ konnte jedoch nicht bestimmt werden, da es sich um kein reines Produkt handelte (siehe auch Eigene Ergebnisse). Das Produkt ist an Luft, Licht und Feuchtigkeit nicht stabil und kann nur bei -25°C für einige Stunden aufbewahrt werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AuF}_6\text{PSb}$	ber.:	C 31.11	H 2.18
(695.04 g/mol)	gef.:	C 28.81	H 2.01

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 7.40\text{-}7.79$ [m, Ph-**H**]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 45.87$ [s, **PPh**₃]

MS (FAB) [m/z]:
 721 [Au(PPh₃)₂⁺]
 459 [AuPPh₃⁺]

3.2.4 [Bis(triphenylphosphan)gold(I)]-hexafluoroantimonat **4**

Bei -78°C wird unter Stickstoff und Rühren zu einer Suspension von 121.1 mg AgSbF_6 (0.396 mmol) in 10 ml THF eine Lösung von 300 mg $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ (0.396 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2

zugesetzt. Es wird noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag von AgCl bildet. Die überstehende Lösung wird abkanüliert, das Filtrat im Vakuum eingengt und mit Pentan versetzt. Ein Teil des angefallenen weißen Pulvers (Ausbeute: 356 mg, 94%) wird aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert, wobei farblose Kristalle gewonnen werden. An Luft, Licht oder Feuchtigkeit ist das Produkt stabil. Der Schmelzpunkt beträgt 224°C.

C ₁₈ H ₃₀ AuF ₆ P ₂ Sb	ber.:	C 45.17	H 3.16
(957.26 g/mol)	gef.:	C 46.70	H 3.11

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.29-7.78 [m, Ph-H]

¹³C {¹H}-NMR (CDCl₃, RT): ipso-C-Atom konnte nicht detektiert werden

δ = 129.97 [d, C_{3/5}, ³J=11 Hz]

δ = 132.65 [d, C₄, ⁴J=2 Hz]

δ = 134.01 [d, C_{2/6}, ²J=14 Hz]

³¹P {¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 39.58 [s, PPh₃]

MS (FAB) [m/z]:	721	[M ⁺ -SbF ₆]
	459	[AuPPh ₃ ⁺]

Kristallstrukturdaten von [(Ph₃P)₂Au]SbF₆:

Formel	C ₁₈ H ₃₀ AuF ₆ P ₂ Sb
Molekülmasse	957.26
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a, b, c [Å]	20.4207 (2), 14.5806 (1), 23.2325 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å ³]	6917.1 (1)
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.838
Z	8

gemessene Reflexe	298474
beobachtete Reflexe	7938
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	412
Absorptionskorrektur	keine
GoF	1.111
R, R_w	0.0504, 0.0970
ρ_{fin} (max / min) [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	+ 1.754 / - 1.132

3.2.5 Tris(triphenylphosphan)gold(I)chlorid **5**

710 mg $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ (0.938 mmol) und 246 mg Ph_3P (0.938 mmol) werden in 70 ml Acetonitril suspendiert und für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 223°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 1.06 g (95%).

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{AuCl}_5\text{P}_3$	ber.:	C 56.56	H 3.98
(1189.08 g/mol)	gef.:	C 55.81	H 4.06

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 7.25\text{-}7.72$ [m, Ph-**H**]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 126.85$ [d, C_1 , $^1\text{J}=65$ Hz]
 $\delta = 129.80$ [d, $\text{C}_{3/5}$, $^3\text{J}=12$ Hz]
 $\delta = 132.40$ [d, C_4 , $^4\text{J}=4$ Hz]
 $\delta = 134.18$ [d, $\text{C}_{2/6}$, $^2\text{J}=14$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 23.05$ [s, **PPh₃**]

MS (FAB) [m/z]:
993 [Au(PPh₃)₃⁺]
721 [Au(PPh₃)₂⁺]
459 [AuPPh₃⁺]

Kristallstrukturdaten von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$:

Formel	$C_{54}H_{45}AuClP_3 \cdot 2CH_2Cl_2$
Molekülmasse	1189.08
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	11.0788 (1), 22.7308 (2), 20.3203 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 93.32 (1), 90.00
V [Å ³]	5108.67 (8)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.546
Z	4
gemessene Reflexe	107553
beobachtete Reflexe	10441
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	586
Absorptionskorrektur	keine
GoF	1.049
R, R_w	0.0220, 0.0466
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 1.172 / - 0.683

3.3 m-{{Tris(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium}-hexafluoroantimonat 6

Unter Stickstoff und Lichtausschluß werden bei -78°C 62.4 mg (0.269 mmol) Ag₂O und 69.7 mg (0.269 mmol) NaSbF₆ in 30 ml THF suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 400 mg Ph₃PAuCl (0.808 mmol) in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Schon nach kurzer Zeit entsteht ein weißer Feststoff, von dem die Lösung, nach 30 min Rühren, abgetrennt wird. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und mit Pentan versetzt. Es fallen 408 mg eines farblosen Feststoffs aus (Ausbeute: 93%). Der Schmelzpunkt beträgt 204°C. Die Verbindung ist unempfindlich gegenüber Luft, zersetzt sich aber schon nach kurzer Zeit bei Lichteinwirkung.

$C_{54}H_{45}Au_3F_6OP_3Sb$	ber.:	C 39.80	H 2.78
(1629.6 g/mol)	gef.:	C 38.89	H 2.54

¹H-NMR (CDCl₃, RT): $\delta = 7.37-7.78$ [m, Ph-**H**]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 127.8$ [d, C_1 , $^1\text{J}=64.1$ Hz]
 $\delta = 129.5$ [d, $\text{C}_{3/5}$, $^3\text{J}=12.2$ Hz]
 $\delta = 132.6$ [d, C_4 , $^4\text{J}=3.2$ Hz]
 $\delta = 134.5$ [d, $\text{C}_{2/6}$, $^2\text{J}=14.3$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 26.82$ [s, PPh_3]

MS (FAB) [m/z]:
 1494 [M⁺-SbF₆]
 721 [Au(PPh₃)₂⁺]
 459 [AuPPh₃⁺]

3.4 Gold(I)sulfoximinium-Verbindungen

3.4.1 μ -N,N-Bis[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **7**

Eine Lösung von $[\text{Me}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, hergestellt aus 150 mg Me_3PAuCl (0.486 mmol) und 94.7 mg (0.486 mmol) AgBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 und 20 ml THF, wird unter Stickstoff bei -20°C in eine Suspension von 40 mg $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ (0.243 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Man läßt die Mischung auf RT kommen und rührt noch für weitere 2 h. Es wird vom Unlöslichen abgetrennt und das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Durch Hinzugabe von Petrolether fallen 148 mg (Ausbeute: 84%) eines farblosen Pulvers aus. Das Produkt ist an Luft und Licht stabil und zersetzt sich bei 90°C .

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{S}$ ber.: C 13.26 H 3.34 N 1.93
 (725.03 g/mol) gef.: C 13.23 H 3.33 N 2.05
 ^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 1.6$ [d, PCH_3 , $^2\text{J}=10.63$ Hz]
 $\delta = 3.73$ [s, SCH_3]
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 16.31$ [d, PCH_3 , $^1\text{J}=14.64$ Hz]
 $\delta = 76.1$ [s, SCH_3]
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = -9.12$ [s, PMe_3]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$	-1.58	[s, BF_4]
MS (FAB) [m/z]:	637	$[\text{M}^+ - \text{BF}_4]$
	273	$[\text{Me}_3\text{PAu}^+]$

Kristallstrukturdaten von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2](\text{BF}_4)$:

Formel	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{S}$
Molekülmasse	725.03
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/c$
a, b, c [\AA]	18.576 (1), 22.001 (1), 18.747 (1)
α, β, γ [$^\circ$]	90.00, 105.338 (1), 90.00
Z	16
V [\AA^3]	7388.8 (7)
ρ_{calc} [gcm^{-3}]	2.607
gemessene Reflexe	161064
beobachtete Reflexe	7236
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	361
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.150
R, R_w	0.0832, 0.2085
ρ_{fin} (max / min) [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	+ 4.878 / - 4.544

3.4.2 μ -N,N,N-Tris[(trimethylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat) **8**

Unter Stickstoff werden 200 mg Me_3PAuCl (0.648 mmol) und 125.8 mg AgBF_4 (0.648 mmol) in 15 ml THF und 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 30 min lang bei -20°C gerührt, wobei ein weißer Niederschlag von AgCl anfällt. Die Lösung wird zu einer Suspension von 36,1 mg

$\text{Me}_2\text{S(O)NSiMe}_3$ (0.216 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert und zwei weitere Stunden bei RT gerührt. Es wird vom Unlöslichen abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und anschließend mit Pentan versetzt. Es fallen 185 mg (Ausbeute: 79%) eines farblosen Pulvers an, das einen Zersetzungspunkt von 85°C aufweist. An Luft ist das Produkt stabil, wohingegen es sich an Licht langsam zersetzt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{Au}_3\text{B}_2\text{F}_8\text{NOP}_3\text{S}$	ber.:	C 12.18	H 3.07	N 1.29
(1085.0 g/mol)	gef.:	C 12.10	H 3.21	N 1.31

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	1.62	[d, PCH_3 , $^2\text{J}=10.85$ Hz]
	$\delta =$	3.74	[s, SCH_3]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	16.8	[d, PCH_3 , $^1\text{J}=14.81$ Hz]
	$\delta =$	77.0	[s, SCH_3]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	-11.2	[s, PMe_3]
---	------------	-------	----------------------

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	-1.49	[s, BF_4]
---	------------	-------	---------------------

MS (FAB) [m/z]:	273	$[\text{Me}_3\text{PAu}^+]$
-----------------	-----	-----------------------------

3.4.3 $\mu\text{-N,N-Bis}[(\text{triethylphosphan})\text{gold(I)}]\text{dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat } \mathbf{9}$

Eine Lösung von $[\text{Et}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, frisch hergestellt aus 200 mg Et_3PAuCl (0.571 mmol) und 111 mg (0.571 mmol) AgBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 und 15 ml THF, wird unter Stickstoff bei -20°C in eine Suspension von 47 mg $\text{Me}_2\text{S(O)NSiMe}_3$ (0.286 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Nach Auftauen auf RT wird noch 2 h gerührt. Anschließend wird vom Unlöslichen abgetrennt, das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mit Petrolether versetzt. Es fallen 197 mg (Ausbeute: 85%) eines farblosen Pulvers aus. Das an Luft und Licht stabile Produkt zersetzt sich bei 105°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{S}$	ber.:	C 20.81	H 4.48
(809.18 g/mol)	gef.:	C 21.00	H 4.43

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta = 1.12$	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, CH_3]
	$\delta = 2.01$	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, PCH_2]
	$\delta = 3.74$	[s, SCH_3]
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 9.21$	[d, CH_3 , $^2\text{J}=6.0$ Hz]
	$\delta = 17.01$	[d, PCH_2 , $^1\text{J}=27.4$ Hz]
	$\delta = 77.01$	[s, SCH_3]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 31.54$	[s, PEt_3]
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = -2.00$	[s, BF_4]
MS (FAB) [m/z]:	722	$[\text{M}^+-\text{BF}_4]$
	315	$[\text{Et}_3\text{PAu}^+]$

3.4.4 μ -N,N,N-Tris[(triethylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium-bis(tetrafluoroborat) **10**

Bei -20°C wird unter Stickstoff aus 255 mg Et_3PAuCl (0.727 mmol) und 142 mg (0.727 mmol) AgBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 und 20 ml THF eine Lösung von $[\text{Et}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ hergestellt. Diese Lösung wird in eine Suspension von 40 mg $\text{Me}_2\text{S(O)NSiMe}_3$ (0.239 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Nach Auftauen auf RT wird noch 2 h gerührt. Anschließend wird vom Unlöslichen abgetrennt, das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mit Petrolether versetzt. Es fallen 243 mg (Ausbeute: 84%) eines farblosen Pulvers aus. Das an Luft und Licht stabile Produkt schmilzt bei 98°C unter Zersetzung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{Au}_3\text{B}_2\text{F}_8\text{NOP}_3\text{S}$ ber.: C 19.83 H 4.24

(1211.17 g/mol) gef.: C 19.97 H 4.41

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta = 1.09$	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, CH_3]
	$\delta = 1.97$	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, PCH_2]
	$\delta = 3.72$	[s, SCH_3]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 9.42$ [d, CH_3 , $^2\text{J}=6.1$ Hz]

	$\delta =$	17.37	[d, PCH ₂ , ¹ J=25.1 Hz]
	$\delta =$	77.48	[s, SCH ₃]
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	30.18	[s, PEt ₃]
¹¹ B{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	-1.58	[s, BF ₄]
MS (FAB) [m/z]:		519	[(M ⁺ /2)-BF ₄]
		315	[M ⁺ , Et ₃ PAu ⁺]

3.4.5 μ -N,N-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **11**

Eine Lösung von [Ph₃PAu]BF₄, frisch hergestellt bei -20°C aus 297 mg Ph₃PAuCl (0.6 mmol) und 117 mg (0.6 mmol) AgBF₄ in 20 ml CH₂Cl₂, wird unter Stickstoff in eine Suspension von 49 mg Me₂S(O)NSiMe₃ (0.3 mmol) und etwas NaBF₄ in 20 ml CH₂Cl₂ überkanüliert. Bei RT wird 2 h gerührt und anschließend filtriert. Im Vakuum wird das Filtrat auf 3 ml eingengt und mit Pentan überschichtet. Es fallen 293 mg (Ausbeute: 89%) eines farblosen Pulvers an. Der an Luft und Licht stabile Komplex zersetzt sich bei 122°C.

C ₃₈ H ₃₆ Au ₂ BF ₄ NOP ₂ S	ber.:	C 41.59	H 3.31	N 1.28
(1097.51 g/mol)	gef.:	C 41.49	H 3.66	N 1.04

¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	3.42	[s, SCH ₃]
	$\delta =$	7.35-7.65	[m, Ph-H]

¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	76.57	[s, SCH ₃]
	$\delta =$	129.07	[d, C ₁ , ¹ J=63.2 Hz]
	$\delta =$	129.07	[d, C _{3/5} , ³ J=12.3 Hz]
	$\delta =$	131.69	[d, C ₄ , ⁴ J=3 Hz]
	$\delta =$	134.15	[d, C _{2/6} , ² J=14.2 Hz]

³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$	32.0	[s, PPh ₃]
--	------------	------	------------------------

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = -1.25$ [s, BF_4]

MS (FAB) [m/z]:
 1010 $[\text{M}^+ - \text{BF}_4]$
 721 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+]$
 459 $[\text{AuPPh}_3^+]$

Kristallstrukturdaten von $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$:

Formel	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{OP}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekülmasse	1182.35
Temperatur [K]	273
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$
a, b, c [Å]	9.881 (1), 24.490 (1), 17.468 (1)
α, β, γ [°]	90.00, 102.234 (1), 90.00
V [Å ³]	4131.06
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.901
Z	4
gemessene Reflexe	70534
beobachtete Reflexe	8426
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	478
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.216
R, R_w	0.0554, 0.01264
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+2.40 / -2.14 (lokalisiert am Gold)

3.4.6 μ -N,N,N-Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium- bis(tetrafluoroborat) **12**

Eine Lösung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, hergestellt aus 445 mg Ph_3PAuCl (0.9 mmol) und 175 mg (0.9 mmol) AgBF_4 in 30 ml CH_2Cl_2 , wird unter Stickstoff bei -20°C in eine Suspension von 49 mg $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ (0.3 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Man läßt auf RT erwärmen und rührt noch zwei weitere Stunden. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengt und mit Petrolether versetzt. Es fallen 410 mg (Ausbeute: 83%) eines farblosen Pulvers aus, das einen Zersetzungspunkt von 115°C besitzt. Die Verbindung ist an Luft stabil, zersetzt sich aber an Licht innerhalb einiger Tage.

$\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{Au}_3\text{B}_2\text{F}_8\text{NOP}_3\text{S}$	ber.:	C 40.83	H 3.34	N 0.85
(1643.53 g/mol)	gef.:	C 40.02	H 3.20	N 0.8

^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	3.74	[s, SCH_3]
	$\delta =$	7.26-7.64	[m, Ph- H]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	77.10	[s, SCH_3]
	$\delta =$	126.50	[d, C_1 , $^1\text{J}=66$ Hz]
	$\delta =$	129.70	[d, $\text{C}_{3/5}$, $^3\text{J}=13$ Hz]
	$\delta =$	132.80	[d, C_4 , $^4\text{J}=3$ Hz]
	$\delta =$	133.90	[d, $\text{C}_{2/6}$, $^2\text{J}=14$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	29.6	[s, PPh_3]
---	------------	------	----------------------

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	-1.31	[s, BF_4]
---	------------	-------	---------------------

MS (FAB) [m/z]:	735	$[(\text{M}^+/2)-\text{BF}_4]$
	721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$
	459	$[\text{AuPPh}_3]^+$

Kristallstrukturdaten von $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_3\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{THF}$:

Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{Au}_3\text{B}_2\text{F}_8\text{NOP}_3\text{S} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekülmasse	1643.53
Temperatur [K]	143
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.272 (1), 14.290 (1), 21.175 (1)
α, β, γ [°]	93.267 (1), 102.718 (1), 101.214 (1)
Z	2
V [Å ³]	3534.40 (5)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.738
gemessene Reflexe	281275
beobachtete Reflexe	12794
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	367
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.202
R, R _w	0.1399, 0.2390
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 2.565 / - 4.974

3.4.7 μ -N,N-Bis[bis(triphenylphosphan)gold(I)]dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **13**

Bei -20°C wird aus 387 mg $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ (0.5 mmol) und 97 mg (0.5 mmol) AgBF_4 in 40 ml CH_2Cl_2 eine Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{BF}_4$ hergestellt und direkt in eine Suspension von 41 mg $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ (0.25 mmol) und einer Spatelspitze NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 , überkanuliert. Es wird bei RT für zwei weitere Stunden gerührt und anschließend filtriert. Im Vakuum wird das Filtrat auf 5 ml eingengt und mit Petrolether versetzt. Es fallen 657 mg (Ausbeute: 84%) eines farblosen Pulvers an. Die Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 112°C ist gegenüber Luft und Licht stabil.

$\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{NOP}_4\text{S}$ ber.: C 54.79 H 4.10 N 0.86

(1662.08 g/mol) gef.: C 54.21 H 4.14 N 0.81

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 3.56 [s, SCH_3]
 $\delta =$ 7.37-7.73 [m, Ph-**H**]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 30.8 [s, PPh_3]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ -1.27 [s, BF_4]

MS (FAB) [m/z]: 721 [$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$]
 459 [AuPPh_3^+]

3.4.8 μ -N,N-1,2-Bis{[(diphenylphosphino)ethan]digold(I)} dimethylsulfoximinium-tetrafluoroborat **14**

Aus 36 mg $[(\text{dppe})\text{Au}_2]\text{Cl}_2$ (0.041 mmol) und 16 mg (0.081 mmol) AgBF_4 in 40 ml CH_2Cl_2 wird bei -20°C eine Lösung von $[\text{Au}_2(\text{dppe})](\text{BF}_4)_2$ hergestellt. Diese wird direkt in eine Suspension von 67 mg $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NSiMe}_3$ (0.041 mmol) und etwas NaBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Es wird bei RT für weitere 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt und mit Petrolether überschichtet. Es fallen 30 mg (Ausbeute: 81%) eines farblosen Pulvers an. Der Zersetzungspunkt der Substanz, die weder luft-, licht- noch feuchtigkeitsempfindlich ist, liegt bei 109°C .

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{S}$ ber.: C 34.62 H 3.11 N 1.4
 (972.30 g/mol) gef.: C 34.13 H 3.21 N 1.5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 2.76-2.79 [m, CH_2]
 $\delta =$ 3.74 [s, SCH_3]
 $\delta =$ 7.25-7.55 [m, Ph-**H**]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 27.6 [s, PPh_3]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ -1.19 [s, BF_4]

MS (FAB) [m/z]:	885	$[M^+ - BF_4]$
	595	$[Au(dppe)^+]$

3.4.9 μ -N,N,N-Tris{[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]digold(I)}-bis[dimethylsulfoximinium]-tetrakis(tetrafluoroborat) **15**

Die bei -20°C aus 259.1 mg $[Au_2(dppe)]Cl_2$ (0.3 mmol) und 116.8 mg (0.6 mmol) $AgBF_4$ in 40 ml CH_2Cl_2 hergestellte Lösung von $[Au_2(dppe)](BF_4)_2$ wird direkt in eine Suspension von 33.4 mg $Me_2S(O)NSiMe_3$ (0.2 mmol) und etwas $NaBF_4$ in 20 ml CH_2Cl_2 überkanüliert. Bei RT läßt man die Lösung weitere 2 h rühren und filtriert anschließend vom Unlöslichen ab. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mit Petrolether versetzt. Es fallen 230 mg (Ausbeute: 76%) eines farblosen, an Luft und Feuchtigkeit stabilen Pulvers an (Zersetzungspunkt: 101°C). An Licht erfolgt langsamer Zerfall.

$C_{82}H_{84}Au_6B_4F_{16}N_2O_2P_6S_2$	ber.:	C 33.87	H 2.91	N 0.96
(2908.6 g/mol)	gef.:	C 33.13	H 2.49	N 0.91

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	2.27-2.30	[m, CH_2]
	$\delta =$	3.75	[s, SCH_3]
	$\delta =$	7.30-7.74	[m, Ph- H]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	22.0	[s, $P(CH_2)_2Ph_2$]
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	-1.54	[s, BF_4]

3.5 Gold(I)halonium-Salze

3.5.1 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat) **16**

Bei -78°C und unter Schutzgas werden 49 mg AgSbF_6 (0.143 mmol) in 10 ml THF suspendiert und eine Lösung von 100 mg Et_3PAuCl (0.285 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 hinzugegeben. Nachdem noch für 2 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, läßt man auf RT auftauen und filtriert vom entstandenen AgCl ab. Das klare Filtrat wird im Vakuum auf ca. 4 ml eingedampft und mit Pentan versetzt. Es fallen 112 mg eines farblosen Pulvers aus (Ausbeute: 87%). Der nur an Licht instabile Feststoff besitzt einen Zersetzungspunkt von 121°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2$	ber.:	C 16.00	H 3.36
(1802.24 g/mol)	gef.:	C 15.81	H 3.30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	1.18-1.23	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, CH_3]
	$\delta =$	1.95-1.98	[m eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystems, PCH_2]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	9.31	[d, CH_3 , $^2\text{J}=6.3$ Hz]
	$\delta =$	16.82	[d, PCH_2 , $^1\text{J}=28.1$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	47.46	[s, PEt_3]
---	------------	-------	----------------------

MS (FAB) [m/z]:	666	$[(\text{M}^+)/2-\text{SbF}_6]$
	315	$[\text{Et}_3\text{PAu}^+]$

3.5.2 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]dibromonium}-bis(hexafluoroantimonat) **17**

Zu einer Suspension von 74 mg AgSbF_6 (0.215 mmol) in 15 ml THF wird bei -78°C und unter Stickstoff eine Lösung von 170 mg (0.43 mmol) Et_3PAuBr in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Suspension wird für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Man läßt die Lösung auf RT kommen und filtriert vom entstandenen AgBr ab. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum auf ca. 5 ml wird mit Pentan versetzt und 161 mg eines farblosen Pulvers erhalten (Ausbeute:

79%). Der Zersetzungspunkt der an feuchter Luft stabilen Verbindung beträgt 117°C. Unter Lichteinwirkung erfolgt langsame Zersetzung.

$C_{24}H_{60}Au_4Br_2F_{12}P_4Sb_2$	ber.:	C 15.23	H 3.20
(1892.24 g/mol)	gef.:	C 15.08	H 3.49

1H -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	1.19-2.23	[m eines A_3B_2X -Spinsystems, CH_3]
	$\delta =$	1.96-1.99	[m eines A_3B_2X -Spinsystems, PCH_2]

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	9.07	[d, CH_3 , $^2J=6.1$ Hz]
	$\delta =$	16.64	[d, PCH_2 , $^1J=28.0$ Hz]

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	46.34	[s, PEt_3]
--	------------	-------	---------------

MS (FAB) [m/z]:	710	$[(M^+/2)-SbF_6]$
	315	$[Et_3PAu^+]$

3.5.3 {Tetrakis[(triethylphosphan)gold(I)]diiodonium}-bis(hexafluoroantimonat) **18**

Eine Lösung von 200 mg Et_3PAuI (0.452 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei $-78^\circ C$ und unter Inertgas zu einer Suspension von 78 mg $AgSbF_6$ (0.226 mmol) in 15 ml THF getropft. Nachdem noch für 2 h gerührt wurde, läßt man die Suspension auf RT auftauen und filtriert vom entstandenen AgI ab. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 5 ml wird mit Pentan versetzt. Es fallen 180 mg (Ausbeute: 80%) eines farblosen Pulvers aus. Der Zersetzungspunkt beträgt $114^\circ C$. An Licht zersetzt sich der Feststoff innerhalb weniger Tage.

$C_{24}H_{60}Au_4I_2F_{12}P_4Sb_2$	ber.:	C 14.51	H 3.04
(1986.04 g/mol)	gef.:	C 14.60	H 3.21

1H -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	1.20-1.23	[m eines A_3B_2X -Spinsystems, CH_3]
	$\delta =$	1.96-1.98	[m eines A_3B_2X -Spinsystems, PCH_2]

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta =$	9.41	[d, CH_3 , $^2J=5.9$ Hz]
	$\delta =$	17.12	[d, PCH_2 , $^1J=28.1$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 45.56$ [s, PEt_3]

MS (FAB) [m/z]:
 757 [(M^+ /2)- SbF_6]
 315 [Et_3PAu^+]

3.5.4 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}-bis(hexafluoroantimonat) **19**

Bei -78°C wird eine Lösung von 240 mg Ph_3PAuCl (0.485 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 zu einer Suspension von 83.3 mg AgSbF_6 (0.243 mmol) in 20 ml THF getropft. Schon nach kurzer Zeit entsteht ein weißer Niederschlag von AgCl . Nachdem noch für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und anschließend mit Pentan versetzt. Es fallen 242 mg eines farblosen Pulvers aus (Ausbeute: 84%). Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan können Einkristalle erhalten werden, die weder licht-, luft- noch feuchtigkeitsempfindlich sind und sich bei 143°C zersetzen.

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2$ ber.: C 36.36 H 2.54
 (2378.6 g/mol) gef.: C 36.80 H 2.58

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 7.35\text{-}7.6$ [m, Ph-**H**]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 129.28$ [d, $\text{C}_{3/5}$, $^3\text{J}=12.4$ Hz]
 $\delta = 129.56$ [d, C_1 , $^1\text{J}=64.2$ Hz]
 $\delta = 131.94$ [d, C_4 , $^4\text{J}=3$ Hz]
 $\delta = 134.54$ [d, $\text{C}_{2/6}$, $^2\text{J}=14.5$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 31.6$ [s, PPh_3]

MS (FAB) [m/z]:
 954 [(M^+ /2)- SbF_6]
 721 [$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$]
 459 [AuPPh_3^+]

Kristallstrukturdaten von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{C}_2\}(\text{SbF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$:

Formel	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{C}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekülmasse	2462.6
Temperatur [K]	163 (2)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$
a, b, c [Å]	25.7515 (2), 25.7515 (2), 13.9439 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å ³]	9246.75 (17)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.709
Z	8
gemessene Reflexe	76303
beobachtete Reflexe	10584
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	435
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.033
R, R _w	0.0410, 0.0934
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 1.007 / - 2.749

3.5.5 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]dibromonium}-bis(hexafluoroantimonat) **20**

Bei -78°C werden 200 mg Ph_3PAuBr (0.371 mmol) gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 zu einer Suspension von 63.7 mg AgSbF_6 (0.186 mmol) in 20 ml THF getropft. Schon nach kurzer Zeit entsteht ein käsig-weißer Niederschlag. Nachdem noch für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und anschließend mit Pentan versetzt. Es fällt ein farbloses Pulver aus (186 mg, 81% Ausbeute). Dieser Feststoff ist luft-, licht- und feuchtigkeitsstabil und zersetzt sich bei 131°C.

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2$	ber.:	C 35.04	H 2.91
(2468.4 g/mol)	gef.:	C 36.56	H 3.14

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	7.38-7.66	[m, Ph- H]
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	128.14	[d, C ₁ , $^1\text{J}=63.8$ Hz]
	$\delta =$	129.36	[d, C _{3/5} , $^3\text{J}=12.4$ Hz]
	$\delta =$	132.01	[d, C ₄ , $^4\text{J}=3.5$ Hz]
	$\delta =$	134.43	[d, C _{2/6} , $^2\text{J}=14.1$ Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	32.86	[s, PPh ₃]
MS (FAB) [m/z]:		998	[(M ⁺ /2)-SbF ₆]
		721	[Au(PPh ₃) ₂ ⁺]
		459	[AuPPh ₃ ⁺]

Kristallstrukturdaten von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Br}_2\}(\text{SbF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$:

Formel	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekülmasse	2625.3
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$
a, b, c [Å]	25.7428 (2), 25.7428 (2), 14.0698 (2)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å ³]	9323.94 (17)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.870
Z	8
gemessene Reflexe	135096
beobachtete Reflexe	5307
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	462
Absorptionskorrektur	keine
GoF	1.075
R, R _w	0.0357, 0.0914
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 1.511 / - 1.295

3.5.6 {Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]diiodonium}-bis(hexafluoroantimonat) **21**

Bei -78°C werden 300 mg Ph_3PAuI (0.512 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu einer Suspension von 88 mg AgSbF_6 (0.256 mmol) in 20 ml THF getropft. Nach kurzer Zeit entsteht ein käsiger Niederschlag. Nachdem noch für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Nach Versetzen mit Pentan fällt ein farbloses Pulver aus (253 mg, 77% Ausbeute). Dieser Feststoff zersetzt sich bei 118°C und ist an Licht, Luft und Feuchtigkeit stabil.

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{F}_{12}\text{I}_2\text{P}_4\text{Sb}_2$	ber.:	C 33.75	H 2.36
(2562.3 g/mol)	gef.:	C 34.04	H 2.80

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 7.27\text{-}7.76$ [m, Ph-**H**]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 128.89$ [d, C_1 , $^1\text{J}=64.0$ Hz]
 $\delta = 129.36$ [d, $\text{C}_{3/5}$, $^3\text{J}=11.8$ Hz]
 $\delta = 132.01$ [d, C_4 , $^4\text{J}=3.5$ Hz]
 $\delta = 134.43$ [d, $\text{C}_{2/6}$, $^2\text{J}=14.2$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 33.52$ [s, **PPh₃**]

MS (FAB) [m/z]:
 1045 [(M^+ /2)- SbF_6]
 721 [$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$]
 459 [AuPPh_3^+]

Kristallstrukturdaten von $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{I}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ (ohne Berücksichtigung der Lösungsmittelmolekülen THF und CH_2Cl_2):

Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{IF}_6\text{P}_2\text{Sb}$
Molekülmasse	2562.3
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
a, b, c [Å]	36.2971 (4), 13.9107 (3), 25.6609 (5)

α, β, γ [°]	90.00, 134.417 (7), 90.00
V [Å ³]	9254.5 (3)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.839
Z	8
gemessene Reflexe	70329
beobachtete Reflexe	20417
$F_0 \geq$	$4\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter	462
Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.047
R, R_w	0.0657, 0.1264
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 2.744 / -2.920
Anteil eines Moleüls am racemischen Zwilling	0.332 (6)

3.5.7 {Tetrakis[(((2,6-dimethoxyphenyl)diphenylphosphan)gold(I)]dichloronium}- bis(hexafluoroantimonat) **22**

Bei -78°C wird unter Inertgas zu einer Suspension von 44.4 mg AgSbF_6 (0.129 mmol) in 15 ml THF eine Lösung von 310 mg $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe}_3)_2)\text{Ph}_2\text{PAuCl}$ (0.258 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 getropft. Man rührt noch für weitere 2 h, wobei sich ein weißer Niederschlag von AgCl bildet. Nachdem vom Feststoff abgetrennt wurde, wird das Filtrat im Vakuum auf 5 ml eingengt und mit Pentan versetzt. Es fallen 144 mg (Ausbeute 85%) eines farblosen Pulvers aus, das einen Zersetzungspunkt von 139°C aufweist. An feuchter Luft ist der Feststoff für mehrere Tage haltbar. An Licht erfolgt innerhalb von drei Tagen Zersetzung.

$\text{C}_{80}\text{H}_{76}\text{O}_8\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Sb}_2$	ber.:	C 36.67	H 2.92
(2618.98 g/mol)	gef.:	C 37.11	H 3.08

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta =$	3.45	[s, OCH_3]
	$\delta =$	6.57-7.6	[m, Ph- H]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$	128.10	[d, C ₁ , $^1\text{J}=63.6$ Hz]
	$\delta =$ 128.70	[d, C _{3/5} , $^3\text{J}=13$ Hz]
	$\delta =$ 130.64	[d, C ₄ , $^4\text{J}=3.8$ Hz]
	$\delta =$ 133.10	[d, C _{2/6} , $^2\text{J}=14.6$ Hz]
	$\delta =$ 55.52	[s, OCH ₃]
	$\delta =$ 103.00	[d, C _{1'} , $^1\text{J}=64$ Hz]
	$\delta =$ 105.40	[d, C _{3'/5'} , $^3\text{J}=4.3$ Hz]
	$\delta =$ 134.80	[s, C _{4'}]
	$\delta =$ 162.70	[d, C _{2'/6'} , $^2\text{J}=13.2$ Hz]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 10.74 [s, PPh₃]

MS (FAB) [m/z]:	1074	[(M ⁺ /2)-SbF ₆]
	841	[Au(PPh ₂ (C ₆ H ₃ (OMe) ₂)) ₂ ⁺]
	519	[AuPPh ₂ (C ₆ H ₃ (OMe) ₂) ⁺]
	321	[PPh ₂ (C ₆ H ₃ (OMe) ₂) ⁺]

Kristallstrukturdaten von $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{Ph}_2\text{PAu}]_4\text{C}_2\}(\text{SbF}_6)_2$:

Formel	C ₈₀ H ₇₆ O ₈ Au ₄ C ₂ F ₁₂ P ₄ Sb ₂
Molekülmasse	2618.98
Temperatur [K]	143 (2)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/m
a, b, c [Å]	20.0244 (9), 20.0244 (9), 24.3680 (10)
α, β, γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å ³]	9771.0 (7)
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.861
Z	4
gemessene Reflexe	170842
beobachtete Reflexe	5362
F ₀ ≥	4 σ (F ₀)
Verfeinerte Parameter	269

Absorptionskorrektur	DELABS von Platon
GoF	1.122
R, R _w	0.0522, 0.1230
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	+ 3.341 / - 1.495

F Dank

Mein Dank gilt:

Frau Dr. A. Schier, Herrn Dr. N. W. Mitzel und Herrn S. Nogai für ihre Geduld bei der Präparation der Kristalle, der Aufnahme der kristallographischen Datensätze sowie die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen;

Herrn M. Barth, Frau C. Hahn, Frau S. Kolb und Herrn T. Tafelmeier für die Durchführung der Elementaranalysen;

Frau R. Dumitrescu sowie Frau I. Werner für die Aufnahmen der Massenspektren;

der Sekretärin des Lehrstuhls, Frau H. Froh, die jedes Problem mit Souveränität und steter Freundlichkeit gelöst hat;

Herrn C. Hollatz für die Einführung in den Arbeitskreis und damit auch in die Chemie des Goldes;

Herrn R. J. F. Berger für sein großes Engagement in den Praktika für Biologen und Lebensmittelchemiker.

meinen lieben und stets hilfsbereiten Laborkollegen P. Roembke und S. Reiter, ohne die es wahrscheinlich nur die Arbeit gegeben hätte;

allen Praktikanten, die mich in meiner Labortätigkeit tatkräftig unterstützt haben,

und nicht zu vergessen allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Arbeitskreises sowie dieses Lehrstuhls, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

G Zusammenfassung

Röntgenkristallographische Untersuchungen haben gezeigt, daß inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Goldatomen einen großen Einfluß auf die Struktur von (Phosphan)gold(I)-Komplexen haben. Das Phänomen tritt bei fast allen Grundtypen $[(R_3P)_nAu]X$ ($n = 1$ und 2) auf und ist bei mehrkernigen Verbindungen $\{[(R_3P)Au]_nE\}^{m+}$ besonders ausgeprägt.

Vor diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst einige einfache (Phosphan)gold(I)-Komplexe untersucht (**1**, **3-5**), ergänzt durch ein Beispiel mit einem zweizähligen Liganden (**2**).

Verbindung **1**, $[(Me_3P)_2Au]BF_4$, kristallisiert im Gegensatz zu früheren Angaben nicht in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, sondern in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$, wobei die isoliert von den Anionen vorliegenden $[(Me_3P)_2Au]^+$ -Kationen nicht monomer, sondern dimer auftreten. Obwohl das Goldatom sterisch wenig anspruchsvolle Liganden trägt, kann die Dimerisierung doch nur bei gekreuzter Anordnung der beiden Kationen erfolgen (Abbildung 66).

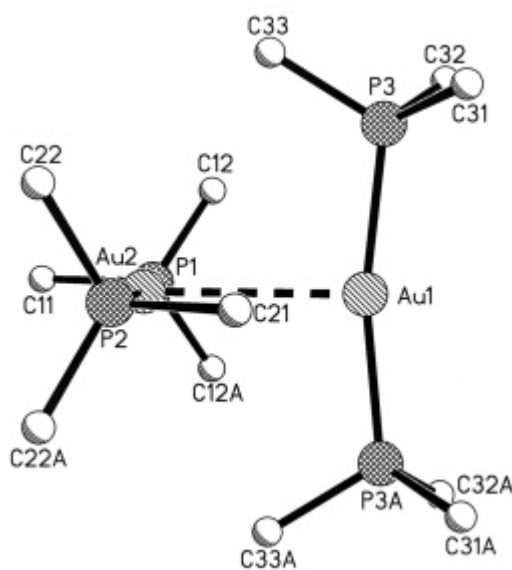


Abbildung 66: Dimerisierung der $[(Me_3P)_2Au]^+$ -Kationen im Tetrafluoroborat-Salz, **2**

Entsprechend dem erhöhten sterischen Anspruch der Liganden bleiben die $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ -Kationen von **4** monomer. Die SbF_6^- -Anionen bilden nur schwache Au-F-Wechselwirkungen aus mit Abständen von 3.530 Å (Abbildung 67).

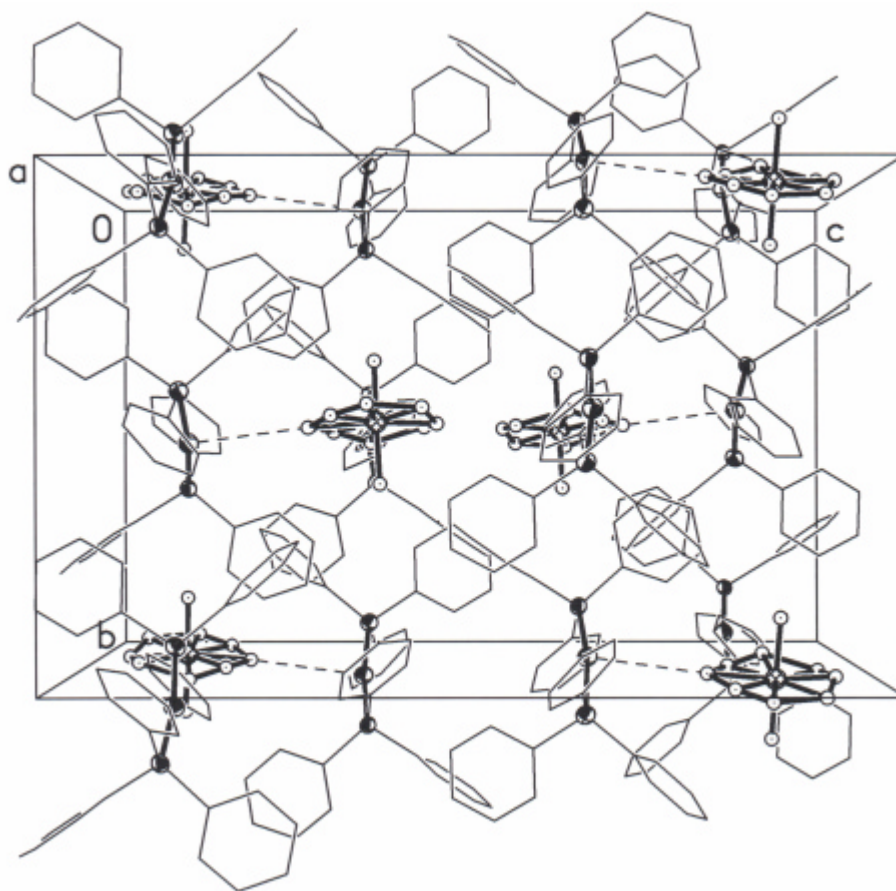


Abbildung 67: Elementarzelle von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{SbF}_6$, **4**

Von **2** wurden zwei isomorph kristallisierende Solvate $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{THF}$ erhalten. In Abbildung 68 ist die Kristallstruktur von $[(\text{dppe})_2\text{Au}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ dargestellt, in der das Dikation einen zehngliedrigen Ring mit kurzen transannularen Metall-Metall-Kontakten ausbildet (Au1-Au2 2.88 Å).

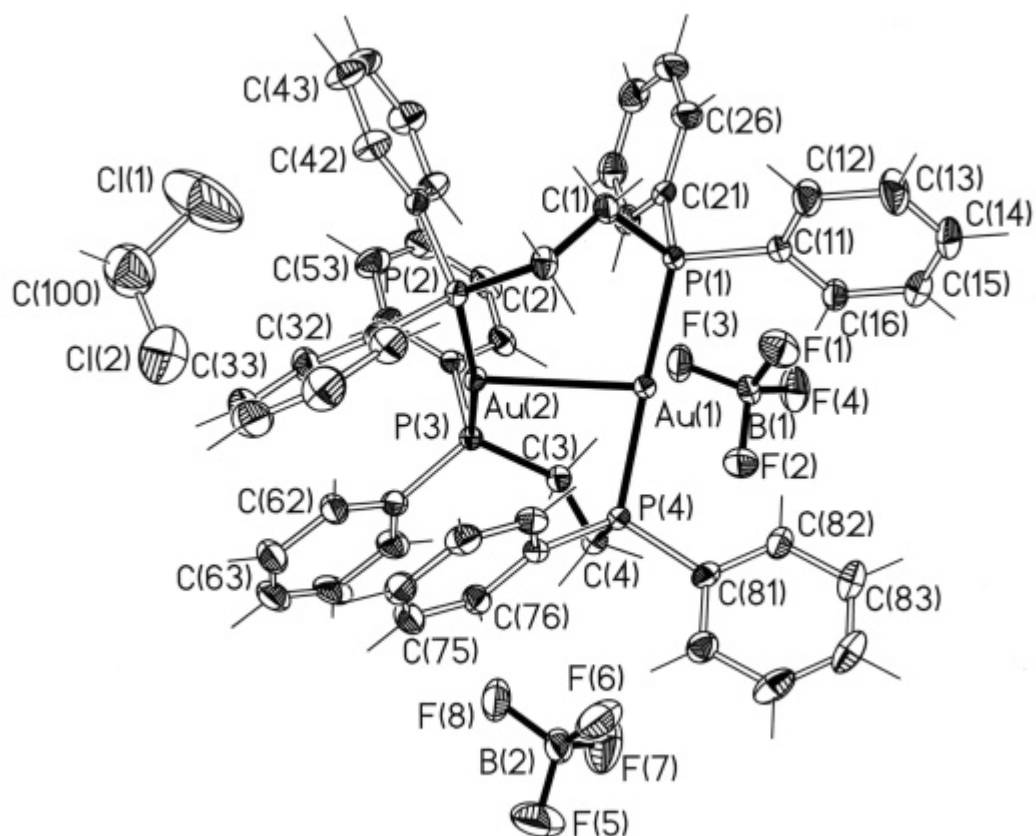


Abbildung 68: Kristallstruktur von $[(dppe)_2Au_2](BF_4)_2 \cdot CH_2Cl_2$, **2**

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die stufenweise Aurierung des Sulfoximins $Me_2S(O)NH$ beschrieben. Dazu wurde $Me_2S(O)NH$ mit Me_3SiCl in N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid $Me_2S(O)NSiMe_3$ umgewandelt und mit dem entsprechenden Aurierungsreagenz $[LAu]BF_4$ (L = Phosphanligand) umgesetzt. Das Verhältnis von N-Trimethylsilyldimethylsulfoximid zu Aurierungsreagenz wurde dabei von 1:1 bis 1:4 variiert. Es resultierte in allen Fällen nur der zweifach aurierte $\{[LAu]_2NS(O)Me_2\}(BF_4)$ bzw. der dreifach aurierte Komplex $\{[LAu]_3NS(O)Me_2\}(BF_4)_2$, da anstelle der einkernigen Spezies stets die zweikernige und anstatt der vierkernigen nur die dreikernige Spezies gebildet wurden. Im Einzelfall konnten die Strukturen von $\{[Ph_3PAu]_2NS(O)Me_2\}BF_4$, (**11**), $\{[Ph_3PAu]_3NS(O)Me_2\}(BF_4)_2$, (**12**), und $\{[Me_3PAu]_2NS(O)Me_2\}BF_4$, (**7**), röntgenkristallographisch aufgeklärt werden. $\{[Ph_3PAu]_2NS(O)Me_2\}BF_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Lösungsmittelmolekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit (Abbildung 69).

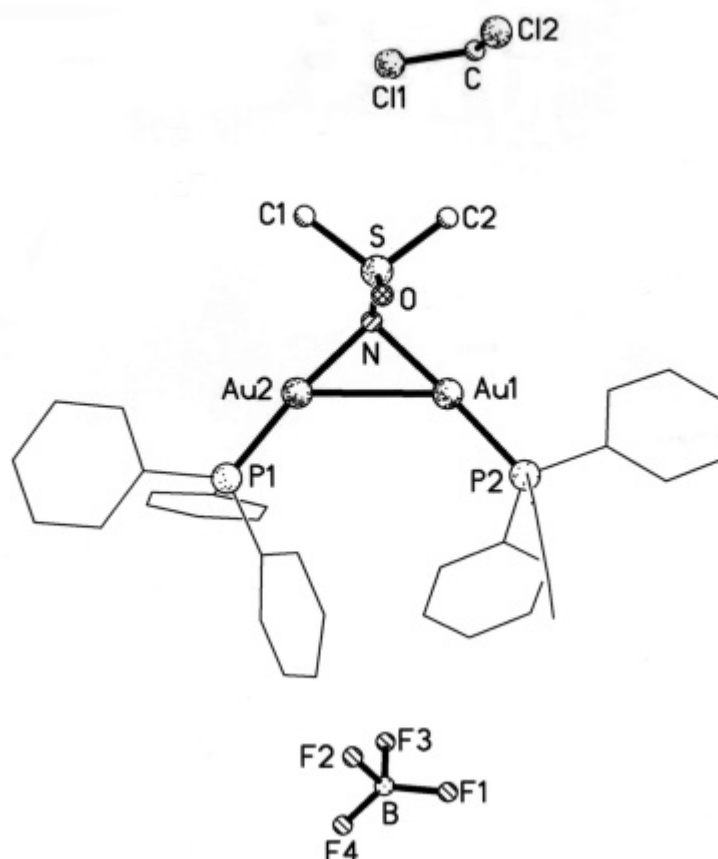


Abbildung 69: Kristallstruktur von $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, **11**· CH_2Cl_2

Wie das zuvor beschriebene $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{NPPh}_3\}\text{BF}_4$ besitzt das Kation annähernd C_3 -Symmetrie mit einem extrem kleinen Au-N-Au-Winkel von nur 92.3° , wodurch ein bindender Au-Au-Abstand von nur 2.99 \AA verwirklicht werden kann.

Das dreifach aurierte Dikation in $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_3\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{BF}_4)_2$ besitzt wie auch das Dikation des aurierten Phosphinimins $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAu}]_3\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}(\text{BF}_4)_2$ annähernd C_3 -Symmetrie (Abbildung 70). Da die Au-N-Au-Winkel im Mittel nur 95° betragen, können kurze Au-Au-Abstände von 3.1067 \AA ausgebildet werden.

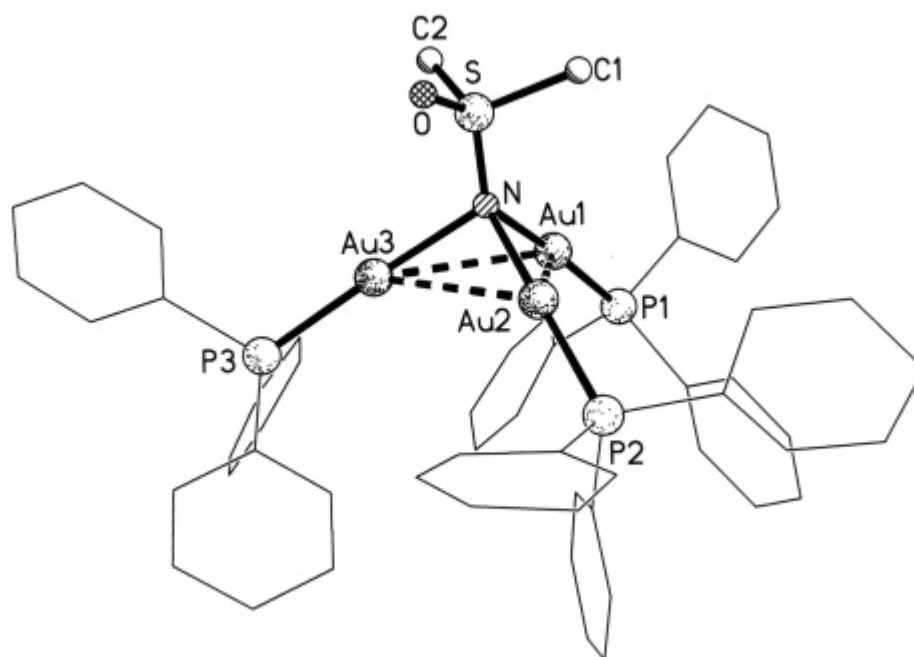


Abbildung 70: Struktur des Dikations $\{[\text{Ph}_3\text{PAu}]_3\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}^{2+}$ im BF_4^- -Salz, **12**

Aufgrund der kleineren Liganden liegen die Kationen im $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}\text{BF}_4$ nicht monomer vor, sondern dimer (Abbildung 71).

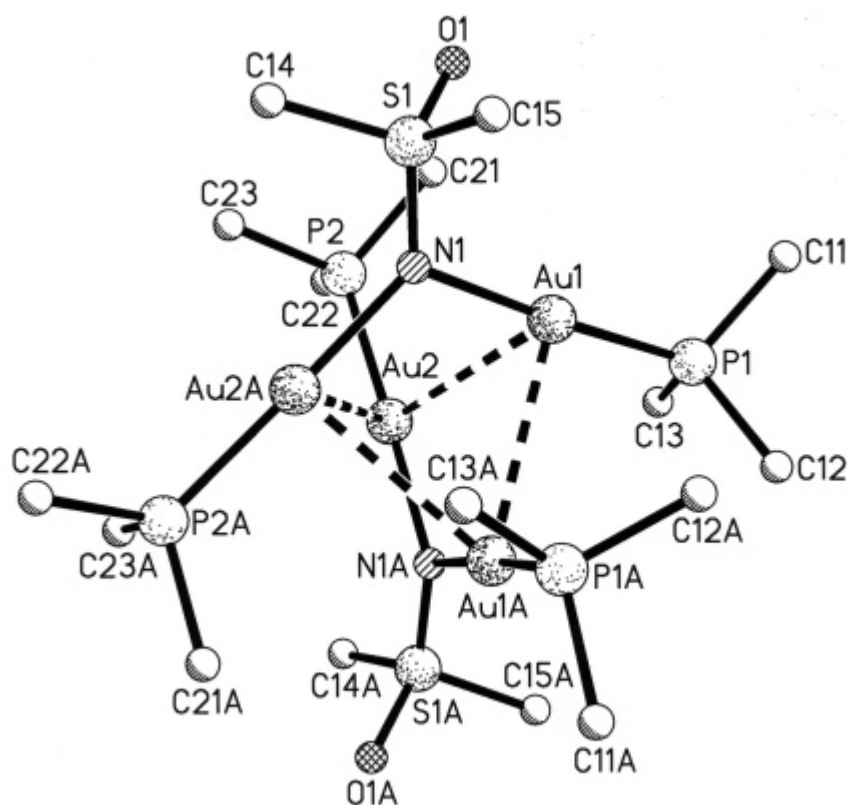
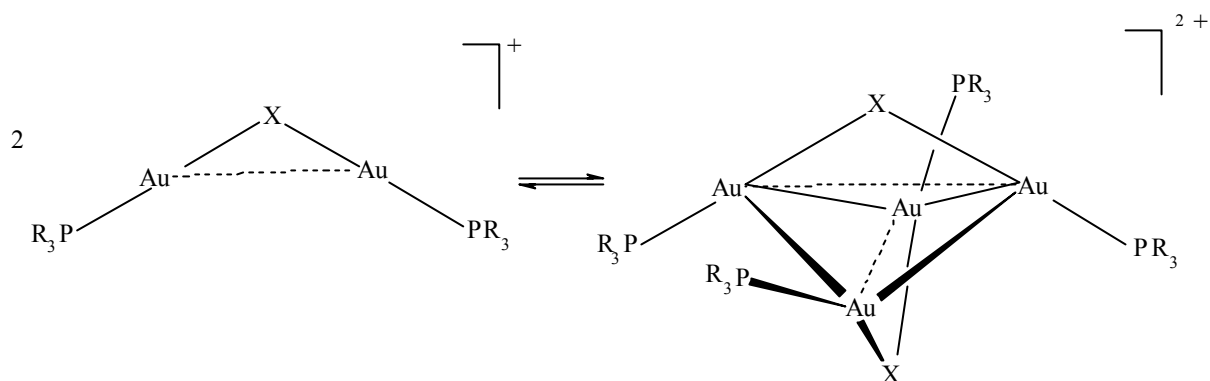


Abbildung 71: Struktur des Dikations $\{[\text{Me}_3\text{PAu}]_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_2\}_2^{2+}$ in seinem BF_4^- -Salz, **7**

7 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit annähernd S_4 -Symmetrie für das tetramere Dikation. Die sechs Au-Au-Kontakte liegen alle in der gleichen Größenordnung mit im Mittel 3.2 \AA . Im Vergleich mit **11** ist der Au-N-Au-Winkel in **7** mit einem Wert von 111.9° (Au2A-N1-Au1) stark aufgeweitet, was die Ausbildung der intermolekularen Au-Au-Kontakte stark begünstigt.

Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Strukturchemie von Gold(I)halonium-Salzen. Bisher waren nur wenige Verbindungen des Typs $\{[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{X}\}^+\text{A}^-$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{A} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$) bekannt. Im Kristall liegen dabei jeweils monomere Kationen getrennt von den Anionen vor. Die neuen Ergebnisse haben überraschend gezeigt, daß bei Ersatz der kleinen Anionen ClO_4^- und BF_4^- durch das große SbF_6^- -Anion die Kationen dimerisieren. Monomere und dimere Spezies stehen in Lösung in einem Gleichgewicht, das beim Auskristallisieren mit großen Anionen offenbar ganz auf die Seite des Dimers verschoben wird.



Im Einzelnen konnten die Komplexe $\{[LAu]_4X_2\}(SbF_6)_2$ ($L = PEt_3, PPh_3; X = Cl, Br, I$) sowie $\{[(C_6H_3(OMe_3)_2)Ph_2PAu]_4Cl_2\}(SbF_6)_2$ synthetisiert werden. Verbindungen mit Liganden mit sehr geringem ($L = PMe_3$) oder sehr großem Raumanpruch ($L = (PPh_3)_2$) konnten nicht dargestellt werden. Offenbar bedarf das System einer guten Abschirmung, darf aber nicht sterisch überladen sein.

$\{[(C_6H_3(OMe_3)_2)Ph_2PAu]_4Cl_2\}(SbF_6)_2$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/m$ und $\{[LAu]_4X_2\}(SbF_6)_2$ ($L = PPh_3; X = Cl, Br$) in der Raumgruppe $I\bar{4}$, $\{[(PPh_3)Au]_4Cl_2\}(SbF_6)_2$ hingegen in der monoklinen Raumgruppe $C2$.

Die $\{[LAu]_4X_2\}^{2+}$ -Dikationen dieser Gold(I)-Komplexe unterscheiden sich in ihrer Geometrie kaum, sodaß in Abbildung 72 exemplarisch das Dikation $\{[(Ph_3P)Au]_4Cl_2\}^{2+}$ gezeigt ist.

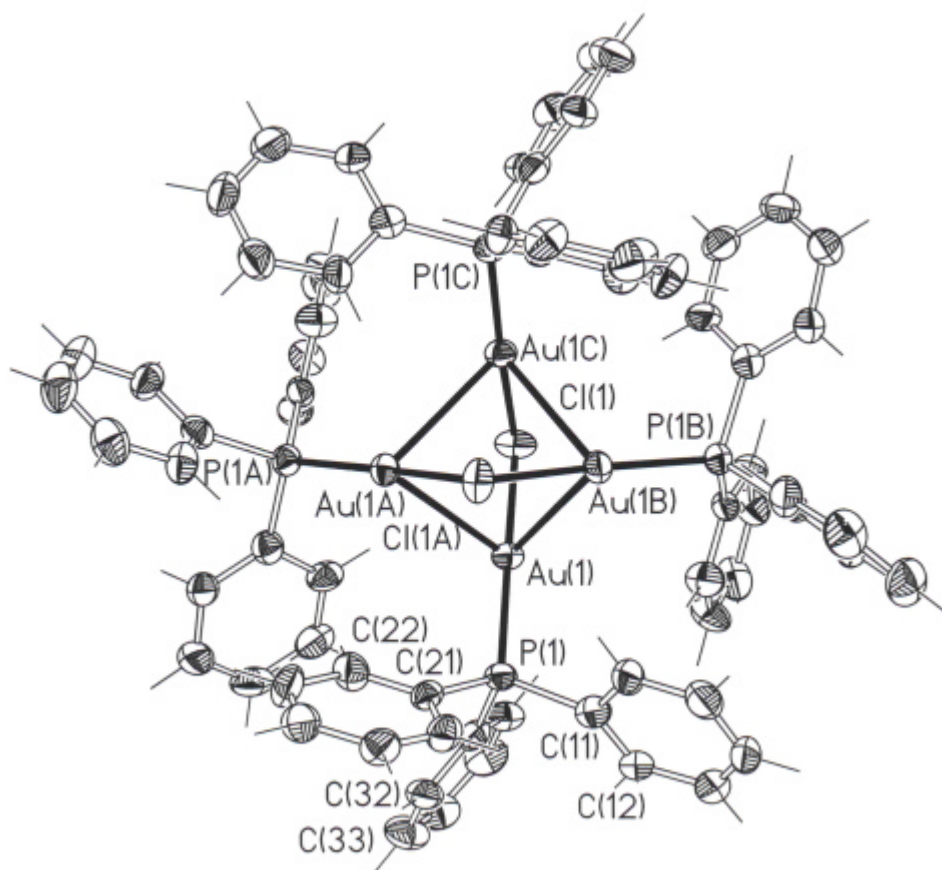


Abbildung 72: Kristallstruktur des $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ -Dikations im SbF_6^- -Salz, **19**

Das $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{Cl}_2\}^{2+}$ -Dikation besitzt kristallographische S_4 -Symmetrie.

Die Chloratome überbrücken jeweils die gegenüberstehenden Goldatome, wobei die Au-Cl-Au-Winkel ca. 102° betragen und somit gegenüber denen der monomeren Kationen um rund 20° aufgeweitet sind. Durch die Dimerisierung bilden sich intermolekulare Au-Au-Wechselwirkungen aus mit vier gleichen Au-Au-Abständen von 3.073 \AA .

Vergleicht man die Verbindungen der drei Halogene Chlor, Brom und Iod miteinander, so fällt auf, daß die Gold-Halogen-Gold-Winkel in dieser Reihenfolge zugunsten der intermolekularen Au-Au-Kontakte kleiner werden.

Das Beispiel $\{[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe}_3)_2)\text{Ph}_2\text{PAu}]_4\text{Cl}_2\}(\text{SbF}_6)_2$ zeigt nicht unerwartet, daß der Au-Cl-Au-Winkel auch mit steigendem sterischem Anspruch des Liganden zunimmt.

Zusammengenommen zeigen die Resultate dieser Arbeit die Bedeutung sowohl der Natur der Liganden L als auch der Gegenionen X auf die Struktur ein- und mehrkerniger Gold(I)-Komplexe des Typs LAuX . Damit werden die supramolekularen Bauprinzipien und ihre Beziehungen zu aurophilen Wechselwirkungen transparenter.

H Literaturverzeichnis

- 1 a) A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Auflage, deGruyter.
b) R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold* **1978**, Elsevier (Amsterdam).
- 2 H. Schmidbaur, *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology* **1999**, John Wiley & Sons (Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto).
- 3 F. Stoeckle, *Gold aus der Retorte. Die geheime Kunst der Alchimisten* **1981**, Arena (Würzburg).
- 4 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie* **1982**, Verlag Chemie (Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel).
- 5 J. Turkevich, *Gold Bull.* **1982**, 18, 86.
- 6 K. Landé, *Münch. Med. Wochenschr.* **1927**, 74, 1132.
- 7 a) Geschäftsbericht 1994/1995, Degussa AG, Frankfurt a. Main;
b) Edelmetallmärkte 1995, Degussa AG, Frankfurt a. Main.
- 8 J. Weinstock, B. M. Sutton, G. Y. Kuo, D. T. Walz, M. J. DiMartino, *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 139.
- 9 a) P. Sadler, *Gold Bull.* **1976**, 9, 10;
b) A. Lorber, T. M. Simon, *Gold Bull.* **1979**, 12, 97;
c) G. J. Higby, *Gold Bull.* **1982**, 15, 130;
d) B. M. Sutton, *Gold Bull.* **1986**, 19, 15;
e) R. V. Parish, S. M. Cottrill, *Gold Bull.* **1987**, 20, 3.
- 10 Abstracts, Second International Conference on Gold and Silver in Medicine, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, 42, 289.
- 11 P. J. Sadler, A. V. Xavier (Hrsg.), *Frontiers in Bioinorganic Chemistry* **1986**, VCH-Verlag (Weinheim), 376.
- 12 K. C. Dash, H. Schmidbaur, H. Sigel (Hrsg.), *Metal Ions in Biological Systems* **1982**, Marcel Dekker (New York, Basel), 197.
- 13 a) M. Antler, *Gold Bull.* **1983**, 16, 2;
b) H. Becker, R. Schnabel, *Gold Bull.* **1982**, 15, 78;
c) E. W. Williams, *Gold Bull.* **1980**, 13, 90;
d) S. Tomiyama, Y. Fukui, *Gold Bull.* **1982**, 15, 43;

- e) J. W. Mayer, *Gold Bull.* **1984**, *17*, 18;
- f) G. Hupston, D. M. Jacobson, *Gold Bull.* **1992**, *25*, 132.
- 14 P.A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5085.
- 15 D. Safer, J. Hainfield, J. S. Wall, J. E. Reardon, *Science* **1982**, *218*, 290.
- 16 J. E. Reardon, P. A. Frey, *Biochemistry* **1984**, *23*, 3849.
- 17 W. Jahn, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1313.
- 18 J. T. Fourie, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 2.
- 19 a) W. F. Berg, *Gold Bull.* **1979**, *12*, 97;
- b) T. Cook, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 87.
- 20 E. M. Logothetis, R. E. Soltis, *Gold Bull.* **1994**, *27*, 42.
- 21 C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 522.
- 22 J. W. A. Sachtler, M. A. VanHove, J. P. Bibérian, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Letters* **1980**, *45*, 1601.
- 23 a) M. Haruta, S. Tsubata, T. Kobayashi, H. Kugeyama, M. J. Genet, B. Delman, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175;
- b) S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice, *Gold Bull.* **1993**, *26*, 112.
- 24 a) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475;
- b) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729;
- c) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013;
- d) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975.
- 25 J. Puddephatt, I. Treurnicht, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 129.
- 26 N. H. Dryden, J. G. Shapter, L. L. Coatsworth, P. R. Norton, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 979.
- 27 K. Holloway, S. P. Zuhoski, S. Reynolds, Ch. Matuszewski, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1991**, 204.
- 28 S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, A. M. Levelut, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 19.
- 29 T. Kaharu, R. Ishi, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 687.
- 30 M. Benouazzane, S. Coc, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 441.
- 31 A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- 32 J. Kordis, K. A. Gingrich, R. J. Seyse, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 5114.
- 33 K. A. Gingrich, *J. Cryst. Growth* **1971**, *9*, 31.
- 34 T. G. Spiro, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 1.

- 35 H. Schmidbaur, *Organogold Compounds* **1980**, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer (Berlin).
- 36 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed. **1987**, Clarendon Press (Oxford).
- 37 a) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 102;
b) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 159.
- 38 P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, 16, 114.
- 39 P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, 19, 46.
- 40 H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11.
- 41 H. Schmidbaur, *Interdisc. Sci. Rev.* **1992**, 17, 213.
- 42 H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 691.
- 43 H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391.
- 44 F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544.
- 45 K. Dziwok, J. Lachmann, D. L. Wilkinson, G. Müller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 423.
- 46 R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Quelette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2506.
- 47 H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417.
- 48 D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2679.
- 49 J. Zank, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 323.
- 50 D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375.
- 51 J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 91, 9.
- 52 P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 133.
- 53 P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604.
- 54 P. Pyykkö, K. Angermaier, B. Assmann, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1889.
- 55 P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- 56 P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- 57 R. E. Powell, *J. Chem. Ed.* **1968**, 45, 558.
- 58 O. D. Häberlein, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8241.
- 59 J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3261.

- 60 N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3986.
- 61 N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1.
- 62 P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1067.
- 63 a) P. Pyykkö, J.-P. Descleaux, *Acc. Cem. Res.* **1979**, *12*, 276;
b) K. S.Pitzer, *ibid* **1979**, *12*, 271.
- 64 S. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 463.
- 65 a) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140;
b) E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141;
c) A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 859.
- 66 a) E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2033;
b) R. Bachmann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1399;
c) E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 69.
- 67 a) Y. Yang, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1946;
b) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2068;
c) H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1575;
d) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 1793;
e) S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Nature* **1995**, *377*, 503.
- 68 a) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B26*, 2777;
b) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2387;
c) F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4839;
d) F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 769;
e) F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Organometallics* **1996**, *15*, 3412;
f) F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 95;
g) H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, *Chemiker-Ztg.* **1975**, *99*, 91;
h) C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 944;
i) S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 679;

- k) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 879.
- 69 R. Usón, A. Laguna, M. V. Castrillo, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.* **1979**, 9, 317;
- 70 P. J. Jones, G. M. Sheldrick, R. Usón, A. Laguna, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 1486.
- 71 R. Hoffmann, *Science* **1981**, 211, 995;
- 72 R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- 73 a) A. Müller, E. Krickemeyer, A. Sprafke, N. H. Schladerbeck, H. Bögge, *Chimia* **1988**, 42, 68;
- b) F. Canales, C. Gimeno, A. Laguna, M. Dolores Villacampa, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 244, 95;
- c) L.-B. Chen, K.-F. Mok, S.-Ch. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4035.
- 74 M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 141.
- 75 a) C. B. Colburn, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 218;
- b) R. V. Parish, O. Parry, C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2098;
- c) D. K. Johnson, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2691;
- d) A. Del Zotto, G. Nardin, P. Rigo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3343;
- e) M. J. Mays, P. A. Verganon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1112.
- 76 P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1031.
- 77 C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- 78 K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 371.
- 79 E. C. Alyea, G. Ferguson, J. F. Gallagher, J. Malito, *Acta Crystallogr.* **1993**, C47, 1473.
- 80 N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 962.
- 81 P. D. Cookson, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 1602.
- 82 H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 285.
- 83 S. Ahrland, K. Dreisch, B. Noren, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **1987**, A41, 173.
- 84 H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 747.
- 85 P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 823.
- 86 M. Nakamoto, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 605.
- 87 P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1975.

- 88 H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, *44b*, 1503.
- 89 S. Ahrland, B. Aurivillius, K. Dreisch, B. Noren, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *A46*, 262.
- 90 a) J. A. Muir, M. M. Muir, E. Lorca, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 931;
b) J. A. Muir, M. M. Muir, S. Arias, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1318.
- 91 N. C. Baenziger, K. D. Dittmore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 805.
- 92 G. A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1089.
- 93 A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2919.
- 94 a) R. J. Staples, C. King, M. N. I. Khan, R. E. P. Winpenny, J. P. Fackler (jr.), *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 1486;
b) J.-C. Wang, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 611;
c) T. V. Baukova, D. N. Kravtsov, L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, M. A. Poray-Koshits, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 465.
- 95 E. Zeller, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1243.
- 96 K. Angermaier, *Dissertation* **1995**, TU München.
- 97 H. Schmidbaur, R. Franke, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2985.
- 98 J. A. Muir, M. M. Muir, L. B. Pulgar, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 1174.
- 99 W. Cochran, F. A. Hart, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2816.
- 100 R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 655.
- 101 J. Vicente, A. Arcas, M. Mora, X. Solans, M. Font-Altava, *ibid.* **1986**, *309*, 369.
- 102 J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 655.
- 103 P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1487.
- 104 P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 941.
- 105 R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. U. de la Orden, M. L. Arrese, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 369.
- 106 H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748.
- 107 H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439.
- 108 H. Schmidbaur, K. Dziwok, A. Grohmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 893.
- 109 P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 2775.

- 110 D. S. Eggleston, J. V. McArdle, G. E. Zuber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2913.
- 111 P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *98*, 125.
- 112 D. S. Eggleston, D. F. Chodosh, G. R. Girard, D. T. Hill, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, 221.
- 113 H.-R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5231.
- 114 D. Perreaut, M. Drouin, A. Michel, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 695.
- 115 J. Kozelka, H. R. Oswald, E. Dubler, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1007.
- 116 N. C. Payne, R. J. Puddephatt, R. Ravindranath, I. Treurnicht, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3176.
- 117 L. C. Porter, M. N. I. Khan, C. King, J. P. Fackler (jr.), *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 947.
- 118 J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler (jr.), *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1482.
- 119 M. N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler (jr.), L. C. Porter, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2150.
- 120 H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2751.
- 121 J. Shain, J. P. Fackler (jr.), *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 157.
- 122 M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 77.
- 123 H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 566.
- 124 G. Ferguson, E. J. Gabe, T. R. Spalding, A.-M. Kelleher, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 768.
- 125 D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, A. R. Ketring, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2765.
- 126 W. P. Schaefer, R. E. Marsh, T. M. McCleskey, H. B. Grey, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2553.
- 127 a) P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *81*, 151;
b) S. J. Berners-Price, M. A. Mazid, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 969;
c) C. S. W. Harker, E. R. T. Tiekink, M. W. Whitehouse, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 23.
- 128 S. J. Berners-Price, L. A. Colquhoun, P. C. Healy, K. A. Byriel, J. V. Hanna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3357.

- 129 A. L. Balch, M. M. Olmstead, P. E. Reedy (jr.), S. P. Rowley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4289.
- 130 C. Hollatz, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 115.
- 131 J. Vicente, M. T. Chicote, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4960.
- 132 a) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140;
b) A. Schier, A. Grohmann, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 547.
- 133 E. G. Perevalova, E. I. Smyslova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1980**, 1455.
- 134 Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 143.
- 135 E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141.
- 136 a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 433;
b) H. Schmidbaur, E. Zeller, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, H. Beruda, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2370.
- 137 Y. Yang, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1964.
- 138 H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1993**, *619*, 1575.
- 139 A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 343.
- 140 H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, *Chem.-Ztg.* **1975**, *99*, 91.
- 141 ab) F. Canales, C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 95;
b) B.-L. Chen, K.-F. Mok, S.-Ch. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4035;
c) S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 901.
- 142 S. Wang, J. P. Fackler (jr.), *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4404.
- 143 A. Sladek, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 907.
- 144 J. Chen, T. Jiang, G. Wei, A. A. Mohamed, C. Homrighausen, J. A. Krause-Bauer, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9225.
- 145 H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1575.
- 146 E. W. Abel, J. E. Jenkins, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 285.
- 147 P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 2777.

- 148 F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *33*, 769.
- 149 M. Nakamoto, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 605.
- 150 R. M. Devila, A. Elduque, T. Grant, R. Staples, J. P. Fackler (jr.), *Inorg. Chem.* **1993**,
32, 1749.
- 151 M. Namamoto, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1347.
- 152 P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2725.
- 153 P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1975.
- 154 W. Eikens, C. Kienitz, P. G. Jones, C. Thöne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 83.
- 155 E. Schulz-Lang, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*,
1678.
- 156 H. Shan, Y. Yang, A. J. James, P. R. Sharp, *Science* **1997**, *275*, 1460.
- 157 B. W. Flint, Y. Yang, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 602.
- 158 U. M. Tripathi, W. Scherer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 174.
- 159 A. Schier, A. Grohmann, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*
2000, *39*, 547.
- 160 W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 415.
- 161 a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 559;
b) J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*
1997, *52b*, 209;
c) J. M. Lopez-de-Luzuriaga, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 221;
d) P. Lange, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 642;
e) P. Lange, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 263;
f) P. Lange, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *36*, 637;
g) A. Xia, A. J. James, P. R. Sharp, *Organometallics* **1999**, *18*, 451;
h) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 783;
i) A. Kolb, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1580.
- 162 W. Schneider, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 801.
- 163 a) A. Bauer, F. P. Gabbai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond. A*
1996, *354*, 381;
b) A. Bauer, N. W. Mitzel, A. Schier, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*
1997, *130*, 323.
- 164 V. Ramamoorthy, Z. Wu, Y. Yi, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1526.
- 165 J. Yau, M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1103.

- 166 H. R. Bentley, E. E. McDermott, J. K. Whitehead, *Nature* **1950**, *165*, 737.
- 167 H. Schmidbaur, G. Kammel, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 4128.
- 168 R. Küster, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 236.
- 169 a) S.-C. Chung, S. Krüger, H. Schmidbaur, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5387.
- 170 a) P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1980**, 1031;
b) P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1980**, *36B*, 3105;
c) F. Olbrich, R. J. Lagow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1929.
- 171 A. Bayler, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 115.
- 172 B. A. Frenz, The Enraf Nonius CAD4 SDP System, *Computing in Crystallography*, **1978**, Delft University Press, Delft Holland.
- 173 SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., **1990**, Madison (Wisconsin).
- 174 G. M. Sheldrick, SHELXTL-93, *Program for the Refinement of Structures*, **1993**, Universität Göttingen.
- 175 J. Yau, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1103.
- 176 P. G. Jones, G. M. Sheldrick, J. A. Muir, M. M. Muir, L. B. Pulgar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2123.
- 177 E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1233.
- 178 R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471.
- 179 A. D. Westland, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4135.
- 180 F. Cariati, L. Naldini, G. Simonetta, L. Malatesta, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 315.
- 181 M. Preisenberger, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1645.
- 182 E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1985**, *173*, 234.