

Department Chemie der Technischen Universität München

Beiträge zur Polyaurierung C-H-acider Verbindungen

Bratislav Djordjević

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur, em.
2. Univ.-Prof. Dr. F.P. Schmidtchen

Die Dissertation wurde am 18.8.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 27.9.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von 2001 bis 2004
unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur
am Anorganisch-chemischen Institut
der Technischen Universität München

Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur
danke ich sehr für die ausgezeichnete Betreuung in einer
freundlichen Atmosphäre von größtmöglicher
wissenschaftlicher Freiheit

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Aufgabenstellung	4
C	Bisheriger Kenntnisstand	6
1	Grundzüge der Gold(I)-Chemie	6
	Der relativistische Effekt und die Aurophilie	6
2	Einkernige Gold(I)-Komplexe des Kohlenstoffs	9
3	Geminale mehrkernige Organogold(I)-Komplexe	10
D	Eigene Ergebnisse	23
1.1	Präparation der Sulfone	23
1.2	Darstellung und Eigenschaften einkerniger Au(I)-Verbindungen	24
	1.2.1 Allgemeines	24
	1.2.2 Monoaurierung von Benzyl-phenylsulfon	24
	1.2.3 Monoaurierung von Di(phenylsulfonyl)methan	28
1.3	Darstellung und Eigenschaften zweikerniger Au(I)-Verbindungen von Disulfonen	29
	1.3.1 Allgemeines	29
	1.3.2 Darstellung von Komplexen des geminal doppelt aurierten Di(methylsulfonyl)methans, $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}(\text{AuL})_2$	30
	1.3.3 Darstellung von Komplexen des geminal diaurierten Di(phenylsulfonyl)methans, $(\text{PhSO}_2)_2\text{C}(\text{AuL})_2$	39
	1.3.4 Aurierung von $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ und $\text{MeSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$	44
	1.3.5 Aurierung von PhSCH_2CN	50

1.3.6	Aurierung von 1,1-Bis[(triphenylphosphangold(I)]cyanomethylphenylsulfon und –methylsulfon zu dreikernigen Komplexen	53
1.3.7	Aurierung von PhSO ₂ CH ₂ NO ₂	62
1.3.8	1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold]- [2,6]-dithian-2,2,6,6-tetraoxid	66
2	Ag(I)-Verbindungen des ^PTolylsulfonylmethyl-isocyanids und Triphenylphosphansulfids	68
2.1	Dimeres (^P Tolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-trifluoracetat	68
2.2	Bis(^P tolylsulfonylmethyl-isocyano)silber(I)-nitrat	71
2.3	[(Ph ₃ P=S) ₄ Ag ₆ (CF ₃ CO) ₆]	74
F	Experimenteller Teil	80
1	Allgemeine Arbeitstechniken	80
2	Charakterisierung der Verbindungen	80
2.1	Elementaranalysen	80
2.2	Schmelz- und Zersetzungspunkte	80
2.3	Kernresonanzspektren	81
2.4	Massenspektren	81
2.5	Röntgenstrukturanalyse	82
3	Ausgangsverbindungen	82
4	Durchführung der Umsetzungen	83
4.1	Darstellung von Benzyl-phenylsulfon, Di(methylsulfonyl)methan, Di(phenylsulfonyl)methan und [1,3]-dithian-1,1,3,3-tetraoxid	83
4.2	1-[(Triphenylphosphan)gold(I)]benzyl-phenylsulfon 1	83
4.3	[(Triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 2	85
4.4	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 3	86
4.5	Bis[(diphenylmethylphosphan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 4	88
4.6	Bis[(triphenylarsan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 5	89
4.7	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 6	91
4.8	Bis[(diphenylmethylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 7	92
4.9	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfon 8	93
4.10	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-methylsulfon 9	95
4.11	Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfid 10	97

4.12	{N-[(triphenylphosphan)gold(I)]-1,1bis[(triphenylphosphan)-gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfon}-tetrafluoroborat 11	99
4.13	{N-[(triphenylphosphan)gold(I)]-1,1bis[(triphenylphosphan)-gold(I)]cyanomethyl-methylsulfon}-tetrafluoroborat 12	101
4.14	1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]nitromethyl-phenylsulfon 13	103
4.15	1,1-Bis[(dimethylphenylphosphan)gold(I)]nitromethyl-phenylsulfon 14	105
4.16	1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]- [2,6]-dithian-2,2,6,6-tetraoxid 15	106
4.17	Isonitril-Silber(I)- und Triphenylphosphansulfid-Silber(I)- Verbindungen	107
4.17.1	Dimeres des (^p Tolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-trifluoracetat 16	107
4.17.2	Bis(^p tolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-nitrat 17	109
4.17.3	[(Ph ₃ P=S) ₄ Ag ₆ (CF ₃ COO) ₆] 18	111
F	Dank	114
G	Zusammenfassung	115
H	Literaturverzeichnis	122
I	Anhang	131

A Einleitung

Gold ist das Metall, das schon seit den frühesten Anfängen der Zivilisation eine besondere Faszination auf die Menschen ausgeübt hat. Aufgrund seiner prächtigen gelben Farbe und seines unvergänglichen Glanzes hat das meist gediegen vorkommende Metall schon sehr früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und war höchstwahrscheinlich das erste Metall, mit dem der Mensch in Berührung kam.^[1] Die unvergleichliche Farbe und der persistente Glanz führten in vielen Hochkulturen zur Assoziation des Metalls mit der Sonne, und zu ihrer Versinnbildlichung wurde Gold in Kult-, Kunst- und Schmuckgegenstände verarbeitet.^[2,3] Da Gold relativ selten vorkommt und daher wertvoll ist, wurde es schon sehr früh zum Symbol für Reichtum und Macht. Auch wenn die Mystik um das Gold einem rationalen Denken gewichen ist, blieb die Faszination des Metalls über Tausende von Jahren erhalten und bestimmte oft sogar bis weit in die Neuzeit hinein die Geschicke der Menschheit. Dies zeigte sich am Beispiel der Besiedlung Kaliforniens, Alaskas oder Australiens, wo jeweils ein "gold rush" ganze Völkerwanderungen auslöste.^[3] Die unerfüllte Hoffnung schnell auf Gold zu stoßen und so innerhalb kürzester Zeit reich zu werden, trieb zahlreiche Goldsucher auch in den Ruin.

Die Bedeutung des Golds ist zwar im Schwinden begriffen und die Währungsreserven vieler Staaten sind heute nicht mehr in Golddepots angelegt, aber im Bereich der Schmuckindustrie ist das gelbe Metall immer noch der Favorit.

Bedingt durch das seltene Vorkommen und den damit verbunden hohen Preis sowie durch den chemisch weitgehend inerten Charakter blieb die Chemie des Goldes, abgesehen von der Metallurgie, bis zum Ende des 19. Jahrhunderts eine eher vernachlässigte Sparte der Wissenschaft. Als seltene Ausnahmen seien das erstmals gegen Ende des 16. Jahrhunderts hergestellte Goldrubinglas oder der auch heute noch zum Färben von Keramik eingesetzte „Cassius`sche Goldpurpur“ erwähnt.^[4,5] Bedingt u.a. durch den Einsatz von Goldsalzen in der Chemotherapie und des Metalls in der Zahnmedizin, wo es als Bestandteil inerter Legierungen den optimalen Zahnersatz darstellt,^[6] ist das Interesse an Goldverbindungen enorm gestiegen.

Die ältesten Aufzeichnungen über die Verwendung von Gold in der Medizin in China datieren bis zu 2500 v. Chr. zurück.^[7] Breiten Einzug in die moderne Medizin hat Gold

durch die Verwendung in der Chrysotherapie (abgeleitet aus dem griechischen Wort für Gold, *chrysos*) zur Behandlung der chronischen Polyarthritis gefunden.^[8] Den im Jahre 1985 eingeführten Präparaten mit dem Wirkstoff Auranofin waren Medikamente mit den Wirkstoffen Aurothioglucose und Natriumaurothiomalat vorangegangen.^[9-15] Zur Zeit laufen klinische Tests, in denen goldbasierte Therapeutika zur Behandlung von Krebs, HIV, Malaria oder bronchialem Asthma eingesetzt werden.^[9,16-20]

Goldverbindungen spielen weiter eine wichtige Rolle als Vorstufen für die Präparation von Substraten für die Elektronenmikroskopie und die Photographie, wo sie letztlich die Funktion von Gold-Kontrastmaterialien^[21-23] bzw. Gold-Sensibilisatoren^[24,25] übernehmen.

Vom geringen spezifischen elektrischen Widerstand sowie dem chemisch inerten Charakter des Golds macht vor allem die Halbleiterindustrie Gebrauch, in der es zur Darstellung elektronischer Kontakte in kleinsten Dimensionen eingesetzt wird.^[26-29] Als weitere Einsatzfelder der Goldchemie wären die Abscheidung hochreiner und sehr dünner Goldschichten aus der Gasphase mittels CVD (*chemical vapour deposition*)^[30,31] als Leiterbahnen und die als Zukunftstechnologie angesehene Herstellung von Nanostrukturen durch die Ausbildung zweidimensionaler *Self-Assembly-Monolayers* von Thiolen auf Goldoberflächen^[32-34] zu nennen.

In der Katalysatorforschung spielte Gold aufgrund seines inerten Charakters, der klaren Bevorzugung niedriger Koordinationszahlen in festen Koordinationsgeometrien und der damit verbundenen relativ geringen katalytischen Aktivität bislang ein Schattendasein. Zwar gab es in der Vergangenheit schon einiges Bemühen, Gold als Katalysator großtechnisch zu etablieren,^[35] doch wurden diese Vorhaben immer wieder schnell aufgegeben. Erst in den letzten beiden Dekaden hat Gold in der Katalyseforschung eine Renaissance erfahren.

Durch Erfolge in der homogenen und heterogenen Katalyse hat sich die vorher negative Grundeinschätzung grundlegend geändert: Es wurde gefunden, daß Goldcluster auf Metalloxiden eine hohe Aktivität z.B. bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid oder Propylenoxidation aufweisen.^[36-39] Des weiteren kommt Gold in Form von Dotierungen an Platinkatalysatoren zur Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol zum Einsatz.^[40] Auch für Additionsreaktionen an Alkinen haben sich Goldsalze als wirkungsvoller erwiesen als die bisher verwendeten Quecksilbersalzkatalysatoren.^[41-45]

Einen wesentlichen Beitrag zum Fortschritt des Verständnisses der Goldchemie lieferten und liefern routinemäßige Anwendungen moderner physikalischer Analysemethoden,

wie NMR- und Mößbauerspektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse.^[46-48] Hierbei konnten in den letzten Jahren vermehrt relativ kurze inter- und intramolekulare Au...Au-Abstände beobachtet werden, welche bei anderen Elementen in dieser Form und in diesem Maße nicht auftreten.^[49,50] Diese wurden zunächst allein auf relativistische Effekte zurückgeführt.^[51-57] Inzwischen hat sich die Betrachtungsweise verfeinert, ein umfassendes Verständnis der Phänomene ist aber erst aus einem größeren Reservoir neuer Goldverbindungen mit definierter Geometrie zu erwarten.

Struktur/Funktions-bezogene Forschung ist bei der Goldchemie vor allem auch hinsichtlich der Forderungen moderner Nanotechnologien vorrangig. Die ausgeprägte Tendenz der Goldatome zur Clusterbildung macht die Physik und Chemie des Golds zu einem vielversprechenden Untersuchungsgebiet.

B Aufgabenstellung

Die Untersuchungen an Komplexverbindungen des einwertigen Goldes zeigen als wiederkehrendes Strukturmerkmal das Auftreten von kurzen Au-Au-Abständen zwischen 2.5 und 3.5 Å.^[58,59] Die Natur dieser unerwarteten, spontan eingegangenen Kontakte war bis vor kurzem noch unklar und beginnt sich erst jetzt zu erschließen. Eine Intensivierung der Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet ist notwendig, weil zum einen das Phänomen aufgrund der formal abgeschlossenen Elektronenkonfiguration ([Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰) nach klassischen Bindungskonzepten nicht verständlich ist. Die Bindungsstärke der "aurophilen" Wechselwirkungen wurde aus spektroskopischen Messungen zu 6-8 kcal/mol^[60] bestimmt und ist deshalb energetisch im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen anzusiedeln. Diese Wechselwirkungen beeinflussen bei ein- und mehrkernigen Gold(I)-Verbindungen sowohl die Konformation als auch die Konfiguration von Molekülen und Ionen. Aurierete Verbindungen nehmen auch unter Ausbildung stabilisierender Au...Au-Wechselwirkungen (d¹⁰-d¹⁰) bereitwillig weitere Phosphangold(I)-Einheiten auf, auch wenn dadurch nach klassischen Vorstellungen die Grenze der maximalen Bindigkeit der beteiligten Atome überschritten wird. Dies führte u. a. zur Darstellung von Komplexen, die ein hyperkoordiniertes Kohlenstoffatom, wie z. B. in [C(AuPPh₃)₅]⁺,^[61] [C(AuPPh₃)₆]²⁺ oder [(Me₃Si)₂C(AuPPh₃)₃]⁺ aufweisen.^[62,63,64]

Bei goldchemischen Arbeiten zeigte sich unter anderem in Lösungsmitteln wie Chloroform, Acetonitril oder Aceton,^[65] daß sich sogar eine Aurierung der Solvens-Moleküle an den α-Kohlenstoffatomen auffallend leicht erreichen läßt. Offenbar aufgrund des aciden Charakters der betroffenen Wasserstoffatome könnten mit gängigen Aurierungsmitteln wie [LAu]BF₄ oder dem Oxoniumsalz [(LAu)₃O]BF₄ schon unter milden Bedingungen hohe Ausbeuten an Aurierungsprodukten erhalten werden. Abhängig von den Funktionsvoraussetzungen konnten auch leicht Mehrfachaurierungen verwirklicht werden.

Vor diesem Hintergrund sollten in der vorliegenden Arbeit weitere Klassen C-H-acider Verbindungen, im speziellen Sulfone und ihre substituierten Derivate als Substrate für Aurierungsversuche studiert werden.

Arbeiten von Laguna *et al.* haben gezeigt, daß bei Aurierung von Triarylphosphoniumcyanomethylid nicht nur das ylidische Kohlenstoffatom mehrfach substituiert wurde, sondern daß eine weitere Goldeinheit am N-Atom der Nitrilgruppe eingeführt werden kann.^[66] Ähnlich gemischt-funktionale Substrate sollten auch in der Sulfonreihe überprüft werden.

Aufgrund des dort besonders ausgeprägten relativistischen Effektes treten bei Gold(I)-Verbindungen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen bevorzugt auf, sind aber auch bei Silber(I)-Verbindungen durchaus noch relevant. Aus diesem Grunde hat sich mittlerweile auch der Begriff der Argentophilie etabliert.^[67-76] Da die argentophilen Wechselwirkungen um einiges schwächer sind als die analogen aurophilen Wechselwirkungen, hängt ihr Auftreten ganz besonders stark von der Natur der in den Silber(I)-Verbindungen vorgegebenen Liganden und Anionen ab. In einem explorativen Teil der Arbeit wurde deshalb auch das Aggregationsverhalten von Ag(I)-Carboxylaten und -nitratem mit ausgewählten Liganden studiert.

C Bisheriger Kenntnisstand

1 Grundzüge der Gold(I)-Chemie

Der relativistische Effekt und die Aurophilie

Die in den letzten beiden Jahrzehnten mit Hilfe von Strukturbestimmungsmethoden festgestellten strukturellen Besonderheiten von Gold(I)-Verbindungen ließen anfangs einige Rätsel aufkommen, da diese Phänomene nicht mit den klassischen theoretischen Konzepten chemischer Bindung in Einklang zu bringen waren. Als immer wiederkehrendes Muster wurden senkrecht zur Bindungsachse des zweifach koordinierten Goldatoms direkte Metall-Metall-Kontakte festgestellt, die in der Regel eine Länge von 3 Å aufweisen, aber in einigen Fällen sogar den Atom-Atom-Abstand im metallischen Gold (2.884 Å)^[77] unterschreiten. Diese Kontakte sind nach den klassischen Valenzmodellen nicht als chemische Bindungen einzustufen, da Gold in der Oxidationsstufe +I die Elektronenkonfiguration [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ und damit abgeschlossene Schalen besitzt. Aus diesem Grunde wurden die klassischen Modelle erweitert und relativistische- und Korrelationseffekte mit einbezogen.^[51,52,78-87]

Kernahe Elektronen erreichen in Atomen mit zunehmender Ordnungszahl aufgrund eines starken Coulomb-Potentials Geschwindigkeiten, die sich der Lichtgeschwindigkeit nähern. Nach der allgemeinen Einstein'schen Relativitätstheorie ist dies mit einer Massenzunahme der Elektronen und damit einer Kontraktion ihres Orbitals (Bohr'scher Atomradius $a \sim 1/m$) verbunden, was zugleich eine starke Stabilisierung der *s*-Zustände und in weit niedrigerem Maße auch der *p*-Zustände bedeutet.

Durch diese "Kontraktion" der *s*- und *p*-Schalen wird die Kernladung effektiver abgeschirmt, was in einer relativistischen Expansion der *d*- und *f*-Schalen resultiert. Berechnungen haben ergeben, daß die relativistischen Effekte bei Gold ein Maximum erreichen (Abb. C.1).

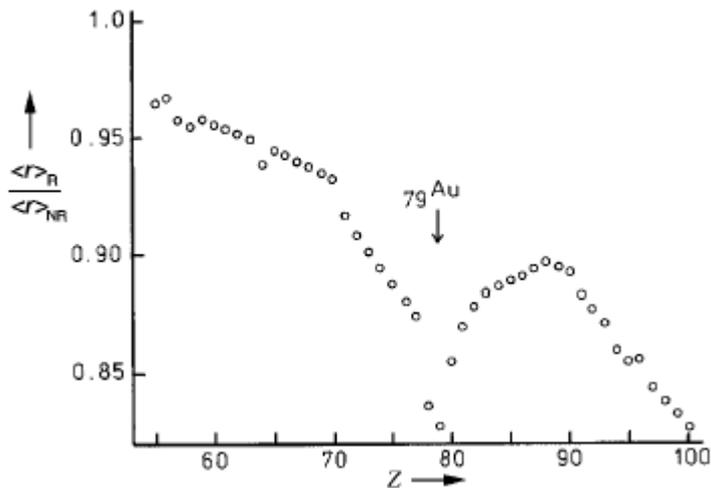


Abb. C.1: Quotient der relativistischen und nicht-relativistischen 6s-Bahnradien als Funktion der Kernladungszahl.

Die energetische Annäherung der 5*d*- und 6*s*-Orbitale begünstigt eine Einmischung der vollbesetzten 5*d*¹⁰- in die leeren 6*s*-Orbitale, was bei Annäherung zweier Gold(I)-Zentren zu bindenden Wechselwirkungen führen kann. Die Stärke dieser bindenden Wechselwirkungen konnte experimentell durch Messung der Rotationsbarrieren am Trimethylphosphonium-bis(diphenylphosphino)-methylid (Ph₂P)₂C=(PMe₃)^[88] und seinem Bis[chlorogold(I)]-Komplex^[89] zu ca. 25 – 30 kJ/mol bestimmt werden, was energetisch im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen liegt.

Mit Hilfe des relativistischen Effektes lassen sich des weiteren die im Vergleich zu Silber und Kupfer ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gold, wie das hohe 1. Ionisierungspotential oder die hohe Elektronenaffinität, erklären. Letztere bedingt z. B. die Existenz und Natur der Verbindung CsAu, in der das Goldatom als Elektronenakzeptor fungiert und als Au⁻ vorliegt.^[90-92]

Die wechselseitige Affinität von zweifach koordinierten Gold(I)-Atomen resultiert in den eingangs erwähnten strukturellen Besonderheiten, die vor allem bei Verbindungen, in denen mehrere Goldatome um ein Zentralatom koordiniert sind, offensichtlich werden. Dieser als *Aurophilie*^[52,53,93] bezeichnete Effekt geht so weit, daß Verbindungen durch Aufnahme von Au⁺-Einheiten in von Goldatomen hyperkoordinierten Nichtmetallkomplexen umgewandelt werden können. Diese Anlagerung mehrerer Gold(I)-Einheiten z. B. vom Typ [R₃PAu⁺] läßt eine Vielzahl polyaurierter Verbindungen der

Elemente der vierten bis siebten Hauptgruppe entstehen (Abb. C.2).^[62,94-119]

Metallophile Wechselwirkungen werden zunehmend auch in Verbindungen des einwertigen Silbers und Kupfers beobachtet.^[120,121]

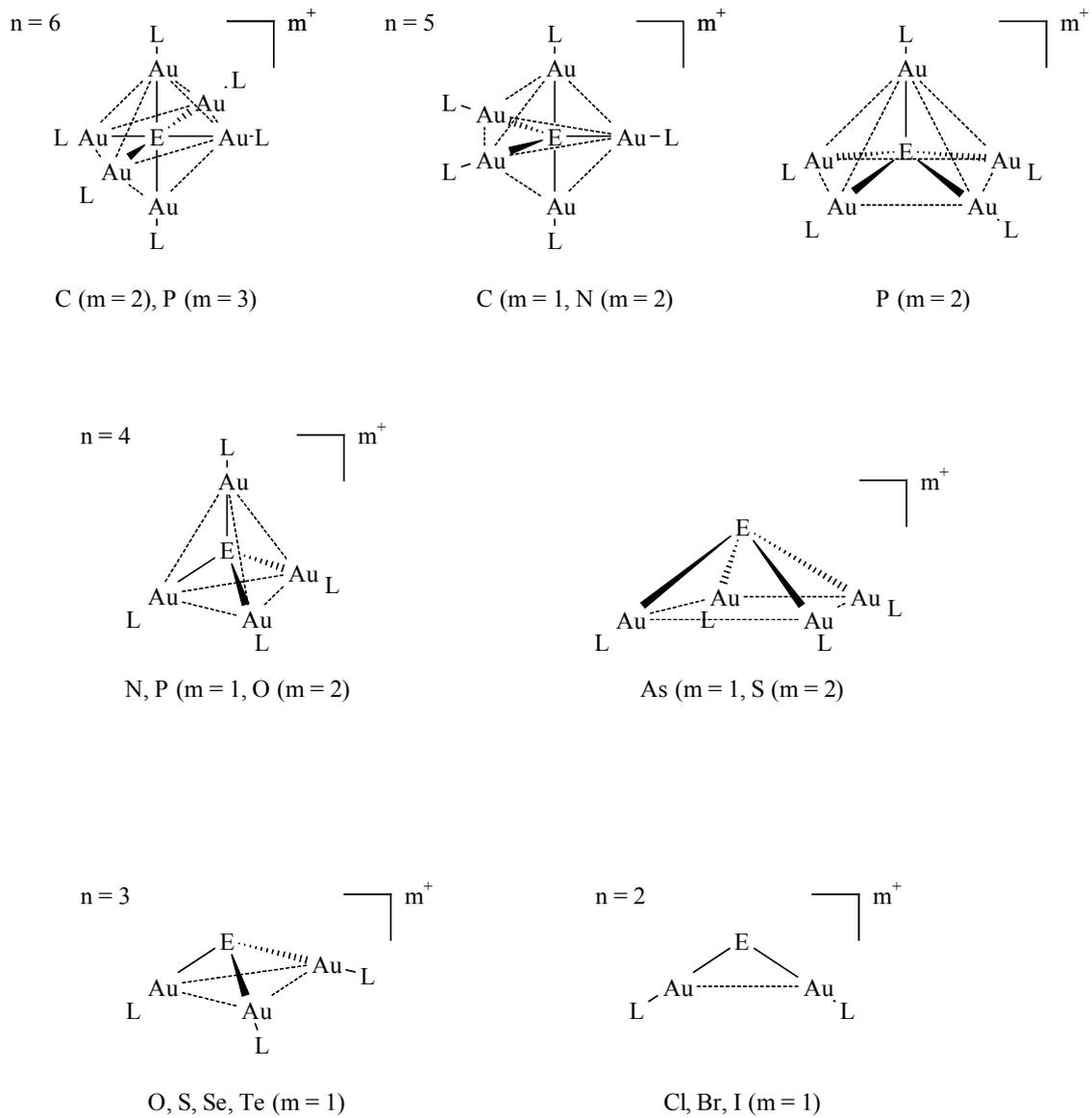


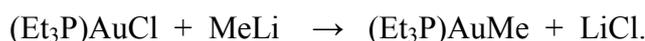
Abb. C.2: Übersicht über bisher bekannte elementzentrierte Gold(I)-Cluster.

2 Einkernige Organogold(I)-Komplexe

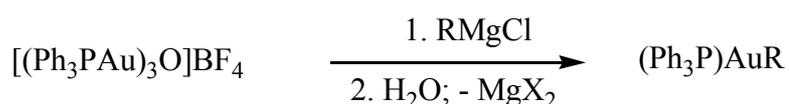
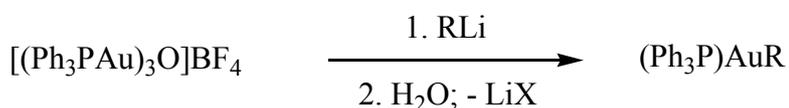
Organogoldverbindungen sind seit annähernd 100 Jahren bekannt. Die Organometallchemie des einwertigen Goldes beinhaltet ein besonders breites Spektrum an Verbindungen der Klasse LAuR', in denen R' ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Aryl-Rest sein kann. Dazu kommen viele Substitutionsvarianten, wofür auf die einschlägige Literatur verwiesen sei.^[122,2,50]

Ebenso wie der organische Rest R' kann auch der Ligand L in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt sind tertiäre Phosphane und Arsane sowie Isonitrile. Eine mittlerweile gängige Darstellungsmethode für Organogoldverbindungen ist die Transmetallierung, bei der ein Organolithium- oder ein Grignardreagens mit einem Goldhalogenid-Komplex umgesetzt wird.

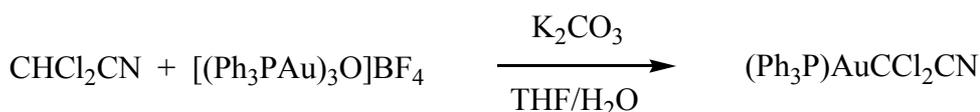
Coates *et al.* konnten auf diese Weise 1959 erstmals (Et₃P)AuMe darstellen:^[123]



Anstatt von Komplexen LAuX kann auch ein Oxoniumsalz der Form [(LAu)₃O]BF₄ als Aurierungsreagens verwendet und mit der Organolithium- oder der Grignard-Verbindung umgesetzt werden.^[124,125]



Enthält die zu aurierende Funktion C-H-acide Protonen, so kann das [(Ph₃PAu)₃O]BF₄-Agens auch zur direkten Aurierung herangezogen werden (über Mehrfachaurierungen vergleiche Kapitel 3). Als Beispiel sei die Umsetzung des Dichloroacetonitrils mit dem Oxoniumsalz in Gegenwart einer Base in einem THF/H₂O-Gemisch genannt:^[126]



3 Geminale mehrkernige Organogold(I)-Komplexe

Als erste zweikernige Verbindungen mit dem Strukturelement "CAu₂" wurden von Nesmeyanov *et al.* die Toly- und Ferrocenyl-Derivate [MeC₆H₄(AuPPh₃)₂]⁺BF₄⁻ und (Cp)Fe[C₅H₄(AuPPh₃)₂]⁺BF₄⁻ (Abb. C.3) aufgefunden.^[127]

Die Verbindungen entstanden bei der Umsetzung der monoaurierten Vorstufen mit starken Säuren (Gl. 1):



Die Protonierung der Substrate generiert dabei das [(Ph₃P)Au]⁺-Kation, das sich im nächsten Schritt an den Arylgold-Komplex anlagert.

In den Festkörperstrukturen äußern sich die attraktiven Au⋯Au-Wechselwirkungen der Produkte zum einen in relativ kurzen Gold-Gold-Abständen sowie zum anderen in kleinen Au-C-Au-Winkeln.

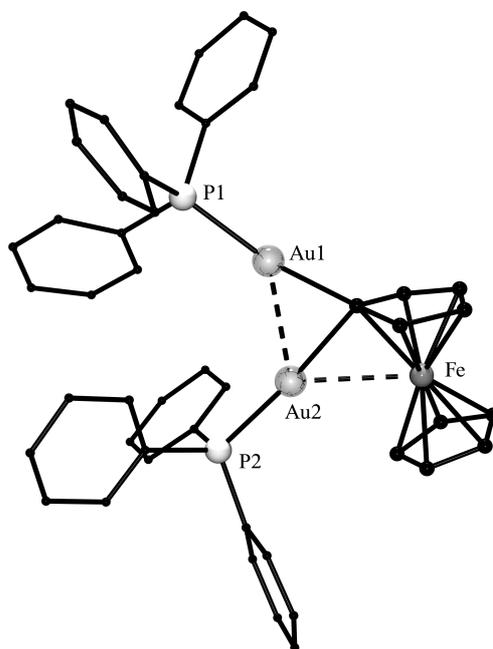
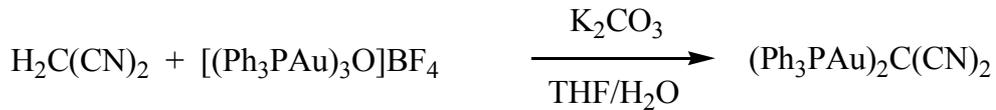


Abb. C.3: Festkörperstruktur des Kations (Cp)Fe[C₅H₄(AuPPh₃)₂]⁺ im Tetrafluorborat: d(Au-Au) 2.77 Å, ∠(Au-C-Au) 78°.

1981 konnten Struchkov *et al.* durch Umsetzung von Malodinitril mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Gegenwart einer Base das diaurierte Produkt in 97 %iger Ausbeute darstellen: ^[128]



Auch bei Einsatz eines Überschusses an Malodinitril konnte die Reaktion nicht auf der Stufe der Monoaurierung gehalten werden, was auf eine hohe Begünstigung der Zweitaurierung hinweist. Die Verbindung (Abb. C.4) weist eine verzerrt tetraedrische Koordination des zentralen C-Atoms auf. Der Winkel Au1-C-Au2 ist mit 88.9° auffallend weit vom Tetraederwinkel entfernt und ermöglicht einen kurzen Au...Au-Kontakt in einem Abstand von nur $2.912(1) \text{ \AA}$.

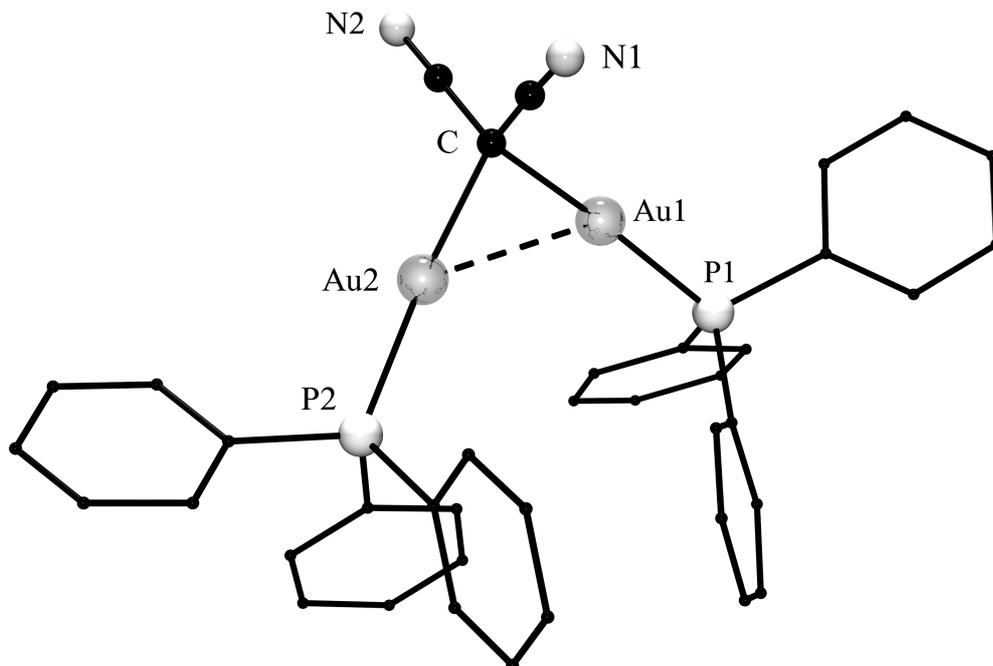


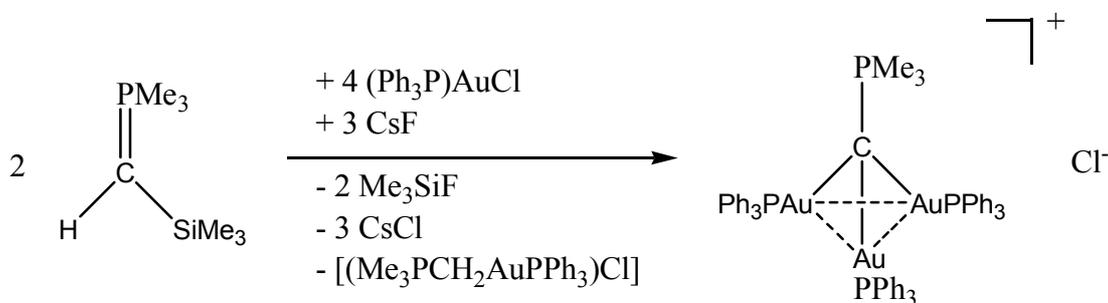
Abb. C.4: Festkörperstruktur des diaurierten Malodinitrils.

Das diaurierte Malodinitril konnte durch Umsetzen mit einem Äquivalent $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{BF}_4$ dreifach auriert werden. Vom Produkt konnte jedoch die Festkörperstruktur nicht bestimmt werden. Das IR-Spektrum gibt keine Hinweise darauf, an welcher Position die dritte Aurierung stattfand. Die beobachtete geringe Verschiebung der CN-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen kann sowohl als Indiz für eine Aurierung am N-Atom, als auch als Hinweis auf die Generierung eines

kationischen Zentrums in α -Stellung zur Nitrilgruppe gewertet werden, wie es bei einem dreifach aurierten C-Atom entstehen müßte.

.Neutrale dreikernige Triaurothane $R'C(AuPR_3)_3$ konnten bis heute nicht dargestellt werden, da auf dieser Aurierungsstufe eine große Tendenz zur Aufnahme weiterer LAu^+ -Einheiten besteht.

Durch Entsilylierung von Trimethylphosphonio(trimethylsilyl)methylid mit CsF in Acetonitril und anschließende Umsetzung mit mindestens zwei Äquivalenten (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid konnte jedoch das Tris[(triphenylphosphan)-gold(I)]methyl-trimethylphosphonium-chlorid isoliert werden.^[59]



Auch in diesem Fall wirken aurophile Wechselwirkungen stark strukturbestimmend (Abb. C.5): Trotz der zu erwartenden Abstoßung zwischen den sperrigen Triphenylphosphan-Liganden sowie zwischen den formal gleichgeladenen Metallatomen kommt es im Festkörper zu einer Annäherung der Goldatome auf durchschnittlich 3.18 Å sowie zu einer Verkleinerung des Au-C-Au-Winkels auf im Mittel 101°.

Der Einfluß aurophiler Wechselwirkungen erschwert auch die Synthese neutraler Tetra(auro)methane, da diese Moleküle offenbar sehr leicht weitere LAu^+ -Einheiten aufnehmen. Erst durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden, wie Tri(*cyclo*-hexyl)- oder Tri(*o*-tolyl)phosphan, welche einer Aufnahme weiterer LAu^+ -Einheiten entgegenstehen, konnten in Umsetzungen von $C[B(OMe)_2]_4$ mit vier Äquivalenten $(R_3P)AuCl$ neutrale Tetra(auro)methane dargestellt werden.^[129,130]

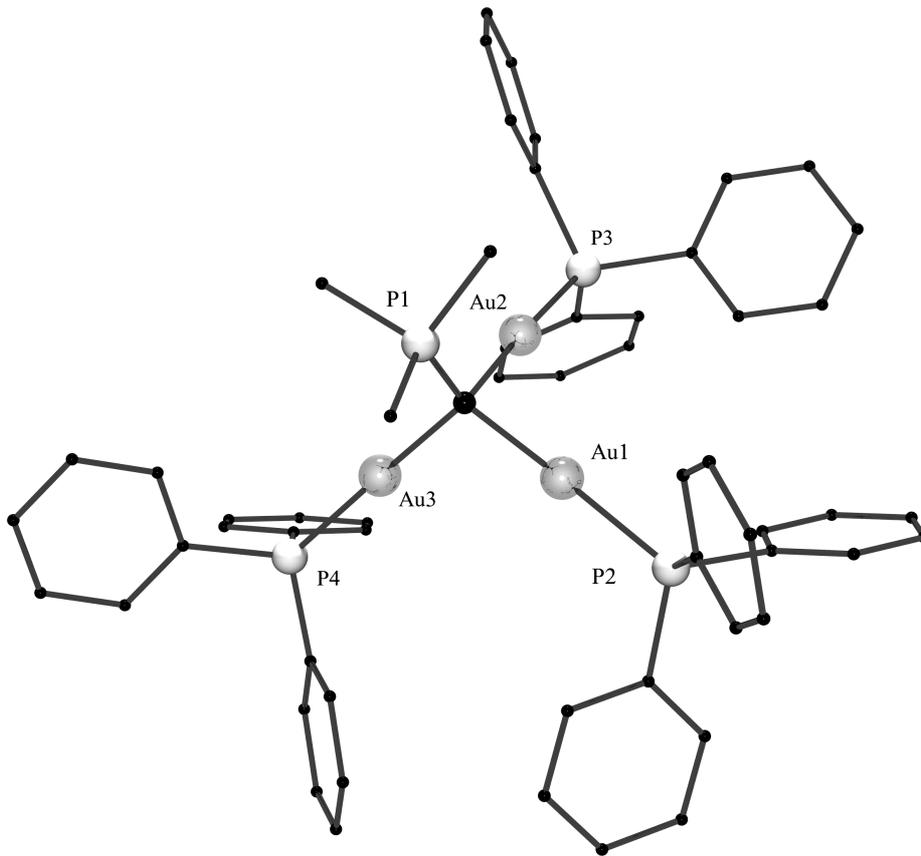
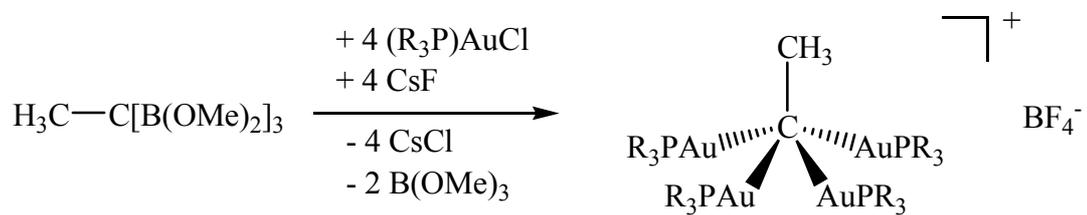


Abb. C.5: Struktur des $[\text{Me}_3\text{P-C}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$ -Kations im Tetrafluorborat.

Schmidbaur *et al.* konnten über die Umsetzung von 1,1,1-Tris(dimethoxyboryl)ethan mit Phosphangold(I)-chloriden auch pentakoordinierte Komplexe des Typs $[\text{CH}_3\text{C}(\text{AuPR}_3)_4]^+\text{BF}_4^-$ darstellen.^[131]



Das eingesetzte CsF dient hierbei als Abfangreagenz für die Chloridionen.

Der Struktur des $[\text{CH}_3\text{C}(\text{AuPCy}_3)_4]^+$ -Kations (Abb. C.6) liegt eine verzerrt quadratische Pyramide zugrunde, an deren Basis die Goldatome stehen. Das C-Atom besetzt das

Zentrum des Polyeders, die Methylgruppe die Spitze. Die Goldatome erfahren aurophile Wechselwirkungen in einem durchschnittlichen Abstand von 2.8 Å.

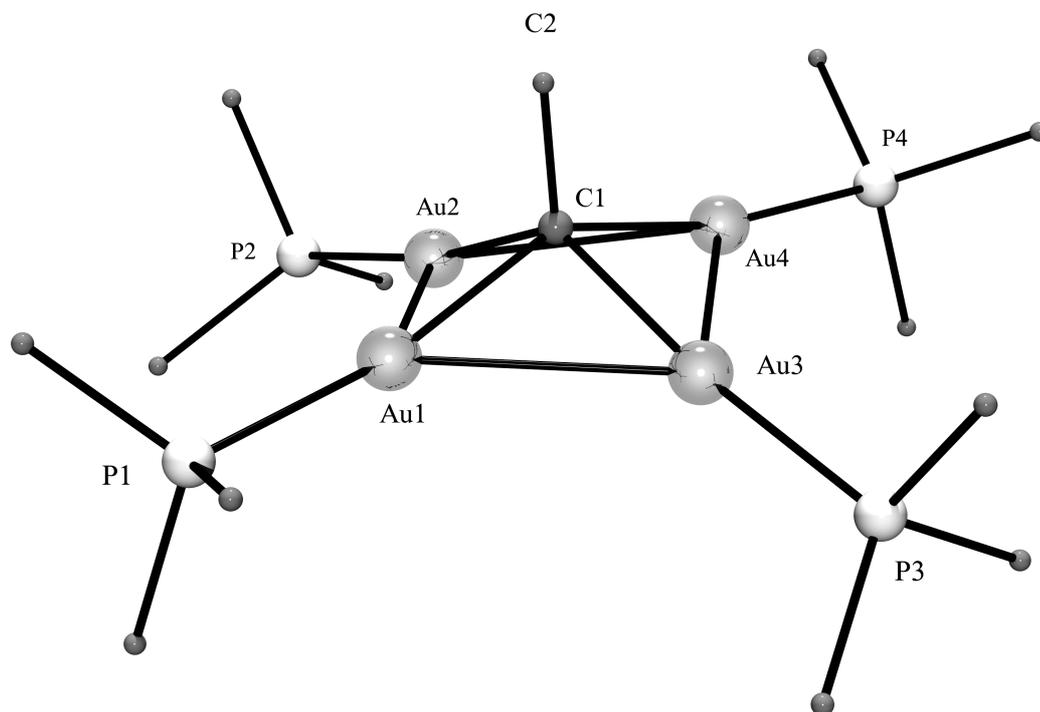
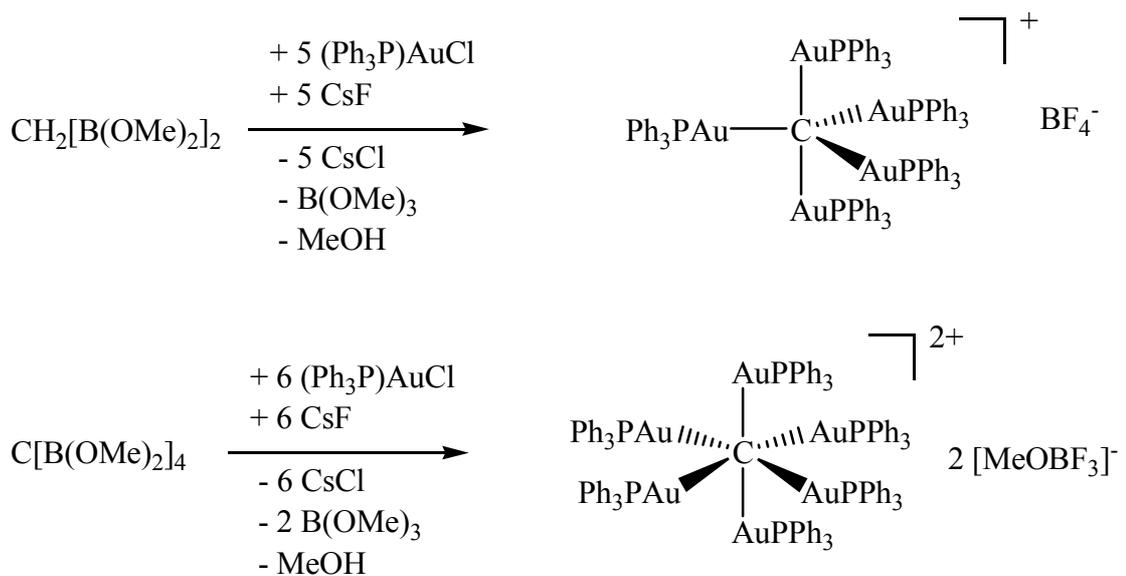


Abb. C.6: Struktur des $[\text{Me-C}(\text{AuPCy}_3)_4]^+$ -Kations im Tetrafluorborat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den Cyclohexylringen nur die *ipso*-C-Atome eingezeichnet.

In Anlehnung an einschlägige Arbeiten über die Darstellung von Mercurmethanen konnten Schmidbaur *et al.* durch Umsetzung von Tetrakis- oder Bis(dimethoxyboryl)methan mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid in Anwesenheit von CsF und HMPT auch Salze des Hexakis[(triphenylphosphan)auro]methan-Dikations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ bzw. des Pentakis[(triphenylphosphan)auro]methan-Kations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{C}]^+$ synthetisieren und erschöpfend charakterisieren. Die Festkörperstrukturen sind in Abb. C.7 vorgestellt:^[62,61]



Diese Verbindungen zeichnen sich nicht nur durch leichte Zugänglichkeit (Ausbeute 84 % im Falle des $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{C}]^+$ -Salzes bzw. 67 % im Falle des $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ -Salzes), sondern auch durch hohe thermische und chemische Stabilität aus. In diesen Kationen kommen die Aurophilie-Effekte ganz besonders deutlich zum Tragen, da zugunsten stabilisierender $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen selbst eine Überschreitung der maximalen Bindigkeit des Kohlenstoffs in Kauf genommen wird. Die Kationen weisen im Falle des Hexa(auro)methanium-Dikations eine oktaedrische, im Falle des Penta(auro)methanium-Kations eine trigonal bipyramidale Geometrie auf. Die Abstände im pentanuklearen Komplex belaufen sich für die axial-äquatorialen Kontakte im Mittel auf 2.95 Å, während es im hexanuklearen Komplex zu 12 Gold-Gold-Abständen im Bereich zwischen 2.95 und 3.06 Å kommt.

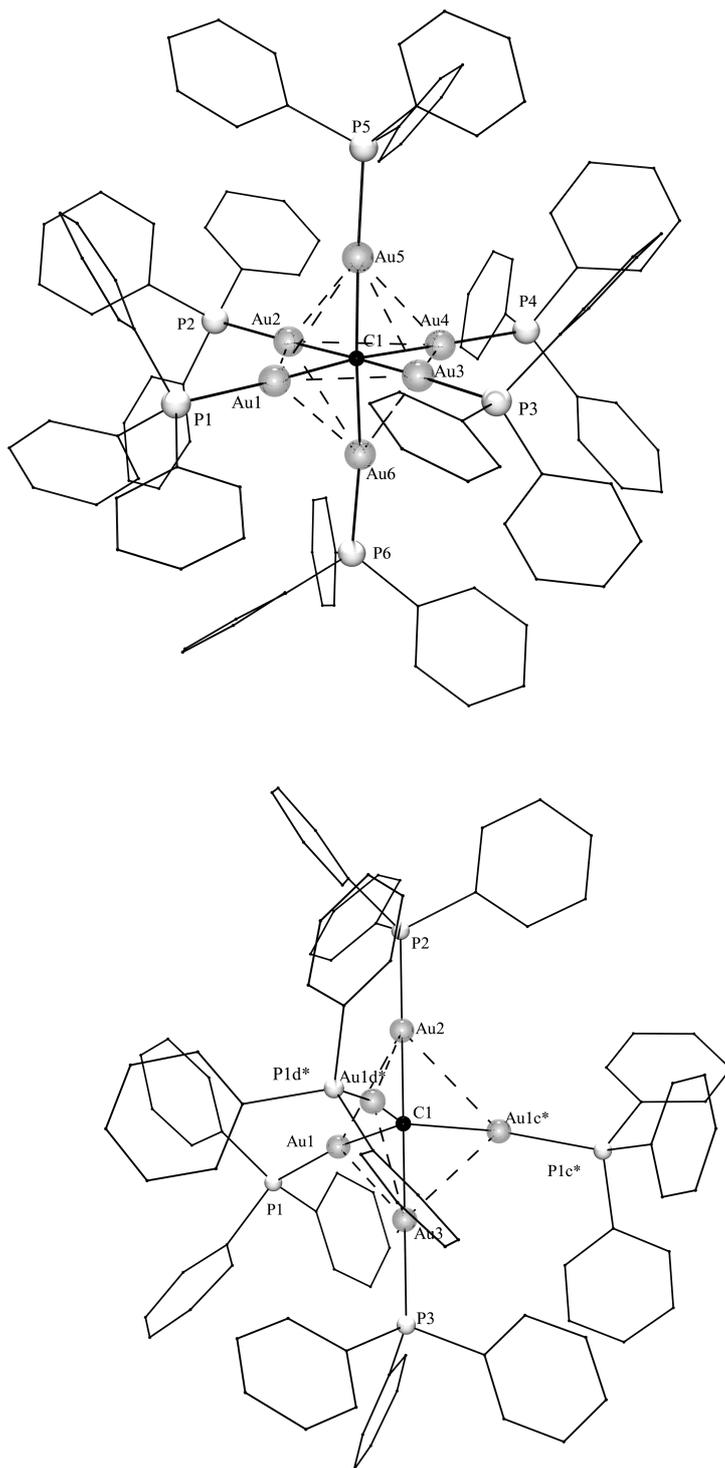


Abb. C.7: Strukturen des Dikations $[\text{C}(\text{AuPPH}_3)_6]^{2+}$ im $\text{B}(\text{OMe})\text{F}_3^-$ -Salz (oben) und des Kations $[\text{C}(\text{AuPPH}_3)_5]^+$ im BF_4^- -Salz (unten).

1994 wurde die oben vorgestellte Reihe um eine weitere Verbindung mit hyperkoordiniertem C-Atom erweitert: Durch zweifache Aurierung von (Triphenylphosphan)gold(I)-bis(trimethylsilyl)methan mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ konnte ein Salz mit dem Bis(trimethylsilyl)-tris[(triphenylphosphan)gold(I)]methanium-Kation (Abb. C.8) mit 40 % Ausbeute dargestellt werden.^[63,64]

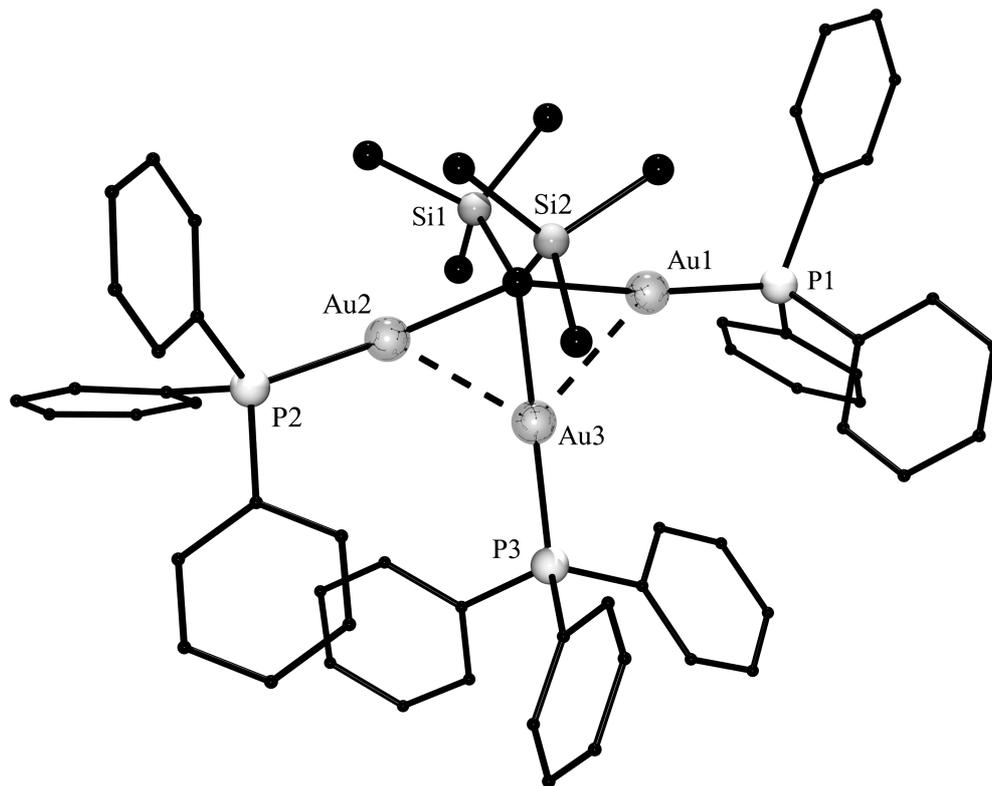
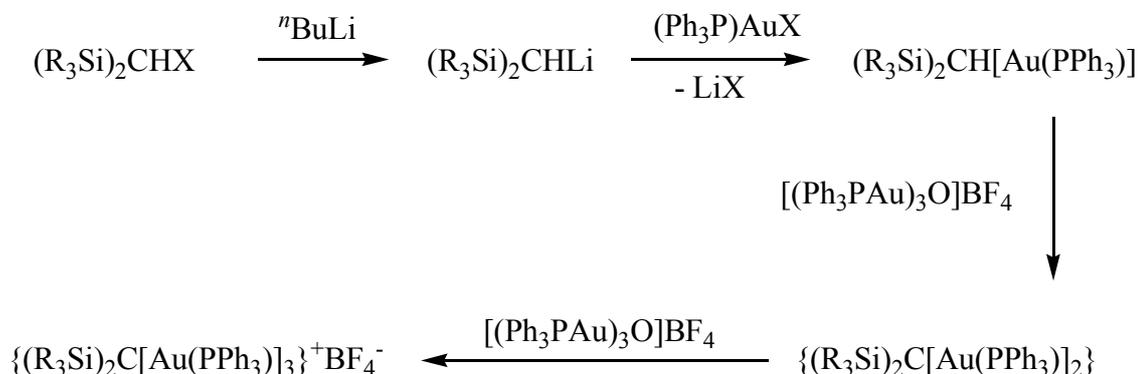


Abb. C.8: Struktur des Bis(trimethylsilyl)-tris[(triphenylphosphan)gold(I)]methanium-Kations im Tetrafluorborat-Salz.

Aus Röntgenstrukturuntersuchungen geht hervor, daß eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie vorliegt, wobei die drei (Triphenylphosphan)gold(I)-Einheiten eine äquatoriale und zwei axiale Positionen einnehmen. Die stabilisierenden Au-Au-Abstände weisen einen relativ niedrigen Wert von 2.95 Å auf.

Das Produkt zeichnet sich durch hohe thermische (Smp. 193 °C) und chemische Stabilität an Luft und in Wasser aus.

In Schema C.1 wird der Darstellungsweg ausgehend von Bis(trimethylsilyl)chlor- oder -brom-methan vorgestellt:



Schema C.1: Darstellungsweg zum Bis(trimethylsilyl)-tris[(triphenylphosphan)-gold(I)]-methanium-tetrafluorborat (R = Me).

Bei den Umsetzungen des Chlor-/Brom-disilylmethans mit ${}^n\text{BuLi}$ kommt es zu einem Halogen-Lithium-Austausch. Die entstehende Organolithiumverbindung wird mit einem Äquivalent $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ umgesetzt, was zur Bildung der monoaurierten Disilylverbindung führt. Durch weiteres Umsetzen mit dem Oxoniumsalz können in zwei aufeinander folgenden Schritten die di- und trinukleare Verbindung erhalten werden.

Die als erste beschriebene Verbindung mit einem vierfach aurierten C-Atom war zugleich die erste Verbindung mit einem hyperkoordinierten Zentralatom: Es handelt sich um das Oxazolinyltetraauromethanium-Kation $[\text{R}'\text{C}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$, das durch Umsetzung eines dreifach silylierten Ketimins mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in Anwesenheit von CsF erhalten wurde.^[58] In dem durch zwei Goldatome verbrückten Dimer zeigen die beiden Kohlenstoffatome eine quadratisch-pyramidale Koordination mit vier (Phosphan)gold-Einheiten an der Basis (Abb. C.9).

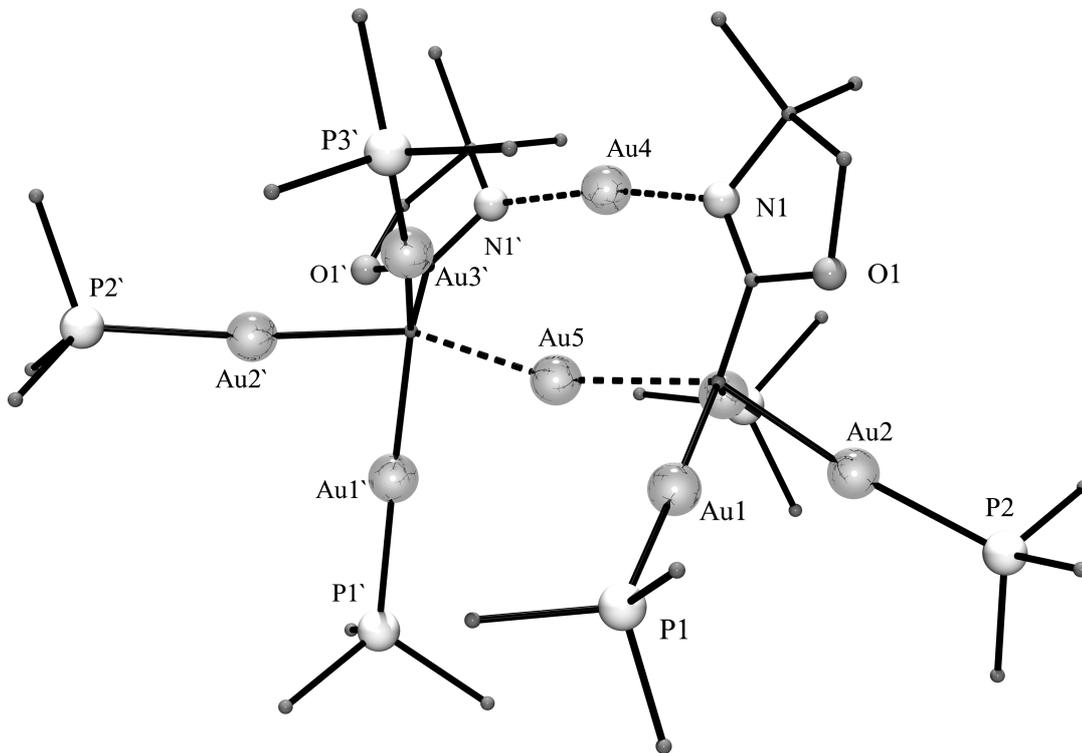
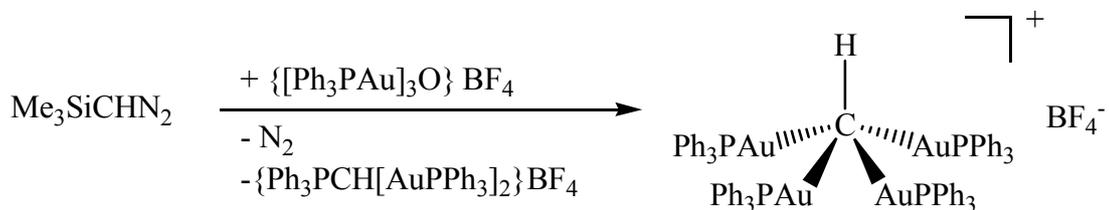


Abb. C.9: Struktur des oktanuklearen Dikations $\{\text{Ox}[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_3\text{Au}_2^{2+}$ (Ox = Dimethyloxazolynyl) im $\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ -Salz.

Eine einfachere polynukleare Goldverbindung mit einem quadratisch-pyramidal koordinierten Kohlenstoffatom konnte 1995 dargestellt werden: Die Umsetzung von Tris[(triphenylphosphan)gold(I)]oxonium-tetrafluoroborat mit (Trimethylsilyl)diazomethan in THF bei -78°C ergab ein Produktgemisch aus {Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]methyl}-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat und Tetrakis[(triphenylphosphan)gold(I)]methanium-tetrafluoroborat (Abb. C.10).^[132]



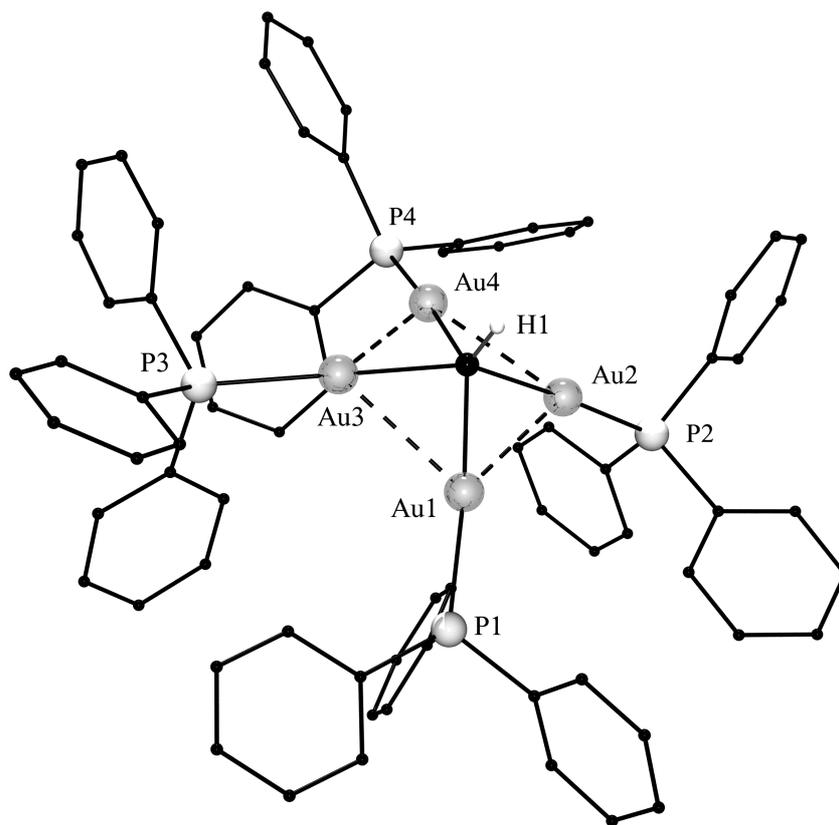


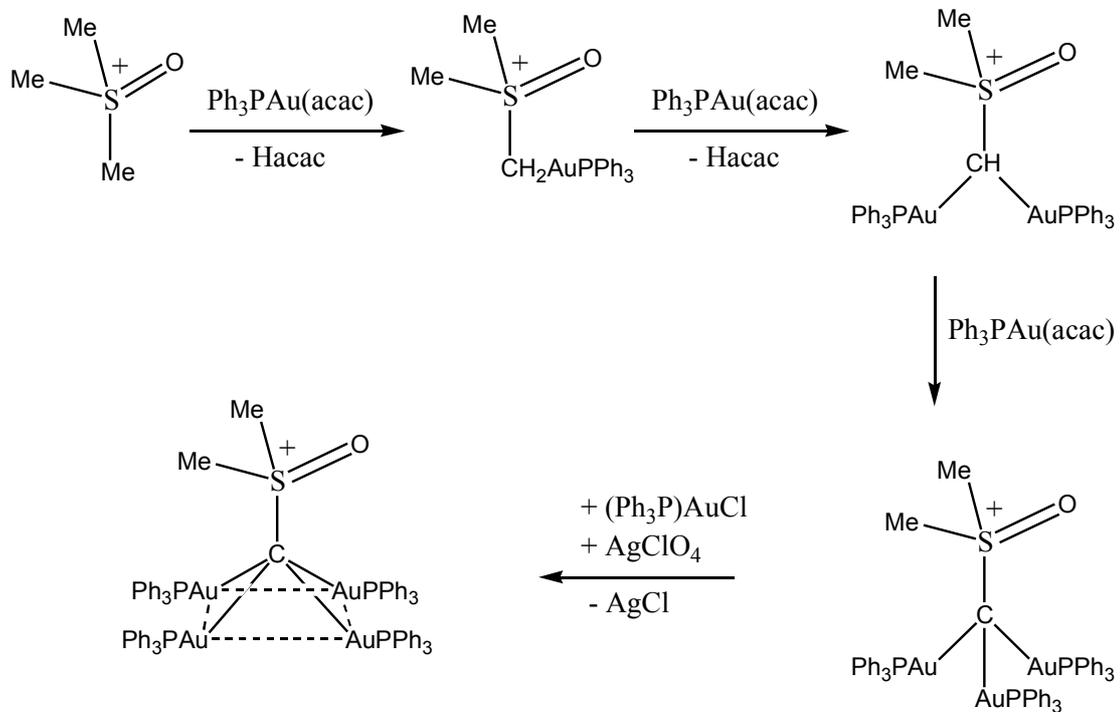
Abb. C.10: Struktur des $\text{HC}[\text{AuP}(\text{Ph}_3)]_4^+$ -Kations im Tetrafluoroborat-Salz.

Der mittlere Au-Au-Abstand beläuft sich auf 2.8 Å, bedingt durch Au-C-Au-Winkel von nur 82°.

Die Aurierungsexperimente des Malodinitrils haben gezeigt, daß polyaurierte Verbindungen sehr leicht zugänglich sind, wenn es sich bei den Substraten um C-H-acide Verbindungen handelt. Bei der Aurierung des Malodinitrils wurde anfänglich auf das $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ als seinerzeit wirksamstem Aurierungsmittel zurückgegriffen. Neuerdings hat sich auch $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{acac})$ als bequemes Aurierungsreagenz erwiesen.

Dieses wurde u. a. dazu herangezogen, um das $\text{S}(\text{O})\text{Me}_3$ -Ion mehrfach zu aurieren.^[133] Dessen C-H-acider Charakter wird am betroffenen C-Atom durch jede neu hinzugekommene $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}^+$ -Gruppe weiter erhöht. Auf diese Weise lassen sich deshalb alle Protonen einer Methylgruppe sukzessiv durch $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}^+$ -Gruppen ersetzen.

Im letzten Schritt kann der so gebildete trinukleare Komplex mit einem Äquivalent $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{ClO}_4$ nochmals auriiert werden. Im folgenden sind die einzelnen Stufen der Aurierung schematisiert.



Schema C.2: Aurierung des MeS(O)Me_2^+ -Kations.

Die Struktur basiert auf einer Anordnung der Goldatome an der Basis einer quadratischen Pyramide um das Ylid-C-Atom. Die Struktur ähnelt somit der des $\{\text{MeC}[\text{Au}(\text{PCy}_3)_4]^+\}$ -Kations. Die Gold-Gold-Abstände betragen zwischen 2.799 und 2.818 Å.

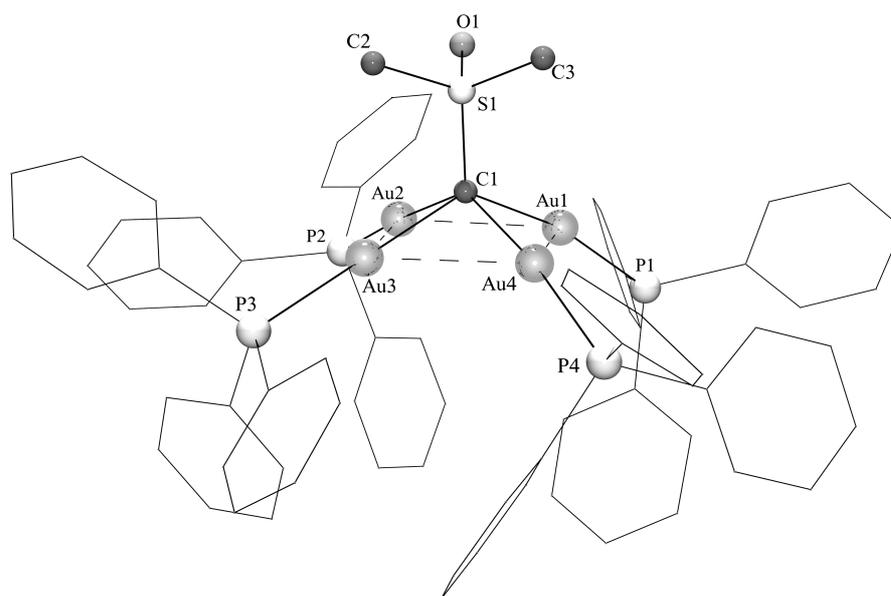
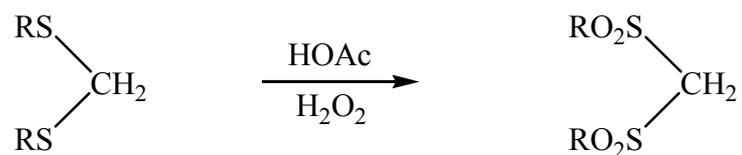
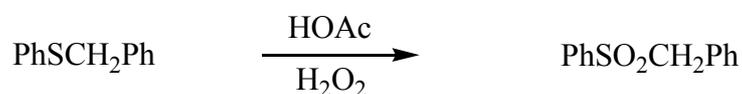


Abb. C.11: Struktur des Dikations $[\text{Me}_2\text{S}(=\text{O})\text{C}(\text{AuPPh}_3)_3]^{2+}$ im ClO_4^- -Salz.

D Eigene Ergebnisse

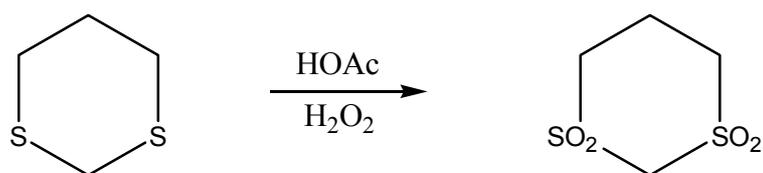
1.1 Präparation der Sulfone

Die der Aurierung unterzogenen Sulfone, im einzelnen Benzyl-phenylsulfon, Di(methylsulfonyl)methan, Di(phenylsulfonyl)methan und [1,3]-Dithian-1,1,3,3-tetraoxid wurden entsprechend den Literaturvorschriften^[134-137] durch Oxidation der entsprechenden Sulfide dargestellt.



R = Me

R = Ph



Hierfür wurden die Sulfide in Eisessig gelöst, mit einem Überschuß an Perhydrol versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach der anschließenden Neutralisation mit KHCO_3 wurden die ausgefallenen Feststoffe abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten waren annähernd quantitativ.

1.2 Darstellung und Eigenschaften einkerniger Au(I)-Verbindungen

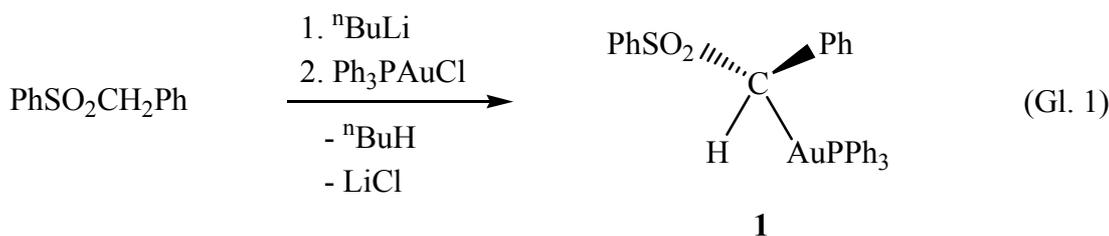
1.2.1 Allgemeines

Die im Folgenden als Ausgangsmaterialien benutzten Sulfone der Formeln $(\text{RSO}_2)_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), PhSCH_2CN und $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$) stellen Substanzklassen dar, von denen bisher nur sehr wenige Metallderivate bekannt sind. So wurden von $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ außer der Mono-Li- und der Na-Verbindung keine weiteren Metallverbindungen beschrieben.^[138] Dies trifft auch auf das Sulfid PhSCH_2CN zu, von dem nur die monolithierte Form bekannt ist.^[139] Von $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ wurde nur ein einkerniger Ru(II)-Komplex^[140] sowie die mercurierte Verbindung $\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{HgMe})\text{CN}$ ^[141] in der Literatur vorgestellt.

Pel'kis *et al.* konnten von $(\text{PhSO}_2)_2\text{CH}_2$ die Derivate $(\text{PhSO}_2)_2\text{CH}(\text{HgX})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) darstellen.^[142] Von $(\text{MeSO}_2)_2\text{CH}_2$ ist nur die Mononatrium-Verbindung bekannt.^[143] Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, zum einen geeignete Modellsubstanzen einfach und mehrfach zu aurieren und die Produkte zu charakterisieren. Da die zu aurierenden Verbindungen gemischte Funktionen aufweisen (SO_2 -, CN -Gruppe), sollte sich dabei erweisen, inwieweit diese Gruppen den Aurierungsgrad mitbestimmen.

1.2.2 Monoaurierung von Benzyl-phenylsulfon

Die Monoaurierung von Benzyl-phenylsulfon erfolgte in Anlehnung an die von Boche *et al.* durchgeführte Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{CH-PhSO}_2^t\text{Bu}$ ^[144]. Hierfür wurde zu einer zuvor hergestellten Lösung von $(\text{PhCH-SO}_2\text{Ph})^- \text{Li}^+$ in THF bei Trockeneisttemperatur eine Lösung einer äquimolaren Menge an Ph_3PAuCl in THF dazugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen.



Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und der nach dem Einengen des Extrakts erhaltene Feststoff mit Pentan gewaschen. Verbindung **1** konnte als farbloses Pulver in 91 %iger Ausbeute erhalten werden.

Das Produkt ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Diethylether unlöslich, in polaren Lösungsmitteln wie THF, CH₂Cl₂ oder CHCl₃ hingegen löslich. Nach längerem Stehenlassen ist in diesen Lösungsmitteln aber eine Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold zu beobachten. Wird die Verbindung auf 173 °C erhitzt, so kann ebenfalls eine Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold beobachtet werden.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Verbindung konnte mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert werden. Das in CD₂Cl₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signalgruppen: Die erste tritt bei 7.15 bis 7.90 ppm auf und ist den Phenylgruppen zuzuordnen. Die zweite Signalgruppe bei δ = 4.4 ppm stellt ein Dublett dar, welches aus einer Kopplung über drei Bindungen zwischen dem Proton am α-C-Atom und dem Phosphorkern resultiert. Die Kopplungskonstante von 8.7 Hz stimmt mit derjenigen der Stammverbindung (Ph₃PAu-Me, ³J_{PH} = 8.6 Hz)^[145] sehr gut überein. Durch die Aurierung tritt eine Tieffeldverschiebung des Signals des Methinprotons von 0.97 ppm auf, die durch den relativ elektronegativen Charakter der LAu⁺-Gruppe bedingt ist.

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die für die Phenylgruppen erwarteten Signale von δ = 140.5 bis 128.1 ppm mit den charakteristischen Dublettaufspaltungen einer Triphenylphosphangruppe sowie die Resonanz des α-C-Atoms bei δ = 80.2 ppm. Letzteres ist durch eine Kopplung mit dem Phosphorkern über zwei Bindungen mit J = 84.6 Hz ebenfalls zu einem Dublett aufgespalten. Dieser Wert stimmt gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert von J = 81.6 Hz für das monoaurierte Phenyl-^tbutylsulfon überein.^[144] Für das Methylen-C-Atom wird eine Tieffeldverschiebung von 17.4 ppm beobachtet.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei δ = 40.6 ppm. Demnach ist die Umsetzung ohne Entstehung von Nebenprodukten verlaufen. Durch die Quaternisierung des Phosphoratoms ist das ³¹P{¹H}-NMR-Signal relativ zum Signal des freien Liganden tieffeldverschoben.

Das FAB-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 690$, sowie als charakteristisches Zerfallsmuster für R_3PAuR' -Verbindungen die Kationen $[(Ph_3P)_2Au]^+$ bei $m/z = 720$, $[Ph_3PAu]^+$ bei $m/z = 459$ und $[Ph_3P]^+$ bei $m/z = 262$ sowie bei $m/z = 548$ ein Signal für $[M-SO_2Ph]^+$.

Die Elementaranalysen der von der Verbindung gezüchteten Kristalle stimmten mit den berechneten Werten gut überein.

Festkörperstruktur von 1:

Kristalle der chiralen Verbindung konnten durch Diffusion von Pentan in eine CH_2Cl_2 -Lösung des Produktes bei -10 °C erhalten werden. Die Substanz kristallisiert als Racemat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Enantiomere stehen durch ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung.

In Abbildung D.1 ist die Festkörperstruktur von **1** dargestellt. Das Goldatom erfährt eine nahezu lineare Anordnung seiner Substituenten ($\angle P1-Au1-C1: 175^\circ$), wie es für Organogold(I)-Verbindungen typisch ist. Das Benzyl-C-Atom sowie das S- und das P-Atom weisen eine tetraedrische Umgebung auf, wobei die Ph_3P -Gruppe die typische propellerartige Anordnung der Phenylringe besitzt.

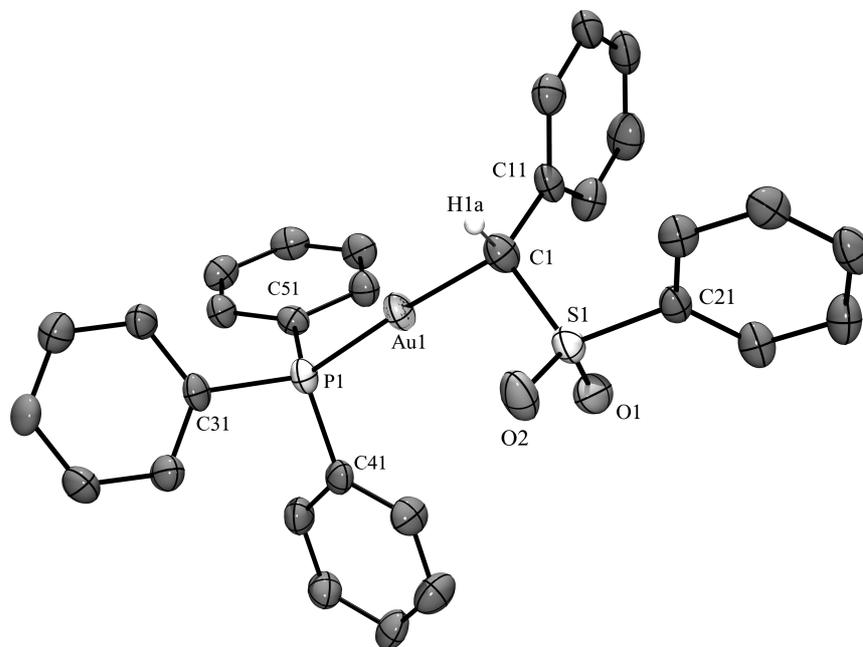


Abbildung D.1: Festkörperstruktur von **1** (ORTEP, ohne Phenyl-H-Atome).

Die Bindungslängen Au1-P1 und Au1-C1 liegen mit 2.281(2) bzw. 2.112(9) Å in dem für Einfachbindungen üblichen Bereich.^[146] Die Winkel Au1-C1-H1, S1-C1-Au1, C11-C1-H1 und S1-C1-H1 erfüllen mit jeweils 108.2, 103.4, 108.2 und 108.2° die Anforderungen für ein sp³-hybridisiertes C-Atom.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **1**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-P1	2.281(2)	C1-Au1-P1	175.4(3)
Au1-C1	2.112(9)	Au1-C1-H1	108.2
C1-H1	1.0000	S1-C1-Au1	103.4(5)
C1-S1	1.749(9)	C11-C1-H1	108.2
S1-O1	1.467(7)	S1-C1-H1	108.2
S1-O2	1.443(7)		

Wie aus Abb. D.2 hervorgeht, kann es aufgrund der sperrigen PPh₃-Gruppe zu keinerlei intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen kommen.

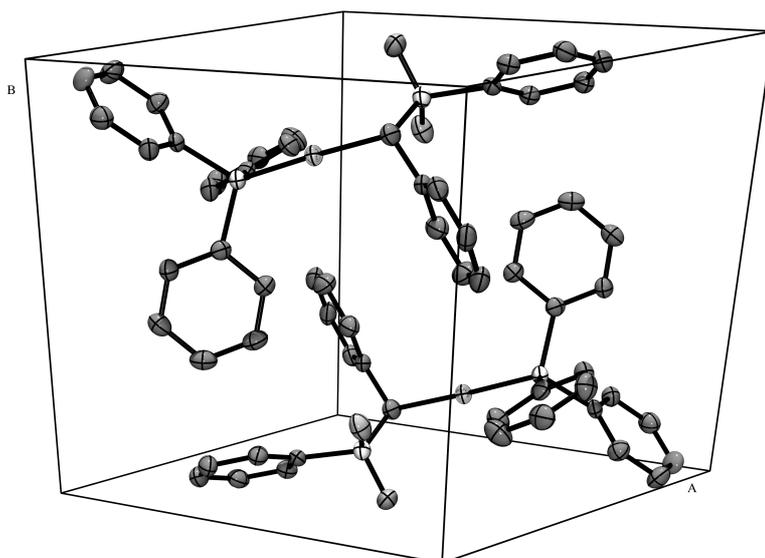
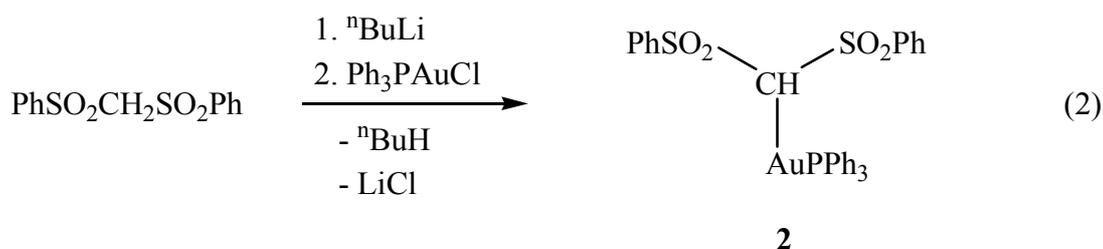


Abb. D.2 : Elementarzelle der Kristalle von **1** (ohne H-Atome).

1.2.3 Monoaurierung von Di(phenylsulfonyl)methan

Die Darstellung und Isolierung der monoaurierten Verbindung **2** erfolgte gemäß Gl. 2 analog zur in Abschn. 1.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durch Umsetzung der monolithierten Form des Di(phenylsulfonyl)methans mit einem Äquivalent Ph_3PAuCl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.



Verbindung **2** konnte in 87 %iger Ausbeute in Form eines farblosen Pulvers gewonnen werden, welches an der Luft und an Tageslicht für längere Zeit stabil ist. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich, in Lösung zerfällt der Komplex aber nach einiger Zeit unter Abscheidung von elementarem Gold.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Verbindung wurde mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt Multiplettsignale zwischen 6.72 und 8.12 ppm für die P- und S-Phenylgruppen und das Signal des Methinprotons bei $\delta = 5.53$ ppm, welches durch eine $^3\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung zu einem Dublett mit $J = 8.0$ Hz aufgespalten ist. Die Substitution eines der beiden Methylenprotonen durch die Ph_3PAu^+ -Gruppe hat wieder eine Tieffeldverschiebung der Resonanz des verbleibenden Methinprotons von 0.79 ppm zur Folge. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für die Phenylgruppen im Bereich von 129.0 bis 134.5 ppm ein Dublett bei 81.14 ppm mit einer $^2\text{J}(\text{PC})$ -Aufspaltung von 87 Hz.

Das FAB-Massenspektrum läßt den Molekülionenpeak bei $m/z = 754$ erkennen sowie als weitere Fragmentationen die Peaks bei $m/z = 720$, 459 und 262 für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$, $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ bzw. $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$.

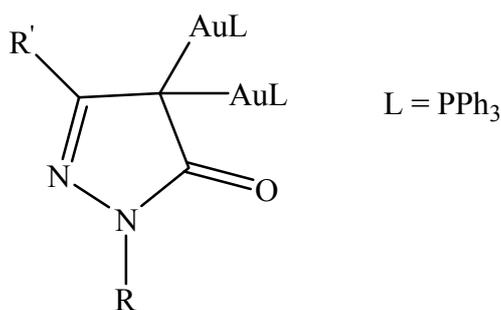
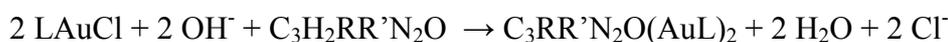
Die Resultate der von **2** durchgeführten Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten überein.

1.3 Darstellung und Eigenschaften zweikerniger Au(I)-Verbindungen von Disulfonen

1.3.1 Allgemeines

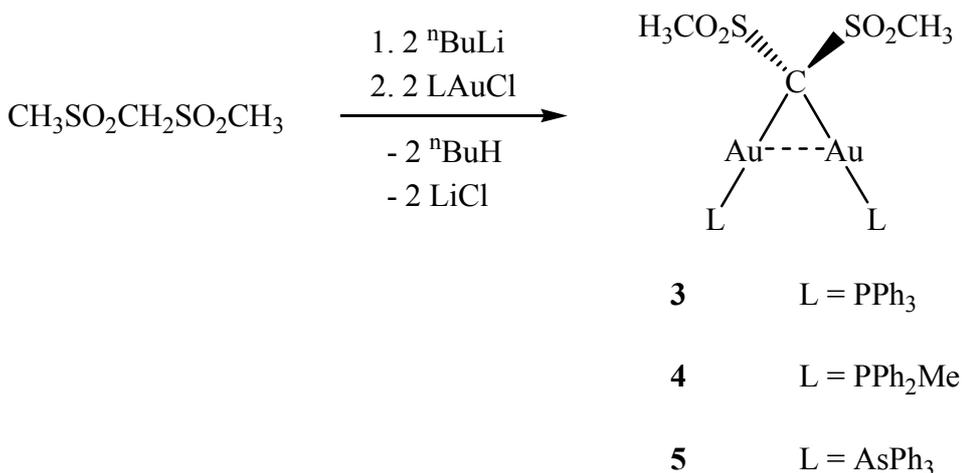
Sulfonyl- und Nitrilgruppen üben eine stabilisierende Wirkung auf geminale Carbdianionen aus.^[147-149] Durch Derivatisierung der dilithiierten Verbindungen mit Elektrophilen wie Alkyl- oder Metallhalogeniden oder durch Deuterierung ist bewiesen worden, daß C-H-acide Verbindungen anstatt durch sukzessive doppelte Deprotonierung und jeweils anschließende Umsetzung mit einem Elektrophil schon in einem Schritt zweifach derivatisiert werden können.^[150-152] Die geminalen Dilithio- oder Dinatriumverbindungen stellen deshalb geeignete Vorstufen zur Synthese mehrkerniger Gold(I)-Komplexe dar.

Die Arbeiten von Bonati *et al.* haben gezeigt, daß Polyaurierungen schon unter milden Bedingungen stattfinden können, wenn das zu aurierende System ausreichend stark C-H-acide Protonen besitzt. Unter anderem wurden auch Pyrazolone durch Behandeln mit einer methanolischen KOH-Lösung in Gegenwart von zwei Äquivalenten LAuX diauriert.^[153]



1.3.2 Darstellung von Komplexen des geminal doppelt aurierten Di(methylsulfonyl)methans, $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}(\text{AuL})_2$

Die Diaurierung von Di(methylsulfonyl)methan erfolgte gemäß Schema D.1 durch Umsetzung der dilithiierten Form des Sulfons mit zwei Äquivalenten LAuCl in THF bei Trockeneistemperatur und unter Lichtausschluß.

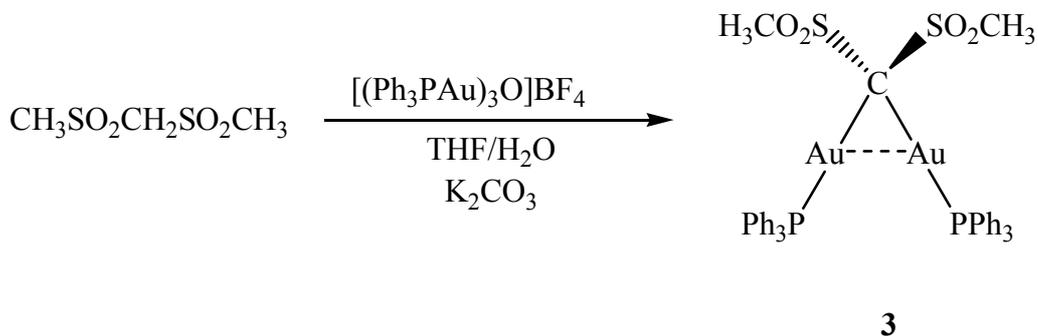


Schema D.1: Darstellung der diaurierten Disulfone **3** – **5**.

Die Reaktionsmischungen wurden über Nacht auf RT erwärmen gelassen, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Produkte aus den Rückständen mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Diethylether und Pentan erhielt man nach Trocknen im Vakuum farblose Pulver in hohen Ausbeuten zwischen 89 und 92 %. Alle drei Verbindungen weisen hohe Zersetzungspunkte (zwischen 179 und 194 °C) auf. Die Zersetzung verläuft unter Abscheidung von elementarem Gold. Die diaurierten Verbindungen erwiesen sich wie die monoaurierten Vorstufen als in polaren Lösungsmitteln, wie THF, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gut lösliche Substanzen. Die Zersetzung der Substanzen in Lösung bei längerem Stehenlassen an Tageslicht und bei Raumtemperatur geht schneller vonstatten als bei den monoaurierten Verbindungen.

In Anlehnung an das in Abschn. **3** besprochene, durch Struchkov *et al.* eingeführte Verfahren der Diaurierung von Malodinitril^[128] mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ konnte **3** ferner durch Umsetzung von Di(methylsulfonyl)methan mit einer äquimolaren Menge an

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Gegenwart von K_2CO_3 in einem THF/Wasser-Gemisch dargestellt werden.



Hierzu wurde eine Lösung von Di(methylsulfonyl)methan und K_2CO_3 in einem THF/Wasser-Gemisch mit einer Suspension einer äquimolaren Menge an $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluß für einen Tag unter diesen Bedingungen gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Extraktion mit CH_2Cl_2 konnte **3** nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels in 45 %iger Ausbeute erhalten werden.

Spektroskopische Charakterisierung:

Alle drei Verbindungen konnten anhand der NMR-Spektren, durch Massenspektrometrie und Elementaranalysen identifiziert werden. Lösungen der Verbindungen **3** und **5** in CD_2Cl_2 weisen im ^1H -NMR-Spektrum für die Phenylgruppen der Liganden ein Multiplett im Bereich von 7.15 bis 7.90 (**3**) bzw. von 7.51 bis 7.39 ppm (**5**) sowie ein Singulett für die beiden Methylgruppen bei 3.23 (**3**) bzw. 3.29 ppm (**5**). Die Verbindung **4** weist neben diesen Signalgruppen bei 7.37 bis 7.69 ppm (Ph) und bei 3.19 ppm (SMe) noch das Dublett bei 2.21 ppm für die P-ständigen Methylgruppen auf [$^2\text{J}(\text{PH}) = 17$ Hz]. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** und **5** weisen für die PPh-Gruppen (134.5 bis 129.5 ppm für **3**; 129.75 bis 133.79 ppm für **5**) und die Singulett für SMe-Gruppen bei 48.5 ppm (**3**) bzw. 48.78 ppm (**5**) das typische Signalmuster auf. Für Verbindung **4** entfallen für die Signale für die Phenylringe bei 133.08 bis 129.62 ppm die Multiplizitäten. Bei 48.82 und 14.42 werden S-Me bzw. P-Me beobachtet ($^2\text{J}(\text{PC}) = 38$ Hz). Weder das für **3** und **4** erwartete Triplet noch das für **5** erwartete Singulett für das jeweilige zentrale C-Atom kann detektiert werden, da die betroffenen quartären C-Atome abträgliches Relaxationsverhalten zeigen.

Für **3** und **4** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein scharfes Singulett bei 37.1 bzw. 22.8 ppm detektiert, was die Äquivalenz der beiden Phosphoratome in Lösung belegt (Abb. D.3).

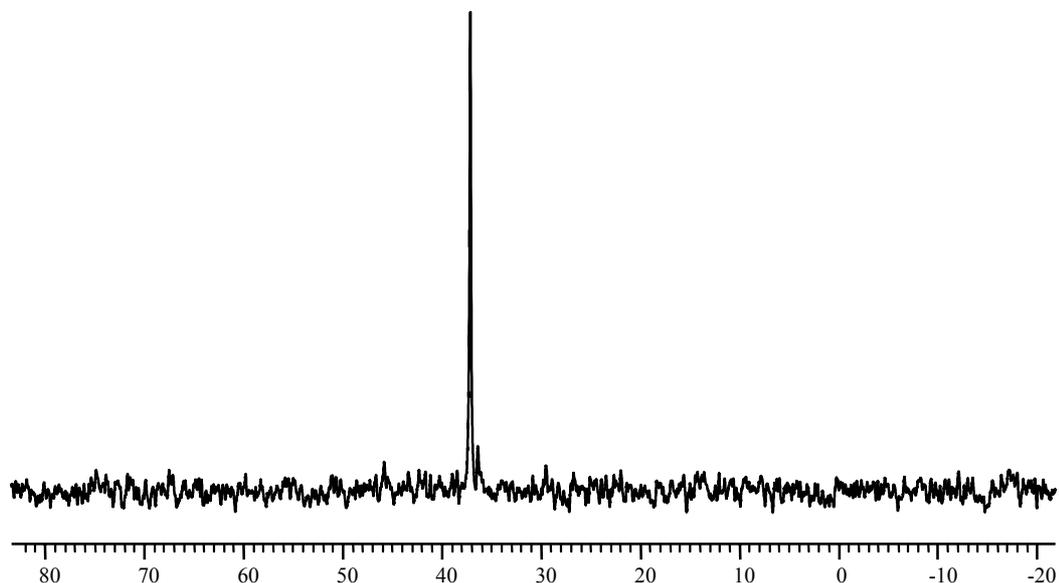


Abb. D.3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **3** in CD_2Cl_2 bei RT.

Die FAB-Massenspektren lassen neben dem Molekülionenpeak ($m/z = 1088$ für **3**, 964 für **4**, 1176 für **5**) als Folge des typischen Zerfallsmusters von Organogold(I)-Verbindungen noch Signale für $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 720$ bei **3**, 595 bei **4**, 809 bei **5**) und $[\text{LAu}]^+$ ($m/z = 459$ bei **3**, 396 bei **4**, 503 bei **5**) erkennen.

In keinem der Massenspektren finden sich Hinweise auf ein trinukleares Kation $[\text{R}_2\text{C}(\text{AuL})_3]^+$, welches durch Aufnahme einer LAu^+ -Gruppe entstehen könnte. Offensichtlich sind die hier untersuchten Verbindungen bezüglich einer weiteren Aurierung abgesättigt, was im gezielten Experiment für **3** bestätigt werden konnte.

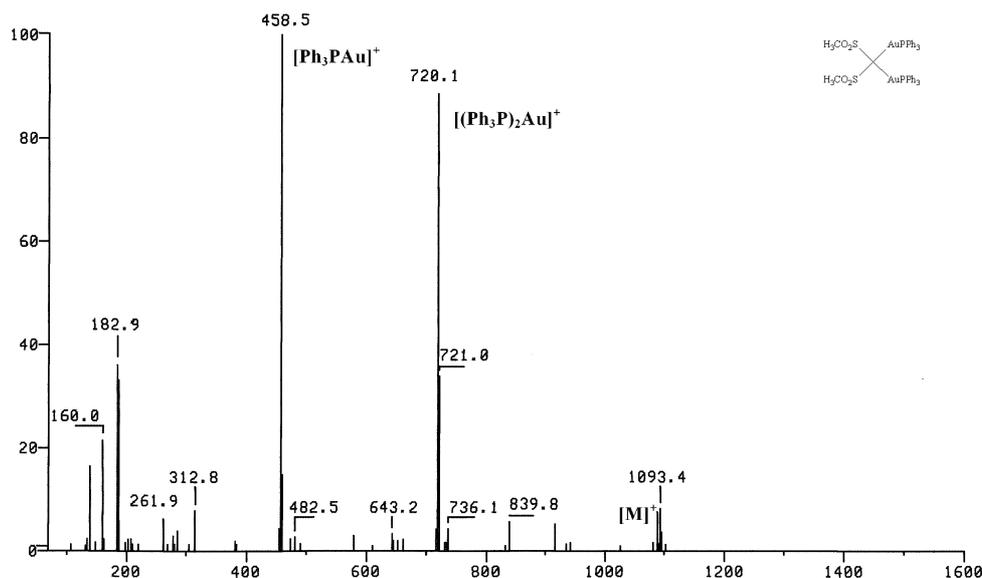


Abb. D.4: FAB-Massenspektrum von **3**.

Festkörperstruktur:

Kristalle von **3** und **5** konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in Lösungen der Verbindungen in CH_2Cl_2 bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die diaurierten Verbindungen kristallisieren isomorph und Solvens-frei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen pro Elementarzelle.

Den Molekülen kommt keine kristallographisch auferlegte Symmetrie zu, aber die Abweichungen von der C_2 -Symmetrie sind gering. Die virtuelle zweizählige Achse verläuft durch das C1-Atom entlang der Halbierenden der Au1-C1-Au2- und S1-C1-S2-Winkel.

Die Au1-P1- und Au2-P2-Bindungslängen von 2.2678(16) bzw. 2.2578(18) Å weichen nur unerheblich von den im diaurierten Malodinitril gefundenen 2.269 und 2.267 Å ab. Gleiches gilt für die Au-C-Bindungslängen: 2.087(6) Å für Au1-C1 und 2.096(6) Å für Au2-C1, zu vergleichen mit 2.107 und 2.095 Å im Malodinitril-Derivat. Der verglichen mit **1** etwas kürzere Au-C-Bindungsabstand ist auf die veränderten elektronischen Verhältnisse am zentralen C-Atom zurückzuführen, welches in **3** von zwei elektro-negativen LAu-Substituenten koordiniert ist.

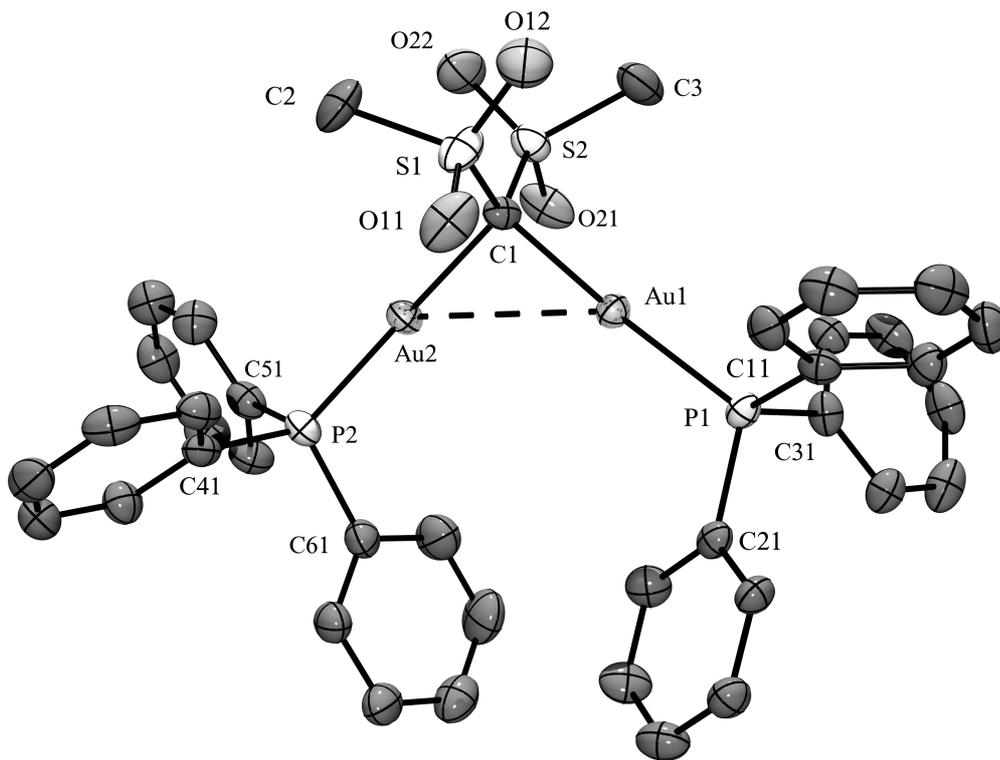


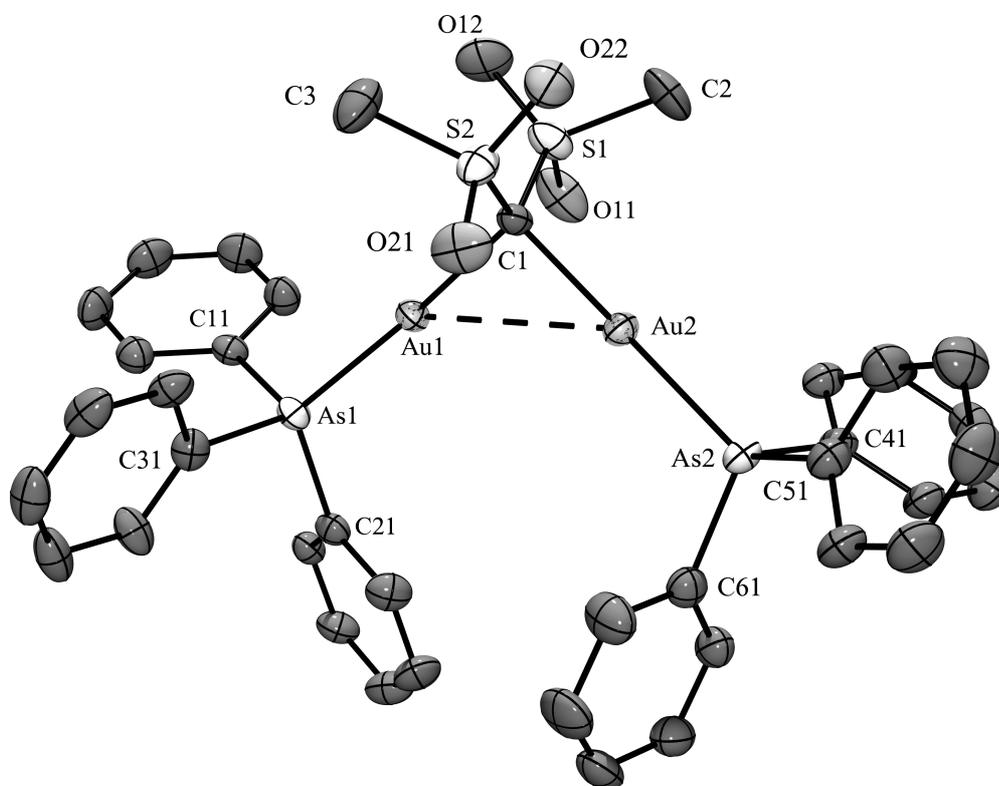
Abb. D.5: Festkörperstrukturen von **3** (ORTEP, ohne H-Atome).

Die beiden S- und P-Atome weisen eine fast reguläre, das zentrale C-Atom eine stark verzerrte tetraedrische Koordination auf. Der Winkel Au1-C1-Au2 weicht nämlich mit $95.7(3)^\circ$ erheblich vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Diese Abweichung kann auf Gold-Gold-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, die sich in einem Gold-Gold-Abstand von 3.1014 \AA äußern. Dementsprechend ist der Winkel S1-C1-S2 auf $115.8(4)^\circ$ aufgeweitet, wobei die gegenseitige Abweichung vom Tetraederwinkel weit weniger drastisch ausfällt als beim Winkel Au1-C1-Au2. Die funktionellen Gruppen befinden sich in einer gestaffelten Konformation, wodurch die Repulsion auf ein Minimum beschränkt ist.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **3**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-P1	2.2678(16)	S1-C1-S2	115.8(4)
Au1-C1	2.087(6)	Au1-C1-Au2	95.7(3)
Au2-P2	2.2578(18)	S1-C1-Au2	112.4(4)
Au2-C1	2.096(6)	S2-C1-Au1	113.4(4)
Au1-Au2	3.1014(4)	P1-Au1-C1	176.11(18)
C1-S1	1.732(7)	P2-Au2-C1	177.21(18)
C1-S2	1.751(7)		

Verbindung **5** zeigt ebenso wie Verbindung **3** virtuelle C_2 -Symmetrie. Die Au-As-Bindungslängen sind mit 2.3635(5) und 2.3590(5) Å nahezu identisch und weichen nur unerheblich vom Au-C-Abstand in der Stammverbindung $\text{Ph}_3\text{AsAuMe}^{[154]}$ mit 2.3800 Å ab.

**Abb. D.6:** Festkörperstrukturen von **5** (ORTEP, ohne H-Atome).

Die Au-As-Bindungslängen sind aufgrund des größeren Atomradius des As-Atoms um ca. 0.1 Å länger als die Au-P-Bindungslängen in **3**. Die geometrischen Gegebenheiten von **5** sind ansonsten denen der Verbindung **3** nahezu identisch. Das zentrale C-Atom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung mit einem Winkel Au2-C1-Au1 von nur 94.06(19)°. Der kleine Winkel ist wiederum Resultat einer Au-Au-Wechselwirkung, die sich in einem Kontakt von 3.0451 Å äußert. Der Winkel S1-C1-S2 von 116.2(3)° und die Au1-C1- und Au2-C1-Bindungslängen von 2.082(5) bzw. 2.080(5) Å sind mit den in **3** gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **5**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-As1	2.3636(5)	S1-C1-S2	116.2(3)
Au1-C1	2.082(5)	Au1-C1-Au2	94.06(19)
Au2-As2	2.3590(5)	S1-C1-Au2	112.8(2)
Au2-C1	2.080(5)	S2-C1-Au1	113.5(3)
Au1-Au2	3.0451(3)	As1-Au1-C1	176.46(13)
C1-S1	1.738(5)	As2-Au2-C1	177.82(13)
C1-S2	1.745(5)		

Einkristalle eines 1:1-Solvats von **4** wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der diaurierten Verbindung in CH₂Cl₂ bei -10 °C erhalten.

Die Kristalle sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 2$). Auch hier sind die Moleküle annähernd C₂-symmetrisch, mit einer virtuellen zweizähligen Achse durch das C1-Atom entlang den Winkelhalbierenden von Au1-C1-Au2 und S1-C1-S2. Die Au-P- sowie die Au-C-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.2666 bzw. 2.104 Å im erwarteten Bereich. Die beiden Methylgruppen des Phosphanliganden liegen in der durch die Atome Au1-C1-Au2 aufgespannten Ebene, wodurch die sterisch am wenigsten anspruchsvolle Konformation eingenommen wird.

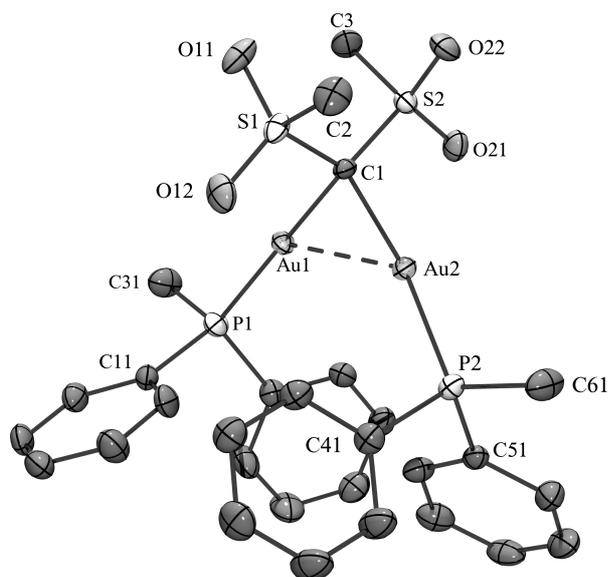


Abb. D.7: Festkörperstruktur von **4** (ORTEP, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle).

Der Winkel Au1-C1-Au2 weicht mit $90.12(12)^\circ$ erheblich vom Tetraederwinkel ab. Diese Winkelkontraktion bedingt einen engen Au-Au-Kontakt von $\text{Au1-Au2} = 2.97845(18) \text{ \AA}$. Offenbar ist die Ph_2MeP -Gruppe sterisch etwas weniger anspruchsvoll als die Ph_3P -Gruppe und erlaubt aus diesem Grunde im Vergleich zu **3** eine noch stärkere Annäherung der Ph_2MePAu -Einheiten. Der Winkel S1-C1-S2 ist mit $115.44(17)^\circ$ dem in **3** gemessenen Winkel nahezu gleich, da sich in diesem Bereich die sterische Umgebung kaum geändert hat.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **4**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-P1	2.2695(9)	S1-C1-S2	115.44(17)
Au1-C1	2.109	Au2-C1-Au1	90.12(12)
Au2-P2	2.2638(9)	S1-C1-Au2	108.99(16)
Au2-C1	2.099(3)	S2-C1-Au1	115.56(17)
Au1-Au2	2.97845(18)	P1-Au1-C1	174.50(9)
C1-S1	1.751(3)	P2-Au2-C1	171.24(9)
C1-S2	1.731(3)		

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in den Verbindungen **3** - **5** die geometrischen Verhältnisse nahezu vollständig übereinstimmen und daß die Variation des Liganden nur unwesentliche geometrische Veränderungen hervorruft.

Versuch einer weiteren Aurierung von 3:

Die eingangs beschriebene Fähigkeit elementzentrierter zweikerniger Goldverbindungen, durch Aufnahme weiterer LAu^+ -Einheiten polyaurierte Spezies zu bilden, sollte auch am Beispiel der Verbindung **3** überprüft werden. Hierbei war im Erfolgsfall auch die Frage zu klären, an welcher Stelle eine weitere Addition einer Ph_3PAu^+ -Einheit eintritt – am bereits zweifach aurierten C-Atom oder an einem der O-Atome einer Sulfonylgruppe.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von **3** in THF bei Trockeneisttemperatur mit zwei Äquivalenten $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, dargestellt aus äquimolaren Mengen an Ph_3PAuCl und AgBF_4 in THF ebenfalls bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, umgesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die löslichen Produkte mit CH_2Cl_2 aus dem Rückstand extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein dunkelbraunes Pulver erhalten.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Produkts zeigt Signale bei 37.1 und 43.7 ppm. Ersteres ist der diaurierten Ausgangsverbindung zuzuschreiben, während letzteres dem Salz $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{BF}_4$ zuzuordnen ist, welches aus dem eingesetzten $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ in einer Ligandenaustauschreaktion entstanden ist (Abb. D.8).

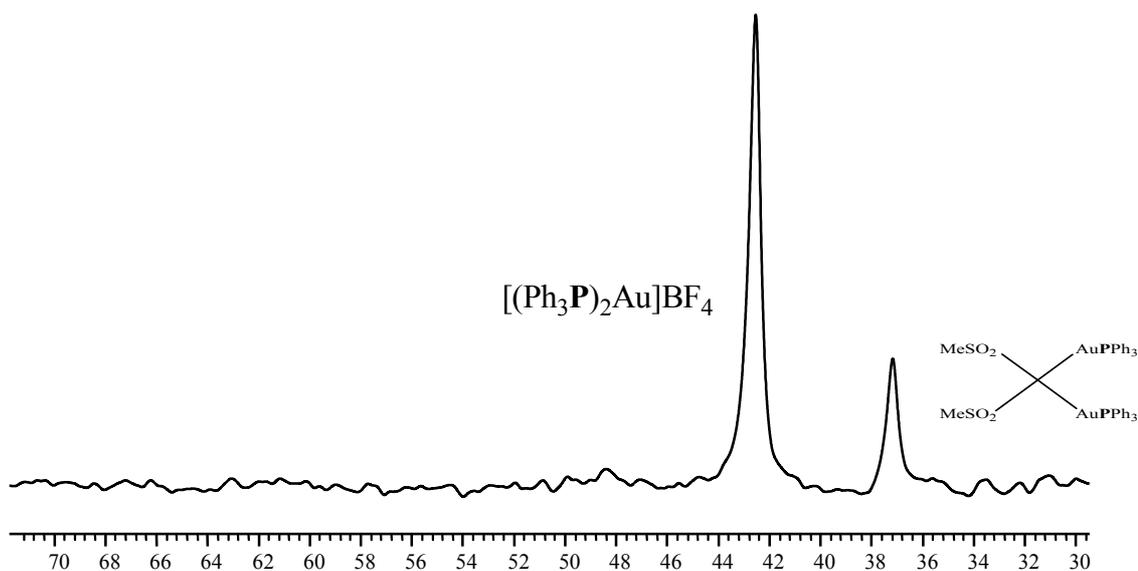
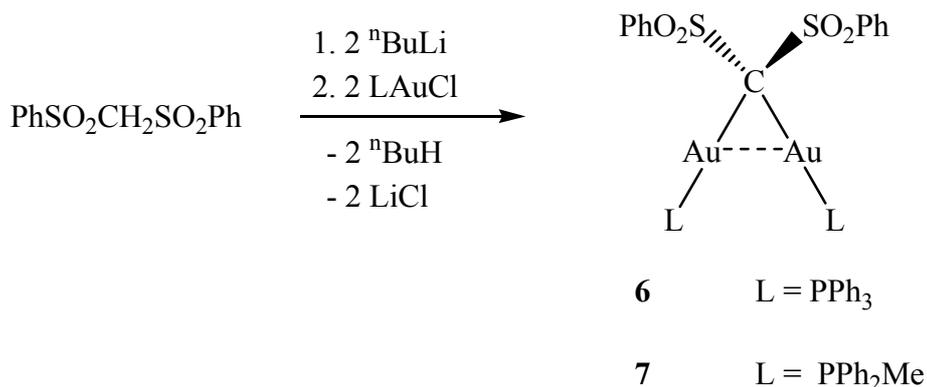


Abb. D.8: In CD_2Cl_2 aufgenommenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Aus diesem Resultat wird klar, dass es bei der Testreaktion trotz eines Überschusses an Aurierungsreagenz zu keiner weiteren Aurierung gekommen ist. Offenbar schirmen die beiden Sulfonylgruppen das zentrale C-Atom soweit ab, daß eine weitere Aurierung sterisch verhindert wird. Dieser Befund wird auch durch die Beobachtungen bei den Aurierungen mittels Trigoldoxoniumsalz bestätigt: Trotz eines Überschusses an Aurierungsreagenz werden die Sulfon-Substrate nur zweifach auriert, während bei dem von Struchkov *et al.* umgesetzten Malodinitril eine dreifache Aurierung stattfindet. Bei den Versuchen mit Sulfonen fand allerdings auch keine Aurierung an einem O-Atom der Sulfonylgruppen statt. Offenbar sind die dabei aufzubauenden Au-O-Bindungen nach dem HSAB-Konzept nur sehr schwach, so daß über eine Ligandenumverteilung eine spontane Stabilisierung eintritt.

1.3.3 Darstellung von Komplexen des geminal diaurierten Di(phenylsulfonyl)methans, $(\text{PhSO}_2)_2\text{C}(\text{AuL})_2$

Die Darstellung der diaurierten Verbindungen erfolgte analog zu der in Abschn. 1.3.2 beschriebenen Vorgehensweise durch Umsetzung des dilithiierten Di(phenylsulfonyl)methans mit zwei Äquivalenten LAuCl in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ausschluß von Licht.



Schema D.2: Darstellung der diaurierten Verbindungen **6** und **7**.

Nach der Aufarbeitung konnten die beiden Verbindungen in jeweils 88 %iger Ausbeute als farblose Pulver isoliert werden. Die Produkte zeigen eine schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Diethylether, sind aber in polaren Lösungsmitteln wie THF, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gut löslich, wobei jedoch unter Abscheidung von elementarem Gold Zersetzung stattfindet, sobald die Lösungen bei Raumtemperatur am Tageslicht stehengelassen werden. Beide Verbindungen stellen hochschmelzende Substanzen dar, die sich unter Abscheidung von elementarem Gold zersetzen, sobald sie auf 195 bzw. 197 °C erhitzt werden.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert. Sie weisen in den ^1H -NMR-Spektren im Bereich von 8.18 bis 7.24 ppm (**6**) bzw. von 8.18 bis 7.23 ppm (**7**) die Multiplettsignale der Phenylgruppen auf. Für **7** tritt ergänzend das Dublett bei 2.08 ppm der Methylprotonen auf ($^2J_{\text{PH}} = 16.5$ Hz). In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können die Signale der Phenylgruppen im Bereich von 134.6 bis 128.1 ppm (**6**) bzw. von 132.8 bis 128.8 ppm (**7**) detektiert werden, für **7** bei 14.3 ppm das Dublett der Methylgruppe ($^1J_{\text{PC}} = 26.4$ Hz).

Während für **7** das zentrale C-Atom aus im vorherigen Kapitel genannten Gründen nicht detektiert wurde, ist dies für **6** gelungen. Bei $\delta = 116.6$ ppm tritt das erwartete Triplet mit einer Kopplungskonstanten von 75 Hz auf (Abb. D.9).

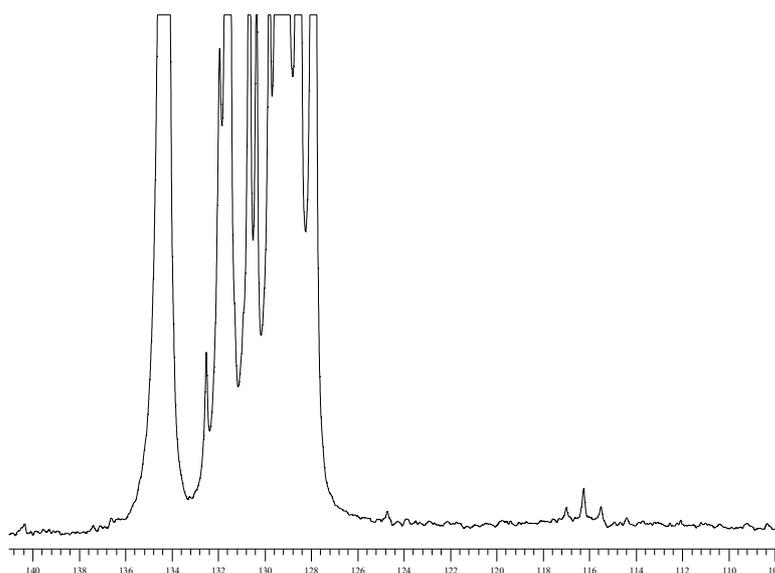


Abb. D.9: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in CD_2Cl_2 .

Hierfür war eine Aufnahmedauer des NMR-Experiments von 48 h erforderlich. Der Verschiebungswert von $\delta = 116.6$ ppm verdeutlicht erneut den elektronegativen Charakter der Au(I)-Gruppe: Die sukzessive Substitution der Methylenprotonen des Edukts durch LAu^+ -Gruppen führt zu einer zunehmenden Tieffeldverschiebung der Resonanz des zentralen C-Atoms.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für beide Verbindungen jeweils ein scharfes Singulett bei 37.3 ppm (**6**) bzw. 21.9 ppm (**7**), was die Äquivalenz der beiden Liganden in Lösung und bei Raumtemperatur belegt. Bezogen auf die Vergleichswerte der Verbindungen **3** und **4** ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede.

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturuntersuchung taugliche Einkristalle eines 1:1-Solvats von **6** konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Chloroformlösung der Verbindung bei -10°C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle ($Z = 4$). Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der diaurierten Verbindung sowie ein Molekül Lösungsmittel (CHCl_3), zwischen denen keine nennenswerten Wechselwirkungen auftreten.

Die Moleküle erfüllen im Kristallgitter, wie in den vorher beschriebenen Fällen, nahezu die Anforderungen für C_2 -Symmetrie. Grundsätzlich läßt sich als übergeordnetes Strukturmotiv eine gestaffelte Konformation beobachten.

Die Au-P- und Au-C-Bindungen mit durchschnittlich 2.2648 bzw. 2.1075 Å liegen in den für diese Elementkombinationen typischen Bereichen und sind mit denen in **3** nahezu identisch. Die beiden Goldatome weisen eine lineare Koordinationsgeometrie auf ($\angle \text{P1-Au1-C1}$: $172.23(8)^\circ$; $\angle \text{P2-Au2-C1}$: $172.61(7)^\circ$), während die beiden S- und P-Atome tetraedrisch koordiniert sind. Das zentrale C-Atom befindet sich in einer stark verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Winkel Au1-C1-Au2 weicht mit $87.18(10)^\circ$ noch deutlicher vom Tetraederwinkel ab als entsprechende Winkel in den voranstehend beschriebenen Strukturen, verknüpft mit einem sehr kurzen Au-Au-Kontakt von 2.9066(1) Å. Sterische Gründe sollten für die Abstufung keine wesentliche Rolle spielen da die PhSO_2 - wie die MeSO_2 -Gruppen sich in wenig gehinderte Positionen drehen können. Auf der dem Au-C-Au Winkel gegenüberliegenden Seite ist der Winkel S1-C1-S2 auf $117.15(15)^\circ$ aufgeweitet (Abb. D.10).

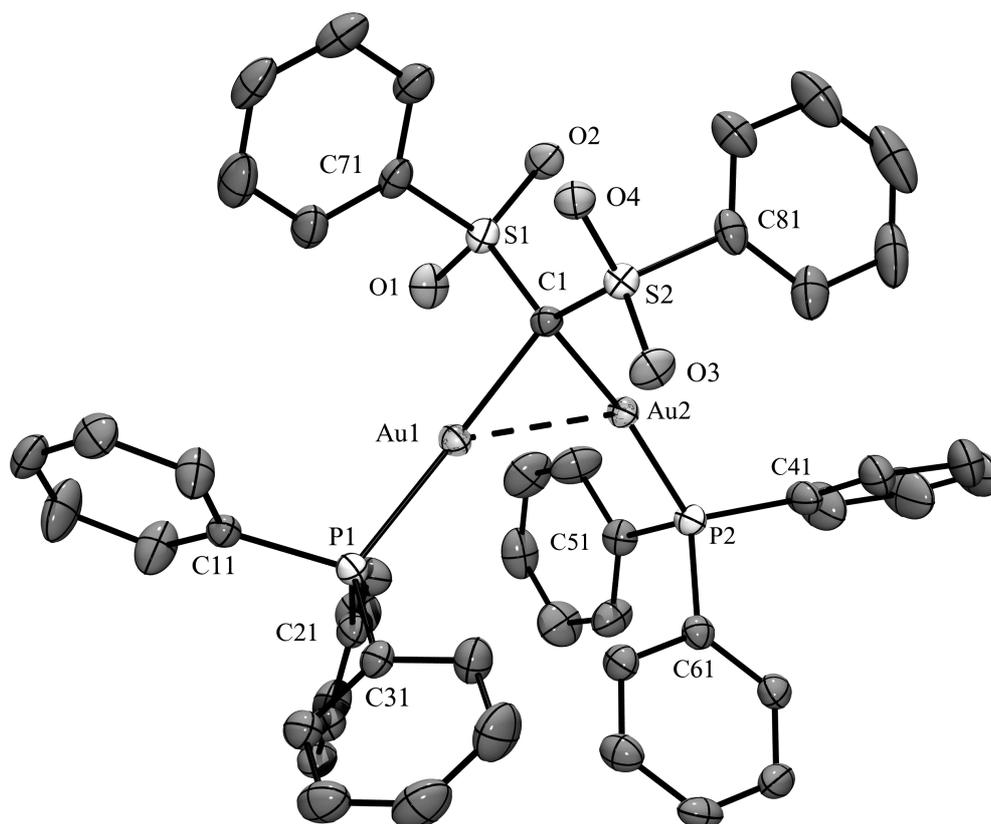


Abb. D.10: Festkörperstruktur von **6** (ORTEP, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle).

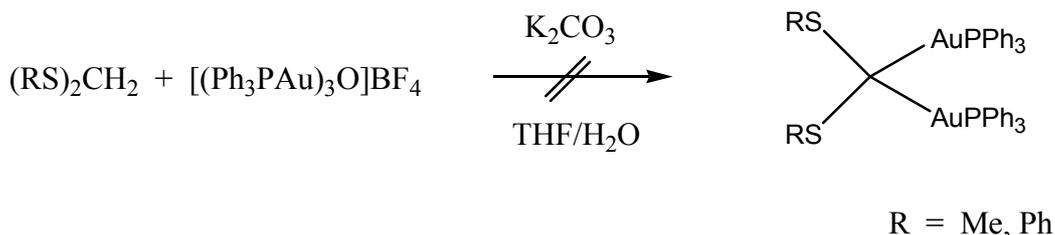
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **6**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-P1	2.2630(7)	S1-C1-S2	117.15(15)
Au1-C1	2.104(3)	Au1-C1-Au2	87.18(10)
Au2-P2	2.2666(7)	S1-C1-Au2	112.63(13)
Au2-C1	2.111(3)	S2-C1-Au1	115.20(14)
Au1-Au2	2.90664(15)	P1-Au1-C1	172.23(7)
C1-S1	1.744(3)	P2-Au2-C1	172.61(8)
C1-S2	1.734(3)		

Versuche der Aurierung von Di(methylthio)methan und Di(phenylthio)methan mittels $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$:

Die erfolgreiche Darstellung von **3** über die Oxoniumsalzmethode gab Anlaß zu Überlegungen, diese Syntheseroute von den Sulfonen auf die Sulfide Di(methylthio)methan bzw. Di(phenylthio)methan, den Synthesevorstufen der Sulfone, zu übertragen. Auch Methylengruppen in einer Brückenposition zwischen Thioetherfunktionen besitzen noch deutlich C-H-aciden Charakter.

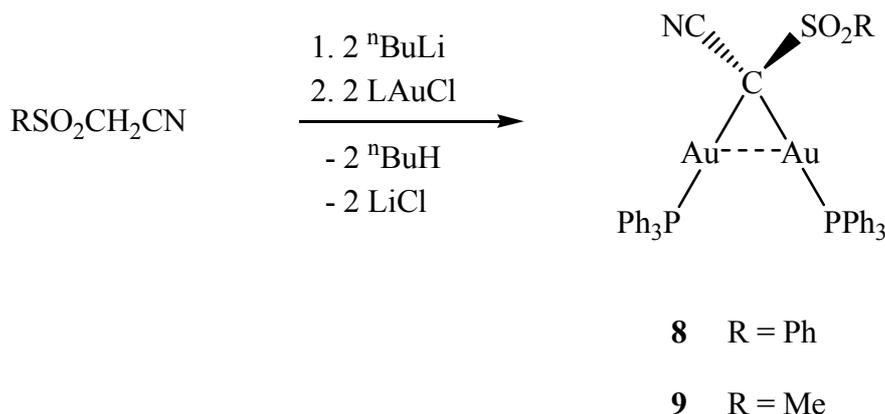
Hierzu wurde eine Lösung von Di(thioether) und K_2CO_3 in einem THF/Wasser-Gemisch mit einer Suspension einer äquimolaren Menge an $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und das Reaktionsgemisch für einen Tag unter diesen Bedingungen unter Lichtausschluß gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Extraktion mit CH_2Cl_2 wurde erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das vom Produkt bei Raumtemperatur aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nur ein Signal bei 24.7 ppm, was dem Signal für $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ entspricht.



Die Methylengruppen der Thioether sind offenbar nicht acide genug, um vom Oxoniumsalz deprotoniert zu werden.

1.3.4 Aurierung von PhSO₂CH₂CN und MeSO₂CH₂CN

Durch Umsetzung der dilithiierten Cyanomethylsulfone PhSO₂CH₂CN bzw. MeSO₂CH₂CN mit zwei Äquivalenten (Ph₃P)AuCl in THF bei -78 °C unter Lichtausschluß lassen sich die Verbindungen **8** und **9** nach der üblichen Aufarbeitung in durchschnittlich 85 %iger Ausbeute isolieren.



Schema D.3: Darstellung der diaurierten Verbindungen **8** und **9**.

Die Verbindungen **8** und **9** stellen in polaren Lösungsmitteln wie THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ oder Aceton lösliche Substanzen dar, die sich beim Erhitzen auf 188 bzw. 175 °C unter Abscheidung von elementarem Gold zersetzen.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die beiden Verbindungen wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalysen und Massenspektrometrie charakterisiert. In den ¹H-NMR-Spektren wird jeweils im Bereich von 8.15 bis 7.33 ppm (**8**) bzw. 7.85 bis 7.11 ppm (**9**) ein Multiplett für die Signale der Phenylgruppen gefunden, für Verbindung **9** außerdem noch ein Singulett bei 3.20 ppm für die Methylgruppe. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum treten im Bereich von 135.8 bis 127.6 ppm (**8**) bzw. 134.6 bis 129.2 ppm (**9**) die Signale der Phenylkohlenstoffatome auf. Das C-Atom der Nitrilgruppe der Verbindung **8** ergibt ein Singulett bei 124.9 ppm, die Methylgruppe der Verbindung **9** ein solches bei 46.9 ppm. In keinem der beiden Fälle konnte das zentrale C-Atom detektiert werden. ³¹P-Singulettssignale der beiden Verbindungen bei 37.9 (**8**) bzw. 37.7 ppm (**9**) zeugen von der Äquivalenz der R₃P-Liganden in Lösung bei Raumtemperatur.

Im FAB-Massenspektrum werden neben den Molekülionenpeaks ($m/z = 1097$ für **8**, 1034 für **9**) noch die Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ bei $m/z = 720$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ bei $m/z = 459$ als Basispeak detektiert. Des Weiteren wurde für **9** noch ein Ion der Masse $m/z = 1492$ beobachtet (Abb. D.11), welches durch Anlagerung einer weiteren Ph_3PAu -Gruppe an das Molekül **M** entstanden ist.

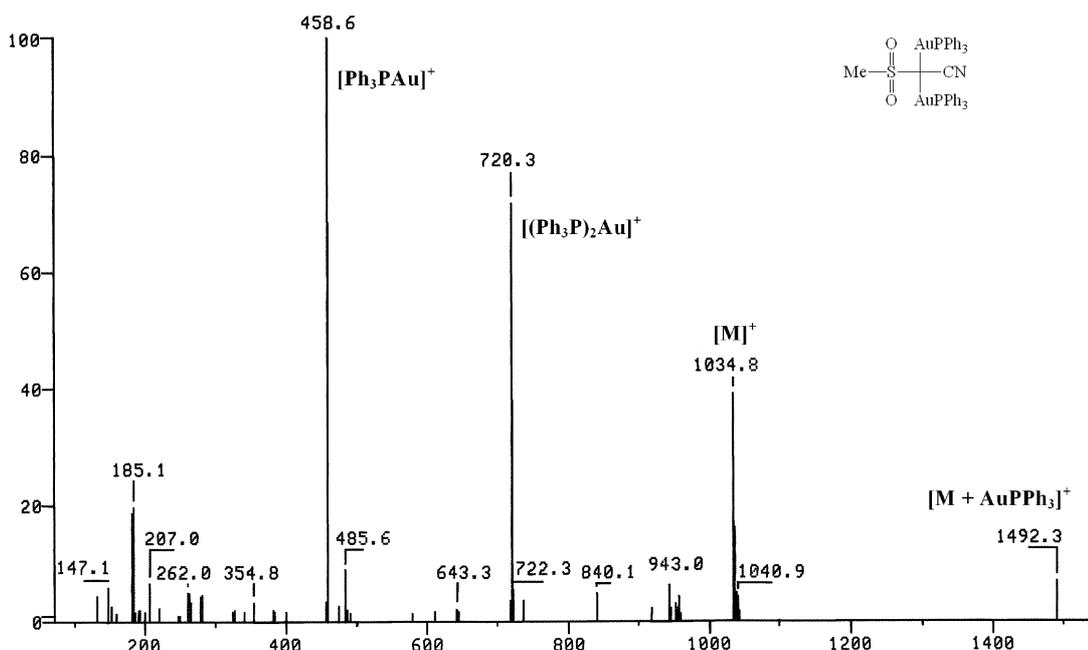


Abb. D.11: FAB-Massenspektrum von **9**.

Die CN-Streckschwingungen der beiden Verbindungen sind, verglichen mit den Banden der nichtaurierten Verbindungen, zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Für **8** wurde die CN-Schwingung bei 2139.3 cm^{-1} (Edukt: 2254.4 cm^{-1}) und für **9** bei 2161.5 cm^{-1} (Edukt: 2259.6 cm^{-1}) registriert. Diese Verschiebung ist auch bei anderen α -Gold(I)-Nitrilverbindungen beobachtet worden: Im von Struchkov *et al.* monoaurierten Ethylcyanoacetat wurde eine Erniedrigung der Wellenzahlen um 49 cm^{-1} beobachtet.^[128]

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle eines 4:5-Solvats der Verbindung **8** konnten durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Verbindung in CH_2Cl_2 bei -10 °C erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen des Komplexes und zehn Molekülen CH_2Cl_2 pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Molekülen mit nahezu identischen Geometrien, zwischen denen keine nennenswerten Wechselwirkungen auftreten. Im Kristall sind sowohl die CH_2Cl_2 -Moleküle als auch einer der Phenylringe stark fehlgeordnet, wofür sich die Fehlordnung über zwei Lagen erstreckt. Die Verbindung **8** (Abb. D.12) besitzt nicht ganz die größtmögliche denkbare Symmetrie C_s , da die Phenylsulfonylgruppen nicht symmetrisch zu den virtuellen Spiegelebenen N11-C11-S1 bzw. N21-C21-S2 angeordnet sind.

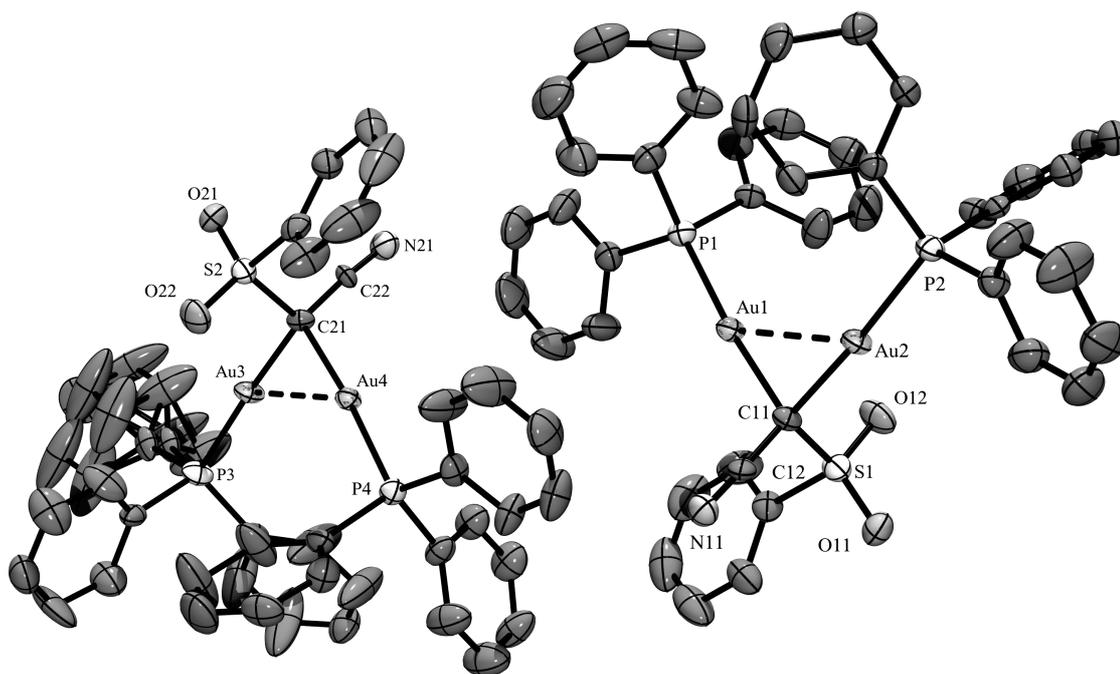


Abb. D.12: Festkörperstrukturen von **8** (ORTEP, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ein Phenylring weist eine starke Fehlordnung über zwei Lagen auf (Molekül links).

Die Au-C- und Au-P-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.1009 bzw. 2.2742 Å im üblichen Bereich. Die C-N-Bindungslängen sind mit 1.144(9) (N11-C12) und 1.134(9) Å (N21-C22) nahezu gleich der im nichtaurierten Sulfon (C-N: 1.139 Å). Die C11-C12- und C21-C22-Bindungslängen sind mit 1.444(10) bzw. 1.455(9) Å etwas kürzer (C11-C12: 1.467 Å).

Die Goldatome sind linear koordiniert (\angle P1-Au1-C11: 174.1(2)°, \angle P2-Au2-C11: 175.67(19)°; \angle P3-Au3-C21: 175.39(18)°, \angle P4-Au4-C21: 175.28(19)°), während S- und P-Atome tetraedrische Geometrie aufweisen.

Die beiden zentralen C-Atome weisen eine stark verzerrte tetraedrische Koordination auf. Die Au1-C11-Au2- und Au3-C21-Au4-Winkel sind mit 89.8(3)° bzw. 90.4(2)° wieder auffallend weit vom Tetraederwinkel entfernt. Dieser kleine Winkel ermöglicht es den Goldatomen, sich auf 2.9689(4) (Au1-Au2) bzw. 2.9766(4) Å (Au3-Au4) zu nähern. Trotz der Kontraktion der Au-C-Au-Winkel sind die S-C-C-Winkel kaum aufgeweitet (\angle S1-C11-C12: 110.4(5)°, \angle S2-C21-C22: 109.8(5)°). Die Nitril-C-Atome haben eine lineare Koordination (\angle N11-C12-C11: 177.2(8)°, \angle N21-C22-C21: 175.4(7)°). Die Konformationen entlang der C11-S1- und C21-S2-Achsen sind gestaffelt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] im CH₂Cl₂-Solvat (4:5) von **8**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Au1-P1	2.2746(18)	P1-Au1-C11	174.1(2)
Au1-C11	2.098(7)	P2-Au2-C11	175.67(19)
Au2-P2	2.2751(18)	Au1-C11-Au2	89.8(3)
Au2-C11	2.109(7)	S1-C11-C12	110.4(5)
C11-C12	1.444(10)	N11-C12-C11	177.2(8)
C12-N11	1.144(9)	P3-Au3-C21	175.39(18)
Au1-Au2	2.9689(4)	P4-Au4-C21	175.28(19)
Au3-P3	2.2740(19)	Au3-C21-Au4	90.4(2)
Au3-C21	2.098(7)	S2-C21-C22	109.8(5)
Au4-P4	2.2732(18)	N21-C22-C21	175.4(7)

Au4-C21	2.096(6)
C21-C22	1.455(9)
C22-N21	1.134(9)
Au3-Au4	2.9766(4)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des 1:1-Solvats der Verbindung **9** konnten durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Verbindung in Aceton bei -10 °C gezüchtet werden.

Die Kristalle sind orthorhombisch und kristallisieren in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Molekül des Komplexes sowie einem Acetonmolekül zusammen.

Die Geometrie des Moleküls erfüllt nicht ganz die Anforderungen für Spiegelsymmetrie, da die Methylsulfonylgruppe nicht symmetrisch zur gedachten Ebene liegt, die durch die Atome N1-C2-C1 aufgespannt ist.

Die Au-P und Au-C- Bindungslängen mit durchschnittlich 2.2753 bzw. 2.1051 Å weisen keine Anomalien auf. Die beiden Goldatome sowie das Nitril-C-Atom sind linear koordiniert ($\angle P1-Au1-C1: 173.94(19)^\circ$, $\angle P2-Au2-C1: 172.9(2)^\circ$, $\angle C1-C2-N1: 170.4(10)^\circ$), die S- und das P-Atome tetraedrisch konfiguriert. Das zentrale C-Atom weist eine verzerrt tetraedrische Koordination durch die Nitril-, die Methylsulfonyl- und die beiden Triphenylphosphangold(I)-Gruppen auf.

Der Winkel Au1-C1-Au2 ist mit $90.4(2)^\circ$ auffallend weit vom Tetraederwinkel entfernt und nahezu identisch mit den analogen Winkeln von **8**. Der Winkel C2-C1-S1 hingegen beträgt nur $106.5(5)^\circ$ und ist also noch kleiner als in Verbindung **9**. Der kleine Au1-C1-Au2-Winkel erlaubt es den beiden Goldatomen, sich auf 2.9861(3) Å zu nähern. Dieser Wert ist nur wenig länger als die in Verbindung **8** gemessenen Abstände von 2.9689(4) und 2.9766(4) Å.

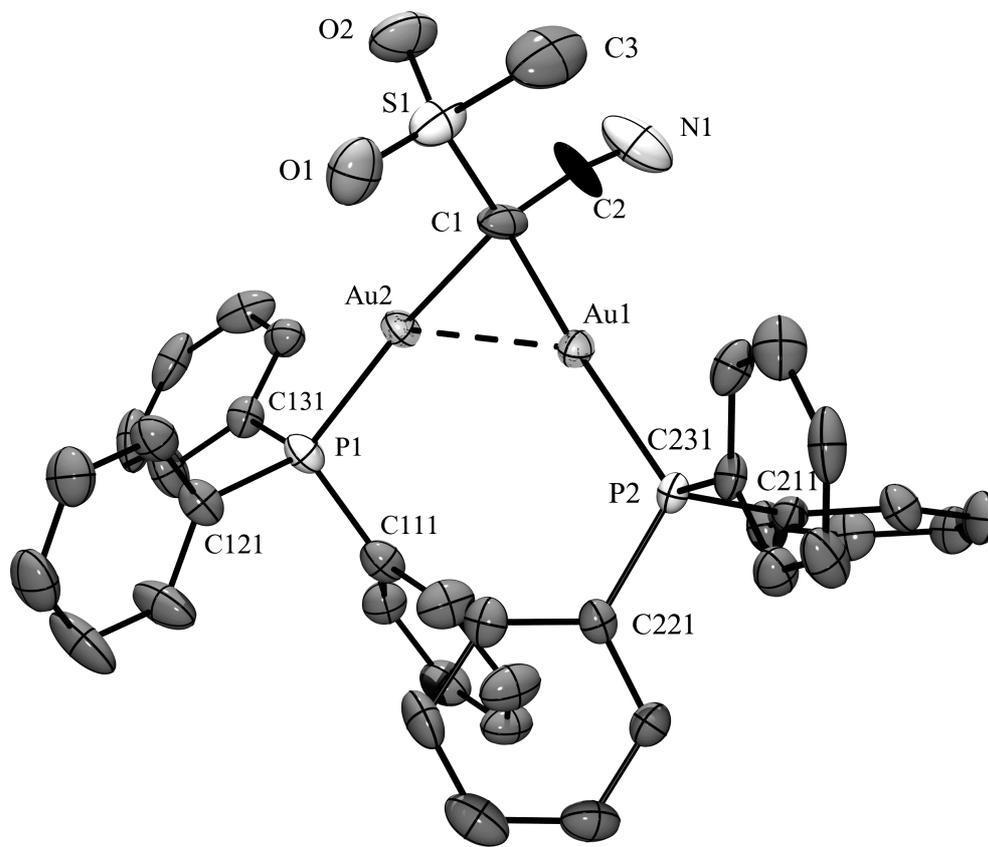


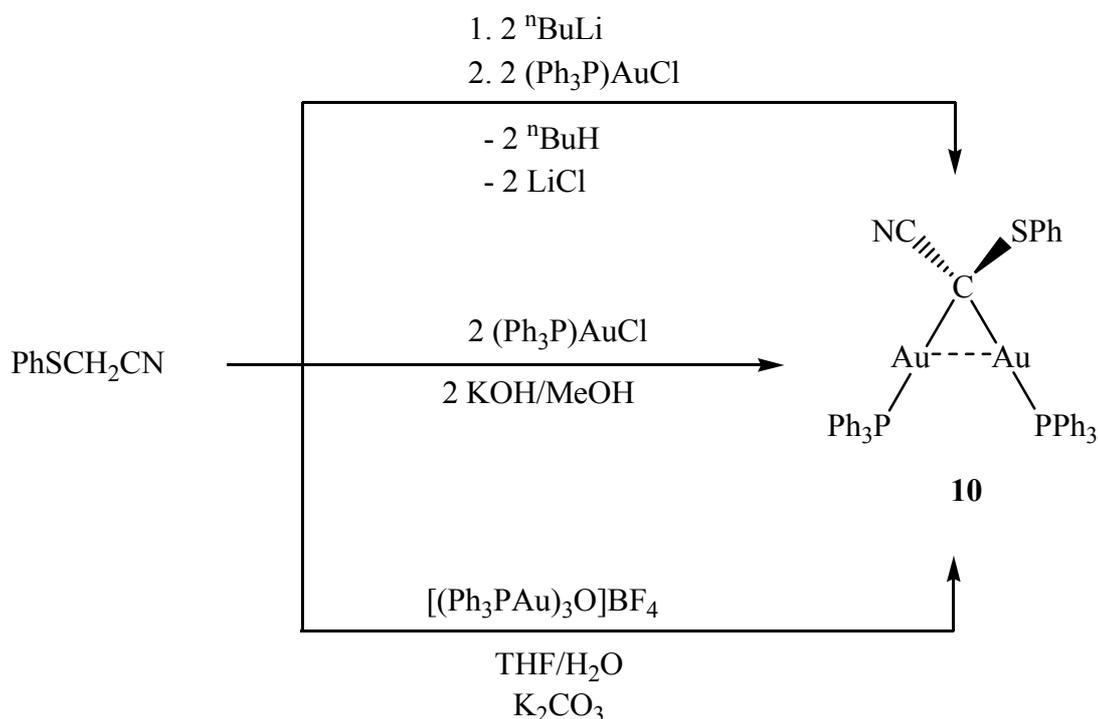
Abb. D.13: Festkörperstruktur von **9** (ORTEP, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **9**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-Au1	2.2771(16)	P1-Au1-C1	173.94(19)
Au1-C1	2.107(7)	P2-Au2-C1	172.9(2)
P2-Au2	2.2735(16)	Au1-C1-Au2	90.4(2)
Au2-C1	2.102(6)	C2-C1-S1	106.5(5)
Au1-Au2	2.9861(3)	C1-C2-N1	170.4(10)
C1-C2	1.440(10)		
C2-N1	1.129(10)		

1.3.5 Aurierung von PhSCH₂CN

Der diaurierte Cyanomethylthioether **10** konnte durch Umsetzung der dilithiierten Vorstufe von PhSCH₂CN mit zwei Äquivalenten (Ph₃P)AuCl in THF bei -78 °C unter Lichtausschluß in 84 %iger Ausbeute dargestellt werden, nachdem die Reaktionsmischung nach den in den vorherigen Kapiteln eingehend beschriebenen Vorgehensweisen aufgearbeitet worden war. Ferner konnte die Verbindung durch Umsetzung von PhSCH₂CN mit einer äquimolaren Menge an [(Ph₃PAu)₃O]BF₄ in Gegenwart von K₂CO₃ in einem THF/Wasser-Gemisch erhalten werden, wobei sich das Produkt in 54 %iger Ausbeute isolieren ließ. Die dritte alternative Syntheseroute bestand in der Umsetzung einer methanolischen Lösung von PhSCH₂CN mit zwei Äquivalenten (Ph₃P)AuCl in Gegenwart von KOH. Nach dem 3-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Extraktion mit CH₂Cl₂ aus dem Rückstand isoliert. Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt in 89 %iger Ausbeute erhalten werden.



Schema D.4: Verschiedene Synthesemöglichkeiten zur Darstellung der diaurierten Verbindung **10**.

Das Produkt **10** ist eine in unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan oder Diethylether unlösliche, in polaren Lösungsmitteln (THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) sehr gut lösliche Substanz, die sich unter Abscheidung von elementarem Gold zersetzt, sobald die Lösungen in diesen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und bei Tageslicht stehen gelassen werden. Die Substanz ist allgemein sowohl chemisch (bei der Darstellung unter basischen Bedingungen erfolgte keine Zersetzung) als auch thermisch (Zersetzungspunkt: $174\text{ }^\circ\text{C}$) relativ stabil.

Spektroskopische Charakterisierung:

Verbindung **10** konnte mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen und Massenspektrometrie charakterisiert werden. In dem ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum treten die für die Phenylgruppen erwarteten Signale als Multiplett im Bereich von 7.95 bis 6.91 ppm bzw. in einer eng beieinander liegenden Signalgruppe im Bereich von 134.6 bis 128.8 ppm auf. Deren Komponenten können aufgrund der J_{PC} -Kopplung unterschieden werden. Für die Einzeldaten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Sowohl das quartäre C-Atom als auch das C-Atom der Cyanogruppe konnten nicht detektiert werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in CD_2Cl_2 , ist ein scharfes Signal bei 37.7 ppm zu beobachten, das auf die Äquivalenz der beiden Phosphoratome in Lösung hinweist. Im FAB-Massenspektrum (Abb. D.14) sind neben dem Molekülionenpeak bei $m/z = 1066$ noch die Signale für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ bei $m/z = 721$ und für $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ bei $m/z = 459$ als Basispeak vorhanden.

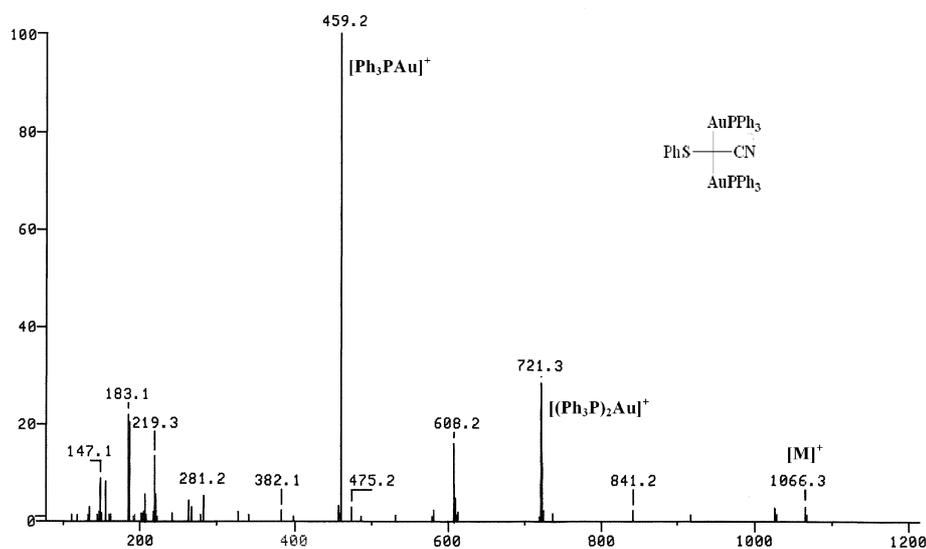


Abb. D.14: FAB-Massenspektrum von **10**.

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten gut überein

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturuntersuchung taugliche Einkristalle eines 1:1-Solvats konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Verbindung in CH_2Cl_2 bei -10 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Das Molekül besitzt nicht die größtmögliche Symmetrie C_s , da die PhS-Gruppe nicht symmetrisch zur Spiegelebene angeordnet ist, die durch die Atome S1-C1-C2 aufgespannt sein könnte.

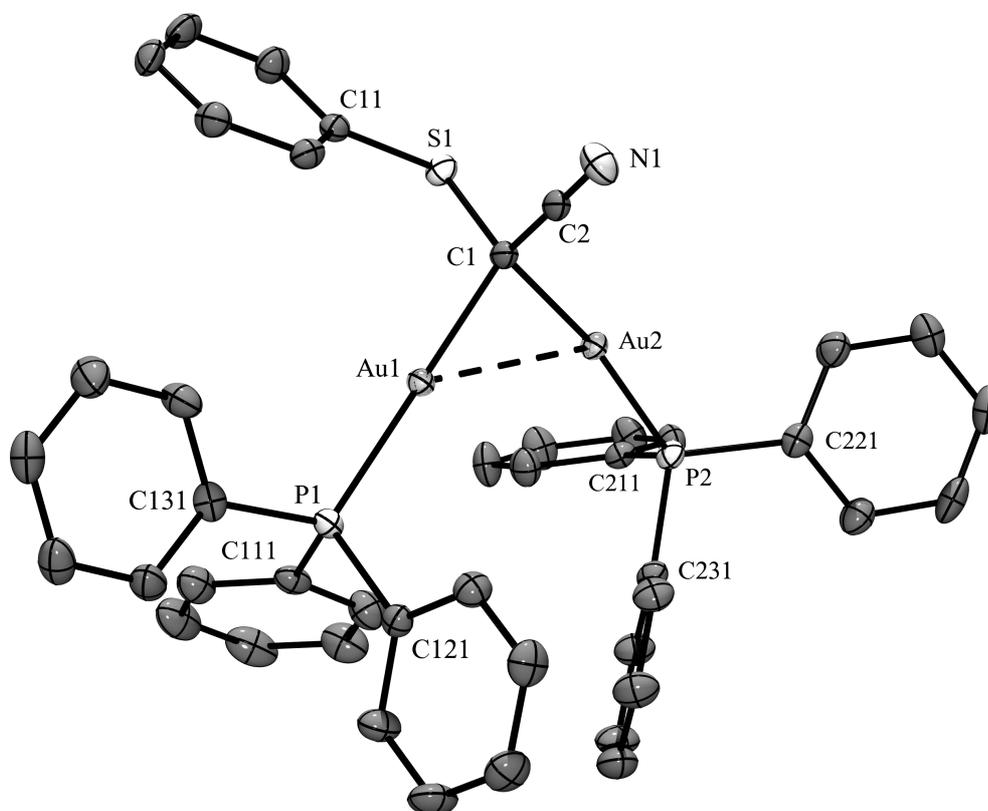


Abb. D.15: Festkörperstruktur von **10** (ORTEP, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle).

Die beiden Goldatome und das Nitril-C-Atom weisen wieder eine lineare Geometrie auf ($\angle \text{P1-Au1-C1}$: $177.97(9)^\circ$, $\angle \text{P2-Au2-C1}$: $171.74(8)^\circ$, $\angle \text{C1-C2-N1}$: $179.2(3)^\circ$). Das C1-Atom weist eine verzerrt-tetraerische Umgebung auf. Die Au-P- und Au-C-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich $2.2700(8)$ bzw. $2.094(8)$ Å im dafür

üblichen Bereich. Der Au1-C1-Au2-Winkel ist mit $87.56(11)^\circ$ auffallend weit vom Tetraederwinkel entfernt, was starke aurophile Wechselwirkungen nahelegt. Der Au-Au-Abstand liegt in diesem Fall nur bei $2.89765(16) \text{ \AA}$ und ist damit nur unwesentlich größer als der schon oft zitierte Abstand benachbarter Atome im metallischen Gold (2.88 \AA). Der Winkel C2-C1-S1 ist mit $112.2(2)^\circ$ nur wenig aufgeweitet. Die intramolekularen Au...S-Abstände betragen für Au1-S 3.279 und für Au2-S 3.202 \AA und sind damit noch kürzer als die Summe $r(\text{Au} + \text{S}) = 3.5 \text{ \AA}^{[155]}$ der van der Waals-Radien der beteiligten Atome. Der Beitrag ist aber vermutlich nicht signifikant.

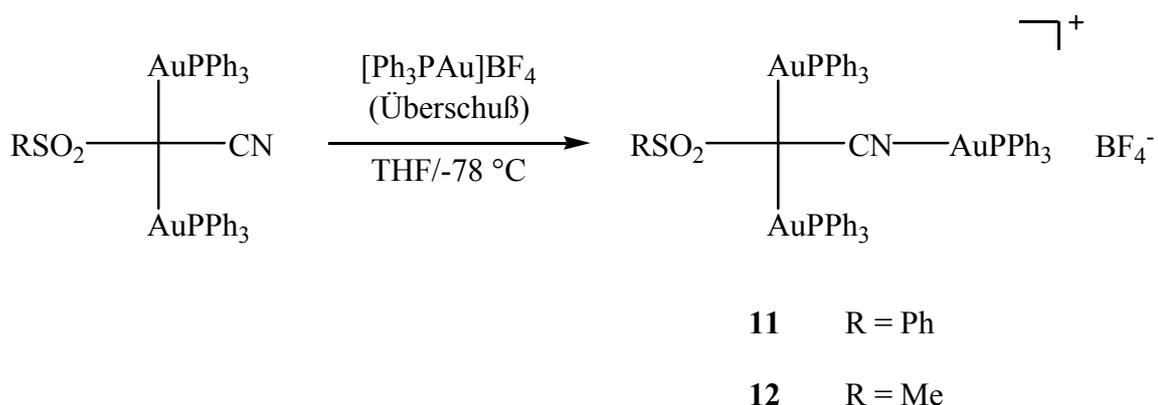
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **10**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-Au1	2.2720(8)	P1-Au1-C1	177.97(9)
Au1-C1	2.092(3)	P2-Au2-C1	171.74(8)
P2-Au2	2.2680(8)	Au1-C1-Au2	87.56(11)
Au2-C1	2.097(3)	C2-C1-S1	112.2(2)
Au1-Au2	2.89765(16)	C1-C2-N1	179.2(3)
C1-C2	1.429(5)	C1-S1-C11	106.21(14)
C2-N1	1.154(4)		
C1-S1	1.796(3)		

1.3.6 Aurierung von 1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethylphenylsulfon und –methylsulfon zu dreikernigen Komplexen

Durch Umsetzung von **8** und **9** mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ sollte die Frage geklärt werden, ob eine Weiteraurierung möglich ist und in welchen Positionen eine solche eintritt. Wie oben gezeigt ist eine Aurierung von **3** nicht möglich.

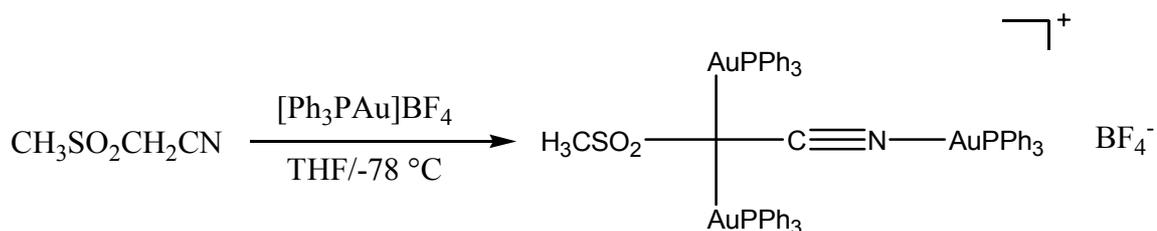
Die Reaktionen von **8** und **9** mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ in THF bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ sind dagegen erfolgreich verlaufen und führten zur Komplexbildung am N-Atom der Nitrilgruppe.



Schema D.5: Darstellung der trinuklearen Verbindungen **11** und **12**.

Dazu wurden die diaurierten Verbindungen in THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Überschuß an $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$, zuvor *in situ* aus äquimolaren Mengen an $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und AgBF_4 dargestellt, umgesetzt. Man ließ anschließend die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Produkte aus dem Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und anschließendem Waschen des Rückstandes mit Pentan wurden die Addukte in 51 bzw. 52 %iger Ausbeute isoliert.

Verbindung **12** konnte außerdem auf direktem Wege durch Umsetzen des Sulfonylacetonitrils mit einer äquimolaren Menge an $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluß dargestellt werden (die Ausbeute war bei einem 1:1-Ansatz quantitativ).



Beide Verbindungen **11** und **12** sind in polaren Lösungsmitteln wie THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Aceton sehr gut löslich, zersetzen sich aber in Lösung noch weit schneller unter Abscheidung von elementarem Gold als die entsprechenden diaurierten Verbindungen. Beim Erhitzen der Feststoffe tritt ab 194 bzw. $186\text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold ein.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die beiden Verbindungen konnten anhand NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalysen und FAB-Massenspektrometrie charakterisiert werden. In den ^1H -NMR-Spektren werden für die Phenylgruppen nicht näher aufgelöste Multipletts im Bereich von 8.3 bis 7.15 (**11**) bzw. von 8.15 bis 7.23 ppm (**12**) detektiert. Für **12** ist außerdem noch bei 3.21 ppm ein Singulett für die Methylgruppe zu beobachten. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen für die Phenylgruppen sich überlagernde Signalsätze auf, da beide Verbindungen zwei unterschiedliche Ph_3P -Gruppen besitzen, deren Resonanzen ähnliche chemische Verschiebungen zeigen.

In $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren treten zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 auf: Bei 37.1 (**11**) bzw. 37.7 ppm (**12**) für die beiden äquivalenten Ph_3PAu -Gruppen am C-Atom und bei 29.7 bzw. 30.05 ppm für die Ph_3PAu -Gruppe am Nitril-N-Atom. Abb. D.16 zeigt exemplarisch ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **11**, welches vom CH_2Cl_2 -Extrakt aufgenommen wurde und neben den besprochenen Signalen noch das Signal von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]\text{BF}_4$ enthält.

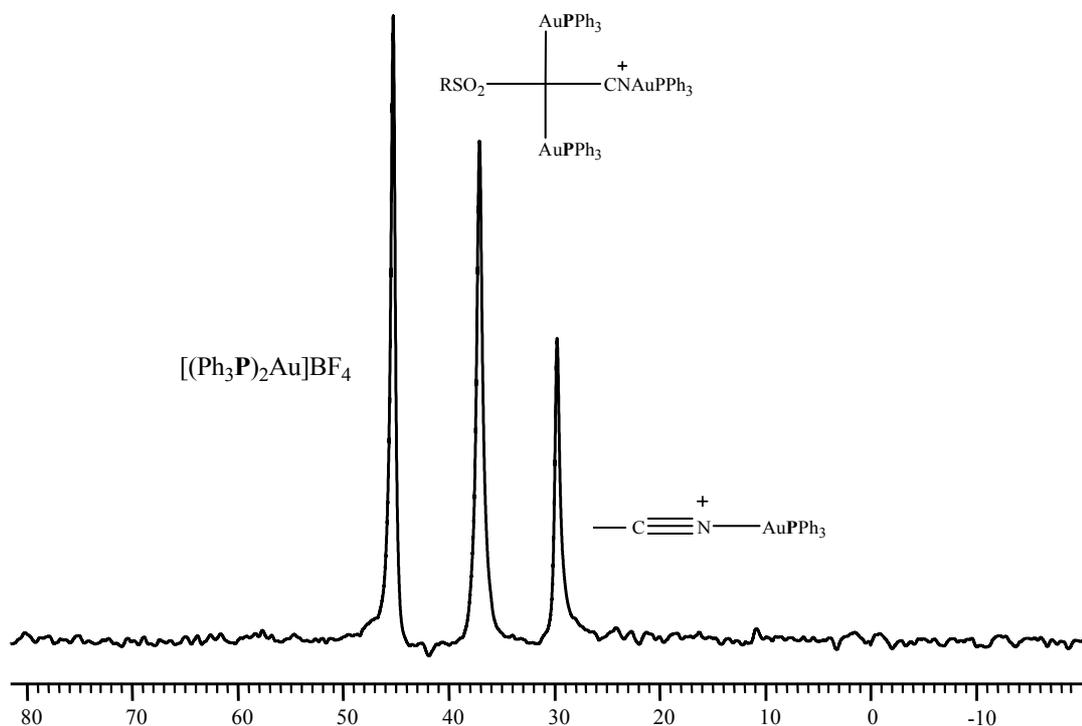


Abb. D.16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionsmischung zur Darstellung von **11** (in CD_2Cl_2).

Die FAB-Massenspektren beider Verbindungen zeigen den Molekülionenpeak bei $m/z = 1556$ (**11**) bzw. 1494 (**12**). Des Weiteren sind als typische Fragmente die Signale bei $m/z = 721$ für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+$ und $m/z = 459$ als Basispeak für Ph_3PAu^+ zu erkennen. In beiden Spektren können keine Signale für Verbindungen registriert werden, die durch Anlagerung weiterer Ph_3PAu^+ -Gruppen entstanden sein könnten. Dieser Befund wird auch dadurch bestätigt, daß bei Umsetzung mit einem Überschuß an Aurierungsreagenz nur noch eine Ph_3PAu -Einheit addiert wurde.

An dieser Stelle sei vorweggenommen, daß **11** im Festkörper dimer vorliegt. Diese Oligomerie kann aber aus dem FAB-Massenspektrum nicht hergeleitet werden. Offenbar sind die Dimeren unter den Bedingungen, unter denen das Spektrum aufgenommen wurde, nicht stabil und zerfallen in die monomeren Bausteine.

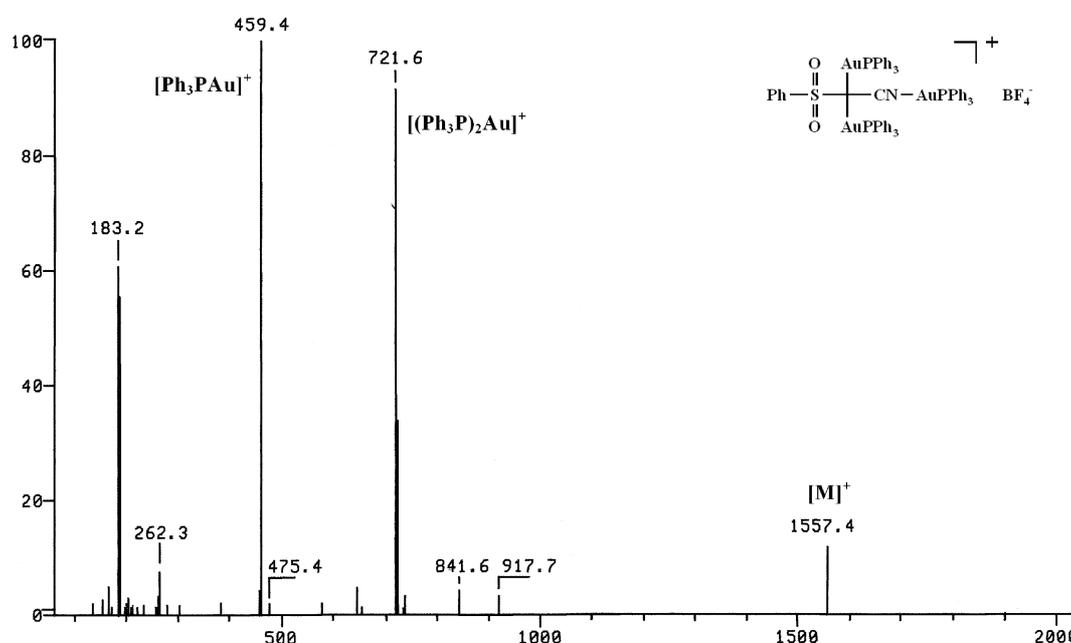
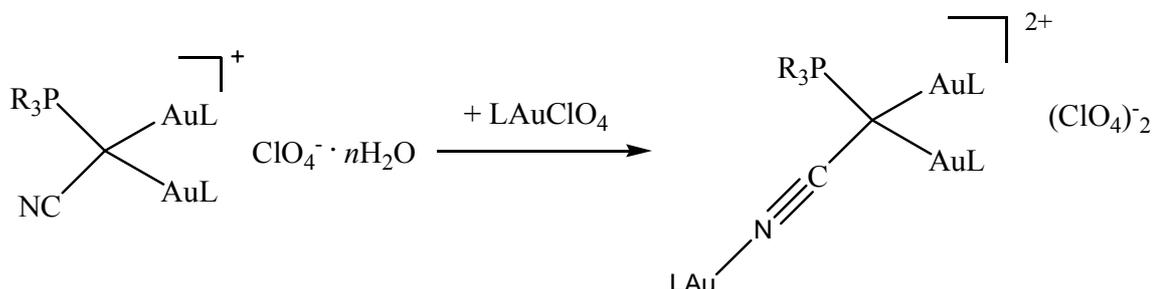


Abb. D.17: FAB-Massenspektrum von **11**.

Im IR-Spektrum von **11** ist die CN-Streckschwingung im Vergleich zur Vorstufe **8** um 22.2 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben (**11**: 2161.5 cm^{-1} ; **8**: 2139.3 cm^{-1}). Dieser Effekt ist für nitrilkoordinierte Metallkomplexe charakteristisch.^[156,157] Gegenüber der CN-Schwingung in **9** ist auch jene von **12** in gleicher Weise verschoben (**9**: 2161.5 cm^{-1} ; **12**: 2167.0 cm^{-1}).

Vicente *et al.* konnten 1999 einen dreikernigen Gold(I)-Komplex mit dem ähnlichen Strukturmotiv, wie es die Verbindungen **10** und **11** aufweisen, darstellen.^[66]



Zwar konnte von der Verbindung keine Festkörperstruktur erhalten werden, aber die Konstitution des dreikernigen Komplexes wurde anhand der zwei unterschiedlichen ³¹P-NMR-Signale in diesem Sinne vorgeschlagen. Wie bei den Verbindungen **10** und **11** koordiniert eine weitere L[Au⁺]-Gruppe auch in diesem Substrat an das Nitril-N-Atom anstatt an das bereits zweifach aurierte C-Atom.

Festkörperstruktur:

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Komplexes **11** in Aceton bei -10 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle eines Solvats gewonnen werden. Die Kristalle sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Kationen, die zu einer hexanuklearen Einheit aggregiert sind, zwei Anionen und mehreren Solvensmolekülen (Aceton), die aber stark fehlgeordnet sind und deshalb nicht weiter in Betracht gezogen werden.

Die Struktur des Dikations leitet sich aus der weiter oben besprochenen Struktur **8** durch eine Addition einer Ph₃PAu-Einheit an das N-Atom der Nitrilgruppe ab. Wie aus Abb. D.18 hervorgeht weisen die beiden trinuklearen Kationen im Dimeren eine antiparallele Anordnung auf. Es kommt zu einer interkationischen aurophilen Wechselwirkung zwischen dem Au₃-Atom an der Nitrilgruppe und dem Au₂-Atom des Partnermonomeren mit einem Abstand von 3.0013(3) Å. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Atomen Au₃ und Au₅ oder Au₆ können aufgrund von Abständen von 3.887 und 5.944 Å ausgeschlossen werden. Der Dihedralwinkel P2-Au2-Au3-P3 von 95.59(6)° zeugt von einer Konformation, in der die beiden Achsen P2-Au2-C11 und P3-Au3-N21 annähernd rechtwinklig zueinander stehen, so daß hier der Ausdruck der "gekreuzten Schwerter" verwendet werden kann.

Aufgrund sterischer Hinderung kommt es, abgesehen von Au1-Au2 und Au5-Au6, innerhalb der asymmetrischen Einheit zu keinen weiteren aurophilen Wechselwirkungen (z. B. Au3 - Au5 / Au6). Die Einheit Au1-Au2 ist damit zum dreikernigen Motiv Au1-Au2-Au3 erweitert, nicht aber Au5-Au6.

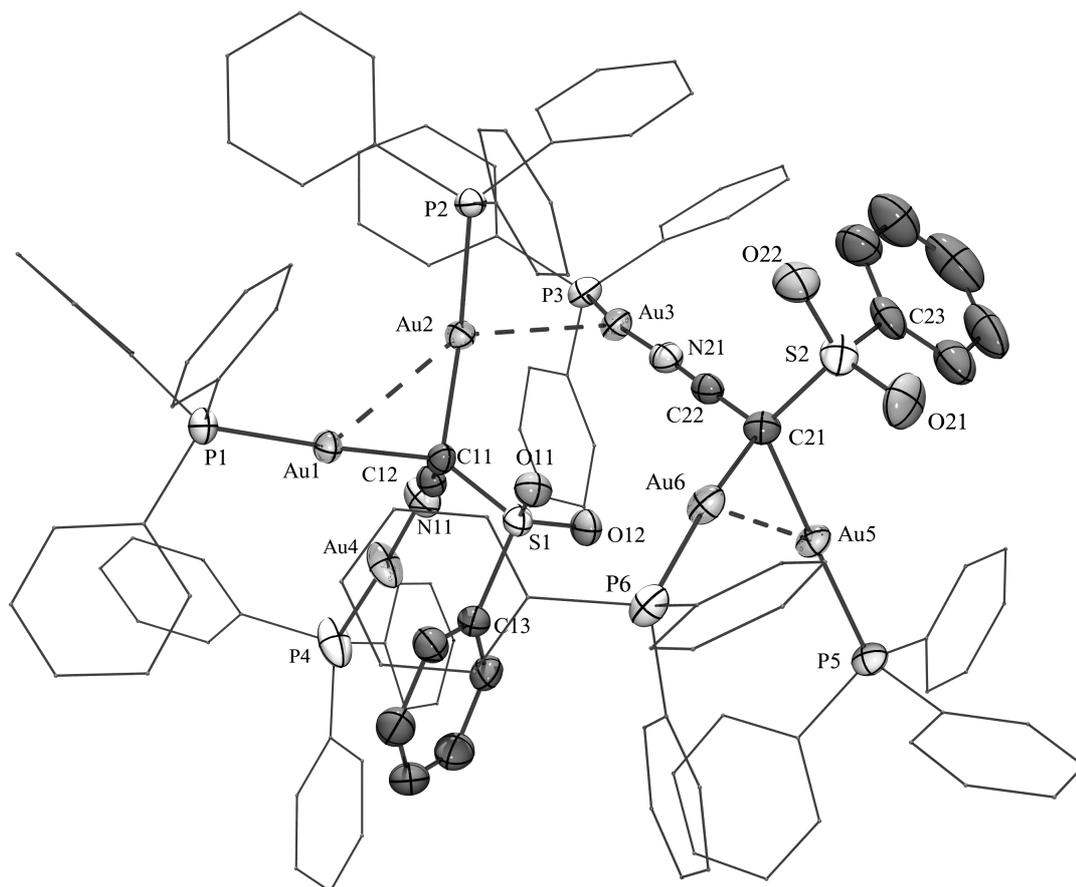


Abb. D.18: Dikation der Verbindung **11** im BF_4^- -Salz.

Die geometrischen Parameter stimmen mit den bisher gesammelten Daten überein. Die Winkel Au1-C11-Au2 und Au5-C21-Au6 sind mit $85.5(2)$ und $86.6(2)^\circ$ aber nochmals um ca. 4° kleiner als die analogen Winkel in der diaurierten Vorstufe **8**. Entsprechendes gilt für die Gold-Gold-Abstände von $2.8723(3)$ und $2.9018(3)$ Å. Neben Packungseffekten können die Kationenladungen einen strukturbestimmenden Einfluß haben.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **11**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-Au1	2.2719(15)	P1-Au1-C11	176.80(16)
Au1-C11	2.121(5)	P2-Au2-C11	169.77(15)
P2-Au2	2.2742(15)	Au1-C11-Au2	85.5(2)
Au2-C11	2.110(6)	S1-C11-C12	110.1(4)
Au1-Au2	2.8723(3)	P4-Au4-N11	172.75(16)
Au4-N11	2.029(6)	C12-N11-Au4	153.6(5)
C12-N11	1.160(8)	P5-Au5-C21	177.95(16)
P5-Au5	2.2714(16)	P6-Au6-C21	173.19(16)
Au5-C21	2.127(6)	Au5-C21-Au6	86.6(2)
P6-Au6	2.2658(17)	S2-C21-C22	110.4(4)
Au6-C21	2.105(6)	P3-Au3-N21	170.90(14)
Au5-Au6	2.9018(3)	C22-N21-Au3	162.6(5)
P3-Au3	2.2430(16)	P2-Au2-Au3-P3	95.59(6)
Au3-N21	2.047(5)		
C22-N21	1.147(7)		
Au2-Au3	3.0013(3)		

Wie aus Abb. D.18 und Tab. 9 hervorgeht weichen die Winkel C12-N11-Au4 und C22-N21-Au3 mit 153.6(5) und 162.6(5)° überraschend stark von der erwarteten linearen Anordnung ab. Eine andere Erklärung als Packungseffekte im Kristall kann für diese Beobachtung hier zunächst nicht gegeben werden.

Die durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **12** in Aceton bei -10 °C erhaltenen Kristalle eines 1:1-Solvats sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Kation, einem Anion und einem Solvensmolekül zusammen, zwischen denen keine Wechselwirkungen auftreten. Im Gegensatz zu **11** treten bei **12** also keine dimeren Kationen auf.

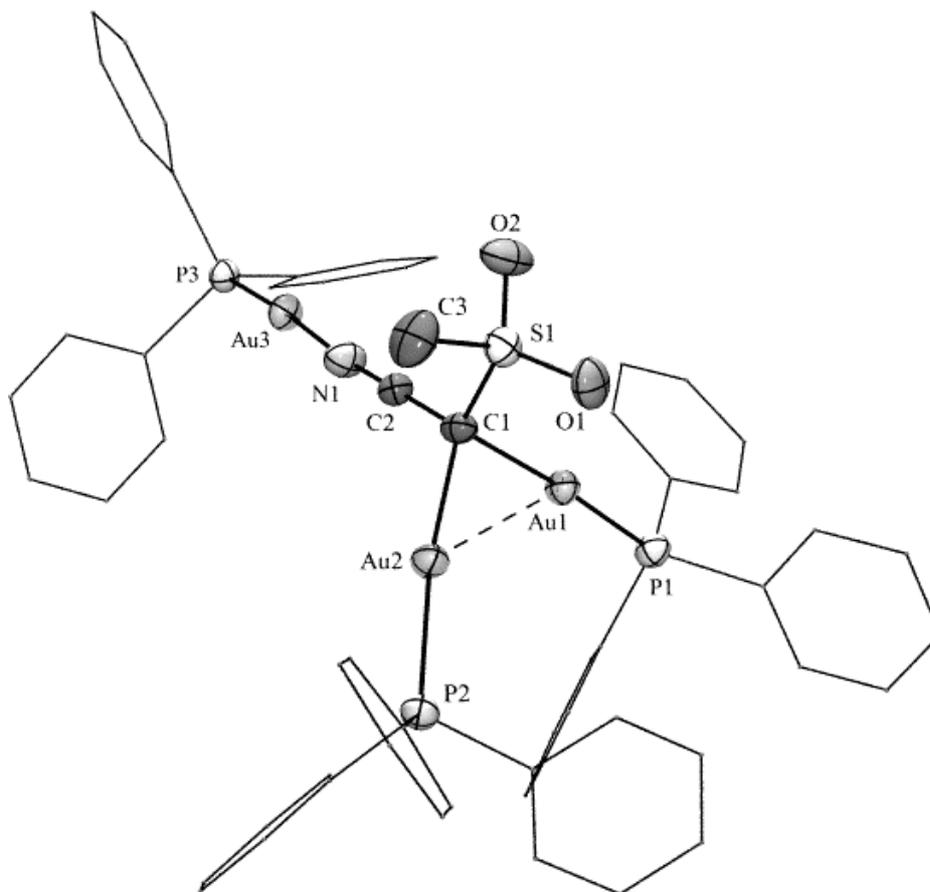


Abb. D.19: Kation der Verbindung **12** im BF_4^- -Salz (ORTEP, ohne H-Atome).

Das Molekül erreicht nicht die höchstmögliche Symmetrie C_s , da sowohl die MeSO_2 - als auch die am N-Atom koordinierte Ph_3PAu -Gruppe keine Symmetrie bezüglich der aus den Atomen N1-C2-C1 aufspannbaren Spiegelebene aufweisen.

Wie erwartet liegen die drei Goldatome linear koordiniert vor (P1-Au1-C1 : $172.42(15)^\circ$, P2-Au2-C1 : $171.88(15)^\circ$, P3-Au3-N1 : $174.80(14)^\circ$). Die Au-P-, Au-C- und Au-N-Bindungslängen zeigen keine auffälligen Unregelmäßigkeiten. Der Au1-C1-Au2-Winkel ist auf $89.08(19)^\circ$ verkleinert, der S1-C1-C2-Winkel auf $112.2(4)^\circ$ aufgeweitet. Die beiden Goldatome Au1 und Au2 zeigen mit einem Abstand von $2.9587(3) \text{ \AA}$ aurophile Wechselwirkungen. Das Au3-Atom erfährt hier weder intra- noch intermolekulare Wechselwirkungen (Abb. D.20). Die Unterschiede können in der Rolle der Solvatmoleküle begründet sein.

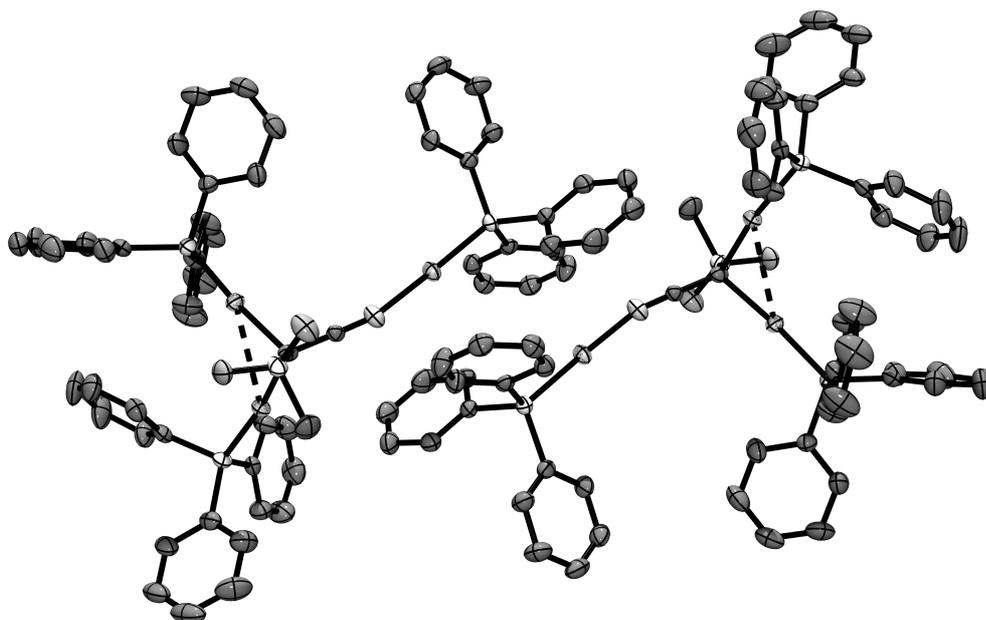


Abb. D.20: Ausschnitt aus der Elementarzelle von Verbindung **12**.

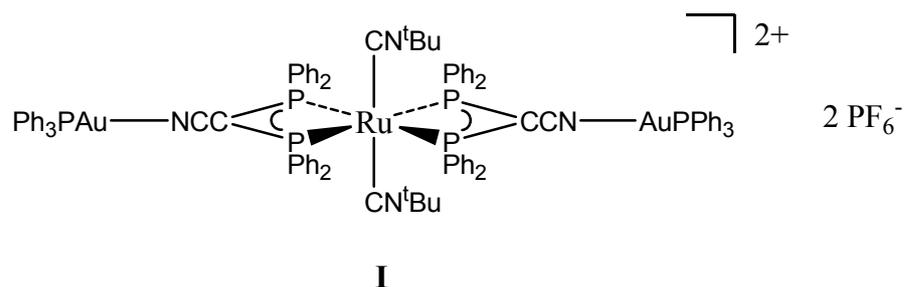
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **12**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-Au1	2.2627(14)	P1-Au1-C1	172.42(15)
Au1-C1	2.125(5)	P2-Au2-C1	171.88(15)
P2-Au2	2.2644(14)	Au1-C1-Au2	89.08(19)
Au2-C1	2.093(5)	C2-C1-S1	112.2(4)
Au1-Au2	2.9587(3)	C1-C2-N1	178.5(6)
C2-N1	1.146(7)	C2-N1-Au3	165.6(5)
N1-Au3	2.032(5)	P3-Au3-N1	174.80(14)
Au3-P3	2.2332(14)		

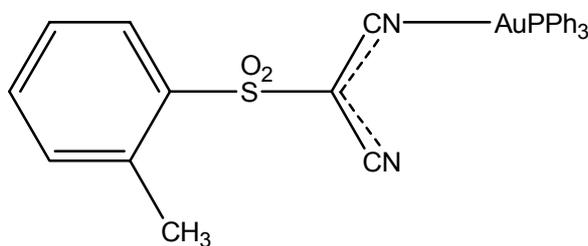
Der Winkel Au3-N1-C2 ist mit $165.6(5)^\circ$ wie in **11** auffallend klein. Somit müssen für dieses Abweichen von der linearen Anordnung nicht nur sterische oder Packungseffekte sondern auch elektronische Einflüsse in Betracht gezogen werden. Dieser Winkel spricht nämlich für eine Reduktion des Dreifachbindungscharakters der C-N-Bindung, der auch aus der C2-N1-Bindungslänge hervorgeht: Diese nimmt vom dinuklearen zum

trinuklearen Komplex von 1.129(10) auf 1.146(7) Å zu, die Differenz liegt aber in der Fehlergrenze der Messungen.

Dieses Phänomen ist auch bei anderen nitrilkomplexierten Goldverbindungen beobachtet worden. So wurde in den von Mosquera *et al.* dargestellten Verbindung **I** der Winkel C1-N1-Au1 zu 166.8(13)° bestimmt. Als Gründe für Abweichung von der Linearität wurden sowohl eine Rehybridisierung des N-Atoms (nach sp^2) als auch Packungseffekte genannt.^[158]



Fritsch *et al.* konnten in Verbindung **II** ebenfalls einen C-N-Au-Winkel von nur 166.3(3)° beobachten. Hier wurde der $-C=N$ -Doppelbindungscharakter durch eine größere Bindungslänge als in der unkoordinierten Gruppe erhärtet.^[159]

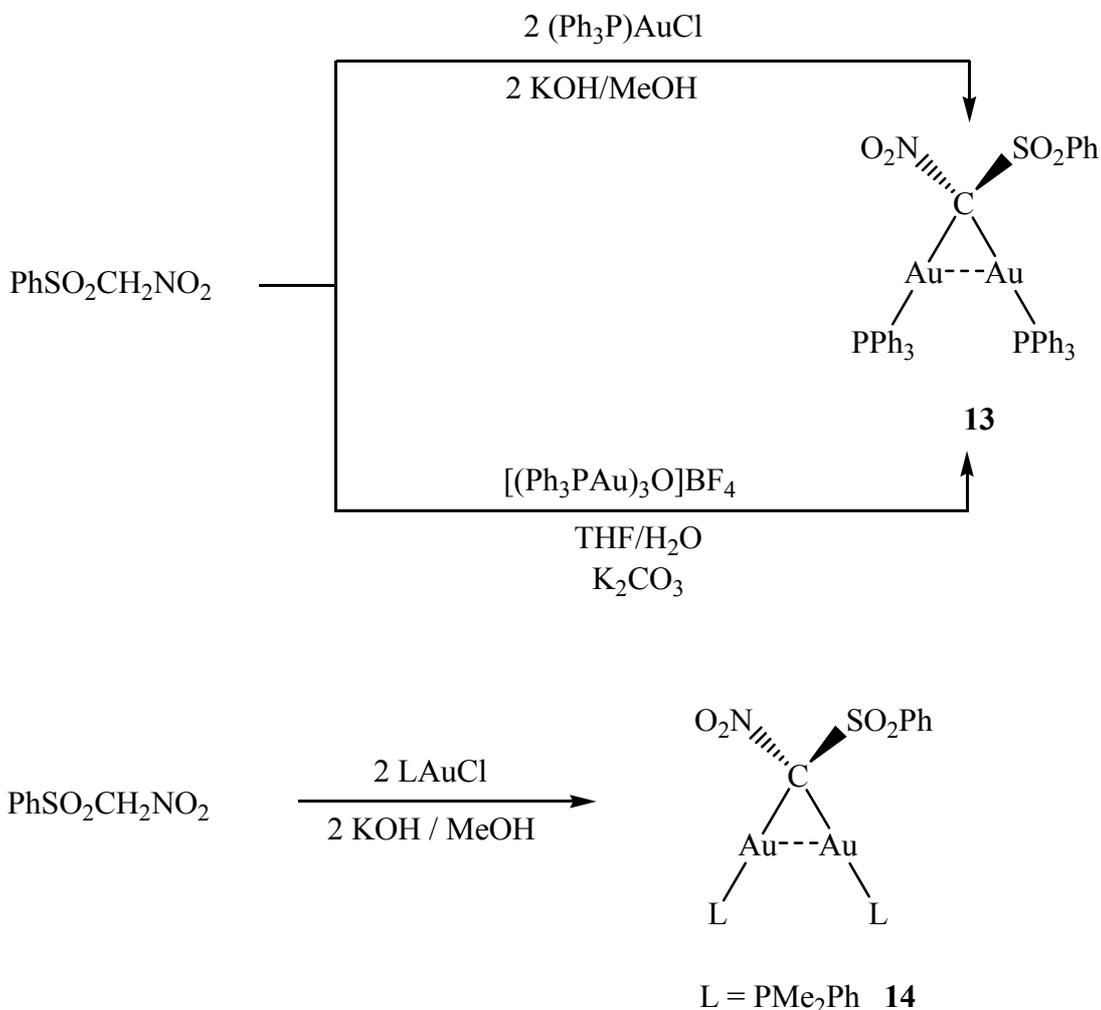


1.3.7 Aurierung von $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$

Die Aurierung des $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ erfolgte zum einen durch Umsetzung des Edukts mit einer äquimolaren Menge an $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ in einem THF/Wasser-Gemisch in Gegenwart von zwei Äquivalenten K_2CO_3 . Nachdem die Reaktionsmischung einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Verbindung **13**

konnte nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels in 52 %iger Ausbeute isoliert werden.

Zum anderen gelang die Synthese durch die Umsetzung des Substrats mit einer methanolischen Lösung von KOH und LAuCl. Hier konnten die Produkte **13** und **14** nach der üblichen Aufarbeitung in je 90 %iger Ausbeute hergestellt werden.



Schema D.6: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für die Verbindungen **13** und **14**.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen ähneln denen der bisher dargestellten: Die diaurierten Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan oder Diethylether unlöslich, in polaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, Aceton) ist die Löslichkeit gut. Es findet aber eine Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold statt, sobald die Lösungen bei Raumtemperatur und an Tageslicht stehen gelassen wurden. Als Feststoffe und unter Ausschluß von Tageslicht sind die

Verbindungen für längere Zeit haltbar. Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold tritt beim Erhitzen der Substanzen ab 192 bzw. 184 °C ein.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindungen konnten anhand von NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie Elementaranalysen charakterisiert werden. Einzelheiten sind dem Experimentalteil zu entnehmen. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren tritt jeweils nur ein Signal bei 36.96 ppm für **12** und 8.73 ppm für **13** auf, was eine einfache Identifizierung erlaubt. Die FAB-Massenspektren zeigen in beiden Fällen neben den Molmassenpeaks bei $m/z = 1117$ (**12**) bzw. $m/z = 869$ (**13**) die typischen Fragmentationen bei $m/z = 721$ $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]^+$ bzw. $m/z = 473$ $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Au}]^+$ und $m/z = 459$ $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ bzw. $m/z = 335$ $[\text{Me}_2\text{PhPAu}]^+$. Kationen, die auf eine mögliche Anlagerung einer weiteren LAu^+ -Gruppe an die Substrate hindeuten könnten, werden nicht beobachtet.

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle der Verbindung **13** konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 bei -10°C gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Das S-Atom sowie die beiden P-Atome sind regulär tetraedrisch koordiniert, das zentrale C-Atom weist aber eine stark verzerrt tetraedrische Koordination auf. Das N-Atom ist trigonal planar koordiniert mit unterschiedlich langen N-O-Bindungen (N1-O1: 1.32(1) Å, N1-O2: 1.20(1) Å). Das Molekül weist keine Spiegelsymmetrie auf, da die PhSO_2 -Gruppe nicht symmetrisch bezüglich der Spiegelebene liegt, die durch die Atome N1-C1- S1 aufgespannt sein könnte.

Die Au-C- und Au-P-Bindungslängen weisen mit durchschnittlich 2.105 bzw. 2.267 Å keine Anomalien auf. Auch hier tritt als bereits bekanntes Strukturmotiv ein relativ kleiner Au1-C1-Au2-Winkel von $87.56(11)^\circ$ auf, dem ein Winkel N1-C1-S1 von $111.5(7)^\circ$ gegenübersteht. Der Gold-Gold-Abstand ist mit 2.8801(5) Å genauso groß wie im metallischen Gold. Die Konformation entlang der S1-C1-Achse entspricht einer gestaffelten Anordnung.

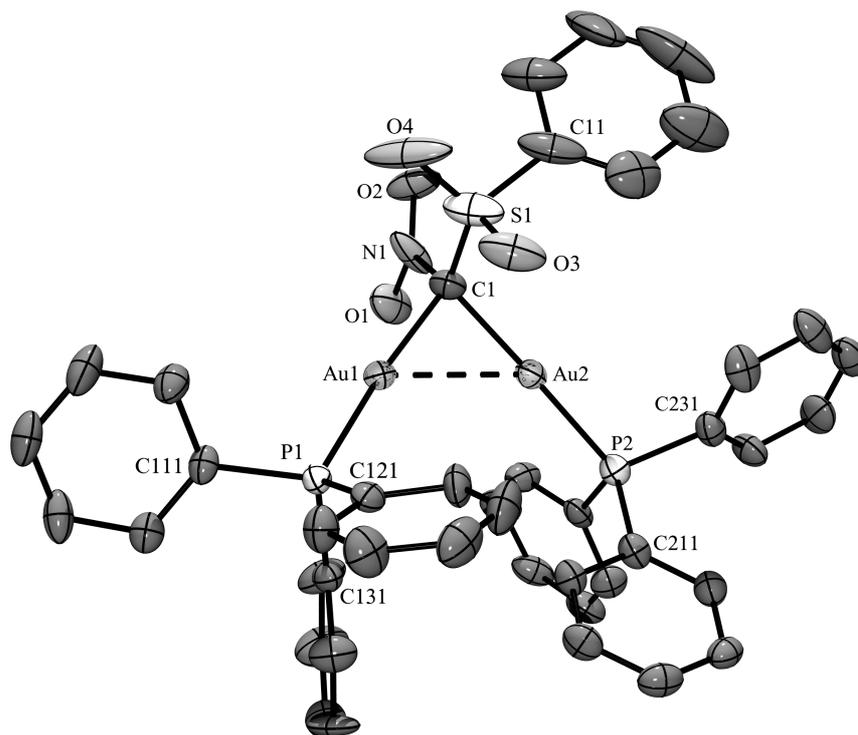


Abb. D.21: Festkörperstruktur von **13** (ORTEP, ohne H-Atome).

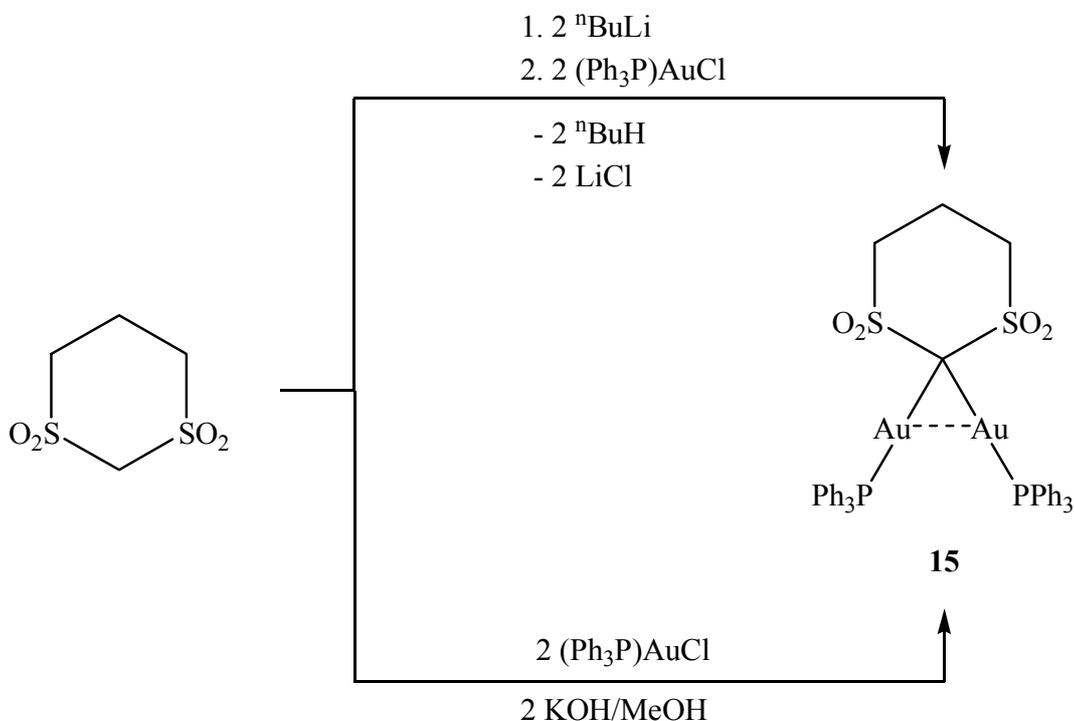
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **13**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-Au1	2.274(2)	P1-Au1-C1	177.97(9)
Au1-C1	2.133(9)	P2-Au2-C1	171.74(8)
P2-Au2	2.261(2)	Au1-C1-Au2	87.56(11)
Au2-C1	2.077(10)	N1-C1-S1	111.5(7)
Au1-Au2	2.8801(5)	O1-N1-O2	119.0(9)
C1-N1	1.437(12)		
N1-O1	1.32(1)		
N1-O2	1.20(1)		

1.3.8 1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold]- [2,6]-dithian-2,2,6,6-tetraoxid

Vom [1,3]-Dithian-1,1,3,3-tetraoxid (DTT) sind bisher nur sehr wenige metallorganische Verbindungen bekannt. Außer Produkten der Monometallierung mit Natrium oder Kalium wurde nur noch eine Ag(I)-Verbindung $[(\text{DTT})_2\text{Ag}]^-$ bekannt, deren Struktur 1983 von DeMember *et al.* veröffentlicht wurde. ^[160,161]

Eine diaurierte Verbindung **15** konnte jetzt auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: Zum einen durch Umsetzung des zuvor *in situ* hergestellten dilithiierten zyklischen Disulfons mit zwei äquivalenten $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluß. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die anschließende Aufarbeitung lieferte das Produkt in 87 %iger Ausbeute. Zum anderen lieferte die Umsetzung des Sulfons mit zwei Äquivalenten $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und KOH in Methanol bei Raumtemperatur nach 3 Stunden das Produkt in Form eines farblosen Pulvers in 88 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist eine in polaren Lösungsmitteln wie THF, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gut lösliche Substanz, die sich in diesen Lösungsmitteln an Sonnenlicht und bei Raumtemperatur nach einer gewissen Zeit unter Abscheidung von elementarem Gold zersetzt. Zersetzung unter Abscheidung von Gold tritt auch ein, wenn die Verbindung auf $181\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird.



Schema D.7: Verschiedene Darstellungswege für die Synthese von **15**.

Spektroskopische Charakterisierung:

Obwohl keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden konnten, wurde die Verbindung doch anhand von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen und FAB-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert.

Dem in CD_2Cl_2 und bei RT aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entnommenen scharfen Signal bei 38.71 ppm kann entnommen werden, dass die beiden Phosphanliganden äquivalent gebunden sind. Im ^1H -NMR-Spektrum kann das für die Ph_3P -Gruppen typische Aufspaltungsmuster der Signale im Bereich von 7.9 bis 7.15 ppm beobachtet werden. Für die CH_2 -Gruppen in 2- und 5-Stellung tritt bei $\delta = 3.17$ ein Triplett ($^3J_{\text{HH}} = 6.22$ Hz), für die CH_2 -Gruppe in 3-Stellung bei 2.42 ppm ein Multiplett, beides im Sinne eines $(\text{AA}')\text{BB}'$ -Spinsystems. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält im Bereich von 134.63 bis 129.62 ppm die Signale des Phosphanliganden und bei 18.84 und 52.34 ppm jene der CH_2 -Gruppen. Das Signal des quartären C-Atoms konnte nicht detektiert werden.

Das FAB-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 1101$ das Molekülion, sowie bei $m/z = 721$ und $m/z = 459$ Peaks für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$. Ionen eines dreikernigen Komplexes wurden nicht beobachtet.

2 Ag(I)-Verbindungen des ^pTolylsulfonylmethyl-isocyanids und Triphenylphosphansulfids

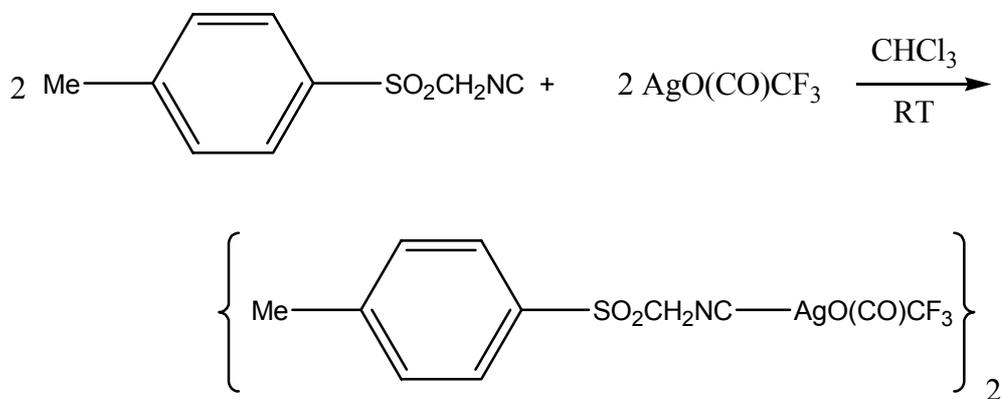
2.1 Dimeres (^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-trifluoroacetat

Ag(I)-carboxylatkomplexe^[157,162] waren in der Arbeitsgruppe von H. Schmidbaur schon früher Gegenstand der Forschung.^[163] So wurde kürzlich u. a. der Aggregationsgrad der Ag(I)-pentafluoropropionate in Abhängigkeit von der Natur der Liganden (meist tertiäre Phosphine) untersucht.^[164]

^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid verfügt bezüglich seiner Funktionalität über einen bidentaten Charakter: Zum einen ist die Verbindung über die Isonitrilgruppe an sog. "weiche" Metalle koordinierbar.^[165,166] Zum anderen können "harte" Metalle über die O-Atome der Sulfonylgruppe gebunden werden, wie dies am Beispiel einfacher Sulfone an Metallhalogeniden schon gezeigt wurde.^[167-169]

Dazu wurden u. a. vor allem Halogenide der Metalle der I. und II. Nebengruppe mit ^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid umgesetzt und die entstandenen Verbindungen charakterisiert.^[170]

Im Rahmen der eigenen Arbeit konnte jetzt durch Umsetzung einer Lösung von ^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid in Chloroform mit einer Suspension einer äquimolaren Menge an Ag(I)-trifluoroacetat in Chloroform bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß ein neuer 1:1-Komplex dargestellt werden. Die Reaktionsmischung wurde dazu über Nacht gerührt und nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und darauffolgendem Waschen des Rückstands mit Diethylether das Produkt in Form eines farblosen Pulvers in 83 %iger Ausbeute gewonnen.



Die Verbindung ist in festem Zustand bei Raumtemperatur für längere Zeit haltbar; in polaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton) zeigt sie sich nur wenig löslich. Beim Erhitzen auf $164\text{ }^\circ\text{C}$ tritt Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Silber auf.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindung konnte anhand von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für das aromatische AA'BB'-Spinsystem zwei Multipletts bei 7.88 und bei 7.43 ppm. Des Weiteren sind bei $\delta = 4.76$ und 2.44 ppm die Signale der Methylen- bzw. Methylprotonen zu beobachten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können im Bereich von 148.1 bis 129.2 ppm die Signale für das aromatische System gefunden werden, bei 61.88 und bei 21.68 ppm die Signale für das Methylen- und das Methyl-C-Atom. Das Isonitril-C-Atom kann einem nicht näher aufzulösenden Multiplett bei 163.0 ppm zugeordnet werden. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit in CDCl_3 konnte die Kopplung zu den beiden NMR-aktiven Ag-Isotopen nicht aufgelöst werden. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei -74.27 ppm. Aus dem FAB-Massenspektrum wird der im Kristall gefundene dimere Charakter der Verbindung nicht bestätigt. Es können nur die Peaks für $[\text{L}_2\text{Ag}]^+$ und $[\text{LAg}]^+$ bei $m/z = 498$ bzw. 303 detektiert werden. Im IR-Spektrum ist durch die Koordinierung des Isonitrils an das Ag(I)-Salz die C-N-Streckschwingung gegenüber dem freien Liganden um 43.87 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (Komplex: 2197.5 cm^{-1} ; freier Ligand: 2153.6 cm^{-1}).

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturuntersuchung taugliche Einkristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Komplexes **16** in Aceton bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Dimer, in dem die beiden Silberatome miteinander verbunden sind (Abb. D.22).

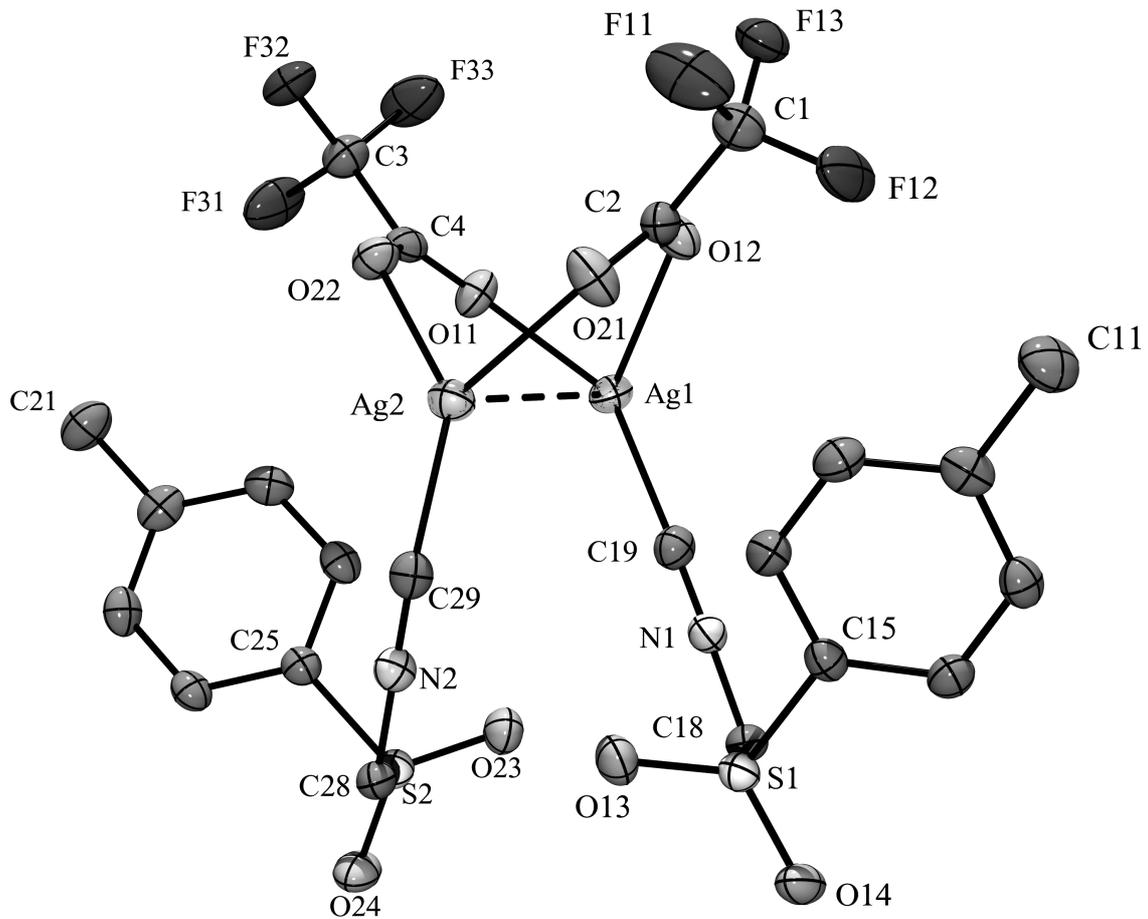


Abb. D.22: Festkörperstruktur von **16** (ORTEP, ohne die H-Atome).

Als Strukturmotiv des Dimers erkennt man einen Achtring, bestehend aus den beiden Carboxylatgruppen und den beiden Silberatomen. Dieses Strukturmotiv findet sich sowohl in den von Schmidbaur *et al.* dargestellten (Triphenylphosphan)Ag(I)-carboxylaten^[164] als auch in ligandenfreien Silber(I)-carboxylaten.^[171-173]

Im Dimer des Silbertrifluoracetats (ohne Liganden) nehmen die beiden Silberatome mit einem Winkel O-Ag-O von $157.9(2)^\circ$ eine annähernd lineare Koordination ein. Der Silber-Silber-Abstand beträgt dort $2.967(3)$ Å. Durch Komplexierung mit dem Isonitril erfahren die beiden Silberatome eine verzerrt trigonal planare Koordination. Des weiteren wird durch die Komplexierung durch das Isonitril der Silber-Silber-Abstand leicht vergrößert (auf $3.0213(4)$ Å).

Tabelle12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **16**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
N2-C29	1.143(4)	N2-C29-Ag2	171.9(3)
C29-Ag2	2.080(4)	C29Ag2-O21	141.07(12)
Ag2-O21	2.253(3)	N1-C19-Ag1	174.5(3)
C2-O21	1.240(4)	C19-Ag1-O11	149.73(12)
C2-O12	1.243(4)	O21-Ag2-O22	90.73(9)
N1-C19	1.142(4)	O11-Ag1-O12	88.72(9)
C19-Ag1	2.056(4)		
Ag1-O11	2.208(2)		
C4-O11	1.246(4)		
C4-O22	1.233(4)		
Ag1-Ag2	3.0213(4)		

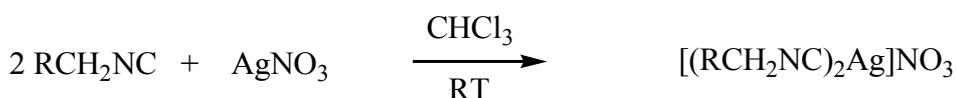
2.2 Bis(^ptolylsulfonylmethyl-isocyano)silber(I)-nitrat

Minghetti *et al.* berichteten schon 1977 von der Synthese eines Bis(isonitril)silber(I)-tetrafluoroborats.^[170]



Hierzu wurden die beiden Edukte im Verhältnis 2:1 in MeOH zur Umsetzung gebracht und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mit Diethylether und CH₂Cl₂ gewaschen.

Beim Versuch, durch Umsetzung des Isonitrils mit AgNO₃ einen 1:1-Komplex darzustellen, wurde nur die Verbindung **17** in 49 %iger Ausbeute erhalten.



Hierzu wurde eine Lösung des Isonitrils in Chloroform mit einer Suspension einer äquimolaren Menge an AgNO_3 in Chloroform umgesetzt. Nach kurzer Zeit hat sich das ganze AgNO_3 aufgelöst und nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur fiel ein farbloser Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Verbindung läßt sich als Feststoff bei Raumtemperatur nur für begrenzte Zeit aufbewahren, da eine langsame Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Silber erfolgt. Die in polaren Lösungsmitteln lösliche Verbindung weist einen Zersetzungspunkt von 162 °C auf.

Der Grund für die hohe Bildungstendenz des Bis(isonitril)-Komplexes auch bei äquimolarer Umsetzung der Edukte dürfte in der schwachen Koordinierung des Nitrations liegen, das in Lösung leicht durch ein Isonitrilmolekül verdrängt wird, und in der geringen Löslichkeit des 2:1-Komplexes.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindung konnte anhand von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert werden. Dem ^1H -NMR-Spektrum kann entnommen werden, daß nur eine Art von Ligand zugegen ist. Die Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale sind denen von **16** sehr ähnlich. Für das Signal des Isonitril-C-Atoms bei 165.0 ppm wird ein nicht näher aufgelöstes Multiplett detektiert.

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **17** in Aceton bei -10 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Isonitrilmolekül, einem halben Nitrat-Anion und einem halben Ag(I) -Kation zusammen. Der Rest des Komplexes wird über eine C_2 -Achse symmetrieezeugt.

Das Silberatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, umgeben von den zwei Isonitrilliganden und zwei O-Atomen der Nitratgruppe. Die Isonitrilliganden sind mit einer Ag-C-Bindungslänge von 2.106(4) Å an das Silberatom koordiniert. Der C1'-Ag1-C1-Winkel weicht um 18° von der Linearität ab. Diese Abweichung ist auf Wechsel-

wirkungen zwischen dem kationischen Silberzentrum und dem Nitration zurückzuführen.

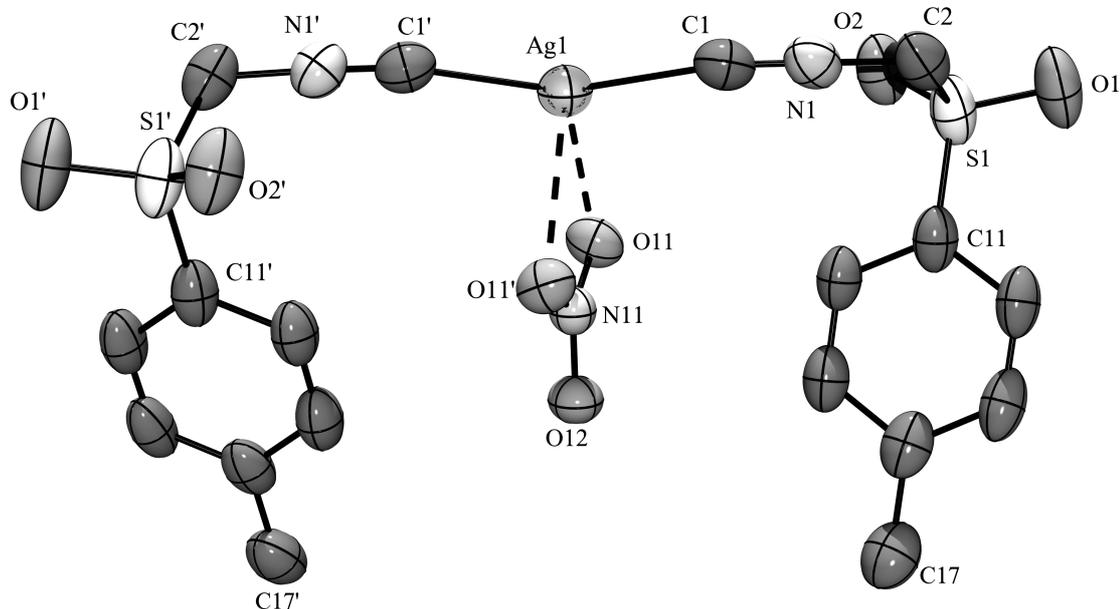


Abb. D.23: Festkörperstruktur des Komplexes **17** (ORTEP, ohne H-Atome).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **17**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
C1'-Ag1	2.106(4)	O11-Ag1-O11'	49.59(9)
Ag1-O11	2.571(2)	C1'-Ag1-C1	162.08(19)
N1-C1	1.133	N1-C1-Ag1	169.7(3)
Ag1-C1	2.106(4)		

Wie aus Abb. D.24 hervorgeht, bilden die Moleküle **17** im Festkörper eine regelmäßige Schichtstruktur aus, innerhalb der keine speziellen intermolekularen Wechselwirkungen auftreten.

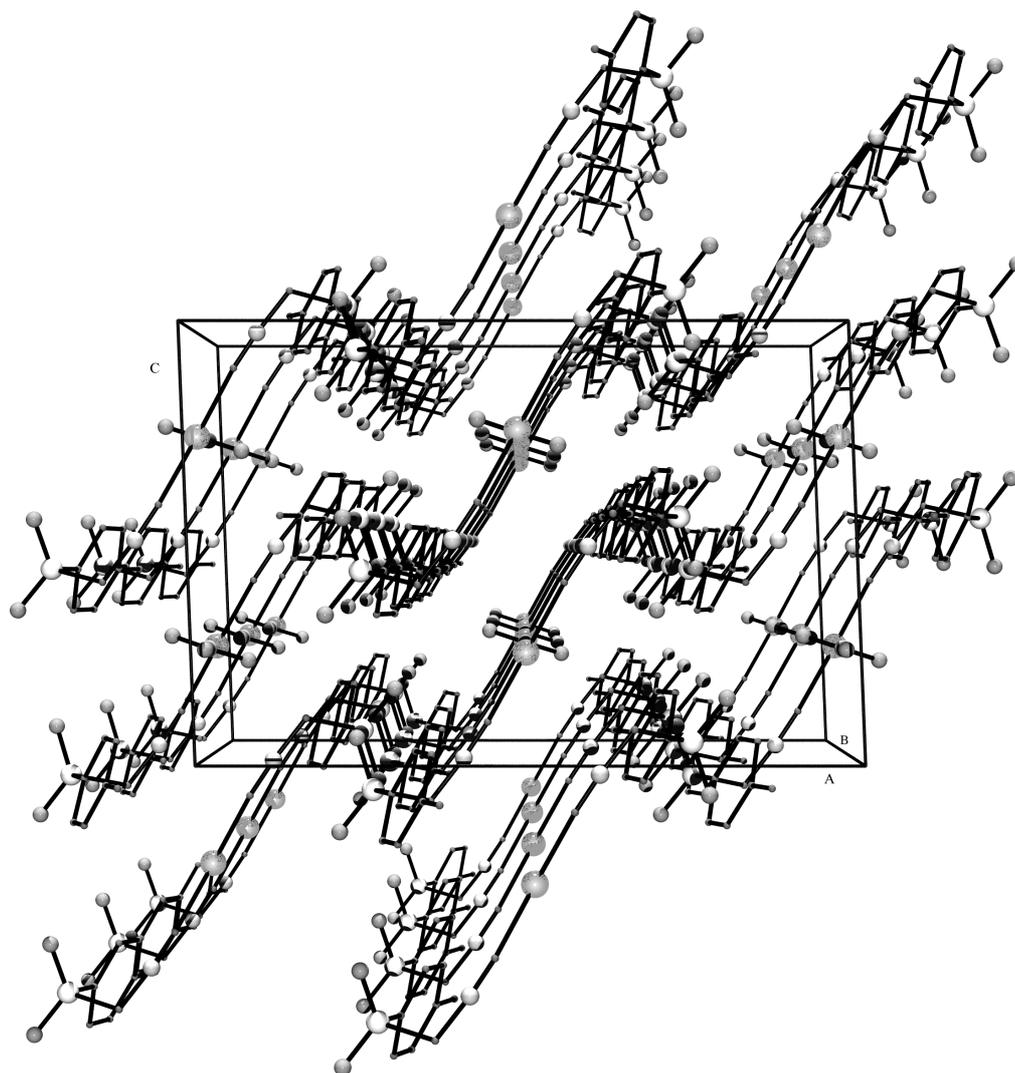


Abb. D.24: Schichtstruktur der Verbindung 17: Projektion entlang der B-Achse.

2.3 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{S})_4\text{Ag}_6(\text{CF}_3\text{CO})_6]$

Im Gegensatz zur Chemie der Isonitril-Silber(I)-Verbindungen ist die strukturelle Vielfalt an Silber(I)-Verbindungen mit $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ (R = Alkyl-, Arylgruppe) als Ligand weit weniger umfangreich.^[157,174]

Durch Umsetzen äquimolarer Mengen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ mit $\text{AgO}(\text{CO})\text{CF}_3$ in Chloroform sollte der zu Verbindung 16 analoge 1:1-Komplex dargestellt werden. Hierfür wurde eine Lösung des Liganden in Chloroform mit einer Suspension einer äquimolaren

Menge des Ag(I)-Salzes in Chloroform bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß umgesetzt. Nachdem sich das Silbersalz aufgelöst hatte, ließ man noch 2 h rühren und entfernte anschließend das Lösungsmittel. Nach der Aufarbeitung konnte ein Produkt in Form eines farblosen Pulvers in 44 %iger Ausbeute isoliert werden. Es erwies sich als 2:3-Komplex.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindung wurde anhand von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen und Massenspektrometrie charakterisiert.

Dem in CDCl_3 aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß das Produkt $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ -Liganden enthält, die in Lösung alle äquivalent sind (Abb. D.25).

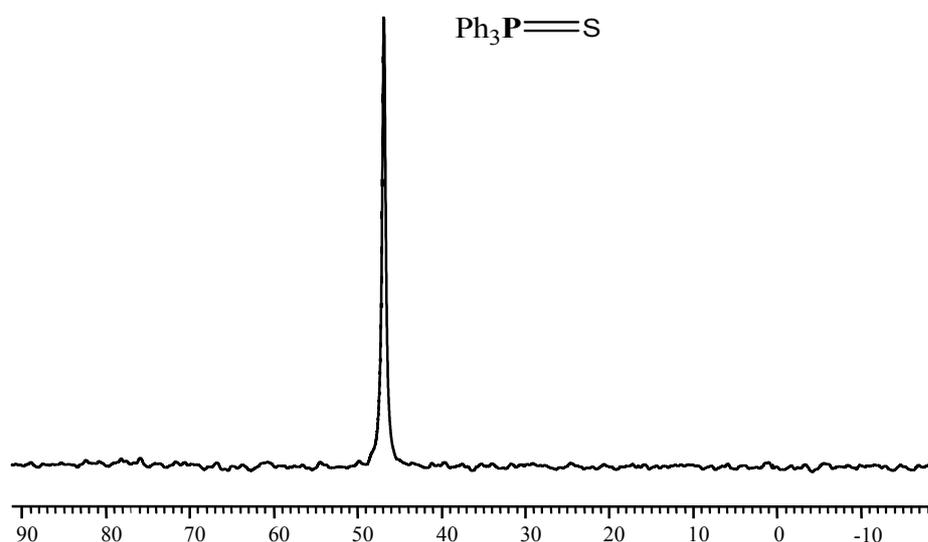


Abb. D.25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** in CDCl_3 .

Entsprechend zeigt das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, daß in Lösung äquivalente Trifluoracetatgruppen vorliegen, da nur ein Signal bei -73.4 ppm detektiert wird (Abb. D.26).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der Phenylgruppen im Bereich von 133.6 bis 128.64 ppm auf. Das Signal der CF_3 -Gruppe ist aufgrund der elektronegativen Substituenten in den Aromatenbereich verschoben, wo es von den Signalen der Phenylgruppen überlagert wird.

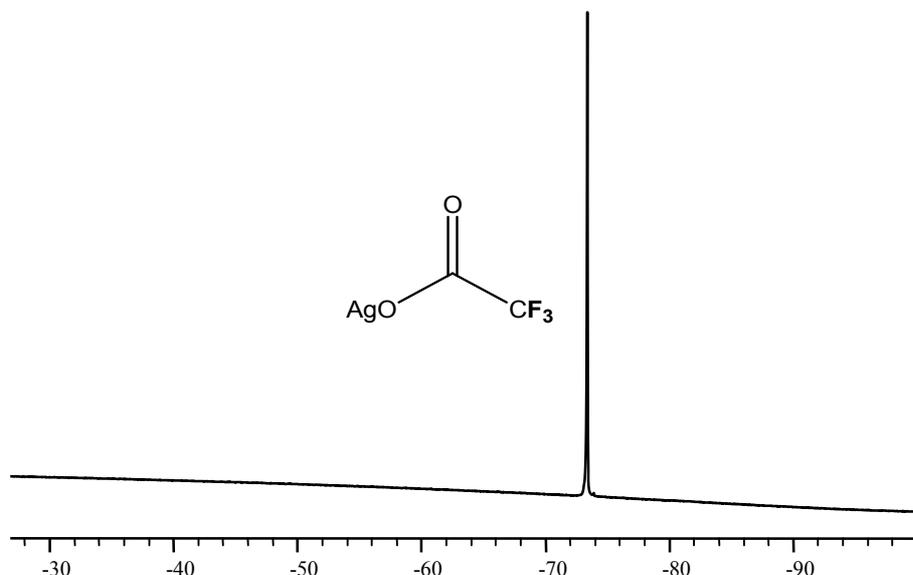


Abb. D.26: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** in CDCl_3 .

Im FAB-Massenspektrum (Abb. D.27) werden bei $m/z = 699$ und 402 nur die Ionen der $[\text{L}_2\text{Ag}]^+$ - und $[\text{LAg}]^+$ -Fragmente detektiert. Offenbar reorganisieren sich die Komponenten des Komplexes unter den Bedingungen, unter denen das Spektrum aufgenommen wurde, zu diesen besonders stabilen Komplexen.

Die von den Kristallen angefertigte Elementaranalyse zeigte die Zusammensetzung eines 2:3-Komplexes, was durch die Strukturuntersuchung bestätigt wurde.

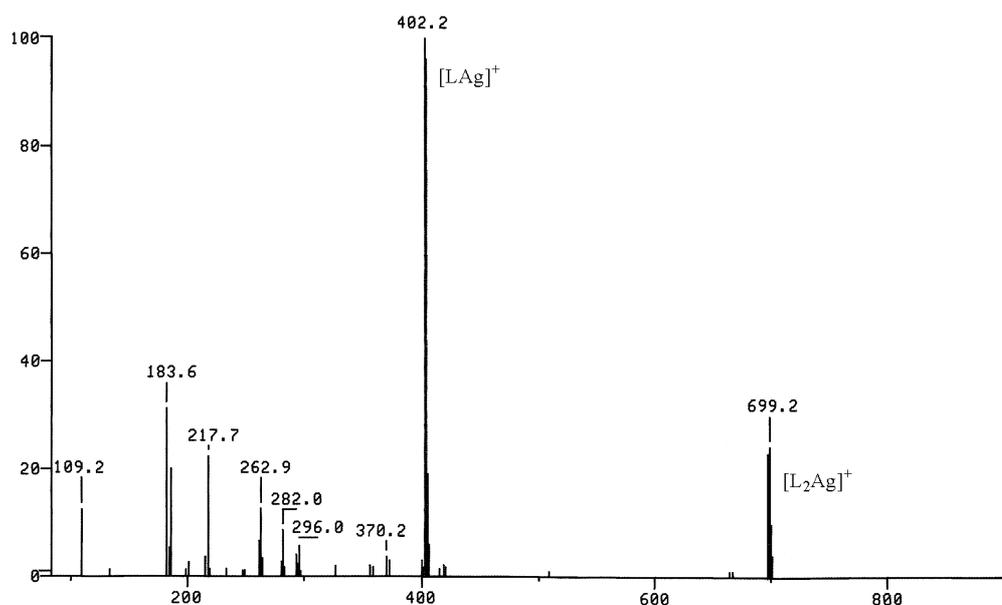


Abb. D.27: FAB-Massenspektrum der Verbindung **18**.

Festkörperstruktur:

Für die Röntgenstrukturuntersuchung taugliche Einkristalle konnten durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **18** in Chloroform bei -10 °C erhalten werden. Aus dem gleichen Kristallisationsansatz wurden zwei verschiedene Arten von Kristallen isoliert und vermessen. Die erste Form der Kristalle ist trigonal (Raumgruppe $R\bar{3}c$) und enthält 18 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zweite Art von Kristallen ist monoklin (Raumgruppe $C2/c$) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle sowie 0.87 Molekülen Chloroform. Beide Strukturen weisen ähnliche geometrische Parameter auf. Im folgenden wird nur auf die Struktur der triklinen Kristalle eingegangen.

Die Grundstruktur der Verbindung besteht aus einem cyclischen Hexameren $[\text{AgOC}(\text{O})\text{CF}_3]_6$ (Abb. D.28). Die Verbindung besitzt C_2 -Symmetrie, wobei die zweizählige Achse durch die Mitten der Achsen Ag3-Ag3' , Ag2-Ag2' und Ag1-Ag1' verläuft. Die Silberatome bilden dabei einen sechsgliedrigen Ring, der einer getwisteten Bootkonformation entspricht. Jedes Silberatom ist in einem Abstand von durchschnittlich 3.04 Å mit zwei weiteren Silberatomen verbunden. Die Winkel innerhalb des Ringes sind nicht alle gleich groß, sondern variieren zwischen $101.45(2)$ und $137.63(2)^\circ$.

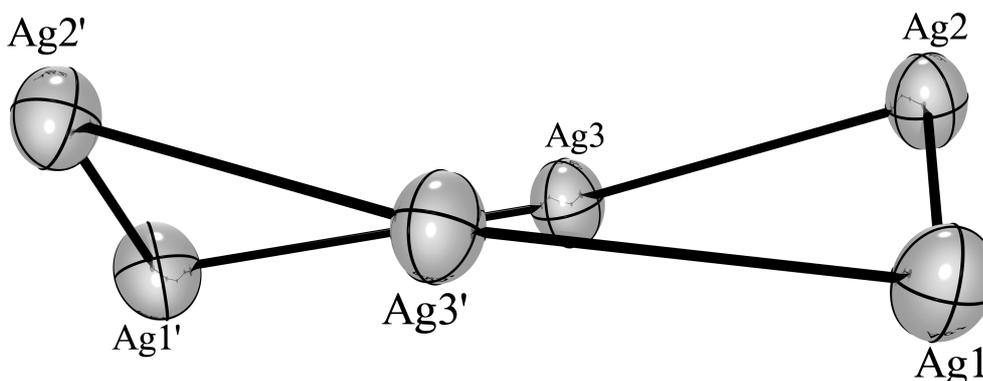


Abb. D.28: Ag_6 -Ring als Strukturelement der Verbindung **18**.

Jedes Silberatom wird durch je ein Sauerstoffatom zweier Trifluoracetatgruppen koordiniert (Abb. D.29). Des weiteren befinden sich oberhalb und unterhalb des Ringes jeweils zwei $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ -Moleküle, von denen jedes S-Atom an drei benachbarte Ag-Atome koordiniert ist. Dabei bilden sich trigonale S-Ag_3 -Pyramiden mit dem S-Atom an der Spitze und den drei Ag-Atomen an der Basis (Abb. D.30). Jedes Ag-Atom wird von

zwei S-Atomen koordiniert – einmal von oberhalb und einmal von unterhalb des Ringes. Die Ag-S-Abstände schwanken zwischen 2.543(1) und 2.877(1) Å.

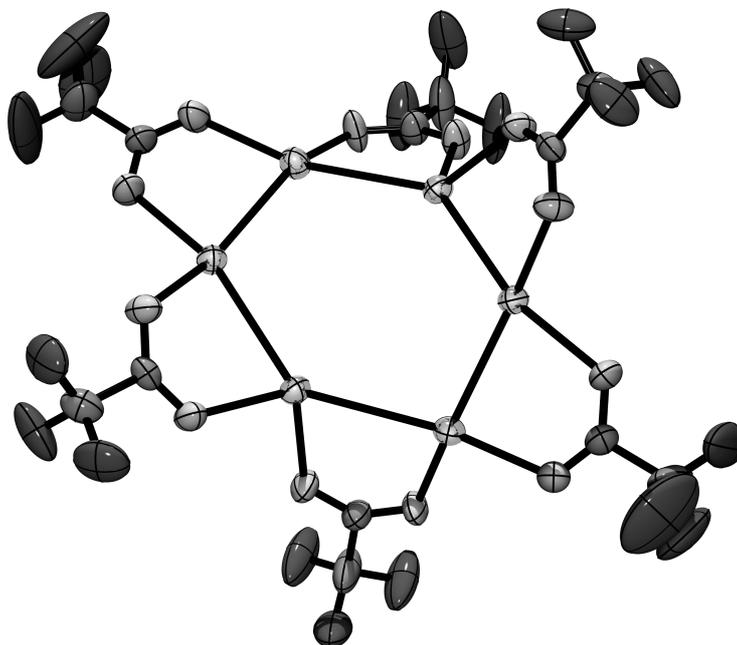


Abb. D.29: Ag₆-Ring mit verbrückenden Trifluoracetatgruppen.

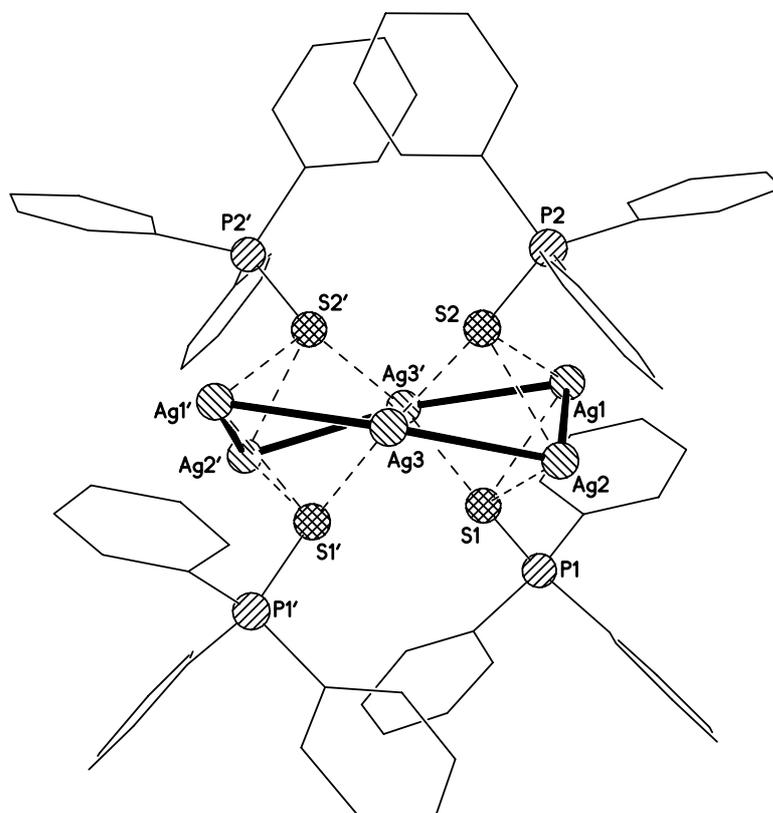


Abb. D.30: Ag₆-Ring von **18** mit vier Ph₃P=S-Liganden.

Tabelle14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Moleküle in den triklinen Kristallen von **18**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ag2-Ag1	2.9133(6)	Ag1-Ag2-Ag3	108.416(17)
Ag2-Ag3	3.0464(6)	Ag2-Ag1-Ag3`	101.450(16)
Ag1-Ag3`	3.1001(6)	Ag2-Ag3-Ag1`	137.629(18)
Ag2-S2	2.5426(1)		
Ag2-S1	2.7915(13)		
Ag1-S2	2.8769(14)		
Ag3-S1`	2.5976(14)		
Ag3-S2	2.6344(13)		
Ag2-O23	2.248(4)		
Ag1-O21	2.318(4)		
Ag1-O13	2.248(4)		
Ag1-O12	2.294(4)		
Ag3-O31	2.321(4)		
Ag3-O32	2.326(4)		

E Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit erforderlich wurden die Arbeiten unter Ausschluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wurde von Sauerstoffspuren befreiter (BTS-Katalysator, Fa. BASF) und getrockneter Stickstoff (Molekularsieb 4 Å) verwendet. Glasgeräte wurden vor jedem Gebrauch im Trockenschrank ausgeheizt, vor ihrer Benutzung mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff begast. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet (Na/K-Legierung, CaH₂), destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

2. Charakterisierung der Verbindungen

2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erfolgte nach der Verbrennungsmethode.

2.2 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktmeßgerät „Electrothermal IA 9200“ der Fa. Kleinfeld Labortechnik in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2.3 Kernresonanzspektren

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in handelsüblichen deuterierten Lösungsmitteln (Fa. Deutero GmbH). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt gemäß der üblichen δ -Konvention in [ppm]. Die Kopplungskonstanten J wurden ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. Für die Kopplungsmuster werden die üblichen Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett. Als interner Standard für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden die auf Tetramethylsilan bezogenen Restsignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet, für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diente 85 %ige wäßrige Phosphorsäure und für die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Trifluoressigsäure als externer Standard.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

^1H -NMR:	JEOL JNM-GX-270 (Meßfrequenz 270.17 MHz) JEOL JNM –GX-400 (Meßfrequenz 399.78 MHz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL JNM –GX-270 (Meßfrequenz 67.94 MHz) JEOL JNM –GX-400 (Meßfrequenz 100.54 MHz)
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL JNM –GX-400 (Meßfrequenz 376.40 MHz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL JNM –GX-270 (Meßfrequenz 109.37 MHz) JEOL JNM –GX-400 (Meßfrequenz 161.84 MHz)

2.4 Massenspektren

Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 90 durch „Fast Atom Bombardement“ (FAB, Lösungsmittel: 4-Nitrobenzylalkohol) aufgenommen.

2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte an einem DIP 2020 Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Graphitmonochromator). Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit einem Tropfen inerten Perfluorpolyethers an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt.^[175] Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden (SHELXTL)^[176] gibt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von 50 % an.

3. Ausgangsverbindungen

Tetrachlorogoldsäure stand als Geschenk der Fa. Degussa AG, Hanau, zur Verfügung. Folgende Verbindungen wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren synthetisiert:



Alle anderen Ausgangsmaterialien waren kommerziell erhältlich.

4. Durchführung der Umsetzungen

4.1 Darstellung von Benzyl-phenylsulfon, Di(methylsulfonyl)methan, Di(phenylsulfonyl)methan und [1,3]-dithian-1,1,3,3-tetraoxid

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[134-137] wird das zu oxidierende Sulfid in einem Überschuß (> 2 Äquivalente) an Eisessig gelöst und mit einem Überschuß an H₂O₂ (30 %ige wäßrige Lösung) versetzt und für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Produkt durch Versetzen mit KHCO₃ ausgefällt, abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind meist quantitativ.

4.2 1-[(Triphenylphosphan)gold(I)]benzyl-phenylsulfon 1

Benzyl-phenylsulfon (94 mg, 0.40 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit ⁿBuLi (0.25 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph₃PAuCl (200 mg, 0.40 mmol) in 10 ml THF zu und läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Einengen des CH₂Cl₂-Extrakts im Vakuum liefert einen farblosen Rückstand, der mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH₂Cl₂ bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 251 mg (91 % d. Th.).

Smp. : 173 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C₃₁H₂₆AuO₂PS · 0.3 C₅H₁₂ (712.19 g/mol)

berechnet : C 54.80 H 4.19

gefunden: C 54.60 H 4.11

¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 7.90 – 7.15 (m, 25 H, C₆H₅)

δ = 4.4 (d, ³J_{HP} = 8.7 Hz, 1 H, SCH)

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 80.2 (d, ²J_{CP} = 84.6 Hz, CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 40.6$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

MS (FAB) [m/z] (L= PPh_3):	720	21.47 %, [L_2Au] $^+$
	690	9.23 %, [M] $^+$
	548	53.73 %, [$\text{M-SO}_2\text{Ph}$] $^+$
	459	12.61 %, [LAu] $^+$
	262	3.55 %, [L] $^+$

Kristallstrukturdaten :

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{AuO}_2\text{PS}$
Molmasse [g/mol]	690.52
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.3962(2)
b [Å]	11.7909(2)
c [Å]	13.6671(3)
α [°]	103.2114(10)
β [°]	99.8102(9)
γ [°]	111.5949(9)
Zellvolumen [Å 3]	1315.34(5)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
berechnete Dichte [g/cm 3]	1.743
F(000) [e]	676
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	55211
Unabhängige Reflexe	4529
R_{int}	0.036
Verfeinerte Parameter	325
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0530
wR_2	0.1181
$\sigma_{\text{fin}}(\text{max/min})$ [eÅ $^{-3}$]	7.432/-2.999

4.3 [(Triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 2

Di(phenylsulfonyl)methan (89 mg, 0.30 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und bei -78 °C mit $^n\text{BuLi}$ (0.19 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph_3PAuCl (200 mg, 0.40 mmol) in 10 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produktes entspricht der in 4.2 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 196 mg (87 % d. Th.)

Smp. : 186 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{AuO}_4\text{PS}_2$ (754.62 g/mol)

berechnet : C 49.34 H 3.47

gefunden: C 48.85 H 3.74

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 8.12 - 6.72$ (m, 25 H, C_6H_5)

$\delta = 5.53$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.0$ Hz, 1H, CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 81.14$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 87$ Hz, CHS)

$\delta = 134.5$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 14$ Hz, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 131.7$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.4$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 55$ Hz, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.3$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 133.9$ (s, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 131.5$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 129.0$ (s, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 129.1$ (s, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 39.7$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3): 754 7.2 %, $[\text{M}]^+$

720 21.45 %, $[\text{L}_2\text{Au}]^+$

459 100 %, $[\text{LAu}]^+$

262 3.89 %, $[\text{L}]^+$

4.4 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 3

Diaurierung über doppelte Lithiierung:

Di(methylsulfonyl)methan (43.5 mg, 0.25 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ${}^n\text{BuLi}$ (0.31 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph_3PAuCl (250 mg, 0.50 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Anschließendes Einengen des CH_2Cl_2 -Extrakts im Vakuum liefert einen farblosen Rückstand, der mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH_2Cl_2 bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 244 mg (90 % d. Th.).

Diaurierung mittels $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$:

Eine Lösung von $(\text{MeSO}_2)\text{CH}_2$ (10 mg, 0.06 mmol) und K_2CO_3 (17 mg, 0.12 mmol) in 10 ml THF und 2 ml H_2O wird mit einer Suspension von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ (86 mg, 0.06 mmol) in 10 ml THF umgesetzt und bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Nach dem anschließenden Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Einengen des CH_2Cl_2 -Extrakts wird der Rückstand mit THF extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 29.4 mg (45 % d. Th.)

Smp. : $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (1088.72 g/mol)

berechnet : C 43.02 H 3.33

gefunden: C 42.17 H 3.21

${}^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.90\text{-}7.15$ (m, 30 H, C_6H_5)

$\delta = 3.23$ (s, 6 H, CH_3)

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 134.5$ (d, ${}^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, $\text{C}_{2/6}\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

	$\delta =$	131.9 (s, C ₄ C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	131.1 (d, ¹ J _{CP} = 54.5 Hz, C ₁ C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	129.5 (d, ³ J _{CP} = 10.9 Hz, C _{3/5} C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	48.5 (s, CH ₃)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	$\delta =$	37.1 (s, C ₆ H ₅ P)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh ₃):	1088	3.07 %, [M] ⁺
	720	88.49 %, [L ₂ Au] ⁺
	459	100 %, [LAu] ⁺
	262	4.19 %, [L] ⁺

Kristallstrukturdaten:

Summenformel	C ₃₉ H ₃₆ Au ₂ O ₄ P ₂ S ₂
Molmasse [g/mol]	1088.67
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	11.4657(2)
b [Å]	11.7608(2)
c [Å]	16.5745(3)
α [°]	103.9487(10)
β [°]	99.3164(9)
γ [°]	115.0254(9)
Zellvolumen [Å ³]	1874.90(6)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.928
F(000) [e]	1044
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	60997
Unabhängige Reflexe	7397
R _{int}	0.058
Verfeinerte Parameter	442
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0391
wR ₂	0.0936
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	2.596/-1.384

4.5 Bis[(diphenylmethylphosphan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 4

Di(methylsulfonyl)methan (43.0 mg, 0.25 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ${}^n\text{BuLi}$ (0.31 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ (216 mg, 0.50 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH_2Cl_2 bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 221 mg (92 % d. Th.)

Smp. : $194\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2 \cdot 0.5\text{ C}_5\text{H}_{12}$ (1000.65 g/mol)

berechnet : C 37.97 H 3.87

gefunden: C 37.62 H 3.76

${}^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.69 - 7.37$ (m, 20 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 3.19$ (s, 6 H, SCH_3)

$\delta = 2.21$ (d, 6 H, ${}^3J_{\text{HP}} = 17\text{ Hz}$, CH_3P)

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 133.08$ (d, ${}^2J_{\text{CP}} = 14\text{ Hz}$, $\text{C}_{2/6}\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 132.18$ (s, $\text{C}_4\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 130.82$ (d, ${}^1J_{\text{CP}} = 54.5\text{ Hz}$, $\text{C}_1\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.62$ (d, ${}^3J_{\text{CP}} = 12\text{ Hz}$, $\text{C}_{3/5}\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 48.82$ (s, CH_3S)

$\delta = 14.42$ (d, ${}^1J_{\text{CP}} = 38\text{ Hz}$, CH_3P)

${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 22.8$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_2Me): 964 3.95 %, $[\text{M}]^+$

595 42.57 %, $[\text{L}_2\text{Au}]^+$

396 100 %, $[\text{LAu}]^+$

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Molmasse [g/mol]	1049.47
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.0321(1)
b [Å]	12.1649(2)
c [Å]	12.9915(2)
α [°]	95.2932(6)
β [°]	92.9236(5)
γ [°]	93.3897(7)
Zellvolumen [Å ³]	1730.25(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	2.014
F(000) [e]	1000
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	41195
Unabhängige Reflexe	6030
R _{int}	0.044
Verfeinerte Parameter	515
R ₁ [I \geq 2 σ (I)]	0.0199
wR ₂	0.0511
σ_{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.970/-0.663

4.6 Bis[(triphenylarsan)gold(I)]methylen-bis(methylsulfon) 5

Di(methylsulfonyl)methan (32.0 mg, 0.18 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit ⁿBuLi (0.23 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph₃AsAuCl (200 mg, 0.37 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH₂Cl₂ bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 194 mg (89 % d. Th.).

Smp. : 188 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.51 - 7.39$ (m, 30 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$)

$\delta = 3.29$ (s, 6 H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):

$\delta = 133.79$ (s, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$)

$\delta = 131.06$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$)

$\delta = 130.05$ (s, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$)

$\delta = 129.75$ (s, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$)

$\delta = 48.78$ (s, CH_3)

MS (FAB) [m/z] (L = AsPh₃):	1176	14.01 %, [M] ⁺
	809	100 %, [L ₂ Au] ⁺
	503	62.31 %, [LAu] ⁺

Kristallstrukturdaten:

Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{Au}_2\text{O}_4\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	1176.57
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.6199(2)
b [Å]	11.8709(2)
c [Å]	16.6124(3)
α [°]	103.8365(7)
β [°]	99.8222(9)
γ [°]	114.5907(8)
Zellvolumen [Å ³]	1926.19(6)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	2.029
F(000) [e]	1116
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	46589
Unabhängige Reflexe	6577
R_{int}	0.040
Verfeinerte Parameter	444

$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0282
wR_2	0.0713
$\sigma_{\text{fin}}(\text{max/min}) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	2.408/-1.194

4.7 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 6

Di(phenylsulfonyl)methan (75 mg, 0.25 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit ${}^n\text{BuLi}$ (0.31 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph_3PAuCl (250 mg, 0.50 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CHCl_3 bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 267 mg (88 % d. Th.).

Smp. : $195\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2 \cdot 0.15\text{ CHCl}_3$ (1230.76 g/mol)

berechnet : C 47.96 H 3.28

gefunden: C 47.74 H 3.59

${}^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 8.18 - 7.24$ (m, C_6H_5)

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 134.6$ (d, ${}^2J_{\text{CP}} = 15\text{ Hz}$, $\text{C}_{2/6}\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 131.9$ (s, $\text{C}_4\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 130.4$ (d, ${}^1J_{\text{CP}} = 55\text{ Hz}$, $\text{C}_1\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.5$ (d, ${}^3J_{\text{CP}} = 12\text{ Hz}$, $\text{C}_{3/5}\text{ C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 132.8$ (s, $\text{C}_1\text{ C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 131.0$ (s, $\text{C}_4\text{ C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 128.8$ (s, $\text{C}_{3/5}\text{ C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 128.1$ (s, $\text{C}_{2/6}\text{ C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 116.6$ (t, ${}^2J_{\text{CP}} = 75\text{ Hz}$, Au_2C)

${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 37.3$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh₃):	1212	14.05 %, [M] ⁺
	720	47.19 %, [L ₂ Au] ⁺
	459	100 %, [LAu] ⁺

Kristallstrukturdaten:

Summenformel	C ₄₉ H ₄₀ Au ₂ O ₄ P ₂ S ₂ · CHCl ₃
Molmasse [g/mol]	1332.17
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	10.4053(1)
b [Å]	17.5455(1)
c [Å]	26.4409(3)
α [°]	90
β [°]	90.9539(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4826.55(8)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.833
F(000) [e]	2576
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	119907
Unabhängige Reflexe	10175
R _{int}	0.034
Verfeinerte Parameter	568
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0224
wR ₂	0.0554
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.853/-0.570

4.8 Bis[(diphenylmethylphosphan)gold(I)]methylen-bis(phenylsulfon) 7

Di(phenylsulfonyl)methan (74 mg, 0.25 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit ⁿBuLi (0.31 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph₂MePAuCl (216 mg, 0.50 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht

auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 267 mg (88 % d. Th.)

Smp. : 197 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $C_{39}H_{36}Au_2O_4P_2S_2 \cdot 0.5 C_5H_{12}$ (1128.40 g/mol)

berechnet : C 44.43 H 3.80

gefunden: C 44.39 H 3.90

1H -NMR (CD₂Cl₂, RT): $\delta = 8.18 - 7.23$ (m, 30 H, C₆H₅P)
 $\delta = 2.08$ (d, $^3J_{HP} = 16.5$ Hz, 6 H, CH₃P)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₂Cl₂, RT): $\delta = 131.1$ (d, $^2J_{CP} = 14$ Hz, C_{2/6} C₆H₅P)
 $\delta = 131.9$ (s, C₄ C₆H₅P)
 $\delta = 130.4$ (d, $^1J_{CP} = 55$ Hz, C₁ C₆H₅P)
 $\delta = 128.9$ (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_{3/5} C₆H₅P)
 $\delta = 14.3$ (d, $^1J_{CP} = 36.4$ Hz, CH₃P)
 $\delta = 132.8$ (s, C₁ C₆H₅S)
 $\delta = 131.0$ (s, C₄ C₆H₅S)
 $\delta = 128.9$ (s, C_{3/5} C₆H₅S)
 $\delta = 128.8$ (s, C_{2/6} C₆H₅S)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₂Cl₂, RT): $\delta = 21.9$ (s, C₆H₅P)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh₂Me): 1088 9.13 %, [M]⁺
 596 45.14 %, [L₂Au]⁺
 396 100 %, [LAu]⁺

4.9 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfon 8

Phenylsulfonyl-acetonitril (45.7 mg, 0.25 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit ⁿBuLi (0.31 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph₃PAuCl (250 mg, 0.50 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf

Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH_2Cl_2 bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 244 mg (89 % d. Th.).

Smp. : $188\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot 0.5\text{ C}_5\text{H}_{12}$ (1141.00 g/mol)

berechnet : C 49.26 H 3.64

gefunden: C 49.67 H 3.82

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 8.15 - 7.33$ (m, C_6H_5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 124.9$ (s, CN)

$\delta = 134.6$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, $\text{C}_{2/6}\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 132.4$ (s, C_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 130.2$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 55$ Hz, $\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.6$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, $\text{C}_{3/5}\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 135.8$ (s, $\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 133.4$ (s, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 128.8$ (s, $\text{C}_{3/5}\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 127.6$ (s, $\text{C}_{2/6}\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 37.9$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3): 1097 8.08 %, $[\text{M}]^+$

720 47.65 %, $[\text{L}_2\text{Au}]^+$

459 100 %, $[\text{LAu}]^+$

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2139.3, $\nu(\text{CN})$

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot 1.25\text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Molmasse [g/mol] 1203.82

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	18.6929(1)
b [Å]	26.5958(2)
c [Å]	17.5871(2)
α [°]	90
β [°]	94.8214
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	8712.53(13)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.836
F(000) [e]	4628
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	385009
Unabhängige Reflexe	15244
R _{int}	0.046
Verfeinerte Parameter	1064
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0463
wR ₂	0.0912
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.276/-1.232

4.10 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-methylsulfon **9**

Methylsulfonyl-acetonitril (24.1 mg, 0.20 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit ⁿBuLi (0.25 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach 2 h Rühren gibt man eine Lösung von Ph₃PAuCl (200 mg, 0.40 mmol) in 20 ml THF zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in **4.4** beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Aceton bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (82 % d. Th.).

Smp. : 175 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C₃₉H₃₃Au₂NO₂P₂S·CH₃(CO)CH₃ (1093.68 g/mol)

berechnet :	C 46.12	H 3.59
gefunden:	C 45.74	H 3.41
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2, RT):	$\delta = 7.85 - 7.11$ (m, 30 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
	$\delta = 3.20$ (s, CH_3 , 3 H)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$, RT):	$\delta = 134.64$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 14$ Hz, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
	$\delta = 131.87$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
	$\delta = 128.64$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.5$ Hz, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
	$\delta = 129.21$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
	$\delta = 46.9$ (s, CH_3)	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$, RT):	$\delta = 37.7$ (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)	
MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3):	1492	6.93 %, $[\text{M}+\text{AuL}]^+$
	1034	39.01 %, $[\text{M}]^+$
	720	71.66 %, $[\text{L}_2\text{Au}]^+$
	458	100 %, $[\text{LAu}]^+$
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2161.5, $\nu(\text{CN})$	
Kristallstrukturdaten:		
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	
Molmasse [g/mol]	1093.68	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
a [\AA]	9.8263(1)	
b [\AA]	19.0183(2)	
c [\AA]	20.8216(3)	
α [$^\circ$]	90	
β [$^\circ$]	90	
γ [$^\circ$]	90	
Zellvolumen [\AA^3]	3891.13(8)	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	
berechnete Dichte [g/cm^3]	1.867	

F(000) [e]	2104
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	84668
Unabhängige Reflexe	7123
R _{int}	0.079
Verfeinerte Parameter	463
R ₁ [I _≥ 2σ(I)]	0.0273
wR ₂	0.0572
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.890/-0.617

4.11 Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfid 10

Diaurierung über doppelte Lithiierung:

Eine Lösung von Phenylthioacetonitril (30 mg, 0.20 mmol) in 10 ml THF wird bei -78 °C mit ⁿBuLi (0.25 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gibt man eine Lösung von Ph₃PAuCl (200 mg, 0.40 mmol) in 10 ml THF bei -78 °C zu und läßt über Nacht und unter Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung des Produkts entspricht der in Abschn. 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 179 mg (84 % d. Th.)

Diaurierung mittels [(Ph₃PAu)₃O]BF₄:

Eine Lösung von Phenylthioacetonitril (15 mg, 0.10 mmol) und K₂CO₃ (28 mg, 0.20 mmol) in 10 ml THF und 2 ml H₂O wird mit einer Suspension von [(Ph₃PAu)₃O]BF₄ (148 mg, 0.1 mmol) in 10 ml THF versetzt und bei Raumtemperatur für 1 d unter Lichtausschluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Einengen des CH₂Cl₂-Extraktes wird der Rückstand mit THF extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert das Produkt als farbloser Feststoff.

Ausbeute: 57.5 mg (54 % d. Th.)

Diaurierung mittels KOH:

Eine Lösung von Phenylthioacetonitril (37 mg, 0.25 mmol) und KOH (28 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension von Ph_3PAuCl (250 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH versetzt und für 3 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 . Einengen des CH_2Cl_2 -Extrakts im Vakuum liefert einen farblosen Rückstand, der mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 237 mg (89 % d. Th.)

Smp. : $174\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1150.59 g/mol)

berechnet : C 46.97 H 3.24

gefunden: C 46.11 H 3.20

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.95 - 6.91$ (m, C_6H_5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 133.64$ (s, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 130.06$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 128.91$ (s, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 128.78$ (s, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$)

$\delta = 134.57$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 14$ Hz, $\text{C}_{2/6}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 131.63$ (s, C_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 130.81$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 55$ Hz, C_1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

$\delta = 129.38$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, $\text{C}_{3/5}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)

(LAu) $_2\text{C}$ und R-CN wurden nicht detektiert

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 37.72$ (s)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3): 1065 3 %, $[\text{M}]^+$

721 28 %, $[\text{L}_2\text{Au}]^+$

459 100 %, $[\text{LAu}]^+$

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Molmasse [g/mol]	1150.59
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.7119(1)
b [Å]	12.7902(1)
c [Å]	14.9445(2)
α [°]	88.7730(4)
β [°]	75.2538(4)
γ [°]	73.3035(5)
Zellvolumen [Å ³]	2070.41(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.846
F(000) [e]	1104
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	44036
Unabhängige Reflexe	7110
R _{int}	0.025
Verfeinerte Parameter	478
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0200
wR ₂	0.0505
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.881/-0.614

4.12 {N-[(triphenylphosphan)gold(I)]-1,1bis[(triphenylphosphan)-gold(I)]cyanomethyl-phenylsulfon}-tetrafluoroborat 11

Addition von [Ph₃PAu]BF₄ an die diaurierte Vorstufe :

1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]-phenylsulfonyl-acetonitril (120 mg, 0.11 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei -78 °C mit 2 Äquivalenten [Ph₃PAu]BF₄, dargestellt durch Umsetzung von Ph₃PAuCl (110 mg, 0.22 mmol) mit AgBF₄ (43 mg, 0.22 mmol) in 10 ml THF bei -78 °C, zur Reaktion gebracht. Der Ansatz wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Im darauffolgenden Schritt wird der Rückstand mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert und das Produkt durch Zugabe von Diethylether aus dem Extrakt ausgefällt.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Aceton bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 84 mg (51 % d.Th.)

Smp. : 194 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $C_{62}H_{50}Au_3NO_2P_3SBF_4$ (1643.71 g/mol)

berechnet : C 45.30 H 3.06

gefunden: C 46.25 H 3.15

1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 8.3 - 7.15$ (m, Ph)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 134.64 - 129.35$ (C_6H_5S , C_6H_5P)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 37.1$ (s, 2 P)

$\delta = 29.7$ (s, 1 P)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3): 1556 11.63 %, $[M-BF_4]^{-+}$

721 91.34 %, $[L_2Au]^+$

459 100 %, $[LAu]^+$

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2161.5, $\nu(CN)$

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $C_{62}H_{50}Au_3NO_2P_3SBF_4$

Molmasse [g/mol] 1643.71

Kristallsystem triklin

Raumgruppe $P\bar{1}$

a [\AA] 18.1884(2)

b [\AA] 20.3524(2)

c [\AA] 22.4324(3)

α [$^\circ$] 110.9539(4)

β [$^\circ$] 96.8981(5)

γ [$^\circ$] 104.3732(9)

Zellvolumen [\AA^3] 7309.09(15)

Formeleinheiten pro Zelle (Z) 4

berechnete Dichte [g/cm ³]	1.892
F(000) [e]	3916
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	180683
Unabhängige Reflexe	25225
R _{int}	0.0588
Verfeinerte Parameter	1397
R ₁ [I≥2σ(I)]	0.0376
wR ₂	0.0904
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.245/-1.748

4.13 {N-[(triphenylphosphan)gold(I)]-1,1bis[(triphenylphosphan)-gold(I)]cyanomethyl-methylsulfon}-tetrafluoroborat 12

Addition von [Ph₃PAu]BF₄ an die diaurierte Vorstufe :

MeSO₂C(AuPPh₃)₂-CN (150 mg, 0.14 mmol), gelöst in 10 ml THF, wird bei -78 °C mit [Ph₃PAu]BF₄, dargestellt aus Ph₃PAuCl (143 mg, 0.29 mmol) und AgBF₄ (56 mg, 0.29 mmol) bei -78 °C, umgesetzt und unter Lichtausschluß über Nacht auf RT erwärmt. Die anschließende Aufarbeitung des Ansatzes und die Isolierung des Produkts erfolgen analog der in Abschn. 4.12 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 119 mg (52 % d. Th).

Triaurierung von MeSO₂CH₂CN mit [Ph₃PAu]BF₄:

Methylsulfonylacetonitril (36 mg, 0.30 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und bei -78 °C mit [Ph₃PAu]BF₄, dargestellt aus Ph₃PAuCl (150 mg, 0.30 mmol) und AgBF₄ (58 mg, 0.30 mmol) bei -78 °C, umgesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Einengen des Extrakts im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch langsame Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Aceton bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 158 mg (100 % d. Th.)

Smp. : 186 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $C_{57}H_{48}Au_3BF_4NO_2P_3S \cdot CH_3(CO)CH_3$ (1639.72 g/mol)

berechnet : C 43.95 H 3.32

gefunden: C 42.86 H 3.13

1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 8.15-7.23$ (m, 45 H, C_6H_5)

$\delta = 3.23$ (s, 3 H, CH_3)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 135.1 - 129.4$ (C_6H_5)

$\delta = 48.5$ (s, CH_3)

CN und $C(AuL)_2$ wurden nicht detektiert

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 37.1$ (s, 2 P)

$\delta = 30.0$ (s, 1 P)

MS (FAB) [m/z] (L = PPh_3): 1494 3.07 %, $[M-BF_4]^{+}$

720 88.49 %, $[L_2Au]^{+}$

459 100 %, $[LAu]^{+}$

262 4.19 %, $[L]^{+}$

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2167, $\nu(CN)$

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $C_{57}H_{48}Au_3BF_4NO_2P_3S \cdot CH_3(CO)CH_3$

Molmasse [g/mol] 1639.72

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe $P2_1/c$

a [\AA] 13.6038(1)

b [\AA] 23.4226(3)

c [\AA] 19.6767(3)

α [$^\circ$] 90

β [$^\circ$] 99.8731(15)

γ [$^\circ$] 90

Zellvolumen [\AA^3]	6176.86(13)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm^3]	1.763
F(000) [e]	3136
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	135423
Unabhängige Reflexe	10933
R_{int}	0.065
Verfeinerte Parameter	640
$R_1 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0338
wR_2	0.0912
$\sigma_{\text{fin}}(\text{max/min}) [e\text{\AA}^{-3}]$	1.067/-0.857

4.14 1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]nitromethyl-phenylsulfon 13

Diaurierung mittels [(Ph₃PAu)₃O] BF₄:

Eine Lösung von PhSO₂CH₂NO₂ (20 mg, 0.10 mmol) und K₂CO₃ (28 mg, 0.20 mmol) in 10 ml THF und 2 ml H₂O wird mit einer Suspension von [(Ph₃PAu)₃O]⁺ BF₄⁻ (148 mg, 0.10 mmol) in 10 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 1 d gerührt. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog der in Abschn. 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 58.1 mg (52 % d. Th.)

Diaurierung mittels KOH in MeOH:

Eine Lösung von PhSO₂CH₂NO₂ (51 mg, 0.25 mmol) und KOH (28 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension von Ph₃PAuCl (250 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH versetzt und für 3 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog der in Abschn. 4.11 beschriebenen Vorgehensweise.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in CH₂Cl₂ bei -20 °C erhalten werden.

Ausbeute: 254 mg (91 % d.Th.)

Smp. : 192 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse:	$C_{43}H_{35}Au_2NO_4P_2S$ (1117.65 g/mol)	
berechnet :	C 46.21	H 3.16
gefunden:	C 46.95	H 3.24
1H-NMR (CD₂Cl₂, RT):	$\delta = 8.23 - 7.11$ (m, C ₆ H ₅)	
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (CD₂Cl₂, RT):	$\delta = 138.31$ (s, C ₁ C ₆ H ₅ SO ₂)	
	$\delta = 135.84$ (s, C ₄ C ₆ H ₅ SO ₂)	
	$\delta = 129.33$ (s, C _{3/5} C ₆ H ₅ SO ₂)	
	$\delta = 129.27$ (s, C _{2/6} C ₆ H ₅ SO ₂)	
	$\delta = 133.50$ (d, $^2J_{CP} = 13.5$ Hz, C _{2/6} C ₆ H ₅ P)	
	$\delta = 132.10$ (s, C ₄ C ₆ H ₅ P)	
	$\delta = 131.30$ (d, $^1J_{CP} = 55$ Hz, C ₁ C ₆ H ₅ P)	
	$\delta = 129.80$ (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C _{3/5} C ₆ H ₅ P)	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (CD₂Cl₂, RT):	$\delta = 36.96$ (s)	
MS (FAB) [m/z] (L = PPh₃):	1117	6.8 %, [M] ⁺
	721	34.7 %, [L ₂ Au] ⁺
	459	100 %, [LAu] ⁺
Kristallstrukturdaten:		
Summenformel	$C_{43}H_{35}Au_2NO_4P_2S$	
Molmasse [g/mol]	1117.65	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
a [Å]	10.4586(1)	
b [Å]	17.2471(2)	
c [Å]	23.4111(4)	
α [°]	90	
β [°]	102.1530(5)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	4128.27(9)	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.798	

F(000) [e]	2144
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	96387
Unabhängige Reflexe	7585
R _{int}	0.051
Verfeinerte Parameter	466
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0541
wR ₂	0.1076
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	4.356/-3.422

4.15 1,1-Bis[(dimethylphenylphosphan)gold(I)]nitromethyl-phenylsulfon 14

Eine Lösung von PhSO₂CH₂NO₂ (51 mg, 0.25 mmol) und KOH (28 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension von Me₂PhPAuCl (185 mg, 0.50 mmol) in 10 ml MeOH versetzt und für 3 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog der in Abschn. 4.11 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 196 mg (90 % d.Th.)

Smp. : 184 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C₂₃H₂₇Au₂NO₄P₂S (869.41 g/mol)

berechnet : C 31.77 H 3.13

gefunden: C 30.95 H 2.91

¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 8.24 – 7.37 (m, C₆H₅, 15 H)

δ = 1.83 (d, ³J_{HP} = 9.9 Hz, PCH₃, 12 H)

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 133.43 (s, C₁ C₆H₅SO₂)

δ = 131.52 (s, C₄ C₆H₅SO₂)

δ = 128.15 (s, C_{3/5} C₆H₅SO₂)

δ = 129.88 (s, C_{2/6} C₆H₅SO₂)

δ = 132.33 (d, ²J_{CP} = 14 Hz, C_{2/6} C₆H₅P)

δ = 132.05 (s, C₄ C₆H₅P)

δ = 131.45 (d, ¹J_{CP} = 55 Hz, C₁ C₆H₅P)

	$\delta =$	129.58 (d, $^3J_{CP} = 11.42$ Hz, $C_{3/5} C_6H_5P$)
	$\delta =$	15.99 (d, $^1J_{CP} = 36.33$ Hz, PCH_3)
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta =$	8.73 (s)

MS (FAB) [m/z] (L = $PPhMe_2$):	869	4.79 %, $[M]^+$
	473	31.7 %, $[L_2Au]^+$
	335	100 %, $[LAu]^+$

4.16 1,1-Bis[(triphenylphosphan)gold(I)]- [2,6]-dithian-2,2,6,6-tetraoxid 15

Diaurierung über doppelte Lithiierung:

Eine Lösung von [1,3]-Dithian-1,1,3,3-tetraoxid (37 mg, 0.20 mmol) in 10 ml THF wird bei -78 °C mit nBuLi (0.25 ml, 1.6 M in Hexan) versetzt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gibt man bei -78 °C eine Lösung von Ph_3PAuCl (200mg, 0.40 mmol) in 10 ml THF zu und läßt unter Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmen. Die Aufarbeitung und Isolierung des Produkts erfolgt analog der in Abschn. 4.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 185 mg (87 % d. Th.)

Diaurierung nach Einwirkung von KOH in MeOH:

Eine Lösung von [1,3]-Dithian-1,1,3,3-tetraoxid (37 mg, 0.20 mmol) und KOH (23 mg, 0.40 mmol) in 10 ml MeOH wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension von Ph_3PAuCl (200 mg, 0.40 mmol) in 10 ml MeOH umgesetzt und für 3 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog der in Abschn. 4.11 beschriebenen Vorgehensweise.

Ausbeute: 193 mg (88 % d. Th.)

Smp. : 181 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $C_{40}H_{36}Au_2O_4P_2S_2$ (1100.72 g/mol)

berechnet :	C 43.65	H 3.30
gefunden:	C 44.71	H 3.42

^1H-NMR (CD₂Cl₂, RT):	$\delta =$	7.9 -7.15 (m, C ₆ H ₅ P, 30 H)
	$\delta =$	3.17 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.22$ Hz, SCH ₂ , 4 H)
	$\delta =$	2.42 (m, CH ₂ , 2 H)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD₂Cl₂, RT):	$\delta =$	134.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.01$ Hz, C _{2/6} C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	132.10 (s, C ₄ C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	131.49 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.5$ Hz, C ₁ C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	129.62 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.94$ Hz, C _{3/5} C ₆ H ₅ P)
	$\delta =$	52.34 (s, SCH ₂)
	$\delta =$	18.84 (s, CH ₂)
	$\delta =$	38.71 ppm (s, Ph ₃ P)
MS (FAB) [m/z] (L = PPh₃):	1100	9.85 %, [M] ⁺
	721	50.55 %, [(Ph ₃ P) ₂ Au] ⁺
	459	100 % [Ph ₃ PAu] ⁺

4.17 Isonitril-Silber(I)- und Triphenylphosphansulfid-Silber(I)-Verbindungen

4.17.1 Dimeres des (^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-trifluoracetat 16

^pTolylsulfonylmethyl-isocyanid (200 mg, 1.02 mmol) wird in 10 ml CHCl₃ gelöst und mit einer Suspension von Ag(I)-Trifluoracetat (226 mg, 1.02 mmol) in 10 ml CHCl₃ versetzt. Man läßt bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß über Nacht rühren. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen farblosen Rückstand, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Für die Röntgenstrukturbestimmung taugliche Kristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Aceton bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 352 mg (83 % d. Th.).

Smp. : 164 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C₁₁H₉AgF₃NO₄S (416.12 g/mol)

berechnet : C 31.75 H 2.18

gefunden: C 30.92 H 2.11

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):
 $\delta = 7.88$ (m, $\text{H}_{2/6}$ C_6H_4 , 2 H)
 $\delta = 7.43$ (m, $\text{H}_{3/5}$ C_6H_4 , 2 H)
 $\delta = 4.76$ (s, CH_2 , 2 H)
 $\delta = 2.44$ (s, CH_3 , 3 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):
 $\delta = 163$ (m, NC)
 $\delta = 148.1$ (s, C_1 C_6H_4)
 $\delta = 132.33$ (s, C_4 C_6H_4)
 $\delta = 130.92$ (s, $\text{C}_{2/6}$ C_6H_4)
 $\delta = 129.23$ (s, $\text{C}_{3/5}$ C_6H_4)
 $\delta = 61.88$ (s, CH_2)
 $\delta = 21.68$ (s, CH_3)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):
 $\delta = -74.27$ (s, CF_3)

MS (FAB) [m/z]: 498 79.62 %, [L_2Ag]⁺
 ($\text{L} = \text{}^p\text{TolSO}_2\text{CH}_2\text{NC}$) 303 100 %, [LAg]⁺

Kristallstrukturdaten:

Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$
 Molmasse [g/mol] 832.24
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 a [Å] 10.9501(3)
 b [Å] 11.2398(4)
 c [Å] 13.8195(4)
 α [°] 104.2352(18)
 β [°] 96.633(2)
 γ [°] 118.9642(12)
 Zellvolumen [Å³] 1386.14(7)
 Formeleinheiten pro Zelle (Z) 2
 berechnete Dichte [g/cm³] 1.867
 F(000) [e] 816
 Temperatur [K] 143

Gemessene Reflexe	39342
Unabhängige Reflexe	4763
R_{int}	0.043
Verfeinerte Parameter	380
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0297
wR_2	0.0656
$\sigma_{\text{fin}}(\text{max/min}) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.427/-0.331

4.17.2 Bis(¹⁸²Ptolylsulfonylmethyl-isocyanid)Ag(I)-nitrat 17

¹⁸²Ptolylsulfonylmethyl-isocyanid (200 mg, 1.02 mmol) wird in 10 ml CHCl₃ gelöst und mit einer Suspension von AgNO₃ (174 mg, 1.02 mmol) in 10 ml Chloroform versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert, dieser mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Aceton bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute : 286 mg (49 % d. Th.)

Smp. : 162 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C₁₈H₁₈AgN₃O₇S₂ (560.34 g/mol)

berechnet : C 38.58 H 3.24

gefunden: C 37.12 H 2.93

¹H-NMR (CDCl₃, RT): $\delta = 7.85$ (m, H_{2/6} C₆H₄, 2 H)

$\delta = 7.43$ (m, H_{3/5} C₆H₄, 2 H)

$\delta = 4.68$ (s, CH₂, 2 H)

$\delta = 2.39$ (s, CH₃, 3 H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): $\delta = 165$ (m, NC)

$\delta = 147.4$ (s, C₁ C₆H₄)

$\delta = 133.14$ (s, C₄ C₆H₄)

$\delta = 131.36$ (s, C_{2/6} C₆H₄)

$\delta = 129.84$ (s, C_{3/5} C₆H₄)

$\delta = 62.43$ (s, CH₂) $\delta = 22.62$ (s, CH₃)

MS (FAB) [m/z]: 498 83.27 %, [L₂Ag]⁺
 (L = ^pTolSO₂CH₂NC) 303 100 %, [LAg]⁺

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2197.49, ν (CN)

Kristallstrukturdaten:

Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ AgN ₃ O ₇ S ₂
Molmasse [g/mol]	560.34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	17.0363(6)
b [Å]	13.8518(4)
c [Å]	11.4364(3)
α [°]	90
β [°]	92.2009(10)
γ [°]	118.9642(12)
Zellvolumen [Å ³]	90
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.380
F(000) [e]	1128
Temperatur [K]	143
Gemessene Reflexe	82194
Unabhängige Reflexe	2344
R _{int}	0.073
Verfeinerte Parameter	144
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0381
wR ₂	0.1051
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.409/-0.576

4.17.3 [(Ph₃P=S)₄Ag₆(CF₃COO)₆] 18

Eine Lösung von Triphenylphosphansulfid (266 mg, 0.90 mmol) in 10 ml CHCl₃ wird bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mit einer Suspension von Ag(I)-Trifluoracetat (200 mg, 0.90 mmol) in 10 ml CHCl₃ versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Chloroform bei -10 °C erhalten werden.

Ausbeute: 204 mg (44 % d. Th.)

Smp. : 167 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse:	C ₈₄ H ₆₀ Ag ₆ F ₁₈ O ₁₂ P ₄ S ₄ (2502.70 g/mol)	
berechnet :	C 40.31	H 2.42
gefunden:	C 41.67	H 2.64
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.71 - 7.43 (m, C ₆ H ₅)	
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃):	δ = 133.6 (s, C ₄ C ₆ H ₅)	
	δ = 132.54 (d, ³ J _{C-P} = 10.38 Hz, C _{3/5} C ₆ H ₅)	
	δ = 129.64 (d, ² J _{C-P} = 11.94 Hz, C _{2/6} C ₆ H ₅)	
	δ = 128.64 (d, ¹ J _{C-P} = 88.23 Hz, C ₁ C ₆ H ₅)	
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃):	δ = 46.82 ppm (s, Ph ₃ P)	
¹⁹ F{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃):	δ = -73.41 ppm (s, CF ₃)	
MS (FAB) [m/z]:	699	24.28 %, [L ₂ Ag] ⁺
(L = Ph₃P=S)	402	100 %, [LAg] ⁺
Kristallstrukturdaten:	Kristall 1	Kristall 2
Summenformel	C ₈₄ H ₆₀ Ag ₆ F ₁₈ O ₁₂ P ₄ S ₄	C ₈₄ H ₆₀ Ag ₆ F ₁₈ O ₁₂ P ₄ S ₄ · 0.87 CHCl ₃
Molmasse [g/mol]	2502.66	2606.61
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	$R\bar{3}c$	C2/c
a [Å]	29.0992(2)	53.1396(6)

b [Å]	29.0992(2)	15.1408(2)
c [Å]	64.5822(6)	27.3641(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	120.4072(9)
γ [°]	120	90
Zellvolumen [Å ³]	47359.3(6)	18988.1(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	18	8
berechnete Dichte [g/cm ³]	1.579	1.824
F(000) [e]	22104	10228
Temperatur [K]	143	143
Gemessene Reflexe	354127	274446
Unabhängige Reflexe	9649	16477
R _{int}	0.099	0.063
Verfeinerte Parameter	636	1190
R ₁ [I \geq 2 σ (I)]	0.0561	0.0423
wR ₂	0.1146	0.0939
σ_{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.610/-0.806	1.090/-0.638

F Dank

Mein Dank gilt

Herrn Dr. S. Nogai und Herrn O. Schuster für die geduldige Präparation der Kristalle, die Messung der kristallographischen Datensätze und die Berechnung der Röntgenstrukturanalysen,

Herrn M. Barth und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen,

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

Frau H. Froh und Frau M. Donaubaueer für ihre Liebenswürdigkeit und die stete Unterstützung in administrativen Angelegenheiten,

meinen Laborkollegen und –kolleginnen Dr. S. Nogai, Dr. U. Monkowius, M. Dressel, S. Thwaite, O. Schuster und D. Schneider für die äußerst angenehme und unterhaltsame Laboratmosphäre,

meinen Arbeitskollegen Dr. P. Römbke, Dr. O. Minge, Dr. R. Berger, Dr. A. Hamel, S. Reiter, Dr. J. D. E. T. Wilton-Ely, Dr. K. Porter für die freundschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und die angenehme Zeit außerhalb des Arbeitsplatzes,

allen namentlich nicht genannten Mitgliedern dieses Arbeitskreises sowie des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

G Zusammenfassung

Die mittlerweile zunehmende Bedeutung von Gold und seinen Verbindungen in verschiedensten Bereichen des täglichen Lebens, wie der Elektrotechnik, der Mikroelektronik oder der Medizin, haben in den letzten beiden Dekaden in der Gold-Chemie zu regen Aktivitäten in angewandter und Grundlagenforschung geführt.

Aus Beobachtungen im Rahmen dieser experimentellen Studien und aus theoretischen Betrachtungen des relativistischen Effekts bei Schwermetallen hat sich die Beschäftigung mit dem neuen Konzept der metallophilen Wechselwirkungen entwickelt, das ursprünglich am Beispiel der Gold-Chemie in seiner Tragweite unübersehbar geworden war ("Aurophilie"). Die Metallophilie hat einen strukturbestimmenden Einfluß auf die molekulare und supramolekulare Architektur von Goldverbindungen. Sie äußert sich ganz besonders deutlich bei mehrkernigen Verbindungen des Typs $[(R_3PAu)_nE]^{m+}$, in denen die Gold(I)-Einheiten an ein gemeinsames Zentralatom gebunden sind. Charakteristika dieser Verbindungen sind u.a. die Überschreitung der nach klassischen Vorstellungen vorgegebenen maximalen Bindigkeit sowie die Ausbildung kurzer Gold-Gold-Abstände (2.8 bis 3.5 Å). Komplexe des Typs $[(LAu)_nC]^{m+}$ lassen sich formal als Produkte der Substitution der Protonen von Methanderivaten durch isolobale LAu^+ -Einheiten beschreiben. Im Experiment gelingt dies tatsächlich, indem u. a. C-H-acide organische Verbindungen mit geeigneten Aurierungsmitteln umgesetzt werden.

Sulfone und Nitrile zeichnen sich durch eine hohe C-H-Acidität aus, da ihre funktionellen Gruppen selbst geminale Dianionen stabilisieren. Diese Voraussetzung sollte im ersten Teil dieser Arbeit zur Synthese einer Reihe von diaurierten Sulfonen und Nitrilen genutzt werden. Dazu bot sich die Umsetzung der lithiierten Verbindungen mit (Phosphan)- und (Arsan)gold(I)-halogeniden an.

Der relativistische Effekt, der allgemein für das außergewöhnliche Verhalten der Goldverbindungen verantwortlich ist und die Aurophilie stark mitbestimmt, tritt in abgeschwächter Form auch bei anderen Metallen auf. Bei Silber(I)-Verbindungen ist das Prinzip der Argentophilie noch relativ wenig erforscht. Da sich metallophile Wechselwirkungen bei Silber(I)-Verbindungen nur stark reduziert äußern, kommt der

Natur der an das Ag(I)-Kation komplexierten Liganden und Anionen eine größere Bedeutung zu. In einem weiteren Teil der Arbeit sollte daher das Aggregationsverhalten von Ag(I)-Carboxylaten und Ag(I)-Nitraten in Gegenwart verschiedener Liganden untersucht werden.

Durch Umsetzung von lithiiertem *Benzyl-phenylsulfon* und *Di(phenylsulfonyl)methan* mit Ph_3PAuCl konnten zunächst die beiden einkernigen Verbindungen $\text{Ph}[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{CHSO}_2\text{Ph}$ **1** und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ **2** dargestellt und charakterisiert werden, bei der chiralen Verbindung **1** auch über eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. G.1).

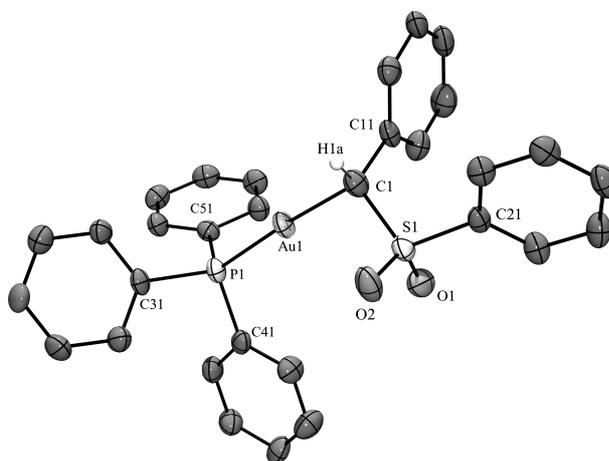


Abb. G.1: Struktur eines Enantiomers von $\text{Ph}[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{CHSO}_2\text{Ph}$ **1**.

Dilithiiertes *Di(methylsulfonyl)methan* konnte durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten LAuCl ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, MePh_2P , Ph_3As) in die zweikernigen Verbindungen $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ **3**, $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})]_2$ **4** und $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{AsPh}_3)]_2$ **5** überführt werden. **3** wurde zusätzlich durch Umsetzung des Disulfons mit einer äquimolaren Menge an $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ erhalten. Alle drei Verbindungen haben als gemeinsames Strukturmerkmal eine starke verzerrt tetraedrische Geometrie am zentralen C-Atom mit einem durchschnittlichen Au1-C1-Au2-Winkel von nur 93.3° und einem daraus resultierenden intramolekularen Gold-Gold-Abstand von durchschnittlich 3.042 \AA . Die Moleküle besitzen virtuelle C_2 -Symmetrie.

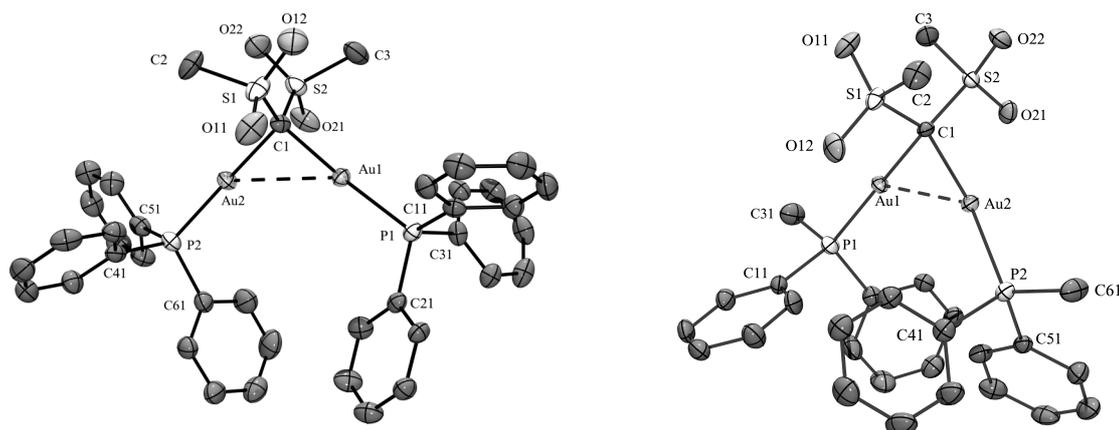


Abb. G.2: Molekülstrukturen von $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ **3** (links) und $(\text{MeSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})]_2$ **4** (rechts).

Die Variation des Liganden L hat auf das Strukturmotiv nur einen geringen Einfluß. Die Goldatome werden durch Sulfonyl- und Ligandengruppen so effizient abgeschirmt, daß es nicht zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen kommen kann.

Die Umsetzungen mit *Di(phenylsulfonyl)methan* verliefen analog zu $(\text{PhSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ **6** und $(\text{PhSO}_2)_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})]_2$ **7**.

Cyanomethyl-phenyl- und *-methyl-sulfon* lassen sich nach den vorgestellten Methoden in die diaurierten Verbindungen $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **8** und $\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **9** überführen. Als unübersehbares Strukturmerkmal können hier erneut kleine Au1-C1-Au2-Winkel mit durchschnittlich 90.22° beobachtet werden, die eine Gold-Gold-Annäherung auf einen Abstand von durchschnittlich 2.977 \AA ermöglichen. $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **8** und $\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **9** erfüllen interessanterweise nicht die Kriterien der möglichen Spiegelsymmetrie, da die Konformation der PhSO_2 - bzw. MeSO_2 -Gruppe dieser entgegensteht.

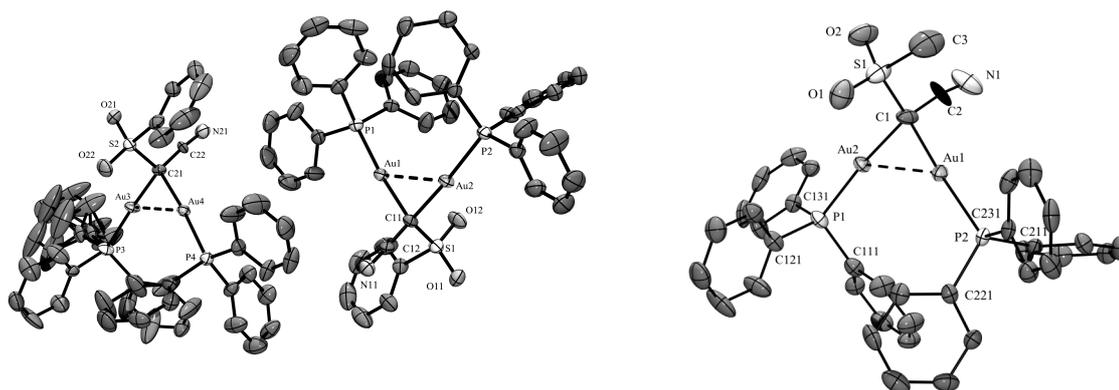


Abb. G.3: Molekülstrukturen von $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **8** (links) und $\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **9** (rechts).

Phenylthioacetoneitril konnte auf drei verschiedenen Syntheserouten diauriert werden: Zum einen über die dilithiierte Vorstufe oder die Umsetzung mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$, zum anderen aber auch durch einfache Reaktion des Substrats mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in methanolischer KOH-Lösung. Die Strukturbefunde an $\text{PhSC}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **10** entsprachen den bisherigen Ergebnissen, obwohl die Sulfonyl- gegen die Thioethergruppe ersetzt ist.

Auch *Phenylsulfonylnitromethan* konnte entsprechend durch Umsetzen mit LAuCl ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Me}_2\text{PhP}$) in methanolischer KOH-Lösung in die diaurierten Verbindungen $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{NO}_2$ **13** und $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPhMe}_2)]_2\text{NO}_2$ **14** überführt werden. Die Moleküle $\text{PhSC}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **10** und $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{NO}_2$ **13** sind annähernd spiegelsymmetrisch und weisen ansonsten die schon oben herausgestellten Strukturmerkmale auf.

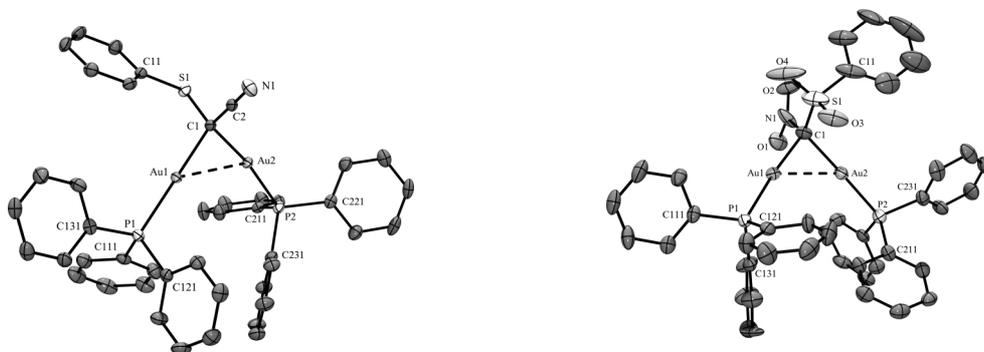


Abb. G.4: Molekülstrukturen von $\text{PhSC}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **10** (links) und $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{NO}_2$ **13** (rechts).

Versuche zur Weiteraurierung der zweikernigen Organogoldverbindungen waren nur bei den Nitrilen erfolgreich.

Durch Umsetzen der Verbindungen $\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **8** und $\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **9** mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ im Überschuß erfolgte dabei eine Komplexierung des Nitril-N-Atoms. Das so aus $\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}$ **9** entstehende $\{\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\}\text{BF}_4$ **12** konnte außerdem auf direktem Wege durch Umsetzung des Sulfons mit $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{BF}_4$ dargestellt werden. Das Derivat des Phenylsulfons $\{\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\}\text{BF}_4$ **11** liegt im Festkörper als Dimer vor, während **12** als Monomeres kristallisiert.

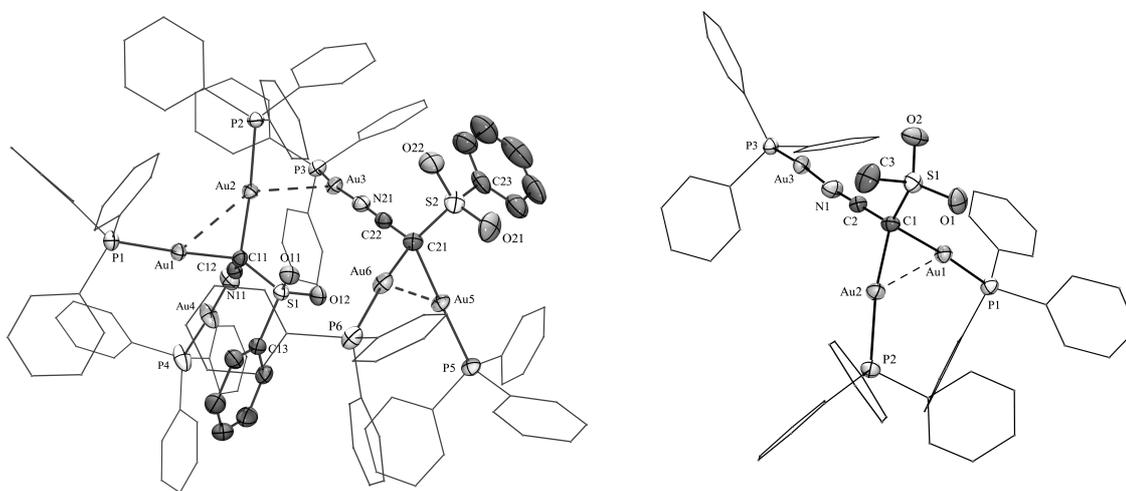


Abb. G.5: Strukturen des Dikations in $\{\text{PhSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\}_2(\text{BF}_4)_2$ **11** (links) und des Kations in $\{\text{MeSO}_2\text{C}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2\text{CN}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\}\text{BF}_4$ **12** (rechts).

Im Festkörper sind zwei Monomere **11** so dicht gepackt, daß zusätzlich zu der schon beschriebenen Au1-Au2-Wechselwirkung (2.8723(3) Å) noch ein Kontakt zwischen Au2 und Au3` eines benachbarten Kations (Au2-Au3`: 3.0013(3) Å) zustande kommt, welcher die Ursache der Dimerisierung ist. In **12** hingegen sind die trinuklearen Kationen weit weniger dicht gepackt, so daß außer den intramolekularen Gold-Gold-Wechselwirkungen (Au1-Au2: 2.9587(3) Å) keine aurophilen Kontakte auftreten. In beiden Verbindungen ist am komplexierten N-Atom ein starkes Abweichen von der erwarteten linearen Geometrie zu beobachten ($\angle \text{C12-N11-Au4}$: 153.6(5)°, $\angle \text{C22-N21-Au3}$: 162.6(5)° in **11**; $\angle \text{C2-N1-Au3}$: 165.6(5)° in **12**), das eine Reduzierung des Mehrfachbindungscharakters der Nitrilgruppe andeutet.

Im Bereich der Silber(I)-Verbindungen waren die präparativen und strukturellen Studien in drei wichtigen Fällen erfolgreich: Durch Umsetzung äquimolarer Mengen an *Ag(I)*-Trifluoracetat mit *p*Tolylsulfonylmethyl-isocyanid konnte der 1:1-Komplex $\{(^p\text{TolSO}_2\text{CH}_2\text{NC})\text{AgOC}(\text{O})\text{CF}_3\}_2$ **16** erhalten werden. Die Festkörperstruktur zeigt ein Dimer, in welchem die beiden Silberatome in einem Achtring einen transannularen Silber-Silber-Kontakt mit einem Abstand von 3.0213(4) Å eingehen. Ersetzt man die Trifluoracetat-Gruppe durch die Nitratgruppe, so wird bei analoger Umsetzung nur der 2:1-Komplex $(^p\text{TolSO}_2\text{CH}_2\text{NC})_2\text{AgNO}_3$ **17** isoliert.

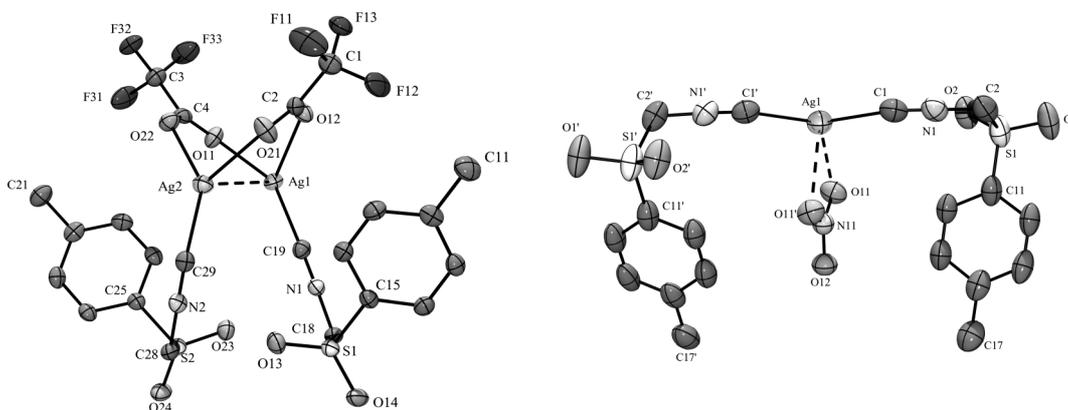


Abb. G.6: Festkörperstrukturen des Dimers $\{(^p\text{TolSO}_2\text{CH}_2\text{NC})\text{AgOC}(\text{O})\text{CF}_3\}_2$ in **16** (links) und von $(^p\text{TolSO}_2\text{CH}_2\text{NC})_2\text{AgNO}_3$ **17** (rechts).

Wird hingegen der Isonitrilligand durch den $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ -Liganden ausgetauscht, so entsteht aus *Ag(I)*-Trifluoracetat und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ der 6:4-Komplex $[(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_6\text{Ag}_6(\text{S}=\text{PPh}_3)_4]$ **18**. **18** kristallisiert in Form zweier verschiedener Solvate. Als Grundstruktur von **18** kann jeweils ein Sechsring von Silberatomen in einer Bootkonformation erkannt werden. Jedes Ag-Atom ist weiter durch zwei S-Atome von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ -Liganden, die sich ober- und unterhalb des Ringes befinden, koordiniert. Jedes S-Atom ist insgesamt an drei Silberatome gebunden mit der Geometrie einer trigonalen Pyramide, mit dem S-Atom an der Spitze und den Ag-Atomen an der Basis. Des weiteren wird jedes Ag-Atom durch je ein Sauerstoffatom zweier Trifluoracetatgruppen koordiniert. Die Verbindung weist C_2 -Symmetrie auf. Auffallendstes Strukturmerkmal ist der genannte Ring aus sechs argentophil gebundenen Silberatomen, ein neues Struktur- und Bindungsmotiv in der Silbercarboxylat-Chemie.

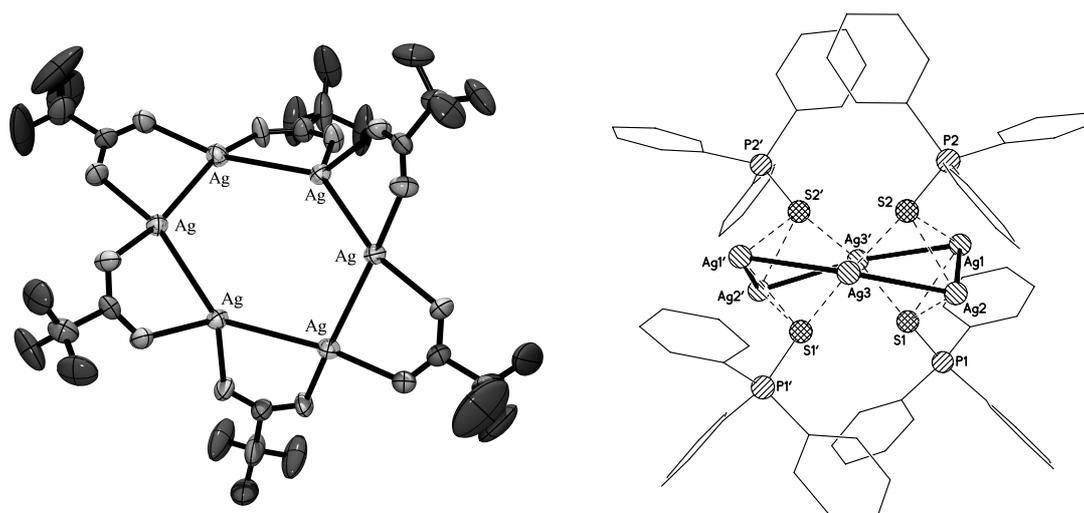


Abb. G.7: Cyclisches Hexamer der Verbindung $[(CF_3C(O)O)_6Ag_6(S=PPh_3)_4]$ **18** mit verbrückenden Trifluoacetatgruppen (links) und $Ph_3P=S$ -Gruppen (rechts).

H Literaturverzeichnis

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 62: Gold, Verlag Chemie, Weinheim, **1954**.
- [2] H. Schmidbaur, *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology* **1999**, John Wiley & Sons (Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto).
- [3] H. Schmidbaur, *Naturw. Rdsch.*, **1995**, *48*, 443.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.
- [5] J. Turkevich, *Gold Bull.*, **1985**, *12*, 86.
- [6] a) J. A. Donaldson, *Gold Bull.*, **1980**, *13*, 117; b) J. A. Donaldson, *ibid*, **1980**, *13*, 160.
- [7] G. M. Dyson, *Gold in Chemistry and Pharmacy. I The Metal and its History, Pharm. J.*, **1929**, *123*, 266.
- [8] J. Forestier, *J. Lab. Clin. Med.*, **1935**, *20*, 827.
- [9] E. R. T. Tiekink, *Gold Bull.*, **2003**, *36*, 117.
- [10] J. Weinstock, B. M. Sutton, G. Y. Kuo, D. T. Walz, M. J. DiMartino, *J. Med. Chem.*, **1974**, *17*, 139.
- [11] P. J. Sadler, *Gold Bull.*, **1976**, *9*, 110.
- [12] A. Lorber, T. M. Simon, *Gold Bull.*, **1979**, *12*, 97.
- [13] B. M. Sutton, *Gold Bull.*, **1986**, *19*, 15.
- [14] Abstracts, Second International Conference on Gold and Silver in Medicine, *J. Inorg. Biochem.*, **1991**, *42*, 289.
- [15] K. C. Dash, H. Schmidbaur, H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York und Basel, **1982**, 179.
- [16] C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2589.
- [17] a) S. J. Berners-Price, T. A. Frenkiel, J. D. Ranford, P. J. Sadler, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2137. b) J. C. Shi, L. J. Chen, X. Y. Huang, D. X. Wu, B. S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *535*, 17.
- [18] P. P. VanArsdel Jr., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **1981**, *67*, 348.
- [19] M. Muranaka, T. Myamoto, T. Shida, J. Kabe, S. Makino, H. Okumura, K. Takeda, S. Suzuki, Y. Horiuchi, *J Allergy Clin. Immunol.*, **1981**, *67*, 350.

- [20] Y. Okatani, *J. Asthma Res.*, **1980**, *17*, 165.
- [21] P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5085.
- [22] W. Jahn, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 1313.
- [23] J. E. Reardon, P. A. Frey, *Biochemistry*, **1984**, *23*, 3849.
- [24] W. F. Berg, *Gold Bull.*, **1979**, *12*, 97.
- [25] T. Cooke, *Gold Bull.*, **1986**, *19*, 87.
- [26] M. Antler, *Gold Bull.*, **1983**, *16*, 2.
- [27] H. Becker, R. Schwabl, *Gold Bull.*, **1982**, *15*, 78.
- [28] E. W. Williams, *Gold Bull.*, **1980**, *13*, 90.
- [29] S. Tomiyama, Y. Fukui, *Gold Bull.*, **1982**, *15*, 43.
- [30] N. H. Dryden, J. G. Shapter, L. L. Coatsworth, P. R. Norton, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 979.
- [31] P. R. Norton, P. A. Young, Q. Cheng, N. H. Dryden, R. J. Puddephatt, *Surface Sci.*, **1994**, *307*, 172.
- [32] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 1533.
- [33] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- [34] a) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, *43*, 437. b) A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 219. c) J. A. M. Sondaghuethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4823. d) Y. N. Zia, X. M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 2332.
- [35] W.A. Bone, G.W. Andrew, *Proc. Roy. Soc. A*, **1925**, *109*, 409.
- [36] M. Haruta, S. Tsubata, T. Kobayashi, H. Kugeyama, M. J. Genet, B. Delman, *J. Catal.*, **1993**, *144*, 175.
- [37] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2002**, *143*, 167.
- [38] S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice, *Gold Bull.*, **1993**, *26*, 112.
- [39] J. Zhang, Y. Wang, B. Chen, C. Li, D. Wu, X. Wang, *Energy Conversion and Management*, **2003**, *44(11)*, 1805.
- [40] J. W. Sachtler, M. A. VanHove, J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Letters*, **1980**, *45*, 1601.
- [41] J. S. Reichert, J. H. Bailey, J. A. Niewland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 1553.
- [42] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1475.
- [43] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3729.
- [44] Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2013.

- [45] Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis*, **1991**, 975.
- [46] P. G. Jones, *Gold Bull.*, **1981**, *14*, 102; ibd. 159.
- [47] P. G. Jones, *Gold Bull.*, **1983**, *16*, 114.
- [48] P. G. Jones, *Gold Bull.*, **1986**, *19*, 46.
- [49] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, *23*, 11.
- [50] R. J. Puddephatt, "The Chemistry of Gold", Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [51] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 276.
- [52] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.
- [53] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1410.
- [54] P. Schwerdtfeger, P. D. Boyd, A. K. Burell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.*, **1990**, *101*, 3593.
- [55] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *177*, 103.
- [56] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3986.
- [57] P. Pyykkö, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 3573.
- [58] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1542.
- [59] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 419.
- [60] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **1989**, *69*, 1748.
- [61] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1544.
- [62] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 463.
- [63] N. Dufour, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2408.
- [64] S. Bommers, H. Beruda, N. Dufour, M. Paul, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 137.
- [65] K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *474*, 1.
- [66] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-C. Lagunas, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, *82*, 1202.
- [67] M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1098.
- [68] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K. H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2464.

- [69] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1682.
- [70] C. Kappenstein, A. Ouali, M. Guerin, J. Cernak, J. Chromic, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *147*, 189.
- [71] F. A. Cotton, X. Feng, M. Martusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7077.
- [72] X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1219.
- [73] J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Laguna, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3748.
- [74] M. Quiros, *Acta Crystallogr. C50*, **1994**, 1236.
- [75] E. J. Fernandez, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7287.
- [76] P. Römbke, A. Schier, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 235.
- [77] W. B. Pearson, *Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, **1957**.
- [78] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 271.
- [79] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *218*, 133.
- [80] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 604.
- [81] P. Pyykkö, K. Angermaier, B. Assmann, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1889.
- [82] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597.
- [83] R. E. Powell, *J. Chem. Ed.*, **1968**, *45*, 558.
- [84] O. D. Häberlein, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8241.
- [85] J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3261.
- [86] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1.
- [87] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1067.
- [88] C. Lensch, P. G. Jones, S. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1982**, *37b*, 944.
- [89] H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorgan. Chim. Acta*, **1988**, *147*, 143.
- [90] E. Zintl, J. Goubeau, W. Z. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.*, **1931**, *A 154*, 1.
- [91] A. H. Sommer, *Nature*, **1943**, *152*, 215.
- [92] W. J. Peer, J. J. Lagowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6260.
- [93] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1682.

- [94] G. Boche, F. Basold, M. Karsch, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1684.
- [95] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **2000**, *33*, 1.
- [96] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature*, **1990**, *345*, 140.
- [97] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature*, **1991**, *352*, 141.
- [98] A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 859.
- [99] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 2033.
- [100] R. Bachmann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1399.
- [101] E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 69.
- [102] Y. Yang, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1946.
- [103] K. Angermeier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2068.
- [104] H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1575.
- [105] K. Angermeier, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr.*, **1995**, *C51*, 1793.
- [106] S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Nature*, **1995**, *377*, 503.
- [107] P.G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr.*, **1980**, *B26*, 2777.
- [108] K. Angermeier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 2387.
- [109] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4839.
- [110] F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 769.
- [111] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3412.
- [112] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *244*, 95.
- [113] H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, *Chemiker-Ztg.*, **1975**, *99*, 91;
- [114] C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1982**, *37b*, 944.
- [115] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 679.
- [116] K. Angermeier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **1996**, *51b*, 879.
- [117] R. Uson, A. Laguna, M. V. Castrillo, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, **1979**, *9*, 317.

- [118] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, R. Uson, A. Laguna, *Acta Crystallogr.*, **1979**, 9,31.
- [119] A. Bayler, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 115.
- [120] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1682.
- [121] G. Boche, F. Basold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1684.
- [122] K. I. Grandberg, *Russian Chem. Rev.*, **1982**, 51, 249.
- [123] G. Galvin, G. E. Coates, C. Parkin, *Chem. Ind.*, **1959**, 1628.
- [124] E. G. Perevalova, I. G. Bolesov, Y. S. Kalyuzhnaya, T. I. Voyevodskaya, L. G. Kuzmina, V. I. Korsunsky, K. I. Grandberg, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 369, 267.
- [125] E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, E. I. Smyslova, E. S. Kalyuzhnaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.*, **1985**, 191.
- [126] E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, V. P. Dyadchenko, E. I. Smyslova, Y. L. Slovokhotov, K. I. Grandberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1983**, 12, 2828; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1984**, 2529.
- [127] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovski, T. V. Baukova, O. B. Afanossova, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 65, 131.
- [128] E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, 269.
- [129] H. Schmidbaur, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47b, 1721.
- [130] O. Steigelmann, B. Brachthäuser, O. Steigelmann, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1552; *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1991**, 30, 1488.
- [131] O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **1993**, 48b, 72.
- [132] H. Schmidbaur, F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, *Organometallics*, **1995**, 14, 4969.
- [133] J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 699.
- [134] E. A. Lehto, D. A. Shirley, *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 989.
- [135] H. Böhme, R. Marx, *Chem. Ber.*, **1941**, 47, 1673.
- [136] V. I. Dronov, R. F. Nigmatullina, I. K. Makhmutova, Y. E. Nikitin, *J. Org. Chem. USSR*, **1982**, 18, 468.
- [137] J. R. Meadow, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 2177.

- [138] P. A. Wade, S. C. Morrow, S. A. Hardinger, M. S. Saft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 6, 287.
- [139] T. Agawa, Y. Yoshida, M. Kamatsu, Y. Ohshiro, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, **1981**, 751.
- [140] N. Takeshi, A. Tanna, S. Karnuro, S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6842.
- [141] J. M. Raycheba, G. Geier, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2486.
- [142] V. M. Neplyuev, R. G. Dubenko, P. S. Pel'kis, *Zh. Organ. Khim.*, **1970**, 6, 2113.
- [143] E. Barchiesi, S. Bradamante, R. Ferraochi, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1990**, 375.
- [144] H.-J. Kneuper, K. Harms, G. Boche, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 364, 275.
- [145] P. D. Gavens, J. J. Guy, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, 33, 137.
- [146] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 830; *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1976**, 15, 728.
- [147] E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. M. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4237.
- [148] C. M. Thompson, D. L. C. Green, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 4223.
- [149] C. M. Thompson, *Dianion Chemistry in Organic Synthesis*, **1994**, CRC Press (Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo).
- [150] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 2348.
- [151] G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1714.
- [152] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3341.
- [153] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 273, 275.
- [154] B. D. Reid, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 438, 371.
- [155] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [156] S. K. Smirnov, O. G. Strukov, S. S. Dubov, A. L. Danilina, *J. Neorgan. Khim.*, **1970**, 15, 1305.
- [157] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, Vol. 2, 261, Pergamon Oxford.
- [158] M. E. G. Mosquera, J. Ruiz, V. Riera, *Organometallics*, **2001**, 20, 3821.

- [159] E. Fritsch, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 617, 110.
- [160] G. Becker, J. Gosselck, *Tetr. Letters*, 1971, 43, 4081.
- [161] J. R. DeMember, H. F. Evans, F. A. Wallace, P. A. Tariverdian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5647.
- [162] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 61: Silber, Verlag Chemie, Weinheim, **1954**.
- [163] P. Römbke, *Dissertation*, TU München, **2003**.
- [164] P. Römbke, A. Schier, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 235.
- [165] a) L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley, New York, **1969**. b) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, 22, 209. c) Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 32, 193. d) F. E. Hahn, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 681. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 650.
- [166] F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta*, **1974**, 9, 95.
- [167] P. A. Yeats, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 740.
- [168] J. Reedijk, P. Vrijhof, W. L. Groeneveld, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 271.
- [169] J. K. Hurst, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1174.
- [170] G. Banditelli, F. Bonati, G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.*, **1977**, 107, 267.
- [171] S. K. Adams, D. A. Edwards, R. Richards, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 12, 163.
- [172] R. G. Griffin, J. D. Ellet, M. Mehring, J. G. Bullit, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 2147.
- [173] A. E. Blakeslee, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 3029.
- [174] a) E. Bembenek, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 835. b) S. O. Grim, S. A. Sangokoya, A. L. Rheingold, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, R. D. Gilardi, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2519. c) K. B. Yatsimirskii, G. G. Talanova, E. A. Nazarova, M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Lent'eva, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)*, **1993**, 19, 469. d) S. Canales, O. Crespo, M. G. Gimeno, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 613, 50. e) M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, M. DiVillacampa, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 316, 89.
- [175] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 615.
- [176] SHELXTL-PC 4.1., Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.

- [177] N. C. Baenziger, W. E. Bennet, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr. B*, **1976**, *32*, 962.
- [178] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1730.
- [179] A. N. Nesmeyanov, A. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *210*, 343.

I Anhang

Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation:

- “Dinuclear Gold(I) “A-Frame” Complexes from Geminal Diauration of 2,4-Diketones, Methylendisulfones, and Cyanomethyl Sulfones”, Bratislav Djordjevic, Keith A. Porter, Stefan Nogai, Annette Schier, Hubert Schmidbaur, *Organometallics*, **2003**, 22, 5336.

