Untersuchungen am System Triphenylphosphingold(I)/Sulfat: Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Studies of the System Triphenylphosphinegold(I)/Sulphate:
Synthesis and Crystal Structure of $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Rainer Hühbein, Peter G. Jones, Karen Meyer-Bäse, Einhard Schwarzmann und
George M. Sheldrick*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **40b**, 1029–1031 (1985); eingegangen am 30. April 1985

Crystal Structure, Gold(I), Triphenylphosphine, Sulphate

The reaction between (triphenylphosphine)acetatogold(I) and concentrated sulphuric acid in methanol leads to $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SO}_4$ (**1**) or $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+\text{HSO}_4^-$, depending on the acid concentration. The crystal structure of the methanol solvate of (**1**) was determined [$C2/c$, $a = 1348.3(2)$, $b = 1451.0(2)$, $c = 1853.8(3)$ pm, $\beta = 99.90(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.037$ for 3138 unique observed reflections]. **1** possesses crystallographic twofold symmetry, with Au–O 206.3, Au–P 221.6 pm. The corresponding selenate is isomorphous.

Koordinationsverbindungen mit sauerstoffbindenden Liganden des Au(I) wurden bisher nur in geringem Umfang kristallographisch untersucht [1, 2]. Darstellungsmöglichkeiten von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SO}_4$ sind jedoch schon länger bekannt [3, 4]. Die Reaktion einer methanolischen Lösung von Triphenylphosphingoldacetat mit konzentrierter Schwefelsäure bei 0 °C führte in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Säure zu zwei verschiedenen Produkten: $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SO}_4$ (**1**) und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+]\text{SO}_4\text{H}^-$ (aus Analysedaten).

Experimenteller Teil

Eine benzolische Lösung von Ph_3PAuCl wurde mit CH_3COOAg 12 h am Rückfluß erhitzt, anschließend die Mischung filtriert und zur Trockne gedampft. Das gebildete Triphenylphosphingoldacetat wurde in CH_3OH gelöst und mit Schwefelsäure umgesetzt. Abhängig von der Konzentration der jeweils eingesetzten Säure führte dies zu verschiedenen Produkten. Die Reaktion der methanolischen Lösung mit H_2SO_4 (95–97%) in großem Überschuß bei ca. 0 °C führte zu einem Fällungsprodukt, das – unter Eiskühlung – abgenutscht, mit wenig Wasser H_2SO_4 -frei gewaschen und über Molekularsieb getrocknet wurde. Die entstandenen farblosen, quaderförmigen Kristalle verwittern langsam an der Luft. Umkristal-

lisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$. Ausbeute 57% (bezogen auf das Acetat). Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 leicht, in CH_3OH mäßig löslich. Molmasse in CH_2Cl_2 (osmometrisch) 1046 (berechnet für solvatreies **1** 1014).

Chemische Analyse: 41,51% C, 3,19% H, 3,21% S, 36,77% Au (berechnet für (**1**) · CH_3OH 42,5% C, 3,18% H, 3,07% S, 37,67% Au). $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ wurde auf analogem Wege dargestellt. Nach Röntgenpulveraufnahmen ist es dem Sulfat- CH_3OH -Solvat isostrukturell (s. auch kristallographischer Teil).

In der Literatur ist die Synthese von solvatreiem **1** aus Triphenylphosphingoldacetat und konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur bereits beschrieben worden [3]. Dabei erfolgte die Charakterisierung durch chemische Analyse (41,5% C, 3,0% H; berechnet 42,6% C, 3,0% H) und Molmasse (in CH_2Cl_2 995 bzw. in Aceton 960).

Die Mutterlauge des Fällungsproduktes der Reaktion von Triphenylphosphingoldacetat mit H_2SO_4 (95–97%) bei 0 °C wurde im Schütteltrichter mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ extrahiert. Aus der CH_2Cl_2 -Phase bildeten sich beim Konzentrieren bernsteinfarbene, durchweg gespaltene Kristalle. Diese sind in CH_3OH gut, in CH_2Cl_2 mäßig löslich und verwittern an der Luft schnell. Die chemische Analyse und die Art der Darstellung deuten auf das Vorliegen eines in der Literatur noch nicht beschriebenen Tris(triphenylphosphingold)oxoniumhydrogensulfats hin (gefunden 39,4% Au, 2,1% S; berechnet 39,36% Au, 2,15% S). Es ist bekannt, daß Oxoniumsalze $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+]\text{X}^-$ (X^- = Säurerest) in saurem Medium aus koordinativ ungesättigten Ph_3PAu^+ -Ionen gebildet werden [5].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. M. Sheldrick.

Kristallstruktur von **1**

Mit einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71,069 \text{ pm}$) wurden nach einer Profilmethode [6] 3279 Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 50^\circ$ vermessen. Nach einer Absorptionskorrektur mittels ψ -scans (Kristallgröße $0,65 \times 0,31 \times 0,31 \text{ mm}$) wurden äquivalente Reflexe gemittelt; es verblieben 3138 unabhängige Reflexe, von denen 2687 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen (mit dem Programmsystem SHELXTL) verwendet wurden.

Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit allen Nichtwasserstoffatomen (mit Ausnahme des ungeordneten Lösungsmittelmoleküls Methanol) anisotrop und mit einem „riding“-Modell für die Phenylwasserstoffatome zu einem R -Wert 0,037, R_w 0,037 (Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00035 F^2$) verfeinert (s. Tabn. I und II; Abb. 1).

Kristalldaten

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $M = 1046$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1348,3(2)$, $b = 1451,0(2)$, $c = 1853,8(3) \text{ pm}$, $\beta = 99,90(2)^\circ$, $Z = 4$, $U = 3,573 \text{ nm}^3$, $D_x = 1,171 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8,4 \text{ mm}^{-1}$. Weitere

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U
Au	596(1)	2004(1)	3361(1)	44(1)*
P(1)	337(1)	3255(1)	3989(1)	42(1)*
O(1)	863(3)	814(3)	2816(3)	51(2)*
O(3)	318(4)	-340(4)	1929(3)	76(2)*
S	0	200(1)	2500	36(1)*
C(11)	894(5)	3152(4)	4951(4)	44(2)*
C(12)	655(6)	2391(5)	5345(4)	61(3)*
C(13)	1065(7)	2311(6)	6066(4)	68(3)*
C(14)	1674(7)	2951(6)	6424(5)	68(3)*
C(15)	1932(5)	3710(6)	6050(4)	58(3)*
C(16)	1536(5)	3837(5)	5309(4)	52(3)*
C(21)	853(5)	4306(4)	3678(4)	43(2)*
C(22)	1845(5)	4295(5)	3539(5)	66(3)*
C(23)	2293(7)	5085(7)	3375(5)	80(4)*
C(24)	1774(7)	5902(6)	3298(4)	71(3)*
C(25)	803(7)	5894(6)	3402(5)	79(4)*
C(26)	330(6)	5131(5)	3599(4)	58(3)*
C(31)	-1007(5)	3449(5)	3960(4)	43(2)*
C(32)	-1618(6)	3452(6)	3290(4)	66(3)*
C(33)	-2643(6)	3619(6)	3243(5)	69(3)*
C(34)	-3054(6)	3718(5)	3865(5)	65(3)*
C(35)	-2436(6)	3699(7)	4534(5)	75(4)*
C(36)	-1411(5)	3570(5)	4584(4)	53(3)*
O(99)	469(20)	288(18)	336(16)	190(10)
C(99)	0	0	0	265(16)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 1. Die Struktur von (**1**) im Kristall. Symmetrieäquivalente Atome sind mit einem Strich bezeichnet.

Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51465, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Für das isostrukturelle Selenat wurden folgende Gitterkonstanten bestimmt: $a = 1351$, $b = 1457$, $c = 1866 \text{ pm}$, $\beta = 99,5^\circ$.

Diskussion

Das Molekül von **1** weist eine 2-zählige kristallographische Symmetrie auf (S-Atom auf der speziellen Lage $(0, y, 1/4)$). Das Au-Atom zeigt die erwartete lineare Koordination: $\text{P}-\text{Au}-\text{O}1$ $177,6^\circ$. Die $\text{Au}-\text{O}$ -Bindungslänge von $206,3 \text{ pm}$ entspricht exakt dem bereits im Acetatotriphenylphosphingold(I) [1] beobachteten Bindungsabstand.

Die geringe Affinität von Au(I) zu sauerstoffbindenden Liganden [7] bestätigt sich auch hier wieder durch die Kürze der $\text{Au}-\text{P}$ -Bindung mit $221,6 \text{ pm}$ (zum Vergleich: $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{P})]$ [1] $220,7 \text{ pm}$; $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{Ph}_3\text{P})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ [2] $221,3 \text{ pm}$; $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Cl}]^+\text{ClO}_4^-$ [8] $223,0$ bzw. $223,9 \text{ pm}$; $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$ [5] $225-227 \text{ pm}$).

Der $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Abstand ist mit $331,8 \text{ pm}$ bedeutend länger als im Goldmetall ($288,4 \text{ pm}$) [7] und in einer Anzahl von Gold(I)-Komplexen, die offenbar Metall-Metall-Wechselwirkungen enthalten ($270-278 \text{ pm}$) [9, 10]. Man kann im vorliegenden Fall also kaum von Bindungsanteilen zwischen den Goldatomen sprechen, zumal sich diese auch auf die

Au–P(1)	221,6(2)	Au–O(1)	206,3(5)
P(1)–C(21)	181,2(7)	P(1)–C(11)	181,8(7)
O(1)–S	150,2(4)	P(1)–C(31)	182,6(7)
C(11)–C(12)	139,3(11)	O(3)–S	144,0(6)
C(12)–C(13)	136,2(11)	C(11)–C(16)	140,7(9)
C(14)–C(15)	137,7(12)	C(13)–C(14)	133,8(12)
C(21)–C(22)	140,4(11)	C(15)–C(16)	139,8(10)
C(22)–C(23)	135,5(13)	C(21)–C(26)	138,4(10)
C(24)–C(25)	135,6(14)	C(23)–C(24)	137,1(13)
C(31)–C(32)	136,8(10)	C(25)–C(26)	135,9(12)
C(32)–C(33)	139,1(11)	C(31)–C(36)	137,0(11)
C(34)–C(35)	137,2(12)	C(33)–C(34)	137,0(13)
		C(35)–C(36)	138,3(11)
P(1)–Au–O(1)	177,6(1)	Au–P(1)–C(11)	111,9(2)
Au–P(1)–C(21)	114,8(2)	C(11)–P(1)–C(21)	105,3(3)
Au–P(1)–C(31)	110,9(2)	C(11)–P(1)–C(31)	106,4(3)
C(21)–P(1)–C(31)	107,1(3)	Au–O(1)–S	119,9(3)
O(1)–S–O(3)	107,5(3)	O(1)–S–O(1a)	107,2(3)
O(3)–S–O(3a)	114,0(5)	O(1)–S–O(3a)	110,2(3)
P(1)–C(11)–C(16)	121,5(5)	P(1)–C(11)–C(12)	119,0(5)
C(11)–C(12)–C(13)	119,4(7)	C(12)–C(11)–C(16)	119,5(6)
C(13)–C(14)–C(15)	119,5(8)	C(12)–C(13)–C(14)	122,6(8)
C(11)–C(16)–C(15)	118,1(7)	C(14)–C(15)–C(16)	120,9(7)
P(1)–C(21)–C(26)	123,0(6)	P(1)–C(21)–C(22)	118,6(5)
C(21)–C(22)–C(23)	120,4(7)	C(22)–C(21)–C(26)	118,4(7)
C(23)–C(24)–C(25)	117,8(8)	C(22)–C(23)–C(24)	121,0(9)
C(21)–C(26)–C(25)	118,6(8)	C(24)–C(25)–C(26)	123,7(8)
P(1)–C(31)–C(36)	122,1(5)	P(1)–C(31)–C(32)	117,8(6)
C(31)–C(32)–C(33)	119,6(8)	C(32)–C(31)–C(36)	120,2(6)
C(33)–C(34)–C(35)	119,3(7)	C(32)–C(33)–C(34)	120,5(7)
C(31)–C(36)–C(35)	119,9(7)	C(34)–C(35)–C(36)	120,5(8)

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad).

Symmetrieoperator: (a) $-x, y, 0,5-z$.

Bindungswinkel der verbrückenden Sulfatgruppe auswirken müßten.

Der erheblichen Fehlordnung des Methanols konnte in der Verfeinerung nicht vollständig Rechnung getragen werden, was sich in der kurzen Bindungslänge und den hohen isotropen Temperaturfaktoren zeigt. Wasserstoffbrücken zum Goldkom-

plexmolekül können nicht ausgeschlossen werden (O(99)···O(3) 313 pm).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Niedersachsen für finanzielle Unterstützung.

- [1] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **C 40**, 1320 (1984).
- [2] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **C 41**, 905 (1985).
- [3] D. I. Nichols und A. S. Charleston, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 258.
- [4] R. Usón, P. Royo, A. Laguna und J. Garcia, *Rev. Acad. Cienc. Exact., Fis.-Quim. Nat. Zaragoza* **28**, 67 (1973).
- [5] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. J. Grandberg und V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **201**, 343 (1980).

- [6] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A 37**, 22 (1981).
- [7] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1978.
- [8] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, R. Usón und A. Laguna, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 1486 (1980).
- [9] P. G. Jones, *Gold Bull.* **14**, 102 (1981); **16**, 114 (1983).
- [10] Y. Jiang, S. Alvarez und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24**, 749 (1985).