

Kristallstrukturen der selenid- bzw. sulfidverbrückten

Gold(I)-verbindungen $[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$ und $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Crystal Structures of the Selenide- and Sulphide-Bridged Gold(I) Complexes

$[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$ and $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Cornelia Lensch*, Peter G. Jones und George M. Sheldrick

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

Z. Naturforsch. **37b**, 944–949 (1982); eingegangen am 26. März 1982

Crystal Structure, Gold(I), Bridging Selenide Ligand

The compound $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ was prepared from Ph_3PAuCl and H_2S in CH_2Cl_2 and characterised by X-ray structure determination [P 2₁/c, $a = 1851.6(4)$, $b = 2225.1(6)$, $c = 880.3(2)$ pm, $\beta = 96.32(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.053$]. A constrained refinement of the light atom positions was necessary because of pseudosymmetry. $\text{Ph}_3\text{PAuPF}_6$ reacts with $\text{Se}(\text{Sn})(\text{CH}_3)_2$ to give $[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$ which was also characterised by X-ray methods [P 1, $a = 1539.5(6)$, $b = 1800.5(7)$, $c = 2289.5(9)$ pm, $a = 89.35(3)$, $\beta = 72.44(3)$, $\gamma = 69.75(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.061$]. There are two formula units in the asymmetric unit. Both structures show short Au...Au contacts (ca. 300–340 pm).

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $[\text{Au}\{\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2\}_2]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_2]^-$ [1]. Weitere verwandte Verbindungen wie $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+ \text{X}^-$ [2, 3], $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{S}]^+ \text{PF}_6^-$ [4] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Cl}]^+ \text{ClO}_4^-$ [5] sind in der Literatur beschrieben und ihre Strukturen bestimmt. Um zu ähnlichen Gold(I)-Verbindungen zu gelangen, setzten wir (i) Ph_3PAuCl mit H_2S und (ii) $\text{Ph}_3\text{PAuPF}_6$ mit dem Organozinnderivat $\text{Se}(\text{Sn})(\text{CH}_3)_2$ um. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Se}]^+ \text{Cl}^-$ wurde schon früher aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ [6] und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSeSi}(\text{CH}_3)_3$ erhalten [7].

Darstellung

(i) Bei der Darstellung der in der Literatur [6, 7] aufgrund von massenspektroskopischen Daten charakterisierten Schwefel-Gold(I)-Verbindung $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2]$ (**1**) wurden in eine Lösung von Ph_3PAuCl in Dichlormethan Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem Diethylether zugegeben worden war, bildeten sich farblose Kristalle.

(ii) In Dichlormethan wurde Ph_3PAuCl mit einem Überschuß an AgPF_6 und anschließend $\text{Se}(\text{Sn})(\text{CH}_3)_2$ versetzt. Nach Zugabe von Diethylether bildeten sich langsam gelbliche Kristalle der Verbindung $[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$ (**2**), die röntgenographisch charakterisiert wurde. Versuche, den Liganden PPh_3 in der Ausgangsverbindung $\text{Ph}_3\text{PAuPF}_6$ ebenfalls

zu ersetzen und dadurch zu einer selenverbrückten Verbindung zu gelangen ähnlich der beschriebenen Schwefelverbindung [1], waren erfolglos.

Bei beiden Reaktionen (i) und (ii) war die Ausbeute nur gering.

Datensammlung und Kristallisation siehe Tab. I.

Strukturlösung

Beide Strukturen wurden mit der Patterson-Methode gelöst, wobei die Goldatomlagen bestimmt werden konnten. Die Leichtatome wurden anhand anschließender Differenz-Fouriersynthesen gefunden. Die Schwefel- und Phosphoratome konnten röntgenographisch nicht unterschieden werden. Aufgrund der Bindungsverhältnisse ließ sich jedoch eine Zuordnung treffen. Phenylringe wurden als starre Gruppen mit C–C 139,5, C–H 96 für **1** bzw. 108 pm für **2**, $U(\text{H}) = 1,2 \cdot U(\text{C})$ für **1** bzw. 10^3 pm^2 für **2** und allen Winkeln 120° verfeinert.

Das Anion PF_6^- in **2** zeigt bei Zimmertemperatur hohe thermische Parameter; dies deutet wahrscheinlich auf Fehlordnung hin. Es wurde angenommen, daß die P–F-Bindungslängen gleich (mit einer Standardabweichung von 1 pm) sind. Der Mittelwert wurde auf 158 pm verfeinert. Weitere Gruppen von Differenz-Fourier-Maxima entsprachen fehlgeordnetem Lösungsmittel, konnten aber weder besser identifiziert noch verfeinert werden.

Die Goldatome von **1** besitzen fast gleiche x - und z -Koordinaten. Infolgedessen waren alle Reflexe mit **1** ungerade schwach und die Zuordnung und Verfeinerung der Leichtatome schwierig; die Identifi-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. C. Lensch.
0340-5087/82/0800-0944/\$ 01.00/0

Formel	[S(AuPPh ₃) ₂] · CH ₂ Cl ₂ (1)	[Se(AuPPh ₃) ₃] ⁺ PF ₆ ⁻ (2)
Diffraktometer	Stoe-Vierkreisdiffr.	Stoe-Vierkreisdiffr.
2θ-Bereich [Grad]	7–45	7–50
Reflexe	5717	15927
unabh. Reflexe	4697	15426
benutzte Reflexe	2791 > 4σ(F)	11620 > 4σ(F)
Kristallgröße [mm]	0,46 × 0,15 × 0,05	0,38 × 0,38 × 0,23
μ (Mo–Kα) [mm ⁻¹]	9	8,5
Absorptionskorr.	ja	ja
R	0,054	0,061
R _w	0,051	0,062
Gewichtsschema		
w ⁻¹ = σ ² (F) + gF ²	g: 0,0003	g: 0,0005
M _r	1035,47	1601,65
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P 1̄
a [pm]	1851,6(4)	1539,5(6)
b [pm]	2225,1(6)	1800,5(7)
c [pm]	880,3(2)	2289,5(9)
α [Grad]	90	89,35(3)
β [Grad]	96,32(1)	72,44(3)
γ [Grad]	90	69,75(3)
U [nm ³]	3,481	5,645
Z	4	4
D _x [Mgm ⁻³]	1,98	–

Tab. I. Datensammlung und Kristalldaten.

zierung und Verfeinerung eines CH₂Cl₂-Moleküls trug dazu bei, diese Pseudosymmetrie zu durchbrechen. Damit die Verfeinerung trotz Pseudosymmetrie gut konvergierte, nahmen wir an, daß die P–C-Bindungen gleich lang waren (mit einer Standardabweichung von 1 pm); der Mittelwert verfeinerte zu 183 pm.

Die Atomkoordinaten sowie wichtige Bindungslängen und -winkel sind in den Tabn. II–IX zusammengestellt, wobei für **2** die mit einem Strich gekennzeichneten Atome der zweiten unabhängigen Formeleinheit angehören. Strukturaktoren und Wasserstoffkoordinaten sind von den Autoren erhältlich.

Tab. II. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope Thermalparameter (pm² × 10⁻¹) für **1**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Au(1)	2061(1)	1833(1)	3153(1)	39(1)*
Au(2)	1956(1)	3189(1)	3173(1)	36(1)*
S	587(5)	2503(3)	2449(2)	47(1)*
P(1)	3393(6)	1152(2)	3865(3)	39(2)*
P(2)	3269(5)	3873(2)	3895(3)	38(2)*
C(12)	1910(12)	1611(5)	4958(5)	46(5)
C(13)	1779	1652	5690	74(7)
C(14)	2874	1359	6278	74(7)
C(15)	4100	1027	6134	76(7)
C(16)	4231	987	5402	59(6)
C(11)	3136	1279	4814	27(4)
C(22)	2806(13)	164(4)	2960(6)	42(5)

Tab. II (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
C(23)	2255	—413	2737	57(6)
C(24)	1611	—764	3202	69(6)
C(25)	1517	—537	3890	77(7)
C(26)	2068	41	4113	48(5)
C(21)	2713	392	3648	35(4)
C(32)	6215(11)	1652(4)	3727(7)	50(5)
C(33)	7797	1633	3725	67(6)
C(34)	8601	1085	3816	61(6)
C(35)	7822	557	3908	54(5)
C(36)	6240	577	3910	48(5)
C(31)	5436	1124	3820	42(5)
C(42)	2692(14)	3387(4)	5167(6)	61(6)
C(43)	2192	3357	5818	60(6)
C(44)	1648	3874	6093	55(6)
C(45)	1604	4420	5717	60(6)
C(46)	2104	4449	5067	41(5)
C(41)	2647	3933	4792	28(4)
C(52)	1611(11)	4809(4)	3120(6)	51(5)
C(53)	1325	5399	2860	67(6)
C(54)	2563	5813	3004	65(6)
C(55)	4087	5638	3408	57(6)
C(56)	4373	5049	3668	49(5)
C(51)	3135	4634	3523	38(5)
C(62)	5942(10)	3404(5)	3440(6)	45(5)
C(63)	7580	3337	3605	64(6)
C(64)	8560	3553	4284	77(7)
C(65)	7903	3834	4799	78(7)
C(66)	6265	3901	4634	62(6)
C(61)	5285	3685	3955	50(5)
Cl(1)	5614(11)	2405(4)	1744(5)	161(5)*
Cl(2)	7011(17)	2738(6)	508(7)	228(9)*
Cl(1)	7145(49)	2396(17)	1296(26)	189(17)

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

Tab. III. Bindungslängen (pm) für **1**.

Au(1)–Au(2)	301,8(1)	Au(1)–S	215,7(5)
Au(1)–P(1)	213,1(5)	Au(2)–S	216,1(5)
Au(2)–P(2)	213,9(5)	P(1)–C(11)	185,6(12)
P(1)–C(21)	180,3(10)	P(1)–C(31)	182,4(11)
P(2)–C(41)	189,4(13)	P(2)–C(51)	181,9(11)
P(2)–C(61)	179,6(10)		

Tab. IV. Bindungswinkel (°) für **1**.

S–Au(1)–P(1)	176,5(2)	S–Au(2)–P(2)	178,9(2)
Au(1)–S–Au(2)	88,7(1)	Au(1)–P(1)–C(11)	106,6(4)
Au(1)–P(1)–C(21)	116,1(4)	Au(1)–P(1)–C(31)	112,0(4)
Au(2)–P(2)–C(41)	111,0(4)	Au(2)–P(2)–C(51)	117,4(4)
Au(2)–P(2)–C(61)	102,9(4)	P(1)–C(11)–C(12)	124,7(3)
P(1)–C(11)–C(16)	115,3(3)	P(1)–C(21)–C(22)	116,2(4)
P(1)–C(21)–C(26)	123,7(4)	P(1)–C(31)–C(32)	120,1(3)
P(1)–C(31)–C(36)	119,9(3)	P(2)–C(41)–C(42)	113,7(3)
P(2)–C(41)–C(46)	126,2(3)	P(2)–C(51)–C(52)	114,4(3)
P(2)–C(51)–C(56)	125,4(3)	P(2)–C(61)–C(62)	130,9(4)
P(2)–C(61)–C(66)	109,0(4)	Cl(1)–C(1)–Cl(2)	123,0(24)

Tab. V. Anisotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **1**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au(1)	34(1)	39(1)	39(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Au(2)	32(1)	40(1)	31(1)	–3(1)	1(1)	–1(1)
S	43(2)	50(2)	35(2)	–8(4)	–10(2)	9(4)
P(1)	35(3)	38(4)	41(4)	–2(3)	4(3)	3(3)
P(2)	29(3)	43(4)	36(4)	–5(3)	–1(3)	–1(3)
Cl(1)	152(8)	130(8)	161(9)	–0(7)	–19(7)	23(7)
Cl(2)	297(17)	186(13)	162(11)	18(9)	3(11)	49(10)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}).$$

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

	x	y	z	U
P(10)	8212(11)	3963(8)	9542(7)	297(9)
F(1')	9310(15)	3815(18)	9448(14)	400
F(2')	7978(23)	4886(11)	9513(13)	400
F(3')	7090(13)	4111(18)	9657(13)	400
F(4')	8410(22)	3047(11)	9582(12)	346(19)
F(5')	8418(18)	3850(14)	8826(8)	250(12)
F(6')	7982(23)	4090(18)	10268(9)	400
P(11)	1674(8)	885(7)	5767(5)	177(4)
F(1)	2364(19)	1374(16)	5722(13)	414(23)
F(2)	1839(19)	584(14)	6387(9)	323(17)
F(3)	1008(19)	381(15)	5788(12)	400
F(4)	1518(16)	1189(12)	5136(8)	234(11)
F(5)	758(16)	1622(13)	6131(10)	369(20)
F(6)	2595(16)	145(12)	5384(10)	386(21)
Au(1)	5891(1)	—	76(1)	47(1)*
Au(2)	4096(1)	447(1)	—	51(1)*
Au(3)	6248(1)	314(1)	—	47(1)*
Au(1')	4416(1)	5333(1)	6786(1)	49(1)*
Au(2')	3828(1)	5928(1)	5652(1)	44(1)*
Au(3')	6142(1)	4814(1)	5569(1)	47(1)*
Se(1)	5627(1)	—	689(1)	47(1)*
Se(1')	4612(1)	4559(1)	5864(1)	42(1)*
P(1)	6172(4)	428(3)	—	49(2)*
P(2)	2622(4)	1432(3)	—	59(2)*
P(3)	6791(4)	1304(3)	—	50(2)*
P(1')	4132(4)	6006(3)	7691(2)	53(2)*
P(2')	3139(4)	7243(3)	5550(2)	47(2)*
P(3')	7609(4)	4967(3)	5388(2)	51(2)*
C(12)	4519(8)	493(7)	—	68(6)
C(13)	4015	284	—	77(6)

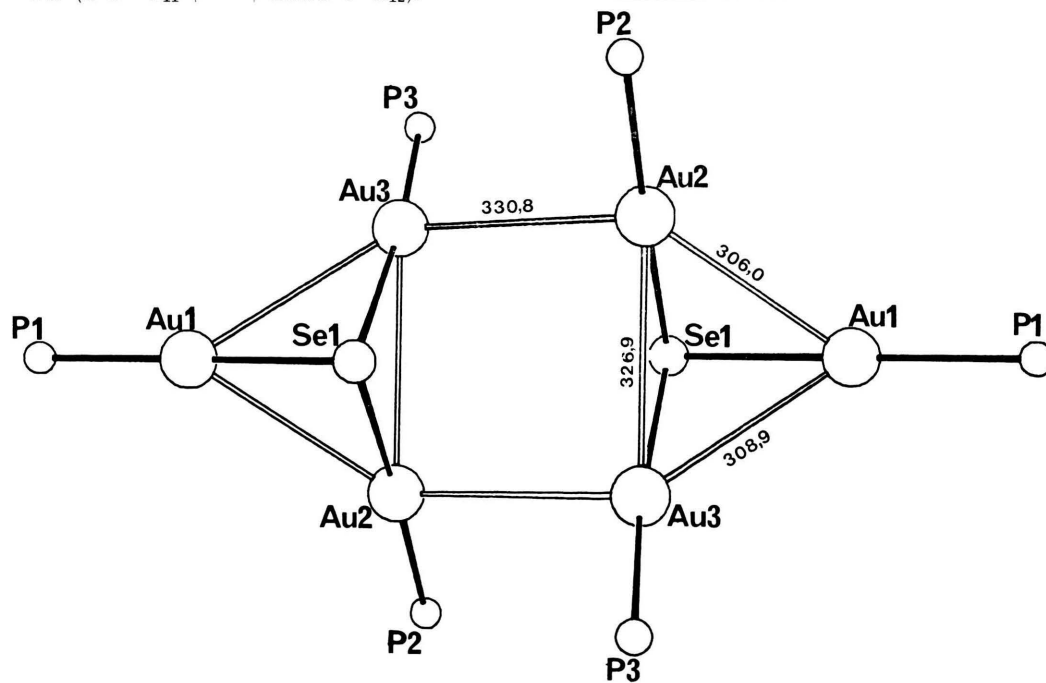


Abb. 1. Au-, Se- und P-Atome der ersten Formeleinheit (rechts) von **2** und deren symmetrie-erzeugte Atome (links, bei $1-x, -y, -z$). Kurze Au...Au-Kontakte sind als offene Bindungen dargestellt. Die zweite Formeleinheit bildet ein ähnliches Paar (s. Tab. VII).

Tab. VI (Fortsetzung).

	x	y	z	U
C(14)	4528	— 257	—3914	74(6)
C(15)	5545	— 589	—4096	78(6)
C(16)	6049	— 379	—3752	59(5)
C(11)	5536	162	—3225	48(5)
C(22)	8106(10)	— 562(7)	—3010(6)	79(6)
C(23)	9102	— 836	—3334	103(8)
C(24)	9452	— 487	—3857	102(8)
C(25)	8804	136	—4055	106(8)
C(26)	7808	410	—3731	78(6)
C(21)	7459	61	—3208	48(4)
C(32)	5364(9)	1951(7)	—3127(5)	63(5)
C(33)	5190	2765	—3110	78(6)
C(34)	5438	3129	—2682	74(6)
C(35)	5861	2679	—2273	77(6)
C(36)	6035	1864	—2291	67(6)
C(31)	5787	1500	—2718	43(4)
C(42)	1973(9)	1934(7)	719(6)	74(6)
C(43)	1552	1863	1338	93(7)
C(44)	1046	1342	1499	73(6)
C(45)	961	893	1041	78(6)
C(46)	1382	965	422	66(6)
C(41)	1888	1485	261	55(5)
C(52)	962(10)	1692(7)	— 902(5)	84(7)
C(53)	498	1596	—1318	76(6)
C(54)	1011	1034	—1832	93(7)
C(55)	1988	568	—1931	94(8)
C(56)	2453	664	—1515	87(7)
C(51)	1940	1226	—1001	59(5)
C(62)	3364(9)	2531(8)	—1122(7)	92(7)
C(63)	3330	3298	—1249	109(9)
C(64)	2501	3954	— 945	112(9)
C(65)	1707	3843	— 514	106(8)
C(66)	1741	3075	— 387	83(7)
C(61)	2570	2419	— 691	63(5)
C(72)	5987(7)	2836(7)	88(6)	50(5)
C(73)	5222	3543	369	66(6)
C(74)	4274	3651	381	67(6)
C(75)	4092	3053	112	71(6)
C(76)	4858	2346	— 168	59(5)
C(71)	5805	2237	— 181	55(5)
C(82)	8537(9)	1041(7)	— 264(4)	63(5)
C(83)	9081	934	140	89(7)
C(84)	8638	928	768	85(7)
C(85)	7652	1028	992	78(6)
C(86)	7108	1134	588	62(5)
C(81)	7551	1141	— 40	47(4)
C(92)	8022(10)	867(6)	—1743(6)	64(5)
C(93)	8644	974	—2296	73(6)
C(94)	8793	1695	—2370	83(7)
C(95)	8321	2310	—1890	80(7)
C(96)	7699	2203	—1338	63(5)
C(91)	7549	1482	—1264	58(5)
C(102)	4369(8)	5070(8)	8652(7)	84(7)
C(103)	4919	4562	8979	94(7)
C(104)	5928	4370	8797	91(7)
C(105)	6386	4685	8287	104(8)
C(106)	5836	5193	7960	78(6)
C(101)	4827	5386	8143	65(5)
C(112)	2439(11)	6855(8)	8665(7)	85(7)
C(113)	1466	7023	9016	117(9)
C(114)	918	6641	8845	125(10)
C(115)	1344	6090	8323	129(10)
C(116)	2316	5922	7972	89(7)
C(111)	2864	6304	8143	59(5)

Tab. VI (Fortsetzung).

	x	y	z	U
C(122)	4664(10)	7209(7)	8082(5)	67(6)
C(123)	4803	7936	8027	83(7)
C(124)	4681	8354	7523	93(7)
C(125)	4420	8045	7073	101(8)
C(126)	4281	7318	7128	82(7)
C(121)	4403	6900	7632	51(5)
C(132)	5031(8)	7198(5)	5112(5)	57(5)
C(133)	5758	7499	4825	69(6)
C(134)	5510	8251	4615	75(6)
C(135)	4534	8701	4691	76(6)
C(136)	3807	8400	4977	55(5)
C(131)	4056	7649	5188	43(4)
C(142)	2756(7)	7445(7)	4445(5)	59(5)
C(143)	2160	7636	4071	82(7)
C(144)	1149	7881	4334	85(7)
C(145)	734	7934	4972	72(6)
C(146)	1331	7743	5346	75(6)
C(141)	2341	7498	5083	47(4)
C(152)	2191(10)	8637(7)	6374(6)	78(6)
C(153)	1637	9062	6950	85(7)
C(154)	1282	8671	7444	88(7)
C(155)	1480	7856	7361	88(7)
C(156)	2034	7431	6784	77(6)
C(151)	2389	7821	6291	51(5)
C(162)	9410(10)	3921(8)	4572(5)	71(6)
C(163)	10016	3536	3991	80(6)
C(164)	9696	3713	3479	92(7)
C(165)	8771	4274	3549	101(8)
C(166)	8165	4659	4131	69(6)
C(161)	8485	4482	4642	59(5)
C(172)	7757(8)	4130(8)	6395(6)	72(6)
C(173)	8172	3818	6849	85(7)
C(174)	8998	3952	6881	89(7)
C(175)	9407	4398	6457	110(9)
C(176)	8992	4710	6003	94(8)
C(171)	8166	4576	5972	53(5)
C(182)	8290(8)	6187(7)	4933(5)	66(6)
C(183)	8314	6952	4970	81(7)
C(184)	7657	7508	5466	81(7)
C(185)	6976	7299	5925	92(7)
C(186)	6951	6534	5888	77(6)
C(181)	7609	5978	5392	49(5)

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

Tab. VII. Bindungslängen (pm) für **2**.

Au(1)–Se(1)	243,3(2)	Au(1)–P(1)	226,7(5)
Au(2)–Se(1)	244,7(2)	Au(2)–P(2)	227,4(5)
Au(3)–Se(1)	245,1(2)	Au(3)–P(3)	226,2(6)
Au(1')–Se(1')	242,5(2)	Au(1')–P(1')	225,7(5)
Au(2')–Se(1')	245,7(2)	Au(2')–P(2')	227,6(4)
Au(3')–Se(1')	245,1(2)	Au(3')–P(3')	228,3(6)
Au(1)–Au(2)	306,0	Au(1')–Au(2')	306,3
Au(1)–Au(3)	308,9	Au(1')–Au(3')	309,4
Au(2)–Au(3)	326,9	Au(2')–Au(3')	337,8
Au(2)–Au(3a)	330,8	Au(2')–Au(3b)	309,3
Au(3)–Au(2a)	330,8	Au(3')–Au(2b)	309,3

Symmetrieoperator

a: $1-x, -y, -z$;

b: $1-x, 1-y, 1-z$.

P(1)–Au(1)–Se(1)	176,9(1)	P(2)–Au(2)–Se(1)	175,1(2)
P(3)–Au(3)–Se(1)	172,7(1)	P(1')–Au(1')–Se(1')	174,8(2)
P(2')–Au(2')–Se(1')	173,5(2)	P(3')–Au(3')–Se(1')	173,2(1)
Au(2)–Se(1)–Au(1)	77,7(1)	Au(3)–Se(1)–Au(1)	78,5(1)
Au(3)–Se(1)–Au(2)	83,7(1)	Au(2')–Se(1')–Au(1')	77,7(1)
Au(3')–Se(1')–Au(1')	78,8(1)	Au(3')–Se(1')–Au(2')	87,0(1)
C(11)–P(1)–Au(1)	111,0(5)	C(21)–P(1)–Au(1)	111,8(5)
C(31)–P(1)–Au(1)	114,7(4)	C(41)–P(2)–Au(2)	108,0(5)
C(51)–P(2)–Au(2)	112,6(4)	C(61)–P(2)–Au(2)	119,4(5)
C(71)–P(3)–Au(3)	112,7(5)	C(81)–P(3)–Au(3)	115,6(5)
C(91)–P(3)–Au(3)	112,4(5)	C(101)–P(1')–Au(1')	111,0(5)
C(111)–P(1')–Au(1')	110,4(7)	C(121)–P(1')–Au(1')	115,4(4)
C(131)–P(2')–Au(2')	110,9(4)	C(141)–P(2')–Au(2')	117,0(5)
C(151)–P(2')–Au(2')	111,9(5)	C(161)–P(3')–Au(3')	113,0(6)
C(171)–P(3')–Au(3')	111,7(5)	C(181)–P(3')–Au(3')	117,5(4)

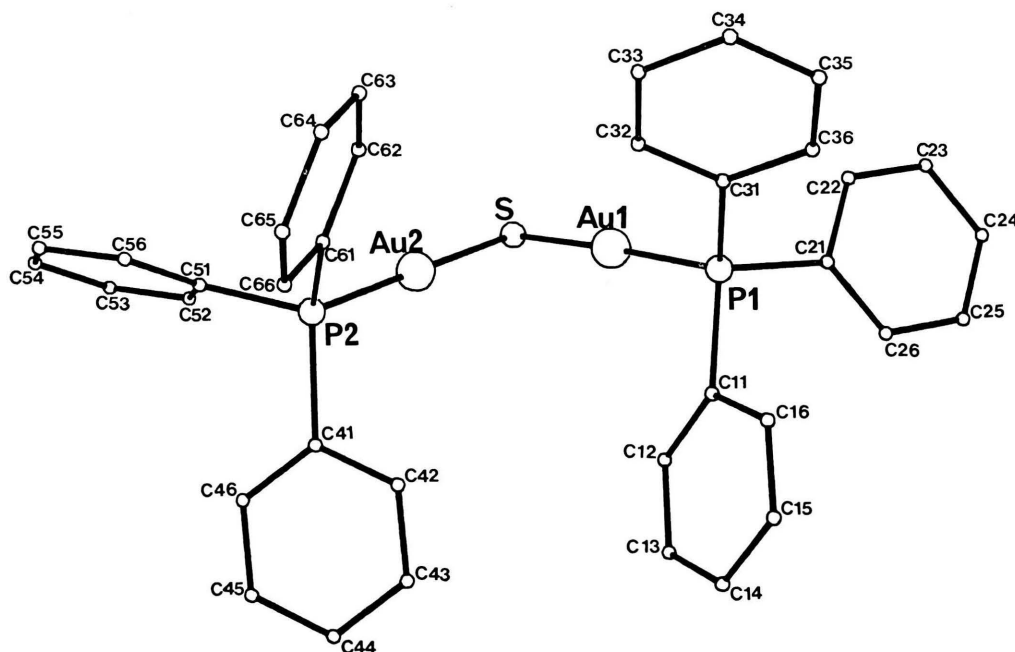
Tab. VIII. Bindungswinkel (°) für **2**.Tab. IX. Anisotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2**.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Au(1)	58(1)	47(1)	37(1)	10(1)	–20(1)	–17(1)
Au(2)	46(1)	59(1)	50(1)	6(1)	–17(1)	–19(1)
Au(3)	53(1)	49(1)	46(1)	5(1)	–24(1)	–21(1)
Au(1')	62(1)	51(1)	37(1)	7(1)	–20(1)	–21(1)
Au(2')	51(1)	41(1)	41(1)	10(1)	–18(1)	–15(1)
Au(3')	46(1)	51(1)	46(1)	8(1)	–16(1)	–19(1)
Se(1)	58(1)	46(1)	44(1)	14(1)	–22(1)	–23(1)
Se(1')	53(1)	39(1)	41(1)	7(1)	–20(1)	–20(1)
P(1)	65(3)	46(3)	35(2)	9(2)	–18(2)	–17(2)
P(2)	58(3)	61(3)	56(3)	5(3)	–19(3)	–20(3)
P(3)	58(3)	53(3)	49(3)	8(2)	–26(3)	–23(3)
P(1')	74(4)	49(3)	41(3)	7(2)	–22(3)	–25(3)
P(2')	55(3)	48(3)	39(3)	10(2)	–16(2)	–17(2)
P(3')	56(3)	49(3)	52(3)	9(2)	–19(3)	–23(2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:
 $2\pi(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$.

Diskussion

Die Strukturbestimmung der Verbindung **2** zeigt, daß es sich um einen kationischen Komplex mit PF_6^- als Gegenion handelt. Analoge Verbindungen mit Sauerstoff bzw. Schwefel als Brückenligand wurden auf anderen Wegen [3, 4] erhalten und röntgenographisch untersucht. Interessant ist, daß in allen drei Fällen die Kationen in Paaren mit kurzen intermolekularen Abständen zwischen den Goldatomen angeordnet sind. Während in der o.g. Verbindung **2** und in [3] paarweise jeweils ein Kation mit seinem inversionssymmetrieeerzeugten Gegenstück auftritt, wird das Paar in [4] aus zwei kristallographisch unabhängigen Kationen gebildet. Bei **2** und [4] befinden sich zwei Formeleinheiten in der

Abb. 2. Das Molekül von **1**.

asymmetrischen Einheit. Die Au...Au-Abstände zwischen den Kationen in einem Paar liegen im Bereich der Au...Au-Abstände innerhalb der Kationen (s. Abb. 1, Tab. VII).

Die Winkel um die Selenatome in **2** sind sehr unterschiedlich, liegen jedoch wie bei den meisten verwandten Verbindungen deutlich unter 90°.

Im Unterschied zu **2** fiel die Verbindung **1** als neutraler Komplex an (s. Abb. 2). Paarbildung wie bei der Selenverbindung **2** ließ sich nicht erkennen. Wie bei vielen dieser Komplexe tritt auch hier ein kurzer Au...Au-Abstand [301,8 pm] innerhalb des Moleküls auf, obwohl der Winkel um das Schwefel-

atom nur geringfügig unter 90° liegt. Die Au-S-Bindungslängen in **1** und mit 215,6 bzw. 216,1 pm erwartungsgemäß kürzer als in [S(AuPPh₃)₃]⁺PF₆⁻ [4] (230,3–234,2 pm). Auch in der isoelektronischen Verbindung [Cl(AuPPh₃)₂]⁺ClO₄⁻ [5] sind die Au-Cl-Bindungslängen erheblich länger (232,8–234,5 pm), was dazu führt, daß die Au-S-Au-Winkel erheblich kleiner sind als 90° (Au...Au 303,5 und 308,5 pm).

Die von G. M. S. geschriebenen Programme SHELX (bei **2**) bzw. SHELXTL (bei **1**) wurden verwendet. Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] P. G. Jones, C. Lensch und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **37b**, 141 (1982).
[2] A. N. Nesmeyanov, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, D. A. Lemenovskii und E. G. Perevalova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1974**, 740.
[3] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, K. I. Grandberg und V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **201**, 343 (1980).
[4] P. G. Jones, G. M. Sheldrick und E. Hädicke, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 2777 (1980).
[5] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, R. Usón und A. Laguna, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 1486 (1980).
[6] C. Kowala und J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **19**, 547 (1966).
[7] H. Schmidbaur, R. Franke und J. Eberlein, *Chemiker-Ztg.* **99**, 91 (1975).