

Aminkomplexe des Goldes, Teil 7: Pseudosymmetrie bei Aminkomplexen des Gold(I)-cyanids [1]

Amine Complexes of Gold, Part 7: Pseudosymmetry in Amine Complexes of Gold(I) Cyanide

Cindy Döring und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2013**, 68b, 474–492 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3040

Received February 11, 2013

Professor Heinrich Nöth zum 85. Geburtstag gewidmet

The reaction between (tht)AuCl (tht = tetrahydrothiophene) and KCN leads to gold(I) cyanide. This can be treated with liquid amines or azaaromatics *L* to give crystalline molecular complexes *LAuCN*, the first complexes of the type (amine)cyanogold(I): *L* = cyclohexylamine, isobutylamine, isopropylamine, diethylamine, morpholine, piperidine, pyrrolidine, 2,4-lutidine, 3,5-lutidine, and 4-picoline. The cyclohexylamine complex was also obtained as the adduct *LAuCN*·*L* and the pyrrolidine complex in the ionic form $[L_2Au]^+ [Au(CN)_2]^-$. Two polymorphs of the 3,5-lutidine complex were obtained. Ethylenediamine gave the 2 : 1 complex *L*(AuCN)₂. Several of the structures were difficult to refine because of pseudosymmetry (*e. g.* polar axes). The packing diagrams were analyzed in terms of Au–Au contacts and N–H···N hydrogen bonds. As proof of the principle that the method is also suitable for other ligands, the complex with *t*-butyldiisopropylphosphane was synthesized and structurally characterized.

Key words: Gold, Cyanide, Amine, Secondary Interactions

Einleitung

Im weiten Feld der Gold(I)-cyanid-Komplexe können in der Cambridge Datenbank (CCDC) [2] Verbindungen *LAuCN* mit vielen verschiedenen Liganden *L*, z. B. Triethylphosphan [3], Triphenylphosphan [4, 5], Methylisocyanid [6] oder Imidazol-2-ylidenen [7] gefunden werden. Alle diese Komplexe weisen wegen der *d*¹⁰-Konfiguration von Gold(I) die übliche lineare Form *L*–Au–CN auf. Es ist hingegen auffällig, dass es keinerlei Komplexe dieser Art mit Aminen oder Azaaromaten als Liganden *L* gibt. Ein Grund hierfür könnten die Bindungspräferenzen des Gold(I)-zentrums in Bezug zum HSAB-Konzept sein, wonach Gold(I) als weich, das Aminstickstoffatom jedoch als hart eingestuft wird. Im Gegensatz dazu sind die oben erwähnten Liganden *L* eher als weich einzustufen, was die Stabilität der resultierenden Komplexe erhöht.

Trotz dieser scheinbar negativen Voraussetzungen, was die Kompatibilität von Gold(I) und Aminli-

ganden betrifft, gelang es uns vor einigen Jahren, ausgehend vom bekannten Edukt (tht)AuCl (tht = Tetrahydrothiophen) eine Reihe ausreichend stabiler Aminkomplexe des Gold(I)-chlorids zu synthetisieren und röntgenographisch zu charakterisieren [8–12]. Dabei konnten wir neben den bekannten Zusammensetzungen *LAuCl* (kovalente Moleküle, z. B. *L* = Piperidin [13]), dem dazu isomeren $(L_2Au)^+ AuCl_2^-$ (ionische Verbindungen, z. B. *L* = Pyridin [14]) und der weiteren ionischen Form $(L_2Au)^+ Cl^-$ (z. B. *L* = 4-Hydroxymethyl-1,5-dimethylimidazol [15]) auch die kompliziertere Stöchiometrie $(LAuCl)_2$ $(L_2Au)^+ Cl^-$ [8] belegen. Die Packungsdiagramme der Aminkomplexe legten nahe, dass neben Wasserstoffbrücken N–H···Cl (bei Liganden *L* mit N–H-Gruppen) auch aurophile Wechselwirkungen Au···Au [16, 17] eine zentrale Rolle spielten. In diesem Zusammenhang schien es uns lohnenswert, diese einfache Synthesemethode auf Aminkomplexe des Gold(I)-cyanids zu erweitern und auch für diese Komplexe, bei denen die stabförmige

und damit sterisch anspruchslose Gruppierung N–Au–C≡N die Bildung aurophiler Wechselwirkungen fördern sollte, die Kristallpackung zu analysieren. Über diese Untersuchungen und ihre Ergebnisse wird hier berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die erste Überlegung über Einzelheiten der Synthesemethode betraf die Wahl der Edukte. Denkbar wäre die Umsetzung eines Komplexes $LAuCl$ mit KCN, allerdings liegen viele potentielle Amingoldchlorid-Vorstufen nicht in der einfachen kovalenten Form $LAuCl$ vor. Die naheliegende Alternativmethode besteht aus einer Reaktion des jeweiligenamins mit $(tht)AuCN$, allerdings ist die Existenz dieser Verbindung unseres Wissens nicht belegt. Einfache Versuche, $(tht)AuCl$ mit KCN umzusetzen, führten zu einem gelben Feststoff, der trotz schwer zu entfernender tht -Reste hauptsächlich aus Gold(I)-cyanid bestand, sich aber dennoch als durchaus brauchbares Edukt erwies. Bei einem typischen Experiment (Einzelheiten s. Experimenteller Teil) wird also $AuCN$ im flüssigen Amin gelöst und die Lösung mit passenden Fällungsmitteln überschichtet; das Produkt fällt kristallin (wenn auch z. T. in mäßiger Ausbeute) aus. Es konnten insgesamt 14 solche Produkte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Auffällig dabei waren die vielen Strukturen, die wegen einer polaren Raumgruppe oder der Besetzung spezieller Lagen durch Goldatome eine ausgeprägte Pseudosymmetrie aufwiesen.

Was die Stöchiometrie der Produkte betrifft, ist es ebenfalls auffällig, dass bis auf eine Ausnahme alle erhaltenen Komplexe die ungeladene molekulare Form $L-Au-CN$ aufweisen. Zusammensetzungen wie $L_2Au^+CN^-$ sind trotz des Überschusses an Amin bei den Cyano-Komplexen unwahrscheinlich, da Cyanid zwar als Pseudohalogenid betrachtet werden kann, allerdings in der Gegenwart von Übergangsmetallzentren selten ungebunden als einfaches Gegenion auftritt (es gibt im CCDC bei einkernigen Komplexen nur drei Beispiele eines Cyanid-Gegenions [18–20]). Unter unseren Produkten befinden sich eine Verbindung, die entweder mit oder ohne zusätzliches „freies“ Amin kristallisieren kann (Strukturen **1** und **2**), eine, die zwei polymorphe Strukturen (**11** und **11'**) aufweist, und zwei (**10** und **12**), die isotyp zueinander sind. Verbindung **9** kristallisiert als einzige in der ionischen

Form $[L_2Au^+Au(CN)_2^-]$, allerdings neben ihrer „Normalform“ **8**.

Bindungslängen und -winkel können allgemein als „normal“ betrachtet werden, obwohl einige der Leichtatomdimensionen wegen der Pseudosymmetrie mit Vorsicht interpretiert werden sollten. Die Geometrie an den Gold(I)-Zentren sowie an den Cyanid-Kohlenstoffatomen ist erwartungsgemäß linear; entsprechende Einzelwerte sind den jeweiligen Legenden zu entnehmen.

Die Packungsanalysen werden je nach Art der Amine diskutiert. Wasserstoffbrücken (Tabelle 1) werden mit kursiven Buchstaben gekennzeichnet. Fast alle klassischen Wasserstoffbrücken sind von der Form $N-H_{Amin} \cdots N_{Cyanid}$; Ausnahmen werden explizit erwähnt. In den Abbildungen werden Wasserstoffbrücken sowie Au $\cdots$ Au-Kontakte (Tabelle 2) als gestrichelte Bindungen dargestellt. Einige C–H $\cdots$ N- bzw. C–H $\cdots$ Au-Kontakte werden ebenfalls in Tabelle 1 angegeben; die (subjektiv) wichtigeren werden explizit diskutiert, andere sind als Grenzfälle zu betrachten.

Komplexe mit primären Aminen

Bei den Reaktionen der primären Amine mit Gold(I)-cyanid ($AuCN$) werden außer bei Verbindung **1** ($L-Au-CN \cdot L$) immer Produkte $L-Au-CN$ ($L = \text{Amin}$) erhalten. Alle kristallisieren in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Diese sind in den Abbildungen 1, 3, 5 und 7 dargestellt.

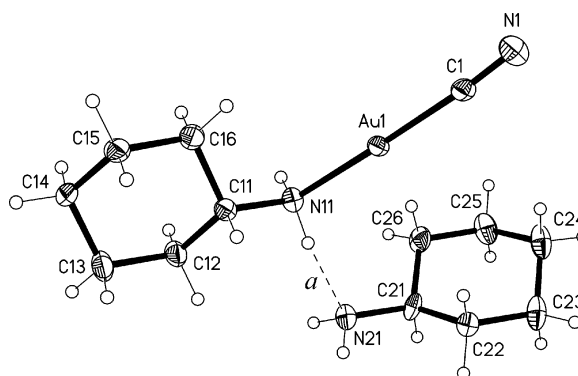


Abbildung 1. Die asymmetrische Einheit von **1**. Die Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dünne gestrichelte Bindung: klassische H-Brücke. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel ($\text{\AA}$, $^\circ$): Au1–C1 1,958(8), Au1–N11 2,066(3), C1–N1 1,152(5); C1–Au1–N11 177,8(8), N1–C1–Au1 177,4(18), C11–N11–Au1 118,8(3).

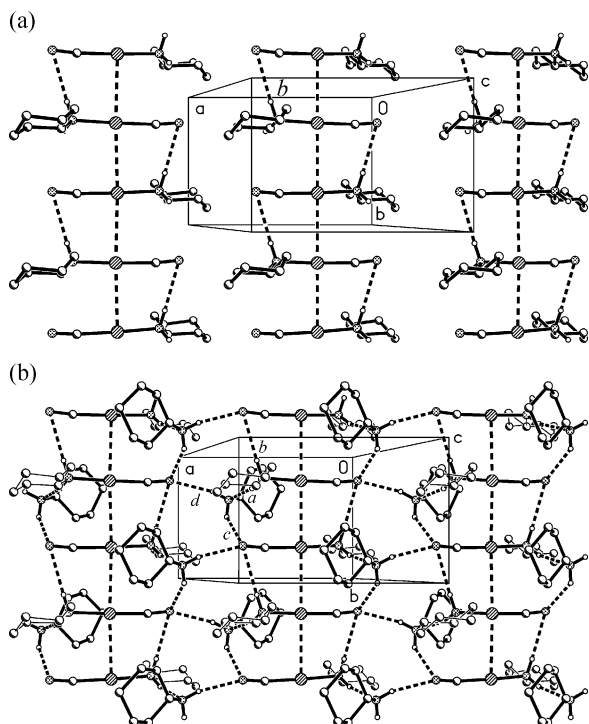


Abbildung 2. Packung der Verbindung **1** mit Blickrichtung senkrecht auf die *ab*-Fläche. (a, oben): Packung der LAuCN-Moleküle ohne „zusätzliches“ Amin. (b, unten): Gesamtpackung; Ringe der metallgebundenen Amine werden mit dünnen Bindungen gezeichnet.

Der Cyclohexylamin-Komplex **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Zelle ($Z = 2$). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Komplexes sowie einem „freien“ Cyclohexylamin. Wir fanden bereits auch Aminkomplexe des Silbers, die mit einem zusätzlichen Aminmolekül kristallisierten [21, 22], und auch die Struktur des Hemihydrochlorid des Cyclohexylamins [23] unterstreicht die Tendenz diesesamins, kleine Aggregate zu bilden.

Beide Reste sind innerhalb der asymmetrischen Einheit durch die klassische Wasserstoff-Brücke *a* des Typs $N-H_{Amin} \cdots N_{Amin}$ miteinander verbunden (Abb. 1). Die Moleküle des eigentlichen LAuCN-Komplexes werden über Gold-Gold-Kontakte [Länge 3,3720(2) Å, Winkel 165,43 (1)°] sowie die Wasserstoffbrücke *b* zu Ketten parallel zur *b*-Achse aufgebaut (Abb. 2a). Innerhalb der Ketten sind benachbarte Moleküle über den 2_1 -Operator verwandt und somit antiparallel zueinander. Die freien Cyclohexylamin-

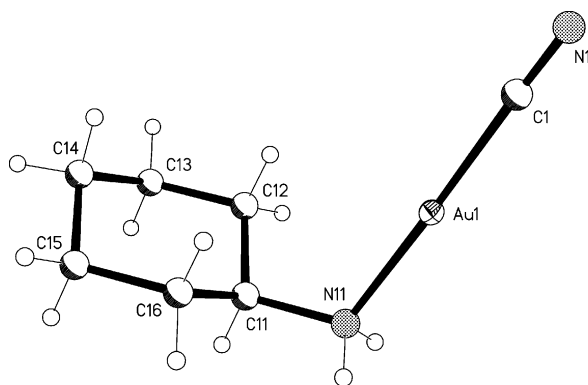


Abbildung 3. Die asymmetrische Einheit von **2**. Das Ellipsoid stellt 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,978(6), Au1–N11 2,082(4), C1–N1 1,117(8); C1–Au1–N11 178,3(5), N1–C1–Au1 174(3).

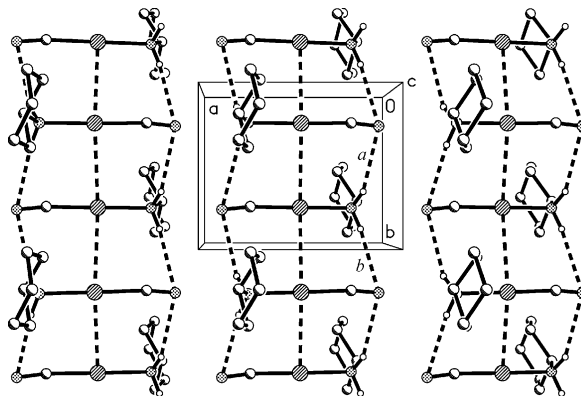


Abbildung 4. Packung der Verbindung **2** mit Blickrichtung senkrecht auf die *ab*-Fläche.

Moleküle bilden die Wasserstoffbrücken *a* und *c*, die die Ketten unterstützen, und verknüpfen die einzelnen Ketten durch die Wasserstoffbrücken *d* (Operator: *a*-Translation) zu Schichten parallel zur *ab*-Fläche (Abb. 2b).

In der Hoffnung, durch Kristallisieren aus anderen Lösungsmitteln den gleichen Komplex ohne zusätzliches Amin zu erhalten, wurde eine Probe von **1** aus Dichlormethan-*n*-Pentan umkristallisiert. In der Tat wurde Verbindung **2** erhalten; sie kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1$, jedoch mit keinem weiteren Cyclohexylamin-Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 3). Die Längen der *b*-Achsen bei **1** und **2** sind sehr ähnlich, und die Packung von **2** (Abb. 4) ist ähnlich dem vereinfachten Muster von **1** ohne zweites Amin (Abb. 2a). Die Moleküle bilden Ketten parallel zur *b*-Achse über Gold-Gold-Kontakte

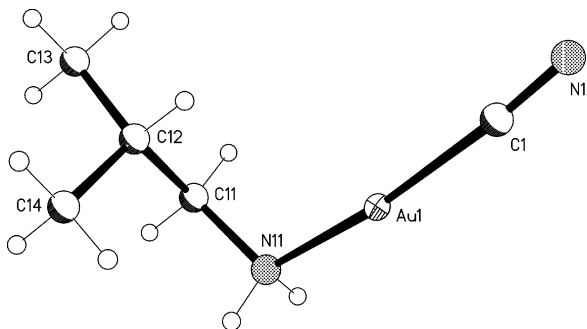


Abbildung 5. Die asymmetrische Einheit von **3**. Das Ellipsoid stellt 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,961(7), Au1–N11 2,082(4), C1–N1 1,152(5); C1–Au1–N11 169,8(3), N1–C1–Au1 175,0(6).

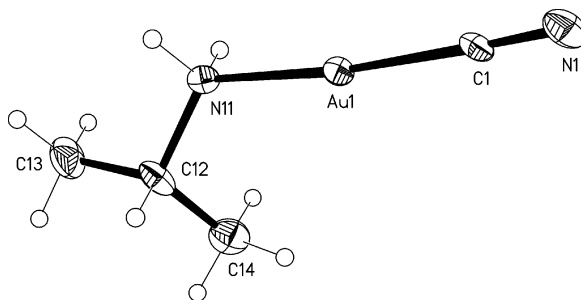


Abbildung 7. Die asymmetrische Einheit von **4**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,961(7), Au1–N11 2,075(4), C1–N1 1,155(10); C1–Au1–N11 174,0(3), N1–C1–Au1 178,1(7).

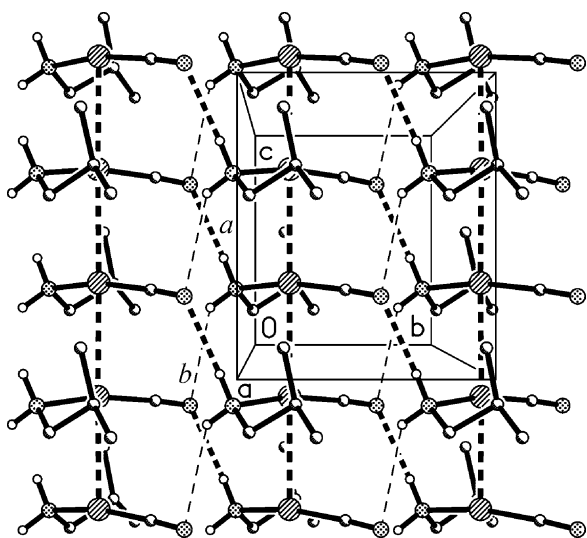


Abbildung 6. Packung der Verbindung **3** mit Blickrichtung parallel zur *a*-Achse im Bereich $x \approx 1/4$. Die sehr lange „H-Brücke“ *b* (s. Text) wird mit dünnen Strichen gezeichnet.

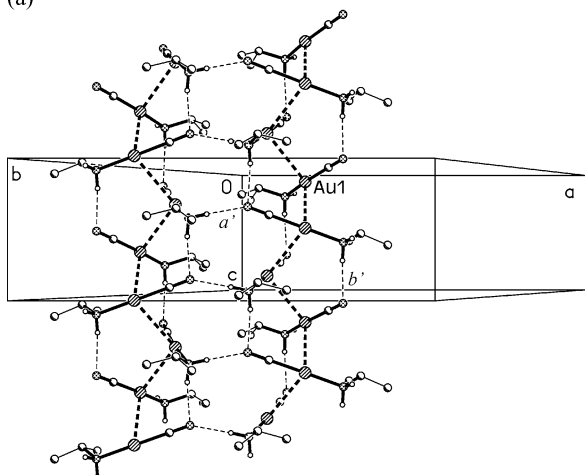
von 3,3957(2) Å; die Au–Au–Au-Winkel betragen 142,14 (1)°. Die Ketten werden durch die antiparallele Orientierung benachbarter Moleküle über die langen Wasserstoffbrücken *a* und *b* seitlich unterstützt, wobei unendliche Atomsequenzen $[\text{N}_{\text{Cyanid}} \cdots \text{H} - \text{N} - \text{H} \cdots]$ mit Graphensatz $\text{C}_2^1(4)$ zustandekommen. Ein analoges Doppelkettenmuster wurde bei einigen Komplexen zwischen primären Aminen und Silberhalogeniden beobachtet [24]. Am Cyanid-Stickstoffatom N1 werden die einzelnen Ketten auch durch einen weiteren N–H $\cdots$ N-Kontakt *c* (2,64 Å) miteinander verbunden.

Dieser Kontakt ist aber nicht nur lang, sondern hat auch einen kleinen Winkel von 116°; er kann bestenfalls als schwacher Ast einer Dreizentrenwechselwirkung eingestuft werden und wird deswegen in Abb. 4 nicht eingezeichnet.

Die asymmetrische Einheit des Isobutylamin-Komplexes **3** besteht aus einem Komplexmolekül (Abb. 5). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$. Über Gold-Gold-Kontakte [Länge 3,0602(2) Å, Winkel 167,29(1)°] werden die Moleküle zu Ketten parallel zur *c*-Achse verbunden; der Operator ist die *c*-Gleitspiegelebene. Benachbarte Moleküle sind nicht mehr (wie bei **1** und **2**) antiparallel, sondern um etwa 85° (Mittelwert der Torsionswinkel $L - \text{Au}1 \cdots \text{Au}1' - L'$ und $\text{NC} - \text{Au}1 \cdots \text{Au}1' - \text{C}'\text{N}'$) zueinander gedreht. Folglich werden die entsprechenden Wasserstoffbrücken nicht innerhalb einer Kette, sondern zwischen benachbarten Ketten aufgebaut (über *c*-Gleitspiegelebene und anschließende *b*-Translation; Abb. 6). Eine klassische Wasserstoffbrücke *a* ist kurz und linear, die andere *b* ist mit H $\cdots$ N 2,83 Å extrem lang; von der Richtung her könnte der wahre Akzeptor nicht das Cyanid-N-Atom, sondern die π -Elektronendichte der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung sein. Zwei ebenfalls grenzwertige, nicht-klassische C–H $\cdots$ N-Kontakte unterstützen die klassischen Wasserstoffbrücken.

Der Isopropylamin-Komplex **4** kristallisiert in der Raumgruppe $R3c$; die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit (Abb. 7). Es bilden sich mittels der 3₁- und 3₂-Schraubenachsen helicale Ketten (Abb. 8a) über Gold-Gold-Kontakte mit Abständen 3,3167(3) Å, Winkeln 107,955 (8)° und Torsionswinkeln 103,63(1)°. Innerhalb einer Kette verbindet

(a)



(b)

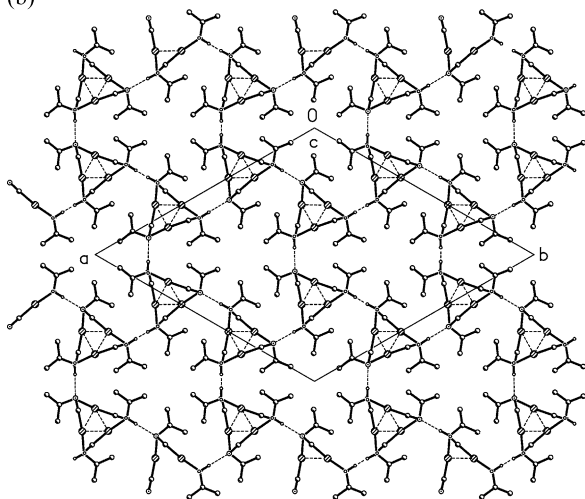


Abbildung 8. (a, oben): Packung der Verbindung **4** mit Blickrichtung senkrecht auf die *ac*-Fläche. Au...Au-Kontakte werden als dicke, Wasserstoffbrücken als dünne gestrichelte Bindungen dargestellt. Au1 kennzeichnet das Molekül der asymmetrischen Einheit; da die Wasserstoffbrücken *a* und *b* dieses Moleküls nicht deutlich gekennzeichnet werden können, werden stellvertretend die äquivalenten Brücken *a'* und *b'* verwendet. (b, unten): Projektion der Struktur entlang der *c*-Achse.

die Wasserstoffbrücke *b* jedes Molekül mit dem übernächsten; die Brücke *a* verbindet die Ketten miteinander (in der Abb. 8a liegen diese Brücken senkrecht bzw. waagrecht). Der Gold-Wasserstoff-Kontakt C14–H14C...Au1 könnte eine unterstützende Rolle spielen, ist aber in der Abbildung nicht eingezeichnet. Die Gesamtpackung ist dreidimen-

sional; Abb. 8b zeigt eine Projektion entlang der *c*-Achse, wobei die Au...Au-Kontakte zu Dreiecken reduziert werden.

Komplexe mit sekundären Aminen

Die Komplexe, die durch die Reaktion von AuCN mit sekundären Aminen erhalten wurden, kristallisieren in der linearen Form *L*-Au-CN. Allerdings kristallisiert Verbindung **9** als einzige aller synthetisierten Cyano(amin)gold(I)-Verbindungen neben der molekularen Form **8** auch in der ionischen Form $[L_2Au^+ Au(CN)_2^-]$ (s. u.).

Der Diethylamin-Komplex **5** kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd2* mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, die durch einen Gold-Gold-Kontakt von 3,3540(3) Å verbunden sind (Abb. 9). Die Molekülpaare bilden keine weiteren Gold-Gold-Kontakte. Die einzelnen Moleküle bilden Ketten über die zwei klassischen Wasserstoffbrücken *a* und *b*; in jeder Kette alternieren die beiden unabhängigen Moleküle. In einer Molekülsequenz 1...2...1'...2'...1'' sind die Moleküle 1 und 1' über eine *B*-Zentrierung und die Moleküle 1 und 1'' über den Gittervektor [101] bzw. $[\bar{1}01]$ verwandt. Der Graphensatz der Ketten ist formal $C_2^2(10)$, denn die zwei Moleküle sind unabhängig voneinander; betrachtet man sie salopp als äquivalent, so vereinfacht sich der Graphen-

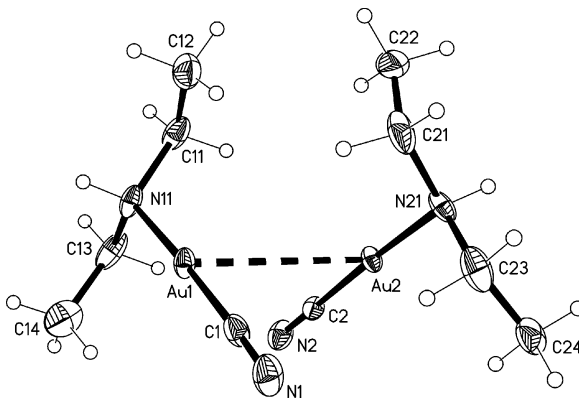


Abbildung 9. Die asymmetrische Einheit von **5**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindung: Gold-Gold-Kontakt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,958(8), Au1–N1 2,079(5), C1–N1 1,136(8), Au2–C2 1,968(6), Au2–N2 2,069(5), C2–N2 1,141(7); C1–Au1–N1 177,7(2), N1–C1–Au1 178,1(6), C2–Au2–N2 177,6(2), N2–C2–Au2 177,7(6).

Tabelle 1. Wasserstoffbrücken [$\text{\AA}$, $^\circ$].

Verb.	Brücke	D–H...A	D–H	H...A	D–H...A	Operator
1	<i>a</i>	N11–H11B...N21	0,92	2,04	161	
	<i>b</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,54	176	$-x+1, y-1/2, -z+1$
	<i>c</i>	N21–H21A...N1	0,914(16)	2,51(5)	135(5)	$-x+1, y+1/2, -z+1$
	<i>d</i>	N21–H21B...N1	0,923(16)	2,28(3)	162(5)	$x+1, y, z$
		C22–H22B...Au1	0,99	2,98	147	$x+1, y, z$
2	<i>a</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,62	149	$-x+1, y-1/2, -z+2$
	<i>b</i>	N11–H11B...N1	0,92	2,63	172	$-x+1, y+1/2, -z+2$
	<i>c</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,64	116	$x-1, y, z$
3	<i>a</i>	N11–H11B...N1	0,92	2,22	169	$-x+1/2, y-1, z+1/2$
	<i>b</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,83	128	$-x+1/2, y-1, z-1/2$
		C11–H11D...N1	0,99	2,77	116	$-x+1/2, y-1, z-1/2$
		C14–H14B...N1	0,98	2,75	139	$-x+1/2, y-1, z+1/2$
4	<i>a</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,09	178	$-x+y+1/3, y-1/3, z+1/6$
	<i>b</i>	N11–H11B...N1	0,92	2,17	172	$-x+y+1/3, -x+5/3, z+2/3$
		C14–H14C...Au1	0,98	2,98	146	$-x+y+1/3, -x+5/3, z-1/2$
5	<i>a</i>	N11–H11...N2	0,93	2,12	156	$-x+3/4, y+1/4, z-1/4$
	<i>b</i>	N21–H21...N1	0,93	2,07	174	$-x+5/4, y-1/4, z-1/4$
		C21–H21A...Au1	0,99	2,97	151	$x+1/4, -y+3/4, z-1/4$
6	<i>a</i>	N11–H11...N1	0,93	2,09	155	$-x+3/2, y-1, z+1/2$
	<i>b</i>	C12–H12B...O14	0,99	2,53	171	$-x+1, -y, z+1/2$
	<i>c</i>	C15–H15B...N1	0,99	2,57	125	$-x+3/2, y-1, z-1/2$
	<i>d</i>	C15–H15A...Au1	0,99	3,14	145	$-x+3/2, y, z-1/2$
7	<i>a</i>	N21–H21...N1	0,93	1,98	163	
	<i>b</i>	N11–H11...N2	0,93	1,99	164	$-x+2, y+1, -z+1/2$
8	<i>a</i>	N11–H11...N2	0,93	2,08	165	$-x+1, -y+1, -z+1$
	<i>b</i>	N21–H21...N4	0,93	2,11	159	$-x+1, -y+2, -z$
	<i>c</i>	N31–H31...N1	0,93	2,09	160	$-x+1, -y+2, -z+1$
	<i>d</i>	N41–H41...N3	0,93	2,06	160	$-x+1, -y+1, -z$
9	<i>a</i>	N11–H01...N1	0,78(2)	2,28(2)	167(5)	$-x+1, -y, -z$
10		C13–H13...N1	0,95	2,71	150	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
		C17–H17A...N1	0,96	2,53	165	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
		C18–H18B...N1	0,96	2,85	143	$x-1, -y+1/2, z+1/2$
11		C12–H12...N1	0,95	2,49	165	$-x+3/2, -y+1/2, -z+1$
		C15–H15C...Au1	0,98	3,09	129	$-x, -y+1, -z+1$
11'	<i>a</i>	C26–H26...N1	0,95	2,41	166	$-x+2, y+1, -z+2$
	<i>b</i>	C22–H22...N1	0,95	2,69	155	$-x+1, y+1, -z+2$
	<i>c</i>	C27–H27B...N1	0,98	2,66	156	$-x+1, y+1, -z+2$
	<i>d</i>	C12–H12...N2	0,95	2,56	158	$-x+1, y+1, -z+2$
		C14–H14...N2	0,95	2,71	151	$-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$
	<i>e</i>	C16–H16...N2	0,95	2,55	160	$-x+2, y+1, -z+2$
	<i>f</i>	C17–H17C...N2	0,98	2,67	158	$-x+1, y+1, -z+2$
12		C13–H13...N1	0,95	2,55	141	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
		C17–H17B...N1	0,95	2,71	136	$x-1, -y+1/2, z+1/2$
		C15–H15...Au1	0,98	3,12	177	$x-1, y, z$
13	<i>a</i>	N11–H11A...N1	0,92	2,47	152	$-x+2, -y+1, z-1/2$
	<i>b</i>	N11–H11B...N1	0,92	2,15	154	$x-1/2, -y+1/2, -z+5/4$
		N11–H11B...N1	0,92	2,55	121	$y+1/2, -x+3/2, z-3/4$
		C12–H12C...Au1	0,99	2,91	140	$y+1/2, -x+3/2, z+1/4$

satz zu C(5). Die Au...Au-Wechselwirkungen dienen dazu, die wasserstoffverbrückten Ketten miteinander zu verknüpfen (Abb. 10).

Der Morpholin-Komplex **6** kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 11). Durch kurze Gold-Gold-

Kontakte mit Abständen $3,3233(2) \text{ \AA}$ und Winkeln $152,65(1)^\circ$ bilden sich Ketten parallel zur c -Achse aus, bei denen benachbarte Moleküle (um $ca. 80^\circ$ zueinander gedreht) über die c -Gleitspiegelebene verwandt sind. Zur benachbarten Kette wird (über c -Gleitspiegelebene und anschließende **b**-Translation;

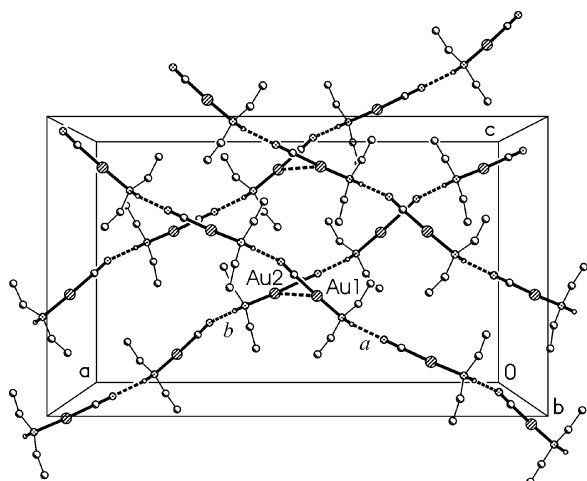


Abbildung 10. Packung der Verbindung **5** mit Blickrichtung parallel zur *b*-Achse im Bereich $y \approx 1/4$.

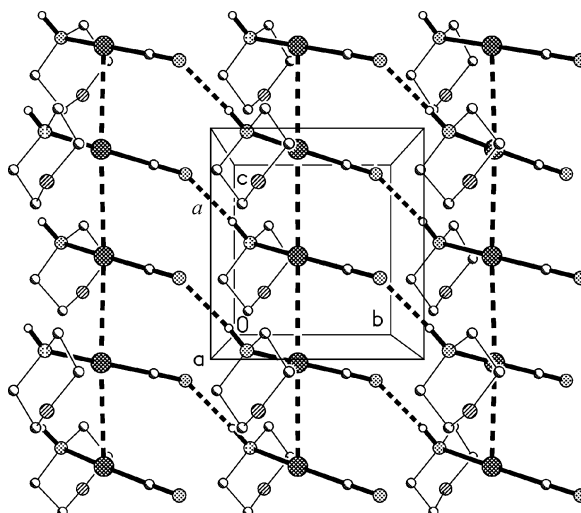


Abbildung 12. Packung der Verbindung **6** mit Blickrichtung parallel zur *a*-Achse im Bereich $x \approx 3/4$.

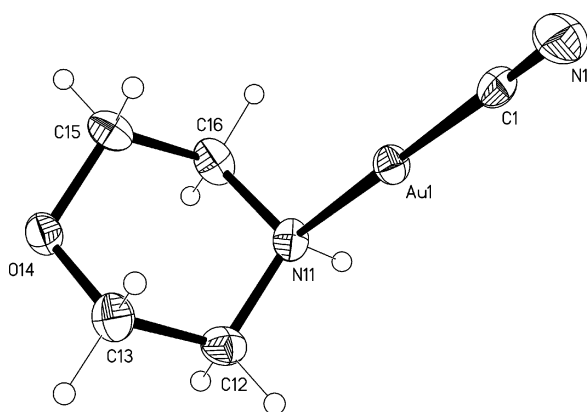


Abbildung 11. Die asymmetrische Einheit von **6**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,967(7), Au1–N11 2,097(5), C1–N1 1,152(9); C1–Au1–N11 176,2(2), N1–C1–Au1 174,0(6).

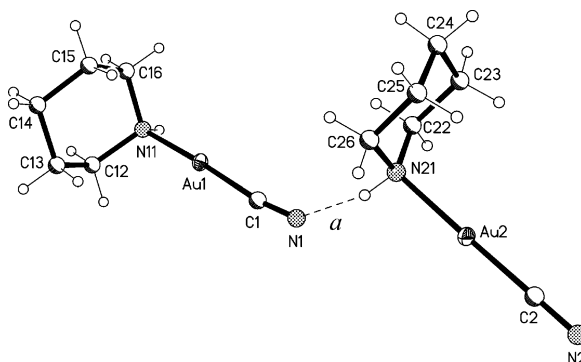


Abbildung 13. Die asymmetrische Einheit von **7**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Gestrichelte Bindung: Wasserstoffbrücke. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,95(2), Au1–N11 2,078(17), C1–N1 1,17(3), Au2–C2 1,92(2), Au2–N21 2,091(17), C2–N2 1,18(3); C1–Au1–N11 175,8(7), N1–C1–Au1 172,7(19), C2–Au2–N21 178,0(8), N2–C2–Au2 179(2).

Abb. 12) die klassische Wasserstoffbrücke *a* gebildet, die die Moleküle zu Ketten parallel zu $[\bar{1}02]$ verknüpft; dabei entsteht eine Schichtstruktur parallel zur *bc*-Ebene. Die Struktur ist mit der von **3** eng verwandt; **3** kristallisiert in derselben Raumgruppe und hat auch die gleiche Verteilung der Moleküle (Kettenbildung über Au...Au parallel zur *c*-Achse sowie über die starke Wasserstoffbrücke *a* parallel zu $[\bar{1}02]$). Die schwachen Brücken *c* und *d* liegen innerhalb der Schicht. Mit dem Sauerstoffatom des Morpholinrings von **6** liegt ein weiterer Wasserstoffbrückenakzeptor vor, zu der

in einer benachbarten Schicht die schwache Brücke *b* gebildet wird. Der Klarheit wegen sind die schwachen Brücken in der Abbildung 12 nicht eingezeichnet.

Der Piperidin-Komplex **7** kristallisiert in der Raumgruppe *P2*/*c*; die asymmetrische Einheit (Abb. 13) besteht aus zwei Molekülen, die durch die klassische Wasserstoffbrücke *a* miteinander verknüpft sind. Die AuCN-Reste sind axial an die Piperidinringe gebunden, was ihre geringen sterischen Ansprüche

Tabelle 2. Gold-Gold-Kontakte [Abstände, Winkel und Torsionswinkel, Å und °].^a

Verb.	D...A	Au...Au	Au–Au–Au(–Au)	Operator
1	Au1...Au1	3,3720(2)	165,43(1)	$-x+1, y+1/2, -z+1$ oder $-x+1, y-1/2, -z+1$
2	Au1...Au1	3,3957(2)	142,14(1)	$-x+1, y+1/2, -z+2$ oder $-x+1, y-1/2, -z+2$
3	Au1...Au1	3,0602(2)	167,29(1)	$-x+1/2, y, z-1/2$ oder $-x+1/2, y, z+1/2$
4	Au1...Au1	3,3167(3)	107,955(8), Torsionswinkel 103,63(1)	$-x+y+1/3, -x+5/3, z-3/2$ oder $-y+5/3, x-y+4/3, z+1/3$
5	Au1...Au2	3,3540(3)		
6	Au1...Au1	3,3233(2)	152,65(1)	$-x+3/2, y, z-1/2$ oder $-x+3/2, y, z+1/2$
7	Au1...Au1 Au2...Au2	3,2806(16) 3,1038(16)		$-x+1, y, -z+1/2$ $-x+2, y, -z+1/2$
8	Au1...Au2 Au2...Au3 Au3...Au4 Au3...Au4	3,1622(5) 3,1148(5) 3,1721(5) 3,1721(5)	Au1–Au2–Au3 131,471(15) Au2–Au3–Au4 133,197(15) Torsionswinkel Au1–Au2–Au3–Au4 96,77(2)	
9	Au1...Au2	3,0846(2)	180,00	x, y, z oder $x, y+1, z$
10	Au1...Au1	3,2029(4)	161,83(3)	$x, -y+1/2, z+1/2$ oder $x, -y+1/2, z-1/2$
11'	Au1...Au2 Au1...Au1 Au2...Au2	3,3172(4) 4,1822(5) 3,8328(6)	an Au1 76,64(1) an Au2 80,20(1)	$-x+2, -y+1, -z+2$ $-x+1, -y+1, -z+2$
12	Au1...Au1	3,1613(12)	160,13(1)	$x, -y+1/2, z+1/2$ oder $x, -y+1/2, z-1/2$
13	Au1...Au1	3,1933(2)	116,414(4), Torsionswinkel 67,40(1)	$-y+3/2, x-1/2, z-1/4$ oder $-y+1/2, -x+3/2, z+1/4$

^a Die Angabe eines Torsionswinkels ist nur bei deutlich nicht-linearen Systemen sinnvoll.

untermauert. Die Packung erinnert stark an die von Verbindung **5**, obwohl die Raumgruppen unterschiedlich sind. Die einzelnen Moleküle bilden Ketten, jetzt mit einer Zickzackform, über die zwei klassischen Wasserstoffbrücken *a* und *b*; in jeder Kette alternieren die beiden unabhängigen Moleküle. In einer Molekülsequenz 1...2...1'...2'...1'' sind die Moleküle 1 und 1' über eine zweizählige Achse und die Moleküle 1 und 1'' über eine *b*-Translation verwandt. Der Graphensatz der Ketten ist, wie bei **5**, formal $C_2^2(10)$, aber vereinfacht $C(5)$. Die Au...Au-Wechselwirkungen [Au1...Au1 3,2806(16), Au2...Au2 3,1038(16) Å] dienen dazu, die wasserstoffverbrückten Ketten miteinander zu verweben (Abb. 14).

Der molekulare Pyrrolidin-Komplex **8** (vgl. **9**, s. u.) kristallisiert in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit vier Molekülen

in der asymmetrischen Einheit; diese sind durch drei kurze Gold-Gold-Kontakte von 3.1–3.2 Å (Einzelheiten s. Tabelle 2) zu einer Viererkette verbunden (Abb. 15). Zwischen den Viererketten bilden sich über vier verschiedene Inversionszentren vier klassische Wasserstoff-Brücken aus, welche die Tetramere zu dicken Schichten parallel zur *bc*-Fläche verknüpfen (Abb. 16).

In derselben Probe wie **8** (gleichmäßige Prismen und Quader) lagen auch sehr dünne Plättchen mit einer rauen Oberfläche. Unerwarteterweise streuten diese Plättchen gut genug, um die Struktur **9** zu bestimmen. Die Verbindung **9** kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie **8**. Es bildet sich hier jedoch die ionischen Form mit einem [Au(CN)₂]-Anion und einem [(Pyrrolidin)₂Au]-Kation. Beide Goldatome

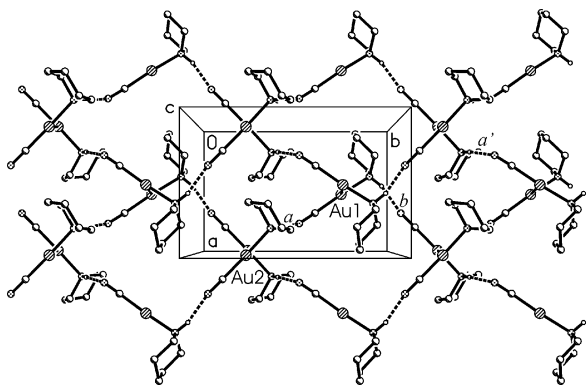


Abbildung 14. Packung der Verbindung **7** mit Blickrichtung senkrecht auf die *ab*-Fläche im Bereich $z \approx 1/4$. Die Au...Au-Kontakte liegen in etwa in der Blickrichtung. Die Wasserstoffbrücke *a* ist verdeckt; *a'* ist eine symmetrieäquivalente Brücke.

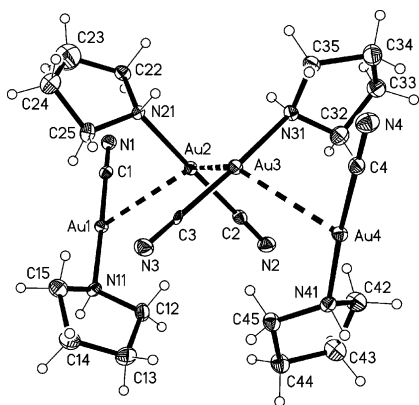


Abbildung 15. Die asymmetrische Einheit von **8**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindungen: Gold-Gold-Kontakte. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,952(9), Au1–N11 2,060(6), C1–N1 1,144(10), Au2–C2 1,963(10), Au2–N21 2,066(7), C2–N2 1,144(11), Au3–C3 1,976(9), Au3–N31 2,074(7), C3–N3 1,143(10), Au4–C4 1,944(10), Au4–N41 2,065(8), C4–N4 1,156(12); C1–Au1–N11 177,0(3), N1–C1–Au1 179,8(10), C2–Au2–N21 177,9(3), N2–C2–Au2 177,8(9), C3–Au3–N31 177,0(3), N3–C3–Au3 178,5(9), C4–Au4–N41 175,7(3), N4–C4–Au4 179,3(8).

liegen auf Inversionszentren (Abb. 17). Zwischen den Goldatomen bildet sich ein kurzer Gold-Gold-Kontakt von 3,0846(2) Å aus; durch Translation parallel zur *b*-Achse bildet sich eine Kette aus alternierenden Anionen und Kationen, wobei benachbarte Ionen um 79° zueinander gedreht sind. Diese Ketten werden durch die einzige Wasserstoffbrücke zu Schichten parallel

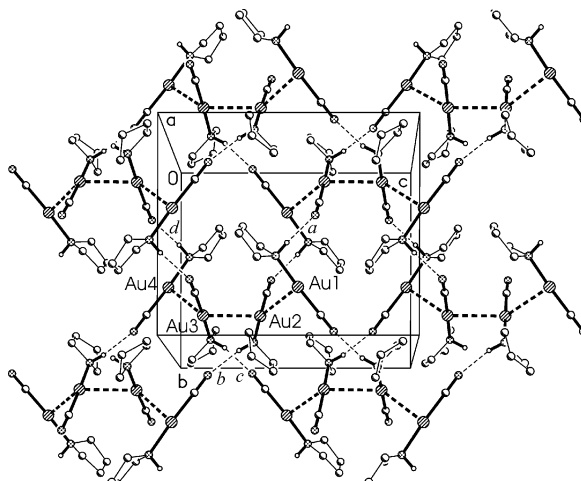


Abbildung 16. Packung der Verbindung **8** mit Blickrichtung senkrecht auf die *bc*-Fläche. Au...Au-Kontakte werden als dicke, Wasserstoffbrücken als dünne gestrichelte Bindungen dargestellt.

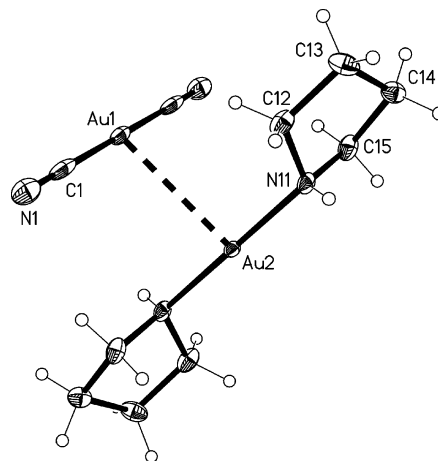


Abbildung 17. Die Formeleinheit von **9**. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindung: Gold-Gold-Kontakt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,993(7), C1–N1 1,149(8), Au2–N11 2,054(5); C1–Au1–C1 180,00, N1–C1–Au1 179,3(6), N11–Au2–N11 180,00.

zur *bc*-Ebene verknüpft (Abb. 18); die Brücken alleine führen zu Ketten parallel zu $[2\bar{1}0]$.

Komplexe mit Azaaromaten

Bei den Reaktionen der Azaaromaten (Pyridin und seiner Derivate) mit AuCN entstehen wieder nur Kom-

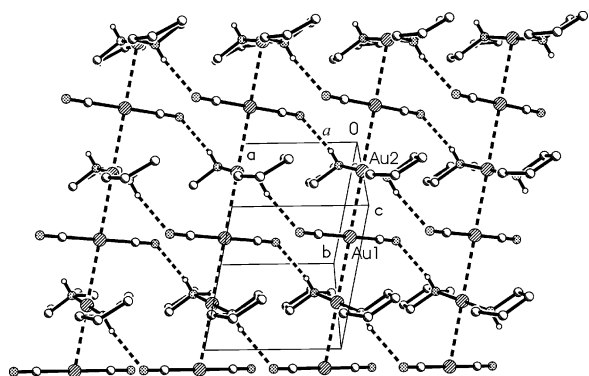


Abbildung 18. Packung der Verbindung **9** mit Blickrichtung senkrecht auf die *bc*-Fläche.

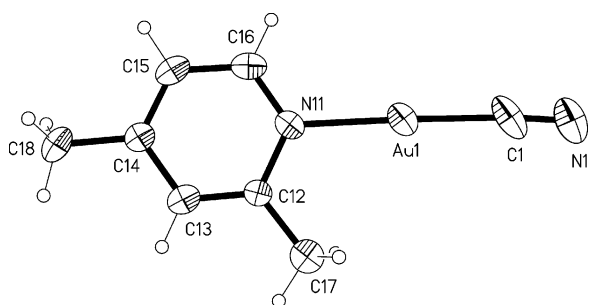


Abbildung 19. Das Molekül der Verbindung **10**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,970(14), Au1–N11 2,082(9), C1–N1 1,136(19); C1–Au1–N11 178,2(5), N1–C1–Au1 175,9(15), C(12)–N(11)–C16 119,9(10).

plexe in der lineare Form *L*-Au-CN. Alle kristallisieren in zentrosymmetrischen Raumgruppen.

Der 2,4-Lutidin-Komplex **10** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Alle Atome, bis auf die Methylenwasserstoffatome H17B und H18B, liegen in der Spiegelebene (*x*, *y*, 1/4) (Abb. 19). Die einzelnen Formeleinheiten werden durch kurze Gold-Gold-Kontakte mit Abständen von 3,2029(4) Å und Winkeln von 161,83 (3)° zu Ketten parallel zur *c*-Achse verbunden (Abb. 20); benachbarte Moleküle sind um ca. 71° zueinander gedreht. Die einzelnen Formeleinheiten in diesen Ketten lagern sich symmetriebedingt parallel zur *ab*-Fläche schichtförmig an. Innerhalb bzw. zwischen den Schichten können drei nicht-klassische Wasserstoffbrücken, deren Akzeptor jeweils das Cyanidstickstoffatom ist, erkannt werden, die H⋯N-Abstände sind aber bis auf eine Brücke > 2,7 Å.

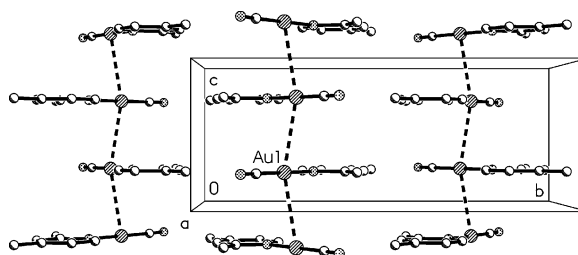


Abbildung 20. Packung der Verbindung **10** mit Blickrichtung parallel zur *a*-Achse.

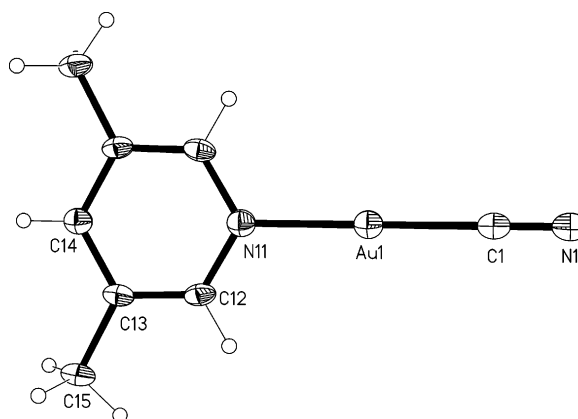


Abbildung 21. Das Molekül der Verbindung **11**. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,940(5), Au1–N11 2,043(3), C1–N1 1,145(6); C1–Au1–N11 180,0, N1–C1–Au1 180,0, C12–N11–C12' 119,0(4).

Bei der Verbindung Cyano(3,5-lutidin)gold(I) **11** gibt es zwei polymorphe Kristallformen: farblose Plättchen **11** und farblose Quader **11'**. Die Form **11** wandelt sich auf Objektträgern langsam in die Form **11'** um; leider reichte die Menge nicht, um die Polymorphie näher zu untersuchen [25], aber die Beobachtung ist konsistent mit der signifikant höheren Dichte von **11'**. Die Struktur **11** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Zelle. Die Cyanidgruppe, das Goldatom, das Aminstickstoffatom und das *para*-Kohlenstoffatom liegen auf der zweizähligen Achse (1/2, *y*, 1/4) (Abb. 21). In dieser Struktur treten im Gegensatz zu allen anderen hier untersuchten Strukturen keine Gold-Gold-Kontakte auf, sondern nur eine nicht-klassische Wasserstoff-Brücke C12–H12⋯N1. Durch diese Brücke werden die einzelnen Moleküle, die antiparallel zueinander ausgerichtet sind, zu Bändern parallel zu [101] verknüpft; die

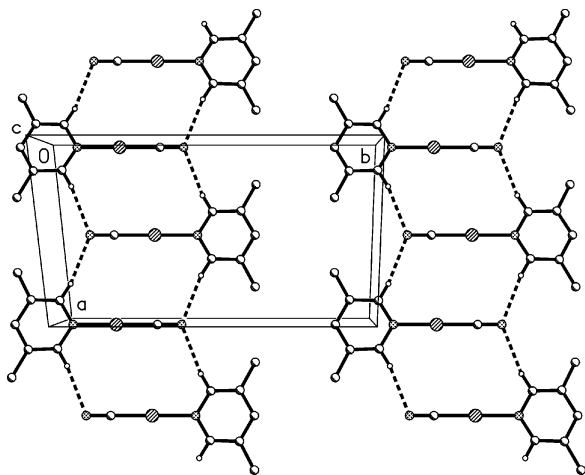


Abbildung 22. Packung der Verbindung **11** mit Blickrichtung parallel zur *c*-Achse im Bereich $z \approx 1/4$.

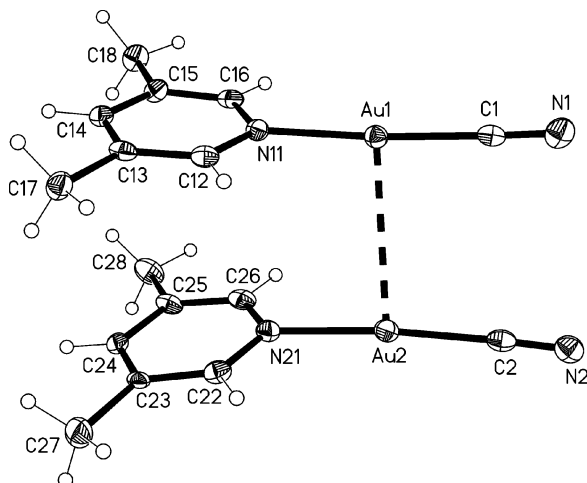


Abbildung 23. Die asymmetrische Einheit der Verbindung **11'**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindung: Gold-Gold-Kontakt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,962(5), Au1–N11 2,054(4), C1–N1 1,148(6), Au2–C2 1,955(5), Au2–N21 2,059(4), C2–N2 1,150(6); C1–Au1–N11 176,14(17), N1–C1–Au1 178,4(4), C2–Au2–N21 173,50(17), N2–C2–Au2 176,2(4), C12–N11–C16 118,6(4), C22–N21–C26 119,2(4).

Bänder, die einem „Leiter“-Muster entsprechen, liegen in Ebenen parallel zu $(\bar{1}01)$ und bestehen aus Ketten, Graphensatz $C_2^1(6)$, und aus Ringen, Graphensatz $R_2^2(12)$. Die Gold-Gold-Abstände innerhalb eines Bandes sind mit 4,61 Å zu lang, als dass sie signifikanten Wechselwirkungen entsprechen könnten. Bis auf einen bestenfalls schwachen $H \cdots Au$ -Kontakt (nicht abge-

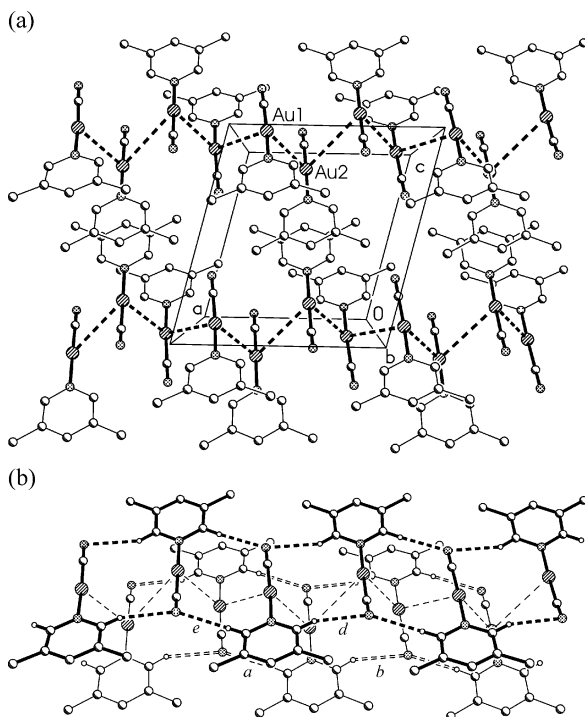


Abbildung 24. (a, oben): Packung der Verbindung **11'** mit Blickrichtung parallel zur *b*-Achse im Bereich $y \approx 1/2$. Dick gestrichelte Bindungen: Gold-Gold-Kontakte. (b, unten): Die obere Kette aus Abb. 24a wird durch $C-H \cdots N$ -Wechselwirkungen zu einem Doppelband erweitert. Die Brücken *c* und *f*, die von Methylwasserstoffatomen ausgehen, sind nicht explizit eingezeichnet.

bildet) sind die Bänder nicht untereinander verbunden (Abb. 22).

Die zweite polymorphe Form **11'** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die über einen kurzen Gold-Gold-Kontakt von 3,3172(4) Å mit einander verbunden sind (Abb. 23). Die optimale Beschreibung der Molekülpackung kann nach subjektiven Überlegungen erfolgen. Eine Betrachtungsweise geht von zwei weiteren, sehr langen Gold-Gold-Kontakten $Au1 \cdots Au1'$ 4,1822(5) und $Au2 \cdots Au2'$ 3,8328(6) Å, die über Inversionszentren erstellbar sind. Sie verbinden die Molekülpaare zu Zickzackketten, mit Winkeln von 76,64(1)° an Au1 bzw. 80,20(1)° an Au2, parallel zur *a*-Achse (Abb. 24a). Daneben treten aber noch sieben nicht-klassische Wasserstoffbrücken auf, von denen sechs jeweils gepaart (in beiden Molekülen topologisch gleich; *a/e*, *b/d*,

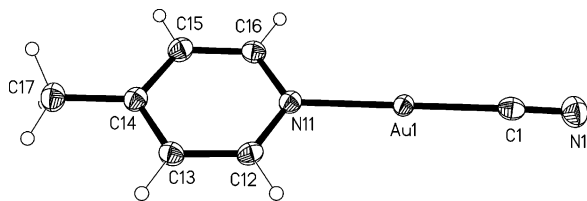


Abbildung 25. Das Molekül der Verbindung **12**. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,960(4), Au1–N11 2,059(3), C1–N1 1,143(5); C1–Au1–N11 179,99(12), N1–C1–Au1 178,4(3), C12–N11–C16 117,8(3).

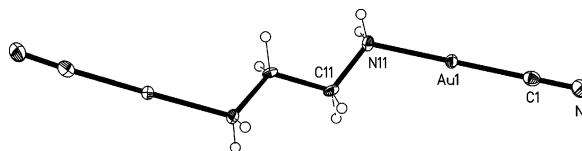


Abbildung 26. Das Molekül der Verbindung **13**. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert. Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 1,953(6), Au1–N11 2,060(5), C1–N1 1,156(8); C1–Au1–N11 178,8(2), N1–C1–Au1 174,8(6).

c/f) sind. Diese sechs Brücken wirken innerhalb der obengenannten Ketten; vier davon (*a*, *b*, *d*, *e*), mit Donorwasserstoffatomen *ortho* zu den Lutidin-Stickstoffatomen, erweitern die Ketten zu den gleichen Bändern bzw. „Leitern“ wie bei **11** beschrieben, mit Ketten, Graphensatz $C_2^1(6)$, von Ringen, Graphensatz $R_2^2(12)$ (Abb. 24b). Ein formaler Unterschied zu **11** besteht darin, dass bei **11'** die Holme der Leiter unabhängig voneinander sind; **11** hat nur eine unabhängige Wasserstoffbrücke, **11'** hat vier. Die Bänder werden paarweise durch die Gold-Gold-Kontakte verknüpft. Insgesamt wird die Packung also größtenteils durch die nicht-klassischen Wasserstoff-Brücken und die kürzesten Gold-Gold-Kontakte bestimmt; die längeren Gold-Gold-Kontakte könnten als Packungsmerkmal zweiter Ordnung angesehen werden.

Der 4-Picolin-Komplex **12** (Abb. 25) kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Unerwarteterweise ist **12** trotz der „fehlenden“ *ortho*-Methylgruppe isotyp zu **10**, so dass die Beschreibung der Struktur mit der von **10** weitestgehend identisch ist; ein Packungsbild erübrigt sich.

Komplexe mit Diaminen

Bei den Versuchen mit Diaminen konnte nur der Komplex (Ethylendiamin)bis[cyanogold(I)] (**13**) synthetisiert und kristallographisch untersucht werden. Allerdings ist diese Verbindung unseres Wissens der erste kristallographisch charakterisierte Komplex von Ethylendiamin mit Gold(I). Verbindung **13** kristallisiert in der Raumgruppe $P4_32_12$ mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Der Mittelpunkt der zentralen C–C-Bindung liegt auf einer zweizähligen Achse (Abb. 26). Über die vierzähligen Schrauben-

achsen parallel zur *c*-Achse werden aus kurzen Gold-Gold-Kontakten [Länge 3,1933(2) Å, Winkel 116,414(4)°, Torsionswinkel 67,40(1)°] Ketten gebildet. Abbildung 27a zeigt zwei solche Ketten aus halben Molekülen (*nicht* über die zweizählige Achse vervollständigt); innerhalb einer Kette verknüpft die Wasserstoffbrücke *a* jedes Molekül mit dem übernächsten (wie bei den Ketten der Verbindung **4**, s. o.). Abbildung 27b ist das gleiche Bild mit ganzen Molekülen; weitere Gold-Gold-Kontakte (alle symmetrieäquivalent) werden zu benachbarten Ketten gebildet, wobei auch die erheblich kürzere Wasserstoffbrücke *b* die Ketten miteinander verbindet. Eine Projektion der Struktur (Abb. 27c) macht die vierzählige Symmetrie deutlich.

Bei der Verbindung Cyano(diisopropylamin)gold(I) war unser Glück mit der Pseudosymmetrie am Ende. Die Verbindung kristallisiert in *Pn* mit zwei unabhängigen Molekülen, wobei die Symmetrie der Raumgruppe $P2_1/n$ ähnelt. Alle Versuche, die Struktur zu verfeinern (auch bei zwei verschiedenen Datensätzen), führten zu nicht-akzeptablen Bindungslängen für eine Cyanogruppe (C≡N etwa 1,45 Å). Die Struktur kann deswegen nicht vorgestellt werden.

In weiterführenden Untersuchungen konnte ebenfalls festgestellt werden, dass auch die Synthese ähnlicher Komplexe mit Thiocyanat an Stelle von Cyanid durchführbar ist. Über die Struktur der Verbindung $[(\text{tht})_2\text{Au}]^+[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ wurde bereits von Schmidbaur berichtet, allerdings schien den Autoren die Strukturbestimmung nicht restlos zufriedenstellend [26]. In unseren Händen bildete sich Gold(I)-thiocyanat, das bei orientierenden Versuchen mit Aminliganden *L* bisher ausschließlich zur ionischen Komplexform $[\text{L}_2\text{Au}^+][\text{Au}(\text{SCN})_2^-]$ führte [27].

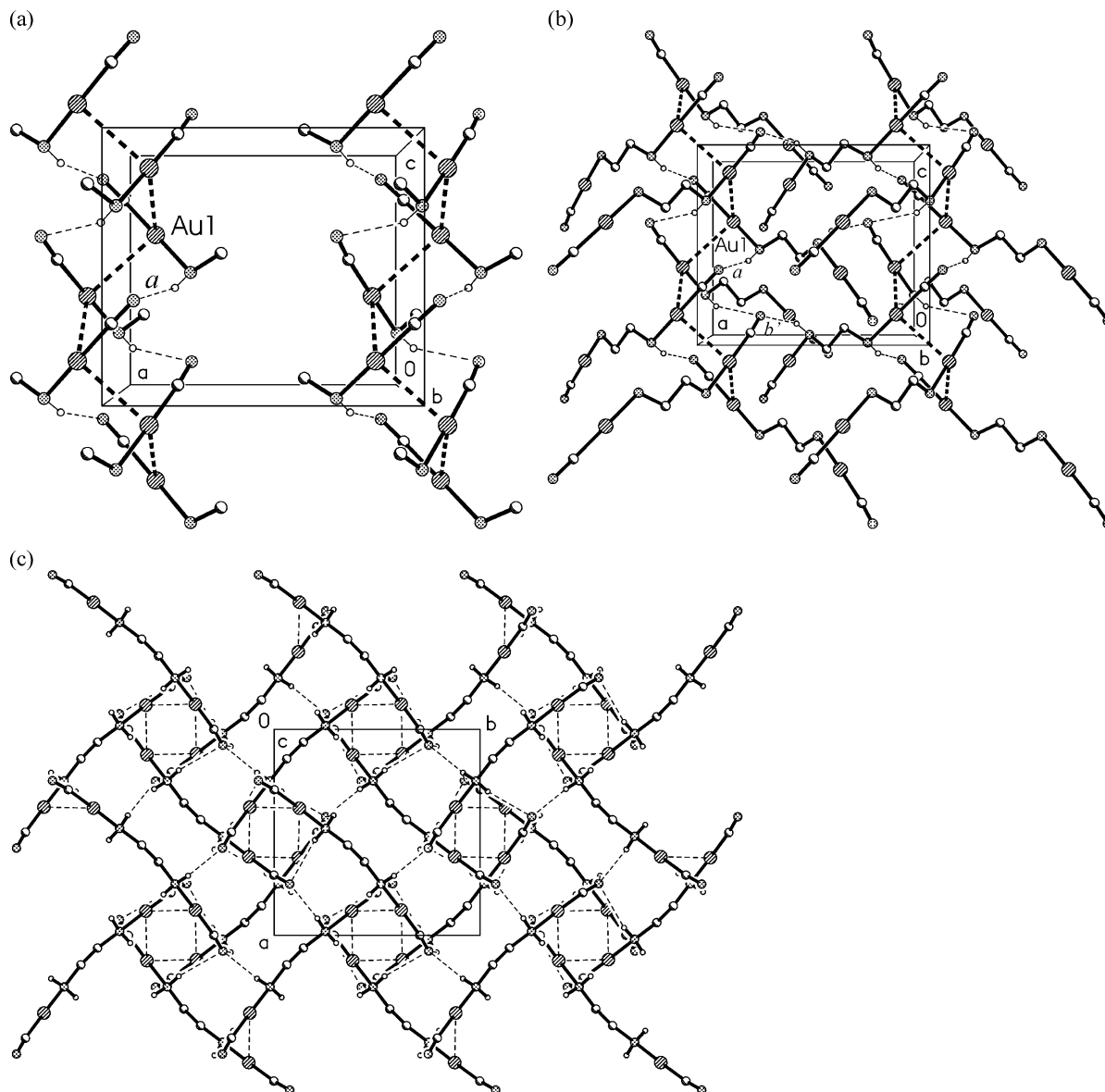


Abbildung 27. Packung der Verbindung 13. (a, oben): Blickrichtung parallel zur *b*-Achse; zwei Ketten halber Moleküle (s. Text) parallel zur *c*-Achse. Dick gestrichelte Bindungen: Gold-Gold-Kontakte; dünn gestrichelte Bindungen: Wasserstoffbrücken. (b, Mitte): Blickrichtung parallel zur *b*-Achse; dieselben zwei Ketten zu kompletten Molekülen ergänzt. Gestrichelte Bindungen: wie bei Abb. 27a, Gold-Gold-Kontakte zwischen den Ketten werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Brücke *b* ist verdeckt, weswegen die symmetrieäquivalente Brücke *b'* gekennzeichnet ist. (c, unten): Projektion der Struktur entlang der *c*-Achse.

Experimenteller Teil

Gold(I)-cyanid

Es werden 220 mg (0,686 mmol) tHtAuCl in 10 mL Dichlormethan gelöst, mit 44,6 mg (0,686 mmol) KCN,

gelöst in 10 mL dest. Wasser, versetzt und für anderthalb Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert und die klare überstehende Lösung abpipettiert. Der Feststoff wird in dest. Wasser suspendiert, erneut zentrifugiert und die überstehende klare

Lösung abpipettiert. Der Feststoff wird in wenig dest. Wasser suspendiert, in einen Kolben überführt und am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird als gelber pulveriger Feststoff erhalten. Ausbeute: 118,8 mg, 0,533 mmol, 77%. AuCN (222,99): ber. C 5,38, H 0,00, N 6,28, S 0,00; gef. C 6,55, H 0,25, N 6,082, S 0,45%.

Cyano(cyclohexylamin)gold(I)·Cyclohexylamin (1 : 1) (1)

Es werden 100 mg (0,45 mmol) AuCN in 5 mL Cyclohexylamin gelöst und mit Petrolether vermischt, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Der Kolben wird bei -18°C im Eisschrank gelagert. **1** konnte als feine farblose Kristalle erhalten werden.

Cyano(cyclohexylamin)gold(I) (2)

Verbindung **1** wird am Vakuum getrocknet und in 2 mL Dichlormethan gelöst, die Lösung wird auf 5 Proberöhrchen (Fassungsvermögen ca. 2 mL) verteilt und je eins mit Diethylether, Diisopropylether, *n*-Heptan, *n*-Pentan und Petrolether überschichtet. Aus allen Ansätzen wird **2** als dünne klare farblose Plättchen erhalten. – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{AuN}_2$ (322,16): ber. C 26,10, H 4,07, N 8,70; gef. C 28,29, H 4,50, N 8,36%.

Cyano(isobutylamin)gold(I) (3)

Es werden wenige mg AuCN in 2 mL Isobutylamin gelöst, die Lösung wird auf 5 Proberöhrchen (Fassungsvermögen ca. 2 mL) verteilt und mit Diisopropylether überschichtet. Sie werden bei 4°C im Kühlschrank für 10 Tage gelagert. **3** konnte als feine farblose Nadeln erhalten werden. – $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AuN}_2$ (296,12): ber. C 20,28, H 3,74, N 9,46; gef. C 20,04, H 3,61, N 9,65%.

Cyano(isopropylamin)gold(I) (4)

Analog zu **3**. – $\text{C}_4\text{H}_9\text{AuN}_2$ (282,10): ber. C 17,03, H 3,22, N 9,93; gef. C 16,26, H 2,40, N 7,17%.

Cyano(diethylamin)gold(I) (5)

Es werden 100 mg (0,45 mmol) AuCN in 20 mL frisch destilliertem Diethylamin gelöst und mit Ethanol vermischt, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Die Lösung wird bei -18°C im Eisschrank gelagert. Es konnte **5** in Form von federartigen Kristallen erhalten werden, die sich beim Trocknen am Vakuum zersetzen.

Cyano(morpholin)gold(I) (6)

Es werden wenige mg AuCN in 2 mL Morpholin gelöst, die Lösung wird auf 5 Probenröhrchen (Fassungsvermögen ca. 2 mL) verteilt und je eins mit Diethylether, Diisopropylether, *n*-Heptan, *n*-Pentan und Petrolether überschichtet. Die Lösungen werden bei 4°C im Kühlschrank gelagert. Es konnte **6** als feine farblose Kristallbüschel und in

mikrokristalliner Form in geringer Ausbeute erhalten werden.

Cyano(piperidin)gold(I) (7)

Es werden 110 mg (0,5 mmol) AuCN in 5 mL Piperidin gelöst und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird Petrolether hinzugefügt, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Die Lösung wird bei -18°C im Eisschrank gelagert. Es bilden sich ein feiner dunkler Niederschlag und ein grauer amorpher Feststoff in Form von kleinen Kugeln. Letztere werden im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und erneut mit Petrolether überschichtet. **7** konnte in Form von farblosen flachen Nadeln erhalten werden. – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AuN}_2$ (308,13): ber. C 23,39, H 3,60, N 9,09; gef. C 23,18, H 3,71, N 8,94%.

Cyano(pyrrolidin)gold(I) (8) und

Dipyrrolidingold(I)-dicyanoaurat(I) (9)

Es werden 110 mg (0,5 mmol) AuCN in 5 mL Pyrrolidin gelöst und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird Petrolether hinzugefügt, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Die Lösung wird bei -18°C im Eisschrank für drei Tage gelagert. Es entstehen nebeneinander **8** in Form von farblosen Prismen und **9** in Form von farblosen Plättchen. – $\text{C}_5\text{H}_9\text{AuN}_2$ (294,11): ber. C 20,42, H 3,08, N 9,53; gef. C 20,26, H 3,29, N 9,48%.

Cyano(2,4-lutidin)gold(I) (10)

Analog zu **6**. Es konnte **10** in Form von feinen Nadeln erhalten werden.

Cyano(3,5-lutidin)gold(I) (11) und (11')

Es werden 100 mg (0,45 mmol) AuCN in 20 mL frisch destilliertem 3,5-Lutidin gelöst und mit Diethylether, vermischt, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Diese wird im Eisschrank bei -18°C für 5 Tage gelagert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Lösung mit Diisopropylether überschichtet und erneut im Eisschrank gelagert. Es konnte **11** in Form von Plättchen und **11'** in Form von Quadern erhalten werden, wobei sich **11** im Inertöl (Fomblin[®] Y, Sigma Aldrich) langsam in **11'** umwandelt (die Plättchen „zerbröseln“ zu kleinen Quadern).

Cyano(4-picolin)gold(I) (12)

Analog zu **6**. Es konnte **12** in Form feinen von Nadeln erhalten werden. – $\text{C}_7\text{H}_7\text{AuN}_2$ (316,11): ber. C 26,60, H 2,23, N 8,86; gef. C 25,12, H 2,02, N 8,80%.

Tabelle 3a. Kristallstrukturdaten für 1–5.

	1	2	3	4	5
Summenformel	C ₁₃ H ₂₆ AuN ₃	C ₇ H ₁₃ AuN ₂	C ₅ H ₁₁ AuN ₂	C ₄ H ₉ AuN ₂	C ₅ H ₁₁ AuN ₂
<i>M_r</i>	421,33	322,16	296,12	282,10	296,12
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,10 × 0,06	0,15 × 0,10 × 0,10	0,25 × 0,08 × 0,06	0,16 × 0,01 × 0,01	0,15 × 0,05 × 0,04
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>λ</i> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>Fdd</i> 2
<i>a</i> [Å]	9,6303(4)	7,8523(4)	23,2528(8)	21,9126(14)	23,7168(9)
<i>b</i> [Å]	6,68945(17)	6,4241(3)	5,13446(18)	21,9126(14)	18,4370(7)
<i>c</i> [Å]	12,5657(4)	8,0710(4)	6,08281(18)	7,3041(4)	14,1890(5)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	108,195(4)	92,203(4)	90	90	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90	120	90
<i>V</i> [Å ³]	769,02(4)	406,83(3)	726,23(4)	3037,3(3)	6204,3(4)
<i>Z</i>	2	2	4	18	32
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	1,82	2,63	2,71	2,78	2,54
<i>μ</i> [mm ^{−1}]	9,6	18,0	20,1	21,7	18,9
Durchlässigkeiten	1,0–0,85	1,0–0,49	1,0–0,14	1,0–0,67	1,0–0,40
<i>F</i> (000) [e]	408	296	536	2268	4288
2 θ _{max} [°]	61,8	60,1	60,1	61	60,1
Gemessene Reflexe	25212	15649	18521	26471	41490
Unabhängige Reflexe	4521	2337	2105	2012	4489
<i>R</i> _{int}	0,041	0,061	0,039	0,078	0,062
Verfeinerte Parameter	161	47	39	66	146
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] ^a	0,0244	0,0270	0,0202	0,0310	0,0283
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Reflexe)	0,0513	0,0598	0,0434	0,0573	0,0541
<i>x</i> (Flack)	0,500(13)	0,52(3)	0,50(2)	−0,03(2)	0,095(13)
GoF (<i>F</i> ²) ^b	1,08	1,01	1,14	1,06	1,03
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å ^{−3}]	2,01 / −0,92	2,11 / −1,41	2,39 / −2,76	1,34 / −0,86	1,87 / −0,92

^a $R(F) = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR(F^2) = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \Sigma \{w(F_o^2)^2\}]^{0,5}$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b GoF = $[\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{0,5}$ mit *n* Daten und *p* Parametern.

(Ethylendiamin)bis[cyanogold(I)] (13)

Es werden 100 mg (0,45 mmol) AuCN in 6 mL Ethylendiamin gelöst und mit Diethylether überschichtet, bis sich eine dauerhafte Trübung der Lösung einstellt. Die Probe wird bei −18 °C im Eisschrank gelagert. Es konnte **13** in Form von feinen Nadeln erhalten werden.

Alle erhaltenen Aminkomplexe sind lichtempfindlich und zersetzen sich nach einiger Zeit an der Luft.

Cyano(*t*-butyldiisopropylphosphan)gold(I) (14)

In einem Schlenk-Kolben werden zu 50 mg (0,23 mmol) AuCN 1 mL *t*-Butyldiisopropylphosphan gegeben und mit 1 mL Dichlormethan versetzt. Es entsteht eine klare Lösung. Durch Übersichtung mit verschiedenen Fällungsmitteln (für die Strukturbestimmung: *n*-Pentan) werden farblose Kristalle erhalten. – C₁₁H₂₃AuNP (397,24): ber. C 33,26, H 5,84, N 3,53; gef. C 33,02, H 5,19, N 3,20 %. – ³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 76,17 ppm (s).

Röntgenstrukturanalysen

Kristalle wurden in Inertöl präpariert und auf Glasfäden montiert. Intensitäten wurden auf einem Xcalibur E-Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction mit monochromatisierter MoK α -Strahlung gemessen (Ausnahme: wegen ihrer schwachen Streuung wurden Verbindungen **6** und **10** auf einem Nova A-Diffraktometer mit spiefelfokussierter CuK α -Strahlung gemessen). Absorptionskorrekturen wurden mit der Multiscan-Methode durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXL-97 [28, 29] an *F*² verfeinert. Im Idealfall würden alle Nicht-H-Atome anisotrop, NH-Wasserstoffe frei und andere H-Atome mit Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen verfeinert werden. Die ausgeprägte Pseudosymmetrie vieler Strukturen (Tabelle 4) führte allerdings zu signifikanten Abweichungen von den idealen Richtwerten, so konnten z. B. bei vielen Strukturen die Leichtatome nur isotrop verfeinert (was bei den Abbildungen deutlich zu erkennen ist) bzw. die NH-Wasserstoffe nur gesetzt werden. Numerische Angaben sind

Tabelle 3b. Kristallstrukturdaten für **6–10**.

	6	7	8	9	10
Summenformel	C ₅ H ₉ AuN ₂ O	C ₆ H ₁₁ AuN ₂	C ₅ H ₉ AuN ₂	C ₁₀ H ₁₈ Au ₂ N ₄	C ₈ H ₉ AuN ₂
<i>M_r</i>	310,11	308,13	294,11	588,22	330,14
Kristallgröße [mm ³]	0,05 × 0,01 × 0,01	0,20 × 0,04 × 0,02	0,04 × 0,02 × 0,02	0,15 × 0,08 × 0,01	0,24 × 0,01 × 0,01
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>λ</i> [Å]	1,54184	0,71073	0,71073	0,71073	1,54184
Kristallsystem	orthorhombic	monoklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> [Å]	18,0691(14)	7,3622(15)	9,5363(7)	5,7723(3)	8,2647(9)
<i>b</i> [Å]	5,9447(3)	11,2904(2)	11,2927(7)	6,1692(3)	16,4145(18)
<i>c</i> [Å]	6,4581(4)	18,768(4)	13,2643(9)	9,9786(6)	6,3254(8)
<i>α</i> [°]	90	90	90,131(6)	72,361(5)	90
<i>β</i> [°]	90	91,40(3)	92,373(6)	89,794(5)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	105,311(6)	78,462(5)	90
<i>V</i> [Å ³]	693,70(8)	1558,2(5)	1376,43(16)	331,17(3)	858,11(17)
<i>Z</i>	4	8	8	1	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	2,97	2,63	2,84	2,95	2,56
<i>μ</i> [mm ^{−1}]	39,2	18,8	21,3	22,1	31,7
Durchlässigkeiten	1,0–0,11	1,0–0,54	1,0–0,68	1,0–0,29	1,0–0,11
<i>F</i> (000) [e]	560	1120	1056	264	600
2 <i>θ</i> _{max} [°]	151,8	52,7	52,7	55,7	153,2
Gemessene Reflexe	21750	31938	47659	15937	17586
Unabhängige Reflexe	1436	3186	5619	1575	976
<i>R</i> _{int}	0,054	0,068	0,098	0,063	0,143
Verfeinerte Parameter	82	83	289	79	68
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] ^a	0,0202	0,0828	0,0368	0,0225	0,0411
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Reflexe)	0,0533	0,1557	0,0591	0,0628	0,1143
<i>x</i> (Flack)	−0,01(2)				
GoF (<i>F</i> ²) ^b	1,12	1,26	1,02	1,04	1,13
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0,98 / −0,81	8,29 / −4,16	1,47 / −1,52	1,20 / −1,05	2,34 / −1,87

^a*R*(*F*) = Σ||*F*_o| − |*F*_c||/Σ|*F*_o|; *wR*(*F*²) = [Σ{*w*(*F*_o² − *F*_c²)²}/Σ{*w*(*F*_o²)²}]^{0,5}; *w*^{−1} = σ²(*F*_o²) + (*aP*)² + *bP* mit *P* = [*F*_o² + 2*F*_c²]/3, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b GoF = [Σ{*w*(*F*_o² − *F*_c²)²}/(*n* − *p*)]^{0,5} mit *n* Daten und *p* Parametern.

in den Tabelle 3a–c zusammengestellt; weitere Einzelheiten s. u.

Die Strukturen **1**, **2**, **3**, **5** und **14** wurden als racemische Zwillinge verfeinert.

Bei Verbindung **1** wurden die Bindungslängen und -winkel der Cyclohexylringe mit den Befehlen SAME/SADI gleich gehalten. Des Weiteren wurden die Wasserstoffatome des freien Cyclohexylamins in Bezug zur Wasserstoffbrücken-Geometrie gesetzt und frei mit festgehaltenen N–H- und H···H-Abständen verfeinert.

Bei Verbindung **3** führte die Pseudosymmetrie zu hartnäckigen Doppelbildern, die nur mit Vorsicht und unter Verwendung von Restraints interpretiert werden konnten. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden alle C–C-Bindungslängen gleich gehalten. Leichtatome konnten nur isotrop verfeinert werden. Der *U*₁₃-Wert für das Goldatom konvergierte nicht; er oszillierte um *ca.* ±1,5 σ um den Mittelwert Null und wurde deshalb beim Wert Null festgehalten. Außerdem wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Bei Struktur **7** wurden zwei große, aber chemisch sinnlose, Peaks in der Resteletronendichte beobachtet. Der Abstand zwischen diesen Peaks war gleich lang wie der Au1···Au2-Kontakt. Da trotz intensiver Untersuchungen keine größere Zelle und kein Hinweis auf Verzwillingung gefunden werden konnte, lag die Annahme nahe, es handele sich um eine zweite Orientierung der ganzen Struktur. Eine Verfeinerung der Peaks als zweite Goldlagen führte zu einer wesentlichen Verbesserung der *R*-Werte, die Reststruktur der kleineren Unordnungskomponente (*ca.* 5 % besetzt) konnte aber nicht gefunden werden. Aus diesem Grunde wurde die Struktur so belassen, wie sie war.

Bei Verbindung **9** wurden die NH-Wasserstoffatome frei verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und unter Anwendung des Riding-Modells verfeinert.

Bei Verbindung **10** wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen an C17 und C18 durch eine Differenzsynthese identifiziert und zunächst als starre Gruppen verfeinert, die rotieren, aber nicht kippen dürfen. Als eine gute

Tabelle 3c. Kristallstrukturdaten für **11**–**14**.

	11	11'	12	13	14
Summenformel	C ₈ H ₉ AuN ₂	C ₈ H ₉ AuN ₂	C ₇ H ₇ AuN ₂	C ₄ H ₈ Au ₂ N ₄	C ₁₁ H ₂₃ AuNP
<i>M_r</i>	330,14	330,14	316,11	506,084	397,24
Kristallgröße [mm ³]	0,13 × 0,08 × 0,05	0,05 × 0,04 × 0,04	0,08 × 0,08 × 0,08	0,10 × 0,21 × 0,02	0,20 × 0,06 × 0,04
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>λ</i> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbcm</i>	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10,1135(7)	8,8884(10)	7,658(3)	9,8846(2)	9,4929(4)
<i>b</i> [Å]	15,1325(6)	21,173(2)	16,015(6)	9,8846(2)	11,8979(6)
<i>c</i> [Å]	6,8418(5)	9,3896(10)	6,228(2)	8,5193(3)	12,1706(8)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	123,461(14)	104,038(14)	90	90	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	873,55(10)	1714,3(3)	763,9(5)	832,39(4)	1374,62(13)
<i>Z</i>	4	8	4	4	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	2,51	2,56	2,75	4,04	1,92
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ^{−1}]	16,8	17,1	19,2	35,1	10,8
Durchlässigkeiten	1,0–0,44	1,0–0,90	1,0–0,79	1,0–0,15	1,0–0,53
<i>F</i> (000) [e]	600	1200	568	872	760
2 <i>θ</i> _{max} [°]	60	59	60,1	61	60
Gemessene Reflexe	11083	49780	28925	33721	47977
Unabhängige Reflexe	1219	3926	1216	1269	3998
<i>R</i> _{int}	0,045	0,075	0,038	0,070	0,059
Verfeinerte Parameter	54	203	61	46	135
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] ^a	0,0173	0,0257	0,0139	0,0220	0,0229
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Reflexe)	0,0309	0,0395	0,0264	0,0354	0,0479
<i>x</i> (Flack)				0,02	0,486(9)
GoF (<i>F</i> ²) ^b	0,95	1,03	1,14	1,11	1,04
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0,99 / −0,95	0,88 / −0,82	0,69 / −0,98	1,14 / −1,01	2,52 / −0,77

^a $R(F) = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR(F^2) = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \Sigma \{w(F_o^2)^2\}]^{0,5}$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b GoF = $[\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{0,5}$ mit *n* Daten und *p* Parametern.

Tabelle 4. Zusammenfassung der Pseudosymmetrien.

Verbindung(en)	Raumgruppe, <i>Z</i>	Pseudosymmetrie
1, 2	<i>P</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 2	polare <i>b</i> -Achse
3, 6	<i>Pca</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 4	polare <i>c</i> -Achse
4	<i>R</i> 3 <i>c</i> , <i>Z</i> = 18 (hex. Achsen)	polare <i>c</i> -Achse
5	<i>Fdd</i> 2, <i>Z</i> = 32	polare <i>c</i> -Achse (die zwei Au-Atome haben fast gleiche <i>z</i> -Koordinaten)
7	<i>P</i> 2/ <i>c</i> , <i>Z</i> = 8	pseudo- <i>A</i> -zentriert
9	<i>P</i> 1̄, <i>Z</i> = 1	Au-Atome auf 0, 1/2, 1/2 sowie 0, 0, 1/2; Reflexe mit <i>k</i> ungerade sind schwach
13	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2, <i>Z</i> = 4	pseudo-Auslöschungen einer <i>n</i> -Gleitspiegelebene parallel zur <i>c</i> -Achse
Cyano(diisopropyl-amino)gold(I)	<i>Pn</i> , <i>Z</i> = 4	Erreicht näherungsweise die Symmetrie <i>P</i> 2/ <i>n</i> , Leichtatomabstände z.T. nicht brauchbar

Näherung lag ein Wasserstoffatom jeder Methylgruppe in der Spiegelebene. Für die letzten Verfeinerungszyklen wurden diese idealisierten Positionen angenommen und die zwei unabhängigen H-Atome unter Verwendung des Riding-Modells verfeinert (AFIX 3). Alle anderen Wasserstoffatome wurden

unter Verwendung des Riding-Modells mit einbezogen. Es gab keinen Hinweis auf eine Unordnung der Methylgruppe über beide *ortho*-Positionen.

Der Kristall von **11** war durch eine 180°-Drehung um *a** nicht-meroedrisch verzwilligt. Die Verwerfung der

überlappten Reflexe führte zu einem Datensatz, der zu 91 % komplett war und normal verfeinert werden konnte. Alle Versuche, beide Zwillingskomponenten durch Verfeinerung mit dem Befehl HKLF 5 zu berücksichtigen, führten zu wesentlich schlechteren Ergebnissen.

Bei Verbindung **13** wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppe an C17 wie bei **10** behandelt. Alle anderen Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des Riding-Modells mit einbezogen.

Anhang: Erweiterung des Synthesepinzips auf andere Cyanogold(I)-Komplexe

Die Synthesemethode sollte sich auf andere Cyanogold(I)-Komplexe erweitern lassen. Als Beweis dieses Prinzips verwendeten wir das flüssige Phosphan *t*-Butyldiisopropylphosphan. Gold(I)-cyanid ist zwar in diesem Phosphan nicht löslich, die Reaktion zu *t*-Butyldiisopropylphosphan(cyano)gold(I) **14** lief jedoch in einer Phosphan-Dichlormethan-Mischung erfolgreich ab. Abbildung 28 zeigt das Molekül von **14**. Die Au–C-Bindung ist etwas länger als bei den Aminkomplexen, konsistent mit der größeren *Trans*-Wirkung des Phosphanliganden. Entsprechend dem sterisch anspruchsvollen Phosphan liegen keine kurzen Gold-Gold-Kontakte vor. Es gelang auch die Synthese des bekannten Isocyanid-Komplexes [Au(*t*-BuNC)(CN)] [30], von dem die Kristallstruktur bereits bestimmt worden war. Die Autoren berichteten, dass sich bei der Reaktion zwischen *t*-BuNC und KAuC14

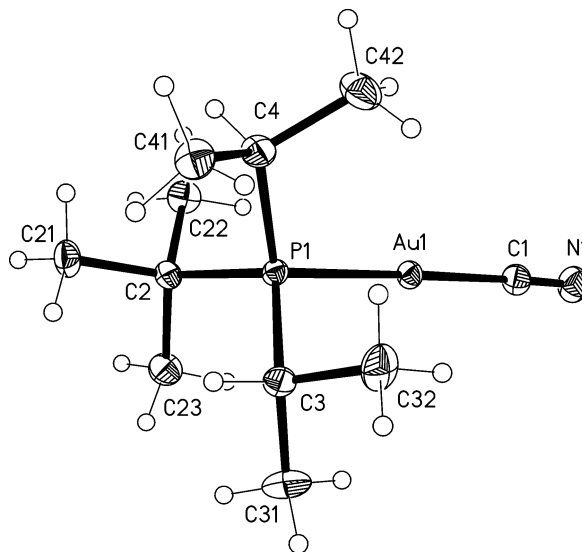


Abbildung 28. Das Molekül der Verbindung **14**. Ellipsoide stellen 30%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–C1 2,007(4), Au1–P1 2,2964(10); C1–Au1–P1 178,64(13).

ein gelber Niederschlag als Zwischenprodukt bildete; dieser bestand wahrscheinlich aus AuCN.

CCDC 923727–923741 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

- [1] Teil 6: B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017–2029.
- [2] *Conquest Version 1.14*, CCDC, **2011**; s. auch F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380–388.
- [3] A. L. Hormann, C. F. Shaw III, D. W. Bennet, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3953–3957.
- [4] P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *Ric. Sci.* **1969**, 39, 173–175.
- [5] P. G. Jones, J. Lautner, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 2091–1093.
- [6] S. Esperås, *Acta Chem. Scand. A* **1976**, 30, 527–530.
- [7] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 2742–2744.
- [8] P. G. Jones, B. Ahrens, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1813–1814.
- [9] P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 653–662.
- [10] P. G. Jones, B. Ahrens, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1041–1042.
- [11] B. Ahrens, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1103–1110.
- [12] M. Freytag, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 277–278.
- [13] J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 8–10.
- [14] H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 81–91.
- [15] C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 1330–1333.
- [16] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11–21.
- [17] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 102–118.
- [18] D. J. Darensbourg, A. L. Phelps, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, 49–53.

- [19] D. Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petöcz, L. Kollár, M. E. García-Fernández, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4435–4443.
- [20] P. Bero, S. Gambarotta, *Chem. Commun.* **1994**, 2419–2421.
- [21] C. Wölper, S. Durán Ibáñez, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1249–1257.
- [22] E.-M. Zerbe, C. Wölper, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 1263–1272.
- [23] P. G. Jones, B. Ahrens, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1687–1688.
- [24] C. Wölper, M. D. Polo Bastardés, I. Dix, D. Kratzert, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 647–673.
- [25] Z. B. anhand Röntgenpulverdiffraktometrie, DSC-Methoden bzw. lösungsmittelinduzierter Phasenübergänge; siehe C. Näther, I. Jess, P. G. Jones, C. Taouss, N. Teschmit, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1676–1684.
- [26] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2001**, 1196–2000.
- [27] P. G. Jones, C. Döring, unpublished results.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [30] C.-M. Che, H.-K. Yip, W.-T. Wong, T.-F. Lai, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 177–183.