

Amin-Additionen an μ -(1,2-Diisocyanobenzol)-bis(chlorogold): Reaktionsbeteiligung der Isocyan-Nachbarfunktion und [Au]C-Übertragung

Wolf Peter Fehlhammer ^{*} und Wilhelm Finck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33 (Deutschland)

(Eingegangen den 1. März 1991)

Abstract

μ -(1,2-Diisocyanobenzene)bis(chlorogold) (**2**) reacts with 1,2-diaminobenzene (1/1) to give benzimidazolin-2-ylidene(chloro)gold (**3**) as the only reaction product, while 1/1-mixtures of **3** and the corresponding diaminocarbene complexes (**4**, **6**) result from the reactions of **2** with 1,8-diaminonaphthalene or two equivalents of aniline. With one equivalent of a primary amine (MeNH₂, PhNH₂), however, the isocyanide complexes Au(Cl)CNR (R = Me, Ph) are obtained, again together with **3**. Mechanistic key steps following the primary nucleophilic attack by the amine are a novel NC-coupling of the two neighbouring isocyano functions to give a benzimidazole ring system, and the transfer of the exocyclic Au(Cl)C fragment onto the incoming amine. Accordingly, the reactions between **2** and secondary amines lead to an isolable binuclear intermediate C' (1/1) or to the carbene complexes Au(Cl){C(NR₂)₂} (**8**, 2R = (CH₂)₅; **9**, 2R = (CH₂)₂O(CH₂)₂; **10**, R = Me; **11**, 2R = (CH₂)₄) (1/2), respectively.

7 and morpholine give **3** and the asymmetrical diaminocarbene complex Au(Cl){C[N(CH₂)₄CH₂][N(CH₂)₂OCH₂CH₂]} (**12**).

Zusammenfassung

μ -(1,2-Diisocyanobenzol)bis(chlorogold) (**2**) reagiert mit 1,2-Diaminobenzol (1/1) zu Benzimidazolin-2-yliden(chloro)gold (**3**) als einzigem Reaktionsprodukt, während mit 1,8-Diaminonaphthalin oder zwei Äquivalenten Anilin 1/1-Gemische aus **3** und dem jeweiligen Diaminocarbenkomplex (**4**, **6**) erhalten werden. Mit einem Äquivalent primärem Amin (MeNH₂, PhNH₂) resultieren dagegen die Isocyanidkomplexe Au(Cl)CNR (R = Me, Ph) und wiederum **3**. Mechanistische Schlüsselreaktionen sind eine durch den nucleophilen Angriff desamins induzierte neuartige NC-Verknüpfung der beiden benachbarten Isocyanfunktionen zum Benzimidazol-Ringsystem und die Übertragung des exozyklischen Au(Cl)C-Fragments auf das eintretende Amin. Im Einklang hiermit führen die Reaktionen zwischen **2** und sekundären Aminen zu einem isolierbaren zweikernigen Zwischenprodukt C' (1/1) bzw. zu den Carbenkomplexen Au(Cl){C(NR₂)₂} (**8**, 2R = (CH₂)₅; **9**, 2R = (CH₂)₂O(CH₂)₂; **10**, R = Me; **11**, 2R = (CH₂)₄) (1/2).

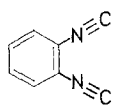
7 und Morpholin ergeben **3** und den unsymmetrischen Diaminocarbenkomplex Au(Cl){C[N(CH₂)₄CH₂][N(CH₂)₂OCH₂CH₂]} (**12**).

Einleitung

Diisocyanide wurden in der Komplex- und metallorganischen Chemie bisher nur vereinzelt und mit sehr unterschiedlicher Intention eingesetzt [1]. 1,3-Diisocyanopropan oder *p*-1,8-Diisocyanomenthan beispielsweise bieten sich geradezu an für eine gezielte (auch mehrfache) Verklammerung zweier Metallatome und schaffen damit die strukturelle Voraussetzung für neuartige Formen der Aktivierung kleiner Moleküle bzw. der Anionenerkennung [2,3]. Dagegen können länger-kettige Di- und Triisocyanide mit sechs und mehr Kettengliedern zwischen den NC-Funktionen trotz der ungünstigen linearen Geometrie der Atomsequenz $M-C\equiv N-C$ als Chelatliganden fungieren [4–6]; eine spektakuläre Anwendung zeichnet sich in der Komplexierung des Radiotracers ^{99m}Tc für Diagnosezwecke ab [7].

“Starre” Diisocyanide wie 1,3- und 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4- und 1,5-Diisocyanonaphthalin wiederum bilden mit Rhodium(I)-, Eisen(II)- oder Ruthenium(II)-Zentren Koordinationspolymere mit überraschend geordneter Schichtstruktur [8,9] bzw. Ketten mit vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit [10].

Eine Reihe von (vermutlich band- oder zickzack-strukturierten) Koordinationspolymeren, deren eingehendere Charakterisierung lohnend erscheint, resultierte jetzt auch aus unseren metallorganischen Untersuchungen an 1,2-Diisocyanobenzol (**1**) [11]. Primär verbanden wir mit diesen Arbeiten jedoch ganz andere Zielvorstellungen. Vor allem rechneten wir mit einer gegenseitigen Beeinflussung der sich räumlich nahen Isocyanfunktionen, ähnlich derjenigen in höher koordinierten Oligo-isocyanid-Komplexen, die im Extremfall zur CC-Kopplung benachbarter Isocyanidliganden führt [12–15]. Bei **1** und seinen Metallverbindungen wird man hingegen NC-Kopplungen favorisieren und die Bildung zweikerniger Komplexe mit Carben/Carbin- oder Dicarben-Brückenliganden voraussagen, die auch tatsächlich eintritt (s.u.).



(1)

Mit Blick auf das isomere *o*-Phthalodinitril und sein “Tetramer” Phthalocyanin scheinen darüberhinaus sogar makrozyklische C-Liganden vom Carbentyp in den Bereich des Möglichen gerückt. Die Chancen für ihre Realisierung dürften angesichts der hohen Bildungstendenz und Stabilität homoleptischer Tetra- und Hexacarbenkomplexe nicht einmal schlecht stehen [16,17].

Schließlich sei auf die strukturelle und (damit wohl auch metallorganische) Verwandtschaft von **1** mit dem interessanten Diisocyanid-Antibiotikum Xanthocillin hingewiesen [18], das wir gegenwärtig in die Untersuchungen mit einbeziehen.

Ergebnisse und Diskussion

Äquimolare Mengen **2** [11] und *o*-Phenylendiamin reagieren beim leichten Erwärmen quantitativ zu einem farblosen, in Blättchen kristallisierenden Komplex

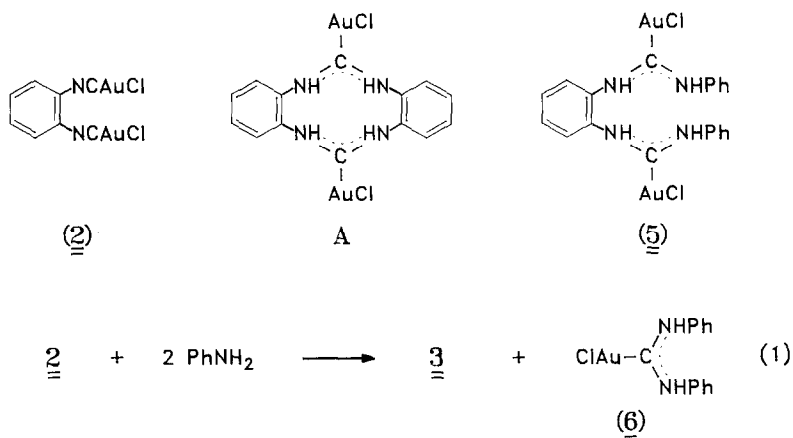
3, der keine $\nu(\text{NC})$ -Absorption mehr, dafür jedoch neue NH - und $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbanden zeigt, letztere allerdings in einem Bereich, wie er für aromatische Diaminocarben (Imidazolin-2-ylidene) typisch ist. Daß es sich bei **3** nicht um den naiv formulierten Biscarben-Zehnring **A** handelt, wird durch die Reaktion von **2** mit 1,8-Diaminonaphthalin nahegelegt, bei der statt einem 11-gliedrigen Biscarben-Heterozyklus bzw. einem durch intermolekulare Carbenaddition gebildeten Koordinationspolymer zu gleichen Teilen wiederum **3** und ein neuer Carbenkomplex **4** entstehen, und durch die Umsetzung von **2** mit zwei Molekülen Anilin (Gl. 1) praktisch bewiesen. Anstelle des erwarteten Zweikernkomplexes **5** werden jetzt äquimolare Mengen an Chloro(dianilinocarben)gold, **6**, das wir durch Vergleich mit einer aus Chloro(phenylisocyanid)gold und Anilin synthetisierten Stoffprobe identifizierten, und ein weiteres Mal **3** isoliert. Dabei läßt sich **5** problemlos aus $\text{Au}(\text{Cl})\text{CNPh}$ und *o*-Phenylendiamin (2/1) herstellen und ist völlig stabil, d.h. zeigt keinerlei Tendenz etwa zur Disproportionierung in **2** und **6**.

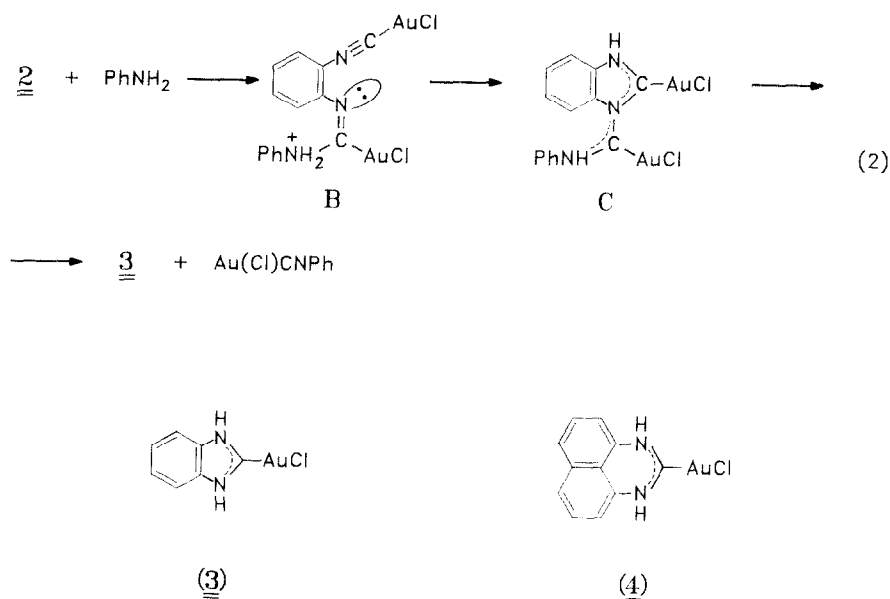
Die Herausspaltung von " $\text{Au}(\text{Cl})\text{C}$ " aus **2** durch Anilin muß also über ein anderes Zwischenprodukt erfolgen, als welches sich **C** anbietet, wahrscheinlichstes Resultat der Weiterreaktion des Primäradduktes **B** (Gl. 2). Gleichzeitig kommen wir dadurch zu plausiblen Strukturzuweisungen für **3** und **4**.

Für die Bildung von **3** und **6** (und entsprechend auch die von **3** allein bzw. von **3** und **4**) stehen grundsätzlich zwei Wege offen: (a) Die Eliminierung von $\text{Au}(\text{Cl})\text{CNPh}$ aus **C** und seine nachfolgende Abreaktion mit Anilin (s.o.) oder (b) der direkte Angriff von PhNH_2 auf **C** bzw. dessen exozyklisches Carbenkohlenstoffatom im Sinne einer "Umaminierung" an diesem Carbenzentrum.

Tatsächlich werden bei einem Verhältnis der Reaktanden **2** und PhNH_2 von 1/1 neben wenig **6** als Hauptprodukte **3** und Chloro(phenylisocyanid)gold [19] nachgewiesen (Gl. 2), was in diesem Fall klar für Weg a spricht. Äquimolare Mengen an **2** und Methylamin reagieren völlig analog (Experimenteller Teil, 5.).

Über Isocyanidsynthesen am Komplex durch Abspaltung einer Aminkomponente aus Diaminocarbenkomplexen haben wir bereits früher berichtet [20]. Sie erfolgen teils spontan, teils erfordern sie einen Zusatz von COCl_2 und NEt_3 , die das Amin durch Überführung in stabile Harnstoffderivate aus dem Gleichgewicht





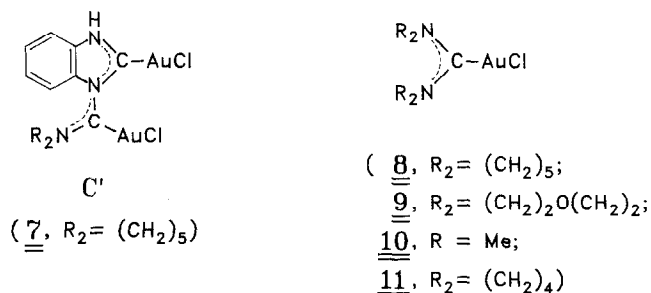
entfernen. Die gleiche kombinierte Lewissäure/Lewisbase-Funktion erfüllt hier nun die *ortho*-ständige metallkoordinierte Isocyangruppe, wobei der hohen Bildungstendenz des Harnstoffs die des isolobalen Benzimidazolin-2-yliden-Komplexes **3** entspricht. Ein ganz ähnliches Prinzip liegt übrigens der Isocyanidbildung durch Aminolyse von α -Halogenalkylisocyanid-Komplexen (z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$) zugrunde, die wir als "Metall-modifizierte Hofmann-Synthese" verstehen [21–23].

Der hier beschriebene $\text{Au}(\text{Cl})\text{C}$ -Transfer von **2** auf primäre Amine erinnert ferner an die von Balch et al. beobachtete Mobilität von Aminkomponenten auf den MC_6 -Oberflächen von Hexaisocyanideisen- und -ruthenium-Komplexen: Auch dort wandeln sich Isocyanide leicht in Carbene um (und vice versa) bzw. werden $[\text{M}]\text{C}$ -Fragmente auf externe Amine übertragen [24]. Beide Male ist es die räumliche Nähe der Isocyanidspesies bzw. von Isocyanid- und Carbenliganden, die diese Prozesse erst ermöglicht. Schließlich sei in diesem Zusammenhang nochmals auf die interessante reduktive CC-Verknüpfung *cis*-ständiger Isocyanidliganden hingewiesen [12–15].

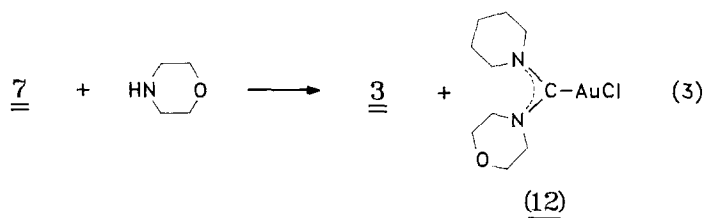
Zur weiteren Stützung des vorgeschlagenen Mechanismus setzten wir **2** auch mit sekundären Aminen um. Da eine Isocyanidkomplex-Eliminierung hier nicht möglich ist, sollte das **C** entsprechende Zwischenprodukt **C'** stabil und charakterisierbar sein. Die Reaktion mit Piperidin (1/1) bestätigt dies im Prinzip, wenngleich die Unlöslichkeit sowohl des Ausgangs- (**2**) als auch des Endprodukts (**7**) die Reindarstellung des letzteren erschwert und seine spektroskopische Charakterisierung stark einschränkt. Jedoch ist die angenommene Struktur durch eine korrekte Elementaranalyse sowie die $\nu(\text{NH})$ -, $\nu(\text{AuCl})$ - und zwei Carben-Banden, von denen die eine klar im Wellenzahlenbereich heteroaromatischer (1444 cm^{-1}), die andere in dem azyklischer Carbenliganden (1565 cm^{-1}) erscheint, ausreichend gesichert.

Läßt man auf **2** zwei Äquivalente oder einen Überschuß an sekundärem Amin einwirken, isoliert man wie im Fall primärer Amine sofort Diaminocarbenkomplexe,

die hier jedoch über eine direkte Umaminierung (Weg b, s.o.) entstanden sein müssen. Wie wir an den Beispielen **8–11** zeigen, läßt sich die Reaktion zu einer allgemeinen und effizienten Synthesemethode für Diaminocarbengold-Komplexe (und wohl auch solche anderer Metalle) ausbauen. Bemerkenswert ist, daß die dabei erzeugten Carbenliganden keine NH-Funktion enthalten, also nicht auf dem üblichen Weg Isocyanidkomplex + Amin erhalten werden können.

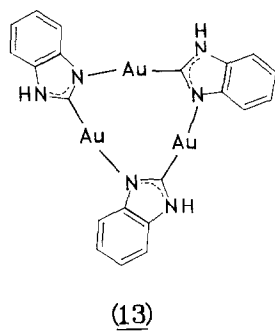


Schließlich demonstriert die Herstellung von Komplex **12** (Gl. 3), daß sogar Diaminocarbengoldkomplexe mit zwei verschiedenen sekundären Aminkomponenten gut zugänglich sind.



Bei Anwendung eines Aminüberschusses findet man anstelle von **3** in der Regel das unlösliche Trimere **13** vor, das durch HCl-Zusatz wieder in **3** zurückverwandelt werden kann [25]. Eine Reihe solcher trimerer Carbeniato-Goldkomplexe wurde bereits in den siebziger Jahren von Bonati et al. beschrieben [26,27].

Mit Iod reagiert **3** zu einem schwarzen kristallinen Feststoff **14**—nach Analyse ein Triiodid—dessen Struktur weiterer Untersuchungen bedarf.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in getrockneten, Argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. 1,2-Diisocyanobenzol (**1**) war bis vor kurzem lediglich in einer Sammelvorschrift erwähnt [28]. Über eine modifizierte Herstellung von **1** und einige seiner Metallkomplexe (inklusive **2**) berichten wir an anderer Stelle [11]. Inzwischen wurde eine sehr ergiebige Synthese für **1** von dritter Seite mitgeteilt [29]. Die im Handel bezogenen Amine wurden vor ihrem Einsatz über KOH destilliert.

Verwendete Meßgeräte: IR: Perkin–Elmer Spectrophotometer IR 983. ^{13}C -NMR: Bruker AM 270 und 250. Molmasse: Knauer Dampfdruckosmometer. Elementaranalysen (C,H,N) (vgl. Tab. 1): Heraeus CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

1. (Benzimidazolin-2-yliden)chlorogold (**3**)

Zu einer auf 50 °C erwärmten Suspension von 593 mg (1.0 mmol) **2** in 10 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren 110 mg (1.02 mmol) *o*-Phenylendiamin gegeben. Nach ca 2 h ist eine graugrüne Lösung entstanden, die filtriert, auf die Hälfte eingengt und tropfenweise mit Ether versetzt wird, bis eine bleibende Trübung die beginnende Kristallisation anzeigt. Man wartet $\frac{1}{2}$ h und fügt an-

Tabelle 1

Analytische Daten der Komplexe **3–14**

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			Ausbeute (%)	Fp. (°C)
		C	H	N		
3	C ₇ H ₆ AuClN ₂ (350.57)	24.29 (23.98)	1.87 (1.73)	7.87 (7.99)	90	245–246 (Zers.)
4	C ₁₁ H ₈ AuClN ₂ (400.62)	32.99 (32.98)	2.07 (2.01)	6.92 (6.99)	90	255 (Zers.)
5	C ₂₀ H ₁₈ Au ₂ Cl ₂ N ₄ (779.21)	30.83 (30.83)	2.42 (2.33)	7.03 (7.19)	35	202–205 (Zers.)
6	C ₁₃ H ₁₂ AuClN ₂ (428.68)	36.60 (36.42)	2.90 (2.82)	6.47 (6.54)	80	192–195 (Zers.)
7	C ₁₃ H ₁₅ Au ₂ Cl ₂ N ₃ (678.11)	23.09 (23.02)	2.20 (2.23)	6.05 (6.20)	91	200–208 (Zers.)
8	C ₁₁ H ₂₀ AuClN ₂ (412.72)	31.94 (32.01)	4.89 (4.88)	6.70 (6.79)	75	150–151
9	C ₉ H ₁₆ AuClN ₂ O ₂ (416.67)	25.86 (25.94)	3.85 (3.87)	6.61 (6.72)	92	223–226 (Zers.)
10	C ₅ H ₁₂ AuClN ₂ (332.60)	18.19 (18.05)	3.60 (3.64)	8.25 (8.42)	81	166–168
11	C ₉ H ₁₆ AuClN ₂ (384.67)	28.09 (28.10)	4.08 (4.19)	7.16 (7.28)	70	200–205 (Zers.)
12	C ₁₀ H ₁₈ AuClN ₂ O (414.69)	28.69 (28.96)	4.37 (4.37)	6.52 (6.76)	58	217–220 (Zers.)
13	C ₂₁ H ₁₅ Au ₃ N ₆ (942.3) ^a	26.96 (26.76)	1.75 (1.60)	8.68 (8.92)	90	242–245 (Zers.)
14	C ₇ H ₆ AuI ₃ N ₂ (695.85)	12.05 (12.08)	0.92 (0.87)	3.87 (4.03)	100	190 (Zers.)

^a Molmasse (dampfdruckosmotrisch): 975.

schließend unter Rühren weiter Ether zu (insgesamt ca 25 ml). Im Tiefkühlschrank (-20°C) kristallisieren 630 mg farblose Blättchen aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Sie sind in Methanol, THF, Aceton und DMSO löslich. IR (KBr): 3293sst, breit ($\nu(\text{NH})$); 1501m-s, 1435st, 1365m, breit, strukt. cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 169.1 (C(Carben)); 131.6, 123.8, 112.2.

2. Chloro(perimidin-2-yliden)gold (4)

Wie unter 1. läßt man 593 mg (1.0 mmol) **2** und 160 mg (1.01 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin in 10 ml THF 20 h bei 50°C reagieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der hellgraue, feinkristalline Niederschlag abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhält so eine erste Fraktion (185 mg) von Verbindung **4**. Dann wird das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand 15 min in 10 ml MeOH gerührt, wobei Nebenprodukt **3** in Lösung geht und so von der Hauptmenge an **4** (210 mg) abgetrennt werden kann.

Alternativ kann man nach beendeter Reaktion die Suspension langsam mit dem gleichen Volumen CH_2Cl_2 versetzen. Dabei kristallisiert **4** aus, während **3** in Lösung bleibt. Zur weiteren Reinigung wird **4** aus THF/ CH_2Cl_2 umgefällt. Es resultieren 365 mg farblose, in Aceton, DMSO, THF und heißem Methanol lösliche Blättchen. IR (KBr): 3270sst, 3230sst, breit ($\nu(\text{NH})$); 1645m, 1620sst, 1400m-st, breit, strukt. cm^{-1} .

3. o-Phenylenbis[amino(anilino)carben]chlorogold (5)

1.0 g Chloro(phenylisocyanid)gold (3.0 mmol) und 0.162 g (1.5 mmol) o-Phenylendiamin werden in 15 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 h ist eine klare Lösung entstanden, das IR-Spektrum zeigt jedoch noch eine starke (NC)-Bande, die erst im Verlauf von 5 d verschwindet. Nun engt man auf 5 ml ein, versetzt langsam mit 25 ml CH_2Cl_2 und läßt einige h im Kühlschrank stehen. Dann wird der gelbliche, mikrokristalline Niederschlag abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. IR (KBr): 3288st, 3241st ($\nu(\text{NH})$); 1532st, breit ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N}) + \delta(\text{NH})$) cm^{-1} .

4. Chloro(dianilinocarben)gold (6)

530 mg (0.9 mmol) **2** und 166 mg (1.8 mmol) Anilin werden in 15 ml THF 20 h bei 50°C gerührt. Die entstandene Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand viermal mit je 15 ml siedendem CH_2Cl_2 extrahiert. Man filtriert vom Ungelösten (hauptsächlich **3**) ab, entfernt das Solvens und kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20/1) um.

6 läßt sich auch durch Umsetzung von Chloro(phenylisocyanid)gold mit Anilin in homogener Phase herstellen. IR (KBr): 3250sst ($\nu(\text{NH})$); 1550sst ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N}) + \delta(\text{NH})$) cm^{-1} .

5. Chloro(methylisocyanid)gold bzw. Chloro(phenylisocyanid)gold

Zu 593 mg (1.0 mmol) in 5 ml THF suspendiertem **2** werden langsam und unter Rühren 28 mg (0.9 mmol) Methylamin bzw. 83 mg (0.9 mmol) Anilin in 10 ml THF getropft. Nach 70 h bei Raumtemperatur filtriert man von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial ab; die Lösung enthält **3**, den betreffenden Isocyanidkomplex und Spuren des jeweiligen Chloro(diaminocarben)golds.

Zur Trennung entfernt man das Solvens, digeriert 30 min mit 10 ml Dichlormethan und filtriert das darin unlösliche **3** ab. Beim Versetzen des Filtrats mit dem gleichen Volumen Ether fällt der Chloro(diaminocarben)gold-Komplex aus, zur Gewinnung des Isocyanidkomplexes muß bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und mit weiterem Ether überschichtet werden. Die in Ausbeuten $\geq 50\%$ (bzgl. eingesetztem Amin) anfallenden Isocyanidkomplexe wurden durch Vergleich (IR, Fp.) mit auf anderem Weg synthetisierten Proben identifiziert [19,30].

6. *{[Benzimidazolin-2-yliden(chloro)gold-1-yl]piperidinocarben}chlorogold (7)*

Zu einer Suspension von 593 mg (1.0 mmol) **2** in 10 ml THF werden unter Rühren langsam 85 mg (1.0 mmol) Piperidin in 5 ml THF getropft. Die dabei auftretende Gelbfärbung klingt im Verlauf von mehreren h wieder ab. Nach 50 h schaltet man den Rührer ab, läßt den farblosen, sehr feinkörnigen Feststoff sich absetzen und entfernt die überstehende Lösung mit der Pipette. Dann gibt man ca 20 ml THF zu, rührt einige Minuten, läßt erneut sedimentieren und pipettiert wieder die Waschflüssigkeit ab. Diesen Vorgang wiederholt man noch einige Male, sammelt dann das in den gängigen Lösungsmitteln unlösliche Produkt auf einer Fritte und trocknet es im Vakuum. IR (KBr): 3445m, breit, 3169st, strukt. ($\nu(\text{NH})$); 1565st ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 1444sst; 336st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} .

7. *Chloro(dipiperidinocarben)gold (8)*

0.6 g (1 mmol) **2** und 1.0 g (12 mmol) Piperidin werden ohne Lösungsmittel 24 h bei 60°C gerührt, dann wird das überschüssige Piperidin im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml Wasser verrührt, abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutrale Reaktion zeigt. Durch Erhitzen in einem siedenden Gemisch aus 15 ml Methanol und 0.3 ml 32%iger Salzsäure läßt sich der Feststoff fast vollständig in Lösung bringen. Man filtriert heiß und dampft anschließend im Vakuum ein. **8** kann aus dem Produktgemisch (**3** + **8**) herausgelöst werden, indem man einige Minuten mit 20 ml CH_2Cl_2 rührt, filtriert und mit weiteren 20 ml CH_2Cl_2 mehrfach in kleinen Portionen nachwäscht. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei 310 mg farblose Nadeln resultieren. IR (KBr): 1513st ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 328st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 198.0 (C(Carben)); 53.6, 25.9, 23.1.

8. *Chloro(dimorpholinocarben)gold (9)*

617 mg (1.04 mmol) **2** in 10 ml THF werden mit 1.0 g Morpholin (Überschuß) 3–4 h auf 60°C erwärmt, dann läßt man abkühlen und den Feststoff sich absetzen. Letzteren extrahiert man dreimal mit je 10 ml Methanol, filtriert und wäscht mit Methanol und Ether nach. Die bläulich-grauen Kristalle (400 mg) sind bereits analysenrein; durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 lassen sich jedoch farblose Nadeln erhalten. IR (KBr): 1517st ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 326st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 197.9 (C(Carben)); 66.1, 53.1.

9. *{Bis(dimethylamino)carben}chlorogold (10)*

Darstellung und Aufarbeitung wie unter 7. Ansatz: 600 mg (1 mmol) **2** und 860 mg (19 mmol) Dimethylamin in 10 ml THF. Reaktionsdauer: 18 h. Ausbeute: 269 mg (81%) farblose Kristalle. IR (KBr): 1548sst, breit ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 323st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 200.0 (C(Carben)); 44.5.

10. Chloro(dipyrrolidinocarben)gold (**11**)

Darstellung und Aufarbeitung wie unter 7. Zu beachten ist jedoch, daß nur mit THF verdünntes Pyrrolidin zur Suspension von **2** getropft wird; anderenfalls tritt eine stark exotherme Nebenreaktion (Polymerisation?) ein. IR (KBr): 1515sst ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 325st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} .

11. Chloro{morpholino(piperidino)carben}gold (**12**)

Man stellt sich wie unter 6. beschrieben eine Suspension von **7** her, fügt 0.5 ml (Überschuß) Morpholin zu, läßt weitere 50 h bei Raumtemperatur oder 3 h bei 60°C rühren und entfernt das Solvens im Vakuum. Zur Abtrennung des überschüssigen Amins bzw. seines Hydrochlorids wird der Rückstand dreimal mit je 10 ml kaltem Methanol extrahiert, worin sich die Produkte **12** und **3** (das wegen des basischen Reaktionsmediums in seiner deprotonierten trimeren Form **13** vorliegt) nur wenig lösen. Zur weiteren Aufarbeitung verfährt man analog Vorschrift 7, d.h. man erhitzt den Rückstand in einer Methanol/Salzsäure-Mischung, dampft ein, digeriert den Rückstand mit CH_2Cl_2 und filtiert. **12** ist im Filtrat enthalten und wird nach Entfernen des Lösungsmittels aus Methanol umkristallisiert. 240 mg (58%) farblose Kristalle. IR (KBr): 1515st, breit ($\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 327st ($\nu(\text{AuCl})$) cm^{-1} .

12. Tris[μ -(benzimidazol-2-ato-C,N)gold] (**13**)

Zu einer siedenden Lösung von 350 mg (1.0 mmol) **3** in 20 ml Methanol werden 0.5 ml Triethylamin getropft. Es bildet sich ein sehr feinteiliger, schwer filtrierbarer Niederschlag, den man absitzen läßt. Dann wird dekantiert und der Bodenkörper noch zweimal mit je 10 ml MeOH gewaschen. Schließlich wird 1 h in MeOH gekocht, nach dem Abkühlen filtriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. 281 mg (90%) farblose, in THF und heißem Methanol wenig lösliche Blättchen. IR (KBr): 3440sst, 3415sst ($\nu(\text{NH})$); 1419sst cm^{-1} .

13. (Benzimidazolin-2-yliden)triiodogold (**14**)

351 mg (1.0 mmol) **3** werden in 25 ml CH_2Cl_2 suspendiert, mit 510 mg (2.0 mmol) Iod versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 3 h ist die Farbe des gelösten Iods verschwunden. Die gebildeten schwarzen Kristalle (693 mg (ca 100%)) werden abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. IR (KBr): 3295sst, breit ($\nu(\text{NH})$); 1500m, 1450sst cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, Nachr. Chem. Tech. Lab., 30 (1982) 187.
- 2 K.R. Mann, R.A. Bell und H.B. Gray, Inorg. Chem., 18 (1979) 2671; I.S. Sigal, K.R. Mann und H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7252.
- 3 W.L. Gladfelter und H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5909; C.-M. Che, F.H. Herbstein, W.P. Schaefer, R.E. Marsh und H.B. Gray, Inorg. Chem., 23 (1984) 2572.
- 4 Y. Ito, K. Kobayashi, N. Seko und T. Saegusa, Heterocycles, 16 (1981) 181.
- 5 K. Kawakami, M. Okajima und T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2327.

- 6 D.T. Plummer und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 4063.
- 7 z.B.: (a) E. Hahn und M. Tam, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 213; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 203; (b) U. Abram, R. Beyer, R. Münze, M. Findeisen und B. Lorenz, *Inorg. Chim. Acta*, 160 (1989) 139.
- 8 A. Efraty, I. Feinstein und F. Frolow, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 485.
- 9 I. Feinstein-Jaffe, F. Frolow, L. Wackerle, A. Goldman und A. Efraty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 469.
- 10 U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 3679; U. Keppeler und M. Hanack, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3363; S. Deger und M. Hanack, *Synth. Met.*, 13 (1986) 319.
- 11 W. Finck und W.P. Fehlhammer, in Vorbereitung.
- 12 F.A. Cotton und W.J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3734; F.A. Cotton, S.A. Duraj und W.J. Roth, *ibid.*, 106 (1984) 6987.
- 13 D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 511; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 525.
- 14 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617; C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *ibid.*, 104 (1982) 1263.
- 15 J. Wu, P.E. Fanwick und C.P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1319.
- 16 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A.T. Liu, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2235.
- 17 U. Plaia, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2171.
- 18 (a) I. Hagedorn und H. Tönjes, *Pharmazie*, 12 (1957) 567; (b) D. Britton, W.B. Gleason und M. Glick, *Cryst. Struct. Commun.*, 10 (1981) 1497.
- 19 (a) A. Sacco und M. Freni, *Gazz. Chim. Ital.*, 86 (1956) 195; (b) R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, B. Bergareche und P. Brun, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 237.
- 20 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 57.
- 21 G. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1391; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1344.
- 22 W.P. Fehlhammer, S. Ahn und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 181.
- 23 (a) A.W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 144 (1867) 114; (b) vgl. z.B.: C. Grundmann, in F. Falbe (Hrsg.), *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Bd. E4, Thieme, Stuttgart 1985, S. 1631 f.
- 24 D.J. Doonan und A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4769.
- 25 G. Minghetti und F. Bonati, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 429.
- 26 G. Minghetti und F. Bonai, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1600.
- 27 A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 399.
- 28 I. Ugi, U. Fetzter, U. Eholzer, H. Knapfer und K. Offermann, in W. Foerst (Hrsg.), *Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie*, Bd. IV, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 37.
- 29 Y. Ito, A. Ohnishi, H. Ohsaki und M. Murakami, *Synthesis*, 9 (1988) 714.
- 30 F. Bonati und G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 373.