

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN NEUER KUPFER- UND GOLD-KOMPLEXE DES TYPES $C_5H_5MPR_3$, $C_5Me_5MPR_3$ UND $R''C_2MPR_3$ ($M = Cu, Au$) SOWIE DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5H_5AuPPr_3^i$

H. WERNER*, H. OTTO, TRI NGO-KHAC und Ch. BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. August 1983)

Summary

The complexes $C_5H_5CuPR_3$ ($R = Me, Pr^i$), $C_5H_5AuPR_3$ ($R = Me, Pr^i$), $C_5Me_5CuPR_3$ ($R = Me, Pr^i, Ph$) and $C_5Me_5AuPR_3$ ($R = Pr^i, Ph$) are prepared from $[ClCuPR_3]_n$ or $ClAuPR_3$ and LiC_5H_5 (TiC_5H_5) or LiC_5Me_5 , respectively. According to the 1H and ^{13}C NMR spectra, the cyclopentadienyl and pentamethylcyclopentadienylgold compounds are fluxional in solution. The X-ray crystal structure of $C_5H_5AuPPr_3^i$ has been determined at $-120^\circ C$. The gold atom is in a linear arrangement ($P-Au-C(1) = 177.0(2)^\circ$) and primarily σ -bonded to the cyclopentadienyl ring which shows a weak "slip distortion" toward a η^3 -mode of coordination. The complexes $C_5R'_5AuPR_3$ ($R' = H, Me$) and $C_5Me_5CuPPr_3^i$ react with 1-alkynes such as C_2H_2 , HC_2Ph and HC_2CO_2Me to form alkynylgold and copper compounds $R''C_2MPR_3$. They have been characterized by IR, UV and NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P) spectroscopy.

Zusammenfassung

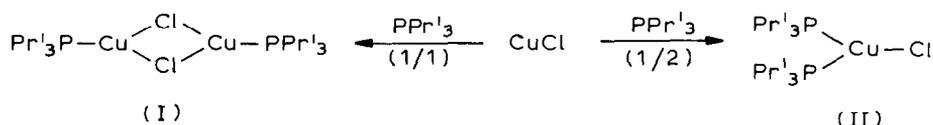
Die Komplexe $C_5H_5CuPR_3$ ($R = Me, Pr^i$), $C_5H_5AuPR_3$ ($R = Me, Pr^i$), $C_5Me_5CuPR_3$ ($R = Me, Pr^i, Ph$) und $C_5Me_5AuPR_3$ ($R = Pr^i, Ph$) werden durch Reaktion von $[ClCuPR_3]_n$ bzw. $ClAuPR_3$ und LiC_5H_5 (TiC_5H_5) bzw. LiC_5Me_5 dargestellt. Wie die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen, zeigen die Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylgold-Verbindungen in Lösung ein fluktuierendes Verhalten. Die Kristallstruktur von $C_5H_5AuPPr_3^i$ wurde bei $-120^\circ C$ bestimmt. Das Goldatom ist linear koordiniert und in erster Linie durch eine σ -Bindung mit dem Cyclopentadienylring verknüpft, der allerdings eine schwache "slip distortion" in Richtung einer η^3 -Koordination zeigt. Die Komplexe $C_5R'_5AuPR_3$ ($R' = H, Me$) und $C_5Me_5CuPPr_3^i$ reagieren mit 1-Alkinen wie z.B. C_2H_2 , HC_2Ph und HC_2CO_2Me unter Bildung der entsprechenden Alkynylgold- und -kupfer-Verbindungen $R''C_2MPR_3$. Diese wurden an Hand ihrer IR-, UV- und NMR-Spektren (1H , ^{13}C , ^{31}P) charakterisiert.

Der vorliegenden Arbeit lagen 2 Fragen zugrunde:

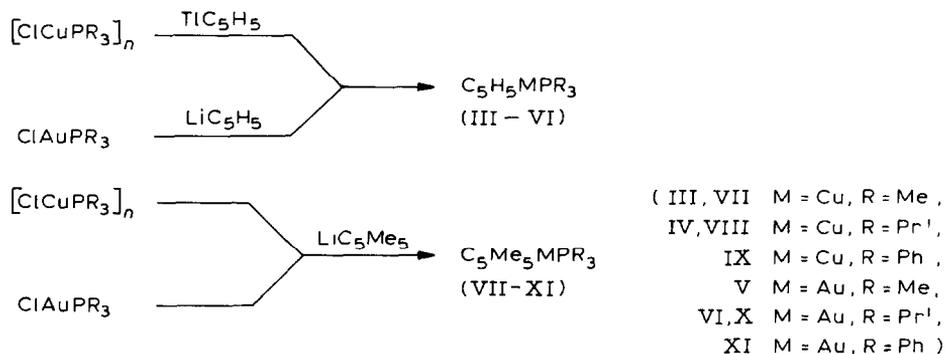
- (1) Sind Pentamethylcyclopentadienyl(triorganylphosphan)kupfer- und -gold-Verbindungen erhältlich und sind sie strukturell den entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen $C_5H_5CuPR_3$ und $C_5H_5AuPR_3$ analog?
- (2) Reagieren die Verbindungen $C_5H_5MPR_3$ und – falls zugänglich – $C_5Me_5MPR_3$ ($M = Cu, Au$) mit 1-Alkinen unter oxidativer Addition und ermöglichen so auf ähnliche Weise, wie wir es kürzlich mit Rh^I als Zentralatom gezeigt haben [1], die Darstellung von Kupfer- und Gold-Vinyliden-Komplexen?

Darstellung und Eigenschaften von $C_5H_5MPR_3$ und $C_5Me_5MPR_3$ ($M = Cu, Au$)

Die guten Erfahrungen, die wir bei unseren Arbeiten über Metall-Basen des Typs $C_5H_5M(PR_3)_2$, $C_5H_5M(PR_3)L$, $C_5Me_5M(PR_3)_2$ und $C_5Me_5M(PR_3)L$ ($M = Co, Rh$; $L = CO, CNR, C_2H_4, C_2R_2$ etc.) [2,3] mit PMe_3 und PPr_3^I als Liganden gemacht hatten, veranlassten uns, auch für die vorliegenden Untersuchungen diese Phosphane (daneben noch PPh_3) einzusetzen. Von den für die Darstellung von $C_5H_5MPR_3$ und $C_5Me_5MPR_3$ ($M = Cu, Au$; $PR_3 = PMe_3, PPr_3^I, PPh_3$) benötigten Ausgangsverbindungen $[ClMPR_3]_n$ war lediglich diejenige mit $M = Cu$ und $PR_3 = PPr_3^I$ noch nicht bekannt. Sie wird durch Umsetzung von $CuCl$ und Triisopropylphosphan im Molverhältnis 1/1 in Benzol erhalten. Wie eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung zeigt, liegt sie in Benzol dimer, d.h. als $[ClCuPPr_3^I]_2$ (I), vor. Bei der Umsetzung von $CuCl$ mit der doppelt molaren Menge PPr_3^I entsteht die Verbindung $ClCu(PPr_3^I)_2$ (II), die in Benzol monomer ist. Sowohl I als auch II sind farblose, kristalline Feststoffe, die gegenüber Wasser und Luft bemerkenswert unempfindlich sind. Sie lösen sich nicht nur in Benzol sondern sogar in Pentan und zeigen in Nitromethan keine Leitfähigkeit. Die Struktur von I dürfte derjenigen von $[ClCuP(C_6H_{11})_3]_2$ entsprechen [4].



Die Reaktionen von $[ClCuPMe_3]_4$ [5] und I mit TiC_5H_5 in Benzol ergeben in ca. 70% Ausbeute die Cyclopentadienylkupfer-Verbindungen $C_5H_5CuPR_3$ (III, IV). Sie sind in ihren Eigenschaften den schon bekannten Komplexen $C_5H_5CuPPh_3$, $C_5H_5CuPEt_3$ und $C_5H_5CuPBu_3^n$ [6] an die Seite zu stellen. Die Goldverbindungen



V, VI, welche farblose, luftempfindliche Feststoffe darstellen, werden auf analoge Weise erhalten. Die entsprechenden Vertreter mit PPh_3 und PET_3 waren ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben [7,8].

Für die Synthese der Pentamethylcyclopentadienylkupfer- und -gold-Verbindungen VII–XI wurde LiC_5Me_5 in Benzol verwendet. Der Trimethylphosphangold-Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{AuPMe}_3$ lässt sich – selbst bei Durchführung der Reaktion von ClAuPMe_3 und LiC_5Me_5 in Toluol bei -78°C – nicht isolieren. Die Ausbeute an X, XI ist erstaunlicherweise wesentlich besser als diejenige von VII–IX, was vermutlich auf die grössere Labilität der Kupferverbindungen in Lösung zurückzuführen ist. Die Darstellung von VII aus einem Teilchen der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cu}(\text{THF})]$ und PPh_3 wurde ebenfalls in einer soeben erschienenen Kurzmitteilung von Stone et al. erwähnt [9].

In Tab. 1 sind die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen III–XI zusammengestellt. Im Hinblick auf eine strukturelle Aussage sind vor allem die ^{13}C -NMR-Spektren von Bedeutung, die im Fall der Goldkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{AuPR}_3$ auf eine monohapto-Koordination des Rings (wie sie auch im Kristall von VI vorliegt) hinweisen. Als Vergleich kann hier das ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PPR}'_3$ angeführt werden, in dem (bei -30°C in Toluol- d_8) das Signal des η^5 -gebundenen Ringliganden bei δ 100.63 und dasjenige des η^1 -gebundenen Ringliganden bei δ 110.82 beobachtet wird [10]. Für die C_5Me_5 -Goldverbindungen X, XI ist eine analoge Struktur anzunehmen. Das Auftreten eines einzigen Signals für die C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Protonen und -Kohlenstoffatome in den Spektren von V, VI sowie X, XI – selbst bei -80°C – deutet an, dass die Komplexe in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen und sich damit ähnlich wie die vergleichbaren Quecksilberverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$ [11] verhalten. In den C_5H_5 - und C_5Me_5 -Kupferkomplexen dürfte ein pentahapto-gebundener Fünfring vorliegen; die Ähnlichkeit der Eigenschaften mit denjenigen der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuPPh}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuPET}_3$, in denen die η^5 -Koordination durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist [12,13], sprechen zumindest dafür.

Kristallstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{AuPPr}'_3$ (VI)

Zur Absicherung der Strukturaussage für die C_5H_5 -Goldverbindungen wurde die Kristallstruktur von VI bestimmt. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 2 angegeben. Aufschlussreich ist ein Vergleich mit den kürzlich publizierten Daten des Komplexes $(\text{C}_5\text{HPh}_4)\text{AuPPh}_3$ [14], die in Tab. 2 jeweils in Klammern angegeben sind. Die recht gute Übereinstimmung lässt darauf schliessen, dass der Einfluss des Phosphans und der Ringsubstituenten auf die Bindung des Cyclopentadienylliganden an das Metall nur gering ist und dass auch Packungseffekte im Kristall keine grosse Rolle spielen.

Von den Strukturparametern von VI ist vor allem der Winkel $\text{C}(1)\text{-Au-P}$ und der Abstand $\text{Au-C}(1)$ von Interesse. Das Goldatom ist wie in $\text{CH}_3\text{AuPPh}_3$ (Au-C 212.4(8) pm, C-Au-P 175.1(8) $^\circ$ [15]) praktisch linear koordiniert und mit dem Fünfring im wesentlichen durch eine σ -Bindung verknüpft. Eine zusätzliche schwache Wechselwirkung zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen C(2) und C(5) ist nicht auszuschliessen. Struchkov et al. haben im Fall von $(\text{C}_5\text{HPh}_4)\text{AuPPh}_3$ [14] die relativ kurzen Bindungsabstände $\text{Au-C}(2)$ und $\text{Au-C}(5)$ dahingehend interpretiert, dass eine Koordination des Rings "zwischen η^1 und η^3 " vorliegt. Eine solche Koordination entspricht einem Übergang von einer $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Metall-}$ in eine $\eta^5\text{-}$

TABELLE 1

^1H -, ^{13}C -UND ^{31}P -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN III–XI (δ in ppm: Standard TMS int. (^1H und ^{13}C) bzw. 85% H_3PO_4 ext. (^{31}P); J in Hz; ^1H von III, IV, VII, VIII in C_6H_6 , von V, VI, X, XI in C_6D_6 , von IX in CH_2Cl_2 ; ^{13}C in Toluol- d_6 , von V, VI bei -20°C , von VII–XI bei -60°C ; ^{31}P von VI, VII, VIII in C_6D_6 , von IX, X in Toluol- d_6 bei -60°C , von XI in CDCl_3 bei -60°C)

Komplex	^1H -NMR			^{13}C -NMR				^{31}P -NMR		
	$\delta(\text{C}_5, \text{R}'_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_5, \text{R}'_5)$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}_5, \text{R}'_5)$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PC})$	δ
III	5.47(s)		0.75(d)	7.0						
IV	5.43(s)		1.49(m)							
V	6.67(d)	3.6	0.90(dd)	14.4 ^a	111.68(d)	5.6	15.03(d)	33.5		-6.0(s)
VI	6.68(d)	2.8	0.85(d)	11.8	109.83(s)		23.03(d)	25.2		63.8(s)
VII	2.51(s)		1.30(m)	15.5 ^b			19.90(s)			
VIII	2.51(s)		0.77(dd)	7.0	101.26(s)		16.57(d)	27.9		-48.7(br)
IX	2.12(s)		1.55(m)	14.2 ^c	100.66(s)		21.98(d)	13.7		45.1(s)
X	2.40(d)	1.9	0.85(dd)		100.10(s)		20.11(s)			
XI	2.43(d)	2.1	7.35(m)				133.22(s)			30.3(br)
			1.40(m)				132.67(s)			
			0.83(dd)	14.6 ^a	119.05(d)	9.6	131.38(s)		19.1	62.6(s)
			7.30(m)		14.15(s)		21.33(d)			
					19.10(s)		19.10(s)			
					133.19(s)		133.19(s)			32.9(s)
					132.61(s)		132.61(s)			
					130.66(s)		130.66(s)			

^a $J(\text{HH})$ 6.0 Hz. ^b $J(\text{HH})$ 6.6 Hz. ^c $J(\text{HH})$ 6.7 Hz.

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL IN VI (in eckigen Klammern Werte für $(C_5HPh_4)AuPPh_3$ [14])

Abstände (pm)			Winkel (Grad)		
Au-P	226.7(2)	[223.9]	P-Au-C(1)	177.0(2)	[178.6]
Au-C(1)	217.5(9)	[215]	Au-C(1)-C(2)	98.9(6)	[97.8]
Au-C(2)	278.1(9)	[276]	Au-C(1)-C(5)	94.0(5)	[93.4]
Au-C(3)	341.8(8)		C(5)-C(1)-C(2)	105.8(7)	[106]
Au-C(4)	337.0(8)		C(1)-C(2)-C(3)	108.3(8)	[107]
Au-C(5)	268.8(9)	[267]	C(2)-C(3)-C(4)	108.7(8)	[110]
C(1)-C(2)	142.9(12)	[146]	C(3)-C(4)-C(5)	108.9(8)	[108]
C(2)-C(3)	136.6(12)	[138]	C(4)-C(5)-C(1)	108.3(8)	[109]
C(3)-C(4)	140.7(12)	[145]	Au-C(1)-H(11)	98.1(65)	
C(4)-C(5)	135.9(12)	[139]	C(2)-C(1)-H(11)	125.6(66)	
C(5)-C(1)	143.6(12)	[147]	C(5)-C(1)-H(11)	124.0(66)	
P-C(6)	183.4(8)		C(1)-C(2)-H(21)	124.8(59)	
P-C(9)	183.1(7)		C(3)-C(2)-H(21)	126.5(59)	
P-C(12)	185.6(8)		C(1)-C(5)-H(51)	115.1(53)	
C(6)-C(7)	153.6(13)		C(4)-C(5)-H(51)	136.3(54)	
C(6)-C(8)	153.9(11)		Au-P-C(6)	113.5(3)	
C(9)-C(10)	153.4(11)		Au-P-C(9)	109.4(2)	
C(9)-C(11)	151.3(11)		Au-P-C(12)	110.9(2)	
C(12)-C(13)	153.7(11)		P-C(6)-C(7)	115.0(6)	
C(12)-C(14)	151.7(12)		P-C(6)-C(8)	111.3(6)	
C(1)-H(11)	85.0(98)		P-C(9)-C(10)	110.3(5)	
C(2)-H(21)	90.7(83)		P-C(9)-C(11)	110.2(5)	
C(5)-H(51)	97.6(89)		P-C(12)-C(13)	110.2(5)	
			P-C(12)-C(14)	116.1(6)	

C_5H_5 -Metall-Bindung ("slip distortion" [16]), wie sie vor allem bei Cyclopentadienylverbindungen der Hauptgruppenelemente auftritt [17]. Bezüglich einer theoretischen Interpretation sei auf Arbeiten von Hoffmann [18] und Mingos [19] verwiesen.

Der Fünfring in VI ist in sehr guter Näherung planar, wie aus den maximalen Abweichungen von 0.5(9) pm von der besten Ebene hervorgeht. Die Abstände C(2)-C(3), C(3)-C(4) und C(4)-C(5) entsprechen denen eines konjugierten Diensystems. Obwohl die Lagen der C_5H_5 -Wasserstoffatome nicht sehr genau ermittelt werden konnten, führte die Verfeinerung von H(21) und H(51) ebenfalls zu Positionen, die bis auf ca. 10(10) pm in der Ebene des Rings liegen. Aufgrund der Winkelverengung Au-C(1)-C(2) bzw. Au-C(1)-C(5) von 109.5° (Tetraederwinkel) auf 98.9 bzw. 94.0° kommt auch das Atom H(11) bis auf 26(10) pm in der Ringebene zu liegen, so dass insgesamt eine nahezu planare C_5H_5 -Einheit resultiert.

Reaktionen der Cyclopentadienyl-Verbindungen $C_5R'_3MPR_3$ mit 1-Alkinen

Obwohl in den Goldverbindungen $(\eta^1-C_5H_5)AuPR_3$ und $(\eta^1-C_5Me_5)AuPR_3$ das Metallatom nur eine 14-Elektronenkonfiguration besitzt und koordinativ ungesättigt ist, findet bei der Einwirkung von C_2H_2 , HC_2Ph und HC_2CO_2Me auf V, VI bzw. X, XI nicht eine Addition des Alkins an das Metall sondern eine Spaltung der Au-C- σ -Bindung unter Eliminierung von C_5H_6 bzw. C_5Me_5H statt. Von den isolierten Produkten war XIV bereits bekannt; Coates und Parkin hatten den

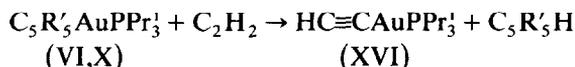
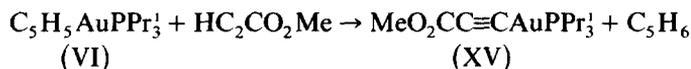
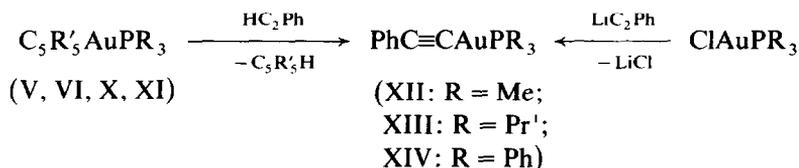
TABELLE 3

IR-, ^1H -, ^{13}C - UND ^{31}P -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN XII, XIII, XV-XVII (IR in KBr ; ν in cm^{-1} ; NMR in C_6D_6 ; δ in ppm, Standard TMS int. (^1H und ^{13}C) bzw. 85% H_3PO_4 ext. (^{31}P); J in Hz)

Kom- plex	IR	^1H -NMR				^{13}C -NMR				^{31}P -NMR		
		$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\delta(\text{C}_2\text{R}'')$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_2)$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{R}'')$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PC})$	δ
XII	2102		7.76(m)		0.90(d)	10.2						
XIII	2102		7.19(m)		1.67(m)		141.30(d)	120.0	132.41(s)	23.65(d)	27.6	66.46(s)
			7.70(m)		0.90(dd)	14.8 ^a	102.33(s)		128.91(s)	20.09(s)		
XV	2119		6.72(m)						128.26(s)			
			3.14(s)		1.55(m)			141.94(d)	133.8	154.64(s)	23.69(d)	28.0
XVI	1978		1.95(d)	5.2	0.85(dd)	15.0 ^b	93.76(d)	23.8	51.27(s)	20.05(s)		
			7.60(m)		1.56(m)			150.26(s)		23.52(d)	27.0	66.05(s)
XVII	2030				0.80(dd)	15.4 ^c	88.65(d)	22.9	19.98(s)			
					2.00(m)		^d			131.02(s)	10.3	18.0(br)
					1.29(dd)	12.8 ^c			128.84(s)	5.2		
									128.19(s)			
									125.46(s)			

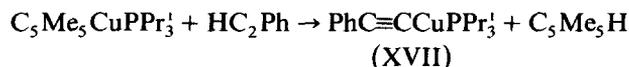
^a $J(\text{HH})$ 5.9 Hz. ^b $J(\text{HH})$ 6.6 Hz. ^c $J(\text{HH})$ 6.4 Hz. ^d Signal nicht genau lokalisierbar.

Komplex aus $(\text{PhC}_2\text{Au})_n$ und PPh_3 synthetisiert [20]. Die Verbindungen XII–XIV sind ebenfalls aus ClAuPR_3 und LiC_2Ph erhältlich. Nach dieser Methode waren bereits früher $\text{PhC}_2\text{AuPEt}_3$ [20] und $\text{PhC}_2\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ [21] dargestellt worden. Wie XIV sind vermutlich auch XII, XIII und XV, mit Sicherheit XVI, in Benzollösung monomer. Auf einen einkernigen Aufbau weisen ebenfalls die Massenspektren hin, in denen keine schwereren Teilchen als das Molekülion beobachtet werden.

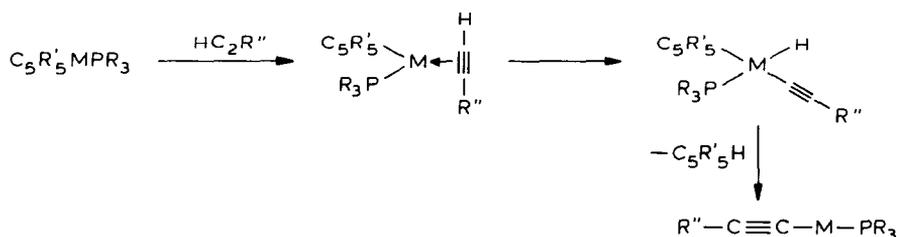


Die Reaktion von XVI mit überschüssigem VI bzw. X führt nicht zu dem dimetallierten Alkin $\text{C}_2(\text{AuPPr}'_3)_2$. Die Acidität von XVI ist offensichtlich sehr viel geringer als diejenige von C_2H_2 , HC_2Ph und $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$, so dass eine Zweifachmetallierung nicht gelingt.

Bemerkenswerterweise reagieren auch die Pentamethylcyclopentadienylkupfer-Komplexe VII–IX, in denen – wie oben erläutert – wahrscheinlich eine $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Metall-Bindung vorliegt, mit Phenylacetylen unter Bildung der Phenylalkinylkupfer-Verbindungen $[\text{PhC}_2\text{CuPR}_3]_n$. Die Vertreter mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ und PPh_3 waren früher schon auf anderem Wege, ausgehend von $[\text{PhC}_2\text{Cu}]_n$, hergestellt worden [22]. Es sei darauf hingewiesen, dass $\text{PhC}_2\text{CuPMe}_3$ in Nitrobenzol dimer ist, während $\text{PhC}_2\text{CuPPr}'_3$ (XVII) nach unseren Messungen in Benzol monomer vorliegt.



Die IR- und NMR-Daten der Alkinylmetall-Verbindungen XII–XVII sind in Tab. 3 angegeben. Erstaunlich ist, dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung von XVI um mehr als 120 cm^{-1} tiefer als diejenige von XII–XV liegt. Die UV-Spektren von XIII und XIV zeigen 2 Maxima bei 237 und 247 nm (siehe Exp. Teil), die sich zwar nicht in ihrer Lage, jedoch in ihrer Intensität deutlich von den Banden der reinen Alkine HC_2Ph und MeC_2Ph unterscheiden. Die erhebliche Differenz der ϵ -Werte (für HC_2Ph : $\epsilon = 16500$; für MeC_2Ph : $\epsilon = 17000$ [23]) dürfte auf die wesentlich stärker polarisierende Wirkung der Gruppe AuPR_3 im Vergleich zu H und CH_3 zurückzuführen sein.



Zum Verlauf der Umsetzungen der Cyclopentadienylverbindungen $C_5R'_5MPR_3$ mit 1-Alkinen nehmen wir an, dass nach Anlagerung des Alkins intermediär eine Alkinyl(hydrido)metal(III)-Zwischenstufe entsteht, die dann unter reduktiver Eliminierung zu den Komplexen XII–XVII reagiert.

Für CH_3AuPPh_3 sind ähnliche Reaktionen (z.B. mit HSPH und HC_2Ph) bekannt [24,25], die möglicherweise nach einem analogen Mechanismus ablaufen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Kupferverbindungen $[ClCuPMe_3]_4$ [5] und $[ClCuPPh_3]_4$ [26] wurden nach Literaturvorschrift, die Goldverbindungen $ClAuPR_3$ ($R = Me, Pr^1, Ph$) nach der für $ClAuPBu^1_3$ angegebenen Methode [27] dargestellt.

Darstellung von $[ClCuPPr^1_3]_2$ (I)

Zu einer Suspension von 420 mg (4.24 mMol) $CuCl$ in 10 ml Benzol tropft man langsam unter Rühren 0.9 ml (4.25 mMol) PPr^1_3 . Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird die fast farblose Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und die Lösung langsam auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es kristallisieren farblose Nadeln, die noch einmal aus Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 984 mg (90%). Schmp. $165-168^\circ C$. (Gef.: C, 41.38; H, 8.61; Cu, 24.10; Mol.-Gew. 511 (osmometr. in Benzol). $C_{18}H_{42}Cl_2Cu_2P_2$ ber.: C, 41.70; H, 8.17; Cu, 24.51%; Mol.-Gew. 518.46).

Darstellung von $ClCu(PPr^1_3)_2$ (II)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 746 mg (7.53 mMol) $CuCl$ und 3.2 ml (15.0 mMol) PPr^1_3 , analog wie für I beschrieben. Man erhält farblose, nur wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 2.94 g (93%). Schmp. $38-40^\circ C$. (Gef.: C, 51.08; H, 10.27; Cu, 15.60; Mol.-Gew. 433 (osmometr. in Benzol). $C_{18}H_{42}ClCuP_2$ ber.: C, 51.54; H, 10.09; Cu, 15.15%; Mol.-Gew. 419.48).

Darstellung von $C_5H_5CuPMe_3$ (III)

Eine Suspension von 558 mg (2.07 mMol) $TiCl_3H_5$ in 5 ml Toluol wird tropfenweise mit einer Lösung von 310 mg (0.44 mMol) $[ClCuPMe_3]_4$ in 5 ml Toluol versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat auf ca. 3 ml eingeeengt und langsam auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich farblose, luftempfindliche Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 240 mg (66%). Schmp. $108-109^\circ C$. (Gef.: C, 46.28; H, 6.53; Cu, 30.42; Mol.-Gew. 204 (MS). $C_8H_{14}CuP$ ber.: C, 46.94; H, 6.89; Cu, 31.04%; Mol.-Gew. 204.71).

Darstellung von $C_5H_5CuPPr^1_3$ (IV)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 325 mg (1.21 mMol) $TiCl_3H_5$ und 290 mg (0.55 mMol) I, analog wie für III beschrieben. Man erhält farblose, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 230 mg (71%). Schmp. $80-82^\circ C$. (Gef.: C, 57.70; H, 8.71; Cu, 21.65; Mol.-Gew. 288 (MS). $C_{14}H_{26}CuP$ ber.: C, 58.21; H, 9.07; Cu, 22.00%; Mol.-Gew. 288.90).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5AuPR_3$ (V, VI) und $C_5Me_5AuPR_3$ (X, XI)

Eine Suspension von ca. 1.5 mMol LiC_5H_5 bzw. LiC_5Me_5 in 5 ml Benzol wird mit der äquimolaren Menge $ClAuPR_3$ versetzt und 1 h bei $10^\circ C$ gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 8–10 ml Pentan versetzt, das Gemisch auf $-78^\circ C$ gekühlt und die überstehende Lösung abdekantiert. Nach nochmaligem Aufschlänmen des verbleibenden Feststoffs in Pentan wird die Lösung über eine Fritte, die mit einer dünnen Schicht von Celite bedeckt ist, filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich farblose, luftempfindliche Kristalle, die von dem überstehenden Lösungsmittel getrennt, bei $-78^\circ C$ mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Sie färben sich bei mehrtägigem Liegen, selbst bei $-78^\circ C$ unter N_2 , violett. Ausbeute 60–75%.

V: Schmp. $87^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 28.25; H, 4.15; Au, 58.10; Mol.-Gew. 338 (MS). $C_8H_{14}AuP$ ber.: C, 28.42; H, 4.17; Au, 58.25%; Mol.-Gew. 338.15).

VI: Schmp. $105^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 39.72; H, 6.45; Au, 46.55; Mol.-Gew. 422 (MS). $C_{14}H_{26}AuP$ ber.: C, 39.82; H, 6.21; Au, 46.64%; Mol.-Gew. 422.30).

X: Schmp. $92^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 46.08; H, 7.12; Au, 40.35; Mol.-Gew. 492 (MS). $C_{19}H_{36}AuP$ ber.: C, 46.34; H, 7.37; Au, 40.00%; Mol.-Gew. 492.44).

XI: Schmp. $83^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 56.89; H, 5.09; Au, 32.50; Mol.-Gew. 594 (MS). $C_{28}H_{30}AuP$ ber.: C, 56.57; H, 5.26; Au, 33.12%; Mol.-Gew. 594.49).

Darstellung der Komplexe $C_5Me_5CuPR_3$ (VII–IX)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von $[ClCuPR_3]_n$ und LiC_5Me_5 , analog wie für X, XI beschrieben. Wegen der besseren Löslichkeit der Kupferverbindungen in Pentan und der leicht eintretenden Zersetzung beträgt die Ausbeute nur ca. 30% (für VII, IX) bzw. 10% (für VIII). VIII wurde durch die NMR-Daten (Tab. 1) und das Massenspektrum [m/e (I_r) 358 (8%; M^+), 223 (14; $CuPR_3^+$), 134 (100; $C_5Me_4CH_2^+$)] charakterisiert.

VII: Schmp. $132^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 56.37; H, 8.61; Cu, 22.50; Mol.-Gew. 274 (MS). $C_{13}H_{24}CuP$ ber.: C, 56.81; H, 8.80; Cu, 23.12%; Mol.-Gew. 274.86).

IX: Schmp. $110^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 72.61; H, 6.47; Cu, 13.80; Mol.-Gew. 460 (MS). $C_{28}H_{30}CuP$ ber.: C, 72.94; H, 6.56; Cu, 13.78%; Mol.-Gew. 461.07).

Darstellung der Komplexe PhC_2AuPR_3 (XII–XIV)

(a) Aus $C_5H_5AuPR_3$ bzw. $C_5Me_5AuPR_3$. Eine Lösung von ca. 0.15 mMol V, VI bzw. X, XI in 5 ml Toluol wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit der äquimolaren Menge Phenylacetylen versetzt. Nach dreitägigem Stehen wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit Pentan versetzt. Es bilden sich farblose Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 40% (für XII) bzw. 70–75% (für XIII, XIV).

(b) Aus $ClAuPR_3$ und LiC_2Ph . Eine Suspension äquimolarer Mengen (ca. 1 mMol) $ClAuPR_3$ und LiC_2Ph in 5 ml Benzol wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und danach über eine Fritte, die mit Celite bedeckt ist, filtriert. Nach Zugabe von Pentan zu dem Filtrat erhält man einen farblosen Feststoff, der mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 28% (für XII), 73% (für XIII) bzw. 52% (für XIV). Der Komplex XII konnte nicht völlig analysenrein isoliert werden und wurde durch die NMR-Daten (Tab. 3) und das Massenspektrum [m/e (I_r) 374 (2%; M^+), 273 (4; $AuPMe_3^+$), 76 (100; PMe_3^+)] charakterisiert. XIV ist bereits in der

TABELLE 4

ATOMPARAMETER. DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR IST DEFINIERT: $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x	y	z	B_{11} bzw. B	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au	0.08468(4)	0.33774(2)	0.42471(2)	2.2(0)	2.3(0)	1.8(0)	0.1(0)	-0.1(0)	0.2(0)
P	-0.1672(3)	0.3772(1)	0.3040(2)	2.0(1)	2.0(1)	1.7(1)	0.1(1)	-0.1(1)	0.0(1)
C(1)	0.3236(11)	0.2930(5)	0.5375(7)	2.2(4)	2.9(4)	2.8(4)	0.4(3)	0.0(3)	1.0(3)
C(2)	0.2796(11)	0.2958(5)	0.6400(7)	2.5(4)	2.6(3)	3.5(4)	0.4(3)	-0.1(3)	-0.4(3)
C(3)	0.2282(11)	0.2159(5)	0.6607(6)	2.0(4)	3.7(4)	2.6(3)	0.4(3)	0.3(3)	0.7(3)
C(4)	0.2394(12)	0.1609(5)	0.5739(8)	2.8(4)	2.5(3)	3.9(4)	0.2(3)	0.2(3)	-0.2(3)
C(5)	0.2974(11)	0.2060(6)	0.4995(7)	2.6(4)	4.5(4)	1.6(3)	1.0(3)	0.0(3)	0.1(3)
C(6)	-0.2803(11)	0.4583(5)	0.3611(6)	2.8(4)	2.1(3)	2.7(3)	0.4(3)	0.3(3)	0.0(2)
C(7)	-0.4722(12)	0.4633(6)	0.3036(7)	3.5(4)	4.1(4)	3.4(4)	1.2(3)	0.5(3)	-0.2(3)
C(8)	-0.2451(12)	0.4479(5)	0.4884(7)	4.0(5)	3.0(3)	2.6(3)	0.0(3)	1.0(3)	-1.0(3)
C(9)	-0.3021(9)	0.2826(4)	0.2621(6)	1.6(3)	2.3(3)	1.6(3)	-0.2(2)	-0.5(2)	-0.0(2)
C(10)	-0.3308(12)	0.2390(5)	0.3653(7)	3.9(5)	2.7(3)	2.9(4)	-0.4(3)	0.8(3)	0.4(3)
C(11)	-0.2210(12)	0.2202(5)	0.2002(6)	4.2(5)	2.4(3)	2.7(3)	-0.3(3)	0.9(3)	-0.7(3)
C(12)	-0.1365(10)	0.4224(5)	0.1737(6)	2.5(4)	2.3(3)	2.1(3)	-0.2(3)	-0.0(3)	0.4(2)
C(13)	-0.0119(11)	0.4981(5)	0.2017(7)	3.2(4)	3.0(4)	2.9(3)	-0.8(3)	0.6(3)	0.1(3)
C(14)	-0.2971(11)	0.4453(5)	0.0823(7)	3.1(4)	3.4(4)	2.4(3)	-0.3(3)	0.0(3)	0.6(3)
H(11)	0.389(12)	0.328(5)	0.518(8)	4.0					
H(21)	0.297(12)	0.341(5)	0.687(8)	4.0					
H(31)	0.192	0.202	0.727	4.0					

H(41)	0.211	0.099	0.569	4.0
H(51)	0.324(11)	0.194(6)	0.430(7)	4.0
H(61)	-0.221	0.517	0.343	4.0
H(71)	-0.529	0.473	0.210	4.0
H(72)	-0.516	0.510	0.338	4.0
H(73)	-0.522	0.411	0.321	4.0
H(81)	-0.282	0.387	0.498	4.0
H(82)	-0.298	0.487	0.515	4.0
H(83)	-0.125	0.456	0.532	4.0
H(91)	-0.411	0.301	0.213	4.0
H(101)	-0.412	0.279	0.398	4.0
H(102)	-0.406	0.190	0.347	4.0
H(103)	-0.228	0.218	0.436	4.0
H(111)	-0.217	0.249	0.129	4.0
H(112)	-0.284	0.167	0.184	4.0
H(113)	-0.106	0.206	0.245	4.0
H(121)	-0.099	0.369	0.139	4.0
H(131)	0.012	0.507	0.130	4.0
H(132)	0.095	0.487	0.258	4.0
H(133)	-0.059	0.550	0.223	4.0
H(141)	-0.345	0.495	0.100	4.0
H(142)	-0.280	0.454	0.007	4.0
H(143)	-0.374	0.397	0.076	4.0

Literatur beschrieben (Gef.: Schmp. 165°C; Lit. 164°C [20]. UV-Maxima (CH₂Cl₂): λ 237.0 nm (ε = 59500), 247.0 nm (ε = 50000)).

XIII: Schmp. 129°C. UV-Maxima (CH₂Cl₂): λ 236.5 nm (ε = 98000), 247.2 nm (ε = 78000). (Gef.: C, 44.42; H, 5.73; Au, 42.80; Mol.-Gew. 335 (osmometr. in Benzol), 458 (MS). C₁₇H₂₆AuP ber.: C, 44.55; H, 5.72; Au, 42.97%; Mol.-Gew. 458.34).

Darstellung von (MeO₂C)C₂AuPPr₃ (XV)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 60 mg (0.14 mMol) VI und 12 mg (0.14 mMol) HC₂CO₂Me in 1 ml Toluol, wie für XII–XIV nach (a) beschrieben. Man erhält einen rosafarbenen Feststoff. Ausbeute 45 mg (72%). Schmp. 120°C. (Gef.: C, 35.53; H, 5.59; Au, 44.60; Mol.-Gew. 440 (MS). C₁₃H₂₄AuO₂P ber.: C, 35.47; H, 5.50; Au, 44.74%; Mol.-Gew. 440.28).

Darstellung von HC₂AuPPr₃ (XVI)

In eine Lösung von 31 mg (0.073 mMol) VI oder 90 mg (0.18 mMol) X in 2 ml Toluol wird bei 0°C mit einer Kapillare C₂H₂ eingeleitet. Nach 5 h wird die Lösung über Filterwatte filtriert, das Filtrat auf –78°C gekühlt und mit wenigen ml Pentan versetzt. Man erhält nahezu farblose Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 60–70%. Schmp. 66°C (Zers.). (Gef.: C, 34.75; H, 5.59; Au, 51.30; Mol.-Gew. 380 (osmometr. in Benzol), 382 (MS). C₁₁H₂₂AuP ber.: C, 34.57; H, 5.80; Au, 51.53%; Mol.-Gew. 382.24). IR (KBr): ν(CH) 3284 cm⁻¹.

Darstellung von PhC₂CuPPr₃ (XVII)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 518 mg (1.00 mMol) I und 108 mg (1.00 mMol) PhC₂Li, wie für XII–XIV, Methode (b), beschrieben. Man erhält ein gelbgrünes Pulver. Ausbeute 108 mg (33%). Schmp. 76°C. (Gef.: C, 62.33; H, 8.42; Cu, 19.60; Mol.-Gew. 340 (osmometr. in Benzol). C₁₇H₂₆CuP ber.: C, 62.84; H, 8.07; Cu, 19.56%; Mol.-Gew. 324.92).

Der Komplex kann auch ausgehend von VIII und PhC₂H, wie für XII–XIV nach (a) beschrieben, dargestellt werden. Diese Reaktion wurde, da nur geringe Mengen an VIII zur Verfügung standen, im NMR-Rohr durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von VI

Bei Kristallisation aus Toluol/Hexan, Toluol/Pentan oder Pentan bildet VI meist hellgelbe dünne Plättchen, die sich jedoch wegen ihrer mechanischen Empfindlichkeit für eine Strukturuntersuchung als ungeeignet erwiesen. In einem Fall konnten unter sonst gleichen Bedingungen aus Toluol/Hexan auch nadelförmige Einkristalle erhalten werden. Ein Exemplar mit den Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm wurde in einem Markröhrchen unter N₂ montiert und bei ca. –120°C röntgenographisch vermessen (Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo-K_α, Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Rotationsaufnahmen um die Kristallachsen ergaben eine monokline Elementarzelle mit *a* 822.5(2), *b* 1562.3(2), *c* 1248.3(3) pm, β 106.81(2)°, *V* 1535.5 × 10⁶ pm³; Raumgruppe P2₁/c, *Z* = 4, *d*(ber.) 1.82 g/cm³. Es wurden 2697 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (4.5° ≤ 2θ ≤ 50°) und davon 2417 als beobachtet klassifiziert (*I*₀ > 2.96σ(*I*₀)); sie wurden nach der Ψ-scan Methode bezüglich Absorption korrigiert (μ_{M₀} 9.9 mm⁻¹).

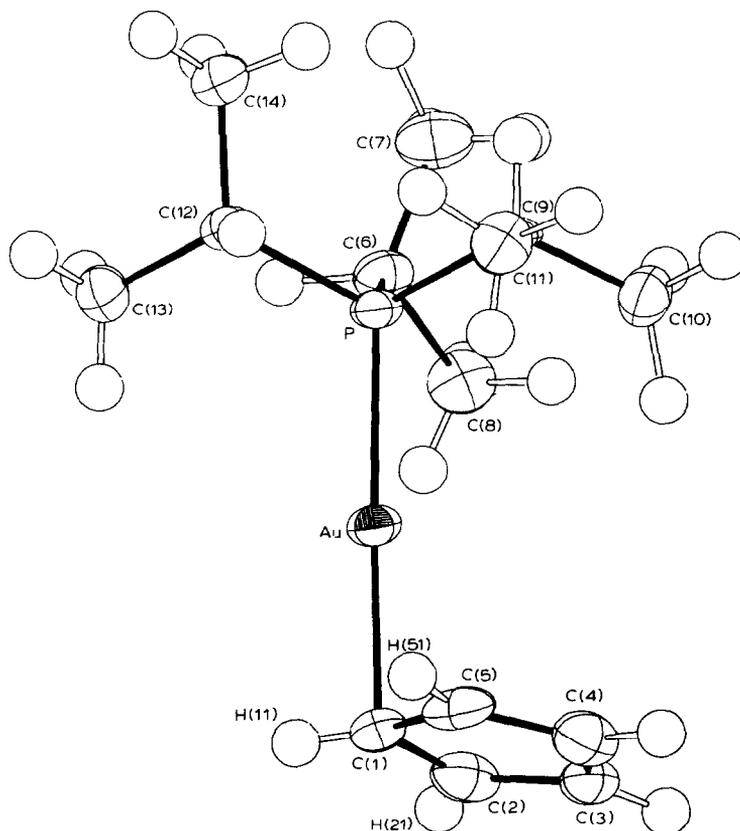


Fig. 1. Kristallstruktur von VI bei -120°C .

Da die Position des Schweratoms einer Pattersonsynthese entnommen werden konnte, liessen sich die übrigen Atome, z.T. auch die Wasserstoffatome, über sukzessive Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen lokalisieren. Nicht-lokalisierbare H-Atome wurden auf idealen berechneten Positionen (mit C–H-Abständen von 97 pm und B -Werten von $4 \times 10^4 \text{ pm}^2$) in das Modell eingefügt. Nach Abschluss der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab sich für 2417 (2697) Reflexe bei 148 verfeinerten Variablen ein R -Wert von $R_1 = 0.037$ (0.040) bzw. $R_2 = 0.044$ (0.044) ($R_1 = (\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||) / \sum |F_{\text{obs}}|$; $R_2 = [(\sum w(F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}})^2) / (\sum w F_{\text{obs}}^2)]^{1/2}$). Die Maxima der Differenzelektronendichte lagen unter $0.9 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Die bei diesem Stand resultierenden Atomparameter sind in Tab. 4 angegeben; Figur 1 zeigt das Nummerierungsschema. Hinweise für ungewöhnliche intermolekulare Abstände sind nicht vorhanden. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsyntax-XTL auf einem Kleinrechner NOVA 1200 unter Verwendung von Atomformfaktoren für ungeladene Atome durchgeführt. Eine Liste der Struktur-faktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr herzlich für die Unterstützung mit Personal- und Sachmit-

teln. Unser Dank richtet sich ausserdem an Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren, an Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sowie an die Herren Dr. W. Buchner und Dr. D. Scheutzwow für NMR-Messungen. Die Firma DEGUSSA AG unterstützte die Untersuchungen durch eine grosszügige Chemikalienspende.

Literatur

- 1 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 2 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 3 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) im Druck.
- 4 M.R. Churchill und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 166.
- 5 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3382.
- 6 F.A. Cotton und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7281.
- 7 R. Hüttel, U. Raffay und H. Reinheimer, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 862.
- 8 G. Ortaggi, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 275.
- 9 G.A. Carriedo, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) C28.
- 10 H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann und P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 517.
- 11 F.A. Cotton in F.A. Cotton und L.M. Jackman (Hrsg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Verlag Academic Press, New York, 1975, Kap. 10.
- 12 F.A. Cotton und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2353.
- 13 L.T.J. Delbaere, D.W. McBride und R.B. Ferguson, *Acta Crystallogr. B*, 26 (1970) 515.
- 14 T.V. Baukova, Yu.L. Slovokhotov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 125.
- 15 P.D. Gavens, J.J. Guy, M.J. Mays und G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B*, 33 (1977) 137.
- 16 D.M.P. Mingos in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Verlag Pergamon Press, Oxford, 1982. Vol. 3, Kap. 19.
- 17 P. Jutzi, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 26 (1978) 422.
- 18 T.A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse und D. Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3812.
- 19 D.M.P. Mingos, *Nature (Phys. Sci.)*, 229 (1971) 193; M.J. Calhorda, D.M.P. Mingos und A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 309; D.G. Evans und D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 171.
- 20 G.E. Coates und C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3220.
- 21 J. Bailey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1921.
- 22 G.E. Coates und C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 59.
- 23 H.K. Blake, D.H.S. Horn und B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1704.
- 24 A. Johnson, R.J. Puddephatt und J.L. Quirk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 938; A. Johnson und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 115.
- 25 C.M. Mitchell und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 102.
- 26 F. Glockling und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2658.
- 27 H. Schmidbaur und A.A.M. Aly, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 23.