

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 26¹⁾

Gold(I)-Silyl-Komplexe

Jürgen Meyer, Johannes Willnecker und Ulrich Schubert*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. Juli 1988

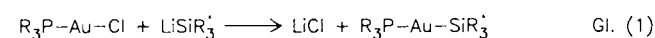
Keywords: Gold(I) silyl complexes / Transition-metal silyl complexes

Komplexe des Typs L-Au-SiR₃ mit L = PR₃ oder PhNC und SiR₃ = Si(aryl)₃, Si(SiMe₃)₃ oder SiPh₂Me wurden durch Umsetzung von L-Au-Cl mit LiSiR₃ dargestellt. Ihre Stabilität sinkt in Abhängigkeit von L und R in der Reihenfolge R₃P-Au-Si(aryl)₃ > R₃P-Au-Si(SiMe₃)₃ > R₃P-Au-SiPh₂Me ≈ PhNC-Au-SiR₃. Umsetzung von R₃P-Au-CH₃ oder R₃P-Au-OAc mit HSiR₃ ergibt keine Silyl-Komplexe, bei Verwendung chlorierter Silane, HSiR₂Cl, findet lediglich CH₃/Cl- bzw. OAc/Cl-Austausch statt. Das Mößbauer-Spektrum von MePh₂P-Au-SiPh₃ (6) sowie NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß Silylreste als starke σ-Donor-Liganden gegenüber dem Goldatom wirken. MePh₂P-Au-SiPh₃ (6) und MePh₂P-Au-Si(SiMe₃)₃ (7) wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert [Au-Si 235.4(4) und 235.6(2) pm]. Die Au-Si-Bindung in MePh₂P-Au-SiPh₂Tol (5) wird durch X₂ (X = Cl, Br, I), HCl oder MeI, nicht aber durch H₂O oder MeOH gespalten.

Im Unterschied zur ausführlich untersuchten Chemie von Organogold-Verbindungen²⁾ ist über Komplexe mit Gold-Silicium-Bindung fast nichts bekannt. In der Literatur ist nur die Verbindung Ph₃P-Au-SiPh₃ kurz erwähnt, die Baird durch Umsetzung von Ph₃P-Au-Cl mit LiSiPh₃ in THF bei 0 °C darstellte³⁾. Er beschrieb sie als einen besonders in Lösung sehr luft- und lichtempfindlichen, leicht lohfarbenen Feststoff. Uns interessierte, wie sich eine elektronische d¹⁰-Konfiguration des Metallatoms auf die Metall-Silicium-Bindung und, damit verbunden, auf die Reaktivität der Komplexe auswirkt. Für derartige Untersuchungen erschienen uns Gold(I)-Komplexe des Typs L-Au-SiR₃ besonders gut geeignet, da im Unterschied zu d¹⁰-Komplexen der Nickel-Gruppe sterische Effekte nur eine geringe Rolle spielen sollten und da im Unterschied zu M(SiR₃)₂-Komplexen der Zink-Gruppe durch den Neutralliganden L die Eigenschaften des Metallkomplex-Fragmentes modifizierbar sind.

Synthese der Komplexe R₃P-Au-SiR₃'

Die Synthese der Komplexe 1–8 erfolgte nach der Salz-Eliminierungs-Methode (Gl. 1, Tol = *p*-Tolyl).



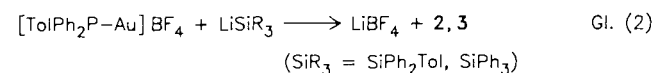
	PR ₃	SiR' ₃		PR ₃	SiR' ₃
1	PPh ₂ Tol	SiPhTol ₂	5	PPh ₂ Me	SiPh ₂ Tol
2	PPh ₂ Tol	SiPh ₂ Tol	6	PPh ₂ Me	SiPh ₃
3	PPh ₂ Tol	SiPh ₃	7	PPh ₂ Me	Si(SiMe ₃) ₃
4	PPh ₂ Tol	Si(SiMe ₃) ₃	8	PPhMe ₂	SiPh ₃

Transition-Metal Silyl Complexes, 26¹⁾. – Gold(I) Silyl Complexes

Complexes of type L-Au-SiR₃ with L = PR₃ or PhNC and SiR₃ = Si(aryl)₃, Si(SiMe₃)₃, or SiPh₂Me are prepared by reaction of L-Au-Cl with LiSiR₃. Depending on L and R, their stability decreases, in the order R₃P-Au-Si(aryl)₃ > R₃P-Au-Si(SiMe₃)₃ > R₃P-Au-SiPh₂Me ≈ PhNC-Au-SiR₃. Reaction of R₃P-Au-CH₃ or R₃P-Au-OAc with HSiR₃ does not yield silyl complexes. However, using chlorinated silanes like HSiR₂Cl, CH₃/Cl or OAc/Cl exchange takes place. The Mössbauer spectrum of MePh₂P-Au-SiPh₃ (6) and NMR- and IR-spectroscopic investigations show that silyl groups act as strong σ donors towards the gold atom. MePh₂P-Au-SiPh₃ (6) and MePh₂P-Au-Si(SiMe₃)₃ (7) have been characterized by X-ray structure analyses [Au-Si 235.4(4) and 235.6(2) pm]. The Au-Si bond in MePh₂P-Au-SiPh₂Tol (5) is cleaved by X₂ (X = Cl, Br, I), HCl or MeI, but not by H₂O or MeOH.

Wie sich durch ³¹P-Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie feststellen läßt, verläuft die Umsetzung von R₃P-Au-Cl mit LiSiR₃ sehr schnell und nahezu quantitativ. Mit zunehmender Reaktionsdauer bildet sich eine größere Zahl phosphorhaltiger Verbindungen, die die Isolierung der Gold-Silyl-Komplexe sehr erschweren. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn zur Lösung von R₃P-Au-Cl in THF bei 0 °C unter Lichtausschluß eine exakt stöchiometrische Menge an Silyllithium-Verbindung zügig getropft und das Reaktionsgemisch sofort anschließend durch Zugabe eines kleinen Stückes Trockeneis abgebrochen wird. Reinigung erfolgt am besten durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid/Kieselgel unter Kühlung; Ausbeuteverluste lassen sich damit jedoch nicht vermeiden.

Da die präparativen Probleme bei der Darstellung der Komplexe 1 bis 8 auf deren hohen Reaktivität beruhen, die ihre Isolierung erschwert, bringt Verwendung von [R₃P-Au]BF₄ (Gl. 2) anstelle von R₃P-Au-Cl keine Vorteile, liefert aber ebenfalls die entsprechenden Gold-Silyl-Komplexe.

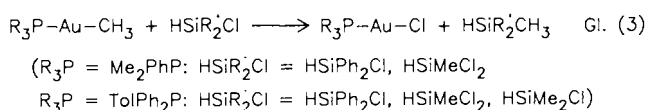


Die Komplexe 1–8 sind leicht lohfarbene bis rote oder dunkelgrüne Feststoffe, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln (CH₂Cl₂, THF, Ether, CH₃NO₂) gut lösen. Ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln nimmt mit stei-

gender Zahl der Methyl-Reste am Phosphor und SiMe₃-Reste am Siliciumatom zu. So sind **1–3** bei Raumtemperatur in Pentan unlöslich, **5, 6** und **8** mäßig löslich und **4** und **7** gut löslich. Gold(I)-Komplexe sind in der Regel farblos bis schwach gelb. Die kräftigen Farben einiger der Gold-Silyl-Komplexe führen wir auf Charge-Transfer-Übergänge innerhalb der Silylliganden zurück. Wir können ausschließen, daß sie durch Verunreinigungen verursacht werden, da sie reproduzierbar und für den jeweiligen Komplex typisch auftreten und sich auch während der Aufarbeitungsoperationen nicht ändern.

Die Triarylsilyl-substituierten Komplexe **1–3, 5–6** und **8** sind im festen Zustand einige Tage luft- und lichtstabil. Der Einfluß des Phosphin-Liganden auf die Stabilität der Komplexe ist nur gering, sie nimmt von PR₃ = P(aryl)₃ über PPh₂Me nach PPhMe₂ nur leicht ab. Einen wesentlich gravierenderen Einfluß haben die Substituenten am Siliciumatom: die Si(SiMe₃)₃-Derivate **4** und **7** zersetzen sich in Lösung schnell und im festen Zustand innerhalb weniger Tage unter Ausscheidung von kolloidalem Gold. Noch stärker destabilisierend wirkt sich die Substitution von Aryl-Gruppen am Silicium durch Methylgruppen aus: die Komplexe TolPh₂P-Au-SiPh₂Me (**9**) und MePh₂P-Au-SiPh₂Me (**10**) konnten zwar bei tiefer Temperatur eindeutig spektroskopisch charakterisiert werden, entzogen sich aber aufgrund ihrer hohen Reaktivität bzw. Instabilität allen Isolierungsversuchen. Ein so deutlicher Stabilitäts-Unterschied zwischen SiPh₃- und SiPh₂Me-substituierten Verbindungen ist in der Chemie von Übergangsmetall-Silyl-Komplexen ungewöhnlich; wir haben dafür noch keine plausible Erklärung.

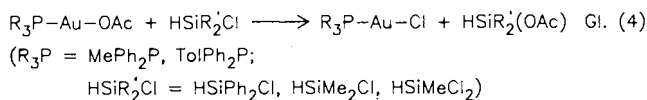
Darstellung von Gold-Silyl-Komplexen nach der Salz-Eliminierungs-Methode (Gl. 1, 2) ist starken Einschränkungen bezüglich der Reste am Siliciumatom unterworfen. Alternative Synthesewege wären daher wünschenswert.



Umsetzung von *cis*-(R₃P)₂PtMe₂ mit HSiR'₃ bzw. H₂SiR'₂ führt unter Methan-Abspaltung zum stufenweisen Austausch der Methyl- gegen Silylgruppen und zur Bildung von Bissilyl-Komplexen des Platins⁴⁾. Wir haben versucht, nach dieser Methode auch Gold-Silyl-Komplexe darzustellen. Dies erschien erfolgversprechend, da sich Gold-Methyl-Komplexe, R₃P-Au-CH₃, mit einer Reihe von wasserstoffhaltigen Verbindungen unter Knüpfung von Au(I)-Element-Bindungen umsetzen lassen²⁾. Im Gegensatz dazu reagierte R₃P-Au-CH₃ (R₃P = TolPh₂P oder Me₂PhP) mit überschüssigem HSiPh₃, HSiPh₂Me oder HSi(OEt)₃ in THF oder Methylenchlorid bei Temperaturen bis 70 °C nicht. Zersetzung des Methylkomplexes führte lediglich zur Ausscheidung von metallischem Gold und zu den von Schmidbauer et al. an Me₃P-Au-Me beobachteten Phosphan-Austausch-Reaktionen⁵⁾. Der gewünschte Methyl/Silyl-Austausch findet auch mit HSiPh₂Cl, HSiMe₂Cl oder HSiMeCl₂

nicht statt, doch beobachtet man bei Umsetzung der halogenierten Silane langsamen Methyl/Chlor-Austausch (Gl. 3)⁶⁾. Die entstehenden Verbindungen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch, HSiPh₂Me auch gaschromatographisch, durch Vergleich mit authentischen Verbindungen charakterisiert und die Chloro-Komplexe nach Isolierung durch C,H-Analyse und Differential-Thermoanalyse (DTA).

Da Reaktionen von Ph₃P-Au-OAc mit wasserstoffhaltigen Verbindungen unter Freisetzung von Essigsäure beschrieben sind⁷⁾, wurden auch die Komplexe R₃P-Au-OAc mit Silanen umgesetzt. Analog zum Verhalten der Gold-Methyl-Komplexe erfolgte mit HSiPh₃, HSiPh₂Me oder HSi(OEt)₃ keine Reaktion, mit HSiPh₂Cl, HSiMe₂Cl oder HSiMeCl₂ dagegen Acetat/Chlor-Austausch (Gl. 4). Diese Austausch-Reaktion findet in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln und auch bei Verwendung von überschüssigem Silan als Lösungsmittel statt.



Der Versuch, Gold-Silyl-Komplexe in einer Metathese-Reaktion durch Umsetzung von R₃P-Au-Cl oder R₃P-Au-OAc mit Disilanen (Si₂Ph₆ oder SiPh₄Me₂) darzustellen und dabei die hohe Bildungstendenz von Si-Cl- bzw. Si-O-Bindungen auszunutzen, schlug ebenfalls fehl. Salz-Eliminierung (Gl. 1, 2) ist daher zur Zeit die einzige erfolgreiche Synthesemethode für Gold(I)-Silyl-Komplexe.

Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der Komplexe R₃P-Au-SiR'₃

Eine Nitromethan-Lösung von **5** zeigt keine signifikante elektrische Leitfähigkeit. Es kann daher ausgeschlossen werden, daß die Komplexe ionisch vorliegen.

³¹P-NMR-Spektroskopie eignet sich sehr gut zur Reaktionskontrolle, da sich die chemischen Verschiebungen der als Edukte verwendeten Chloro-Komplexe und der Silyl-Komplexe **1–10** deutlich voneinander unterscheiden. δ(P) eines speziellen Komplexes hängt aber hauptsächlich vom Phosphan-Liganden ab und wird von den Substituenten des Siliciumatoms kaum beeinflusst (53.9–55.6 ppm für **1–4** und **9**; 43.5–44.4 ppm für **5–7** und **10**; 34.9 ppm für **8**).

In den ¹H-NMR-Spektren der MePh₂P- und Me₂PhP-substituierten Komplexe stehen mit der chemischen Verschiebung der P-Methyl-Gruppe(n) und der Kopplungskonstanten ²J(PCH) sensible Sonden zur Verfügung, die in Komplexen des Typs R₃P-Au-X auf Variationen des Liganden X reagieren.

Wie ein Vergleich der Werte in Tab. 1 zeigt, ist der Einfluß eines Silylrestes mit dem einer Alkylgruppe vergleichbar. Die Au-C-Bindung und die Au-Si-Bindung sollten also in derartigen Komplexen ähnliche elektronische Eigenschaften haben.

Dies wird durch das Mößbauer-Spektrum von **6** bestätigt. Isomerieverschiebung (4.77 ± 0.02 mm/s gegenüber einer ¹⁹⁶Pt-Metallquelle) und Quadrupolaufspaltung (9.20 ± 0.05

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta(\text{P-CH}_3)$ [ppm] und Kopplungskonstanten $^2J(\text{PCH})$ [Hz] einiger Komplexe $\text{MePh}_2\text{P-Au-X}$ und $\text{Me}_2\text{PhP-Au-X}$

X	$\text{MePh}_2\text{P-Au-X}$		$\text{Me}_2\text{PhP-Au-X}$	
	(P-CH ₃)	$^2J(\text{PCH})$	(P-CH ₃)	$^2J(\text{PCH})$
Cl	1.98	10.8	1.94 ⁽¹⁰⁾	10.8 ⁽¹⁰⁾
Br	2.03	10.8	1.79 ⁽¹⁰⁾	11.0 ⁽¹⁰⁾
I	2.08	10.6	1.81 ⁽¹⁰⁾	10.4 ⁽¹⁰⁾
Me	2.36 ^(8a)	8.8 ⁽⁸⁾	1.64 ⁽¹⁰⁾	8.3 ⁽¹⁰⁾
CF ₃	1.95 ⁽⁹⁾	9.3 ⁽⁹⁾		
Si(aryl) ₃ (5, 6)	1.93, 1.88	7.4, 7.3 (8)	1.62	8.0
Si(SiMe ₃) ₃ (7)	1.87	7.2		
SiPh ₂ Me (10)	1.93	7.4		

^{a)} Dieser Wert erscheint zu hoch. Er bezieht sich, im Gegensatz zu allen anderen Werten, auf externes TMS als Standard.

mm/s) liegen am oberen Ende des Bereichs, der für zweifach-koodinierte Gold(I)-Komplexe typisch ist⁽¹¹⁾. Bei Komplexen der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{P-Au-X}$ wurden die höchsten Werte für $\text{Ph}_3\text{P-Au-CH}_3$ (IS = 4.93 mm/s gegenüber Au im Pt-Metall, QS = 10.35 mm/s) und $\text{Ph}_3\text{P-Au-CN}$ (IS = 3.9 mm/s, QS = 10.5 mm/s) gefunden⁽¹²⁾. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Phosphan-Liganden (IS und QS sind für MePh_2P -substituierte Komplexe $\text{R}_3\text{P-Au-X}$ etwas kleiner als für entsprechende Ph_3P -substituierte^(13,14)), dann erweist sich der Ph_3Si -Ligand gegenüber dem Goldatom als ein ähnlich guter σ -Donor wie eine Methylgruppe.

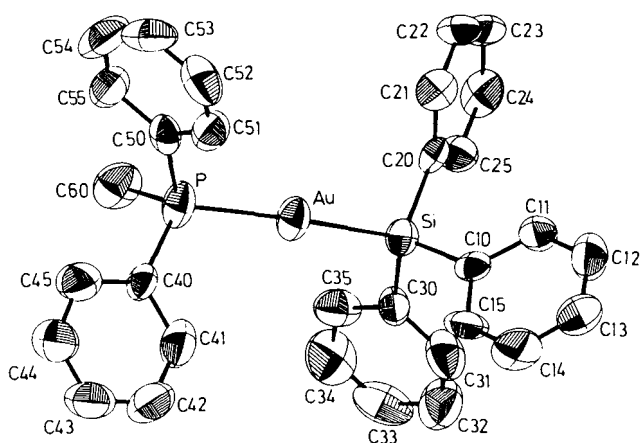
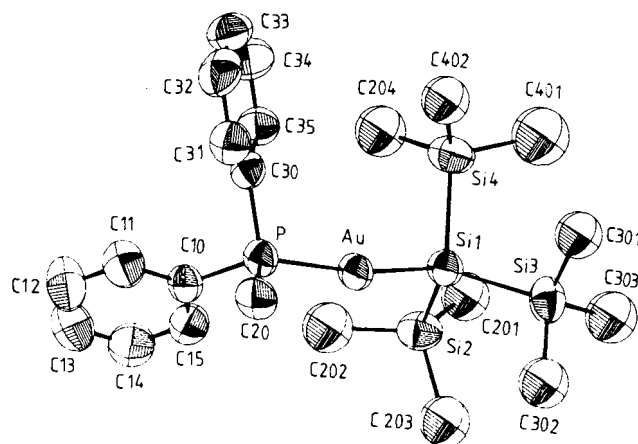
Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **6** und **7** sind in Tab. 2–4 und Abb. 1–2 wiedergegeben (siehe auch Exp. Teil).

 Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von **6** und **7**

	6	7
Au–P	235.2(4)	235.0(2)
Au–Si	235.4(4)	235.6(2)
Si–Si (Mittel)	—	234(1)
P–C ^{Methyl}	182(2)	183(1)
P–C ^{Phenyl}	182(1), 182(1)	180.5(8), 180.4(9)
P–Au–Si	173.6(2)	170.15(9)
Au–P–C ^{Methyl}	111.0(5)	119.9(3)
Au–P–C ^{Phenyl}	114.6(5), 116.8(5)	112.5(3), 109.2(3)
Au–Si–Si (Mittel)	—	110.5(3)
Au–Si–C (Mittel)	112.5(5)	—

Der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Ligand in **7** ist fehlgeordnet. Für jedes Siliciumatom der SiMe_3 -Reste gibt es zwei alternative Lagen (Winkel Si–Si1–Si* ca. 35°), denen jeweils zwei Methylgruppen-Positionen gemeinsam sind. Die Fehlordnung kann also als Überlagerung zweier $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen beschrieben werden, von denen die eine eine rechtshändige und die andere eine linkshändige Anordnung der Methylgruppen besitzt, wobei zwei Drittel der Methylgruppen-Positionen beider Anordnungen zusammenfallen.

Bei den Strukturparametern fällt auf, daß in beiden Komplexen die Au–P- und Au–Si-Bindungslängen gleich groß sind. In oktaedrischen Komplexen, in denen ein Phosphan- und ein Silyl-Ligand *trans* zueinander sind, ist – in Abhän-


 Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{MePh}_2\text{P-Au-SiPh}_3$ (**6**). Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

 Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{MePh}_2\text{P-Au-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (**7**). Nur eine Lage des (fehlgeordneten) $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden ist gezeichnet.

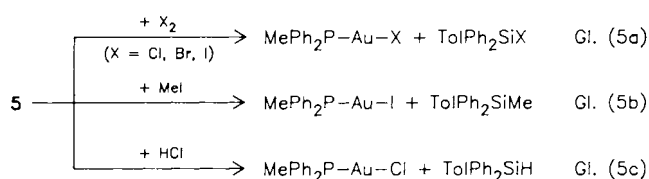
gigkeit von den Resten am Phosphor- und Silicium-Atom – der Metall–P-Abstand generell 5–15 pm kürzer als der Metall–Si-Abstand. Die Gleichheit der beiden Abstände in **6** und **7** könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich wegen der d^{10} -Konfiguration des Metallatoms der *trans*-Einfluß des Silyl-Liganden stärker auswirkt als in oktaedrischen Komplexen. Im Komplex $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})\text{SiMe}_3$, in dem der SiMe_3 -Ligand *trans* zu einem und *cis* zum anderen Phosphoratom ist, sind beispielsweise beide Fe–P-Abstände gleich lang⁽¹⁵⁾. Bei Komplexen $\text{Ph}_3\text{P-Au-X}$ hängt der Au–P-Abstand von der Art des Restes X ab, er vergrößert sich mit zunehmendem σ -Donor-Charakter von X⁽¹¹⁾. Da Metall–P-Abstände auch von den Resten am Phosphoratom beeinflusst werden, können **6** und **7** nicht mit den in größerer Zahl strukturell untersuchten Komplexen $\text{Ph}_3\text{P-Au-X}$ verglichen werden. Der einzige linear koordinierte Au(I)-Komplex mit MePh_2P -Liganden, dessen Struktur bekannt ist, ist $[(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Au}]\text{PF}_6$ [Au–P: 231.6(4) pm]⁽¹⁶⁾; die Phosphan-Liganden in $\text{Cl-Au-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\text{-Au-Cl}$ [$n = 1$: Au–P: 228.8(1)⁽¹⁷⁾, $n = 2$: Au–P 224.2(6), 223.7(6)⁽¹⁸⁾] sollten mit MePh_2P vergleichbar sein. Die wesentlich größeren Au–P-Abstände in **6** und **7** (Tab. 2) sind neben NMR- und Möß-

bauer-Spektren ein weiterer sehr gewichtiger Hinweis auf den starken σ -Donor-Charakter der Silyl-Reste in Gold(I)-Silyl-Komplexen.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Au-Si-Abstände in **6** und **7** identisch sind. In Verbindungen mit der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppe findet man im allgemeinen einen deutlich größeren Abstand zwischen dem zentralen Silicium-Atom und dem Atom, an das der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Rest gebunden ist, als in entsprechenden Verbindungen mit anderen R_3Si -Resten, z. B. Me_3Si ¹⁹. Eine Ausnahme bildet neben **7** möglicherweise der ebenfalls linear gebaute Komplex $\text{Zn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, bei dem der Zn-Si-Abstand [234,2(4) pm] mit der Summe der Bindungsradien von Zn und Si übereinstimmt²⁰. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die oft beobachtete Aufweitung von Element-Si(SiMe_3)₃-Bindungen wahrscheinlich rein sterische Ursachen hat, die bei linear koordinierten Komplexen nicht zum Tragen kommen.

Reaktivität vom $\text{MePh}_2\text{P-Au-SiPh}_2\text{Tol}$ (**5**)

Die spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen an $\text{R}_3\text{P-Au-SiR}'_3$ zeigen, daß die Au-Si-Bindung mit entsprechenden Au-C(Alkyl)-Bindungen vergleichbar ist. Dies sollte sich auch in der Reaktivität der Silyl-Komplexe widerspiegeln. Für die Reaktivitätsstudien wurde **5** ausgewählt, da dieser Komplex mit der P-Methyl- und der Si-Tolyl-Gruppe über zwei sehr gute ¹H-NMR-Sonden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs verfügt und da aufgrund seiner kräftig dunkelgrünen Farbe Veränderungen im Reaktionsgemisch auch optisch leicht zu erkennen sind. Alle Umsetzungen wurden in Methylenchlorid durchgeführt. Mit diesem Lösungsmittel reagiert **5** unter den angewandten Bedingungen nicht. Alle Produkte wurden entweder isoliert oder NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch im Vergleich mit unabhängig synthetisierten Verbindungen identifiziert. Einen Überblick über charakteristische Reaktionen von **5** geben die Gl. (5a-c).



Umsetzung von **5** mit einer äquimolaren Menge X_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) führt in augenblicklicher Reaktion ausschließlich zur Spaltung der Au-Si-Bindung (Gl. 5a). Au(III)-Silyl-Komplexe $(\text{MePh}_2\text{P})\text{X}_2\text{AuSiPh}_2\text{Tol}$ werden nicht beobachtet, es läßt sich aber nicht ausschließen, daß diese intermediär gebildet werden und sofort unter reduktiver Eliminierung des Halogensilans zerfallen. Vollständige Umsetzung von **5** mit Methyljodid (Gl. 5c) benötigt mehrere Stunden, mit HCl-Gas (Gl. 5b) mehrere Minuten. In beiden Fällen erfolgt Spaltung der Au-Si-Bindung unter Knüpfung von Gold-Halogen-Bindungen.

Diese Reaktionen beweisen, daß in Gold(I)-Silyl-Komplexen das Gold-Atom der elektropositive Bindungspartner ist. Damit gleichen die Komplexe $\text{R}_3\text{P-Au-SiR}'_3$ auch hinsicht-

lich ihrer Reaktivität Gold-Alkyl-Komplexen, $\text{R}_3\text{P-Au-Alkyl}$ ²¹. Eine derartig große Übereinstimmung zwischen Metall-Silyl- und Metall-Alkyl-Komplexen wird bei typischen Übergangsmetallen nicht angetroffen (so reagieren Übergangsmetall-Silyl-Komplexe mit HX normalerweise unter Bildung von Chlorsilanen²¹). Aufgrund der abgeschlossenen d-Schale des Goldatoms ergeben sich eher Parallelen zu Silylverbindungen der Hauptgruppen-Metalle.

Überraschenderweise reagiert **5** innerhalb mehrerer Tage nicht mit einem leichten Überschuß an Wasser oder Methanol in Methylenchlorid. Dies deutet darauf hin, daß die Triebkraft für die Reaktionen nach Gl. (5a-c) die Ausbildung der thermodynamisch sehr stabilen Au-Halogen-Bindungen sein dürfte. Trotzdem erfolgt zwischen **5** und HSiMe_2Cl keine Umsetzung, also weder Bildung des Gold-Chlor-Komplexes und $\text{ClMe}_2\text{Si-SiPh}_2\text{Tol}$ noch Austausch der Silylgruppen.

Isonitril(silyl)gold(I)-Komplexe

Nach der erfolgreichen Synthese der Phosphan(silyl)gold-Komplexe **1-10** haben wir versucht, Gold(I)-Silyl-Komplexe mit anderen Neutralliganden darzustellen. Dabei boten sich vor allem Isonitril-Komplexe an, bei denen die IR-Spektroskopie als zusätzliche Methode zur Reaktionskontrolle und Charakterisierung der Komplexe eingesetzt werden kann.

PhNC-Au-Cl in THF wurde bei 0°C unter Lichtausschluß mit einer äquimolaren Menge Triorganosilyllithium umgesetzt, wobei die mit Phosphan-Komplexen gemachten Erfahrungen (s. oben) berücksichtigt wurden. Die IR-Spektren der Reaktionsgemische zeigten rasche und quantitative Umsetzung des Chlorokomplexes an. Die für PhNC-Au-Cl typische $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2222 cm^{-1} wird nach beendeter LiSiR_3 -Zugabe nicht mehr beobachtet, statt dessen entstehen zwei neue Banden bei 2125 und ca. 2173 cm^{-1} . Die Bande bei 2125 cm^{-1} entspricht der CN-Valenzschwingung von unkoordiniertem PhNC, das durch Zersetzung von PhNC-Au-Cl und/oder Produkt im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die andere Bande wird den Isonitril(silyl)gold-Komplexen **11-13** zugeordnet.



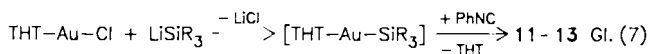
11: $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_2\text{Tol}$

12: $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$

13: $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_2\text{Me}$

Die Komplexe **11-13** können auch auf einem alternativen Syntheseweg²² dargestellt werden: Versetzt man eine THF-Lösung von THT-Au-Cl ($\text{THT} = \text{Tetrahydrothiophen}$) unter Lichtausschluß bei 0°C mit einer äquimolaren Menge LiSiR_3 und gibt anschließend eine äquimolare Menge Phenylisonitril zu, treten die gleichen IR-Banden wie bei Reaktion nach Gl. 6 auf. Dabei dürften zunächst die Komplexe THT-Au-SiR_3 gebildet werden, aus denen der THT-Ligand durch PhNC verdrängt wird (Gl. 7).

Die Isolierung der Komplexe **11-13** bereitete wegen ihrer gegenüber **1-8** stark erhöhten Zersetzlichkeit erhebliche Probleme. Da sich gereinigte Proben auch unter Kühlung



rasch wieder zersetzen, konnten keine analysenreinen Verbindungen erhalten werden. Die Existenz der Komplexe ist aber durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig belegt. Ähnliche Probleme traten auch bei Methyl-Komplexen RNC-Au-CH_3 auf²²). Die Lage der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung von 11–13 bei ca. 2173 cm^{-1} erscheint im Vergleich mit anderen Isonitrilgold-Komplexen plausibel (PhNC-Au-Cl : 2222 cm^{-1} in CH_2Cl_2 , PhNC-Au-CH_3 : 2200 cm^{-1} in Nujol²²); durch das elektrophile Metallatom wird bei d^{10} -Metall-Komplexen, bei denen keine nennenswerte Rückbindung stattfindet, $\nu(\text{CN})$ nach höheren Wellenzahlen gegenüber unkoordiniertem PhNC (2127 cm^{-1} in CH_2Cl_2) verschoben²³). Wegen des $-I$ -Effektes des Chloro-Liganden ist die Verschiebung bei PhNC-Au-Cl am größten, bei Methyl- oder Silyl-Komplexen wegen des $+I$ -Effektes dieser Liganden kleiner. Nach den $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen zu urteilen, erhöht ein Silyl-Ligand die Elektronendichte am Goldatom stärker als ein Methyl-Ligand.

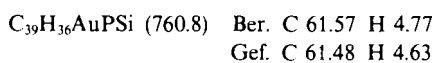
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der *Degussa AG* und *Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden* und *Prof. F. E. Wagner*, Techn. Univ. München, für das Mößbauer-Spektrum.

Experimenteller Teil

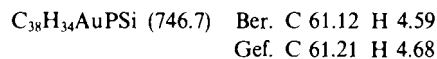
Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 283 (KBr-Küvetten). – $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60 (60 MHz). – $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WH 90 oder Jeol FX 900 (beide 90 MHz); MS: Varian MAT-SM-CH 7. – $\text{ToI}(\text{Ph}_2\text{PAu})$ -Edukte wurden analog zu den jeweiligen Ph_3PAu -Derivaten hergestellt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $\text{R}_3\text{P-Au-SiR}_3$ (1–10): Zu einer Lösung von 1.0–1.5 mmol $\text{R}_3\text{P-Au-Cl}$ ($\text{R}_3\text{P} = \text{MePh}_2\text{P}$ und Me_2PhP , Lit.²⁴; $\text{R}_3\text{P} = \text{ToI}(\text{Ph}_2\text{P})$ analog Lit.²⁵) in 10–15 ml THF tropft man bei 0°C und unter Lichtausschluß zügig eine äquimolare Menge LiSiR_3 [$\text{R}_3\text{Si} = (\text{aryl})_3\text{Si}$, Lit.²⁶; $\text{R}_3\text{Si} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, Lit.²⁷] in 5 ml THF. Unmittelbar nach beendeter Zugabe bricht man die Reaktion durch Zugabe eines erbsengroßen Stückes Trockeneis ab und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. Der verbleibende feste Rückstand wird mit Ether digeriert, die Etherlösung filtriert und leicht eingeeengt. Bei Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I)/Kieselgel (2:1), beide N_2 -gesättigt, werden die Silyl-Komplexe 1–10 bei -10°C (Säule $25 \times 1 \text{ cm}$) mit Ether als schwach bis stark farbige Zonen abgetrennt. Versetzen der Eluate mit Petrolether bei -25°C ergibt feinkristalline Niederschläge, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden.

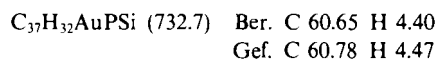
*(Diphenyl-*p*-tolylphosphan)(phenyldi-*p*-tolylsilyl)gold(I) (1)*: Ansatz: 1.08 mmol, Ausb. 238 mg (29%), lohfarben, Schmp. 122°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 423 (m, br), 514 (vs), 605 (m), 623 (m), 804 (s), 1095 (vs), 1188 (m), 1309 (w), 1427 (w), 1437 (s), 1480 (s), 1498 (m), 1598 (s, br) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.08-7.85$ (m, 27H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.33 (s, 3H, *p*-Tolyl- CH_3), 2.27 (s, 6H, Si-Tolyl- CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 55.6$.



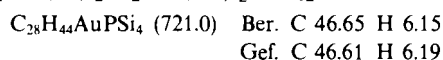
*(Diphenyl-*p*-tolylphosphan)(diphenyl-*p*-tolylsilyl)gold(I) (2)*: Ansatz: 1.39 mmol, Ausb. 265 mg (26%), lohfarben, Schmp. 147°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.15-7.75$ (m, 28H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.35 (s, 3H, *p*-Tolyl- CH_3), 2.25 (s, 3H, Si-Tolyl- CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard) = 55.6.



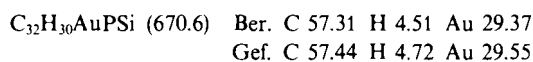
*(Diphenyl-*p*-tolylphosphan)(triphenylsilyl)gold(I) (3)*: Ansatz: 1.08 mmol, Umkrist. aus Ether (-25°C), Ausb. 214 mg (27%), lohfarben, Schmp. 177°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 427 (m, br), 512 (vs), 806 (m), 1099 (vs), 1428 (s), 1438 (w), 1480 (w), 1585 (m, br) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.25-7.83$ (m, 29H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.33 (s, 3H, Tolyl- CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 55.6$.



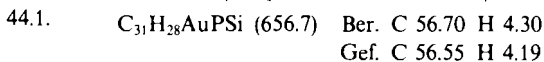
*(Diphenyl-*p*-tolylphosphan)[tris(trimethylsilyl)silyl]gold(I) (4)*: Ansatz: 1.51 mmol, Ausb. 214 mg (20%), farblos, Schmp. 103°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.32-7.68$ (m, 18H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.28 (s, 3H, Tolyl- CH_3), 0.08 (s, 27H, SiMe_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 53.9$. – MS (70 eV): m/z (%) = 720 (1.2) [M^+], 705 (0.7) [$\text{M} - \text{Me}$], 647 (5.1) [$\text{M} - \text{SiMe}_3$], 589 (0.3) [$\text{M} - \text{Si}_2\text{Me}_5$], 531 (0.8) [$\text{M} - 2\text{SiMe}_3 - \text{Me}$], 473 (0.1) [$\text{M} - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], 444 (0.5) [$\text{M} - \text{PPh}_2\text{ToI}$], 371 (4.0) [$\text{M} - \text{PPh}_2\text{ToI} - \text{SiMe}_3$], 298 (0.2) [$\text{M} - \text{PPh}_2\text{ToI} - 2\text{SiMe}_3$], 276 (74.6) [PPh_2ToI], 247 (0.4) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], 226 (0.1), 199 (8.1) [PPhToI], 197 (21.3) [Au], 185 (2.0) [PPh_2], 174 (3.1) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$], 122 (9.2) [PTol], 108 (20.4) [PPh], 101 (1.5) [Si_2Me_5], 91 (2.1) [ToI], 77 (4.6) [Ph], 73 (100) [SiMe_3].



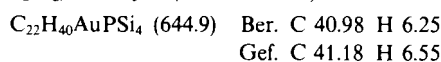
*(Diphenyl-*p*-tolylsilyl)(methyldiphenylphosphan)gold(I) (5)*: Ansatz: 1.05 mmol, Ausb. 401 mg (51%), dunkelgrün, Schmp. 113°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 429 (w, br), 507 (vs), 520 (s), 610 (w), 619 (w), 801 (m), 888 (s), 1094 (vs), 1428 (s), 1437 (m), 1485 (m), 1595 (m, br) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.20-7.98$ (m, 24H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.27 (s, 3H, Tolyl- CH_3), 1.93 [d, $J(\text{PCH}) = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, PCH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard) =



(Methyldiphenylphosphan)(triphenylsilyl)gold(I) (6): Ansatz: 1.33 mmol, Ausb. 414 mg (47%), rot, Schmp. 146°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 428 (m, br), 506 (vs), 520 (s), 886 (s), 1026 (s), 1094 (vs), 1427 (s), 1436 (m), 1483 (m), 1588 (m, br) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.27-7.98$ (m, 25H, C_6H_5), 1.88 [d, $J(\text{PCH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, PCH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 43.7$. – Mößbauer-Spektrum (4.2 K, ^{197}Pt -Quelle): $\text{IS} = 4.77 \pm 0.02 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 9.20 \pm 0.05 \text{ mm/s}$.



(Methyldiphenylphosphan)[tris(trimethylsilyl)silyl]gold(I) (7): 1.22 mmol, Ausb. 248 mg (32%), farblos, Schmp. 93°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.32-7.68$ (m, 10H, C_6H_5), 1.87 [d, $J(\text{PCH}) = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, PCH_3], 0.02 (s, 27H, SiMe_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 44.4$.



(Dimethyldiphenylphosphan)(triphenylsilyl)gold(I) (8): Ansatz: 1.87 mmol, Ausb. 285 mg (26%), farblos, Schmp. 111°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 424 (m, br), 493 (s, br), 518 (vs), 908 (vs), 1096 (vs),

1428 (vs), 1583 (m, br) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.25-7.82$ (m, 20H, C_6H_5), 1.62 [d, 6H, PCH_3 , $J(\text{PCH}) = 8.0$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 34.9$. — MS (70 eV): $m/z = 517$ (0.1) [M - Ph], 336 (0.3) [AuPMe_2P], 259 (1.7) [SiPh_3], 182 (1.1) [SiPh_2], 138 (100) [PMe_2P], 123 (84.9) [PMePh], 105 [SiPh].

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{AuPSi}$ (594.5) Ber. C 52.53 H 4.41
Gef. C 52.78 H 4.60

(Diphenyl-*p*-tolylphosphan)(methyl-diphenylsilyl)gold(I) (9): Roter Feststoff, der sich schnell unter Bildung von kolloidalem Gold zersetzt. Nur spektroskopisch identifiziert: $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.27-7.88$ (m, 28H, C_6H_5 und C_6H_4), 2.32 (s, 3H, Toly- CH_3), 0.53 (s, 3H, SiCH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 54.6$.

(Methyl-diphenylphosphan)(methyl-diphenylsilyl)gold(I) (10): Roter Feststoff, der sich schnell unter Bildung von kolloidalem Gold zersetzt. Nur spektroskopisch identifiziert: $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.22-7.92$ (m, 20H, C_6H_5), 1.93 [d, $J(\text{PCH}) = 7.4$ Hz, 3H, PCH_3], 0.55 (s, 3H, SiCH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, ext. H_3PO_4 als Standard): $\delta = 43.5$.

Darstellung von 2 und 3 aus [TolPh₂PAu]BF₄: Zu 625 mg (1.23 mmol) TolPh₂PAuCl in 110 ml Toluol gibt man unter Rühren 239 mg (1.23 mmol) AgBF₄. Nach 20min. Rühren trennt man von ausgefallenem AgCl ab und tropft zum farblosen Filtrat bei 0°C und unter Lichtausschluß eine Lösung von 1.23 mmol LiSiPh₃ in 3 ml THF. Die weitere Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie oben; Ausb. an 3: 252 mg (28%). Die Darstellung von 2 erfolgt analog; Ansatz: 1.17 mmol, Ausb. an 2: 175 mg (20%). Die physikalischen und spektroskopischen Daten der so dargestellten Komplexe sind mit den zuvor mitgeteilten identisch.

Röntgenstrukturanalysen von 6 und 7: Kristalle von 6 (0.3 × 0.3 × 0.1 mm) wurden aus Ether bei -25°C, Kristalle von 7 (0.3 × 0.3 × 0.1 mm) aus Petrolether bei -25°C erhalten. — Zellparameter von 6: Triklin, $a = 1020.3(4)$, $b = 1110.7(6)$, $c = 1313.4(5)$ pm, $\alpha = 82.55(4)$, $\beta = 69.05(3)$, $\gamma = 79.9(3)^\circ$, $V = 1365 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), $d_{\text{ber.}} = 1.60$ g/cm³. Zellparameter von 7: Monoklin, $a = 976.0(9)$, $b = 1595.5(9)$, $c = 1991.4(8)$ pm, $\beta = 100.87(3)^\circ$, $V = 3046 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}} = 1.40$ g/cm³.

Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflexintensitäten im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ bzw. 46 (7) erfolgte auf einem Syntex-P₂-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der ω -Scan-Methode ($\Delta\omega = 0.9^\circ$). Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur (6: $\mu = 56.5$ cm⁻¹, 7: $\mu = 51.7$ cm⁻¹) wurden 4757 (6) bzw. 4204 (7) unabhängige Strukturparameter erhalten.

Lösung der Strukturen: Patterson-Methode. Die Wasserstoffatomlagen wurden bei 6 nach idealer Geometrie berechnet, bei 7 wurde wegen der Fehlordnung der Si(SiMe₃)₃-Gruppe auf eine Bestimmung der Wasserstofflagen in diesem Molekülteil verzichtet. Die Lagen der (fehlgeordneten) Atome Si₂-Si₄ bei 7 wurden mit einem Gewicht von 0.66, die von Si₅-Si₇ mit einem Gewicht von 0.33 verfeinert. Die Lagen der Methylgruppen-Kohlenstoffatome C₂₀₁, C₂₀₂, C₃₀₂, C₃₀₃, C₄₀₁ und C₄₀₂ sind für beide Anordnungen des Si(SiMe₃)₃-Restes identisch ($G = 1.0$), C₂₀₃, C₂₀₄, C₃₀₁ ($G = 0.66$), C₂₀₅, C₃₀₄ und C₄₀₃ ($G = 0.33$) sind nur teilweise besetzt. Die Atomparameter (anisotrope Temperaturparameter für alle Nicht-Wasserstoffatome bei 6, für alle nicht fehlgeordneten

Nicht-Wasserstoffatome und Si₁-Si₃ bei 7, isotrope Temperaturparameter für die fehlgeordneten Nicht-Wasserstoffatome von 7; Wasserstoff-Parameter nicht verfeinert) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Syntex XTL). 6: $R = 0.062$, $R_w = 0.052$ für 3190 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 3.9\sigma$, $1/w = \sigma^2 + 0.000025 \cdot F_o^2$); 7: $R = 0.039$, $R_w = 0.042$ für 3417 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 3.9\sigma$, $1/w = \sigma^2$). Tab. 3 und 4 enthalten die Atomkoordinaten, Tab. 2 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel²⁸⁾.

Umsetzungen von R₃P-Au-CH₃ mit Chlor(organo)silanen: Zu einer Lösung von 0.5–1.0 mmol des Methyl-Komplexes²⁹⁾ in 3–5 ml CH₂Cl₂ oder THF gibt man eine äquimolare Menge des Chlorsilans. Die Lösung wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Anschließend wird von kolloidalem Gold abfiltriert und die verbleibende Lösung im Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es verbleibt ein farbloser Feststoff, der mit wenig Ether gewaschen

Tab. 3. Atomkoordinaten von MePh₂P-Au-SiPh₃ (6)

Atom	x/a	y/b	z/c
Au	0.21061(7)	0.16671(6)	0.05015(5)
Si	0.1489(4)	0.2188(3)	-0.1080(3)
C10	-0.043(1)	0.270(1)	-0.083(1)
C11	-0.126(1)	0.220(1)	-0.125(1)
C12	-0.268(2)	0.261(2)	-0.105(1)
C13	-0.333(2)	0.357(2)	-0.042(2)
C14	-0.256(2)	0.410(1)	0.002(1)
C15	-0.116(2)	0.366(1)	-0.018(1)
C20	0.201(1)	0.086(1)	-0.196(1)
C21	0.163(1)	-0.029(1)	-0.153(1)
C22	0.199(2)	-0.129(1)	-0.213(1)
C23	0.275(2)	-0.119(1)	-0.325(2)
C24	0.313(2)	-0.003(2)	-0.372(1)
C25	0.278(1)	0.094(1)	-0.308(1)
C30	0.247(2)	0.345(1)	-0.196(1)
C31	0.185(2)	0.437(1)	-0.251(1)
C32	0.261(2)	0.528(2)	-0.320(2)
C33	0.396(2)	0.524(2)	-0.328(2)
C34	0.458(2)	0.436(2)	-0.272(2)
C35	0.383(2)	0.346(1)	-0.207(1)
P	0.2959(4)	0.1238(4)	0.1972(3)
C40	0.254(1)	0.249(1)	0.285(1)
C41	0.194(2)	0.360(2)	0.255(1)
C42	0.162(2)	0.456(2)	0.322(2)
C43	0.192(2)	0.441(2)	0.413(2)
C44	0.247(2)	0.333(2)	0.444(1)
C45	0.283(2)	0.237(1)	0.380(1)
C50	0.235(1)	-0.005(1)	0.293(1)
C51	0.094(2)	-0.012(1)	0.331(1)
C52	0.040(2)	-0.106(2)	0.406(1)
C53	0.125(3)	-0.191(1)	0.442(1)
C54	0.267(2)	-0.187(2)	0.404(2)
C55	0.324(2)	-0.094(1)	0.331(1)
C60	0.489(1)	0.093(1)	0.148(1)

Tab. 4. Atomkoordinaten von $\text{MePh}_2\text{P-Au-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (7) (fehlgeordnete Atome: siehe Text)

Atom	x/a	y/b	z/c
Au	0.12067(4)	0.06600(2)	-0.15706(2)
P	0.1574(2)	0.1239(1)	-0.0466(1)
C10	0.299(1)	0.1984(5)	-0.0324(4)
C20	0.015(1)	0.1777(6)	-0.0168(5)
C30	0.2158(9)	0.0427(5)	0.0153(4)
C31	0.172(1)	0.0326(6)	0.0760(5)
C32	0.223(1)	-0.0326(8)	0.1222(5)
C33	0.318(1)	-0.0864(7)	0.1050(6)
C34	0.362(1)	-0.0774(7)	0.0439(6)
C35	0.311(1)	-0.0148(6)	0.0002(5)
C11	0.365(1)	0.2225(7)	0.0307(5)
C12	0.474(1)	0.2801(8)	0.0404(6)
C13	0.513(1)	0.3143(7)	-0.0159(8)
C14	0.453(1)	0.2910(7)	-0.0778(6)
C15	0.344(1)	0.2331(6)	-0.0872(5)
C201	0.322(1)	-0.0088(7)	-0.3887(6)
C202	0.395(1)	0.1250(7)	-0.2770(6)
C203	0.126(2)	0.145(1)	-0.3842(9)
C204	0.433(2)	-0.114(1)	-0.200(1)
C301	-0.184(2)	-0.123(1)	-0.2738(9)
C302	-0.227(1)	0.0545(7)	-0.3329(6)
C303	-0.093(1)	-0.0724(7)	-0.4148(6)
C401	0.188(2)	-0.2164(9)	-0.2984(7)
C402	0.174(1)	-0.1774(7)	-0.1500(5)
Si1	0.1166(3)	-0.0071(2)	-0.2603(1)
Si2	0.2452(5)	0.0669(3)	-0.3304(2)
Si3	-0.1009(5)	-0.0399(3)	-0.3214(2)
Si4	0.2395(6)	-0.1326(3)	-0.2265(2)
Si5	0.327(1)	0.0076(6)	-0.2886(4)
Si6	-0.0618(9)	0.0308(6)	-0.3575(4)
Si7	0.076(1)	-0.1496(5)	-0.2392(4)
C205	0.467(4)	-0.071(2)	-0.224(2)
C304	0.002(3)	0.125(2)	-0.399(1)
C403	-0.117(3)	-0.168(2)	-0.241(2)

und dann aus THF/Petrolether umkristallisiert wird. Spektroskopische Daten und Elementaranalysen zeigen, daß es sich dabei um den jeweiligen Chloro-Komplex $\text{R}_3\text{P-Au-Cl}$ handelt. Die entstandenen Silane werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Zugabe authentischer Silane führt zur Verstärkung der jeweiligen Signale) und gaschromatographisch (Koinjektion mit authentischen Proben) aus den Reaktionsgemischen nachgewiesen. HSiPh_2Me verbleibt zusammen mit unumgesetztem HSiPh_2Cl nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch im Rückstand. Die Silane können daraus mit Petrolether extrahiert werden.

Umsetzung von $\text{R}_3\text{P-Au-OAc}$ mit Chlor(organo)silanen: Zu einer Lösung von 1.0–1.5 mmol $\text{R}_3\text{P-Au-OAc}$ (dargestellt durch Umsetzung von $\text{R}_3\text{P-Au-Cl}$ mit AgOAc in Benzol; 20stdg. Rückflußröhren; Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether bei -25°C) in 10 ml THF werden 0.15–0.25 mmol des Chlorsilans gegeben, wo-

bei sofortiger Rotfärbung des Reaktionsgemisches erfolgt. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Petrolether erhält man einen farblosen Niederschlag des jeweiligen Chloro-Komplexes, der abgetrennt, mehrfach mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Zur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen und gaschromatographischen Identifizierung der noch unbekanntenen Essigsäuresilylester ($\text{CH}_3\text{COOSiR}_2\text{H}$) wurde $\text{CH}_3\text{COOSiPh}_2\text{H}$ in Anlehnung an Lit.³⁰⁾ unabhängig dargestellt. Die methylierten Derivate wurden nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

Essigsäure-diphenylsilylester: 13.3 g (61 mmol) Ph_2ClSiH in 20 ml Pentan werden mit 10 g (122 mmol) Natriumacetat in 20 ml Pentan vereinigt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende, zähflüssige Rückstand destilliert; Ausb. 12.1 g (82%), farblose Flüssigkeit, Sdp. $85-87^\circ\text{C}$ (0.5 Torr). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{SiH})$ 2172 (s), $\nu(\text{CO})$ 1723 (vs) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.33-7.97$ (m, 10H, C_6H_5), 5.73 (s, 1H, SiH), 2.13 (s, 3H, OCH₃).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$ (242.35) Ber. C 69.39 H 5.82

Gef. C 69.64 H 6.11

Umsetzung von 5 mit Halogenen: Zu einer Lösung von ca. 0.2 mmol 5 in ca. 2 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0°C unter Lichtausschluß eine äquimolare Menge des Halogens in ca. 1 ml CH_2Cl_2 . Nach wenigen Minuten versetzt man das Reaktionsgemisch mit Petrolether. Bei -25°C erhält man den jeweiligen Halogen-Komplex $\text{MePh}_2\text{P-Au-X}$ als farblosen Niederschlag, der abgetrennt, mehrmals mit Petrolether gewaschen, im Hochvak. getrocknet und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie elementaranalytisch identifiziert wird. Die nach Abtrennen des Chlorokomplexes erhaltene Lösung enthält ToIPh_2SiX . Die Halogensilane verbleiben nach Abziehen des Lösungsmittels als Rückstand und werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, $\text{ToIPh}_2\text{SiCl}$ auch gaschromatographisch im Vergleich mit einer authentischen Probe, identifiziert.

Umsetzung von 5 mit Methylidid: Eine Lösung von 170 mg (0.25 mmol) 5 und 40 mg (0.28 mmol) MeI in 1 ml CH_2Cl_2 wird 5 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Nach Zugabe von Petrolether fällt bei -25°C Ph_2MePAuI in Form farbloser Kristallnadeln aus, die abgetrennt, mehrmals mit Petrolether gewaschen, im Hochvak. getrocknet und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und durch Elementaranalyse identifiziert werden. Nach Abtrennen aller flüchtigen Bestandteile aus dem Filtrat erhält man $\text{ToIPh}_2\text{SiMe}$ als farblosen Feststoff (Schmp. 45°C), der zum $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich auch aus ToIPh_2SiH und MeLi in Anlehnung an Lit.³¹⁾ dargestellt wurde.

Umsetzung von 5 mit Chlorwasserstoff: Durch eine Lösung von 94 mg (0.14 mmol) 5 in 1.5 ml CH_2Cl_2 wird unter Lichtausschluß für einige Minuten trockenes HCl geleitet. Die Reaktionslösung färbt sich dabei hellrot. Nach Zugabe von Petrolether fällt bei -25°C $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ als feinkristalliner Niederschlag aus, der abgetrennt, mehrmals mit Petrolether gewaschen, im Hochvak. getrocknet und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und durch Elementaranalyse identifiziert wird. Nach Abtrennen aller flüchtigen Bestandteile aus dem Filtrat verbleibt ToIPh_2SiH als farblose Flüssigkeit, die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wird.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von PhNC-Au-SiR_3 (11–13). — a) Aus PhNC-Au-Cl : Zu einer Lösung von 1.5–1.8 mmol PhNC-Au-Cl ³²⁾ in 10 ml THF tropft man unter Rühren und Lichtausschluß bei 0°C zügig eine äquimolare Menge LiSiR_3 in ca. 5 ml THF. Unmittelbar nach beendeter Zugabe bricht man die Reaktion durch Zugabe eines erbsengroßen Stückes Trockeneis ab und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. Der verbleibende braune Rückstand wird mit Ether aufgenommen und

an neutralem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I)/Kieselgel (2:1) bei -10°C (Säule 25×1 cm) mit Ether chromatographiert. Die erste, farblose Zone enthält PhNC und wird verworfen. Aus dem folgenden braunen Eluat wird durch Einengen und Zugabe von Petrolether bei -25°C ein brauner Feststoff ausgefällt, der abgetrennt, bei -25°C aus Ether/Petrolether umkristallisiert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird; Ausb. 3–5%. Wegen der hohen Zersetzunglichkeit der Komplexe 11–13 und der geringen Ausbeuten erfolgt nur spektroskopische Charakterisierung.

b) *Aus THT-Au-Cl*: Zu ca. 1.5 mmol THT-Au-Cl³³⁾ in 10 ml THF wird bei 0°C unter Lichtausschluß zügig eine äquimolare Menge LiSiR_3 in ca. 5 ml THF getropft. Anschließend gibt man eine äquimolare Menge Phenylisocyanid zu und beendet die Reaktion durch Zugabe von Trockeneis. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei a).

Diphenyl-p-tolylsilyl(phenylisocyanid)gold(I) (11): IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2174 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.08$ – 7.82 (m, 19H, C_6H_5 , C_6H_4), 2.33 (s, 3H, CH_3).

Phenylisocyanid(triphenylsilyl)gold(I) (12): IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2173 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 6.92$ – 7.88 (m, C_6H_5).

Methyldiphenylsilyl(phenylisocyanid)gold(I) (13): IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2170 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.27$ – 7.88 (m, 15H, C_6H_5), 0.57 (s, 3H, SiCH_3).

CAS-Registry-Nummern

1: 116785-36-5 / 2: 116785-37-6 / 3: 116785-38-7 / 4: 116785-39-8 / 5: 116785-40-1 / 6: 116785-41-2 / 7: 116785-42-3 / 8: 116785-43-4 / 11: 116785-44-5 / 12: 116785-45-6 / 13: 116785-46-7 / $\text{MePh}_2\text{P-Au-Cl}$: 38686-38-3 / $\text{Me}_2\text{PhP-Au-Cl}$: 28978-09-8 / $\text{ToIPh}_2\text{P-Au-Cl}$: 107198-68-5 / $[\text{ToIPh}_2\text{PAu}]\text{BF}_4$: 116785-50-3 / $\text{Me}_2\text{PhP-Au-CH}_3$: 38785-93-2 / $\text{ToIPh}_2\text{P-Au-CH}_3$: 107198-69-6 / $\text{MePh}_2\text{P-Au-OAc}$: 116785-47-8 / $\text{ToIPh}_2\text{P-Au-OAc}$: 116785-48-9 / $\text{MePh}_2\text{PAuBr}$: 38686-39-4 / MePh_2PAuI : 54854-68-1 / PhNC-Au-Cl : 67623-10-3 / THT-Au-Cl: 39929-21-0

¹⁾ 25. Mitteilung: M. Knorr, S. Gilbert, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) C17.

²⁾ G. K. Anderson, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 66, und die dort zit. Lit.

³⁾ M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 367.

⁴⁾ C. Eaborn, A. Pidcock, B. Ratcliff, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 23.

⁵⁾ H. Schmidbaur, A. Shiotani, H. F. Klein, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2831.

⁶⁾ U. Schubert, J. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) C5.

⁷⁾ D. I. Nichols, A. S. Charleston, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2581.

⁸⁾ A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 115.

⁹⁾ A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1360.

¹⁰⁾ R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1810.

¹¹⁾ M. Melnik, R. V. Parish, *Coord. Chem. Rev.* **70** (1986) 157.

¹²⁾ J. S. Charlton, D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1484.

¹³⁾ P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1434.

¹⁴⁾ C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1426.

¹⁵⁾ M. Knorr, J. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 879.

¹⁶⁾ J. J. Juy, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Ser. B* **32** (1976) 1937.

¹⁷⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748.

¹⁸⁾ P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **98** (1985) 125.

¹⁹⁾ Verbindungen, von denen außer dem $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Derivat noch andere R_3Si -Derivate strukturell charakterisiert wurden, siehe M. C. Couldwell, J. Simpson, W. T. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 323; B. K. Nicholson, J. Simpson, W. T. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **47** (1973) 403; A. Rengstl, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113** (1980) 278; U. Schubert, M. Wiener, F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **112** (1979) 708.

²⁰⁾ J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2106.

²¹⁾ B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Radiochem.* **25** (1982) 1.

²²⁾ R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 129.

²³⁾ F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 351.

²⁴⁾ D. R. Williamson, M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 3393.

²⁵⁾ C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730.

²⁶⁾ M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 403.

²⁷⁾ G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **225** (1983) 1; W. Biffar, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1509.

²⁸⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52989, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²⁹⁾ A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 115.

³⁰⁾ E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 741.

³¹⁾ H. Gilman, H. W. Melvin, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 4050.

³²⁾ A. Sacco, M. Freni, *Gazz. Chim. Ital.* **86** (1956) 195; R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, J. Garcia, B. Bergareche, P. Brun, *Inorg. Chim. Acta* **28** (1978) 237.

³³⁾ R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 471.