

Notizen / Notes

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 34¹⁾Ein zweikerniger Gold-Silyl-Komplex mit Gold – Gold-Wechselwirkung zwischen einer (R₃P)₂Au- und einer (R₃Si)ClAu-Einheit

Jürgen Meyer, Hermann Piana, Herbert Wagner und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 6. November 1989

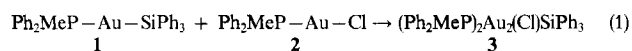
Key Words: Gold complex, dinuclear / Silyl complex / Gold – gold interaction**Transition-Metal Silyl Complexes, 34¹⁾. – A Dinuclear Gold Silyl Complex with Gold – Gold Interaction Between an (R₃P)₂Au and an (R₃Si)ClAu Unit**

Ph₂MeP – Au – Cl reacts with Ph₂MeP – Au – SiPh₃ to form the dinuclear complex (Ph₂MeP)₂Au₂(Cl)SiPh₃, which is in equilibrium with its starting compounds. An X-ray structure analysis reveals that it consists of a (Ph₂MeP)₂Au and a (Ph₃Si)ClAu

unit, which are held together by Au – Au interaction [298.07(4) pm]. The approximately linear AuL₂ units are orthogonal to each other.

Wir haben vor einiger Zeit über die Synthese von Gold-Silyl-Komplexen R₃P – Au – SiR₃ durch Umsetzung von R₃P – Au – Cl mit LiSiR₃ berichtet²⁾. Bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion fiel auf, daß besonders bei langsamer Zugabe von LiSiR₃ neben dem Signal des Chloro-Komplexes und dem des entstehenden Silyl-Komplexes ein weiteres Signal auftritt, das nach vollständiger Zugabe der stöchiometrischen Menge an LiSiR₃ wieder verschwindet. Es ist uns jetzt gelungen, diese intermediär auftretende Verbindung gezielt zu synthetisieren und ihre Zusammensetzung und Struktur zu bestimmen.

Versetzt man eine Lösung von Ph₂MeP – Au – SiPh₃ (**1**) in Dichlormethan mit einer äquimolaren Menge Ph₂MeP – Au – Cl (**2**), so hellt sich die zunächst rote Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten auf. Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, das sich nach wenigen Minuten nicht mehr verändert, zeigt neben den Signalen der Edukte bei δ = 43.7 (**1**) und 17.0 (**2**) ein etwa zehnfach intensiveres Signal bei δ = 28.9, dessen Lage mit der des bei der Umsetzung von **2** mit LiSiPh₃ intermediär auftretendem Signals übereinstimmt. Versetzt man die Reaktionslösung mit Petrolether, so fällt bei –78°C ein farbloser Niederschlag aus, der die analytische Zusammensetzung (Ph₂MeP)₂Au₂(Cl)SiPh₃ (**3**) hat (Gl. 1).



Der Verdacht, es könnte sich bei der ausgefallenen Verbindung **3** um ein 1:1-Gemisch von **1** und **2** handeln, wird nicht nur durch die Lage des neuen Signals im ³¹P-NMR-Spektrum entkräftet, sondern auch durch unterschiedliche Kopplungskonstanten J(PCH) im ¹H-NMR-Spektrum (1: 7.3, 2: 10.8, 3: 9.2 Hz). Löst man die isolierte Verbindung **3** wieder auf, so erhält man dasselbe ³¹P-NMR-Spektrum wie bei der Darstellungs-Reaktion, d. h. **3** steht in Lösung mit **1** und **2** im Gleichgewicht, wobei allerdings die Konzentration an **3** überwiegt. Die Bildung von **3** erklärt auch die von uns zuvor nicht verstandene Beobachtung, daß es bei der Synthese der Gold-Silyl-Komplexe sehr wichtig ist, die Lösung von LiSiR₃ sehr zügig

zur Lösung von R₃P – Au – Cl zu geben²⁾: Bei langsamerer Zugabe bildet sich durch Reaktion von R₃P – Au – SiR₃ mit unumgesetztem Chloro-Komplex der Zweikern-Komplex **3**, der zwar teilweise wieder in die beiden Ausgangs-Komponenten dissoziiert, aber auch direkt mit LiSiR₃ zu noch unbekanntem Verbindungen reagiert (die instabil sind und zerfallen), wodurch die Ausbeute an R₃P – Au – SiR₃ deutlich vermindert wird.

Die Spektren von **3** geben wenig Aufschluß über den Bau dieses Komplexes. Das Auftreten nur eines Signals im ³¹P-NMR-Spektrum könnte entweder auf zwei äquivalente Phosphan-Liganden oder auf einen raschen PR₃-Austausch zurückzuführen sein. Im Schwingungsspektrum von **3** im fernen Infrarot-Bereich könnte eine starke Bande bei 253 cm⁻¹ ν(Au – Cl) und eine schwache Bande bei 348 cm⁻¹ ν(Au – Si) zugeordnet werden. Beide wären dann aber gegenüber den Edukten [Ph₂MeP – Au – SiPh₂Tol: ν(Au – Si) 386, ν(Au – P) 324; **2**: ν(Au – Cl)/ν(Au – P) 312/320 cm⁻¹] deutlich langwellig verschoben.

Der Bau des Zweikern-Komplexes **3** wurde durch eine Röntgenstruktur-Analyse aufgeklärt (Tab. 1 und 2, Abb. 1). Danach handelt es sich überraschenderweise um eine Verbindung, bei der beide Phosphan-Liganden an das eine Gold-Atom und Chloro- und Silyl-Ligand an das andere Gold-Atom koordiniert sind. Sowohl bei der

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von **3**

Au1 – Au2	298.07(4)	Au2 – P1	229.7(2)
Au1 – Cl	238.6(2)	Au2 – P2	229.6(2)
Au1 – Si	229.1(2)		
Au1-Au2-P1	95.68(5)	Au1-Si-C20	111.0(2)
Au1-Au2-P2	95.04(5)	Au1-Si-C30	113.4(3)
Au2-Au1-Cl	77.17(5)	Au2-P1-C40	107.9(3)
Au2-Au1-Si	103.79(5)	Au2-P1-C50	118.7(3)
Si-Au1-Cl	177.96(8)	Au2-P1-C60	113.2(3)
P1-Au2-P2	164.90(6)	Au2-P2-C70	108.7(3)
Au1-Si-C10	114.2(2)	Au2-P2-C80	114.9(3)
		Au2-P2-C90	116.6(3)

Bildung von **3** als auch bei der Dissoziation in **1** und **2** muß also sowohl ein Phosphan-Ligand als auch der Chloro- oder Silyl-Ligand zwischen zwei Gold-Atomen ausgetauscht werden.

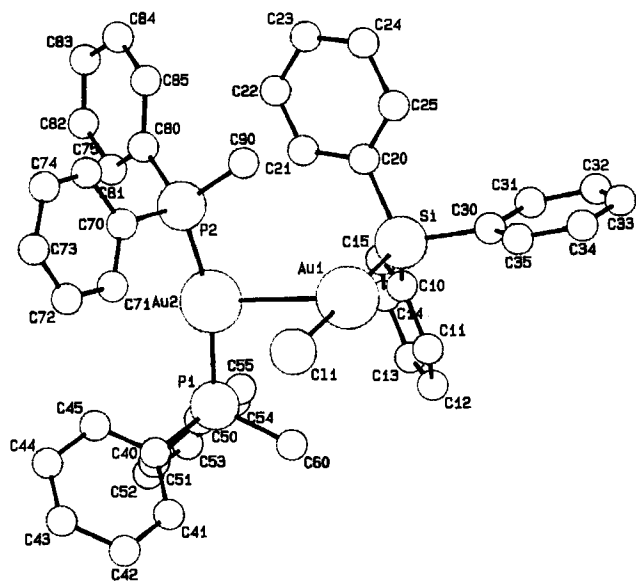


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Formal besteht **3** aus einer L_2Au^+ -Einheit ($L = PMePh_2$) und einer X_2Au^- -Einheit ($X = Cl, SiPh_3$), die durch Au–Au-Wechselwirkung miteinander verknüpft sind. Interessanterweise ist der Au–Au-Abstand in **3** [298.07(4) pm] der gleiche wie in den gut untersuchten zweikernigen Gold-Komplexen, in denen zwei gleichartig substituierte Au(I)-Atome d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen eingehen³⁾. Die Ligand-Gold-Ligand-Achsen der beiden annähernd linear koordinierten Gold-Atome stehen ungefähr senkrecht aufeinander [Torsionswinkel Cl–Au1–Au2–P1 –81.94(8)°, Cl–Au1–Au2–P2 87.42(8)°]. Im Kristallgitter liegen diskrete Dimer-Einheiten vor; die Au–Au-Abstände zu Nachbar-Einheiten sind größer als 750 pm.

Aus gegeneinander um etwa 90° verdrehten linearen L_2Au^+ und X_2Au^- -Einheiten sind auch Pyridin- oder Tetrahydrothiophen-„Addukte“ der Gold(I)-halogenide aufgebaut ($L =$ Pyridin oder THT; $X =$ Halogenid)^{4,5)}, in denen allerdings nicht wie in **3** diskrete Zweikern-Einheiten, sondern Au_4^- - oder Au_{∞} -Ketten auftreten. Außerdem sind die Au–Au-Abstände meist deutlich länger (bis zu 356 pm) als in **3**. Nur in „pyAuCl“^{4a)} [Au–Au 299.0(1) pm] und in „(THT)AuI“⁵⁾ [Au–Au 296.7(2) und 298.0(2) pm] ist der Au–Au-Abstand ähnlich kurz.

In den Kristallgittern mancher neutraler Gold(I)-Komplexe $L-Au-X$ ($L =$ Neutral-Ligand, $X =$ negativ geladener Ligand) ordnen sich die molekularen Einheiten ebenfalls in der Weise an, daß relativ kurze Au–Au-Kontakte auftreten und die Torsionswinkel $L-Au-Au-L$ ca. 90° betragen^{3a)}. Für $L =$ Phosphan wird eine derartige Packung der Komplexe gefunden, wenn die Phosphan-Liganden nicht zu sperrig sind: Bei $Cl_3P-Au-Cl$ ^{6a)} bilden sich Zickzack-Ketten von Gold-Atomen aus, $Me_3P-Au-I$ ^{6b)}, $Ph_2HP-Au-Br$ ^{6c)} und $2,4,6-tBu_3C_6H_2H_2P-Au-Cl$ ^{6d)} kristallisieren in Form diskreter Dimerer.

Einige strukturelle Details in **3** deuten darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse komplexer sind als eine rein elektrostatisch bedingte Wechselwirkung zwischen einem L_2Au^+ -Kation und einem X_2Au^- -Anion. Im L_2Au^+ -Teil sind die beiden Phosphan-Liganden

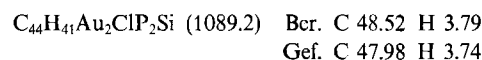
symmetrisch vom zweiten Gold-Atom weggebogen [Au1–Au2–P 95.68(5) und 95.04(5)°], was in Einklang mit einer Au–Au-Bindung ist. Dagegen ist die nahezu lineare Si–Au1–Cl-Achse [177.96(8)°] relativ zum Au1–Au2-Vektor gekippt, wodurch der Winkel Au2–Au1–Cl stark verkleinert [77.17(5)°] und der Winkel Au2–Au1–Si [103.79(5)°] stark vergrößert wird. Dies könnte rein sterische Ursachen haben: Der sperrige $SiPh_3$ -Ligand an Au1 ist dadurch vom $(R_3P)_2Au$ -Teil weiter entfernt. Möglicherweise ist das Kippen des Si–Au–Cl-Vektors aber auch ein Indiz für eine beginnende Wechselwirkung zwischen dem Chloro-Substituenten an Au1 und dem benachbarten Gold-Atom Au2. Darauf könnte der signifikant verlängerte Au1–Cl-Abstand von 238.6(2) pm hindeuten. In $dppm(AuCl)_2$ ⁷⁾ und $dppe(AuCl)_2$ ⁸⁾ ist diese Bindung z. B. 228.8(1) bzw. 231.4(5) pm lang, im $AuCl_2$ -Teil der Struktur von $PyAuCl$ 229(1) pm³⁾. Allerdings ist in **3** der Au2–Cl-Abstand mit 337.9(2) pm noch viel zu groß als daß man von einer Chloro-Brücke oder auch nur einem halbverbrückenden Chloro-Liganden sprechen könnte. Möglicherweise als Folge der Verlängerung (Schwächung?) der Au1–Cl-Bindung ist die Au–Si-Bindung [229.1(2) pm] verkürzt. Da der anionische Komplex $[Cl-Au-SiPh_3]^-$ nicht bekannt ist, muß sich der Vergleich auf $Ph_2MeP-Au-SiPh_3$ [Au–Si (235.4(4) pm)²⁾ stützen: Die Verkürzung in **3** erscheint aber ausgeprägter als man beim Austausch des PR_3 -Liganden gegen Cl^- erwarten würde. Im $(Ph_2MeP)_2Au$ -Teil von **3** sind die Au–P-Abstände [229.7 und 229.6(2) pm] vergleichbar mit denen in $[(Ph_2MeP)_2Au]PF_6$ [231.6(4) pm]⁹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Degussa AG* und *Wacker-Chemie GmbH* für Chemikalien-Spenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

Darstellung von $(Ph_2MeP)_2Au_2(Cl)SiPh_3$ (3**):** Eine Lösung von 238 mg (0.36 mmol) **1**²⁾ und 156 mg (0.36 mmol) **2**¹⁰⁾ in 1.5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. 2 h gerührt. Nach wenigen min färbt sich die Lösung hellrot. Nach Zugabe von Petrolether fällt bei –78°C ein hellrotes Pulver aus, das abgetrennt, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 205 mg (52%), Schmp. (DTA) 133°C (Zers.). – ¹H-NMR (Varian T 60, CH_2Cl_2): $\delta = 2.15$ [d, 6H, PCH_3 ; $J(PCH) = 9.2$ Hz], 7.15–7.90 (m, 35H, Ph). – ³¹P-NMR (Bruker WH 90, 36.23 MHz, CH_2Cl_2/CD_2Cl_2): $\delta = 28.9$.



Röntgenstrukturanalyse von **3:** Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.7 mm) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels im Laufe mehrerer Monate bei –25°C aus CH_2Cl_2 /Pentan erhalten. – **Zellparameter:** monoklin, $a = 1325.8(6)$, $b = 1391.3(3)$, $c = 2251.8(7)$ pm, $\beta = 98.42(3)^\circ$, $V = 4109 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}} = 1.76$ g/cm³. – **Datensammlung:** Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ($\mu = 73.2$ cm^{–1}) wurden 6164 unabhängige Strukturparameter erhalten. Transmission min. 46.0%, max. 100%. – **Lösung der Struktur:** Patterson-Methode. Die Lagen

Tab. 2. Atomparameter von 3

Atom	x	y	z	B _{equ}
Au1	0.12945(2)	0.11167(2)	0.76094(1)	2.980(6)
Au2	0.28706(2)	0.11604(2)	0.86985(1)	2.903(6)
C1	0.2851(2)	0.1161(2)	0.7196(1)	4.87(5)
P1	0.3218(1)	-0.0457(1)	0.87020(8)	2.63(4)
P2	0.2982(1)	0.2806(1)	0.87412(9)	2.78(4)
Si	-0.0216(2)	0.1126(2)	0.79896(9)	2.88(4)
C10	-0.0438(5)	0.0026(5)	0.8439(3)	2.8(2)
C11	-0.0410(6)	-0.0864(6)	0.8155(4)	4.4(2)
C12	-0.0588(7)	-0.1732(7)	0.8440(5)	5.6(2)
C13	-0.0795(7)	-0.1686(7)	0.9028(5)	5.8(2)
C14	-0.0830(8)	-0.0821(8)	0.9314(4)	5.5(2)
C15	-0.0671(6)	0.0030(6)	0.9024(4)	4.0(2)
C20	-0.0312(5)	0.2217(6)	0.8477(3)	2.9(2)
C21	0.0264(6)	0.2309(6)	0.9049(4)	3.6(2)
C22	0.0238(7)	0.3127(7)	0.9383(4)	4.4(2)
C23	-0.0327(7)	0.3930(7)	0.9138(4)	4.9(2)
C24	-0.0860(7)	0.3896(7)	0.8574(4)	5.0(2)
C25	-0.0866(6)	0.3014(6)	0.8237(4)	3.9(2)
C30	-0.1382(6)	0.1168(6)	0.7388(4)	3.4(2)
C31	-0.2351(6)	0.1060(7)	0.7547(4)	4.4(2)
C32	-0.3229(7)	0.1129(8)	0.7122(5)	5.4(2)
C33	-0.3128(8)	0.1310(7)	0.6543(5)	5.8(2)
C34	-0.2173(8)	0.1438(7)	0.6354(4)	5.4(2)
C35	-0.1330(7)	0.1353(6)	0.6793(4)	4.1(2)
C40	0.4556(5)	-0.0604(6)	0.8632(3)	2.9(2)
C41	0.4882(7)	-0.1289(8)	0.8257(4)	4.9(2)
C42	0.5901(8)	-0.1401(1)	0.8190(5)	6.5(3)
C43	0.6624(8)	-0.0754(9)	0.8545(5)	6.2(3)
C44	0.6314(8)	-0.0128(8)	0.8929(6)	6.8(3)
C45	0.5247(7)	-0.0014(7)	0.8981(5)	5.2(2)
C50	0.3000(6)	-0.1161(5)	0.9342(3)	2.9(2)
C51	0.3741(7)	-0.1726(6)	0.9659(4)	4.1(2)
C52	0.3486(7)	-0.2317(7)	1.0133(4)	5.0(2)
C53	0.2534(8)	-0.2332(8)	1.0268(4)	5.0(2)
C54	0.1766(7)	-0.1754(7)	0.9942(4)	4.8(2)
C55	0.2008(6)	-0.1181(6)	0.9485(4)	3.7(2)
C60	0.2519(6)	-0.1090(6)	0.8066(4)	3.5(2)
C70	0.4259(6)	0.3165(6)	0.8610(4)	3.3(2)
C71	0.4879(6)	0.2533(8)	0.8382(4)	4.5(2)
C72	0.5859(7)	0.2839(9)	0.8276(4)	5.6(2)
C73	0.6163(7)	0.3752(9)	0.8390(5)	6.0(3)
C74	0.5518(9)	0.4387(8)	0.8610(6)	7.1(3)
C75	0.4578(7)	0.4109(7)	0.8749(6)	6.0(3)
C80	0.2822(6)	0.3326(6)	0.9458(3)	3.2(2)
C81	0.3056(7)	0.2748(7)	0.9980(4)	4.4(2)
C82	0.2908(9)	0.3158(9)	1.0531(4)	6.0(3)
C83	0.2571(9)	0.4056(8)	1.0585(5)	6.4(3)
C84	0.2328(9)	0.4637(8)	1.0049(5)	6.3(3)
C85	0.2466(8)	0.4268(7)	0.9504(4)	4.8(2)
C90	0.2139(7)	0.3463(6)	0.8185(4)	3.8(2)

der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). $R = 0.035$, $R_w = 0.035$ für 5368 Reflexe mit $F_o \geq 2.0 \sigma(F_o)$. $1/w = \sigma^2$. In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben¹¹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 116785-41-2 / 2: 38686-38-3 / 3: 125519-22-4

¹⁾ 33. Mitteilung: U. Schubert, Ch. Müller, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 165.

²⁾ J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 223.

³⁾ ^{3a)} P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102; **16** (1983) 114. — ^{3b)} H. Schmidbaur, K. Dziwok, A. Grohmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 893.

⁴⁾ ^{4a)} H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 81. — ^{4b)} W. Conzelmann, W. Hiller, H. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512** (1984) 169.

⁵⁾ S. Åhrland, B. Norén, A. Oskarsson, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1330.

⁶⁾ ^{6a)} G. J. Arai, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **81** (1962) 307. — ^{6b)} S.

Åhrland, K. Dreisch, B. Norén, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41** (1987) 173. — ^{6c)} D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 907. — ^{6d)} H. Schmidbaur, persönliche Mitteilung.

⁷⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748.

⁸⁾ P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **98** (1985) 125.

⁹⁾ J. H. Guy, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32** (1976) 1937.

¹⁰⁾ C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730.

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54176, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[365/89]