

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 35¹⁾Silber(I)-Silyl-Komplexe $(R_3P)_nAgSiR'_3$ ($n = 1-3$)

Herbert Wagner und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 6. April 1990

Key Words: Silver complexes / Silyl ligands

Transition-Metal Silyl Complexes, 35¹⁾. – Silyl Complexes of Silver(I), $(R_3P)_nAgSiR'_3$ ($n = 1-3$)

The complexes $(R_3P)_nAgSiR'_3$ ($n = 1-3$), $dppm(AgSiR'_3)_2$, and $dppe(AgSiR'_3)_2$ [$SiR'_3 = Si(aryl)_3$ or, except for $n = 3$, $Si(SiMe_3)_3$] are prepared from the corresponding halide complexes or $dppm/dppe(AgNO_3)_2$ with $LiSiR'_3$. The stability of the products increases with increasing n ; the $dppe$ - or $dppm$ -substi-

tuted complexes are distinctly more stable than the corresponding complexes with monodentate phosphane ligands. The silver-silicon bond is highly polar as demonstrated by their properties.

Silyl-Komplexe der Metalle der 1. Nebengruppe waren bis vor kurzem nahezu unbekannt. Vor Beginn unserer Arbeiten war nur die Verbindung $Ph_3P-Au-SiPh_3$ isoliert und charakterisiert worden²⁾. Silylcuprate, die durch Umsetzung von Silyllithium-Verbindungen mit Kupferhalogeniden oder -organen erzeugbar sind, werden zwar in der organischen Synthese eingesetzt, sind aber unseres Wissens bisher nicht isoliert worden. Vor kurzem berichteten Cowley et al. über die Synthese von $(Me_3P)_3MSiPh_3$ ($M = Cu, Ag$)³⁾.

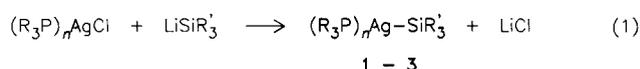
Die Lücke bei Silber-Silyl-Komplexen ist um so erstaunlicher, als Metallkomplexe mit Silber-Kohlenstoff-, -Germanium- und -Zinn-Bindungen schon lange bekannt sind. Neben vielen Beispielen für Organosilber-Verbindungen⁴⁾ finden sich in der Literatur die Komplexe $(Ph_3P)_nAgGePh_3$ ($n = 1, 3$)⁵⁾ und $(Ph_3P)_3AgSnCl_3$ ⁶⁾.

Aufbauend auf unsere systematischen Untersuchungen an Gold(I)-Silyl-Komplexen des Typs $R_3P-Au-SiR'_3$ ^{1,7)} berichten wir in dieser Arbeit über die Chemie von Silber-Silyl-Komplexen. Erste Ergebnisse wurden bereits in einer Kurzzusammenfassung veröffentlicht⁸⁾. In Komplexen tritt Ag(I) zwei- bis vierfach koordiniert auf, wobei die bevorzugte Koordinationszahl von der Natur der Liganden abhängt. Da anders als bei Au(I) für alle Koordinationszahlen Phosphan-Silberhalogenid-Komplexe $(R_3P)_nAgX$ ($n = 1-3$; $X =$ Halogen) bekannt und einfach darstellbar sind, war zu erwarten, daß durch deren Umsetzung mit Silyllithium-Verbindungen Silyl-Komplexe mit linear, trigonal-planar oder tetraedisch koordinierten Silberatomen zugänglich sein könnten.

Silber-Silyl-Komplexe mit einzähligen Phosphan-Liganden

Durch Umsetzung von Phosphan-Silberhalogenid-Komplexen $(R_3P)_nAgCl$ mit Triaryl- (für $n = 1-3$) oder Tris(trimethylsilyl)silyllithium (für $n = 1-2$) in THF bei $-10^\circ C$ ($n = 1-2$) bzw. $-78^\circ C$ ($n = 3$) lassen sich Silber-Silyl-Komplexe $(R_3P)_nAgSiR'_3$ 1-3 in wenigen Minuten darstel-

len (Gl. 1). $(R_3P)_3AgCl$ reagiert, vermutlich aus sterischen Gründen, am langsamsten. Die Synthese eines Komplexes $(R_3P)_3Ag-Si(SiMe_3)_3$ gelingt aus sterischen Gründen weder nach Gl. (1) noch nach den weiter unten geschilderten alternativen Methoden. Elektronische Ursachen können ausgeschlossen werden, da die Komplexe **1a**, **1b**, **2b** und **2c** trotz des sehr sperrigen $Si(SiMe_3)_3$ -Liganden nicht instabiler sind als die Komplexe **1c** und **2a** mit Triarylsilyl-Liganden und auch gleich schnell gebildet werden. Die eingesetzten Halogenkomplexe $(R_3P)_3AgCl$ ($R_3P = Ph_3P, Ph_2MeP$) werden nach versuchter Umsetzung mit $LiSi(SiMe_3)_3$ vollständig zurückgewonnen.



	n	PR_3	SiR'_3		n	PR_3	SiR'_3
1a	1	PPh_2Tol	$Si(SiMe_3)_3$	2a	2	PPh_2Me	$SiPh_2Tol$
b	1	PPh_3	$Si(SiMe_3)_3$	b	2	PPh_2Me	$Si(SiMe_3)_3$
c	1	PPh_3	$SiPh_2Tol$	c	2	PPh_2Tol	$Si(SiMe_3)_3$
				3a	3	PPh_2Me	$SiPh_2Tol$
				b	3	PPh_2Me	$SiPh_3$

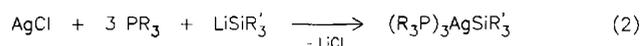
Das wenig basische Silyl-Anion $SiCl_3^-$, eingesetzt in Form von $LiSiCl_3$ ⁹⁾ und $(R_3NH)SiCl_3$ ¹⁰⁾ ($R = nPr, nBu$), reagiert mit $(Aryl)_3PAgCl$ nicht.

Tris(phosphan)silber-Silyl-Komplexe $(R_3P)_3AgSiR'_3$ (**3**) können auch durch Umsetzung von $AgCl$, R_3PAgCl oder $(R_3P)_2AgCl$ mit $LiSiR'_3$ in THF bei $-78^\circ C$ dargestellt werden, wenn durch zusätzlich zugegebenes Phosphan das Erreichen der richtigen Stöchiometrie sichergestellt wird. In den Gl. (2)–(3) wird diese Synthese-Variante an ausgewählten Komplexen demonstriert. Man geht dabei so vor, daß zunächst die Halogen-Verbindung mit $LiSiR'_3$ umgesetzt wird, wobei man rasche Reaktion beobachtet. An-

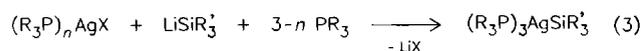
schließlich wird das Phosphan zugegeben. Als Zwischenstufen werden also bei dieser Reaktionsführung die Komplexe **1** und **2** bzw. bei der Umsetzung mit AgCl nicht charakterisierbare Phosphan-freie Silber-Silyl-Verbindungen gebildet, die durch das nachträglich zugegebene Phosphan koordinativ abgesättigt werden.

Die Synthesemethoden nach Gl. (1) und (3) haben den Vorteil, daß man von leicht zu reinigenden Silberhalogenid-Komplexen ausgehen kann. Für den Weg nach Gl. (2) benötigt man frisch gefälltes, feinpulveriges Silberhalogenid, das jedoch meist Spuren von Verunreinigungen an metallischem Silber enthält, das vermutlich den Zerfall von entstandenem Produkt katalysiert. Darstellung aus $(R_3P)_3AgCl$ und R_3PAgX ($X = Cl, I$) gibt die besten Ergebnisse.

Bei allen drei Darstellungsmethoden für die Komplexe **3** sind zur Erzielung guter Ausbeute tiefere Temperaturen erforderlich als bei der Darstellung der Komplexe **1** und **2**, obwohl die gebildeten Tris(phosphan)silber-Silyl-Komplexe **3** erheblich stabiler sind als **1** und **2** (s. unten). Der Grund dafür ist, daß die koordinativ ungesättigten Silyl-Komplexe, die als Zwischenstufen entstehen, nur bei tiefen Temperaturen in Lösung stabil sind und bei Raumtemperatur schneller zerfallen, als die Addition des Phosphans an das Silberatom erfolgt.



	PR_3	SiR'_3
3a	PPh_2Me	$SiPh_2Tol$
c	PPh_3	$SiPh_2Tol$
d	$PPhMe_2$	$SiPh_3$



	n	X	PR_3	SiR'_3
3a	2	Cl	PPh_2Me	$SiPh_2Tol$
c	1	I	PPh_3	$SiPh_2Tol$
e	1	Cl	PPh_2Tol	$SiPh_3$

Nach keinem der angeführten Synthese-Varianten wird ein Silber-Silyl-Komplex mit einem Methyl-Substituenten am Silicium erhalten. Umsetzungen mit entsprechenden Silyllithium-Verbindungen führen selbst bei tiefen Temperaturen nur zur vollständigen Zersetzung. Dieser Effekt wird, allerdings in etwas weniger ausgeprägter Form, auch bei Gold-Silyl-Komplexen beobachtet⁷⁾. Dort fällt die Stabilität deutlich mit steigender Zahl der Methylgruppen am Silicium. Ähnlich gravierende Stabilitäts-Unterschiede werden beim Austausch von Aryl- gegen Alkyl-Gruppen am Silicium bei anderen Metall-Silyl-Komplexen nicht beobachtet.

Möglicherweise destabilisieren σ -Donor-Substituenten am Silicium die stark polare Ag-Si-Bindung (s. unten) und verringern dadurch die Stabilität der Komplexe. Andere Gründe, z. B. Zerfall durch bei Silyl-Komplexen fast nie zu beobachtende β -Eliminierung, können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Auch mit mil-

deren Silylierungsmitteln wie $Hg(SiMe_3)_2$ oder $Al(SiMe_3)_3$, die zudem gegenüber Silyllithium-Verbindungen den Vorteil haben, keine reduzierenden Eigenschaften zu besitzen, können keine Silber-Tri-methylsilyl-Komplexe erhalten werden.

Die Umsetzung von $(dppe)AgCl$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), bei dem die beiden an das Silberatom koordinierten Phosphor-atom Teil eines Chelat-Liganden sind, mit einem Äquivalent $LiSiR_3$ ergibt bei $-78^\circ C$ zwar ein gelbes Pulver, das sich aber beim Trocknen schnell unter Abscheidung von elementarem Silber zersetzt. Falls es sich dabei um zu **2** analoge Komplexe handelt, sind diese deutlich instabiler als **2**.

Die Silyl-Komplexe **1** sind creme- bis ockerfarbene, die Komplexe **2** und **3** gelbe bis orange Pulver, die in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. In unpolaren Lösungsmitteln steigt die Löslichkeit merklich mit steigender Zahl von Methylgruppen am Phosphoratom an.

Alle Silber-Silyl-Komplexe sind sehr thermolabil, Licht-, Luft- und Feuchtigkeits-empfindlich, besonders in Lösung. Die analysenreine Isolierung der Komplexe **1–3** ist deswegen sehr schwierig, und die Ausbeuten sind gering. Extrahieren mit unpolaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen ermöglicht zwar eine gute Abtrennung von den meisten Verunreinigungen und von nicht umgesetzten Phosphansilberhalogeniden, führt aber dennoch nicht zu sauberen, analysenreinen Produkten. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung selbst bei Temperaturen von $-20^\circ C$ führt immer zu Zersetzung auf den Trägermaterialien unter Abscheidung von elementarem Silber. Als einzig geeignete Reinigungsmethode erwies sich schnelles Filtrieren bei tiefen Temperaturen über eine ca. 3–5 cm hohe Schicht aus Aluminiumoxid und Kieselgel (2:1). Für die geringe Stabilität der Komplexe **1–3** könnten auch die nur schwer quantitativ abtrennbaren Lithium-Salze mitverantwortlich sein, wie dies für Silber-Aryl-Verbindungen nachgewiesen wurde¹¹⁾.

Die thermische Stabilität der Silber-Silyl-Komplexe **1–3** steigt mit zunehmender Zahl an Phosphan-Liganden. Während die Komplexe mit nur einem Phosphan-Liganden im festen Zustand nur bei tiefen Temperaturen kurzzeitig haltbar sind und sich bei Raumtemperatur ohne zu schmelzen zersetzen, sind die Tris(phosphan)-Komplexe, in Abhängigkeit von den Phosphan-Substituenten, unter Ausschluß von Luft, Licht und Feuchtigkeit mehrere Wochen bei tiefen Temperaturen, teilweise sogar einige Tage bei Raumtemperatur stabil. Die erheblich besseren Ausbeuten und die erhöhte Stabilität der Komplexe **3** erleichtert ihre Isolierung. Dieses Ergebnis entspricht auch Resultaten an Silber-Germynyl-Komplexen. Auch diese sind nur als Tris(phosphan)-Komplexe längere Zeit stabil⁹⁾. Erwartungsgemäß sind die Komplexe **1a–c** deutlich instabiler als die entsprechenden Gold(I)-Silyl-Komplexe⁷⁾.

Sehr auffällig sind die extremen Stabilitäts-Unterschiede der Komplexe **2** in Lösung und als Feststoff. Während die festen Silyl-Komplexe bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar sind, zersetzen sie sich bei dieser Temperatur in allen gängigen Lösungsmitteln in kurzer Zeit. Die einzigen Lösungsmittel, in denen sich die Verbindungen **1** und **2** einigermaßen handhaben lassen, sind Ether und THF. Ein Grund dafür könnte eine Koordination der Lösungsmittel-Moleküle an die noch freie(n) Koordinationsstelle(n) des Zentralatoms sein.

Die z. T. extreme Empfindlichkeit in Lösung kann mit der für Silber typischen Labilität der Metall-Phosphan-Bindung erklärt werden. Untersuchungen an Tris(phosphan)silber-Komplexen $(R_3P)_3AgX$ ergaben z. B., daß bereits bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht Phosphan-Abspaltung oder Disproportionierung in L_2AgX und $L_4Ag^+X^-$ erfolgen kann¹²⁾. Der Zersetzung der Silber-Silyl-Komplexe in Lösung können ähnliche Gleichgewichte vorgelagert sein. Bringt man die Tris(phosphan)silber-Silyl-Komplexe **3** in Lösung, so kann durch Abspaltung eines Liganden ein Bis(phosphan)-Komplex entstehen, der dann aufgrund seiner geringen Stabilität schnell unter Abscheidung von elementarem Silber zerfällt. Da die Komplexe **3** deutlich stabiler sind als die Komplexe **2**, muß die Abspaltung des Phosphans relativ langsam erfolgen.

Einen Einfluß auf die Stabilität haben auch die elektronischen Eigenschaften der Phosphan-Liganden. So destabilisieren elektronenschiebende Gruppen am Phosphor-Atom die Komplexe. Dies äußert sich in einer abnehmenden Stabilität der Komplexe mit zunehmender Zahl an Methyl-Substituenten. Der PPhMe₂-substituierte Komplex **3d** ist fast so instabil wie die Komplexe mit nur einem oder zwei Phosphan-Liganden. Der von Cowley et al.³⁾ beschriebene, entsprechend Gl. (2) dargestellte Komplex $(Me_3P)_3AgSiPh_3$ konnte von uns nicht isoliert werden.

Die Instabilität der Komplexe **1–3** verhindert eine Molmassen-Bestimmung; das Vorliegen von Oligomeren kann daher nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Die Röntgenstrukturanalyse von $dppe[AgSi(SiMe_3)_3]_2$ (**5c**) (s. unten) belegt aber zumindest für diesen Fall einen monomeren Aufbau mit linearer Koordination der Silber-Atome. Wegen der Thermolabilität konnten für **1** und **2** neben C,H-Analysen nur ¹H-NMR-Spektren erhalten werden, welche die in den Formeln angegebene Stöchiometrie der Komplexe bestätigen. Die für ³¹P- und besonders ²⁹Si-NMR-Spektren erforderlichen längeren Meßzeiten führten selbst bei tiefen Temperaturen zur Zersetzung der Komplexe und zur Abscheidung von elementarem Silber. Nur von den Tris(phosphan)-Komplexen **3** konnten ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen werden.

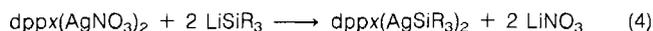
Auffallend ist die Verringerung der Kopplungskonstanten ²J(PCH) von 4.2 Hz im Edukt $(Ph_2MeP)_2AgCl$ auf 2.2 Hz bei **2a** und 2.0 Hz bei **2b**, wie sie in ähnlicher Weise auch bei Gold(I)-Silyl-Komplexen auftritt. Bei den Tris(phosphan)-Komplexen **3** ist die Verringerung von ²J(PCH) gegenüber den entsprechenden Halogeno-Komplexen noch ausgeprägter [0.3 Hz bei **3a** und 0.0 Hz bei **3d** verglichen mit 3.7 Hz in $(Ph_2MeP)_3AgCl$ oder 2.8 Hz in $(Ph_2MeP)_3-AgI$].

Eine Kopplung zwischen ¹⁰⁷Ag oder ¹⁰⁹Ag mit ³¹P wird nicht beobachtet. Dies ist nicht ungewöhnlich, da Silber-Phosphor-Kopplungen in der Regel erst bei Temperaturen unter –40 bis –80 °C zu beobachten sind^{12,13)}. Bei höheren Temperaturen erhält man wegen Austauschprozessen nur verbreiterte Signale. Bei –20 °C war bei den Silber-Silyl-Komplexen noch keine Kopplung zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen ist die Löslichkeit zu gering und bei den langen Meßzeiten tritt Zersetzung ein.

Silber-Silyl-Komplexe mit zweizähligen Phosphan-Liganden

Komplexe der Münzmetalle mit dppm-Liganden (dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$) haben eine sehr interessante Strukturchemie. So sind auch eine Reihe von Silber-Clustern mit dppm-Liganden bekannt¹⁴⁾. Es sollte überprüft werden, ob auch mit Silyl-Liganden derartige mehrkernige Komplexe gebildet werden.

Da Komplexe des Typs dppm- bzw. dppe(AgX)₂ (X = Halogen) nicht bekannt sind, wurde statt dessen dppm-(AgNO₃)₂ bzw. dppe(AgNO₃)₂¹⁵⁾ mit Triarylsilyllithium-Verbindungen bzw. Tris(trimethylsilyl)silyllithium bei –78 °C umgesetzt. Dabei entstehen die Silyl-Komplexe **4** und **5** als orange bzw. ockerfarbene Feststoffe (Gl. 4). Die Darstellung von stabilen Derivaten mit Methylgruppen am Silicium gelang auch hier nicht. Die Komplexe **4** und **5** sind in festem Zustand einige Tage gegenüber Licht, Luft und Feuchtigkeit stabil. Sie sind somit deutlich stabiler als entsprechende Silyl-Komplexe mit einzähligen Phosphan-Liganden (**1**) und in ihrer Stabilität vergleichbar mit den Tris(phosphan)silber-Silyl-Komplexen **3**. Im Unterschied zu dieser erstaunlich hohen Stabilität im festen Zustand zersetzen sie sich in Lösung bei Raumtemperatur schnell unter Abscheidung von elementarem Silber. Die Triarylsilyl-Verbindungen sind stabiler als die Tris(trimethylsilyl)silyl-Derivate. Die Art des Brückenliganden hat dagegen keinen signifikanten Einfluß auf die Stabilität.



			4, 5		
	dppx	SiR ₃		dppx	SiR ₃
4a	dppm	SiPh ₂ Tol	5a	dppe	SiPh ₂ Tol
b	dppm	SiPh ₃	b	dppe	SiPh ₃
c	dppm	Si(SiMe ₃) ₃	c	dppe	Si(SiMe ₃) ₃

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **4** und **5** entsprechen der Erwartung. In den ³¹P-NMR-Spektren findet man leicht verbreiterte Singulets, was die chemische Äquivalenz der beiden Phosphoratome beweist.

Bei dem dppm-verbrückten Komplex **4b** wurde manchmal, aber nicht kontrollierbar, eine ebenfalls gelborange Substanz (**4b***) mit gleichen ¹H-NMR-Daten und C,H-Analysenwerten isoliert. Bei der Umsetzung von dppm(AgNO₃)₂ mit zwei Äquivalenten LiSiPh₂Tol wurde stets ein Gemisch zweier Komplexe gebildet, die sich nur im ³¹P-NMR-Spektrum unterscheiden (**4a** und **4a***). Eine Trennung beider Komplexe war nicht möglich.

Die ³¹P-NMR-Spektren von **4a*** und **4b*** zeigen Quartetts bei δ = –0.28 bzw. –0.95 mit Kopplungskonstanten von 85 bzw. 86 Hz. Tieftemperaturmessungen lieferten das gleiche Ergebnis. Diese Signalaufspaltung ist nicht mit einer Kopplung mit den beiden Silberisotopen ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag zu erklären, die ein Dublett von Dubletts mit vier gleich intensiven Signalen ergeben würde. Außerdem wurde, wie zuvor erwähnt, bei allen anderen Silber-Silyl-Komplexen bei Raumtemperatur keine Kopplung zwischen Phosphor und Silber beobachtet. Es könnte sich vielmehr um höherkernige

Oligomere (mit AB-Spinsystem für die ^{31}P -Resonanzen) handeln, da die analytische Zusammensetzung dieser Verbindungen mit der von **4a** und **4b** übereinstimmt.

Aus Pentan konnten bei -24°C feine, gelbbraune Kristalle von **5c** erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Da die Kristalle sehr thermolabil sind, wurde die Untersuchung bei -120°C durchgeführt. Obwohl wegen Problemen mit der Stabilität der Kristalle die Molekülstruktur nicht unter einen *R*-Faktor von 0.1 verfeinert werden konnte und somit eine Diskussion der Röntgenstrukturanalyse nicht sinnvoll ist, stehen trotzdem einige wichtige Informationen zur Geometrie von **5c** zur Verfügung.

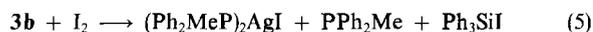
Komplex **5c** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$, d. h. das Molekül besitzt kristallographische Inversionssymmetrie (Inversionszentrum zwischen den beiden CH_2 -Gruppen des dppe-Liganden). Die Silber-Atome sind nahezu linear koordiniert [$\text{Ag}-\text{Si}$ 240.7(5), $\text{Ag}-\text{P}$ 242.0(4) pm, $\text{P}-\text{Ag}-\text{Si}$ 171.6(2)°]. Wegen der Inversions-Symmetrie haben die beiden Silberatome maximalen Abstand zueinander, und eine intramolekulare Wechselwirkung ist auszuschließen. Auch für intermolekulare Wechselwirkungen gibt es keine Hinweise. **5c** ist isomorph mit dem entsprechenden Gold-Silyl-Komplex $\text{dppe}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}^{16}$. Die erhöhte Stabilität der Silyl-Komplexe **4** und **5** verglichen mit den entsprechenden Einkernverbindungen **1** ist also eindeutig nicht auf Wechselwirkung zwischen den Zentralatomen zurückzuführen.

Reaktivität von Silber-Silyl-Komplexen

Die Metall-Silicium-Bindung in Gold-Silyl-Komplexen $\text{R}_3\text{PAuSiR}_3$ ist sehr polar und wird z. B. durch Halogene, HCl oder Methyljodid leicht gespalten. Die Gold-Komplexe wirken dabei als Silylierungsmittel, d. h. bei diesem Umsetzungen entstehen jeweils Halogen-Komplexe R_3PAuX und die entsprechend substituierten Silane (R_3SiX , R_3SiH oder R_3SiMe)⁷.

Silber-Silyl-Komplexe verhalten sich sehr ähnlich. Wegen der zu geringen Stabilität der Mono- und Bis(phosphan)-substituierten Komplexe **1** und **2** wurden Studien zur Reaktivität nur an den stabileren Komplexen **3–5** durchgeführt.

Tropft man zu einer Lösung von $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgSiPh}_3$ in CH_2Cl_2 bei -40°C eine Lösung von Iod in CH_2Cl_2 , beobachtet man sofortige Entfärbung der zunächst gelben Lösung. An Produkten werden quantitativ $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgI}$, PPh_2Me und Ph_3SiI isoliert bzw. identifiziert (G. 5).



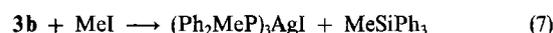
Auffallend bei dieser Reaktion ist das Auftreten von unkoordiniertem Phosphan. Dies kann nicht allein auf die hohe Liganden-Labilität von vierfach koordinierten Silber-Komplexen zurückgeführt werden. Damit der nucleophile Angriff durch ein Iodmolekül erst möglich ist, muß zunächst ein Ligand vom Zentralatom abgespalten werden, da das Silber die Koordinationszahl von vier nicht überschreitet. Nach erfolgter Abspaltung des Phosphans kann die Reaktion mit Iod nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus

ablaufen. Da Addition des Halogens und Abspaltung des Iodsilans innerhalb weniger Sekunden erfolgen, konnten keine Zwischenstufen nachgewiesen werden. Die Rückaddition des Phosphans an das bei der Reaktion gebildete $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgI}$ ist weitaus langsamer; deswegen werden $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgI}$ und unkoordiniertes Phosphan isoliert.

Die gleiche Beobachtung wird bei der Umsetzung von **3e** mit getrocknetem HCl bei -40°C in CH_2Cl_2 gemacht, die stark exotherm verläuft. Leitet man einen zu kräftigen HCl-Strom durch die Lösung, kann es sogar zu einer Explosionsartigen Zersetzung kommen. Als Produkte lassen sich $(\text{ToIPh}_2\text{P})_2\text{AgCl}$, ToIPh_2P und HSiPh_3 nachweisen (Gl. 6).



Im Unterschied zu den selbst bei -40°C augenblicklich ablaufenden Reaktionen mit I_2 oder HCl erfordert die Umsetzung mit MeI (Gl. 7) mehrere Stunden.

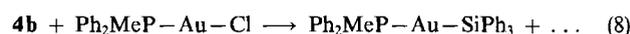


Wegen der langen Reaktionsdauer ist eine Wiederanlagerung des zunächst abgespaltenen Phosphans möglich, so daß nur der Tris(phosphan)-Komplex $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgI}$ gefunden wird. Während der Reaktion aufgenommene ^1H -NMR-Spektren ergaben keine Hinweise auf eventuell auftretende Zwischenstufen.

Die Umsetzungen der dppe- bzw. dppm-verbrückten Silber-Silyl-Komplexe **4a, b** und **5a, b** mit Halogenen, MeI oder HCl verlaufen analog. Als Abspaltungsprodukte wurden die gleichen Silane wie bei Reaktionen (5)–(7) charakterisiert. Neben Silberhalogenid, das stets als Hauptprodukt entsteht, werden verschiedene Silbercluster $[\text{L}_x\text{Ag}_y\text{X}_z]$ mit $\text{L} = \text{dppe}$ bzw. dppm gebildet. Das Auftreten von Silberhalogenid ist nicht überraschend, da Verbindungen der Zusammensetzung $\text{dppe}(\text{AgX})_2$ oder $\text{dppm}(\text{AgX})_2$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) nicht existieren. Durch das gleichzeitige Vorhandensein von AgX und $\text{dppm}(\text{AgX})/\text{dppe}(\text{AgX})$ im Reaktionsgemisch können sich verschiedene Silbercluster aufbauen, von denen in der Literatur eine große Zahl beschrieben ist. Auf die Aufklärung der genauen Zusammensetzung wurde verzichtet, da die Umsetzungen zum einen in sehr kleinen Ansätzen durchgeführt wurden, zum anderen die schlechte Löslichkeit der entstandenen Cluster eine spektroskopische Untersuchung erschwerte. Sicher nachgewiesen werden konnten $\text{dppe}(\text{AgX})$ und $[\text{dppm}_3\text{Ag}_3\text{X}_2]\text{X}$.

Die Untersuchungen zur Reaktivität bestätigten, daß die $\text{Ag}-\text{Si}$ -Bindung stark polarisiert ist, mit der positiven Partialladung am Silber-Atom. Darin gleichen Silber-Silyl-Komplexe Silberarylen, in denen die $\text{Ag}-\text{C}$ -Bindung ebenfalls stark polarisiert ist⁴.

Silyl-Übertragungs-Reaktionen sind nicht nur auf so einfache Substrate wie X_2 oder RX möglich. Umsetzung von **4b** mit $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ resultierte in einer Übertragung des Silylrestes vom Silber- auf das Gold-Atom (Gl. 8).



Diese Reaktion beweist, daß die $\text{Ag}-\text{Si}$ -Bindung schwächer ist als die $\text{Au}-\text{Si}$ -Bindung. Ähnliche Ergebnisse liegen

von Aryl-Verbindungen vor: Polyhalogenaryl-Silber-Komplexe AgR ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2, \text{C}_6\text{Cl}_5$) übertragen den Aryl-Rest auf LAuCl ($\text{L} = \text{Tetrahydrothiophen}, \text{PPH}_3, \frac{1}{2} \text{dppm}$)¹⁷. Mechanistische Untersuchungen zu diesen Reaktionen liegen nicht vor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau C. Chau-Mu für die Röntgenstrukturanalyse von **5c**, Herrn Dr. W. Buchner für die ³¹P-NMR-Messungen und Frau R. Schedl für die DTA- und Silber-Analysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – Verwendete Geräte: ¹H-NMR: Varian T60 (60 MHz) und Bruker AC200 (200 MHz). – ³¹P-NMR: Jeol FX-90Q (36.23 MHz). – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, DuPont Thermal Analyser 990. – Die Synthese und alle Aufarbeitungs-Schritte wurden unter Lichtausschluss durchgeführt.

(Triphenylphosphan) / tris(trimethylsilyl)silyl / silber(I) (**1b**): 414 mg (0.88 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}^{18}$ in 5 ml THF werden bei -10°C zu einer Suspension von 354 mg (0.22 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAgCl}]_4^{19}$ in 15 ml THF getropft. Anschließend gibt man ein kleines Stück Trockeneis zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der verbleibende schwarze Feststoff wird mit 30 ml Petrolether digeriert. Nach Abfiltrieren über eine 3 cm hohe Schicht aus Aluminiumoxid/Kieselgel (2:1) erhält man eine orangefarbene Lösung, die bis zur Trübung eingeeengt wird. Bei -24°C fällt ein cremefarbenes Kristallpulver aus, das abfiltriert, mit wenig kaltem Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Beim Trocknen scheidet die Substanz bereits Spuren von elementarem Silber aus. Ausb. 90 mg (17%), Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 0.05$ (s, 27H, SiCH_3), 7.20–7.50 (m, 15H, C_6H_5). $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{AgPSi}_4$ (617.8) Ber. C 52.49 H 6.85 Gef. C 51.93 H 6.08

(Diphenyl-p-tolylphosphan) / tris(trimethylsilyl)silyl / silber(I) (**1a**): Umsetzung und Isolierung analog **1b**. Ansatz: 423 mg (0.89 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}^{18}$, 373 mg (0.89 mmol) $\text{Ph}_2\text{ToIPAgCl}$ (dargestellt analog Lit.¹⁹, Schmp. 187°C), 20 ml THF. Ausb. 51 mg (9%), ockerfarbener Feststoff, Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -0.80$ – 0.10 (m, 27H, SiCH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 7.25–7.70 (m, 14H, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{AgPSi}_4$ (631.9) Ber. C 53.23 H 7.02
Gef. C 52.43 H 6.59

(Diphenyl-p-tolylsilyl) / triphenylphosphan / silber(I) (**1c**): Umsetzung und Isolierung analog **1b**. Ansatz: 1.45 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{ToI}^{20}$, 588 mg (0.37 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAgCl}]_4$, 20 ml THF. Ausb. 83 mg (9%), ockerfarbener Feststoff, Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 2.30$ (s, 3H, CH_3), 7.20–7.85 (m, 29H, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AgPSi}$ (643.6) Ber. C 69.05 H 5.01
Gef. C 68.63 H 5.24

(Diphenyl-p-tolylsilyl) / bis(methyldiphenylphosphan) / silber(I) (**2a**): Umsetzung und Isolierung analog **1b**. Ansatz: 1 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{ToI}^{20}$, 544 mg (1.0 mmol) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$ (dargestellt analog Lit.¹⁹, Schmp. 124°C), 30 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Ether digeriert. Ausb. 115 mg (15%), orangefarbener Feststoff, Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 1.45$ (d, 6H, PCH_3 , $^2J_{\text{PCH}} = 2.2$ Hz), 2.30 (s, 3H, CH_3), 7.30–7.80 (m, 34H, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{AgP}_2\text{Si}$ (781.7) Ber. C 69.14 H 5.54
Gef. C 68.40 H 5.11

Bis(methyldiphenylphosphan) / tris(trimethylsilyl)silyl / silber(I) (**2b**): Umsetzung und Isolierung analog **1b**. Ansatz: 541 mg (1.15 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}^{18}$, 625 mg (1.15 mmol) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$ (dargestellt analog Lit.¹⁹), 25 ml THF. Ausb. 310 mg (36%), gelber Feststoff, der schnell ölig wird und sich bei Raumtemp. rasch unter Abscheiden von elementarem Silber zersetzt. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -0.15$ – 0.10 (m, 27H, SiCH_3), 1.60 [d, 6H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH}) = 2.0$ Hz], 7.30–7.75 (m, 20H, C_6H_5).

$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{AgP}_2\text{Si}_4$ (756.0) Ber. C 55.61 H 7.07
Gef. C 55.01 H 7.43

Bis(diphenyl-p-tolylphosphan) / tris(trimethylsilyl)silyl / silber(I) (**2c**): Darstellung und Isolierung analog **1b**. Ansatz: 325 mg (0.69 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}^{18}$; 480 mg (0.69 mmol) $(\text{Ph}_2\text{ToIP})_2\text{AgCl}$ (dargestellt analog¹⁹, Schmp. 136°C); 30 ml THF. Ausb. 76 mg (12%) orangefarbener Feststoff, Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -0.80$ – 0.10 (m, 27H, SiCH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 7.25–7.70 (m, 28H, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{AgP}_2\text{Si}_4$ (908.2) Ber. C 62.16 H 6.77
Gef. C 61.56 H 6.40

Chlorotris(methyldiphenylphosphan) / silber(I): 1.43 g (10 mmol) frisch gefälltes AgCl werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu gibt man unter Rühren 6.00 g (5.58 ml, 30 mmol) Ph_2MeP . Nach wenigen min erhält man eine klare, farblose Lösung, die zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 min gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Feststoff, der mehrmals mit Petrolether gewaschen und dann im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 6.25 g (84%), Schmp. 134°C . – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 1.65$ [d, 9H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH}) = 3.7$ Hz], 7.30–7.80 (m, 30H, C_6H_5). – ³¹P-NMR (C_6D_6): $\delta = -16.9$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{AgClP}_3$ (744.0) Ber. C 62.96 H 5.28
Gef. C 61.55 H 5.05

(Diphenyl-p-tolylsilyl) / tris(methyldiphenylphosphan) / silber(I) (**3a**)

a) Aus $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgCl}$: Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{ToI}^{20}$ in 5 ml THF wird bei -78°C zu 744 mg (1.0 mmol) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgCl}$ in 20 ml THF getropft. Die dunkle Lösung wird 30 min bei -78°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt. Der verbleibende braune Rückstand wird mit 40 ml Ether digeriert und über eine ca. 3 cm hohe Schicht aus Aluminiumoxid/Kieselgel (2:1) filtriert. Man erhält eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des Ethers im Hochvak. verbleibt ein gelbes Öl, das in wenig Petrolether aufgenommen wird. Bei -25°C erhält man ein feines gelbes Pulver, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 380 mg (39%), Schmp. 57°C (Zers.). – ¹H-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 1.80$ [d, 9H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH}) = 0.3$ Hz], 2.30 (s, 3H, C_6H_4 – CH_3), 7.05–7.60 (m, 44H, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$). – ³¹P-NMR (C_6D_6): $\delta = -21.4$.

$\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{AgP}_3\text{Si}$ (982.0) Ber. C 70.94 H 5.75
Gef. C 71.15 H 5.99

b) Aus $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$: Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{ToI}$ in 5 ml THF wird bei -78°C zu 544 mg (1.0 mmol) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$ in 10 ml THF getropft. Anschließend gibt man 200 mg (1.86 ml, 1.0 mmol) PPh_2Me in 10 ml THF zu, rührt 30 min bei -78°C und läßt dann auf Raumtemp. erwärmen. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 125 mg (13%).

c) Aus AgCl : Zu einer Suspension von 143 mg (1.0 mmol) frisch gefälltem AgCl in 10 ml THF gibt man bei -78°C 1.0 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{ToI}$ in 10 ml THF. Zu der dunkelbraunen Suspension gibt man anschließend 600 mg (3.0 mmol) PPh_2Me in 10 ml THF. Die Suspension wird 60 min kräftig gerührt. Nach Erwärmen auf

Raumtemp. werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 210 mg (21%).

Tris(methyldiphenylphosphan)(triphenylsilyl)silber(I) (**3b**): 1.0 mmol LiSiPh_3 in 5 ml THF wird bei -78°C zu 744 mg (1.0 mmol) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgCl}$ in 20 ml THF getropft. Man rührt noch 30 min bei -78°C und läßt dann auf Raumtemp. erwärmen. Aufarbeitung und Isolierung erfolgen analog **3a**. Ausb. 530 mg (55%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 80°C (endotherm mit anschließender Zersetzung). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 1.65$ [d, 9H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH}) = 1.6$ Hz], 7.15–7.70 (m, 45H, C_6H_5 , C_6H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -21.2$.

$\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{AgP}_3\text{Si}$ (967.9) Ber. C 70.73 H 5.62
Gef. C 71.02 H 5.93

(Diphenyl-p-tolylsilyl)tris(triphenylphosphan)silber(I) (**3c**)

a) Aus AgCl : Darstellung und Aufarbeitung wie bei **3a** (Methode c). Ansatz: 295 mg (2.06 mmol) frisch gefälltes AgCl , 2.06 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$, 1621 mg (6.18 mmol) PPh_3 . Ausb. 455 mg (19%), hellgelber Feststoff, Schmp. 115°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 2.35$ (s, 3H, CH_3), 7.10–7.55 (m, 59H, C_6H_5 , C_6H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.8$.

$\text{C}_{73}\text{H}_{62}\text{AgP}_3\text{Si}$ (1168.2) Ber. C 75.06 H 5.35
Gef. C 74.71 H 5.61

b) Aus $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgI})_4]$: Umsetzung und Isolierung analog **3a** (Methode b). Ansatz: 646 mg (0.325 mmol) $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgI})_4]^{19}$, 1.3 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$, 682 mg (2.6 mmol) PPh_3 . Ausb. 410 mg (27%).

Tris(dimethylphenylphosphan)(triphenylsilyl)silber(I) (**3d**): Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **3a** (Methode c). Ansatz: 788 mg (5.5 mmol) AgCl , 5.5 mmol LiSiPh_3 , 2280 mg (2.35 ml, 16.5 mmol) PPhMe_2 . Ausb. 310 mg (7%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 43°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 1.35$ [s, 18H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH}) = 0.0$ Hz], 7.15–7.60 (m, 30H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -41.2$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{AgP}_3\text{Si}$ (781.7) Ber. C 64.53 H 6.19
Gef. C 65.25 H 6.38

Tris(diphenyl-p-tolylphosphan)(triphenylsilyl)silber(I) (**3e**): Umsetzung und Aufarbeitung analog **3a** (Methode b). Ansatz: 839 mg (2.0 mmol) $\text{ToIPh}_2\text{P}(\text{AgCl})$, 2 mmol LiSiPh_3^{20} , 1105 mg (4.0 mmol) ToIPh_2P . Ausb. 545 mg (23%), gelber Feststoff, Schmp. 96°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 2.30$ (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 7.10–7.60 (m, 57H, C_6H_5 , C_6H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5.0$.

$\text{C}_{75}\text{H}_{66}\text{AgP}_3\text{Si}$ (1196.2) Ber. C 75.31 H 5.56
Gef. C 75.25 H 5.73

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\text{dppm}(\text{AgSiR}_3)_2$ und $\text{dppe}(\text{AgSiR}_3)_2$: Zu 1.0 mmol $\text{dppm}(\text{AgNO}_3)_2$ oder $\text{dppe}(\text{AgNO}_3)_2^{15}$ in 20 ml THF tropft man bei -78°C unter Lichtausschluß eine Lösung von 2.0 mmol LiSiR_3^{20} in 5 ml THF. Die Suspension wird 15 min gerührt und auf Raumtemp. erwärmt. Danach entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der braune Rückstand wird mit 50 ml Ether digeriert. Die erhaltene braunschwarze Lösung wird über eine ca. 3 cm hohe Schicht aus Aluminiumoxid/Kieselgel (2:1) in eine gekühlte Vorlage filtriert, das Filtrat bis zur Trübung eingeeengt und mit Petrolether versetzt. Dabei fallen die Komplexe als gelborange bis ockerfarbene Pulver an. Zur Vollständigkeit der Fällung wird auf -24°C gekühlt. Nach Abfiltrieren werden die Pulver mehrmals mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

[Bis(diphenylphosphino)methan]bis(diphenyl-p-tolylsilyl)disilber(I) (**4a**): Ansatz: 507 mg (0.70 mmol) $\text{dppm}(\text{AgNO}_3)_2$, 1.4 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$ in 20 ml THF. Ausb. 240 mg (30%), oranger Feststoff, Schmp. 57°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.25$ (s, 6H,

$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 2.80 (s, br, 2H, CH_2), 6.88–7.86 (m, 48H, C_6H_5 , C_6H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -17.2$.

$\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (1147.0) Ber. C 65.97 H 4.92 Ag 18.81
Gef. C 65.33 H 4.84 Ag 19.16

[Bis(diphenylphosphino)methan]bis(triphenylsilyl)disilber(I) (**4b**): Ansatz: 724 mg (1.0 mmol) $\text{dppm}(\text{AgNO}_3)_2$, 2.0 mmol LiSiPh_3 in 25 ml THF. Ausb. 215 mg (19%), gelber Feststoff, Schmp. 87°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.78$ (s, br, 2H, CH_2), 6.87–7.64 (m, 50H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.2$.

$\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (1119.0) Ber. C 65.48 H 4.68
Gef. C 64.95 H 4.85

[Bis(diphenylphosphino)methan]bis[tris(trimethylsilyl)silyl]disilber(I) (**4c**): Ansatz: 637 mg (0.88 mmol) $\text{dppm}(\text{AgNO}_3)_2$, 828 mg (1.76 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3$ THF in 40 ml Et_2O . Ausb. 172 mg (18%), ockerfarbenes Pulver, Schmp. 52°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.64$ (s, 54H, SiMe_3), 2.88 (s, br, 2H, CH_2), 7.12–7.49 (m, 20H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -13.3$.

$\text{C}_{43}\text{H}_{76}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_8$ (1095.5) Ber. C 47.15 H 6.99
Gef. C 46.91 H 7.32

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]bis(diphenyl-p-tolylsilyl)disilber(I) (**5a**): Ansatz: 701 mg (0.95 mmol) $\text{dppe}(\text{AgNO}_3)_2$, 1.9 mmol $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$ in 25 ml THF. Ausb. 130 mg (12%), oranger Feststoff, Schmp. 63°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.25$ (s, 6H, CH_3), 2.80 (s, br, 4H, CH_2), 6.90–7.85 (m, 48H, C_6H_5 , C_6H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5.1$.

$\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (1161.0) Ber. C 66.21 H 5.04
Gef. C 65.77 H 5.14

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]bis(triphenylsilyl)disilber(I) (**5b**): Ansatz: 686 (0.93 mmol) $\text{dppe}(\text{AgNO}_3)_2$, 1.86 mmol LiSiPh_3 in 25 ml THF. Ausb. 190 mg (18%), gelber Feststoff, Schmp. 60°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.11$ [t, 4H, CH_2 , $^2J(\text{PCH}) = 5$ Hz], 6.93–8.28 (m, 50H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -10.5$.

$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (1133.0) Ber. C 65.73 H 4.80
Gef. C 65.57 H 4.86

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]bis[tris(trimethylsilyl)silyl]disilber(I) (**5c**): Ansatz: 664 mg (0.90 mmol) $\text{dppe}(\text{AgNO}_3)_2$, 854 mg (1.8 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3$ THF in 25 ml THF. Ausb. 160 mg (16%), cremefarbener Feststoff, Schmp. 62°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ (m, 54H, CH_3), 2.30 [t, 4H, CH_2 , $^2J(\text{PCH}) = 4.4$ Hz], 7.20–7.70 (m, 20H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.1$. — Zellkonstanten (-120°C): triklin, $a = 911.3(1)$, $b = 1225.6(3)$, $c = 1377.8(4)$ pm, $\alpha = 78.60(4)$, $\beta = 73.82(2)$, $\gamma = 79.30(3)^\circ$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$.

$\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Si}_8$ (1109.5) Ber. C 47.63 H 7.09
Gef. C 47.67 H 7.26

*Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgSiPh}_3$ (**3b**) mit Iod*: Eine Lösung von 250 mg (0.26 mmol) **3b** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C tropfenweise mit 66 mg (0.26 mmol) I_2 in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Zugabe des Iods läßt man das entfärbte Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Das verbleibende farblose Öl wird mit 10 ml Petrolether kräftig gerührt. Man erhält ein feines, weißes Pulver, das abfiltriert, mehrmals mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Durch Vergleich der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren mit denen einer unabhängig dargestellten Probe und durch Elementaranalyse wird die Verbindung als $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgI}$ identifiziert. Ausb. 84 mg (51%), Schmp. 97°C .

Die vereinigten Filtrate werden bis auf wenige ml eingeeengt und über Aluminiumoxid/Kieselgel (2:1) chromatographiert. Man er-

hält zwei farblose Fraktionen, die spektroskopisch als PPh_2Me und Ph_3SiI identifiziert werden.

Umsetzung von $(\text{ToI}(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{AgSiPh}_3)$ (3e**) mit HCl :** In eine Lösung von 320 mg (0.27 mmol) **3e** in 40 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C solange ein getrockneter HCl -Strom eingeleitet, bis die klare gelbe Lösung entfärbt ist. Die farblose, trübe Lösung läßt man auf Raumtemp. erwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei der Umsetzung mit Iod. Ausb. $(\text{ToI}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{AgCl})$ 105 mg (56%), Schmp. 130°C . Im Filtrat werden PPh_2Tol und HSiPh_3 spektroskopisch nachgewiesen.

Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgSiPh}_3$ (3b**) mit Methyljodid:** Eine Lösung von 280 mg (0.29 mmol) **3b** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei -20°C mit 142 mg (1.0 mmol) MeI versetzt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 6 h bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei der Umsetzung mit Iod. Ausb. 84 mg (35%) $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgI}$. Ph_3SiMe wurde spektroskopisch im Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe identifiziert.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Komplexe **4a, b und **5a, b** mit Halogenen, MeI und HCl :** Wegen der hohen Empfindlichkeit der Silyl-Komplexe in Lösung werden diese wie oben beschrieben hergestellt und ohne vorherige Isolierung in situ umgesetzt. Zu der gekühlten Lösung des Silyl-Komplexes tropft man unter strengem Lichtausschluß solange in Ether gelöstes Brom oder Iod, bis eine völlige Entfärbung der Reaktionslösung erfolgt ist. Bei der Umsetzung mit Chlor oder HCl wird ein getrockneter Gasstrom durch die Lösung geleitet. Während der sehr schnell ablaufenden Reaktion fällt ein weißer Feststoff aus, der von der klaren, durch überschüssiges Halogen gelb bis braun gefärbten Lösung abgetrennt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. verbleibt ein öliges Feststoff, der säulenchromatographisch gereinigt wird. Man erhält farblose Feststoffe, die sich $^1\text{H-NMR}$ - und IR -spektroskopisch als die entsprechenden Silane identifizieren lassen. Der ausgefallene weiße Feststoff wird mit CH_2Cl_2 digeriert. Dabei lösen sich dppm - bzw. dppe -substituierte Silber-Cluster, während AgX ($\text{X} = \text{Halogen}$) ungelöst bleibt. Die Komplexe $[\text{dppm}_3\text{Ag}_3\text{Br}_2]\text{Br}^{14)}$ und $[\text{dppeAgX}]_2$, konnten spektroskopisch identifiziert werden, daneben traten in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren teilweise noch weitere, nicht identifizierbare Signale auf.

Die Reaktion mit MeI benötigt eine erheblich längere Zeit. Daher wird MeI im Überschuß zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei -20°C 60 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Umsetzung von $\text{dppm}(\text{AgSiPh}_3)_2$ (4b**) mit $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$:** Zu einer Lösung von 404 mg (0.36 mmol) **4b** in 60 ml Ether tropft man bei -30°C langsam eine Lösung von 312 mg (0.72 mmol) $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ in 10 ml THF. Die Lösung wird 30 min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden von der trüben, braunen Lösung alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt. Der

braune Rückstand wird mit 50 ml Ether digeriert und säulenchromatographisch bei -10°C gereinigt. Das erhaltene rote Eluat wird bis auf wenige ml eingeengt und mit Petrolether versetzt. Bei -24°C erhält man einen feinkristallinen Niederschlag des Gold-Komplexes $\text{Ph}_2\text{MePAuSiPh}_3$, der abgetrennt, mit Petrolether gewaschen, im Hochvak. getrocknet und durch spektroskopischen Vergleich mit Literaturwerten⁷⁾ charakterisiert wird.

CAS-Registry-Nummern

1a: 127915-32-6 / **1b:** 124273-41-2 / **1c:** 124273-40-1 / **2a:** 124273-42-3 / **2b:** 124273-43-3 / **2c:** 127915-33-7 / **3a:** 124302-62-1 / **3b:** 127915-34-8 / **3c:** 127915-35-9 / **3d:** 127915-36-0 / **3e:** 127915-37-1 / **4a:** 127915-38-2 / **4b:** 127915-39-3 / **4c:** 127915-40-6 / **5a:** 127915-41-7 / **5b:** 127915-42-8 / **5c:** 127915-43-9 / $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{THF}$: 81859-95-2 / $(\text{Ph}_3\text{PAgCl})_4$: 54937-08-5 / $\text{Ph}_2\text{TolIPAgCl}$: 127915-44-0 / $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$: 124393-01-7 / $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$: 124273-39-8 / $(\text{Ph}_2\text{TolP})_2\text{AgCl}$: 127915-45-1 / $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgCl}$: 124302-61-0 / LiSiPh_3 : 791-30-0 / $(\text{Ph}_3\text{PAgI})_4$: 54937-07-4 / $\text{dppm}(\text{AgNO}_3)_2$: 52242-94-1 / $\text{dppe}(\text{AgNO}_3)_2$: 52242-92-9

- 1) 34. Mitteilung, J. Meyer, H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 791.
- 2) M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 367.
- 3) A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1396; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1349.
- 4) J. G. Noltes, *Compr. Organomet. Chem.* **2** (1982) 709.
- 5) F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2658.
- 6) J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 2079.
- 7) J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 223.
- 8) U. Schubert, H. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) C15.
- 9) H. Oehme, H. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) C16.
- 10) R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 94.
- 11) J. Boersma, F. J. A. des Tombe, F. Weijers, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **124** (1977) 229.
- 12) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6386.
- 13) D. V. Shaghani, P. J. Smith, D. W. Allen, B. F. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **59** (1982) 203; S. J. B. Price, C. Brevard, A. Pagelot, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4278.
- 14) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 19; U. Schubert, D. Neugebauer, A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 217, und die dort zitierte Literatur; D. Franzoni, G. Pellizi, G. Predieri, P. Tarasconi, F. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 247; D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 4073.
- 15) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta* **8** (1974) 25.
- 16) H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 17) R. Uson, A. Laguna, E. J. Fernandez, A. Mendia, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 129.
- 18) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 1.
- 19) W. Biffar, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1509.
- 20) F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **95** (1965) 201.
- 21) M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 403.

[126/90]