

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 36¹⁾**Zur Frage von Gold-Gold-Wechselwirkungen bei $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_{1(2)}\text{PPh}_2$ -verbrückten zweikernigen Gold-Silyl-Komplexen**

Hermann Piana, Herbert Wagner und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 29. Mai 1990

Key Words: Dinuclear gold complex / Silyl complex / Gold-gold interaction**Transition-Metal Silyl Complexes, 36¹⁾. – On the Question of Gold-Gold Interactions in $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_{1(2)}\text{PPh}_2$ -Bridged Dinuclear Gold Silyl Complexes**

Dinuclear silyl gold complexes of the type $\text{dppm}(\text{AuSiR}_3)_2$ (**1**) or $\text{dppe}(\text{AuSiR}_3)_2$ (**2**) are prepared by the reaction of $\text{dppm}(\text{AuCl})_2$ or $\text{dppe}(\text{AuCl})_2$ with two equivalents of $\text{LiSi}(\text{aryl})_3$ or $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$. The complex $\text{dppe}[\text{AuSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**2c**) exhibits

crystallographic inversion symmetry, and therefore the distance between both gold atoms is a maximum. In $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ (**1b**) a gold-gold interaction between both gold atoms is observed [$\text{Au} - \text{Au}$ 316.80(3) pm].

Wir haben vor kurzem über Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Silyl-Gold und -Silber-Komplexen des Typs $\text{L}-\text{M}-\text{SiR}_3$ ($\text{M} = \text{Au}$; $\text{L} = \text{R}_3\text{P}$, $\text{RNC}^{2)}$, $\text{M} = \text{Ag}$; $\text{L} = \text{R}_3\text{P}^{1)}$ berichtet. Bei Silyl-Silber-Komplexen machten wir die Beobachtung, daß die zweikernigen Komplexe dppm - oder $\text{dppe}(\text{AgSiR}_3)_2$ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$) stabiler sind als ihre einkernigen Analoga. Die Ursache dieses Effektes ist noch unbekannt, sie ist aber offensichtlich nicht struktureller Natur. Es sollte überprüft werden, ob auch bei Silyl-Gold(I)-Komplexen eine Stabilisierung durch dppm - oder dppe -Liganden auftritt.

Es gibt mittlerweile eine Fülle von Belegen für inter- oder intramolekulare attraktive Wechselwirkungen zwischen d^{10} -konfigurierten Gold-Atomen bei ein- und mehrkernigen Gold(I)-Komplexen³⁾. Obwohl dieser Effekt auch bei der Packung linear koordinierter einkerniger Gold(I)-Komplexe des Typs $\text{L}-\text{Au}-\text{X}$ ($\text{L} =$ neutraler Donor-Ligand, $\text{X} =$ anionischer Donor-Ligand) im Kristall auftritt, sind zweikernige Komplexe mit verbrückenden Liganden zwischen den Gold-Atomen für die Untersuchung von $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen besonders geeignet, da eine räumliche Annäherung der Gold-Atome erleichtert wird. Bei Komplexen des Typs $(\mu-\text{L}-\text{L})(\text{AuCl})_2$ ($\text{L}-\text{L} =$ zweizähliger Brückenligand), in denen eine gegenseitige Annäherung der Gold-Atome erleichtert, aber aus geometrischen Gründen nicht zwingend notwendig ist, wurde gefunden, daß $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen nicht immer vorhersagbar sind, und daß sterische Faktoren eine große Rolle spielen⁴⁾. Bei Komplexen $(\mu-\text{Ph}_2\text{PCR}_2\text{PPh}_2)(\text{AuCl})_2$ beträgt beispielsweise der intramolekulare $\text{Au}-\text{Au}$ -Abstand im dppm -Derivat ($\text{R} = \text{H}$) 334.1 pm⁵⁾, bei dem Ylid-Derivat mit $\text{R}_2 = \text{PMe}_3$ dagegen nur 300.1 pm⁴⁾. Gleiches gilt für analoge Komplexe mit viergliedrigen Brückenliganden, $(\mu-\text{Ph}_2\text{PCR}_2\text{CR}_2\text{PPh}_2)(\text{AuCl})_2$. Im dppe -Derivat ($\text{R} = \text{H}$) gibt es nur in-

termolekular kurze $\text{Au}-\text{Au}$ -Abstände⁶⁾, während für $\text{R}_2 = \text{CH}_2$ ⁷⁾ und C_2H_4 ⁸⁾ intramolekulare $\text{Au}-\text{Au}$ -Abstände von 302.3 bzw. 308.5 gefunden wurden. In eleganten Experimenten konnten Schmidbaur et al. die Stärke der $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkung zu ca. 7–8 kcal/mol abschätzen^{4,7)}.

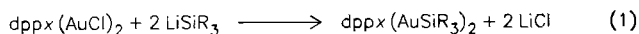
Bei den angeführten Strukturuntersuchungen ist der anionische Ligand X stets ein Chlorid-Ion, das sterisch wenig anspruchsvoll ist. Wie das Auftreten von $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkung von sterischen und elektronischen Eigenschaften des Restes X abhängt, ist daher noch weitgehend ungeklärt. Bei Silyl-Gold(I)-Komplexen ($\text{X} = \text{SiR}_3$) lassen sich durch Variation der Reste R diese Parameter relativ leicht (leichter als bei Komplexen mit $\text{Au}-\text{C}$ -Bindung) variieren. Die in dieser Arbeit neu dargestellten Silyl-Gold(I)-Komplexe waren also auch unter dem Aspekt interessant, ob trotz der sperrigeren Silyl-Liganden $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen bei Komplexen des Typs $(\mu-\text{L}-\text{L})(\text{AuX})_2$ auftreten. Daß derartige Wechselwirkungen bei Gold-Komplexen mit Silyl-Liganden prinzipiell möglich sind, konnten wir kürzlich bei dem Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Au}_2(\text{Cl})\text{SiPh}_3$ ⁹⁾ nachweisen.

Darstellung und Eigenschaften dppm - oder dppe -verbrückter Gold(I)-Silyl-Komplexe

Setzt man $\text{dppm}(\text{AuCl})_2$ oder $\text{dppe}(\text{AuCl})_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{LiSi}(\text{aryl})_3$ oder $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ um, so erhält man die entsprechenden Komplexe $\text{dppm}(\text{AuSiR}_3)_2$ (**1**) bzw. $\text{dppe}(\text{AuSiR}_3)_2$ (**2**) (Gl. 1). Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen analog zu den bereits beschriebenen einkernigen Silyl-Gold(I)-Komplexen $\text{R}_3\text{P}-\text{Au}-\text{SiR}_3$ ²⁾.

Die Silyl-Gold(I)-Zweikernkomplexe **1** und **2**, die stets als feine Pulver anfallen, lösen sich nur mäßig in polaren Lösungsmitteln und sind in unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind denen der entsprechenden Einkernverbindungen²⁾

sehr ähnlich. So sind die Triarylsilyl-Komplexe **1a**, **b** und **2a**, **b**, die im festen Zustand sogar an Luft einige Zeit haltbar sind, deutlich stabiler als die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -substituierten Komplexe **1d** und **2c** und diese wiederum deutlich stabiler als **1c**. Die stark destabilisierende Wirkung von Methyl-Substituenten an Silicium auf Gold-²⁾ oder Silber-Silyl-Komplexe¹⁾, deren Ursache wir noch nicht kennen, wird also auch bei den zweikernigen Komplexen beobachtet.



	dppx	SiR ₃
1a	dppm	SiPh ₂ Tol
b	dppm	SiPh ₃
c	dppm	SiPh ₂ Me
d	dppm	Si(SiMe ₃) ₃
2a	dppe	SiPh ₂ Tol
b	dppe	SiPh ₃
c	dppe	Si(SiMe ₃) ₃

1a, **1b** und **2a** sind graue, metallisch schimmernde Pulver, die sich mit rotbrauner (**1a**, **b**) bzw. grüner (**2a**) Farbe lösen. Diese Farbänderungen sind reversibel. Komplex **1c** ist ein rotbrauner, **1d** ein gelbgrüner, **2b** ein hellgrüner und **2c** ein cremefarbener Feststoff. Die Farbe der Komplexe, die für Gold(I)-Verbindungen ungewöhnlich ist, aber auch schon bei den entsprechenden einkernigen Verbindungen beobachtet wurde²⁾, und die Solvatochromie von **1a**, **1b** und **2a** haben möglicherweise ihre Ursache in Charge-Transfer-Übergängen der Silyl-Liganden.

Die ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Erwartung und den bei einkernigen Gold-Silyl-Komplexen gefundenen Werten.

Erstaunlicherweise konnten für die Verbindungen **1a**, **1c** und **2a** trotz erheblich verlängerter Meßzeiten keine Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum beobachtet werden. Der ²⁹Si-Kern besitzt ein negatives gyromagnetisches Verhältnis, das bei der Breitband-Protonenentkopplung einen negativen Kern-Overhauser-Effekt bedingt, wenn der Abstand ²⁹Si-H ≤ 3 Å beträgt. Dadurch kann die Signalintensität stark reduziert oder sogar unterdrückt werden¹⁰⁾. Dieses Problem kann meist durch Anwendung der INEPT-Technik einfach umgangen werden. Dabei muß mit einer ganz bestimmten Frequenz entkoppelt werden, die vom jeweiligen Substituenten am Silicium-Atom abhängt. Liegt nun ein Silylrest mit verschiedenen Substituenten R vor (z. B. SiPh₂Tol, SiPh₂Me), so können nur die Protonen einer Gruppe z. B. der Phenylgruppe, spezifisch entkoppelt werden. Die nicht entkoppelten, chemisch unterschiedlichen Toly-Protonen führen durch Kopplungen mit dem ²⁹Si-Kern zu einer starken Aufspaltung der Signale. Die damit verbundene Signal-Verkleinerung läßt das Signal im Rauschen verschwinden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2c** (Abb. 1, Tab. 1 und 2) zeigt, daß in diesem Komplex, der isomorph mit dem analogen Silber-Komplex¹⁾ ist, die beiden Gold-Atome maximale Entfernung voneinander haben. Eine Konformation, in der die beiden Gold-Atome einen für eine Au...Au-Wechselwirkung notwendigen Abstand erreichen können, scheint wegen der sehr sperrigen Si(SiMe₃)₃-Liganden kaum vorstellbar. Die Struktur besitzt kristallographische Inversions-

symmetrie, die linearen -Ph₂P-Au-Si(SiMe₃)₃-Einheiten [P...Au-Si1 173.12(9)°] sind demnach *trans*-ständig relativ zur Ethylen-Einheit des dppe-Liganden. Der Gold-Silicium-Abstand in **2c** [235.2(2) pm] stimmt überein mit dem in elektronisch gut vergleichbaren einkernigen Komplex Ph₂MeP-Au-Si(SiMe₃)₃ [235.6(2) pm]²⁾, der Au-P-Abstand [233.3(2) pm] ist leicht verkürzt [vgl. mit 235.0(2) pm].

Anders als in **2c** nähern sich die beiden Gold-Atome in **1b** (Abb. 2 und 3, Tab. 1 und 3) auf 316.80(3) pm. Dies ist zwar ein etwas längerer Abstand als bei Komplexen mit Au...Au-Wechselwirkung in der Regel beobachtet wird (ca. 300 pm), wegen der im folgenden diskutierten Details der Molekülstruktur muß man aber trotzdem eine anziehende Wechselwirkung der beiden Gold-Atome annehmen. In dppm(AuCl)₂⁵⁾ beträgt der Au-Au-Abstand 334.1 pm, bei einem Torsionswinkel PAuAuP von 68°. Dies ist einer der größten Metall-Metall-Abstände und Torsionswinkel bei dppm-verbrückten Zweikern-Komplexen¹¹⁾; man kann also

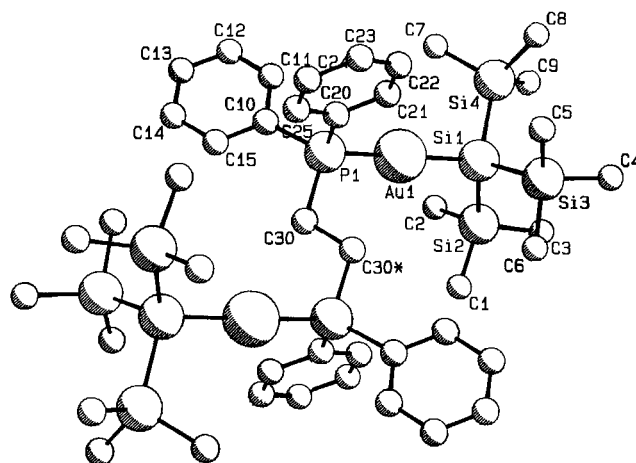


Abb. 1. Molekülstruktur von **2c**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

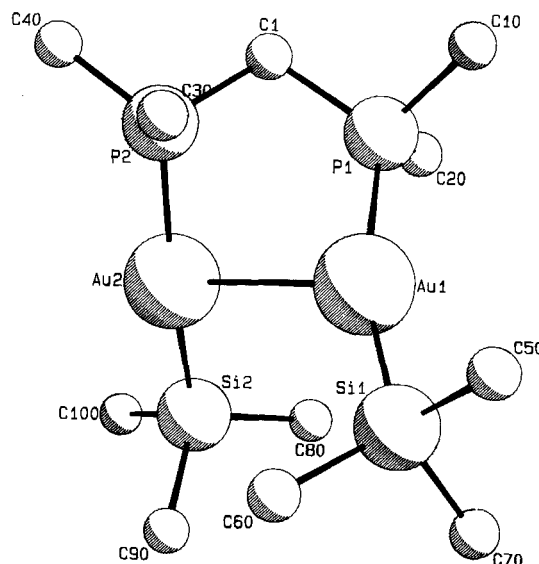


Abb. 2. Das Grundgerüst der Molekülstruktur von **1b**. Die Phenylringe wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

davon ausgehen, daß die bei der Kristallstrukturanalyse gefundene Konformation des Komplexes und der Au–Au-Abstand von 334.1 pm durch sterische Faktoren und nicht

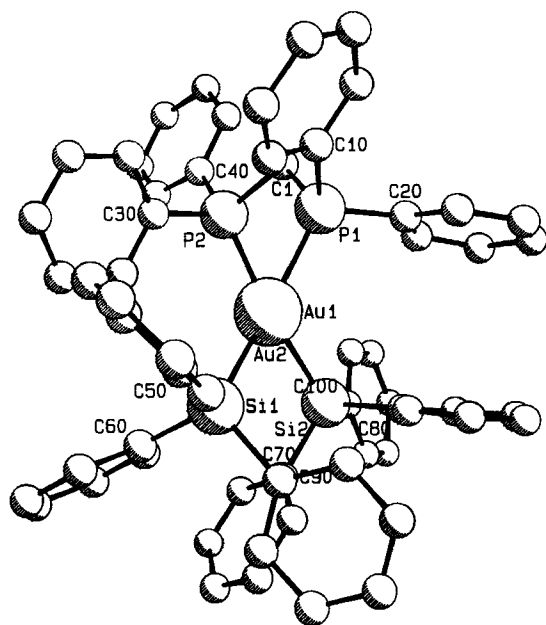


Abb. 3. Projektion der Molekülstruktur von **1b** entlang der Au–Au-Achse. Das Gold-Atom Au2 ist durch Au1 verdeckt

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **1b** und **2c**

1b		2c	
Au1–Au2	316.80(3)		
Au1–P1	235.7(1)	Au–P	233.3(2)
Au2–P2	237.0(1)		
Au1–Si1	234.4(1)	Au–Si1	235.2(2)
Au2–Si2	235.8(1)		
P1–C1	185.5(5)	P–C30	183.0(8)
P2–C1	181.1(5)		
P1–C10	183.0(6)	P–C10	182(1)
P1–C20	181.0(5)	P–C20	183.4(9)
P2–C30	181.9(5)		
P2–C40	179.9(5)		
Si1–C50	189.1(5)	Si1–Si2	233.5(4)
Si1–C60	189.4(6)	Si1–Si3	232.2(5)
Si1–C70	188.8(5)	Si1–Si4	233.8(4)
Si2–C80	189.9(5)		
Si2–C90	189.0(5)		
Si2–C100	188.4(5)		
Au1–Au2–P2	77.82(3)		
Au2–Au1–P1	79.45(4)		
Au1–Au2–Si2	102.11(4)		
Au2–Au1–Si1	119.14(3)		
P1–Au1–Si1	161.28(5)	P–Au–Si1	173.12(9)
P2–Au2–Si2	172.74(5)		
Au1–P1–C1	115.3(2)	Au–P–C30	111.7(3)
Au2–P2–C1	107.0(2)		
Au1–P1–C10	111.1(2)	Au–P–C10	117.2(3)
Au1–P1–C20	113.9(2)	Au–P–C20	112.48(3)
Au2–P2–C30	114.9(2)		
Au2–P2–C40	120.5(2)		
P1–C1–P2	110.5(3)		
Au1–Si1–C50	104.7(2)	Au–Si1–Si2	113.2(1)
Au1–Si1–C60	118.0(1)	Au–Si1–Si3	105.0(1)
Au1–Si1–C70	113.6(2)	Au–Si1–Si4	109.5(1)
Au2–Si2–C80	112.4(2)	Si2–Si1–Si3	109.9(1)
Au2–Si2–C90	114.2(1)	Si2–Si1–Si4	109.0(2)
Au2–Si2–C100	113.4(2)	Si3–Si1–Si4	110.2(2)

durch Au···Au-Wechselwirkung determiniert werden. Der bei **1b** gefundene ca. 17 pm kürzere Au–Au-Abstand wird durch deutliche Verkleinerung des Torsionswinkels PAuAuP (51.6°) erreicht. Wie in Abb. 3 gut zu erkennen, führt diese Winkel-Verkleinerung zu einer Annäherung der voluminösen SiPh₃-Liganden, ist also gegenläufig zu sterischen Aspekten. Ein gewisser sterischer Ausgleich wird dadurch erreicht, daß die Silyl-Liganden relativ zur Au–Au-Achse voneinander weggebogen sind, d.h. die Winkel Au–Au–Si sind mit 119.14 und 102.11° deutlich größer als dies bei derartigen Komplexen normalerweise der Fall ist. Dadurch verkleinern sich auch die Winkel P–Au–Si auf 161.28 bzw. 172.74°. Diese Beobachtung läßt sich auch dahingehend beschreiben, daß sich die Gold-Atome relativ zu linearen P–Au–Si-Einheiten bei gleicher Konformation des Komplexes einander angenähert haben. An den sehr unterschiedlichen Au–Au–Si- und P–Au–Si-Winkeln an Au1 und Au2 läßt sich erkennen, daß die Annäherung der beiden Gold-Atome und, damit verbunden, eine günstige gegenseitige Anordnung der Substituenten an Phosphor und Silicium nur unter relativ großen Winkel-Deformationen an den Gold-Atomen möglich ist. Die Gold-Gold-Wechselwirkung hat keinen Einfluß auf die Au–Si-Abstände, die mit 234.4(1) bzw. 235.8(1) pm gegenüber denen in dem elektronisch gut vergleichbaren einkernigen Komplex Ph₂MeP–Au–SiPh₃ [235.4(4) pm]²⁾ unverändert sind. Einer der Au–P-Abstände [235.7(1) und 237.0(1) pm] ist leicht verlängert [vgl. mit 235.2(4) pm].

Trotz des, verglichen mit Halogenid- oder Alkyl-Liganden, größeren Raumbedarfs von R₃Si-Liganden können also durchaus Komplexe mit Au···Au-Wechselwirkung erhalten werden, auch wenn sich die beiden L–Au–L'-Achsen durch die Anwesenheit des Brücken-Liganden nicht, wie im Komplex (MePh₂P)₂Au₂(Cl)SiPh₃⁹⁾, senkrecht zueinander anordnen können, wie dies aus sterischen Gründen am günstigsten wäre. Möglicherweise sind die elektronischen Ei-

Tab. 2. Atomparameter von **2c**

Atom	x	y	z	B
Au	0.72122(6)	0.11628(3)	0.69775(3)	4.51(1)
P	0.7914(4)	-0.0431(2)	0.6183(2)	4.06(7)
Si1	0.6776(4)	0.2700(2)	0.7840(2)	4.76(8)
Si2	0.6255(5)	0.4409(3)	0.6857(3)	6.4(1)
Si3	0.9022(5)	0.2612(3)	0.8269(3)	6.6(1)
Si4	0.4725(6)	0.2518(3)	0.9302(3)	7.0(1)
C1	0.774(3)	0.451(2)	0.562(1)	14.1(8)
C2	0.438(2)	0.456(1)	0.659(1)	10.0(6)
C3	0.618(3)	0.562(1)	0.748(1)	11.6(6)
C4	0.894(2)	0.364(1)	0.909(1)	10.6(5)
C5	0.956(2)	0.122(1)	0.896(2)	15.1(7)
C6	1.060(3)	0.290(2)	0.712(2)	14.1(8)
C7	0.342(3)	0.170(2)	0.914(1)	13.3(7)
C8	0.522(3)	0.189(3)	1.043(1)	23(1)
C9	0.358(4)	0.380(2)	0.970(2)	21(1)
C10	0.639(1)	-0.0993(8)	0.5984(8)	4.9(3)
C11	0.507(2)	-0.105(1)	0.6733(9)	6.2(4)
C12	0.389(2)	-0.148(1)	0.664(1)	9.0(5)
C13	0.403(2)	-0.186(1)	0.579(1)	8.6(4)
C14	0.532(2)	-0.181(1)	0.501(1)	8.2(4)
C15	0.651(2)	-0.137(1)	0.510(1)	7.1(4)
C20	0.892(1)	-0.1604(9)	0.6875(7)	4.6(3)
C21	0.916(2)	-0.145(1)	0.7749(8)	5.9(3)
C22	0.993(2)	-0.230(1)	0.8270(9)	7.7(4)
C23	1.047(2)	-0.328(1)	0.794(1)	7.2(4)
C24	1.027(2)	-0.346(1)	0.708(1)	7.7(5)
C25	0.948(2)	-0.2605(9)	0.654(1)	6.3(4)
C30	0.933(1)	-0.0222(8)	0.4949(7)	4.2(3)

Tab. 3. Atomparameter von **1b**

Atom	x	y	z	B
Au1	0.35183(4)	0.19771(2)	0.17885(2)	3.410(8)
Au2	0.54739(4)	0.30532(2)	0.14473(1)	3.033(7)
P1	0.5266(3)	0.1490(1)	0.2202(1)	3.19(6)
P2	0.5837(2)	0.2952(1)	0.2434(1)	3.16(5)
Si1	0.1495(3)	0.2170(2)	0.1535(1)	3.23(6)
Si2	0.5291(2)	0.3042(2)	0.0454(1)	2.96(5)
C1	0.631(1)	0.2090(5)	0.2568(4)	4.0(2)
C10	0.4890(9)	0.0889(6)	0.2756(5)	3.8(2)
C11	0.375(1)	0.0901(7)	0.2950(5)	5.5(3)
C12	0.341(1)	0.0460(8)	0.3366(6)	6.6(4)
C13	0.422(1)	0.0009(7)	0.3585(5)	6.0(3)
C14	0.536(1)	-0.0019(7)	0.3398(5)	5.3(3)
C15	0.570(1)	0.0423(6)	0.2983(5)	4.2(3)
C20	0.617(1)	0.1032(6)	0.1710(4)	3.7(2)
C21	0.601(1)	0.0364(7)	0.1613(5)	5.5(3)
C22	0.665(2)	0.0043(8)	0.1211(7)	8.8(5)
C23	0.743(2)	0.038(1)	0.0888(7)	9.6(5)
C24	0.760(1)	0.106(1)	0.0962(5)	7.2(4)
C25	0.697(1)	0.1381(7)	0.1384(5)	5.1(3)
C30	0.4524(9)	0.3076(6)	0.2860(4)	3.3(2)
C31	0.356(1)	0.3407(7)	0.2613(5)	4.9(3)
C32	0.252(1)	0.3526(8)	0.2929(6)	6.4(3)
C33	0.253(1)	0.3305(9)	0.3470(6)	8.1(4)
C34	0.348(1)	0.298(1)	0.3719(5)	8.7(5)
C35	0.449(1)	0.2863(8)	0.3409(5)	5.9(4)
C40	0.6959(9)	0.3467(6)	0.2787(4)	3.3(2)
C41	0.801(1)	0.3206(6)	0.3047(5)	4.9(3)
C42	0.885(1)	0.3643(8)	0.3310(6)	6.2(3)
C43	0.868(1)	0.4322(8)	0.3288(6)	6.8(4)
C44	0.766(1)	0.4582(7)	0.3036(6)	6.3(4)
C45	0.683(1)	0.4161(6)	0.2783(5)	5.3(3)
C50	0.0621(9)	0.1718(5)	0.2093(5)	3.6(2)
C51	0.069(1)	0.1932(8)	0.2642(5)	5.6(3)
C52	0.007(1)	0.1614(8)	0.3068(5)	6.5(4)
C53	-0.062(1)	0.1064(7)	0.2952(6)	6.4(3)
C54	-0.071(1)	0.0842(8)	0.2413(6)	7.5(4)
C55	-0.010(1)	0.1170(7)	0.1992(5)	5.2(3)
C60	0.0935(8)	0.3074(6)	0.1527(4)	3.2(2)
C61	-0.020(1)	0.3240(6)	0.1721(5)	4.4(3)
C62	-0.062(1)	0.3901(6)	0.1697(5)	5.0(3)
C63	0.008(1)	0.4403(6)	0.1488(6)	5.4(3)
C64	0.119(1)	0.4245(7)	0.1295(6)	5.6(3)
C65	0.163(1)	0.3591(6)	0.1312(5)	3.8(2)
C70	0.1013(9)	0.1772(5)	0.0840(4)	3.5(2)
C71	0.028(1)	0.2099(7)	0.0447(5)	4.7(3)
C72	-0.009(1)	0.1774(8)	-0.0054(6)	6.9(4)
C73	0.029(1)	0.1131(8)	-0.0153(6)	7.0(4)
C74	0.097(1)	0.0786(7)	0.0232(6)	6.8(4)
C75	0.136(1)	0.1116(7)	0.0720(5)	5.2(3)
C80	0.5316(9)	0.2153(5)	0.0154(4)	3.3(2)
C81	0.450(1)	0.1676(6)	0.0306(5)	4.4(3)
C82	0.449(1)	0.1030(7)	0.0081(6)	6.2(4)
C83	0.534(1)	0.0847(7)	-0.0296(6)	6.4(4)
C84	0.620(1)	0.1306(7)	-0.0450(5)	5.6(3)
C85	0.618(1)	0.1959(6)	-0.0225(4)	4.2(2)
C90	0.3910(9)	0.3491(5)	0.0159(4)	2.9(2)
C91	0.3889(9)	0.4196(6)	0.0135(4)	3.6(29)
C92	0.292(1)	0.4546(6)	-0.0072(5)	4.8(3)
C93	0.191(1)	0.4216(7)	-0.0270(5)	5.0(3)
C94	0.191(1)	0.3531(7)	-0.0262(6)	5.0(3)
C95	0.287(1)	0.3151(6)	-0.0039(5)	4.1(2)
C100	0.6573(9)	0.3475(5)	0.0100(4)	3.1(2)
C101	0.6484(9)	0.3650(6)	-0.0465(4)	3.7(2)
C102	0.747(1)	0.3898(7)	-0.0749(5)	4.7(3)
C103	0.8572(9)	0.3951(7)	-0.0469(5)	4.5(3)
C104	0.8694(9)	0.3802(6)	0.0097(5)	4.4(3)
C105	0.7708(9)	0.3553(6)	0.0376(4)	3.5(2)

genschaften von Silyl-Liganden vorteilhaft für die Ausbildung von Au...Au-Wechselwirkungen und gleichen damit sterische Nachteile aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der Degussa AG und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden und den Herren Ch. Egger und H. Buhler für die NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff ge-

sättigter Lösungsmittel durchgeführt. — Verwendete Geräte: ¹H-NMR: Bruker AC200 (200 MHz). — ³¹P- und ²⁹Si-NMR: Jeol FX-90Q (36.23 bzw. 17.75 MHz). — Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem DuPont-Thermal-Analyzer 990 bestimmt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *dppm*(AuSiR₃)₂ und *dppe*(AuSiR₃)₂: Zu 1 mmol *dppm*(AuCl)₂⁵⁾ oder *dppe*(AuCl)₂¹²⁾ in 20 ml THF tropft man bei -78°C unter Lichtschutz 2 mmol der entsprechenden Silyllithium-Verbindung¹³⁾. Die Suspension wird 15 min gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. entfernt. Der schwarzbraune Rückstand wird mit ca. 50 ml Ether digeriert. Die rote bzw. grüne Lösung wird über eine ca. 3–5 cm hohe Schicht aus Aluminiumoxid/Kieselgel (2:1) abfiltriert. Das klare Filtrat wird bis zur Trübung eingeengt und mit wenig Petrolether versetzt. Nach Abkühlen auf -24°C erhält man die entsprechenden Gold-Komplexe als feine Pulver, die mehrmals mit Petrolether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden.

[*Bis*(diphenylphosphino)methan]bis(diphenyl-*p*-tolylsilyl)-digold(I) (**1a**): Ansatz: 679 mg (0.80 mmol) *dppm*(AuCl)₂, 1.6 mmol LiSiPh₂Tol in 30 ml THF. Ausb. 150 mg (14%), grauer Feststoff, Schmp. 141°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.30 (s, 6H, CH₃), 3.20 (t, 2H, CH₂, ²J_{PCH} = 7.9 Hz), 6.90–7.65 (m, 48 H, C₆H₅, C₆H₄). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 44.6.

C₆₃H₅₆Au₂P₂Si₂ (1325.2) Ber. C 57.10 H 4.26
Gef. C 57.43 H 4.29

[*Bis*(diphenylphosphino)methan]bis(triphenylsilyl)digold(I) (**1b**): Ansatz: 390 mg (0.46 mmol) *dppm*(AuCl)₂, 0.92 mmol LiSiPh₃ in 20 ml THF. Ausb. 280 mg (47%), grauer Feststoff, Schmp. 134°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.18 (t, 2H, CH₂, ²J_{PCH} = 7.6 Hz), 6.90–7.90 (m, 50H, C₆H₅). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 43.0. — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -21.4.

C₆₁H₅₂Au₂P₂Si₂ (1297.15) Ber. C 56.48 H 4.04
Gef. C 57.04 H 4.18

[*Bis*(diphenylphosphino)methan]bis(methyldiphenylsilyl)-digold(I) (**1c**): Ansatz: 679 mg (0.80 mmol) *dppm*(AuCl)₂, 1.6 mmol LiSiPh₂Me in 30 ml THF. Ausb. 142 mg (15%), rotbrauner Feststoff, Schmp. 40°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.18 (s, 6H, CH₃), 3.09 (t, 2H, CH₂, ²J_{PCH} = 7.1 Hz), 6.85–7.65 (m, 40H, C₆H₅). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 53.1.

C₅₁H₄₈Au₂P₂Si₂ (1173.0) Ber. C 52.22 H 4.12
Gef. C 52.10 H 4.10

[*Bis*(diphenylphosphino)methan]bis[tris(trimethylsilyl)silyl]digold(I) (**1d**): Ansatz: 467 mg (0.55 mmol) *dppm*(AuCl)₂, 520 mg (1.1 mmol) LiSi(SiMe₃)₃ · 3 THF in 25 ml THF. Ausb. 195 mg (28%), gelbgrüner Feststoff, Schmp. 40°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.60 (s, 54H, CH₃), 3.16 (t, 2H, CH₂, ²J_{PCH} = 6.5 Hz), 7.05–7.75 (m, 20H, C₆H₅). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 45.7. — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = +180.6 [Si(SiMe₃)₃], -4.0 [Si(SiMe₃)₃].

C₄₇H₇₆Au₂P₂Si₈ (1273.7) Ber. C 40.55 H 6.01
Gef. C 40.19 H 5.99

[1,2-*Bis*(diphenylphosphino)ethan]bis(diphenyl-*p*-tolylsilyl)-digold(I) (**2a**): Ansatz: 863 mg (1.0 mmol) *dppe*(AuCl)₂, 2 mmol LiSiPh₂Tol in 30 ml THF. Ausb. 405 mg (30%), grüner Feststoff, Schmp. 123°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.28 (s, 6H, CH₃), 2.80 (s, br, 4H, CH₂), 7.00–8.10 (m, 48H, C₆H₅, C₆H₄). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 53.1.

C₆₄H₅₈Au₂P₂Si₂ (1339.2) Ber. C 57.40 H 4.37
Gef. C 57.45 H 4.46

[1,2-*Bis*(diphenylphosphino)ethan]bis(triphenylsilyl)digold(I) (**2b**): Ansatz: 691 mg (0.80 mmol) *dppe*(AuCl)₂, 1.6 mmol LiSiPh₃

in 25 ml THF. Ausb. 310 mg (44%), hellgrünes Kristallpulver, Schmp. 164°C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.84$ (s, br, 4H, CH_2), 7.00–8.09 (m, 50H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 51.8$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.1$.

$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{Au}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (1311.2) Ber. C 56.77 H 4.15
Gef. C 57.10 H 4.21

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]bis[tris(trimethylsilyl)silyl]digold(1) (**2c**): Ansatz: 647 mg (0.75 mmol) dppe(AuCl) $_2$, 720 mg (1.5 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ in 25 ml THF. Ausb. 260 mg (27%), cremefarbener Feststoff, Schmp. 111°C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.66$ (s, 54H, CH_3), 2.95 (s, br, 4H, CH_2), 6.95–7.70 (m, 20H, C_6H_5). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 54.9$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +183.06$ [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -3.53 [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$].

$\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{Au}_2\text{P}_2\text{Si}_8$ (1287.7) Ber. C 41.04 H 6.11
Gef. C 41.31 H 6.14

Röntgenstrukturanalyse von **1b** und **2c**: Kristalle (**1b**: $0.2 \times 0.1 \times 0.05$ mm; **2c**: $0.15 \times 0.1 \times 0.05$ mm) wurden aus Toluol, das mit Pentan überschichtet wurde, im Laufe mehrerer Monate erhalten (**1b**: Raumtemp., **2c**: -25°C). — Zellparameter: **1b**: monoklin, $a = 1112.8(5)$, $b = 1979.6(4)$, $c = 2371.3(9)$ pm, $\beta = 91.76(2)^\circ$, $V = 5221 \cdot 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}} = 1.65$ g/cm 3 ; **2c**: triklin, $a = 929.4(15)$, $b = 1238.0(17)$, $c = 1403.1(16)$ pm, $\alpha = 78.65(11)$, $\beta = 71.93(12)$, $\gamma = 78.01(10)^\circ$, $V = 1486 \cdot 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 1$), $d_{\text{ber.}} = 1.44$ g/cm 3 . — Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur 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 (**1b**: $\mu = 57.5$ cm $^{-1}$, min. Transmission 0.86; **2c**: $\mu = 51.6$ cm $^{-1}$, min. Transmission 0.87) wurden 9162 (**1b**) bzw. 4451 (**2c**) unabhängige Strukturparameter erhalten. — Lösung der Struktur: Patterson-Methode. Die Lagen 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 ver-

feinert (Enraf-Nonius SDP). Die hohen U_{ij} -Werte der Atome C1–C9 in **2c** sind auf leichte Fehlordnung zurückzuführen; zusätzliche Atomlagen konnten aber nicht verfeinert werden. **1b**: $R = 0.032$, $R_w = 0.036$ für 4892 Reflexe mit $F_o \geq 3.0 \sigma(F_o)$; $w = 1$. **2c**: $R = 0.058$, $R_w = 0.071$ für 3532 Reflexe mit $F_o \geq 3.0 \sigma(F_o)$; $1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0036 F_o^2$. — In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2 und 3 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben¹⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 129174-05-6 / **1b**: 129174-06-7 / **1c**: 129193-44-8 / **1d**: 129174-07-8 / **2a**: 129174-08-9 / **2b**: 129174-09-0 / **2c**: 129174-10-3 / dppm(AuCl) $_2$: 37095-27-5 / dppe(AuCl) $_2$: 18024-34-5

- ¹⁾ 35. Mitteilung: H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2101.
- ²⁾ J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 223.
- ³⁾ P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102; **16** (1983) 114; H. Schmidbaur, *ibid.* **23** (1990) 11.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 417.
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748.
- ⁶⁾ P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **98** (1985) 125.
- ⁷⁾ H. Schmidbaur, K. Dziwok, A. Grohmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 893.
- ⁸⁾ K. Dziwok, J. Lachmann, D. L. Wilkinson, G. Müller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **123** (1990) 423.
- ⁹⁾ J. Meyer, H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 791.
- ¹⁰⁾ R. Krenz, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2976.
- ¹¹⁾ U. Schubert, D. Neugebauer, A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 217.
- ¹²⁾ N. J. DeStefano, J. L. Burmester, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 998.
- ¹³⁾ G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 1. — W. Biffar, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1509; M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 403.
- ¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54622, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[185/90]