

Preliminary communication

Organogold-chemie

IX★. Versuche zur Oxydativen Addition an Organogold-Komplexen

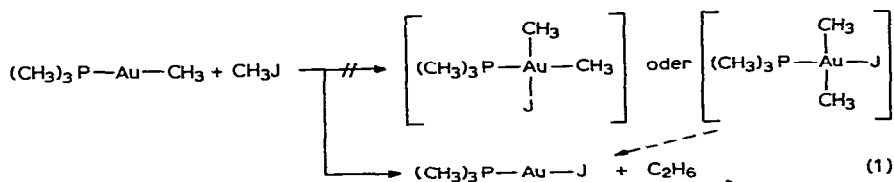
A. SHIOTANI und H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Februar 1972)

Dem Reaktionsprinzip der "Oxydativen Addition" kommt für Probleme der homogenen Katalyse grosse Bedeutung zu¹. Während bei den Edelmetallen Os, Ir und Pt in zahlreichen Beispielen eine hohe Reaktionsbereitschaft zur Anlagerung geeigneter Partner unter Erweiterung der Koordinationszahl von 4 auf 6 festgestellt werden konnte, existieren über ähnliche Umsetzungen am Zentralatom Gold bisher keinerlei Hinweise. Es gelingt lediglich die Addition von molekularem Halogen an Gold(I)-verbindungen, wobei aber nur einfache Komplexe der Gold(III)-halogenide mit einer maximalen Koordinationszahl von 4 bei quadratischer Ligandenanordnung entstehen²⁻⁶.

In eigenen Experimenten mit dem Ziel der Synthese neuer d^8 -Organogold(III)-verbindungen aus d^{10} -Organogold(I)-komplexen über die oxydative Addition von Alkylhalogeniden wurden ausnahmslos die Produkte einer einfachen Substitution gefunden. So entstand aus Trimethylphosphin-methylgold⁷ und Methyljodid in hohen Ausbeuten Trimethylphosphin-gold(I)-jodid an Stelle des erwarteten Trimethylphosphin-dimethylgoldjodids (Gl. (1)). Letzteres ist unter den angewendeten Bedingungen (20°, in Benzol) als *cis*-konfigurierte Verbindung stabil⁹ und ist deshalb in dieser Form vermutlich hier nicht Zwischenprodukt der Reaktion. Für das intermediäre Auftreten einer weniger beständigen

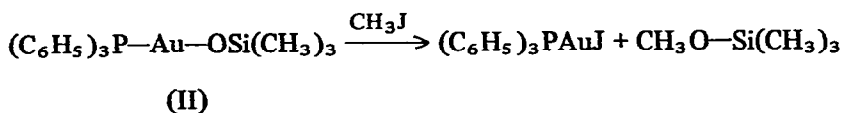
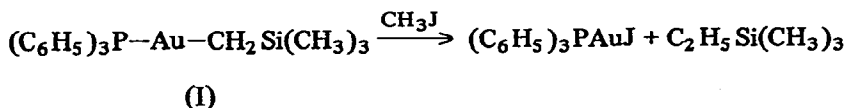


trans-konfigurierten Species fehlen bisher zwar echte Hinweise, doch scheint eine solche Annahme keineswegs abwegig. Aus $(\text{DPP}\ddot{\text{A}}) \cdot (\text{AuCH}_3)_2$ ^{7★★} und CH_3I wurde entsprechend $(\text{DPP}\ddot{\text{A}}) \cdot (\text{AuJ})_2$ gebildet (95%, Schmp. 250–255°, Zers.).

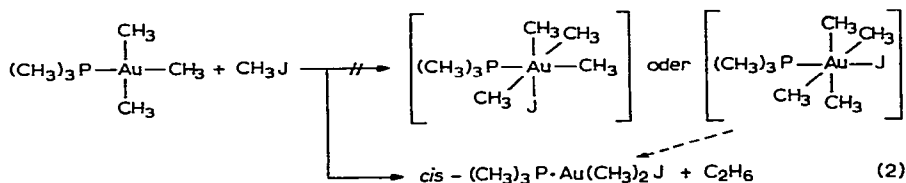
★VIII. Mitteil. siehe Ref. 9.

★★DPPÄ = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan.

Von besonderem Interesse waren in anderem Zusammenhang¹⁰ die Umsetzungen mit den Organosiliciumverbindungen¹⁰ I und II, bei denen als Eliminierungsprodukte Trimethyläthylsilan bzw. Trimethylmethoxysilan auftauchen (88 bzw. 51%).

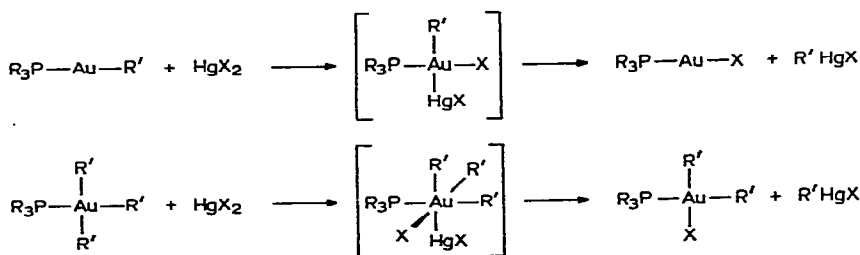


Trimethylphosphin-trimethylgold⁷ addiert im Gegensatz zu den bei analogen Platin-komplexen gefundenen Verhältnissen¹¹ kein CH_3J unter Bildung einer oktaedrischen d^6 -Koordinationsverbindung. Hier tritt vielmehr wieder sehr langsam nach Gl. 2 Substitution ein (15% nach 40 Tagen bei 20°).



Demgegenüber reagiert¹² z.B. $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(CH_3)J$ mit CH_3J glatt zum d^6 -Komplex $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(CH_3)_2J$ (*cis*- $(CH_3)_3P-Au(CH_3)_2J$ zeigt keine weitere Reaktion mit CH_3J -mehr!) Die gefundenen Substitutionsprodukte entsprechen aber bezeichnenderweise den Zerfallsprodukten, die man bei der planmässigen Pyrolyse der analogen Platin(IV)-komplexe erhält, nämlich Äthan und die zugehörigen Platin(II)-verbindungen¹².

Es besteht im Augenblick noch keine Möglichkeit, zwischen dem oben formulierten Additions-Eliminierungs-mechanismus und der von Gregory und Ingold¹³ für die Reaktionen von R_3PAuR' -Komplexen mit Quecksilberhalogeniden vorgeschlagenen bimolekularen elektrophilen Substitution zu unterscheiden. Auch letztere liesse sich über einen Additions-Eliminierungs-mechanismus plausibel machen:



Die diesen Intermediaten entsprechenden Addukte sind in der Iridiumreihe fassbar^{1,14}. Gleiches gilt für die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{Au}(\text{CH}_3)_3$ mit HCl, die zu CH_4 und *cis*- $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{Au}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ führt.

Die Phosphinliganden L in den $\text{R}'_2\text{AuX} \cdot \text{L}$ -Komplexen sind austauschfähig und diese Substitution verläuft vermutlich nach einem assoziativen Mechanismus¹⁰. Nach NMR-Experimenten steigt nämlich die Austauschgeschwindigkeit dabei mit zunehmender Konzentration an freiem Liganden. In $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ wird so zwar das Phosphin laufend ausgewechselt, das Halogen aber nicht endgültig vom Metallatom verdrängt. Da andererseits ausgehend von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{AuClO}_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ein Salz der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{Au}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^+\text{ClO}_4^-$ erhalten werden könnte¹⁵, sind hierfür nicht sterische⁹ sondern elektronische Effekte verantwortlich zu machen. Triphenylarsin unterliegt noch wesentlich rascher diesem Austauschprozess⁹. Die Bevorzugung der Liganden ist insgesamt wie folgt abgestuft: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{CH}_3)_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

LITERATUR

- 1 J.P. Collman und W.R. Roper, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 53.
- 2 F.G. Mann und D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, (1940) 1235.
- 3 C.E. Wymore und J.C. Bailar Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14 (1960) 42.
- 4 L.G. Vaughan und W.A. Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6151.
- 5 D.I. Nichols und A.S. Charlston, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2581.
- 6 N.J. DeStefano und J.L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 998.
- 7 H. Schmidbaur und A. Shiotani, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2821. Frühere Literatur siehe bei Ref. 8.
- 8 B. Armer und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 120; *Intern. Edit. Engl.*, 9 (1970) 101.
- 9 A. Shiotani und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2838.
- 10 A. Shiotani und H. Schmidbaur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7003.
- 11 J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1959) 705.
- 12 J.D. Ruddick und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2801, 2964 und 2969.
- 13 B.J. Gregory und C.K. Ingold, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 276.
- 14 R.S. Nyholm und K. Vrieze, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5337.
- 15 G.C. Stocco und R.S. Tobias, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1972) 5057.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)