

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 265—272
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

GOLD(I)CHLORID-KOMPLEXE VON SILYLIERTEN PYRIDIN-, THIAZOL- UND IMIDAZOL-DERIVATEN

PETER JUTZI * und HERMANN HEUSLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D 87 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)
(Eingegangen den 2. Februar 1976)

Summary

Reaction of AuCl and Au(CO)Cl with pyridyl-, thiazolyl- and imidazolylsilanes yields the gold(I) chloride complexes of these heterocycles. The Si—C(heterocycle) bonds in these complexes are essentially less reactive than those in the free silanes. Thermolysis reactions proceed under splitting of the Si—C bond. They confirm the different reactivities of the heterocyclic substituted silanes and suggest a new mechanistic variation of the electrophilic substitution-type reactions.

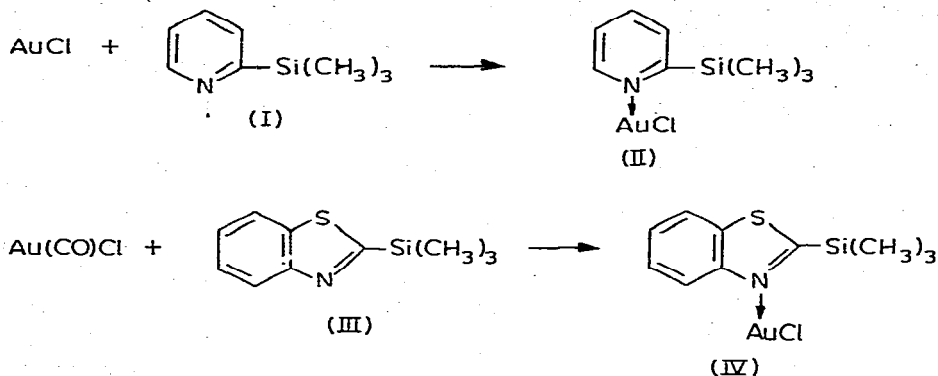
Zusammenfassung

Umsetzung von AuCl bzw. Au(CO)Cl mit Pyridyl-, Thiazolyl- und Imidazolylsilanen führt zu den Gold(I)chlorid-Komplexen dieser Heterocyclen. Die Si—C-(Heterocyclen)-Bindungen in diesen Komplexen sind weit weniger reaktiv als diejenigen in den freien Silanen. Thermolysereaktionen verlaufen unter Si—C-Spaltung. Sie bestätigen die unterschiedliche Reaktivität der heterocyclisch substituierten Silane und liefern Hinweise für eine neue mechanistische Variante bei den formal elektrophilen Substitutionsreaktionen.

Vor kurzem haben wir über Synthese und Eigenschaften von Palladium(II)-chlorid-Komplexen mit silylierten Thiazol-, Imidazol- und Pyridinderivaten als Liganden berichtet [1]. Wir konnten zeigen, dass die Reaktivität der jeweiligen Silicium—Kohlenstoff(Heterocyclen)-Bindung durch die Komplexbildung stark reduziert wird. Bei zweifach heterocyclisch substituierten Silanen mit einer Si—H-Funktion bewirkt die Komplexbildung eine Abnahme der Hydridcharakters des siliciumständigen Wasserstoffs, jedoch keine Umpolarisierung in der Si—H-Bindung. Im Rahmen dieser Thematik interessierten wir uns für Komplexe mit nur einer Koordinationsstelle am Übergangsmetall. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von Gold(I)chlorid-Komplexen der obigen Heterocyclen.

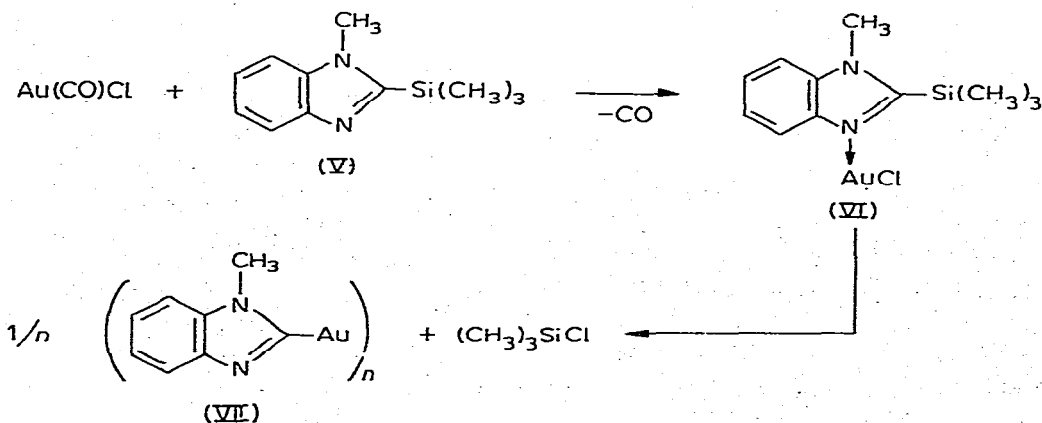
Darstellung

Die gewünschten Gold(I)chlorid-Komplexe wurden nach Verfahren dargestellt, die schon zur Synthese von Komplexen mit Pyridin, tertiären Phosphanen, Arsenen und Stibanen sowie mit Phosphiten und Thioäthern als Liganden angewendet worden waren [2–7]. Bei der Umsetzung von 2-Pyridyltrimethylsilan(I) mit Gold(I)chlorid in Benzol entsteht der Komplex II in quantitativer Ausbeute. In analoger Reaktion entsteht mit Benzthiazol-2-yltrimethylsilan(III) der 1 : 1-Komplex IV; hier werden allerdings höhere Ausbeuten bei der homogen geführten Ligandenaustauschreaktion mit dem Kohlenmonoxid-Komplex des Gold(I)chlorids erzielt:



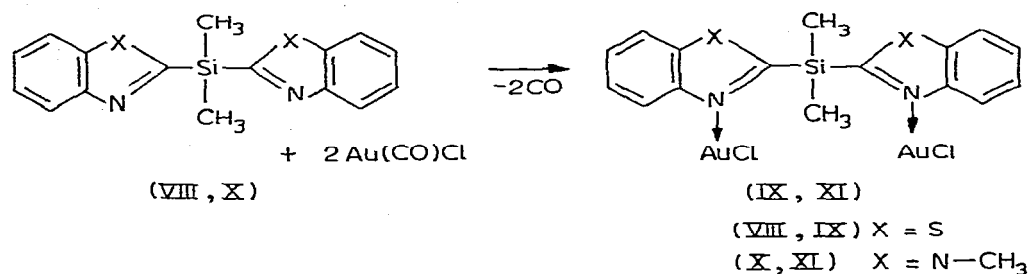
Im Gegensatz zu II erweist sich IV als in Benzol schwerlöslich. Wir nehmen deshalb neben der Koordination über den Imino-Stickstoff eine weitere koordinative Wechselwirkung über das freie, nicht im π -System beanspruchte Elektronenpaar am Schwefelatom des Heterocyclus an.

Vergleichsweise komplizierter verläuft die Reaktion des 1-Methyl-benzimidazol-2-yltrimethylsilans (V) mit Carbonylgold(I)chlorid. Auch hier entsteht zunächst der Komplex VI; dieser ist jedoch im Unterschied zu II und IV in benzolischer Lösung instabil und zersetzt sich sehr leicht zu Trimethylchlorsilan und oligomerem 1-Methyl-benzimidazol-2-ylgold(I) (VII):



Verbindung VII erweist sich als in Benzol schwer löslich und äusserst stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Unter Zugrundelegung einer linearen Anordnung des Liganden am Goldatom sollte eine tetramere Einheit zu einem spannungsfreien Molekül führen. Im Massenspektrum von VII erscheint das Trimere als Peak mit der höchsten Masse, das Tetramere ist vermutlich aus experimentellen Gründen (Mol. Gew. > 1000) nicht auffindbar.

Bei der Umsetzung des Di(benzthiazol-2-yl)dimethylsilans (VIII) bzw. des Bis(1-methyl-benzimidazol-2-yl)dimethylsilans (X) mit zwei Äquivalenten Carbonylgold(I)chlorid entstehen die jeweiligen in Benzol schwerlöslichen 1 : 2-Komplexe IX bzw. XI in hohen Ausbeuten:



Zweifach heterocyclisch substituierte Silane mit einer Si-H-Funktion dienen uns als Modellsubstanzen zur Verifizierung stabiler Systeme mit Silicium-Kohlenstoff-(*p-p*) π -Bindung [8]. Die in diesem Zusammenhang besonders interessierende Darstellung von Gold(I)chlorid-Komplexen derartiger Silane ist uns bisher nicht gelungen. Wir beobachteten bei unter verschiedensten Bedingungen durchgeführten Reaktionen von Carbonylgold(I)chlorid mit Bis(6-brom-2-pyridyl)methylsilan, Di(benzthiazol-2-yl)methylsilan und Bis(1-methyl-benzimidazol-2-yl)methylsilan stattdessen jeweils die Abscheidung von elementarem Gold. Redoxreaktionen verhindern demnach die Isolierung der gewünschten Verbindungen.

Die von uns dargestellten Komplexe II, IV, IX und XI stellen farblose, kristalline Verbindungen dar, die im Gegensatz zu den eingesetzten Silanen I, III, VIII und X äusserst hydrolysestabil sind. Sie zersetzen sich allerdings bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung langsam unter Goldabscheidung. Im Kühlschrank und unter Lichtausschluss können sie jedoch über Monate unzerstört aufbewahrt werden.

Thermolyseversuche

Bei der thermischen Behandlung in benzolischer Lösung oder Suspension zeigen die Komplexe II, IV und VI ein unterschiedliches Verhalten. Die beobachteten Zersetzungsreaktionen lassen sich vereinfacht in folgendem Schema zusammenfassen:

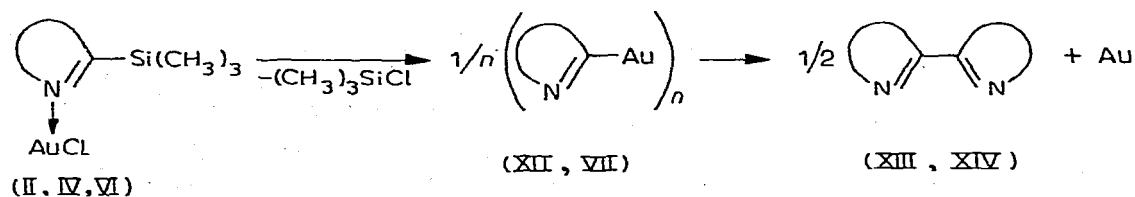


TABELLE I
EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND ANALYTISCHE DATEN VON IX UND XI

Verb.	Fp. (°C)	Silan g (mmol)	AuCl g (mmol)	Ausb. g (% Th.)	Summenformel	Analyse gef. (ber.) (%)				
						C	H	N	Cl	S
IX	136 (Zers.)	0.33 (1.0)	0.46 (2)	0.65 (82)	C ₁₆ H ₁₄ Au ₂ Cl ₂ N ₂ S ₂ Si	23.51	1.53	3.46	9.1	8.3
						(24.26)	(1.78)	(3.54)	(8.96)	(8.11)
XI	125 (Zers.)	0.32 (1.0)	0.46 (2)	0.35 (45)	C ₁₈ H ₂₀ Au ₂ Cl ₂ N ₄ Si	27.43	2.44	7.44	9.2	
						(27.51)	(2.57)	(7.14)	(9.03)	

Erwärmt man II in Benzol längere Zeit unter Rückfluss, so beobachtet man Zersetzung unter Abscheidung von Gold und Bildung von schwerlöslichem 2-Pyridylgold(I) XII, welches früher schon auf anderem Wege dargestellt worden ist [9]. Daneben konnten wir noch freies 2-Pyridylsilan I und Trimethylchlorsilan nachweisen.

Suspendiert man IV in Benzol und erwärmt unter Rückfluss, so kann man freies Benzthiazol-2-ylsilan III, elementares Gold, Trimethylchlorsilan und 2,2'-Dibenzthiazol XIII nachweisen.

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich VI in benzolischer Lösung schon bei Raumtemperatur zu Trimethylchlorsilan und 1-Methyl-benzimidazol-2-ylgold(I) (VII). Die unter vermindertem Druck durchgeführte Thermolyse von VII liefert quantitativ elementares Gold und 1,1'-Dimethyl-2,2'-dibenzimidazol XIV. Die von Vaughan dargestellten Gold(I)-Verbindungen mit heterocyclischen Liganden zersetzen sich bei der Thermolyse in analoger Weise [9].

Diskussion der Ergebnisse

Einige Eigenschaften der erstmals dargestellten Komplexe liefern uns interessante Informationen über die Bindungsverhältnisse und über den Ablauf von Substitutionsreaktionen bei den als Liganden fungierenden heterocyclisch substituierten Silanen.

Die erstaunliche Stabilität der Silicium—Kohlenstoff(Heterocyclus)-Bindung in den Komplexen gegenüber Hydrolyse lässt sich dadurch erklären, dass ein elektrophiler Angriff des Protons aus dem Wassermolekül am Imino-Stickstoff der Heterocyclen verständlicherweise nicht stattfinden kann; dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass Substitutionsreaktionen bei dieser Verbindungsklasse unter Einbeziehung des Imino-Stickstoffs ablaufen [1,10,11,12].

Die Thermolysereaktionen der Goldkomplexe bestätigen, dass die bei obigen Silanen diskutierten formalen elektrophilen Substitutionsreaktionen um eine mechanistische Variante bereichert werden müssen. Bisher konnten alle Substitutionsreaktionen durch die Annahme eines cyclischen Übergangszustandes oder durch das Auftreten eines ionischen Zwischenproduktes erklärt werden. Unter der Voraussetzung einer kovalenten Gold—Chlor-Bindung und einer linearen Anordnung der Liganden am Goldatom ist bei den Zersetzungsreaktionen der Goldkomplexe ein intramolekularer Übergangszustand nicht mehr möglich. Die Reaktion muss demzufolge intermolekular verlaufen: Nach der Abspaltung von Trimethylchlorsilan stabilisiert sich das jeweilige System durch Ausbildung einer kovalenten Gold—Kohlenstoff-Bindung und durch Rückbildung des freien Elektronenpaares am Imino-Stickstoff.

Die Thermolysereaktionen zeigen des weiteren die abgestufte Reaktivität der jeweiligen Silicium—Kohlenstoff(Heterocyclus)-Bindung. Während zur Spaltung der Si—C-Bindungen in II und IV relativ drastische Bedingungen notwendig sind, lässt sich die Si—C-Bindung in VI bereits viel leichter spalten; hier können statt des Goldkomplexes nur dessen Zersetzungsprodukte isoliert werden. Damit werden die schon aus anderen Untersuchungen [13,14] bekannten unterschiedlichen Reaktivitäten der nichtkomplexierten Silane I, III und V nachdrücklich bestätigt.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. 1H -NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Werte in ppm von TMS zu niedrigeren Feldstärken (S = Singulett, M = Multipllett, Intensitäten in eckigen Klammern); IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, Angaben in cm^{-1} (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter); Massenspektren: SM 1-BH-Varian MAT, Angabe der m/e -Werte, %-Intensität in eckigen Klammern; Halogen- und Schwefelanalysen nach Schöninger; C, H, N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Molekulargewichte: kryoskopisch in Benzol oder massenspektrometrisch.

(2-Pyridyltrimethylsilan)gold(I)chlorid (II)

Zu einer Suspension von 0.23 g (1 mmol) AuCl in 25 ml Benzol gibt man 0.30 g (2 mmol) 2-Pyridyltrimethylsilan, wobei AuCl unter Komplexbildung in Lösung geht. Der Komplex II fällt bei Zugabe von Pentan zur eingeeengten Benzollösung als farbloser Feststoff aus. Fp. $75^\circ C$ (Zers.); Ausb. 0.35 g (92%). Gef.: C, 24.86; H, 3.51; N, 3.66; Cl, 9.1. Mol. Gew. 398 (kryosk. in Benzol) $C_8H_{13}AuClNSi$ (383.63) ber.: C, 25.03; H, 3.42; N, 3.65; Cl, 9.24%. 1H -NMR (in $CDCl_3$): $\delta(Si(CH_3)_3)$ 0.63 S [9]; $\delta(\text{aromat. H})$ 7.33–7.63 M [1], 7.67–8.10 M [2], 8.73–8.96 M [1]. IR (in Nujol): 1595s, 1575w, 1435m, 1420w, 1285m, 1260s, 1250s, 1225w, 1175w, 1145w, 1105m, 1040m, 855vs (br), 765vs, 725s, 675w, 625m, 475m, 390s, 372s, 365(sh), 345m cm^{-1} .

(Benzthiazol-2-yltrimethylsilan)gold(I)chlorid (IV)

(a) Aus III und AuCl: Zu einer Suspension von 0.23 g (1 mmol) AuCl in 25 ml Benzol werden unter Rühren 0.42 g (2 mmol) Benzthiazol-2-yltrimethylsilan III gegeben. Anschliessend wird noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Fp. $112^\circ C$ (Zers.); Ausb. 0.32 g (73%). Gef.: C, 26.48; H, 2.89; N, 3.03; Cl, 8.3; S, 7.4. $C_{10}H_{13}AuClNSSi$ (439.70) ber.: C, 27.39; H, 2.98; N, 3.19; Cl, 8.06; S, 7.29%.

(b) Aus III und $Au(CO)Cl$: In eine frisch bereitete Lösung von $Au(CO)Cl$ in Benzol, hergestellt aus 0.23 g (1 mmol) AuCl, CO und 50 ml Benzol, werden unter Rühren bei $10^\circ C$ 0.30 g (1.5 mmol) III langsam zugetropft. Unter heftiger CO-Entwicklung bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 5 Min. ist die Gasentwicklung beendet, es wird noch 1 Std. weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Fp. $115^\circ C$ (Zers.); Ausb. 0.4 g (91%). Gef.: C, 27.42; H, 2.98; N, 3.19; Cl, 8.1; S, 7.3%. 1H -NMR (in $CDCl_3$): $\delta(Si(CH_3)_3)$ 0.73 S [9]; $\delta(\text{aromat. H})$ 7.50–7.80 M [2], 7.80–8.17 M [1], 8.35–8.72 M [1]. IR (in Nujol): 3070w, 1570w, 1410m, 1335m, 1265s, 1260s, 1245s, 1170w (br), 1095w, 1030s, 885s, 875vs, 855vs, 775vs, 730s, 720w, 680w, 635m, 605m, 585w, 520w, 440m, 375vs, 365m, 345m, 335w cm^{-1} . Massenspektrum (Tiegeltemp. $75^\circ C$, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquelle $220^\circ C$): 207 ($M^+ - AuCl$) [56], 192 [100], 177 [23], 147 [38], 135 [35], 108 [15], 93 [7], 78 [7], 73 [23], 45 [12].

Umsetzung von $Au(CO)Cl$ mit 1-Methyl-benzimidazol-2-yltrimethylsilan

In eine frisch bereitete Lösung von $Au(CO)Cl$ in Benzol, hergestellt aus 0.23 g

(1 mmol) AuCl, CO und 50 ml Benzol, werden bei 10°C 0.3 g (1.5 mmol) 1-Methyl-benzimidazol-2-yltrimethylsilan (V), gelöst in 15 ml Benzol, langsam zutropft. Es erfolgt Gasentwicklung unter Goldabscheidung. Nach Abfiltrieren des Metalls kann nach einigen Tagen aus der Reaktionslösung das 1-Methyl-benzimidazol-2-ylgold (VII) isoliert werden. Fp. 217°C (Zers.); Ausb. 0.1 g (30%), Gef.: C, 29.84; H, 2.37; N, 8.47. C₈H₇AuN₂ (328.04); ber.: C, 29.83; H, 2.25; N, 8.41%. Massenspektrum (Tiegeltemp. 230°C, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquelle 220°C): 984 (C₈H₇AuN₂)₃ [1], 852 [0.1], 786 [0.1], 654 [0.2], 525 [0.3], 328 (C₈H₇AuN₂) [0.5], 247 [5.6], 262 [39], 132 [72], 118 [15], 105 [5], 78 [100].

Di(benzthiazol-2-yl)dimethylsilan-bis-gold(I)chlorid (IX) und Bis(1-methyl-benzimidazol-2-yl)dimethylsilan-bis-gold(I)chlorid (XI) (siehe Tab. 1)

Zu einer Lösung von Au(CO)Cl in 80 ml Benzol gibt man unter Rühren bei 8–10°C innerhalb von 1 Std. 1 mmol VIII bzw. X, jeweils gelöst in 15 ml Benzol. Es entwickelt sich die äquivalente Menge an CO, die farblosen Verbindungen IX und XI fallen als kristalline Feststoffe aus; sie werden mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

IR-Spektren: Verb. IX: 1600w, 1265m, 980m, 845m, 800m (br), 755s, 720s, 680m, 570s, 515w, 430m, 330s cm⁻¹.

Verb. XI: 1535w (br), 1440s, 1410w, 1400m, 1350w, 1340s, 1300w, 1270s, 1265vs, 1245s, 1165s, 1145s, 1120w, 1035m, 1025(sh), 1010m, 945w, 935w, 855s, 835(sh), 830vs, 810s, 795s, 770m, 745vs, 695vs, 690(sh), 685(sh), 650w, 610w, 560m, 550m, 435vs, 410s, 360vs, 350(sh), 335m cm⁻¹.

Thermolyse von II

0.38 g (1 mmol) des Komplexes II werden in 15 ml Benzol gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluss erwärmt. Nach etwa 10 Min. beobachtet man die Abscheidung von Gold, nach weiteren 45 Min. beginnt das polymere 2-Pyridylgold (XII) als hellgelber Niederschlag auszufallen, der nach Beendigung der Thermolyse abfiltriert und aus Pyridin umkristallisiert wird. Im Filtrat kann ¹H-NMR-spektroskopisch Trimethylchlorsilan neben freiem Pyridylsilan nachgewiesen werden. Verb. XII. Fp. 167°C (Zers.), Ausb. 0.1 g (35%). Gef.: C, 21.72; H, 1.57; N, 4.82. C₅H₄AuN ber.: C, 21.83; H, 1.47; N, 5.09%.

Thermolyse von IV

0.44 g (1 mmol) des Komplexes IV werden in 15 ml Benzol suspendiert und 8 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Goldabscheidung rotbraun färbt. Nach Beendigung der Thermolyse wird noch heiss filtriert. Aus der klaren, leicht rosafarbenen benzolischen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das 2,2'-Dibenzthiazol XIII in Form farbloser, kristalliner Blättchen ab. In der Lösung kann ¹H-NMR-spektroskopisch Trimethylchlorsilan neben geringen Mengen an freiem Benzthiazol-2-yltrimethylsilan nachgewiesen werden. Verb. XIII. Fp. 298°C (Lit. 300°C [15]), Ausb. 0.12 g (88%). Gef.: C, 61.67; H, 3.14; N, 9.65. C₁₄H₈N₂S₂ (268.36) ber.: C, 62.69; H, 3.01; N, 10.45%.

Thermolyse von VII

Bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 0.3 Torr werden 0.3 g

VII innerhalb von 3 Stdn. thermolysiert. In der Schmelze scheidet sich elementares Gold ab. Als Sublimat wird das 1,1'-Dimethyl-2,2'-dibenzimidazol (XIV) in Form farbloser Nadeln erhalten. Fp. 210°C (Lit. 210.5–211°C [16,17]), Ausb. 0.10 g (85%); Gef.: C, 73.14; H, 5.22; N, 21.42. C₁₆H₁₄N₂ (262.30) ber.: C, 73.26; H, 5.28; N, 21.36%. ¹H-NMR (in CDCl₃): δ(N-CH₃) 4.40 S [6]; δ(aromat. H) 7.35–8.10 M [8].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und H. Heusler, *J. Organometal. Chem.*, **102** (1975) 145.
- 2 M.S. Kharasch und H.S. Isbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52** (1930) 2919.
- 3 D.R. Williamson und M.C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 3393.
- 4 D.J. Nichols, *J. Chem. Soc.*, (1970) 1216.
- 5 A.D. Westland, *Can. J. Chem.*, **47** (1969) 4135.
- 6 D.A. Duddell, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M.G. Norton und J.G. Smith, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 545.
- 7 K.C. Dash und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1221.
- 8 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 269.
- 9 L.G. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 730.
- 10 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 594.
- 11 P. Jutzi und W. Sakriss, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2815.
- 12 D.G. Anderson, M.A.M. Bradney und D.E. Webster, *J. Chem. Soc., B*, (1968) 450.
- 13 P. Jutzi und O. Lorey, *J. Organometal. Chem.*, **104** (1976) 153.
- 14 U. Gilge, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1975.
- 15 H. Weidinger und J. Kranz, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 1599.
- 16 B.A. Tertov, A.V. Koblik und Y.V. Kolodyazhny, *Tetrahedron Lett.*, **42** (1968) 4445.
- 17 A. Takamizawa, K. Hirai, Y. Hamashimau und H. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **17** (1969) 1462.