

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—SILYL-KOMPLEXE

VI*. CH₃/Cl-AUSTAUSCH BEI DER REAKTION VON R₃P—Au—CH₃ MIT CHLORSILANEN

ULRICH SCHUBERT* und JÜRGEN MEYER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Januar 1986)

Summary

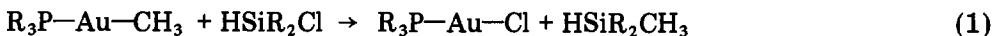
The reaction of R₃P—Au—CH₃ (R₃P = TolPh₂P or Me₂PhP) with organosilicon halides HSiR₂Cl (HSiPh₂Cl, HSiMeCl₂, HSiMe₂Cl) yields R₃P—Au—Cl and the corresponding methylated silanes HSiR₂CH₃ by CH₃/Cl exchange. Oxidative addition of the Si—H group of several H-silanes to the gold center is not observed.

Reaktion von koordinativ ungesättigten Metall—Alkyl-Komplexen mit Silanen HSiR₃ unter Alkan-Abspaltung konnte in einigen wenigen Fällen zur Darstellung von Metall—Silyl-Komplexen ausgenutzt werden [2]. Wir haben versucht, diese Methode zur Synthese von Komplexen mit Gold—Silicium-Bindung anzuwenden, die bisher nur durch Reaktion von R₃P—Au—Cl mit LiSiR₃ zugänglich sind [3,4].

Es ist bekannt, dass sich R₃P—Au—CH₃ mit einer Reihe von wasserstoffhaltigen Verbindungen unter Knüpfung von Au^I-Element-Bindungen (z.B. Au—Cl, Au—P, Au—S, Au—Se, Au—Os [5], Au—Mn [6]) umsetzen lässt, wobei Methan abgespalten wird. Im Gegensatz dazu konnten wir zwischen R₃P—Au—CH₃ (R₃P = TolPh₂P, Tol = *p*-CH₃C₆H₄, oder Me₂PhP) und HSiPh₃, HSiMePh₂ oder HSi(OEt)₃ in Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid auch im Laufe mehrerer Wochen oder bei Temperaturen bis 70°C keine Reaktion erreichen. Verschärfte Reaktionsbedingungen bzw. die Zugabe eines Radikalstarters (DIBA) führten lediglich zur schnelleren Zersetzung der Gold—Methyl-Komplexe.

*V. Mitteilung s. Ref. 1.

Vereinigt man jedoch bei Raumtemperatur äquimolare Mengen von $\text{Me}_2\text{PhP-Au-CH}_3$ mit HSiPh_2Cl oder HSiMeCl_2 in Methylenchlorid, so lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Entstehung zweier neuer Dubletts bei 1.82 ppm (J 11 Hz) und 0.62 ppm (J 4 Hz, Reaktion mit HSiPh_2Cl) bzw. 0.38 ppm (J 3 Hz, Reaktion mit HSiMeCl_2) beobachten. Wird die Reaktion in CD_2Cl_2 durchgeführt, zeigen sich auch im Si-H-Bereich neue Signale. Die neu entstandenen Signale lassen sich durch Vergleich mit authentischen Proben $\text{Me}_2\text{PhP-Au-Cl}$ und HSiPh_2Me bzw. HSiMe_2Cl zuordnen. HSiPh_2Me wurde auch gaschromatographisch, $\text{Me}_2\text{PhP-Au-Cl}$ nach Isolierung durch C,H-Analyse und DTA nachgewiesen.



$\text{R}_3\text{P} = \text{Me}_2\text{PhP}$: $\text{HSiR}_2\text{Cl} = \text{HSiPh}_2\text{Cl}, \text{HSiMeCl}_2$

$\text{R}_3\text{P} = \text{ToIPh}_2\text{P}$: $\text{HSiR}_2\text{Cl} = \text{HSiPh}_2\text{Cl}, \text{HSiMeCl}_2, \text{HSiMe}_2\text{Cl}$

Auch bei der Umsetzung von $\text{ToIPh}_2\text{P-Au-CH}_3$ [7] mit HSiPh_2Cl , HSiMeCl_2 oder HSiMe_2Cl erfolgt lediglich CH_3/Cl -Austausch unter Bildung von $\text{ToIPh}_2\text{P-Au-Cl}$ [7] und der entsprechenden methylierten Silane, aber keine Reaktion der Si-H-Funktion. Durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel kann sichergestellt werden, dass tatsächlich das Chlorsilan als Halogen-Donor wirkt.

Alkyl-/Halogen-Austauschreaktionen wurden bereits bei Umsetzungen von $\text{R}_3\text{P-Au-CH}_3$ mit (Organo-)Quecksilberhalogeniden, PtCl_2 oder halogenhalhaltigen Pt^{II} - bzw. Pd^{II} -Komplexen, aber auch mit organischen Halogeniden beobachtet [5].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt, der ebenso wie die verwendeten Lösungsmittel von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit war.

251 mg (0.72 mmol) $\text{Me}_2\text{PhP-Au-CH}_3$ in 2 ml CH_2Cl_2 werden mit einer Lösung von 158 mg (0.72 mmol) HSiPh_2Cl in 1 ml CH_2Cl_2 vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt. Wenige Minuten nach Vereinigung beginnt die Bildung eines Goldspiegels an der Wand des Reaktionsgefäßes. Der Reaktionsverlauf wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. wird von ausgeschiedenem Gold abgetrennt und die verbleibende Lösung am Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Versetzt man den zähflüssigen Rückstand mit Petrolether, erhält man einen farblosen Rückstand und eine klare Lösung. Die Lösung enthält HSiPh_2Cl und $\text{HSiPh}_2\text{CH}_3$, welche $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und gaschromatographisch im Vergleich mit authentischen Verbindungen nachgewiesen werden. Der farblose Rückstand enthält $\text{Me}_2\text{PhP-Au-CH}_3$ und $\text{Me}_2\text{Ph-Au-Cl}$. Letzterer Komplex wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei 0°C abgetrennt und anhand einer authentischen Probe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, durch DTA und C,H-Analyse identifiziert.

Die übrigen Umsetzungen zwischen Methylgold-Komplexen und Halogensilanen werden in CH_2Cl_2 oder THF analog durchgeführt.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Degussa AG und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 U. Schubert und E. Kunz, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C1.
- 2 B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 25 (1982) 1 und die dort zit. Lit.
- 3 M.C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 367.
- 4 Diplomarbeit J. Meyer, Universität Würzburg 1986.
- 5 G.K. Anderson, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 39 und die dort zit. Lit.
- 6 E.W. Abel und F.G.A. Stone, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 24 (1970) 498.
- 7 TolPh₂AuCH₃ und TolPh₂AuCl wurden analog zu den Ph₃P-Derivaten hergestellt: A. Tamaki und J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 441; F.G. Mann, A.F. Wells und D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1828.