

Preliminary communication

## Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

### XXX \*. Silber-Silyl-Komplexe

Ulrich Schubert \* und Herbert Wagner

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

(Eingegangen den 17. November 1988)

#### Abstract

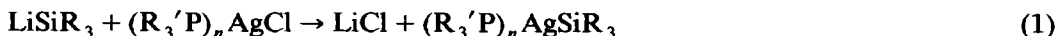
Silylsilver complexes  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgSiR}_3)$  (1),  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2(\text{AgSiR}_3)$  (2) ( $\text{R}_3\text{Si} = \text{Ph}_2\text{TolSi}$  or  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ , Tol = *p*-tolyl) and  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3(\text{AgSiPh}_2\text{Tol})$  (3) were obtained by reaction of the corresponding chlorosilver complexes with  $\text{LiSiR}_3$ . Complex 3 is also formed starting from  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$  or silver iodide in the presence of  $\text{Ph}_2\text{MeP}$ . Complexes 1–3 are rather unstable; stability increases in the order  $1 \ll 2 < 3$ .

Im Unterschied zu fast allen Übergangsmetallen war bis vor kurzem die Chemie von Silyl-Komplexen der Münzmetalle nahezu unerforscht und stabile, molekulare Verbindungen mit Silber–Silicium-Bindungen waren unbekannt, während ein Komplex mit Ag–Ge-Bindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgGePh}_3$ , schon vor vielen Jahren dargestellt wurde [2]. Die kürzliche Erwähnung eines ersten stabilen Silber-Silyl-Komplexes,  $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{AgSiPh}_3$ , durch Cowley et al. [3] veranlaßt uns, erste Ergebnisse an Silber-Silyl-Komplexen mitzuteilen, die auf unsere ausführlichen Untersuchungen an Gold-Silyl-Komplexen [4] aufbauen.

Durch Umsetzung von Lithium-Silylen mit Chloro(phosphin)silber-Komplexen mit unterschiedlicher Zahl an Phosphin-Liganden erhielten wir drei verschiedene Arten von Silber-Silyl-Komplexen:  $\text{R}_3'\text{P}(\text{AgSiR}_3)$  (1),  $(\text{R}_3'\text{P})_2(\text{AgSiR}_3)$  (2) und  $(\text{R}_3'\text{P})_3(\text{AgSiR}_3)$  (3) (Gl.1). Während  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgCl})_4]$  und  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$  selbst mit dem sterisch sehr anspruchsvollen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Ion reagieren, wird ein Komplex der Zusammensetzung  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgSiR}_3$  nur noch mit dem kleineren  $\text{Ph}_2\text{TolSi}$ -

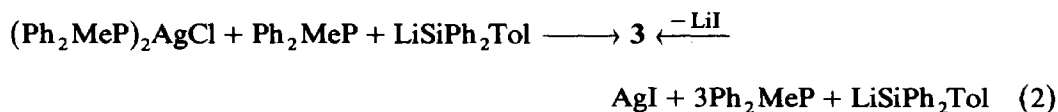
\* XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Liganden, aber nicht mehr mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$  gebildet.



	$n$	$\text{R}_3'\text{P}$	$\text{R}_3\text{Si}$
<b>1a</b>	1	$\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{Ph}_2\text{TolSi}$
<b>1b</b>	1	$\text{Ph}_3\text{P}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$
<b>2a</b>	2	$\text{Ph}_2\text{MeP}$	$\text{Ph}_2\text{TolSi}$
<b>2b</b>	2	$\text{Ph}_2\text{MeP}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}$
<b>3</b>	3	$\text{Ph}_2\text{MeP}$	$\text{Ph}_2\text{TolSi}$

Der Tris-phosphin-Komplex **3** lässt sich auch durch Umsetzung von  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$  mit  $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$  und einem Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{MeP}$  oder von Silberiodid mit  $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$  und drei Äquivalenten Phosphin darstellen (Gl. 2).



Auf dem zuletzt genannten Weg wurde auch  $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{AgSiPh}_3$  von Cowley et al. [3] erhalten. Nach unserer Erfahrung ist die Darstellungsmethode nach Gl. 1 vorzuziehen, da dann die Isolierung des sehr labilen Komplexes **3** relativ zu den anderen Methoden die wenigsten Schwierigkeiten bereitet.

Die Komplexe **1–3** sind ockerfarbene bis orange Feststoffe, die sich sowohl in Lösung als auch im festen Zustand selbst bei tiefen Temperaturen rasch unter Ausscheidung von elementarem Silber (aus Lösungen: Silberspiegel an den Glasgefäßen) zersetzen, was ihre Isolierung sehr erschwert. Die Stabilität der Verbindungen steigt, bei gleichem Silyl- und Phosphin-Liganden, in der Reihenfolge  $1 \ll 2 < 3$ . Die Silber-Komplexe **1** sind deutlich instabiler als entsprechende Gold-Komplexe [4].

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 1 und 2.* 1.0 bis 1.5 mmol  $\text{LiSiR}_3$  ( $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [5],  $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$  analog Ref. 6) in 5 ml THF werden bei  $-10^\circ\text{C}$  zur äquimolaren Menge  $(\text{R}_3'\text{P})_n\text{AgCl}$  ( $[\text{Ph}_3\text{PAgCl}]_4$  [7],  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{AgCl}$  analog Ref. 8), suspendiert in 15 ml THF, getropft. Sofort nach Zugabe von  $\text{LiSiR}_3$  quencht man die Reaktion durch Zugabe eines kleinen Stückes Trockeneis und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der braune Rückstand wird mit 40 ml Petrolether, Ether oder einem Petrolether/Ether-Gemisch (1/1) aufgenommen und die Lösung über eine ca. 3 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Kieselgel (2/1) filtriert. Nach Einengen der Lösung erhält man bei  $-24^\circ\text{C}$  **1–3** als ockerfarbene bis orange Feststoffe, die sich beim Erhitzen meist ohne zu schmelzen zersetzen. Da sie sich auch im festen Zustand langsam zersetzen, wurde ein Teil der Komplexe nur spektroskopisch identifiziert.

**1a:** Ausb. 9%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel.int. TMS)  $\delta$  7.2–7.8 (m, 29H, Ph), 2.3 (s, 3H, Me). Gef. C, 68.63; H, 5.24.  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AgPSi}$  (643.6) ber.: C, 69.05; H, 5.01%.

**1b:** Ausb. 17%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel. int. TMS)  $\delta$  7.2–7.5 (m, 15H, Ph), 0.05 (s, 27 H, Me). Gef. C, 51.93; H, 6.08.  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{AgPSi}_4$  (617.8) ber.: C, 52.49; H, 6.85%.

**2a:** Ausb. 15%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel.int. TMS)  $\delta$  7.3–7.8 (m, 34H, Ph), 2.3 (s, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 1.45 (d, 6 H, P-Me,  $J(\text{PCH})$  2.2 Hz).

**2b:** Ausb. 36%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel.int. TMS)  $\delta$  7.3–7.8 (m, 20 H, Ph), 1.60 (d, 6 H, P-Me,  $J(\text{PCH}) = 2.0$  Hz), 0.10 (s, 27 H, Si-Me).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , rel.ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  -18.3 (s)

*Darstellung von 3.* 1 mmol  $\text{LiSiPh}_2\text{Tol}$  in 5 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 1 mmol  $(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{AgCl}$  (dargestellt analog Ref. 8) in 20 ml THF getropft. Das Gemisch wird 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und dann 15 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Aufarbeitung wie bei 1 und 2.

**3:** Ausb. 380 mg (39%), Schmp.  $57^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel.int. TMS)  $\delta$  7.1–7.6 (m, 44 H, Ph), 2.3 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 1.8 (d, 9 H, P-Me,  $J(\text{PCH})$  0.3 Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , rel.ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  -21.4 (s). Gef. C, 71.15; H, 5.99.  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{AgP}_3\text{Si}$  (982.0), ber.: C, 70.94; H, 5.75%.

## Literatur

- 1 U. Schubert und M. Knorr, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 2 F. Glockling und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2658.
- 3 A.H. Cowley, T.M. Elkins, R.A. Jones und Ch.M. Nunn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1349.
- 4 J. Meyer, J. Willnecker und U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 W. Biffar und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1509.
- 6 M.V. George, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 403.
- 7 F. Cariati und L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 201.
- 8 D.V. Sanghani, P.J. Smith, D.W. Allen und B.F. Taylor, *Inorg. Chim. Acta*, 59 (1982) 203.