

Zur Insertion von Decamethylsilicocen in Nickel- und Gold-Chlor-Bindungen

Martin Theil, Peter Jutzi*, Beate Neumann, Anja Stammer, Hans-Georg Stammer

Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld, Deutschland

Eingegangen am 22 Mai 2002; akzeptiert am 27 August 2002

Abstract

The reaction of decamethylsilicocene (**1**) with $\text{CpNiCl(PPh}_3\text{)}$ (**4**) leads to the silylnickel complex $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{NiCp}$ (**5**), in which an intramolecular π -interaction between a σ -bound Cp^* substituent and the nickel atom is observed, in the solid state as well as in solution. Reaction of **1** with gold(I) chloride complexes ClAuL results in the formation of the insertion products $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuL}$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ (**6**), $t\text{-BuNC}$ (**7**), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**8**), THT (**9**)). The thermolabile and air-sensitive silylgold complex $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ (**10**) is formed in the reaction of **1** with ClAu(CO) . Proposals for the structure of **10** are given on the basis of NMR investigations and of crystal structure information for **5** and **6**. Addition of donor molecules L to **10** yields the complexes **6–9**, $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPMe}_3$ (**11**) and $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPEt}_3$ (**12**). A π -interaction between a Si-bound Cp^* substituent and the central atom is observed also in the silylgold complexes **6–12**. Most compounds are characterized by NMR spectroscopic and mass spectrometric data, compounds **5** and **6** also by X-ray crystallography. Earlier structure assignments for **7**, **8** and **10** have to be corrected.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Decamethylsilicocen (**1**) mit $\text{CpNiCl(PPh}_3\text{)}$ (**4**) führt zu dem Silylnickel-Komplex $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{NiCp}$ (**5**), in welchem eine intramolekulare π -Wechselwirkung zwischen einem σ -gebundenen Cp^* -Substituenten und dem Nickelatom beobachtet wird, sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Die Reaktion von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen ClAuL führt zur Bildung der Einschleppungsprodukte $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuL}$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ (**6**), $t\text{-BuNC}$ (**7**), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**8**), THT (**9**)). Der thermolabile und luftempfindliche Silylgold-Komplex $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ (**10**) wird bei der Reaktion von **1** mit ClAu(CO) gebildet. Vorschläge für die Struktur von **10** basieren auf NMR-Untersuchungen und auf der Information zur Kristallstruktur von **5** und **6**. Zugabe von Donor-Molekülen L zu **10** führt zur Bildung der Komplexe **6–9**, $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPMe}_3$ (**11**) und $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPEt}_3$ (**12**). Auch in den Silylkomplexen **6–12** wird eine π -Wechselwirkung zwischen einem Si-gebundenen Cp^* -Substituenten und dem Zentralatom beobachtet. Die meisten Verbindungen sind durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten charakterisiert, die Verbindungen **5** und **6** auch durch Röntgenstrukturanalyse. Früher getroffene Strukturzuordnungen für **7**, **8** und **10** müssen korrigiert werden.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Decamethylsilicocene; Insertion reactions; Cp^* substituent; Silyl-transition metal complexes; π -Interaction

1. Einleitung

Decamethylsilicocen (**1**) ist der bisher einzige, voll charakterisierte π -Komplex mit formal zweiwertigem

Silicium als Zentralatom. Als höher koordinierte Verbindung ist **1** definitionsgemäß kein Silylen. Das erste stabile zweifach koordinierte Silylen, das 1,3-Di-*tert*-butyl-1,2,3-diazasilol-2-yliden (**2**) wurde 1984 von Denk et al. publiziert [1].

Für die Chemie von Silylenen sind Einschleppungsreaktionen charakteristisch [2]; die Einschleppung in eine Übergangsmetall-Halogen-Bindung ist bislang allerdings kaum beschrieben. Bei der Reaktion von 1,3-

* Corresponding author. Tel.: +49-521-106-6181; fax: +49-521-106-6026

E-mail address: peter.jutzi@uni-bielefeld.de (P. Jutzi).

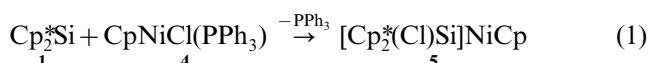
Dineopentyl-1,3,2-benzodiazasilol-2-yliden (**3**) [3] mit dem Platinkomplex $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ kommt es neben der Verdrängungsreaktion zur Insertion in die Platin-Chlor-Bindungen, wobei der Komplex *trans*- $\text{Pt}(\text{LCl})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \mathbf{3}$) gebildet wird [4].

Trotz der elektronischen und sterischen Absättigung zeigt **1** Reaktionen, wie sie für nukleophile Silylene charakteristisch sind. Hierfür wird der leichte Haptizitätswechsel $\eta^{2/3/5} \rightarrow \eta^1$ der Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^*)-Liganden verantwortlich gemacht [5]. Im Verlauf unserer Untersuchungen zur Reaktivität von **1** haben wir vor kurzem Insertionsreaktionen in Quecksilber-Halogen-Bindungen beschrieben [6]. Im Folgenden berichten wir über die Umsetzung von **1** mit dem Komplex $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$ (**4**) und mit Komplexen des Typs ClAuL , wobei ebenfalls Einschleibungsreaktionen beobachtet werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Umsetzung mit dem Nickelkomplex $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$

Bei der Umsetzung von **1** mit $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$ (**4**) in Toluol entsteht das Insertionsprodukt $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{NiCp}$ (**5**) (Gl. (1)) [7]. Aufgrund der wesentlich besseren Löslichkeit in Hexan kann **5** bei tiefen Temperaturen vom Triphenylphosphan abgetrennt werden. Bei **5** handelt es sich um eine erstaunlich luft- und wasserstabile Verbindung, die sich in unpolaren Solventien sehr gut löst. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, dass **5** in Lösung monomer vorliegt. Im Massenspektrum bildet das Molekölion ($m/z = 456$) den Basispeak, ein Beleg für die Stabilität von **5** in der Gasphase.



Durch Abkühlen einer heißen Lösung von **5** in Acetonitril werden für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten. Die Molekül-

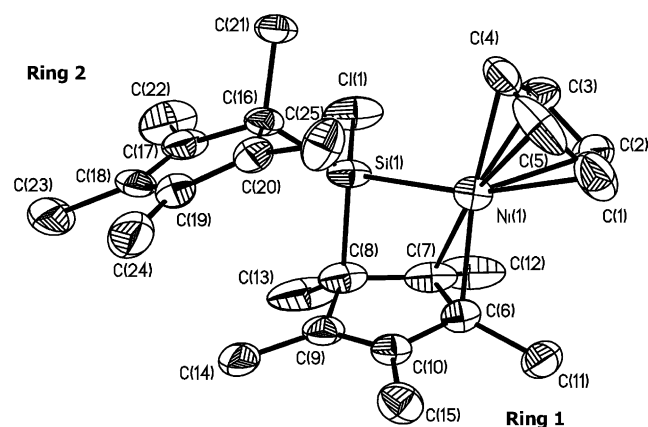


Abb. 1. Kristallstruktur von **5**.

Tabelle 1

Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **5** und **6**

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClNiSi}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{AuClPSi}_2$
Molekulargewicht	457.78	793.22
Farbe, Form	Dunkelrot, unregelmäßig	Farblose Platten
Kristallgröße (mm^3)	$0.09 \times 0.04 \times 0.03$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10$
Temp (K)	100(2)	173(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073
Raumgruppe	Triklin $P\bar{1}$	Triklin $P\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> (Å)	8.7750(3)	8.695(3)
<i>b</i> (Å)	9.2390(4)	11.580(4)
<i>c</i> (Å)	15.4280(6)	19.010(8)
α (°)	99.4300(18)	71.96(3)
β (°)	99.2170(16)	75.83(3)
γ (°)	103.347(2)	71.32(2)
<i>V</i> (Å ³)	1174.73(8)	1701.4(11)
<i>Z</i>	2	2
Dichte (calc) (Mg m^{-3})	1294	1548
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.999	4.509
<i>F</i> (000)	488	796
Maximum θ (°)	25.00	30.00
Gemessene Reflexe	9667	10530
Unabhängige Reflexe	4023 ($R_{\text{int}} = 0.053$)	9923 ($R_{\text{int}} = 0.0440$)
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Empirisch mittels Psi scans
<i>R</i> -Werte für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1029$	$R_1 = 0.0496$, $wR_2 = 0.0844$
Anzahl Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3126	7679
<i>R</i> -Werte für alle Reflexe	$R_1 = 0.0747$, $wR_2 = 0.1216$	$R_1 = 0.0783$, $wR_2 = 0.0932$
Verhältnis Reflexe/Parameter	18	26
Max. und min. Restelektronendichte (e Å^{-3})	0.416 und -0.596	0.913 und -0.950
Diffraktometer	Nonius Kap-paCCD	Siemens P2(1)
Software	Siemens SHELXTL plus/SHELXL-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2	

struktur von **5** ist in Abb. 1 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 wiedergegeben [8]. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Verbindung **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Ni–Si-Abstand beträgt 2.20 Å; dieser Wert stimmt mit denen anderer Silylnickel-Verbindungen überein [9,10]. Ebenso liegen die Si–C-Abstände (1.91 bzw. 1.92 Å) sowie der Si–Cl-Abstand (2.12 Å) im üblichen Bereich. Der $\text{Cp}^*\text{–Si–Cp}^*$ -Winkel ist im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet (122.3°), während der Ni–Si–Cl-Winkel leicht gestaucht ist (107.7°). Besonders hervorzuheben ist die intramolekulare π -Wechselwirkung von einem der beiden σ -gebundenen, Si-ständigen Cp^* -Ringe (Ring 1) mit dem

Tabelle 2
Ausgewählte Abstände und Winkel für **5**

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Ni–Si	2.2023(13)	Cl–Si–Ni	107.28(7)
Si–Cl	2.1175(16)	C(8)–Si–C(16)	122.3(2)
Si–C(8)	1.905(4)	C(8)–Si–Ni	89.68(15)
Si–C(16)	1.924(5)	Si–Ni–C(7)	68.45(15)
Ni–C(6)	2.057(4)	Ni–C(7)–C(8)	107.8(3)
Ni–C(7)	2.032(4)	C(7)–C(8)–Si	86.8(3)
Ni–C _{Cp} (mittel)	2.12	Ebene _{Ring1} –C(11)	22.9
C(6)–C(7)	1.410(5)	Ebene _{Ring1} –C(12)	26.4
C(9)–C(10)	1.347(6)	Ebene _{Ring1} –C(13)	36.8

Nickelzentrum. Die Abstände zwischen C(6) und C(7) und dem Nickelatom liegen mit 2.06 bzw. 2.03 Å deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Die Ni–C-Abstände zum Cp-Substituenten betragen im Mittel 2.12 Å. Auch die Aufweitung der Bindung zwischen C(6) und C(7) auf 1.41 Å belegt deutlich die η^2 -Koordination des Cp*-Substituenten an das Nickelatom; die Länge der zweiten Doppelbindung des Cp*-Ringes beträgt 1.35 Å. Durch die η^2 -Koordination neigt sich der Cp*-Substituent zum Nickelzentrum hin; der Winkel C(7)–C(8)–Si beträgt lediglich 86.8°. Die starke π -Wechselwirkung führt zu Verzerrungen im Cp*-Ring (1); während normalerweise die fünf Ringkohlenstoffatome sowie die vier Methylgruppen der vinylicischen Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen, sind die beiden Methylgruppen an C(6) und C(7) mit 22.9 bzw. 26.4° beträchtlich aus der gemittelten Ringebene abgewinkelt. Für die Methylgruppe am allylischen Ringkohlenstoffatom C(8) beträgt die Abwinkelung 36.8°.

Anhand der Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **5** kann belegt werden, dass auch in Lösung eine η^2 -Anbindung eines der beiden Ringe vorliegt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur zehn Signale für die Methyl-Gruppen der beiden Cp*-Substituenten erhalten. Hieraus wird deutlich, dass die Cp*-Ringe unterschiedlich gebunden sind und keinen dynamischen Prozessen unterliegen. Selbst bei +100 °C tritt keine Verbreiterung der Signale auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt diesen Befund (Abb. 2): Im Bereich von 11 bis 22 ppm werden zehn Signale detektiert; für jede der Methyl-Gruppen der Cp*-Substituenten wird ein Signal erhalten (Peaks 1 bis 10 in Abb. 2a). Als besonders informativ erweisen sich die Signale für die ringständigen C-Atome. Zwischen 125 und 145 ppm werden lediglich sechs der acht vinylicischen Ringkohlenstoffatome in eindeutig vinylicischer Stellung detektiert (Peaks 1 bis 6 in Abb. 2c). Die Signale der verbleibenden vinylicischen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei 87.3 und 92.1 ppm (Peaks 1 und 2 in Abb. 2b); durch die π -Wechselwirkung mit dem Nickelatom werden diese Signale zu hohem Feld verschoben. Zwei weitere Signale (56.6 und 64.6 ppm) sind den

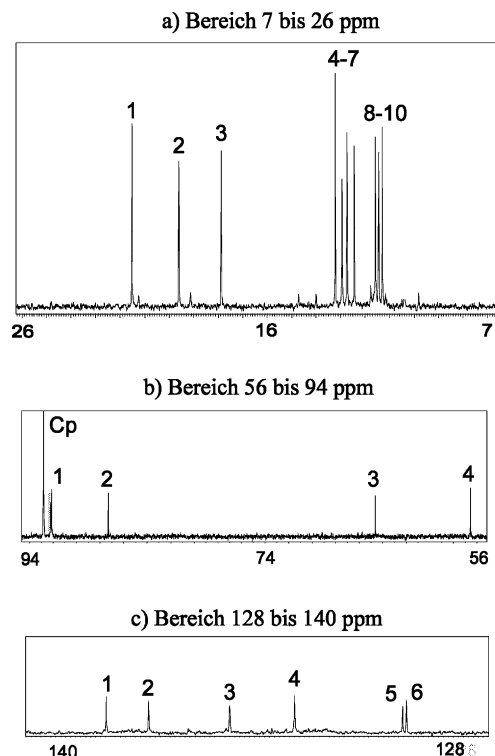
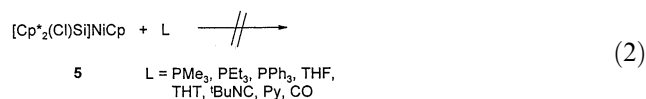


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 bei RT.

beiden allylischen Ringkohlenstoffatomen zuzuordnen (Peaks 3 und 4 in Abb. 2b). Die Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt mit 8.6 ppm im erwarteten Bereich [10].

Die Stabilität der π -Bindung in **5** wird durch die negativen Ergebnisse der Ligandenaustausch-Versuche unterstrichen. Die für Monoolefinkomplexe typischen Reaktionen werden nicht beobachtet [11]. Die Zugabe von Donoren führt nicht zur Aufhebung der Cp*-Ni- π -Wechselwirkung (Gl. (2)).



2.2. Umsetzung mit Triphenylphosphangold(I)chlorid

Gibt man zu einer farblosen Lösung von Triphenylphosphangold(I)chlorid in Toluol bei tiefen Temperaturen (ca. –80 °C) eine auf –50 °C vorgekühlte Lösung von **1** in Toluol, ist eine Farbänderung nach gelb zu beobachten. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es bildet sich nahezu quantitativ und analysenrein das Insertionsprodukt $[\text{Cp}^*_2(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPPh}_3$ (**6**) (Gl. (3)) [12]. Bei **6** handelt es sich um einen luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Feststoff, der in unpolaren Lösungsmitteln gut und in polaren Solventien kaum löslich ist.

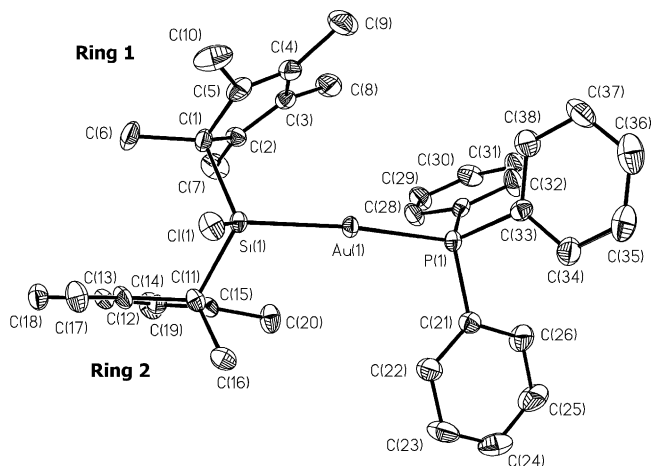
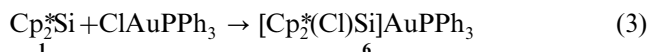


Abb. 3. Kristallstruktur von **6**.



Durch Kristallisation von **6** aus Dichlormethan werden Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Molekülstruktur von **6** ist in [Abb. 3](#) wiedergegeben. Die kristallographischen Daten sind in [Tabelle 1](#) aufgeführt [8]. In [Tabelle 3](#) sind einige ausgewählte Abstände und Winkel zusammengestellt.

Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Si–Au–P-Einheit ist mit einem Winkel von 171.3° nahezu linear. Eine derartige Anordnung ist für Silylgold-Komplexe charakteristisch. Auch der Au–Si- und der Au–P-Abstand sind mit je $2.36 \text{ \AA}$ vergleichbar mit den Abständen in anderen Silylgold-Komplexen (Tabelle 4) [13,14].

Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei σ -gebundenen Cp*-Substituenten, einem Chloratom und einer Au-PPh₃-Einheit umgeben. Sowohl der Cp*-Si-Cp*- als auch der Cl-Si-Au-Winkel ist im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet; die beiden Cl-Si-Cp*-Winkel hingegen sind gestaucht. Die beiden Cp*-Substituenten nehmen keine coplanare Konformation ein, ein Cp*-Substituent ist zum Goldzentrum hin abgewinkelt [5,15]. Fällt man ein Lot vom Goldatom auf die Ebene der Cp*-Ringe, so liegt es für Ring 1 (s. Abb. 3) innerhalb des Ringsystems. Der Abstand Au-Cp*_{Centroid} beträgt 3.32 Å. Somit kann von einer schwach-

Tabelle 3
Ausgewählte Abstände und Winkel für 6

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Au–Si	2.3629(16)	P–Au–Si	171.31(6)
Au–P	2.3574(15)	C(1)–Si–C(11)	117.1(2)
Si–C(1)	1.965(5)	Cl–Si–Au	112.14(7)
Si–C(11)	1.966(5)	Cl–Si–C(1)	105.12(18)
Cp(Centroid)–Au	3.317	Cl–Si–C(11)	99.03(17)
Au–Au	7.904		

chen Wechselwirkung zwischen dem π -System des Cp*-Ringes und dem Goldatom ausgegangen werden. Wählt man eine Ansicht in Richtung der Si–Au–P-Achse, so wird deutlich, dass die Substituenten am Silicium- und am Phosphoratom weder eine rein gestaffelte noch eine rein ekliptische Konformation zueinander einnehmen. Aufgrund des zum Goldatom hin geneigten Cp*-Liganden kommt es zu sterischen Wechselwirkungen mit zwei der Phenylreste am Phosphor. Die Abweichung von der Linearität der Si–Au–P-Einheit ist ebenfalls auf Abstoßungseffekte zurückzuführen. Eine vergleichbare Konformation liegt auch im $\text{Me}_3\text{PAuSiPh}_3$ vor und ist ebenfalls im Sinne von abstoßenden Wechselwirkungen der Substituenten diskutiert worden [13].

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass **6** in Lösung eine eingeschränkte Dynamik zeigt. Die Cp*-Substituenten unterliegen einer gehinderten sigma-tropen Umlagerung. Dieser Prozess kann bei tiefen Temperaturen eingefroren werden. Im ¹H-NMR-Spektrum erhält man bei Raumtemperatur ein leicht verbreitertes Signal bei 1.98 ppm für die Protonen der Cp*-Substituenten. Bei Tieftemperatur-Messungen findet eine Aufspaltung des Peaks in fünf Signale statt. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur für die Cp*-Substituenten verbreiterte Signale.

In Lösung kann die π -Wechselwirkung eines der beiden Cp*-Substituenten zum Goldzentrum, wie sie im Festkörper belegt werden kann (s. Abb. 3), nicht beobachtet werden. Es erfolgt vermutlich ein relativ schneller Austausch der Cp*-Positionen, so dass die beiden Cp*-Substituenten im NMR-Experiment selbst bei tiefen Temperaturen als chemisch äquivalent erscheinen.

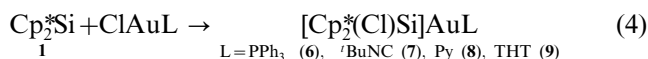
Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für Silylgold-Verbindungen

6	MePh₂P–Au–SiPh₃	MePh₂P–Au–Si(SiMe₃)₃	Me₃P–Au–SiPh₃
<i>Ausgewählte Bindungslängen</i>			
Au–Si (Å)	2.3629(16)	2.354(4) ¹⁴	2.3617(14) ¹³
Au–P (Å)	2.3574(15)	2.352(4) ¹⁴	2.3520(14) ¹³
<i>Ausgewählte Winkel</i>			
P–Au–Si (°)	171.31(6)	173.6(2) ¹⁴	178.68(5) ¹³

Das ^{29}Si -NMR-Signal bei 77.6 ppm liegt in einem für Übergangsmetall-Silylverbindungen typischen Bereich [10]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 55.1 ppm auf, eine Verschiebung, die für derartige Verbindungen ebenfalls typisch ist [14]. Die gefundene $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplung ist mit $J = 207$ Hz ungewöhnlich hoch; Kopplungen dieser Art liegen normalerweise in einem Bereich zwischen 10 und 50 Hz [16]. Jedoch konnte kürzlich Tessier am Platin-Komplex *cis*-(Pr_3P) $_2\text{Pt}(\text{SiArH}_2)_2$ belegen, dass die *trans*- $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplung 166 Hz beträgt (*cis*- $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplung 15 Hz) [17].

2.3. Umsetzungen mit weiteren Komplexen des Typs LAuCl

Umsetzungen von **1** mit weiteren Komplexen des Typs LAuCl , wobei L einen unter Normalbedingungen nicht flüchtigen Liganden darstellt, führen zu den erwarteten Einschiebungsprodukten $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuL}$ (**7**: L = *tert*-Butylisonitril ($t\text{BuNC}$); **8**: L = Pyridin (Py); **9**: L = Tetrahydrothiophen (THT)). Bei allen Umsetzungen wird zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von **1** in Toluol der jeweilige Gold(I)chlorid-Komplex getropft. Man lässt langsam auf RT erwärmen, trennt etwaige feste Bestandteile ab und entfernt im Vakuum das Solvens. Die jeweiligen Insertionsprodukte **7**, **8** und **9** bleiben dabei als Feststoffe zurück (Gl. (4)). Alle Verbindungen können analysenrein erhalten werden. Bei den Verbindungen **7** und **8** handelt es sich um braune bzw. beige Feststoffe, welche in Toluol gut löslich sind; sie können sowohl in Lösung als auch in Substanz unter Argonatmosphäre gelagert werden. Kurzer Kontakt mit Luft bei RT führt nicht zur Zersetzung. Bei **9** handelt es sich um einen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, thermolabilen Feststoff, der sich bei Temperaturen oberhalb von 50 °C sowohl im Festkörper als auch in Lösung zersetzt.



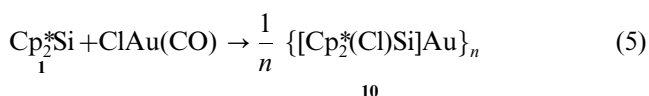
In Tabelle 5 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der dargestellten Silylgold-Komplexe aufgeführt [18]. Alle Verbindungen zeigen in Lösung eine einge-

schränkte Dynamik der Cp^* -Substituenten. Ebenso wie für **6** wird für **7**, **8** und **9** davon ausgegangen, dass in Lösung eine π -Wechselwirkung eines der beiden Cp^* -Substituenten zum Goldzentrum vorliegt, die zur Stabilität der Verbindungen beiträgt.

2.4. Umsetzung mit Carbonylgold(I)chlorid

Vor dem Hintergrund der beobachteten Einschiebung von **1** in die Gold-Chlor-Bindung von donorstabilisierten Gold(I)chlorid-Komplexen (LAuCl) und der literaturbekannten [12] Einschiebungsreaktionen von GeCl_2 und SnCl_2 wird die Umsetzung von **1** mit Carbonylgold(I)chlorid näher untersucht.

Unter CO-Atmosphäre wird bei -100 °C $\text{ClAu}(\text{CO})$ in Toluol- d_8 vorgelegt. Zu dieser Suspension wird langsam eine auf -70 °C gekühlte Lösung aus **1** in Toluol- d_8 getropft. Bei gleichzeitiger CO-Entwicklung bildet sich sofort eine rote Lösung, die vermutlich das ligandenfreie Einschiebungsprodukt $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ (**10**) enthält. An dieser Lösung müssen möglichst schnell Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt werden, da leicht Zersetzung eintritt. Schon ab -40 °C treten vermehrt NMR-Signale auf, die auf Zersetzungsprodukte hindeuten.



Die ^1H -NMR-Untersuchungen ergeben Signale für zwei unterschiedliche Cp^* -Substituenten. Anhand der Tieftemperatur-Untersuchungen kann eindeutig belegt werden, dass es sich dabei um zwei Arten von η^1 -gebundenen Cp^* -Ringern handelt (jede Methylgruppe liefert ein Resonanzsignal). Im ^{13}C -NMR-Spektrum, das bei -40 °C gemessen wurde, treten drei Signale im Bereich zwischen 50 und 60 ppm auf. Eines dieser Signale (51.6 ppm) ist deutlich verbreitert und entspricht den beiden allylischen Ringkohlenstoffatomen. Die anderen beiden Signale (55.5 u. 58.9 ppm) entsprechen vinyllischen Ringkohlenstoffatomen und erscheinen Hochfeld-verschoben. Dies lässt auf eine η^2 -Anbindung eines der Cp^* -Substituenten an das Goldatom schließen.

Tabelle 5

Ausgewählte NMR-Daten der dargestellten Silylgold-Verbindungen

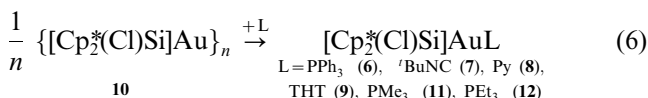
	6 (ppm)	7 (ppm)	8 (ppm)	9 (ppm)
^1H -NMR	1.94 (br)	1.68 (br) ^a	1.74 (br) ^a	1.93 (br) ^b
^1H -NMR (60 °C)	1.98 (s)	1.93 (s)	–	–
^1H -NMR (–60 °C)	1.79, 1.81, 1.90, 2.26, 2.41 (6:6:6:6:6 H)	1.87, 1.92, 1.96, 2.32, 2.54 (6:6:6:6:6 H)	–	1.76, 1.78, 1.88, 2.21, 2.35 (6:6:6:6:6 H)
^{13}C -NMR	12.9 (br); 135.8 (sbr)	13.5 (br); 134.5 (sbr) ^a	13.6 (br); 65.7 u. 135.8 (br) ^a	12.3 (br); 135.2 (sbr) ^b
^{29}Si -NMR	77.6	71.2 ^a	54.3 ^a	59.0 ^b

Alle Messungen in Toluol- d_8 , außer ^a in CDCl_3 und ^b in C_6D_6 .

Ein ähnliches Signalmuster tritt für den bereits diskutierten Nickel-Komplex **5** auf (s. Abb. 2), in dem eine η^2 -Anbindung eines Cp*-Substituenten strukturell belegt ist. Das ^{29}Si -NMR-Signal für **10** liegt bei 53.6 ppm und somit in einem Bereich, wie er für Übergangsmetall-Silyl-Verbindungen typisch ist [10].

Für Verbindung **10** können mehrere Strukturvorschläge gemacht werden. Sollte **10** monomer vorliegen, wird eine zu **5** (s. Abb. 1) vergleichbare Struktur diskutiert; das Goldzentrum würde dabei relativ frei zugänglich sein. Es ist daher eher anzunehmen, dass **10** dimer oder oligomer vorliegt. Anstelle einer intramolekularen könnte auch eine intermolekulare π -Wechselwirkung zwischen einem Goldatom und einem Cp*-Substituenten vorliegen. Des Weiteren sind auch intermolekulare Cl–Au-Wechselwirkungen bei linearer Si–Au–Cl-Anordnung denkbar. Schließlich könnte auch eine Struktur mit Gold–Gold-Bindungen vorliegen; Gold–Gold-Kontakte tragen häufig signifikant zur Stabilität von Gold-Komplexen bei [19]. Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Struktur von **10** nicht geklärt ist. Verbindung **10** wird mit der Formel $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ beschrieben.

Es sollte nun möglich sein, Verbindung **10** durch Zugabe von Donoren zu stabilisieren. Bei Zugabe von PPh_3 , $t\text{BuNC}$, Pyridin oder THT zu intensiv roten Lösungen von **10** in Toluol kommt es zu einer Aufhellung, wobei sich in nahezu quantitativen Ausbeuten die bereits bekannten Verbindungen **6**, **7**, **8** sowie **9** (Gl. (6)) bilden. Durch Zugabe von PMe_3 bzw. PEt_3 können die neuen Komplexe **11** bzw. **12** dargestellt werden (Gl. (6)). Bei den Verbindungen **11** und **12** handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche, hellgelbe Feststoffe. Sie sind in unpolaren Solventien gut löslich. Bei tiefen Temperaturen lassen sie sich sowohl in Substanz als auch in Lösung für einige Tage unzersetzt lagern.



In Tabelle 6 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **11** und **12** aufgelistet. Ebenso wie die anderen Silylgold-Verbindungen zeigen auch **11** und **12** in Lösung eine eingeschränkte Dynamik. Im ^1H -

Tabelle 6
Ausgewählte NMR-Daten der Silylgoldphosphan-Komplexe **11** und **12**

	11 (ppm)	12 (ppm)
^1H -NMR	1.96 (br)(Cp*)	1.93 (br)(Cp*)
^{13}C -NMR	11.7 (br), 137.0 (sbr)(Cp*)	14.1 (br), 136.8 (sbr)(Cp*)
^{29}Si -NMR	80.0 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 228$ Hz)	84.5 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 221$ Hz)
^{31}P -NMR	25.1 (d, $^1J_{\text{P-Si}} = 228$ Hz)	35.7 (d, $^1J_{\text{P-Si}} = 221$ Hz)

Vermessen in Toluol- d_8 bei RT.

und ^{13}C -NMR-Experiment werden für die Cp*-Systeme verbreiterte Signale erhalten. Anhand der Integralverhältnisse im ^1H -NMR-Spektrum kann eindeutig nachgewiesen werden, dass jeweils nur ein Phosphan-Ligand an das Goldatom koordiniert, auch wenn ein Überschuss an Phosphan eingesetzt wird. Die jeweilige *trans*-Stellung wird durch die großen $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplungskonstanten belegt. Die Kopplungskonstante nimmt in der Reihe PPh_3 (207 Hz) < PEt_3 (221 Hz) < PMe_3 (228 Hz) zu. Die ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen liegen in den zu erwartenden Bereichen [10,13].

Massenspektrometrische Messungen an **6**, **11** und **12** führen nicht zur Detektion des Molekülions. Während bei den Messungen an **6** und **11** lediglich kleine Molekülfragmente wie Cp^*Si^+ und Cp^*H^+ nachgewiesen werden können, werden bei **12** Fragmente detektiert, die das Vorliegen von **12** belegen; so treten Fragmente der Masse 530 $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}^+\}$ und 513 $\{[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPEt}_3^+\}$ auf, welche den Fluchtgruppencharakter sowohl des Phosphanliganden als auch der Cp*-Gruppe verdeutlichen. Das Silylfragment $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]^+\}$ bildet mit $m/z = 334$ den Basispeak. Ein weiteres Signal tritt für das $[\text{AuPEt}_3^+]$ -Fragment ($m/z = 315$) auf.

3. Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Decamethylsilicocen (**1**) mit $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$ (**4**) wird das Einschleppungsprodukt $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{NiCp}$ (**5**) gebildet. An **5** kann sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine intramolekulare π -Wechselwirkung eines Si-ständigen Cp*-Substituenten mit einem Nickelatom nachgewiesen werden. Die Wechselwirkung eines σ -gebundenen Cp*-Systems mit einem weiteren Metallzentrum wurde bereits für die Systeme $\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ga-Ga}(\text{X}_2)\eta^1\text{-Cp}^*$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) [20], $[\text{Cp}_2^*(\text{X})\text{Si}]\text{HgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [6] und $[\text{Cp}_2^*(\text{X})\text{Si}]_2\text{Hg}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [6] diskutiert, konnte jedoch bisher nicht eindeutig belegt werden. Erst kürzlich wurden vergleichbare π -Wechselwirkungen zwischen einem donorfunktionalisierten, neutralen Cyclopentadien und den Metallzentren in ZnCl_2 und HgCl_2 beschrieben [21].

Bei der Umsetzung von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen des Typs ClAuL werden ebenfalls Einschleppungsprodukte gebildet. Dies wird anhand der Festkörperstruktur von $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPPh}_3$ (**6**) eindeutig belegt. Bei der Umsetzung von **1** mit $\text{ClAu}(\text{CO})$ kommt es vermutlich zur Bildung des donorfreien Goldsilyl-Komplexes $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ (**10**). Die Struktur von **10** kann nicht eindeutig aufgeklärt werden. Aus Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen geht hervor, dass zwei σ -gebundene, Si-ständige Cp*-Substituenten vorliegen, von denen einer eine π -Wechselwirkung zu einem Goldzentrum eingeht. Durch Zugabe von Donoren werden aus **10** die entsprechenden donorstabilisier-

ten Silylgold-Komplexe erhalten. Auch für die vorgestellten Silylgold-Komplexe **6–9** und **12**, wird eine Cp*-Metall- π -Wechselwirkung angenommen.

Die Umsetzung von **1** mit ClAu(CO) ist von uns bereits beschrieben worden [22]. Anhand von NMR-Untersuchungen ist von einer Verdrängung des CO-Liganden durch **1** ausgegangen worden. Es wurde eine Struktur mit siliciumständigen Cp*-Substituenten postuliert, von denen der eine η^1 - und der andere η^5 -gebunden vorliegt. Aufgrund der neueren Ergebnisse aus Tieftemperatur-NMR-Messungen und aufgrund eines Vergleichs mit den entsprechenden Daten von **5** muß dieser Strukturvorschlag korrigiert werden.

4. Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden, falls nicht anders aufgeführt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Decamethylsilicocen (**1**) [23], CpNiCl(PPh₃) (**4**) [24], ClAu(PPh₃) [25], ClAu(THT) [26] und ClAu(CO) [27] wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich. Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): ¹H-NMR (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz nicht-deutrierter Solvens-Anteile, ¹³C-NMR (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, ²⁹Si-NMR (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS. ³¹P-NMR (202.5 MHz) ext. Ref.: 85% H₃PO₄. Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm, die Messungen wurden wenn nicht anders angegeben bei Raumtemperatur durchgeführt. Massenspektren: VG Autospec (EI: 70 eV, 200 μ A Emission; CI-Gas: Isobutan); es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

4.1. Darstellung von Cyclopentadienyl[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]nickel (**5**)

In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 2.10 g (5.0 mmol) CpNiCl(PPh₃) (**4**) und 1.50 g (5.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol aufgenommen, wobei sich eine weinrote Lösung bildet. Man lässt 3 d bei RT rühren. Das Solvens wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende dunkelrote Feststoff wird in Hexan gelöst und über Nacht bei –60 °C gelagert. Das ausgefallene PPh₃ wird kalt abfiltriert. Von der dunkelroten Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält 1.52 g **5** als roten, hochviskosen Stoff, der aus Toluol umkristallisiert wird. Man erhält dabei rote, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Kristalle (Schmp.: 96 °C; Ausbeute 66%). C,H-Analyse: Gefunden: 65.40% C, 7.71% H,

13% Ni. Berechnet für C₂₅H₃₅ClNiSi: 65.59% C, 7.71% H, 13% Ni.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.02, 1.23, 1.26, 1.52, 1.68, 1.69 (2), 1.77, 1.78, 2.16 (s, 30H, Cp*); 5.20 (s, 5H, Cp). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 11.3, 11.5, 11.6, 12.5, 12.8, 12.9, 13.2, 17.9, 19.6, 21.6 (s, C₅(CH₃)₅); 56.6, 64.6 (s, allyl-C₅(CH₃)₅); 87.3, 92.1 (s, vinyl-C₅(CH₃)₅ mit Bindung zum Ni); 92.8 (Cp); 131.5, 132.3, 132.4, 135.8, 137.9, 138.0, 136.8 (s, vinyl-C₅(CH₃)₅ ohne Bindung zum Ni). ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 8.7. MS (EI) [*m/z* (rel. Int.%): 456(100) [M⁺], 258(31) [Cp*Nicp⁺], 163(70) [Cp*Si⁺], 135(6) [Cp*⁺].

4.2. Darstellung von Triphenylphosphan[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]gold (**6**)

In einem 100 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.49 g (1.0 mmol) Triphenylphosphangold(I)chlorid in 30 ml Toluol auf –80 °C gekühlt. Dazu wird vorsichtig eine auf –50 °C vorgekühlte Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 20 ml Toluol getropft. Es entsteht eine gelbe Lösung. Man lässt langsam auf RT erwärmen und über Nacht rühren. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, und man erhält **6** als hellgelben Feststoff. Umkristallisation aus Dichlormethan ergibt farblose, luft- und feuchtigkeitsstabile Kristalle (Schmp.: 112 °C; Ausbeute 100%). C,H-Analyse: Gefunden: 57.14% C, 5.68% H. Berechnet für C₃₈H₄₅AuCIPSi: 57.53% C, 5.71% H.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.98 (br, 30H, Cp*); 6.97, 7.41 (m, 15H, PPh₃). ¹H-NMR (Toluol-*d*₈): δ = 1.94 (br, 30H, Cp*). ¹H-NMR (Toluol-*d*₈; 60 °C): δ = 1.98 (s, 30H, Cp*). ¹H-NMR (Toluol-*d*₈; –60 °C): δ = 1.79, 1.81, 1.90, 2.26, 2.41 (s, 6:6:6:6:6 H, Cp*). ¹³C-NMR (Toluol-*d*₈): δ = 12.9 (br, –C₅(CH₃)₅); 101.6, 131.1, 131.8 (d, ²J_{C-P} = 41 Hz), 134.4 (d, ³J_{C-P} = 14 Hz) (PPh₃); 135.8 (sbr, –C₅(CH₃)₅). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = 77.6 (d, ²J_{Si-P} = 207 Hz). ³¹P-NMR (Toluol-*d*₈): δ = 55.1 (d, ²J_{P-Si} = 207 Hz).

4.3. Darstellung von tert-Butylisonitril[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]gold (**7**)

In einem 50 ml Schlenkkolben wird zu einer Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 20 ml Toluol bei –70 °C langsam eine Lösung aus 0.32 g (1.0 mmol) tert-Butylisonitrilgold(I)-chlorid in 10 ml Toluol gegeben. Die Lösung verfärbt sich rotbraun. Man lässt langsam auf RT erwärmen. Es wird filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Hexan gewaschen. Man erhält **7** in Form eines leicht gelben Feststoffes (Schmp: 110 °C unter Zersetzung; Ausbeute 78%). C,H-Analyse: Gefunden: 48.69% C, 6.33% H, 2.30% N. Berechnet für C₂₅H₃₉AuCINSi: 48.90% C, 6.40% H, 2.28% N.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54 (s, 9H, –C(CH₃)₃); 1.68 (br, 30H, Cp*). ¹H-NMR (Toluol-*d*₈; –60 °C): δ = 0.31

(s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.87, 1.92, 1.96, 2.32, 2.54 (s, 6:6:6:6:6 H, Cp*). ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; $+60^\circ\text{C}$): $\delta = 0.65$ (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.93 (s, 30H, Cp*). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.5$ (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 29.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 57.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 134.5 (sbr, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 165.0 ($\text{CN}-\text{C}_4\text{H}_9$). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 71.2$.

4.4. Darstellung von Pyridin[bis(pentamethylcyclopenta-dienyl)-chlorsilyl]gold (8)

In einem 50 ml Schlenkkolben wird zu einer Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol bei -70°C langsam eine Lösung aus 0.31 g (1.0 mmol) Pyridin-gold(I)chlorid in 20 ml Toluol gegeben. Man lässt langsam auf RT erwärmen. Das Solvens wird im Vakuum entfernt. Ein von dem resultierenden braunen Rückstand aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt die nahezu quantitative Umsetzung zu **8**. Die Kristallisation aus Toluol/*n*-Hexan (1:1) liefert das analysenreine braune Produkt (Schmp: 73°C ; Ausbeute 62%). C,H-Analyse: Gefunden: 49.20% C, 5.76% H, 2.26% N. Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{AuClNSi}$: 49.22% C, 5.78% H, 2.30% N.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.74$ (br, 30H, Cp*); 7.56, 7.90, 8.49 (m, 2:1:2 H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.6$ (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 65.7 (br, allyl- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 125.9 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 135.8 (br, vinyl- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 139.2, 150.0 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 54.3$.

4.5. Darstellung von Tetrahydrothiophen[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]gold (9)

In einem 50 ml Schlenkkolben werden zu einer Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol bei -70°C 0.32 g (1.0 mmol) Tetrahydrothiophen-gold(I)chlorid gegeben. Man lässt langsam auf -20°C erwärmen. Es wird filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelborange Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und erneut filtriert, wobei zweimal mit 10 ml Hexan nachgewaschen wird. Das Solvens wird erneut im Vakuum entfernt. Man erhält **9** als luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, thermolabilen, gelben Feststoff (Schmp: $>50^\circ\text{C}$ unter Zersetzung; Ausbeute 68%). C,H-Analyse: Gefunden: 45.98% C, 6.04% H. Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{AuClSiS}$: 46.56% C, 6.19% H.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.23$ (s, 4H, THT); 1.93 (br, 30H, Cp*); 2.39 (s, 4H, THT). ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; -60°C): $\delta = 1.19$ (s, 4H, THT); 1.76, 1.78, 1.88, 2.21, 2.35 (s, 6:6:6:6:6 H, Cp*); 2.38 (s, 4H, THT). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 12.3$ (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 30.6, 36.0 (THT); 135.2 (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 59.0$. MS (EI) [m/z (rel. Int.%): 484 (<1) [$\text{M}^+ - \text{Cp}^*$], 368(5) [Cp^*AuCl^+], 334(3) [$\text{Cp}_2^*\text{SiCl}^+$], 233(26) [AuCl^+], 199(23) [Cp^*SiCl^+], 163(14) [Cp^*Si^+], 135(100) [Cp^{*+}].

4.6. Umsetzung von 1 mit Carbonylgold(I)chlorid

In einem Schlenkrohr werden 0.19 g (0.7 mmol) Carbonylgold(I)chlorid in 2 ml Toluol- d_8 aufgenommen, wobei unter CO-Atmosphäre gearbeitet wird. Es wird auf -100°C gekühlt. Zu der grauen Suspension wird noch unter CO-Atmosphäre eine auf -70°C gekühlte Lösung aus 0.22 g (0.7 mmol) **1** in 1 ml Toluol- d_8 getropft. Es bildet sich eine tiefrote Lösung, wobei CO aus der Reaktionsmischung entweicht. Die Lösung wird innerhalb einer Stunde NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (Toluol- d_8 ; -80°C): $\delta = 1.34, 1.58, 1.66, 1.68, 1.69, 1.75, 1.80, 1.91, 2.09, 2.54$ (s, 30H, Cp*). ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; -60°C): $\delta = 1.31, 1.58, 1.66, 1.70, 1.75, 1.78, 1.84, 1.87, 2.09, 2.51$ (s, 30H, Cp*). ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; -40°C): $\delta = 1.29, 1.59, 1.66, 1.70, 1.75, 1.77, 1.86, 1.89, 2.08, 2.48$ (s, 30H, Cp*) + Cp*H und Cp₂*. ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; -20°C): $\delta = 1.27, 1.59, 1.70, 1.74$ (br), 1.78, 2.06, 2.45 (br) (s, 30H, Cp*) + Cp*H und Cp₂*. ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; 0°C): $\delta = 1.26, 1.59, 1.70, 1.74$ (br), 1.76, 2.04, 2.43 (br) (s, 30H, Cp*) + Cp*H und Cp₂*. ^1H -NMR (Toluol- d_8 ; ca. RT): $\delta = 1.11$ u. 2.40 (sbr, 3:12 H, Ring 2); 1.72 (br, 15H, Ring 1) + Cp*H und Cp₂*. ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; -80°C): $\delta = 11.4, 11.6, 11.8, 11.9, 12.4, 12.9, 14.5, 15.9, 17.5, 22.0$ ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 51.3 (br), 54.9, 58.5 + einige Signale im Toluol-Bereich ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; -60°C): $\delta = 11.4, 11.6, 11.8, 11.9, 12.4, 12.9, 14.4, 15.9, 17.5, 22.1$ ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 51.4 (br), 55.0, 58.7 + einige Signale im Toluol-Bereich ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; -40°C): $\delta = 11.3, 11.6, 11.7, 11.8, 12.4, 12.9, 14.4, 15.8, 17.5, 22.1$ ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 51.6 (br), 55.5, 58.9, 134.0, 136.1, 136.2, 136.8, 138.2, 138.3 ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) + Cp*H und Cp₂*. ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; -20°C): $\delta = 11.2, 11.6, 11.9$ (br), 12.4, 12.9, 14.3, 15.8, 17.5, 22.2 ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 58.3 (sbr), 134.3, 136.5, 138.1 (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) + Cp*H und Cp₂*. ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; 0°C): $\delta = 11.2, 11.6, 11.8$ (br), 12.4, 12.9, 14.3, 15.8, 17.6, 22.3 ($-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 59.1, 136.7, 136.8, 138.4 (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) + Cp*H und Cp₂*. ^{13}C -NMR (Toluol- d_8 ; ca. RT): $\delta = 12.7$ (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 136.9 (br, $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) + Cp*H und Cp₂*. ^{29}Si -NMR (Toluol- d_8 ; ca. RT): $\delta = 53.6$. ^{29}Si -NMR (Toluol- d_8 ; -60°C): $\delta = 53.0$. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 ; -60°C): $\delta = 52.4$.

4.7. Umsetzung von 10 mit Basen

Zu einer tiefroten Lösung aus $\{[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{Au}\}_n$ (**10**) in Toluol- d_8 (dargestellt aus 30 mg (0.1 mmol) **1** und 26 mg (0.1 mmol) $\text{ClAu}(\text{CO})$ werden bei -60°C 0.1 mmol der entsprechenden Base gegeben. Bei Verwendung von PMe_3 und PEt_3 wird ein Überschuss an Base zugefügt. Dabei verfärbt sich die Lösung in allen Fällen gelb. Es wird kurz bei dieser Temperatur gerührt. Die quantitative Bildung von **6**, **7**, **8** und **9** wird NMR-spektroskopisch

pisch einige Minuten nach Zugabe der entsprechenden Base nachgewiesen (Daten s.o.). Im Falle von PMe_3 und PEt_3 werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält **11** und **12** als hellgelbe, hochreaktive Feststoffe (Ausbeute 100%).

Spektroskopische Daten 11: $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 1.54$ (s, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$); 1.96 (br, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 11.7$ (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 14.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 24.40$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$); 137.0 (sbr, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 80.0$ (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 228$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 25.1$ (d, $^1J_{\text{P-Si}} = 228$ Hz).

Spektroskopische Daten 12: $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 0.87$ u. 1.22 (m, 9:6 H, PEt_3), 1.93 (br, 30H, Cp^*). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 8.9$ u. 19.2 (PEt_3); 14.1 (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 136.8 (sbr, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 84.5$ (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 221$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 35.7$ (d, $^1J_{\text{P-Si}} = 221$ Hz). MS (EI) [m/z (rel. Int.%)]: 530 (< 1) [$(\text{Cp}_2^*\text{SiCl})\text{Au}^+$], 513(3) [$(\text{Cp}^*\text{SiCl})\text{AuPEt}_3^+$], 334(100) [$\text{Cp}_2^*\text{SiCl}^+$], 315(38) [Et_3PAu^+].

Literatur

- [1] M. Denk, R. Lennon, R. Hyajashi, R. West, A.V. Beyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2691–2692.
- [2] Verschiedene Übersichtsartikel geben einen Überblick über die Chemie der Silylene: (a) W.H. Atwell, P.R. Weyenberg, Angew. Chem. 81 (1969) 485–493; (b) L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin, Chem. Rev. 79 (1979) 529–577; (c) C.-S. Lin, T.-L. Hwang, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 29 (1985) 1–40; (d) M. Weidenbruch, Coord. Chem. Rev. 130 (1994) 275–300; (e) M. Haaf, T.A. Schmedake, R. West, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 704–714; (f) B. Gehrhus, M.F. Lappert, J. Organomet. Chem. 617–618 (2001) 209–223.
- [3] B. Gehrhus, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D.J. Blaese, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1931–1932.
- [4] B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, H. Maciejewski, Organometallics 17 (1998) 5599–5601.
- [5] (a) P. Jutzi, E.A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H.-G. Stammer, J. Organomet. Chem. 446 (1993) 139–147; (b) P. Jutzi, in: A.R. Bassindale, P.P. Gaspar (Eds.), Frontiers in Organosilicon Chemistry, Royal Society of Chemistry, London, 1991, pp. 307–318.
- [6] M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, Organometallics 19 (2000) 2937–2940.
- [7] Die Insertion des "anorganischen Stannylens" SnCl_2 in die Ni-Cl-Bindung von **2** ist in der Literatur bereits beschrieben: F. Glockling, A. McGregor, M.L. Schneider, H.M.M. Shearer, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3101–3103.
- [8] Die kristallographischen Daten zu den Strukturen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter den Nummern CCDC 185498 (**5**) und 185499 (**6**) beim The Director, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +33-1223-336-033; e-mail: deposit@chem-crys.cam.ac.uk) angefordert werden.
- [9] (a) S. Shimada, M.L.N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, Angew. Chem. 113 (2001) 219–222; (b) Y. Kang, J. Lee, Y.K. Kong, S.O. Kang, J. Ko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1998) 2343–2344; (c) S. Nlate, E. Herdtweck, R.A. Fischer, Angew. Chem. 108 (1996) 1957–1959; (d) S.-B. Choe, J.J. Schneider, K.J. Klabunde, L.J. Radonovich, T.A. Ballintine, J. Organomet. Chem. 376 (1989) 419–439; (e) S.K. Janikowski, L.J. Radonovich, T.J. Groshens, K.J. Klabunde, Organometallics 4 (1985) 396–398.
- [10] J.Y. Corey, J. Braddock-Wilking, Chem. Rev. 99 (1999) 175–292.
- [11] C. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, 3. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, 1993.
- [12] Die Insertion anorganischer Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen in die Au-Cl-Bindung ist in der Literatur bereits beschrieben: (a) H. Schmidbaur, Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology, Wiley, Chichester, 1999 (Chapter 17); (b) J.A. Dilts, M.P. Johnson, Inorg. Chem. 5 (1966) 2079–2081; (c) W. Clegg, Acta Crystallogr. 34B (1978) 278–281; (d) Z. Demidowicz, R.L. Johnston, J.C. Machell, D.M.P. Mingos, I.D. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1988) 1751–1756; (e) D.M.P. Mingos, H.R. Powell, T.L. Stolberg, Transition Met. Chem. 17 (1992) 334–342; (f) A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1995) 2919–2920; (g) A. Bauer, H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 5324–5325; (h) A. Bauer, W. Schneider, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. 36 (1997) 2225–2226; (i) A. Bauer, H. Schmidbaur, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1997) 1115–1116.
- [13] M. Monge Oroz, A. Schier, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 54b (1999) 26–29.
- [14] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, Chem. Ber. 122 (1989) 223–230.
- [15] (a) P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A.J. Howes, Chem. Ber. 121 (1988) 1299–1305; (b) S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, J. Organomet. Chem. 384 (1990) 33–40; (c) P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammer, Organometallics 15 (1996) 753–759; (d) P. Jutzi, D. Eikenberg, E.-A. Bunte, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammer, Organometallics 15 (1996) 1930–1934.
- [16] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Thieme Verlag, Stuttgart 1993, Band 3.
- [17] R.S. Simons, L.M. Sanow, K.J. Galat, C.A. Tessier, W.J. Youngs, Organometallics 19 (2000) 3994–3996.
- [18] Die ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Verschiebungen, die sich durch die Liganden L ergeben, sind nicht aufgeführt.
- [19] H. Schmidbaur, Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology, Wiley, Chichester, 1999 (Chapter 17).
- [20] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L.O. Schebaum, H.-G. Stammer, Organometallics 20 (2001) 2854–2858.
- [21] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 539–542.
- [22] P. Jutzi, A. Möhrke, Angew. Chem. 102 (1990) 913–914.
- [23] P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A.J. Howes, Chem. Ber. 121 (1988) 1299–1305.
- [24] K.W. Barnett, J. Chem. Ed. 51 (1974) 422–423.
- [25] M.I. Bruce, B.K. Nicholson, O. Bin Shawkataly, J.R. Shapley, T. Henly, Inorg. Synth. 26 (1989) 325–326.
- [26] R. Usón, A. Laguna, Organomet. Synth. 3 (1986) 324–342.
- [27] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, G. Brauer (Hrsgb.), 1981, Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart.