

### Preliminary communication

---

## ÜBERGANGSMETALL—SILYL-KOMPLEXE

### VI\*. CH<sub>3</sub>/Cl-AUSTAUSCH BEI DER REAKTION VON R<sub>3</sub>P—Au—CH<sub>3</sub> 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 R<sub>3</sub>P—Au—CH<sub>3</sub> (R<sub>3</sub>P = TolPh<sub>2</sub>P or Me<sub>2</sub>PhP) with organosilicon halides HSiR<sub>2</sub>Cl (HSiPh<sub>2</sub>Cl, HSiMeCl<sub>2</sub>, HSiMe<sub>2</sub>Cl) yields R<sub>3</sub>P—Au—Cl and the corresponding methylated silanes HSiR<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> by CH<sub>3</sub>/Cl exchange. Oxidative addition of the Si—H group of several H-silanes to the gold center is not observed.

---

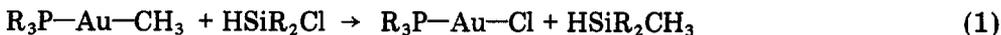
Reaktion von koordinativ ungesättigten Metall—Alkyl-Komplexen mit Silanen HSiR<sub>3</sub> unter Alkan-Abspaltung konnte in einigen wenigen Fällen zur Darstellung von Metall—Silyl-Komplexen ausgenutzt werden [2]. Wir haben versucht, diese Methode zur Synthese von Komplexen mit Gold—Silicium-Bindung anzuwenden,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

Es ist bekannt, dass sich R<sub>3</sub>P—Au—CH<sub>3</sub> mit einer Reihe von wasserstoffhaltigen Verbindungen unter Knüpfung von Au<sup>I</sup>-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 R<sub>3</sub>P—Au—CH<sub>3</sub> (R<sub>3</sub>P = TolPh<sub>2</sub>P, Tol = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, oder Me<sub>2</sub>PhP) und HSiPh<sub>3</sub>, HSiMePh<sub>2</sub> oder HSi(OEt)<sub>3</sub> 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  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$  oder  $\text{HSiMeCl}_2$  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  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$ ) bzw. 0.38 ppm ( $J$  3 Hz, Reaktion mit  $\text{HSiMeCl}_2$ ) beobachten. Wird die Reaktion in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{HSiPh}_2\text{Me}$  bzw.  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  zuordnen.  $\text{HSiPh}_2\text{Me}$  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  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HSiMeCl}_2$  oder  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  erfolgt lediglich  $\text{CH}_3/\text{Cl}$ -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,  $\text{PtCl}_2$  oder halogenhaltigen  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit einer Lösung von 158 mg (0.72 mmol)  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$  in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$  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  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 TolPh<sub>2</sub>AuCH<sub>3</sub> und TolPh<sub>2</sub>AuCl wurden analog zu den Ph<sub>3</sub>P-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.