

tert-Butylphosphin-Komplexe von Gold(I)- und Silber(I)-halogeniden

tert-Butylphosphine Complexes of Gold(I) and Silver(I) Halides

Hubert Schmidbaur und Aref A. M. Aly

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Z. Naturforsch. **34b**, 23–26 (1979); eingegangen am 12. Oktober 1978

Gold Complexes, Silver Complexes, Phosphine Complexes

From HAuCl_4 and tri-*tert*-butyl phosphine in methanol the gold(I) complex $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}-\text{Au}-\text{Cl}$ (**1**) has been synthesized and converted into the bromide **2** and iodide **3**, using KBr and KI, respectively, in acetone solvent. The corresponding P-Cl functional complexes $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{Cl})-\text{Au}-\text{Cl}$ (**4**) and $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2-\text{Au}-\text{Cl}$ (**5**) could be obtained from (carbonyl)gold chloride $\text{ClAu}(\text{CO})$ and the chlorophosphine in benzene, with evolution of CO.

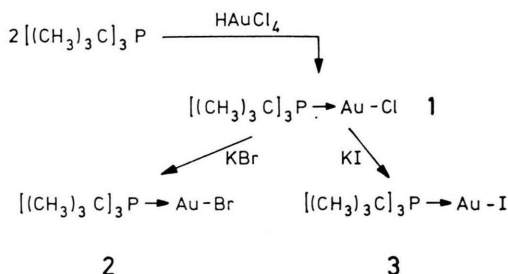
The di-*tert*-butyl-phosphine analog, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PH}-\text{Au}-\text{Cl}$ (**7**) results from a low-temperature reduction of HAuCl_4 with this phosphine. All these gold(I) complexes are soluble in many solvents as monomers. The corresponding silver compounds, prepared from $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ and AgCl, Br, I in an inert solvent, appear to be oligomers, however, and showed dimer or tetramer association in halocarbon or benzene solvent. Infrared and ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectra have been used for further characterization of the compounds.

Phosphin-Komplexe der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, da sie eine Reihe interessanter Oligomeren zeigen, die zu ungewöhnlichen Strukturen führen. Am bekanntesten sind die Kuban- und Treppenvarianten der Derivate der Kupfer- und Silber-halogenide [1–4]. Demgegenüber ist das Koordinationsverhalten der Gold(I)-halogenide weit weniger differenziert [5, 6]. Man kennt aber immerhin neben den rein molekular vorliegenden 1:1-Komplexen ($\text{L}-\text{Au}-\text{X}$) auch molekular oder ionisch gebaute 1:2-, 1:3- und 1:4-Verbindungen: L_2AuX , $\text{L}_2\text{Au}^+\text{X}^-$, $\text{L}_3\text{Au}^+\text{X}^-$, $\text{L}_4\text{Au}^+\text{X}^-$.

Im Anschluß an Arbeiten über das einfachste und sterisch am wenigsten anspruchsvolle Triorgano-phosphin, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, in seiner Rolle als Komplexligand gegenüber Silber- [7] und Goldhalogeniden [8] haben wir uns jetzt den besonders stark raumerfüllenden *tert*-Butylphosphinen zugewandt. Dieses sperrige Phosphin ist in jüngster Zeit auch an anderer Stelle als Ligand zahlreicher Metalle näher studiert worden [9, 10]. Unsere Resultate ergänzen die bereits vorliegenden Berichte.

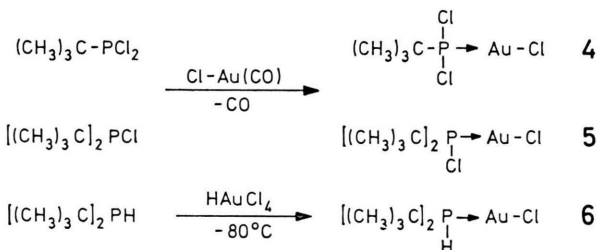
Gold(I)-Komplexe

Tri-*tert*-butylphosphin reagiert in Methanol/Wasser nach dem bekannten Schema rasch mit Tetrachlorogoldsäure zum stabilen 1:1-Komplex von AuCl:



Mit KBr oder KI in Aceton kann daraus das entsprechende Bromid und Iodid erhalten werden.

Zur Synthese der Koordinationsverbindungen mit den reaktiveren Chlor-phosphinen und mit Di-*tert*-butylphosphin wird besser vom Carbonyl des AuCl ausgegangen, das in Benzol in homogener Lösung umgesetzt werden kann. Nach diesem Verfahren entsteht als Nebenprodukt nur CO-Gas, so daß sich Abtrennungsoperationen weitgehend erübrigen.



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur, Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching.

Der $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PH}$ -Komplex ist aber auch aus $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{aq}$ zugänglich, da unter schonenden Bedingungen die P–H-Bindung nicht angegriffen wird.

Die Komplexe **1**–**6** stellen farblose, in den meisten organischen Solventien gut lösliche Substanzen dar, die in Aceton als Monomere vorliegen. Ihre Zusammensetzung wird durch analytische und spektroskopische Daten belegt.

Unter diesen ist für die AuCl-Derivate im *Infrarotspektrum* eine $\nu(\text{AuCl})$ -Absorption bei 329/322 (**1**), 345/337 (**4**), 344/335 (**5**) bzw. 330/325 (**6**) charakteristisch ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$). Die PH-Bindung entzieht sich im IR-Spektrum von **6** kurioserweise der Beobachtung, weil $\nu(\text{P–H})$ vermutlich durch Zufall völlig IR-inaktiv ist. Das *Raman-Spektrum* zeigt jedoch eine starke Bande im erwarteten Bereich, nämlich bei 2266 cm^{-1} .

Die ^1H -NMR-Spektren sind in allen Fällen durch das Dublett mit $^3\text{J}(\text{PCCH})$ gekennzeichnet, dessen chemische Verschiebung für **1**–**3** eine nur geringfügige Abstufung zeigt: 0,46 $\rightarrow$ 0,50 $\rightarrow$ 0,55 ppm.

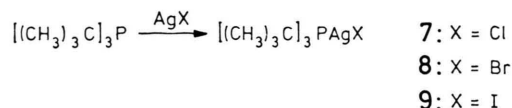
Die ^{31}P -NMR-Spektren weisen einen ähnlichen Gang auf: 89,8 $\rightarrow$ 90,72 $\rightarrow$ 94,30 ppm. Das von **1** aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum läßt die Resonanz der P-ständigen C-Atome mit $^1\text{J}(\text{PC})$ 20,6 Hz erkennen, während die Methyl-C-Atome als Singulett erscheinen. Diese Parameter ändern sich erheblich bei **4** und **5**, wo der Einfluß der Cl-Atome sich sowohl auf δ - als auch J -Werte des Liganden stark auswirkt.

Die Halogenphosphin-Komplexe **4** und **5** bilden zusammen mit dem schon lange bekannten $\text{Cl}_3\text{P–AuCl}$ [**11**] und dem Tri-*tert*-butylphosphin-Derivat (**1**) erstmals eine komplette Reihe, in der die mittleren Glieder am Phosphoratom funktionelle Gruppen tragen. Diese Voraussetzung ist bedeutungsvoll für weitere Synthesen in der Komplexchemie des Golds:

$\text{Cl}_3\text{P–Au–Cl}$	–	–	Lit. [11]
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Cl}_2\text{P–Au–Cl}$	4	Schmp. 127 °C	
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{ClP–Au–Cl}$	5	Schmp. 135 °C	
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P–Au–Cl}$	1	Schmp. 277 °C	

Silber(I)-Komplexe

Silberchlorid nimmt in toluolischer Suspension schnell Tri-*tert*-butylphosphin auf, und aus der Lösung kann durch Tieftemperaturkristallisation der farblose 1:1-Komplex **7** isoliert werden. Überschüssiger Ligand wird nicht aufgenommen:



Die Umsetzung von AgBr verläuft analog, doch AgI liefert ein in organischen Solventien völlig unlösliches Material, so daß eine Reinigung des Produkts erschwert ist.

Die Silberverbindungen **7**–**9** unterscheiden sich von ihren monomeren Goldanalogen **1**–**3** grundlegend durch die in Molmassenbestimmungen erkennbare Oligomerisation. Für **7** werden in Benzol Werte gefunden, die annähernd dem Tetrameren entsprechen, in Chloroform dagegen liegt der Oligomerisationsgrad zwischen 1 und 2, für **8** im gleichen Solvens nahe bei 2. Auch andere Arbeitsgruppen haben diese Beobachtung gemacht, ohne daß bisher eine schlüssige Aussage über den Molekülaufbau möglich gewesen wäre [9, 10].

Eigene wiederholte Kristallisationsversuche mit **7** und **8** haben leider kein geeignetes Material ergeben, das eine erfolgreiche Röntgenstrukturbestimmung zugelassen hätte [12]. Die Tatsache der Oligomerisation an sich überrascht nicht, da praktisch alle Phosphinkomplexe der Silberhalogenide als Oligomere auftreten [1, 2]. Die sperrigen Liganden ließen hier jedoch relativ einfachere Verhältnisse erwarten.

Die spektroskopischen Daten der Komplexe geben für diese Frage keine schlüssigen Anhaltspunkte. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von **7** und **8** (**9** ist unlöslich) sind lediglich insofern reichhaltiger, als Kopplungen zwischen Phosphor- und Silberkernen beobachtet werden können. $^1\text{J}(^{109/107}\text{Ag–}^{31}\text{P})$ beträgt 659,1/573,7 für **7** und 637,8/552 für **8**. Eine direkte Auswertung bezüglich der Koordinationszahl der Metalle verbietet sich zwar in Ermangelung ausreichenden Vergleichsmaterials, für Lösungen in Halogenkohlenwasserstoffen scheint jedoch folgender Strukturvorschlag angebracht.



Damit könnte den Molmassenbestimmungen, der Ag–P-Kopplung und dem sterischen Einfluß der Liganden am besten Rechnung getragen werden.

Die Struktur im Kristall und in anderen Lösungen kann aber durchaus verschieden sein. Eine Kubanstruktur ist für **7** sogar sehr wahrscheinlich, da die Molmasse in Benzol der des Tetrameren nahekommt und eine Äquivalenz aller Liganden NMR-spektroskopisch feststeht.

Tabelle. Spektroskopische Daten der Komplexe 1–8^a.

	1	2	3	4	5	6	7	8
¹ H-NMR (C ₆ H ₆)								
δCH ₃	0,46	0,50	0,55	—0,03	0,38	0,43	1,18	0,76
³ J (PH)	14	14	14	27	18	16	13	12
¹³ C-NMR								
δCH ₃ { ¹ H}	31,8 ^d	—	—	22,8 ^c	27,3 ^c	—	33,0 ^e	32,5 ^c
J (PC)	0	—	—	12,2	7,3	—	7,3	7,3
δPC{ ¹ H}	38,9 ^d	—	—	43,8 ^c	40,5	—	37,9 ^e	37,3 ^c
¹ J (PC)	20,6	—	—	14,6	14,6	—	0	0
³¹ P-NMR								
δP{ ¹ H}	89,8 ^b	90,7 ^c	94,3 ^b	165,4 ^c	144,1 ^c	—	71,7 ^d	70,95 ^e
J (AgP)	—	—	—	—	—	—	574 659	552 638
IR (Nujol) ^f								
ν(PH)RE	—	—	—	—	—	2266	—	—
ν(AuCl/Br)	329 322	228	—	345 337	344 335	330 325	—	—

^a δ in ppm gegen TMS bzw. H₃PO₄ ext., J in Hz; ^b in CH₂Cl₂; ^c in C₆D₆; ^d in Toluol-d₈; ^e in CD₂Cl₂; ^f cm⁻¹.

Experimentelles

Die Experimente wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: Perkin-Elmer 557 (IR), Varian EM 360, Jeol C-60 HL, Bruker HFX 90 (NMR), Perkin-Elmer DSC 2 (Schmp.).

Tri-tert-butyl-phosphin-gold(I)chlorid (1)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1,00 g (2,5 mmol) HAuCl₄ · aq in Methanol werden langsam 1,34 g (6,6 mmol) des Phosphins in 20 ml des gleichen Solvens zugegeben. Der zunächst gebildete gelbe Niederschlag färbt sich beim Rühren über Nacht weiß. Es wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser i. Vak. getrocknet.

Farblose Substanz, löslich in Benzol, Aceton, CH₂Cl₂ CHCl₃, Schmp. 277 °C.

C₁₂H₂₇AuClP (434,74)

Ber. C 33,15 H 6,26,

Gef. C 33,08 H 6,16.

Molmasse (osmon. in Aceton bei 25 °C): 439.

Tri-tert-butyl-phosphin-gold(I)-bromid (2) und *-iodid* (3)

Zu einer Lösung von 0,66 g (15 mmol) **1** in Aceton wird 0,35 g Kaliumbromid (30 mmol) gegeben.

Es wird 7 h am Rückfluß erhitzt und dann 6 h bei 20 °C stehen gelassen, worauf vom KCl-Niederschlag filtriert werden kann. Aus dem Filtrat wird

beim Einengen das Produkt gewonnen, mit Wasser und wenig Hexan gewaschen und getrocknet. Löslich in Benzol, Aceton, CH₂Cl₂, Schmp. 270 °C.

C₁₂H₂₇AuBrP (479,19)

Ber. C 30,08 H 5,68,

Gef. C 30,18 H 5,81.

Auf ähnliche Weise wird aus der gleichen Menge **1** und 0,24 g KI (15 mmol) beim 24 h Schütteln das Iodid **3** gewonnen, Schmp. 240 °C (Zers.).

C₁₂H₂₇AuIP (526,19)

Ber. C 27,39 H 5,17,

Gef. C 27,35 H 5,05.

tert-Butyldichlorphosphin-gold(I)chlorid (4)

Eine Lösung von 0,37 g *tert*-Butyldichlorphosphin (2,3 mmol) in wenig Benzol wird zu einer Lösung von 0,40 g (1,5 mmol) Carbonylgoldchlorid im gleichen Solvens zugegeben, wobei sofort CO entwickelt wird. Nach 2 h wird vom Unlöslichen filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Pentan kristallisiert.

Farbloses Produkt, löslich in Benzol, Aceton, CH₂Cl₂, Schmp. 127 °C.

C₄H₉AuCl₃P (391,42)

Ber. C 12,27 H 2,32,

Gef. C 12,16 H 2,37.

Di-tert-butyl-chlorphosphin-gold(I)chlorid (5)

Wie für **4** beschrieben entsteht **5** aus 0,91 g des Chlorphosphins (5 mmol) und 1,27 g ClAu(CO) (4,8 mmol). Schmp. 135 °C (Zers.).

$C_8H_{18}AuCl_2P$ (413,08)

Ber. C 23,26 H 4,39,

Gef. C 23,37 H 4,49.

Di-tert-butyl-phosphin-gold(I)chlorid (6)

Zu 0,50 g $HAuCl_4 \cdot aq$ (1,27 mmol Au) in 20 ml Methanol wird bei $-80^\circ C$ 0,52 g des Phosphins (3,5 mmol) in Methanol zugegeben. Nach 5 h Rühren bei dieser Temperatur wird aufgetaut, mit Wasser verdünnt und vom Niederschlag filtriert. Nach dem Waschen mit Hexan zeigt das farblose Produkt Schmp. $197^\circ C$ (Zers.). Gut löslich in Benzol und $CHCl_3$.

 $C_8H_{19}AuClP$ (378,63)

Ber. C 25,38 H 5,06,

Gef. C 25,27 H 5,11.

Molmasse (osmom. in $CHCl_3$): 376.*Tri-tert-butyl-phosphin-silber(I)chlorid* (7),
-bromid (8) und *-iodid* (9)

Eine Suspension von 0,67 g $AgCl$ (4,8 mmol) in 25 ml Toluol wird mit 0,96 g des Phosphins (4,8 mmol) versetzt und 12 h bei $20^\circ C$ gerührt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und durch Kühlen auf $-30^\circ C$ das Produkt kristallisiert.

Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. Schmp. $267^\circ C$.

 $C_{12}H_{27}AgClP$ (345,64)

Ber. C 41,70 H 7,87,

Gef. C 40,83 H 8,04.

Molmasse (osmom. in Benzol): 1189 ($n = 3,4$),
(osmom. in $CHCl_3$): 450 ($n = 1,3$).

Analog entsteht in CH_2Cl_2 aus 0,6 g $AgBr$ (3,6 mmol) das Bromid 8, Schmp. $282^\circ C$.

 $C_{12}H_{27}AgBrP$ (390,09)

Ber. C 36,95 H 6,98,

Gef. C 36,88 H 7,04.

Molmasse (osmom. in $CHCl_3$): 825 ($n = 2,1$).

Das Iodid 9 wird wieder in Toluol aus 1,079 g AgI hergestellt. Es ist in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich und fällt sofort aus. Heiße Extraktion des Niederschlags mit Toluol in einer Soxhletapparatur ergibt ein Produkt ausreichender Reinheit. Kristallisation aus viel warmem CH_2Cl_2 beim Kühlen auf $-30^\circ C$ ergibt ein blaßgelbes Material, Zers.-temp. $207^\circ C$.

 $C_{12}H_{27}AgIP$ (437,09)

Ber. C 32,97 H 6,23,

Gef. C 31,4 H 6,11.

-
- [1] B. Teo u. J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **15**, 2467, 2474 (1976); dort weitere Literatur.
 [2] M. R. Churchill, J. Donahue u. F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **15**, 2752 (1976).
 [3] E. L. Muetterties u. C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6386 (1972).
 [4] F. G. Mann, A. F. Wells u. D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1028. (Die klassische einschlägige Arbeit.)
 [5] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88**, 830 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 728 (1976).
 [6] R. J. Ruddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam 1978.
 [7] H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. K. Schwirten, *Chem. Ber.* **105**, 3382 (1972).
 [8] H. Schmidbaur u. R. Franke, *Chem. Ber.* **105**, 2985 (1972).
 [9] R. G. Goel u. R. G. Montemayor, *Inorg. Chem.* **16**, 2183 (1977); R. G. Goel u. W. O. Ogini, *Inorg. Chem.* **16**, 1968 (1977); R. J. Roberts, G. Ferguson, R. Goel, W. O. Ogini u. R. J. Restivo, *J. Chem. Soc. Dalton* **1978**, 253; R. G. Goel u. P. Pillon, XVIII. I. C. C. C., Sao Paulo, Brasilien, 1977, Nr. IIIa 31, und private Mitteilung.
 [10] W. W. Dumont, *Inorg. Chim. Acta* **26**, L 25 (1978) und private Mitteilung.
 [11] M. Levi-Malvano, *Atti Accad. Lincei* **17**, I, 847 (1920); *C. A.* **4**, 3068 (1910).
 [12] U. Schubert u. D. Neugebauer, persönl. Mitteilung.