

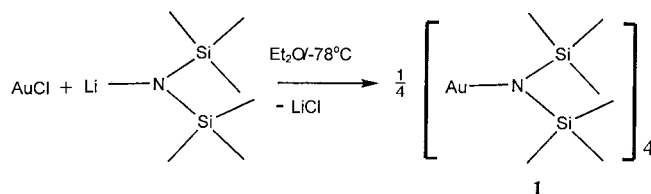
# [[Au( $\mu$ -N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>]: das erste basenfreie Goldamid\*\*

Scott D. Bunge, Oliver Just und William S. Rees, Jr.\*

Professor Herbert Schumann zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch das gesamte Periodensystem der Elemente hat die Verwendung des Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>−</sup> eine zentrale Rolle bei der Synthese und Charakterisierung von Metallkomplexen mit niedriger Koordinationszahl gespielt.<sup>[1]</sup> Dennoch sind nur wenige Beispiele mit Edelmetallen oder den schwereren Münzmetallen bekannt. Dies kann der Instabilität dieser Verbindungen aus einem weichen Metall und einem harten Amid-Liganden zugeschrieben werden.<sup>[2]</sup> Im Folgenden wird über die Synthese und die Röntgenstrukturanalyse des ersten basenfreien, homoleptischen Gold(I)-bis(silyl)amids, [[Au( $\mu$ -N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sub>4</sub> **1**, berichtet.

Der Komplex **1** wurde durch eine Metathesereaktion zwischen Lithiumbis(trimethylsilyl)amid und Gold(I)-chlorid in Diethylether in 19 % Ausbeute synthetisiert (Schema 1). Das <sup>1</sup>H- und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** in CDCl<sub>3</sub> zeigen Singulets bei  $\delta$  = 0.34 bzw. 6.707. In den EI- und CI-Massenspektren traten neben einem vierkernigen Molekülion auch die zu erwarteten Fragmentationen auf.



Schema 1. Synthese von **1**.

Einige andere Gold-Tetramere wurden bereits beschrieben: [[Au(SSi(OtBu)<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>],<sup>[3a]</sup> [[Au(TeC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>],<sup>[3b]</sup> [[Au(SC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>],<sup>[3b]</sup> [[Au(PhNNNPh)]<sub>4</sub>],<sup>[4a]</sup> und [[Au(PhNCHNPh)]<sub>4</sub>].<sup>[4b]</sup>

Die Entwicklung der Gold(I)-Chemie war bislang von der Überzeugung geprägt, dass Gold als typische weiche Lewis-Säure die stabilsten Komplexe mit weichen Lewis-Basen bildet. Dementsprechend sind nur wenige Gold(I)-Komplexe mit harten Lewis-Basen wie solchen mit Stickstoff synthetisiert worden.<sup>[5]</sup> Von Schmidbaur et al. stammen folgende basenstabilisierte Gold-Stickstoff-Derivate: [Au{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(PMe<sub>3</sub>)] und [Au<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> **2**.<sup>[6a,b]</sup> Bei diesen

tragen allerdings die verwendeten Phosphan-Donorliganden erheblich zur Stabilisierung der Valenz-Konfiguration von Gold bei.

Röntgenstrukturanalytisch wurde gezeigt, dass **1** im festen Zustand als lösungsmittelfreies Tetramer vorliegt (Abbildung 1). Das vierkernige Molekül weist als wesentliches Strukturelement ein Quadrat aus zweifach-kordinierten

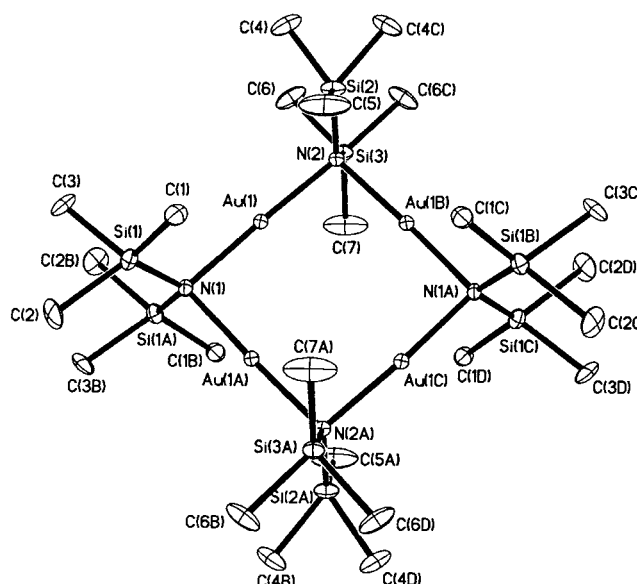


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Schwungungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au(1)-N(1) 2.082(3), Au(1)-N(2) 2.086(3), Au(1)-Au(1A) 3.0100(3), Au(1)-Au(1B) 3.0355(3), Si(1)-N(1) 1.773(3); Au(1)-N(1)-Au(1A) 92.38(19), Au(1)-N(2)-Au(1B) 93.60(19), Si(3)-N(2)-Si(2) 120.9(3).

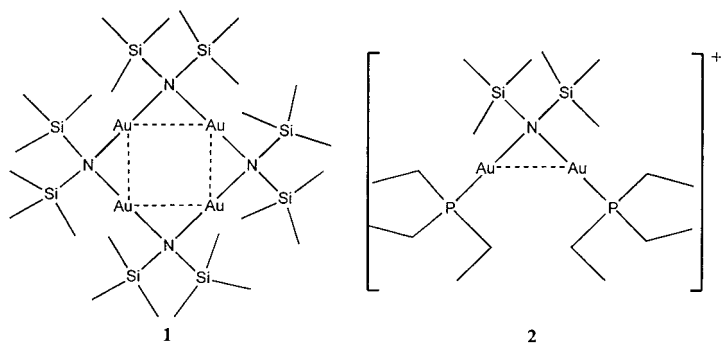
Goldatomen auf. Von diesen ist jedes in einer nahezu linearen N-Au-N-Anordnung durch einfach verbrückende Amid-Liganden, die vierfach koordinierte Stickstoffatome enthalten, mit seinen Gold-Nachbarn verbunden. Die Au-N-Bindungslängen (2.082, 2.086 Å) stimmen gut mit bekannten Werten überein. Die Au-N-Au-Bindungswinkel weisen Werte von 92.38° und 93.60° auf, während die Au-Au-Abstände von 3.0100 und 3.0355 Å betragen.

Schmidbaur definiert das Phänomen der Aurophilie als „the unprecedented affinity between gold atoms even with ‘closed shell’ electronic configurations and equivalent electrical charges“.<sup>[7]</sup> Die Atomabstände solcher aurophiler Wechselwirkungen liegen üblicherweise in der Größenordnung von 3.00 ± 0.25 Å, während ihre Energien denen von Wasserstoffbrückenbindungen ähneln. Ein Vergleich der Abstände von **1** und **2** (Schema 2) zeigt, dass die Au-Au-Abstände in der basenfreien und luftstabilen Verbindung **1** deutlich kürzer als die in **2** sind. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, dass in **1** aurophile Wechselwirkungen vorliegen, die das Tetramer zumindest teilweise stabilisieren.

Planare, vierkernige Münzmetall(I)-Cluster mit monoanionischen Amid-Brückenliganden wurden bereits für Kupfer und Silber beschrieben.<sup>[8]</sup>

[\*] Prof. Dr. W. S. Rees, Jr., S. D. Bunge, Dr. O. Just  
Georgia Institute of Technology  
School of Chemistry and Biochemistry and  
School of Materials Science and Engineering and  
Molecular Design Institute  
Atlanta, GA 30332-0400 (USA)  
Fax: (+1) 404-894-1144  
E-mail: will.rees@chemistry.gatech.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom United States Office of Naval Research gefördert. W.S.R., Jr., war 1998–1999 während seines Forschungsaufenthaltes an der Technischen Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.



Schema 2. Au-Au- und Au-N-Abstände [Å] in **1** und im Kation von **2**: **1** (vorliegende Arbeit): Au-Au 3.0100(3), 3.0355(3); Au-N 2.082(3); **2** (Lit. [6a]): Au-Au 3.071(1); Au-N 2.115(9).

Mit  $[\{\text{Au}(\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2)\}_4]$  wurde das erste Gold(II)-amid ohne die zusätzlich stabilisierende Wirkung einer Lewis-Base synthetisiert. Dieses Ergebnis könnte zur Erschließung von neuen Gebieten in der Gold(II)-Komplexchemie führen.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von 0.48 g (2.97 mmol) Hexamethyldisilazan  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 50 mL Diethylether wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon 1.1 mL einer 2.68 M  $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und zur Vervollständigung der Bildung des Lithiumamids 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und ebenfalls unter Inertgas mit 0.69 g (2.97 mmol) festem  $\text{AuCl}$  versetzt. Danach wurde die Lösung bei dieser Temperatur und unter Lichtausschluss 10 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Farblose Kristalle von **1** wurden aus Hexan innerhalb von 5 d bei  $-40^\circ\text{C}$  gezüchtet. Ausbeute: 0.20 g (18.9%); farblose Kristalle, die sich beim Erwärmen auf  $110^\circ\text{C}$  purpurfarben verfärben;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.34$  (s, 72 H, 24  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.707$  (s, 24  $\text{CH}_3$ ); MS (EI, 70 eV,  $400^\circ\text{C}$ ):  $m/z$ : 1429 [ $M^+ + \text{H}^+$ ], 1413, 554, 699, 342, 130, 73; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Si}_8\text{Au}_4$ : C 20.17, H 5.08, N 3.92; gef.: C 19.85, H 5.00, N 3.96.

Kristallstrukturparameter und Datensammlung:  $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Si}_8\text{Au}_4$ ,  $M_r = 1429.44 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.256 \times 0.160 \times 0.128 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 20.1768(8)$ ,  $b = 13.6852(6)$ ,  $c = 9.2556(4) \text{ Å}$ ,  $\beta = 116.1870(10)^\circ$ ;  $V = 2293.37(17) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.070 \text{ g cm}^{-3}$ , Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer,  $1.87 < \theta < 28.28^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ),  $\theta$ -Scans,  $T = 173(2) \text{ K}$ ; von 7267 gemessenen Reflexen waren 2827 symmetrieunabhängig mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $-25 < h < 26$ ,  $-18 < k < 18$ ,  $-9 < l < 12$ ;  $R_1 = 0.0233$ ,  $wR_2 = 0.0610$ ,  $\text{GOF} = 1.037$  für 149 Parameter, max. Restelektronendichte  $1.509 \text{ e Å}^{-3}$ . Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix (SHELXL-97) verfeinert; Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur mit SADABS,  $\mu = 12.983 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.1358/0.2873$ . Die Positionen der H-Atome an den C-Atomen C5 und C7 wurden nach einem Reitermodell mit unterschiedlichen thermischen Parametern verfeinert (HFIX-Routine in SHELXTL). Alle anderen Kohlenstoffatome waren fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142594“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 31. März 2000 [Z14927]

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**.
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [3] a) W. Wojnowski, B. Becker, J. Saßmannshausen, E. M. Peter, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1417–1421; b) P. J. Bonasia, D. E. Gindlberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5126–5131.
- [4] a) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 106–107; *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* **1986**, 25, 95–96; b) E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1–4.
- [5] H. Schmidbaur, *Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [6] a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 817–822; b) A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7003–7004.
- [7] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11–21; b) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [8] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Piessens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189–1190; b) P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 573–583; c) für eine Verbindung mit aromatischen Brücken siehe: S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1087–1089.

### Ungewöhnliche C–H...Se=C-Wechselwirkungen in Aldolprodukten chiraler N-Acylselone, beobachtet durch gradientenselektierte $^1\text{H}$ - $^{77}\text{Se}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse\*\*

Ryszard Michalczyk, Jürgen G. Schmidt, Eddie Moody, Zizhong Li, Ruilian Wu, R. Bruce Dunlap, Jerome D. Odom und Louis A. „Pete“ Silks III\*

Während des letzten Jahrzehntes galt unser Interesse der Anwendung der Selenocarbonylgruppe als NMR-Sonde zur Untersuchung chiraler Zentren<sup>[1]</sup> und der Verwendung chiraler Hilfsgruppen auf der Basis von Selonen zur Entwicklung neuer Methoden der asymmetrischen Synthese. Im Laufe der

[\*] Dr. L. A. Silks III, Dr. R. Michalczyk, Dr. J. G. Schmidt, Dr. Z. Li, Dr. R. Wu  
Bioscience Division, The Leo Szilard Resource  
Los Alamos National Laboratory, MS E529  
Los Alamos, NM, 87545 (USA)  
Fax: (+1) 505-665-5052  
E-mail: pete-silks@lanl.gov

Dr. E. Moody<sup>[+]</sup>  
NMT Division  
Los Alamos National Laboratory, MS E546  
Los Alamos, NM, 87545 (USA)  
E-mail: emoody@lanl.gov

Prof. Dr. R. B. Dunlap, Prof. Dr. J. D. Odom  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of South Carolina  
Columbia, SC, 29208 (USA)

[+] Molekülmechanik- und Ab-initio-Rechnungen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Los Alamos National Laboratory Directed Research and Development Fund (Grant XAB2) unterstützt. Wir danken Dr. Judith Gallucci (Department of Chemistry, Ohio State University) für die Kristallstrukturanalysen von **1** und **3** sowie Dr. Charles Campana (Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI) für die Kristallstrukturanalyse von **2**.