

Gold(I)-vermittelte Si-Si-Bindungsmetathesen bei Raumtemperatur

Marion Wilfling und Karl W. Klinkhammer*

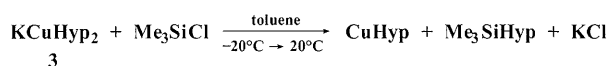
Professor Gerd Becker zum 70. Geburtstag gewidmet

Während Silyl-Komplexe des Kupfers seit vielen Jahrzehnten bekannt sind und als wertvolle Reagentien in der organischen Synthese genutzt werden, führen entsprechende Derivate der schwereren Münzmetalle ein Schattendasein. Nur wenige derartige Komplexe wurden bislang synthetisiert, und man weiß nahezu nichts über ihre Reaktivität.^[1] Doch gerade Goldkomplexe sollten aufgrund der konkurrierenden Oxidationsstufen +I und +III einzigartige Eigenschaften haben. Bei der Mehrzahl der bislang bekannten Vertreter handelt es sich um Phosphankomplexe neutraler Gold(I)-Verbindungen des Typs $R'_3P-AuSiR_3$. Sie wurden meist in geringer Ausbeute (20–30 %) als Produkte von Metathesen entsprechender Triorganylphosphan-Gold(I)-Salze mit dem jeweiligen Lithiumsilanid erhalten.^[2] Zugehörige homoleptische Stammverbindungen, $AuSiR_3$, wurden jedoch bis heute nicht beschrieben. Wir berichten hier über einen neuartigen Zugang zu anionischen Hypersilylkomplexen des Golds und über den völlig unerwarteten Verlauf von Versuchen, die so erhaltenen Aurate als Ausgangsverbindung für den homoleptischen Neutralkomplex $[AuSi(SiMe_3)_3]$ (**1**) (Hypersilyl-gold) zu nutzen.

Zurzeit prüfen wir die Salzmetathese von Münzmetall-halogeniden MX ($M = Cu, Ag, Au$; $X = Cl, Br, I$) mit Kaliumsilaniden in flüssigem Ammoniak auf ihre generelle Tauglichkeit für die Synthese Phosphan-freier Silylgold-Komplexe. Die gute Löslichkeit beider Reaktanten in diesem Medium ermöglicht es, die Reaktion unter *homogenen* Bedingungen durchzuführen und führt so in den meisten Fällen zu hohen Ausbeuten.^[3] So liefert die Reaktion eines Äquivalents frisch präparierten Gold(I)-iodids^[4] mit zwei Äquivalenten Kaliumhypersilanid $KHyp$ ($Hyp = Si(SiMe_3)_3$) in flüssigem Ammoniak bei $-40^\circ C$ quantitativ das homoleptische Aurat $KAuHyp_2$ (**2**). Das durch Kristallisation aus Toluol in exzellenter Ausbeute isolierbare farblose Toluol-Solvat enthält analog zur homologen Kupferverbindung $KCuHyp_2$ (**3**) molekulare Einheiten aus einkernigen linearen Aurat-Ionen, die mit den Kalium-Gegenionen Kontaktpaare bilden.^[5,6] Die Au-Si-Bindungen sind entsprechend den Unterschieden in den Atomradien mit 2.388 \AA (MW) nicht nur deutlich länger als die Cu-Si-Bindungen in **3** (2.297 \AA), son-

dern auch länger als die Au-Si-Bindungen in den wenigen strukturell charakterisierten Phosphan-stabilisierten Silylgold-Komplexen ($2.290\text{--}2.363 \text{ \AA}$).^[2]

Ändert man das Verhältnis der Reaktanten von 1:2 auf 1:1.5 oder 1:1 so erhält man, anders als bei analogen Umsetzungen von Kupfersalzen, keine mehrkernigen anionischen oder neutralen Komplexe.^[7] Derartige Verbindungen sollten aber alternativ durch Desilylierung des Aurats **2** mit Chlortrimethylsilan zugänglich sein. So liefert das homologe Cuprat **3** bei Umsetzung mit diesem Reagens den Neutralkomplex $CuHyp$ in sehr guten Ausbeuten (Schema 1).^[5,8,9]



Schema 1. Desilylierung von $KCuHyp_2$ mit Me_3SiCl .

Dementsprechend versuchten wir, aus Komplex **2** durch Desilylierung mit einem Überschuss an Me_3SiCl in Diethylether bei $-20^\circ C$ die neutrale Stammverbindung, das Hypersilylgold $AuHyp$ (**1**), zu erhalten. Tatsächlich kann nach wenigen Stunden die Bildung von $Si(SiMe_3)_4$ und eines neuen Goldkomplexes NMR-spektroskopisch beobachtet werden, und nach einem Tag ist das Aurat **2** nicht mehr nachzuweisen. Durch Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erhält man schließlich farblose Kristalle des zweikernigen Aurats $[(Toluol)K][Au_2Hyp_3]$ (**4**), das als Produkt einer unvollständigen Desilylierung von **2** angesehen werden kann. Das durch ein Toluolmolekül koordinierte Kaliumion befindet sich hierin über dem Au_2Si_3 -Gerüst des Anions (Abbildung 1).^[6] Die Struktur des $[Au_2Hyp_3]$ -Anions gleicht der des homolo-

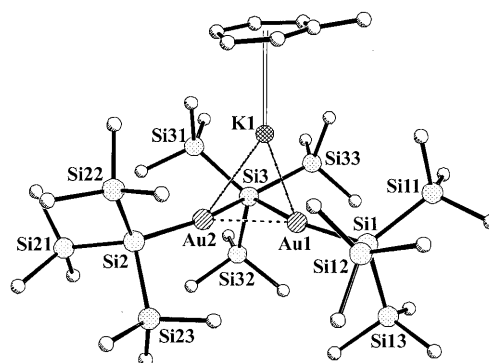


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** (ohne Wasserstoffatome). Ausgesuchte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $Au1-Si1$ $2.390(2)$, $Au1-Si3$ $2.579(2)$, $Au2-Si2$ $2.384(2)$, $Au2-Si3$ $2.557(2)$; $Au1 \cdots Au2$ $2.7524(4)$, $Au1-Si3-Au2$ $64.82(4)$, $Si1-Au1-Si3$ $158.29(6)$, $Si2-Au2-Si3$ $157.99(7)$.

[*] Dr. M. Wilfling, Prof. Dr. K. W. Klinkhammer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-7223
E-Mail: klink@uni-mainz.de
Homepage: <http://aragorn.chemie.uni-mainz.de>



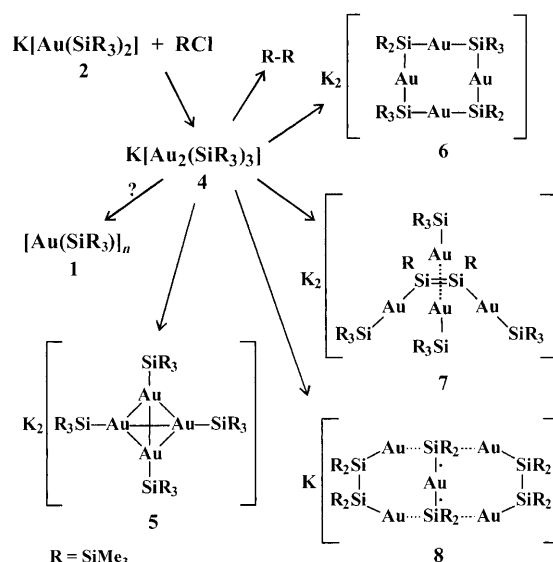
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905950> zu finden.

gen Dicuprat-Anions in $[\text{Li}_7(\text{OtBu})_6][\text{Cu}_2\text{Hyp}_3]$ und weist vergleichsweise kurze terminale sowie längere interne Au-Si-Bindungen auf.^[10] Die in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ von **2** erhaltenen NMR-Spektren deuten auf einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der terminalen und verbrückenden Hyp-Liganden hin ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, 298 K).

Um doch noch eine vollständige Desilylierung zu erreichen, wurde die Umsetzung mit Me_3SiCl in Et_2O bei Raumtemperatur wiederholt. Das auch hier zunächst gebildete Diaurat **4** ist in der nach drei Tagen Reaktionszeit erhaltenen dunkelgrünen Suspension schließlich nicht mehr nachzuweisen. Sie enthält neben ausgefallenem KCl als Hauptkomponente das Silan $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$. Allerdings weisen die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Daten der Lösung auf die Bildung diverser bislang unbekannter Silylgold-Komplexe sowie erheblicher Mengen Hexamethyldisilan hin. Da weder die Silane HypH und Hyp₂ noch elementares Gold in nennenswerter Menge nachgewiesen werden können und die Lösungen bis 120 K EPR-still bleiben, schließen wir eine Reduktion von Me_3SiCl als Hauptquelle von Hexamethyldisilan aus. Stattdessen nehmen wir an, dass dieses größtenteils aus einer partiellen Fragmentierung der Hypersilyl-Substituenten im Zuge von Si-Si-Bindungsmetathesen an intermediär gebildetem neutralem Hypersilylgold (**1**) stammt. Diese Hypothese wird durch die Konstitution einiger Goldkomplexe untermauert, die wir aus der Reaktionsmischung isolieren und strukturell charakterisieren konnten (siehe unten).^[6,11]

Nach Eindampfen der Reaktionsmischung verbleibt ein dunkelgrüner öliges Rückstand, aus dem nach Auflösen in wenigen mL *n*-Pentan und Aufbewahren der Lösung bei -60°C nach vier Wochen erhebliche Mengen kristallinen Materials erhalten werden. Dieses enthält wenigstens vier unterschiedliche Komponenten. Aus der Mischung, die zum größten Teil aus farblosen Kristallen besteht, konnten aus einem typischen Ansatz etliche weinrote, wenige gelbe und zwei dunkelblaue Kristalle separiert werden. Die farblosen Kristalle wurden anhand ihrer NMR-Daten und Diffraktogramme als $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ identifiziert. Bei den farbigen Individuen handelt es sich hingegen um völlig unerwartete anionische Gold-Komplexe, die offensichtlich Produkte von Redoxvorgängen und/oder Si-Si-Bindungsmetathesen sind (Schema 2). Die weinroten Kristalle enthalten den subvalenten Gold-Cluster $[\text{K}(\text{Toluol})]_2[\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**5**). Das tetraedrische Au_4 -Gerüst von **5** ist mit radial orientierten Hypersilylgruppen dekoriert, und zwei der vier Tetraederflächen sind von den Kaliumkationen überkappt (Abbildung 2). In C_6D_6 -Lösung bei Raumtemperatur sind allerdings alle Hypersilylgruppen magnetisch äquivalent ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, 298 K), was entweder auf eine erhöhte Beweglichkeit der Kationen auf der Clusteroberfläche oder auf solvensseparierte Ionen in Lösung schließen lässt. Alle Au-Au-Bindungen sind mit ca. 2.76 Å gleich lang und damit nur wenig länger als in eng verwandten subvalenten kationischen Phosphan-stabilisierten Gold-Clustern.^[12,13]

Die zwei anderen Goldkomplexe sind wie das flüchtige Hexamethyldisilan Produkte, die augenscheinlich aus Si-Si-Bindungsmetathesen stammen. Die gelben Kristalle enthalten den molekularen Tetraaurat(I)-Komplex $\text{K}_2[\text{Au}_4\text{Hyp}_2\text{Dis}_2]$ (**6**) (Abbildung 3). Dieser enthält zwei un-



Schema 2. Reaktion des Dihypersilylaurats **2** mit Me_3SiCl .

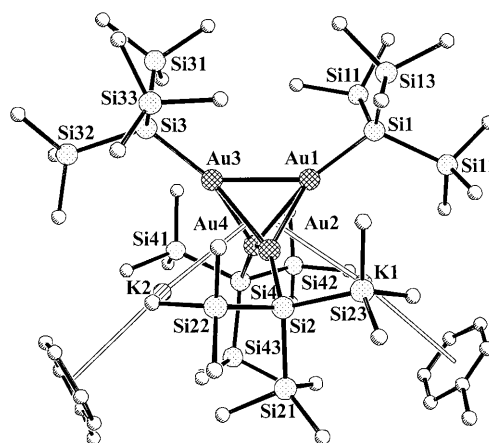


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** (ohne Wasserstoffatome). Ausgesuchte Bindungslängen [Å]: Au1–Au2 2.7549(3), Au1–Au3 2.7885(3), Au1–Au4 2.7458(3), Au2–Au3 2.7563(3), Au2–Au4 2.7657(3), Au3–Au4 2.7521(3).

terschiedliche Typen von Silylliganden: zwei monoanionische Hypersilyl- (Hyp) und zwei dianionische Bis(trimethylsilyl)silandiyl-Gruppen (Dis). Das $[\text{Au}_4\text{Hyp}_2\text{Dis}_2]$ -Dianion enthält ein nahezu planares rechteckiges Au_4Si_4 -Gerüst mit Gruppen aus je zwei kurzen und zwei langen $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakten von 2.726–2.736 bzw. 3.663–3.708 Å. Auch die Au-Si-Bindungen fallen in zwei Bereiche, kurze (2.372–2.384 Å) zu den vierfach koordinierten zentralen Siliciumatomen der Dis-Substituenten und deutlich längere (2.542–2.610 Å) zu den fünffach koordinierten Siliciumatomen der Hypersilylgruppen. NBO-Analysen der aus DFT-Rechnungen an den experimentellen Strukturen erhaltenen Dichtematrizen liefern entsprechend größere bzw. kleinere Bindungsordnungen.^[14] Die Kaliumkationen sind unter- und oberhalb der Au_4Si_4 -Ebene lokalisiert und vernetzen die Moleküle über intermolekulare agostische $\text{K}\cdots\text{Me}$ -Wechselwirkungen zu eindimensionalen Koordinationspolymeren.^[15] Obwohl Verbindung **6**

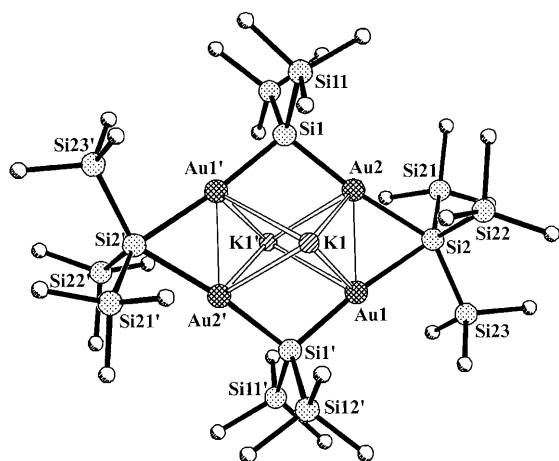


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** (ohne Wasserstoffatome). Ausgesuchte Bindungslängen [Å]: Au1–Si1' 2.378(2), Au1–Si2 2.559(2), Au2–Si1 2.376(2), Au2–Si2 2.579(2), Au1...Au2 2.7518(5), Au1...Au2' 3.7017(6), K1...Au1 3.353(2), K1...Au2 3.350(2).

nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, konnte es auch NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Erwähnenswert sind die deutlich verschiedenen ^{29}Si -NMR-Resonanzen für das zentrale Si-Atom der Hypersilyl- und der Dis-Gruppe. Während das erstgenannte mit $\delta = -65.9$ ppm eine ähnliche Resonanz wie bei anderen Hypersilylgold-Komplexen aufweist, findet sich die entsprechende Resonanz der dianionischen Dis-Gruppe mit $\delta = -134.4$ ppm bei deutlich höherem Feld.

Die blauen Kristalle enthalten tatsächlich das ursprünglich gesuchte neutrale Hypersilylgold (**1**), allerdings nicht als reine Verbindung, sondern in Form eines Addukts an das π -System eines dianionischen Disilens. Die planare Disilen-Einheit des Kaliumsalzes **7** trägt zwei *cis*-orientierte Trimethylsilyl- und zwei formal negativ geladene Hypersilylaurat-Substituenten (Abbildung 4).

Die Länge der formalen Si=Si-Doppelbindung liegt mit 2.341 Å jedoch im typischen Einfachbindungsbereich und ist nur wenig länger als die Si1–Si11-Einfachbindung (2.350 Å) zur Me_3Si -Gruppe. Diese Aufweitung kann teilweise auf die elektrostatische Abstoßung der anionischen Silylen-Fragmente und teilweise auf eine signifikante Schwächung der π -Bindung durch die Koordination der zwei Lewis-sauren neutralen Hypersilylgold-Einheiten zurückgeführt werden. Auch der aus DFT-Dichten abgeleitete NAO-Wiberg-Bindungsindex (WBI) lässt auf einen nennenswerten kovalenten Anteil in den Au–Si-Bindungen (WBI: 0.27) zwischen Disilen-Fragment und den koordinierenden AuHyp-Einheiten sowie auf eine deutliche Schwächung der formalen Si–Si-Doppelbindung (WBI: 1.20) schließen.^[14] Die WBI-Werte der Au–Si-Bindungen innerhalb des Disilen-Gerüsts wurden zu näherungsweise 0.5 bestimmt und gleichen damit den Werten für die etwa gleich langen Au–Si-Bindungen (2.38 Å) im einfachen Aurat **2**. Die koordinativen Au–Si-Bindungen zu den formal neutralen AuHyp-Einheiten sind hingegen – vollkommen im Einklang mit dem kleineren WBI von 0.27 – um ca. 0.15 Å länger. Die Kaliumkationen sind in einer solchen Weise unter- und oberhalb des Disilengerüsts angeordnet,

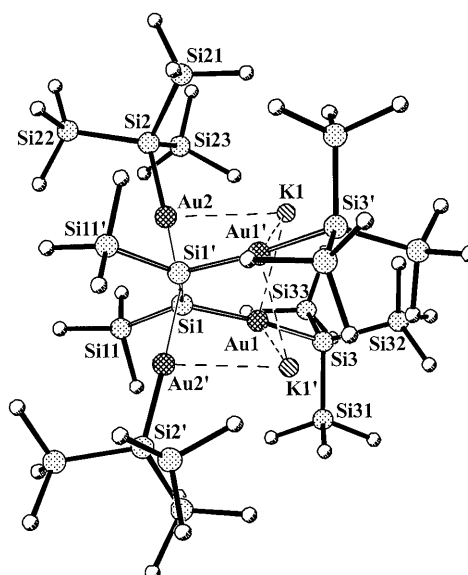


Abbildung 4. Molekülstruktur von **7** (ohne Wasserstoffatome). Das nahezu planare Au_2Si_6 -Gerüst ist durch offene (=) Bindungen hervorgehoben. Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si1' 2.337(4), Au1–Si1 2.387(2), Au1–Si3 2.396(2), Au2–Si2 2.401(2), Au2–Si1 2.524(2), Au2–Si1' 2.527(2); Si11–Si1–Si1' 129.12(7), Si11–Si1–Au1 116.29(5), Au1–Si1–Si1' 114.24(9).

dass näherungsweise gleiche Abstände zu drei Au-Atomen resultieren. Abgesehen von intermolekularen agostischen Wechselwirkungen zu Methylgruppen von Hypersilylliganden wird keine weitergehende Koordination der Kationen beobachtet. Spektroskopische Daten von **7** konnten wegen der äußerst geringen Substanzmengen leider bislang nicht erhalten werden.

Setzt man Aurat **2** mit Me_3SiCl nicht in Toluol, sondern in Acetonitril um, so erhält man einen weiteren unerwarteten Silylgold-Komplex. Dieser wird in Form kleiner grüner Kristalle erhalten, wenn man die nach vier Tagen Reaktionszeit erhaltene grüne Suspension filtriert und das eingengte Filtrat einen Monat bei -60°C aufbewahrt. Spektroskopisch nachgewiesene Hauptprodukte sind auch hier $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ und Hexamethyldisilan.

Eine Strukturanalyse zeigt, dass sich das Pentaaurat $\text{KAu}_5[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_6$ (**8**) mit einem nahezu planaren Au_5Si_6 -Gerüst gebildet hat (Abbildung 5). Da diese Verbindung gar keine Hypersilylgruppen mehr enthält, müssen erneut Si–Si-Bindungsmetathesen stattgefunden haben. NBO-Analysen und Vergleiche der erhaltenen Strukturparameter mit denen anderer Silylgold-Komplexe liefern folgende Strukturbeschreibung für **8**.^[14] Der Komplex kann als 2:1-Addukt zweier neutraler zweikerniger Hexasilandiyldigold-Einheiten $\text{Au}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_4$ an ein einkerniges Aurat $\text{KAu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ angesehen werden, das formal aus einem Au^{I} -Kation und zwei Bis(trimethylsilyl)silylen-Radikalanionen besteht.^[16] Das Kaliumion befindet sich über dem Zentrum des Au_5Si_6 -Gerüsts ($\text{K1}\cdots\text{Au1}$ 3.288(3) Å) und baut über agostische $\text{K}\cdots\text{CH}_3$ -Wechselwirkungen zu benachbarten Aurat-Anionen eindimensionale Koordinationspolymere entlang der kristallographischen *c*-Achse auf. Die Au–Si-Bindungen innerhalb

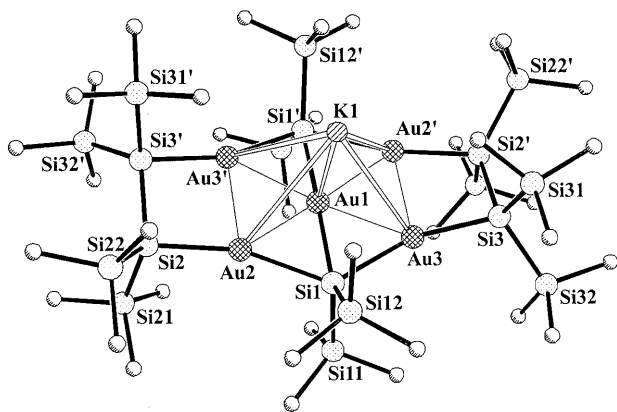


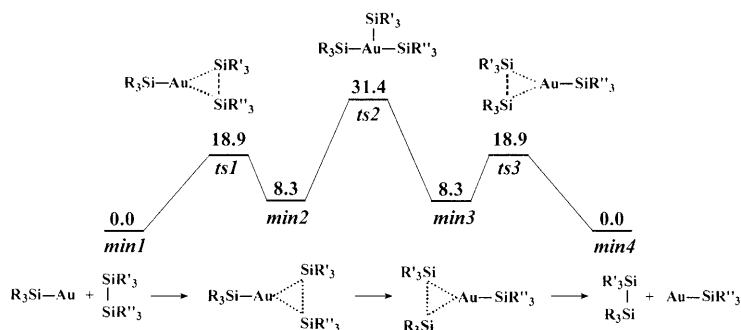
Abbildung 5. Molekülstruktur von **8** (ohne Wasserstoffatome). Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1–Si1 2.438(2), Au2–Si2 2.399(2), Au2–Si1 2.544(2), Au3–Si1 2.516(2), Au3–Si3 2.388(2), K1...Au1 3.288(3), K1...Au2 4.124(2), K1...Au3 4.044(2); Si11–Si1–Si12 111.19(12), Au1–Si1–Si11 114.64(10), Au1–Si1–Si12 134.16(10).

der Hexasilandiyldigold-Fragmente liegen mit 2.39–2.40 Å im Bereich der Au–Si-Bindungen im Aurat **2**, während die Au–Si-Bindungen im zentralen Monoaurat-Fragment etwa 0.05 Å länger sind. Die Au–Si-Abstände zwischen beiden Fragmenten fallen schließlich in den gleichen Bereich wie für die koordinativen Wechselwirkungen zwischen den neutralen AuHyp-Einheiten und der Disilen-Einheit in **7**.

Unsere Bemühungen, neutrales Hypersilylgold (**1**) durch Desilylierung des Aurats **2** mit dem Nucleophil Me_3SiCl in Abwesenheit stabilisierender weicher Neutralbasen wie Phosphanen zu erhalten, führte zur Bildung einer Gruppe neuartiger Silylgoldkomplexe. Deren Konstitution deutet einerseits auf Redoxprozesse und andererseits auf Si–Si-Bindungsmetathesen hin, die in Anwesenheit von Au^I bereits bei Raumtemperatur ablaufen können (Schema 2). Obwohl **1** ein plausibles Intermediat für derartige Prozesse ist, fehlt zurzeit jeglicher experimentelle Beweis. Die NMR-Daten der Reaktionsmischungen deuten zwar auf die Gegenwart weiterer Silylgold-Komplexe hin, doch konnte keiner von ihnen näher charakterisiert werden. Da wir jedoch niemals ähnliche Reaktionen bei analogen Umsetzungen der verwandten Silylgoldkomplexe des Kupfers und des Silbers beobachtet haben, liegt die Vermutung nahe, dass das ungewöhnliche Reaktionsverhalten der Aurate mit der speziellen elektronischen Struktur des Goldes in Verbindung steht, d.h. der Gegenwart relativ stabilisierter s- und p-Orbitale sowie destabilisierter d-Orbitale.^[17] Gefüllte und leere Grenzorbitale ähnlicher Energie ständen demnach für oxidative Additionen zur Verfügung, und Gold(III)-Spezies wären dabei sehr wahrscheinliche Intermediate.

Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen an Modellsystemen, dass neutrale monomere Silylgold-Komplexe $[\text{R}_3\text{SiAu}]$ dazu in der Lage sein sollten, über einen energetisch tief liegenden Übergangszustand *ts1* in Si–Si-Bindungen von Oligosilanen einzuschieben (Schema 3).^[18] Das resultierende Addukt $[\text{R}_3\text{SiAu}(\text{R}'_3\text{Si-SiR}''_3)]$ (*min2*) weist jedoch nicht das

für einen monomeren Au^{III} -Komplex erwartete T-förmige Si_3Au -Gerüst auf, sondern besitzt eine Struktur, die ganz dem experimentell und theoretisch untersuchten Y-förmigen Diwasserstoffkomplex des Gold(I)-hydrids, $[\text{HAu}(\text{H}_2)]$, entspricht.^[19] Die Si–Si-Bindung des angegriffenen Oligosilans ist jedoch gegenüber dem freien Silan deutlich aufgeweitet und der entsprechende WBI merklich verringert. Weitere Rechnungen zeigen, dass ein Reaktionspfad mit dem ebenfalls energetisch tief liegenden Übergangszustand *ts2* für die Umlagerung von *min2* zum Isomer *min3* existiert. Der Übergangszustand *ts2* weist dabei die T-förmige Struktur der anfänglich postulierten Au^{III} -Spezies auf. Die Dissoziation von *min3* über den Übergangszustand *ts3* führt schließlich zu den Produkten einer formalen Si–Si-Bindungsmetathese (*min4*). Ein derartiger Reaktionspfad ist nach unseren Erkenntnissen einmalig unter den Münzmetallen. Die Inspektion der Energiehyperflächen entsprechender Kupfer- und Silber-Komplexe liefert weder analoge lokale Minima noch einen Hinweis auf ähnliche energiearme Reaktionspfade. Wegen der sehr



Schema 3. Berechneter Reaktionspfad für die Si–Si-Bindungsmetathese in Silylgold-Komplexen. Die angegebenen Werte entsprechen den auf B2PLYP-Niveau berechneten elektronischen Energien $[\text{kJ mol}^{-1}]$ der lokalen Minima *min 1–4* und Übergangszustände *ts1–3* (einschließlich Nullpunktsenergien) für $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$.^[20] Weitere Daten und Einzelheiten zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

geringen Barrieren für die Isomerisierung der Edukte/Produkte *min1* und *min4* zu den Y-förmigen Intermediaten *min2* bzw. *min3* sollten letztere sehr geringe Lebensdauern haben und somit dem Nachweis durch konventionelle spektroskopische Methoden nicht zugänglich sein. Wir hoffen jedoch, dass wir über weitere Experimente, vor allem durch Variieren des für die Desilylierung von KAuHyp_2 (**2**) eingesetzten Elektrophils, sowie über weitergehende quantenchemische Rechnungen einen tieferen Einblick in die Mechanismen erhalten können.

Eingegangen am 22. Oktober 2009,
veränderte Fassung am 22. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 26. März 2010

Stichwörter: Bindungsmetathesen · Clusterverbindungen · Gold · Silicium

- [1] Überblick: I. Fleming in *Organocopper Reagents: A Practical Approach* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford University Press, Oxford, **1994**, Kap. 12, S. 257; R. K. Dieter in *Modern Organocopper Chemistry* (Hrsg.: N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Kap. 3, S. 79.
- [2] a) M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 367; b) J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 223; c) J. Meyer, H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 791; d) H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 63; e) M. M. Oroz, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 26; f) M. Theil, P. Jutz, B. Neumann, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 34.
- [3] In unpolaren oder wenig polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen und Ethern, die geeignete Solventien für die Alkalimetallsilanide sind, sind die Münzmetallhalogenide nahezu unlöslich. Unter solchen *heterogenen* Reaktionsbedingungen erhalten wir – in Abwesenheit von Phosphanen – in aller Regel schwarze Schlämme, die größtenteils aus Metallpulver und metallfreien Silanen bestehen und keine oder nur geringe Mengen der gewünschten Silylgoldkomplexe enthalten. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits zuvor in anderen Arbeitsgruppen gemacht. Für Beispiele siehe: A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1349.
- [4] AuI wird durch Oxidation von Goldpulver durch eine wässrige KI_3 -Lösung bei Raumtemperatur hergestellt und fällt aus dieser Lösung als leuchtend gelbes kristallines Material an. Die zuvor an Pulverdaten bestimmte Struktur konnte an einem Einkristall bestätigt werden. Einzelheiten zur Strukturbestimmung finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [5] K. W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417.
- [6] CCDC 751847–751854 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [7] Dies steht in scharfem Kontrast zu den analog durchgeführten Reaktionen von Kupfer- und Silberhalogeniden, wo unter ähnlichen Bedingungen Trihypersilyldimetallate $K[M_2Hyp_3]$ und neutrale mehrkernige Komplexe $[(MHyp)_n]$ ($M = Cu, Ag; n = 3, 4$) gebildet werden: M. Wilfling, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Alle bekannten homoleptischen neutralen molekularen $M(I)$ -Organylkomplexe sind im Festkörper cyclische Oligomere. Für typische frühe Beispiele, siehe: a) J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 999; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1087, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1156, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1304.
- [9] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2531.
- [10] K. W. Klinkhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1217.
- [11] Das milde Oxidationsmittel Pyridin-*N*-oxid geht beispielsweise mit dem Aurat **2** selbst dann keine Redox-Reaktion ein, wenn die Mischung 24 h in siedendem Toluol erhitzt wird. Anstelle dessen kann ein kristallines Pyridin-*N*-oxid-Solvat von **2** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.
- [12] Andere Au_4 -Cluster: a) E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3203; b) Y. Yang, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6983; c) M. J. Calhorda, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López de Luzuriaga, J. L. Perez, M. A. Ramón, L. F. Veiros, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4280; d) D. Zhang, J. Dou, D. Li, D. Wang, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 825.
- [13] Ein Überblick über ligandenstabilisierte Goldcluster findet sich in: a) P. J. Jones, *Gold Bull.* **1983**, 16, 115; b) D. M. P. Mingos, *Gold Bull.* **1984**, 17, 5.
- [14] Wiberg-Bindungsindizes wurden an experimentellen Strukturen mit dem NBO3.0-Modul von Gaussian03 Revision D.01 berechnet: M. J. Frisch, et al. Das vollständige Literaturzitat findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [15] Das Tetraaurat **6** konnte auch in Form seines Diethylether- und seines Toluol-Solvats isoliert werden. In diesen ist das Kaliumion durch Lösungsmittelmoleküle koordiniert, die agostische Wechselwirkungen unterbinden. Einzelheiten hierzu finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [16] Zu Silylen-Radikalanionen siehe z. B.: a) D. Bravo-Zhivotovskii, I. Ruderfer, S. Melamed, M. Botoshansky, B. Tumanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 739; b) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6096.
- [17] P. Pyykkö, J. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 276; P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [18] Eine genauere Inspektion der Energiehyperfläche lässt ein weiteres sehr flaches Minimum zwischen *min1* und *min2* erkennen, das einem nur schwach gebundenen Van-der-Waals-Komplex der Ausgangsverbindungen entspricht. Vollständige Daten hierzu finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [19] X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12899.
- [20] Eine Erweiterung der verwendeten Basissätze für Si und Au mit diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen liefert nochmals geringere Aktivierungsbarrieren für die Metathese. Für $R = R' = R'' = Me$ wird die Bildung des Addukts *min2* auf B2PLYP-Niveau sogar als leicht exergonisch berechnet. Detaillierte Informationen finden sich in den Hintergrundinformationen.