

Hubert Schmidbaur, Jürgen Adlkofer und Akinori Shiotani

Heterosiloxane des Kupfers, Silbers und Golds

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Die Reaktion von wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid und Natriumtrimethylsilanolat in Tetrahydrofuran liefert ein gut lösliches tetrameres Trimethylsiloxycupfer (1). Auch mit Trimethylphosphin-Komplexen der Edelmetallhalogenide vom Typ $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_n\text{MX}$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ und $n = 1, 2, 3$ sowie $\text{M} = \text{Au}$ und $n = 1$ reagiert $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ zu weiteren Heterosiloxanen mit den bisher wenig oder nicht bekannten Struktureinheiten $\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Ag}-\text{O}-\text{Si}$ und $\text{Au}-\text{O}-\text{Si}$ (2–8). Während bei den Goldverbindungen (hier wurden auch die $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ - und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ -Komplexe erhalten) einfache monomere Strukturen mit der Koordinationszahl 2 am Goldatom gefunden werden, existieren die Kupfer- und Silbersiloxane als Oligomere, in denen Silanolatgruppen eine Brückenfunktion zwischen Metallatomen mit den Koordinationszahlen 3 und 4 übernehmen.

Heterosiloxanes of Copper, Silver, and Gold

The reaction of anhydrous copper(I) chloride with sodium trimethylsilanolate in tetrahydrofurane leads to the exceedingly soluble tetrameric trimethylsiloxycopper (1). Other heterosiloxanes with the hitherto unknown linkages $\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Ag}-\text{O}-\text{Si}$ and $\text{Au}-\text{O}-\text{Si}$ are obtained from $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ with trimethylphosphine complexes of the coinage metals of the general formula $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_n\text{MX}$, where $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$, and $n = 1, 2, 3$, or $\text{M} = \text{Au}$ and $n = 1$. With gold, where the $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ - and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ -complexes have also been synthesized, only monomeric species are found, having two-coordinate metal atoms. The copper and silver siloxanes are oligomers with bridging silanolate groups between metals with coordination numbers 3 and 4.

Kupfer, Silber und Gold treten nur selten oder gar nicht als Bestandteil silikatischer Mineralien auf¹⁾. Dies zeigt eine sehr geringe Bildungstendenz von Strukturen mit $\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}$ -, $\text{Ag}-\text{O}-\text{Si}$ - und $\text{Au}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen an.

Die unbefriedigenden Ergebnisse von Versuchen zur Darstellung einheitlich zusammengesetzter silikon-analoger Monomere und Polymerer mit Cu als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst^{2,3)} haben diese Vermutung noch bekräftigt. In allen Fällen waren reine Siloxan-Strukturen ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) gegenüber den Hetero-

1) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1a) System-Nr. 60, Teil B/2 (1961) für Kupfer; 1b) System-Nr. 61, Teil A (1970) für Silber; 1c) System-Nr. 62, S. 727 (1954) für Gold.

2) S. N. Borisov, M. G. Voronkov und E. Ya. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds*, S. 124, Plenum Press, New York 1970 (engl.).

3) S. N. Borisov, M. G. Voronkov und E. Ya. Lukevits, *Kremnéelementoorganicheskie Soedineniya*, Khimia Press, Leningrad 1966 (russ.). Vgl. I. c. 2).

siloxan-Einheiten (z. B. Cu—O—Si) bevorzugt, so daß es jeweils zur Bildung von Metalloxiden kam, die vom Silikon nicht mehr aufgenommen werden können³⁻⁸.

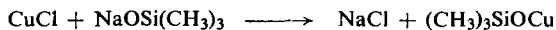
Es konnte jetzt gezeigt werden, daß vom einwertigen Kupfer eine oligomere Siloxyverbindung darstellbar ist, von der sich darüber hinaus auch einige Komplexverbindungen ableiten. Von den anderen beiden Münzmetallen, Silber und Gold, sind nur diese Komplexverbindungen faßbar.

Als Ligand der Edelmetalle wurde Trimethylphosphin gewählt, das sich schon bei anderen Untersuchungen als geeigneter Partner der Zentralatome Silber und Gold erwiesen hatte^{9,10}. Über einen Teil unserer Ergebnisse wurde in einer vorläufigen Mitteilung berichtet¹¹. Mit dieser Arbeit ergänzen wir frühere Untersuchungen über Heterosiloxane der benachbarten Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber, Gallium, Indium und Thallium sowie Germanium, Zinn und Blei¹²⁻¹⁴. Besonders wichtig ist die Beziehung zu den Silanolaten der Alkalimetalle und deren Phosphinoxid-Komplexen¹⁵.

Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Arbeiten ist auch der vor kurzem erschienene Bericht über die erstmalige Synthese von tert.-Butoxykupfer(I) von unmittelbarem Interesse¹⁶. Dieses echte C-Analogon von CuOSi(CH₃)₃ ist von einiger präparativer Bedeutung, wurde aber bisher offenbar noch wenig auf seine Oligomerie und seine Struktur hin untersucht.

Trimethylsiloxycupfer(I) (1)

Eine Suspension von wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid in Tetrahydrofuran reagiert bei Raumtemperatur mit einer ätherischen Lösung von Natriumtrimethylsilanolat zu einer tiefbraunen Lösung, aus der gelb- bis ockerfarbenes **1** erhalten werden kann.



1

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich. In Wasser und Alkoholen wird sie ebenso wie an feuchter Luft rasch hydrolysiert. **1** ist auch oxydationsempfindlich und färbt sich an der Luft rasch grün.

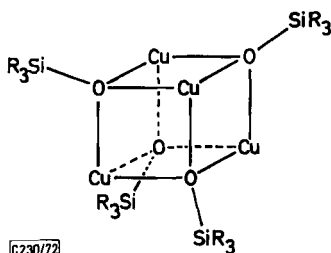
In Benzol wird kryoskopisch vierfaches Molekulargewicht gefunden und ¹H-NMR-Experimente zeigen Äquivalenz aller Silylgruppen und Diamagnetismus an. Das

- 4) F. Schindler und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **79**, 697 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 683 (1967) (Literaturübersicht).
- 5) E. D. Hornbaker und F. Conrad, *J. org. Chemistry* **24**, 1858 (1959).
- 6) F. A. Henglein, R. Lang und K. Scheinost, *Makromolekulare Chem.* **15**, 177 (1955).
- 7) A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov und E. A. Kashutina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171**, 103 (1966), *C. A.* **66**, 29208x (1967).
- 8) Patentangaben in l. c.³), S. 124ff.
- 9) H. Schmidbaur und R. Franke, *Chem. Ber.* **105**, 2985 (1972).
- 10) H. Schmidbaur und A. Shiotani, *Chem. Ber.* **104**, 2821 (1971).
- 11) A. Shiotani und H. Schmidbaur, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7003 (1970).
- 12) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965) (Literaturübersicht über Ge-, Sn-, Pb-Siloxane).
- 13) H. Schmidbaur, M. Bergfeld und F. Schindler, *Z. anorg. allg. Chem.* **363**, 73 (1968) (Hg-, Tl-Siloxane).
- 14) H. Schmidbaur und M. Bergfeld, *Z. anorg. allg. Chem.* **363**, 84 (1968) (Pb-, Bi-Siloxane).
- 15) H. Schmidbaur und J. Adlkofer, *Chem. Ber.* **105**, 1956 (1972).
- 16) T. Tsuda, T. Hashimoto und T. Saegusa, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 658 (1972).

IR-Spektrum gleicht stark dem anderer Metallsilanolate und zeigt praktisch nur die charakteristischen Banden der $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Einheiten. Im langwelligen Bereich wären Banden bei 545 und 300/cm dem CuO-Gerüst zuzuordnen (s. u.).

Obwohl **1** i. Vak. sublimierbar ist, erscheint in Massenspektren nur ein Satz von Fragmenten, wie er vor allem für Hexamethyldisiloxan typisch ist. Kupferhaltige Ionen werden dagegen nicht beobachtet. Auch bei der Sublimation wird immer wieder eine Zersetzung beobachtet, die zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und Cu_2O führt. Bei Normaldruck beginnt die Substanz ab 123–125° zu schmelzen, jedoch ebenfalls unter Zersetzung. Dabei tritt wieder $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ auf.

Für das in Lösung tetramere **1** wird eine Kubanstruktur vorgeschlagen, wie sie für zahlreiche Metallsiloxane zweifelsfrei nachgewiesen ist^{17–20}. Neben diesen röntgenographisch gesicherten Beispielen existieren noch eine ganze Reihe weiterer Fälle, in denen dieses Strukturprinzip zuzutreffen scheint^{13, 15, 21}.



$\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3$ bildet mit Phosphindonatoren stabile Komplexe, z. B. $2(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3$, die jedoch besser aus dem entsprechend komplexierten Kupfer(I)-chlorid und $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ zugänglich sind.

CuCl und *Lithium*trimethylsilanolat bilden kein reines **1**, sondern eine 1:1-Verbindung mit dem Reagenz, $\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$, die aber noch etwas chloridhaltig ist. Diese Umsetzung eignet sich also nicht zur Darstellung von **1**.

Aus *Silberchlorid* und Alkalitrimethylsilanolaten in Diäthyläther oder THF wurde kein stabiles Trimethylsiloxysilber erhalten. Identifizierbare Produkte waren lediglich $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und Silberoxid⁴.

Trimethylphosphin-Komplexe von Trimethylsiloxycupfer, -silber und -gold

Zur Synthese von Phosphinkomplexen der — bislang teilweise noch hypothetischen — „Metallsilanolate“ Cu —, Ag —, Au — $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ konnte entsprechend auf die doppelte Umsetzung der komplexierten Metallhalogenide mit Alkalitrimethylsilanolat zurückgegriffen werden.

¹⁷) L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler und R. West, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 357 (1962).

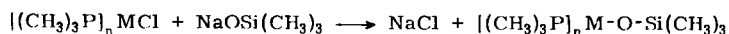
¹⁸) C. Dittmar und E. Hellner, Angew. Chem. **81**, 707 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 679 (1969).

¹⁹) D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. **81**, 398 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 378 (1969).

²⁰) E. Weiß, K. Hoffmann und H. F. Grützmacher, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968).

²¹) F. Schindler, H. Schmidbaur und U. Krüger, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

Aus den Koordinationsverbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_n\text{CuCl}$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_n\text{AgCl}$ mit $n = 1, 2, 3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$ entstehen bei der Reaktion mit äquivalenten Mengen $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ jeweils die entsprechenden Heterosiloxane **2–8**:

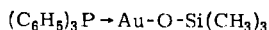


2–8

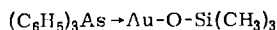
	2	3	4	5	6	7	8
n	1	2	3	1	2	3	1
M	Cu	Cu	Cu	Ag	Ag	Ag	Au

Es existieren demnach sowohl vom Kupfer- als auch vom Silbersiloxan Komplexe mit *einem*, *zwei* oder *drei* Phosphinmolekülen am Metallatom. Gold vermag in seiner Siloxanverbindung jedoch nur noch *einen* Liganden anzulagern. Dieser Befund kommt nicht unerwartet, da auch vom AuCl selbst nur die Koordinationsverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{P} \rightarrow \text{Au} \leftarrow \text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ stabil sind und in letzterer durch Ausbildung einer ionischen Struktur die Koordinationszahl 2 am Gold beibehalten wird⁹⁾.

Aus der Goldreihe wurden nach dem gleichen Syntheseprinzip zur Ergänzung noch die analogen Verbindungen mit Triphenylphosphin und -arsin dargestellt:



9



10

Eigenschaften, Struktur und Spektren

Die Verbindungen **2–10** sind bei Raumtemperatur durchweg farblose, kristalline Substanzen, die sich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Methylenchlorid und Chloroform gut lösen. Die *Kupfersiloxane* sind recht empfindlich gegen Hydrolyse und nachfolgende Oxydation, weshalb sie sich bei unsachgemäßer Handhabung rasch nach grün verfärben. Die *Silbersiloxane* dunkeln am Licht schnell nach und werden leicht zu Silberoxid hydrolysiert. Die *Goldverbindungen 8 und 9* sind verhältnismäßig beständig, färben sich aber bei Luftzutritt ebenfalls allmählich dunkel. Das Arsenderivat **10** ist vor allem in Lösung nur kurzzeitig haltbar.

Molekulargewichtsbestimmungen an benzolischen Lösungen ergaben für die Triphosphin-Komplexe **4** und **7** erwartungsgemäß einfache Formelgewichte. In beiden Fällen genügen die Liganden des Monomeren vollauf zur Absättigung des Koordinationsbestrebens der Metalle, das sich auf vier Substituenten richtet. Da dies bei den Bis-phosphin-Komplexen nicht der Fall ist, bilden **3** und **6** dimere Moleküle.

Für **2** und **5** könnten dementsprechend und in Anlehnung an die Befunde bei den Ausgangsmaterialien²²⁾ Tetramere vermutet werden. Hier werden experimentell jedoch wieder Werte gemessen, die angenähert Dimeren entsprechen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses Ergebnis ausschließlich für die benzolischen Lösungen gilt und im Kristallverband doch die erwarteten größeren Aggregate vorliegen, die aber beim Auflösen durch Solvatation abgebaut werden. Für solche Verhältnisse

²²⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber. **105**, 3382 (1972), vorstehend.

gäbe es Parallelen bei den Quecksilbersiloxanen¹³⁾. Es ist auch sicher kein Zufall, daß die von Reichle²³⁾ synthetisierten Phosphinkupfer-phenolate ebenfalls in Lösung als Dimere auftreten. Die Koordinationszahl am Metallatom ist damit hier wie dort nur 3!

Alle Goldverbindungen sind Monomere, wie es aus der bekannten Bevorzugung der Koordinationszahl 2 resultieren mußte. Der Akzeptorcharakter des zweifach koordinierten Golds ist hier somit, wie auch in anderen Fällen, wesentlich geringer ausgeprägt als der des Kupfers und Silbers.

Keine der Siloxanverbindungen des Kupfers und Silbers ist unzersetzt flüchtig. Versuche zur Vakuumsublimation bzw. -destillation führten zu thermischem Zerfall der Substanzen. Das Goldsiloxan **8** dagegen ist als einziges flüchtig und bei vorsichtigem Arbeiten teilweise sublimierbar. Es zeigt deshalb auch ein charakteristisches Massenspektrum. Die wesentlichen Fragmente sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es ergaben sich keine Anhaltspunkte für Massen, die über ein Monomeres hinausgehen.

Tab. 1. Massenspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{PAuOSi}(\text{CH}_3)_3$ (**8**) (bei 60 eV)

<i>m/e</i>	Int.	Zuordnung
362	0.6	$(\text{CH}_3)_3\text{PAuOSi}(\text{CH}_3)_3$
349	4.0	
348	10.9	
347	88.0	$(\text{CH}_3)_3\text{PAuOSi}(\text{CH}_3)_2$
273	52.5	$(\text{CH}_3)_3\text{PAu}$
258	3.8	$(\text{CH}_3)_2\text{PAu}$
257	3.6	
221	10.9	
197	0.6	Au
149	5.4	
148	8.3	
147	54.3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$
77	12.7	
76	≅ 100.0	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$
74	12.7	
61	18.2	$(\text{CH}_3)_2\text{P}$

Die ¹H-NMR-Spektren benzolischer Lösungen weisen zunächst prinzipiell je ein Singulett für die $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppe und (bei **2–8**) ein Dublett für den $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Liganden auf. Alle Silyl- bzw. Phosphingruppen erscheinen somit in den Oligomeren äquivalent, auch wenn dieses möglicherweise durch temperaturabhängige Austauschphänomene nur vorgetäuscht wird. Dafür ergaben sich aber keine Anhaltspunkte.

Bei den Komplexen mit mehr als einem Phosphinliganden treten für diese nicht die scharfen Dubletts auf, wie sie für **4**, **7** und **8** typisch sind und wie sie sich für eine einfache A_9X -Wechselwirkung vorhersagen lassen (Tab. 2). Die Möglichkeiten zur P–P-Kopplung über das Metall hinweg sowie zur weitreichenden Wechselwirkung H–C–P–M–P führen zu $(\text{A}_9\text{X})_2\text{-C}_{2v}$ - bzw. $(\text{A}_9\text{X})_3\text{-C}_{3v}$ -Spinsystemen, die sich in zusätzlichen Intensitäten zwischen beiden Hauptsignalen zu erkennen geben. Die Erscheinungsform des Multipletts weist darauf hin, daß $J(\text{PMP}')$ nicht sehr groß ist

²³⁾ W. T. Reichle, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 981 (1969); Inorg. Chim. Acta **5**, 325 (1971).

oder durch Platzwechselforgänge der Liganden reduziert wird. Eine Auflösung wurde nicht versucht; sie dürfte wegen des kleinen Wertes von $J(\text{HCP})$ schwierig sein.

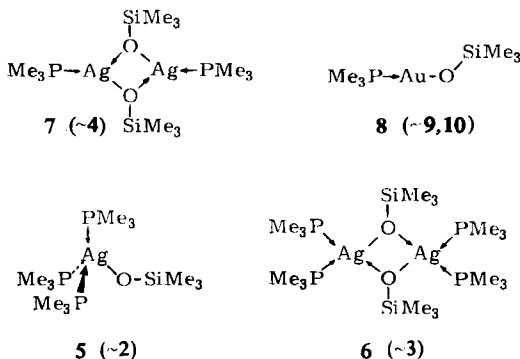
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Heterosiloxane **1–10** (Aufgenommen an benzolischen Lösungen bei 30° ; alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Werte für niedrigere Feldstärken gegen TMS ext.)

		$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	$ J(\text{HCP}) $
$\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3$	1	+28.0 s	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{PCuOSi}(\text{CH}_3)_3$	2	+10.0 s	−19.5 d	6.5
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3$	3	+10.0 s	−21.0 d	4.5
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3$	4	+10.0 s	−22.0 d	3.5
$(\text{CH}_3)_3\text{PAgOSi}(\text{CH}_3)_3$	5	+9.0 s	−32.0 d	6.0
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{AgOSi}(\text{CH}_3)_3$	6	+10.0 s	−31.0 d	5.0
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{AgOSi}(\text{CH}_3)_3$	7	+10.5 s	−29.0 d	4.5
$(\text{CH}_3)_3\text{PAuOSi}(\text{CH}_3)_3$	8	+5.0 s	−32.0 d	11.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuOSi}(\text{CH}_3)_3^{\text{a}}$	9	+11.0 s	(−438 m) ^b	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsAuOSi}(\text{CH}_3)_3^{\text{a}}$	10	+8.5 s	(−443 m) ^b	—

a) In Dioxan. — b) C_6H_5 .

Die Kopplung $|J(\text{HCP})|$ bzw. $|J(\text{HCP}) + J(\text{HCP}')|$ ist für die Kupfer- und Silberverbindungen von vergleichbarer Größenordnung und nimmt mit zunehmender Zahl von Liganden pro Metallatom systematisch ab. Mit einem sehr einfachen Kopplungsmodell kann dies bedeuten, daß die Metall-Ligand-Bindungsbeziehung schwächer wird, da sich der skalare Wert gegen Null bewegt. Da zweifelsohne anzunehmen ist²⁴), daß $J(\text{HCP})$ im Komplex und im freien Liganden entgegengesetztes Vorzeichen hat, nähert sich diese Konstante von der negativen Seite her dem Wert Null.

Die Metall-Ligand-Wechselwirkung ist, beurteilt an $J(\text{HCP})$, bei der Goldverbindung unverhältnismäßig stark. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die echt mit **8** vergleichbaren Substanzen **2** und **5** keine Monomeren sind wie erstere, so daß in Wirklichkeit verschiedene Strukturen verglichen werden!



²⁴) A. Shiotani, H. F. Klein und H. Schmidbaur, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1555 (1971), sowie *Chem. Ber.* **104**, 2831 (1971). Dort weitere Literatur. Vgl. auch bei K. J. Alford, E. O. Bishop, P. R. Carey und J. D. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **A 1971**, 2574.

Die beiden hier für 7 und 8 gegebenen Strukturvorschläge bringen dies zum Ausdruck. Für die restlichen beiden Strukturtypen, wiedergegeben an den Beispielen von 5 und 6, existieren in der Goldreihe keine Analoga.

Die *Infrarotspektren* der Verbindungen zeigen untereinander viele Gemeinsamkeiten und differieren nur im langwelligen Bereich stärker. Die in diesem Zusammenhang besonders wichtige Si—O-Valenzschwingung $\nu(\text{SiO})$ fällt unglücklicherweise in den Bereich der $\rho\text{CH}_3\text{P}$ -Schwingungen des Liganden. Ihre Zuordnung ist daher selten zweifelsfrei, zumal wegen einer Reihe von Aufspaltungen jeweils mehrere Maxima auftreten. Daneben ist das Gebiet der Cu—O-, Ag—O- und Au—O-Valenzschwingungen von Interesse. Die Kupferderivate 1—4 zeigen hierfür charakteristische Absorptionen um 530, die Silberverbindungen bei 380 und die Goldsiloxane um 490/cm.

Die Ergebnisse zeigen, daß Verbindungen aus der Heterosiloxanreihe, die eine an sich sehr unbeständige Si—O—X-Struktureinheit enthalten, durch teilweise koordinative Absättigung der Metalle wesentlich stabilisiert werden können. Es besteht deshalb jetzt berechnete Hoffnung, daß auch einige der bisher noch nicht dargestellten Heterosiloxantypen^{2,4,12}, etwa von Palladium und Platin sowie von Iridium und Osmium, zugänglich werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Experimente wurden zum Schutz vor Oxydation und Hydrolyse in einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Spektren wurden an Apparaten vom Typ Varian A 60, Perkin-Elmer 457 und SM-I-BH (Varian MAT) gemessen. Die CH-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium von Frau E. Ullrich angefertigt. Für Mol.-Gewichte diente eine geschlossene Beckmann-Apparatur. Wenn nicht anders angegeben, sind letztere durch Kryoskopie an benzolischen Lösungen bestimmt worden.

Trimethylsiloxycupfer (1): 1.0 g Kupfer(I)-chlorid (10.1 mMol) wird in 50 ccm Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Lösung von 10.1 mMol Natriumtrimethylsilanolat versetzt (5.7 ccm). Dieses Gemisch wird verschlossen eine Nacht bei 25° intensiv gerührt. Anschließend wird vom NaCl-Niederschlag filtriert und das braune Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Es verbleibt ein gelbbrauner Feststoff (1.4 g, 95%), der i. Vak. bei 120—130°/0.1 Torr unter teilweiser Zersetzung sublimiert wird. Schmp. 123—125° (Zers.).
 $\text{C}_3\text{H}_9\text{CuOSi}$ (152.7) Ber. C 23.60 H 5.94 Cu 41.61 Gef. C 22.9 H 5.6 Cu 41.1
 Mol.-Gew. Ber. für Tetrameres 610.8
 Gef. 590, 590

Die Umsetzung von 1 mit Trimethylphosphin in Diäthyläther liefert unter Farbaufhellung die Komplexverbindungen 2—4. Diese sind jedoch besser nach den im folgenden beschriebenen Verfahren zugänglich, da bei nicht völlig exakter Wahl der Molverhältnisse Trennungsschwierigkeiten auftreten. Die Produkte wurden an Hand ihrer IR-Spektren zweifelsfrei identifiziert.

Trimethylphosphinkupfer(I)-trimethylsilanolat (2): 2.4 g Trimethylphosphinkupfer(I)-chlorid²² (11.9 mMol) werden in 30 ccm Diäthyläther suspendiert und unter Rühren bei 20° mit einer Lösung von 11.9 mMol Natriumtrimethylsilanolat in 6 ccm Äther versetzt (Gehaltsbestimmung durch acidimetrische Titration). Zunächst tritt eine Grünfärbung ein, die beim nachfolgenden 12stdg. Rückflußkochen verschwindet. Nach Filtration vom grauen Nieder-

schlag kann beim Abziehen des Äthers von der klaren farblosen Lösung ein Produkt erhalten werden, das beim Umkristallisieren aus wenig Äther bei -40° in Form von farblosen, stark luftempfindlichen Blättchen anfällt. Ausb. 1.96 g (72%), Schmp. 62° .

$C_6H_{18}CuOPSi$ (228.8) Ber. C 31.50 H 7.93 Cu 27.77

Gef. C 30.8 H 7.2 Cu 27.1

Mol.-Gew. (dimer) Ber. 457.6 Gef. 467

Bis- und Tris(trimethylphosphin)-kupfer(1)-trimethylsilanolat (3 und 4) entstehen analog aus 2.31 g $[(CH_3)_3P]_2CuCl^{22}$ (9.2 mMol) bzw. 2.62 g $[(CH_3)_3P]_3CuCl^{22}$ (8.02 mMol) und äquimolaren Mengen $NaOSi(CH_3)_3$.

3: Ausb. 2.41 g (85%), Schmp. 69° , farblose Kristalle.

$C_9H_{27}CuOP_2Si$ (304.9) Ber. C 35.45 H 8.92 Cu 20.83

Gef. C 36.2 H 9.1 Cu 20.9

Mol.-Gew. (dimer) Ber. 609.8 Gef. 597

4: Ausb. 2.46 g (81%), Schmp. 72° , farblose Nadeln.

$C_{12}H_{36}CuOP_3Si$ (381.0) Ber. C 37.83 H 9.52 Cu 16.67

Gef. C 38.7 H 9.9 Cu 16.0 Mol.-Gew. 364

Trimethylphosphinsilber-trimethylsilanolat (5): Werden 2.91 g $(CH_3)_3PAgCl^{22}$ (13.2 mMol) wie oben mit der äquimolaren Menge $NaOSi(CH_3)_3$ umgesetzt, so färbt sich die Reaktionsmischung im Laufe von 3 Stdn. von gelb über braun nach dunkelbraun. Jetzt spätestens muß filtriert werden. Beim Abkühlen auf -40° fällt aus dem Filtrat 5 als farbloser Niederschlag, der sich aus wenig Pentan umkristallisieren läßt. Ausb. 1.66 g (46%), Schmp. 89° .

$C_6H_{18}AgOPSi$ (273.1) Ber. C 26.38 H 6.63

Gef. C 25.8 H 6.0 Mol.-Gew. (dimer) Ber. 546.2 Gef. 561

6 und 7 entstehen analog aus 3.01 g $[(CH_3)_3P]_2AgCl^{22}$ (10.2 mMol) bzw. 3.41 g $[(CH_3)_3P]_3AgCl^{22}$ (9.15 mMol) und äquimolaren Mengen $NaOSi(CH_3)_3$.

6: Ausb. 1.81 g (51%), Schmp. 76° , farblose Nadeln.

$C_9H_{27}AgOP_2Si$ (349.2) Ber. C 30.95 H 7.79

Gef. C 30.1 H 7.9 Mol.-Gew. (dimer) Ber. 698.4 Gef. 669

7: Ausb. 2.28 g (56%), Schmp. $103-104^{\circ}$, farblose Kristalle.

$C_{12}H_{36}AgOP_3Si$ (425.3) Ber. C 33.89 H 8.53

Gef. C 33.5 H 9.2 Mol.-Gew. 441

Trimethylphosphingold(1)-trimethylsilanolat (8): Wie bei 1 werden 0.925 g $(CH_3)_3PAuCl$ (3.0 mMol) mit 3.0 mMol $NaOSiMe_3$ 24 Stdn. umgesetzt. Nach Filtration vom $NaCl$ und Umkristallisation aus Petroläther ($40-60^{\circ}$) 0.874 g (81%), Schmp. $79-80^{\circ}$.

$C_6H_{18}AuOPSi$ (362.3) Ber. C 19.89 H 5.00

Gef. C 20.3 H 5.69 Mol.-Gew. 362 (MS)

9 und 10 werden analog aus 1.397 g $(C_6H_5)_3PAuCl$ (2.82 mMol) bzw. 1.617 g $(C_6H_5)_3AsAuCl$ (3.00 mMol) erhalten.

9: Ausb. 1.154 g (75%), Schmp. $145-147^{\circ}$ (aus Benzol/Petroläther).

$C_{21}H_{24}AuOPSi$ (548.5) Ber. C 45.98 H 4.41

Gef. C 46.0 H 4.76 Mol.-Gew. 522

10: Ausb. 0.371 g (21%), Schmp. $140-143^{\circ}$ (Zers.).

$C_{21}H_{24}AsAuOSi$ (592.4) Ber. C 42.57 H 4.08

Gef. C 42.6 H 4.68

(Lösungen für Mol.-Gew.-Bestimmung zu instabil).