

Manfred Bergfeld und Hubert Schmidbaur

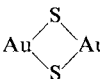
## Dimethylgoldacetat und verwandte Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Januar 1969)



Synthese und Eigenschaften von Dimethylgoldacetat (**1**), -thioacetat (**2**), -*O*-äthyl-thiocarbonat (**3**), -*O*-äthyl-dithiocarbonat (**4**) und -*N,N*-dimethyl-dithiocarbamat (**5**) werden beschrieben. **1** bildet dimere Moleküle mit achtgliedrigem goldhaltigem Ringsystem, **2** erscheint als schwefelverbrücktes Koordinationspolymeres. Die dimeren Moleküle von **3** enthalten ein

viergliedriges  Au—S—Au—S—Gerüst. **4** und **5** schließlich sind monomere Verbindungen, in denen

der Dithiocarbonatrest als zweizähliger Ligand gegenüber ein und demselben Goldatom auftritt. Die Gründe für diese Oligomerisierungen werden diskutiert.



Die organische Chemie der Edelmetalle hat in den letzten Jahren rasch zunehmendes Interesse gefunden. Dies gilt auch für die metallorganischen Verbindungen des Golds<sup>1)</sup>. In diesem Zusammenhang wurde den Koordinations-Oligomeren und -Polymeren besondere Aufmerksamkeit geschenkt, in denen vielgliedrige anorganische Ringsysteme auftreten<sup>1–6)</sup>. Im Rahmen unserer eigenen Untersuchungen<sup>1,2)</sup> haben wir jetzt Dimethylgoldacetat und verwandte Verbindungen synthetisiert, bei denen sich ebenfalls ringförmige Molekülstrukturen finden.

### Dimethylgoldacetat und -thioacetat

Die Systematik der Organogoldverbindungen kennt bisher keine Alkyl- oder Arylgold-Derivate von Monocarbonsäuren<sup>1)</sup>. *Gibson* und *Weller* haben zwar Diäthylgold-sulfat in wäßriger Lösung mit Natriumacetat umgesetzt, den erhaltenen Niederschlag jedoch nicht näher charakterisiert<sup>3)</sup>. Dimethylgoldacetat (**1**) haben wir jetzt aus Dimethylgoldbromid und Silberacetat in Toluol synthetisiert. Das entsprechende Monothioacetat **2** ist besser durch Umsetzung von Trimethylgold mit freier Thioessig-

<sup>1)</sup> *B. Armer* und *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.*, im Druck (eine Zusammenfassung der Literatur über Organogoldverbindungen).

<sup>2)</sup> *H. Schmidbaur* und *M. Bergfeld*, *Inorg. Chem.* **5**, 2069 (1966).

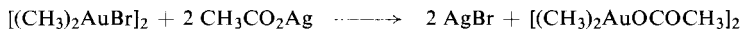
<sup>3)</sup> *C. S. Gibson* und *W. T. Weller*, *J. chem. Soc. [London]* **1941**, 102.

<sup>4)</sup> *M. G. Miles*, *G. E. Glass* und *R. S. Tobias*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5738 (1966).

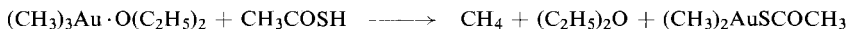
<sup>5)</sup> *G. E. Glass*, *J. H. Konner*, *M. G. Miles*, *D. Britton* und *R. S. Tobias*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1131 (1968).

<sup>6)</sup> *H. J. Blaauw*, *R. J. F. Nivard* und *G. J. M. van der Kerk*, *J. organomet. Chem.* **2**, 236 (1964).

säure in Diäthyläther bei  $-40^\circ$  erhältlich, da die Gewinnung aus Metallthioacetaten und Dimethylgoldhalogeniden auf präparative Schwierigkeiten stößt.



1



2

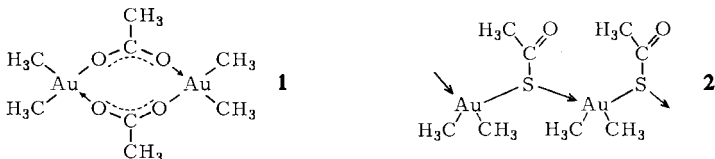
Die hierzu benötigten ätherischen Trimethylgold-Lösungen wurden durch Methylierung von Goldtribromid mit Methyllithium bei  $-60^\circ$  gewonnen<sup>7)</sup>.

Dimethylgoldacetat (**1**) bildet farblose, hauchdünne Blättchen, die auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. In Benzol liegt die Verbindung *dimer* vor. **1** ist unzersetzt schmelzbar ( $97-97.5^\circ$ ) und zerfällt erst bei  $170^\circ$  unter plötzlicher Abscheidung eines Goldspiegels.

Demgegenüber erscheint das Thioacetat **2** als gelbes, unlösliches und unschmelzbares Pulver, das bei  $70-80^\circ$  unter Ausstoßen violetter Wolken von elementarem Gold explodiert. (Auch bei unvorsichtiger Berührung mit dem Spatel sind Explosionen eingetreten!) Daraus muß für **1** auf eine oligomere, für **2** aber auf eine polymere Struktur geschlossen werden.

Bei der Dimerisierung von **1** übernehmen nach IR-spektroskopischen Befunden die Acetatreste als zweizählige Liganden eine Brückenfunktion zwischen Goldatomen. Dieses Strukturprinzip ist bei einer ganzen Reihe von Metall- und Organometallacetaten röntgenographisch gesichert<sup>8,9)</sup>. Solche Verbindungen zeigen in der Regel zwei starke IR-Absorptionen in den Bereichen  $1400-1480$  und  $1530-1620/\text{cm}^9$ . **1** bildet Banden bei  $1412$ ,  $1465$  und  $1575/\text{cm}$ . Die einzig denkbare Alternative, nämlich

eine Struktur mit viergliedrigem Au-O-Au-Ringsystem, würde für die hier noch vorhandenen freien C=O-Gruppen eine Absorption bei  $1700-1750/\text{cm}$  erfordern<sup>9)</sup>. Gerade dies wird jedoch beim *Thioacetat 2* beobachtet ( $1710$  und  $1700/\text{cm}$ ), dem daher eine schwefelverbrückte Struktur zugeordnet werden muß. Das NMR-Spektrum des Acetats **1**, das die erwarteten  $^1\text{H}$ -Signale (Flächenverhältnis  $1:2$ ) zeigt, ist mit der



vorgeschlagenen Formel in Einklang. Wenn man bedenkt, daß die  $\text{dsp}^2$ -Hybridisierung der Goldatome (**1** ist diamagnetisch!) eine völlig planare Anordnung aller schweren Atome des Moleküls bedingt, so ist sogar die Erscheinungsform der Kristalle als Hinweis auf eben diese Molekülgeometrie zu werten.

<sup>7)</sup> H. Gilman und L. A. Woods, J. Amer. chem. Soc. **70**, 550 (1948).

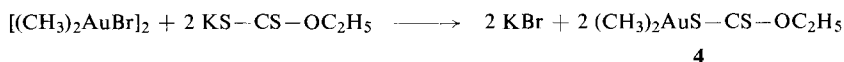
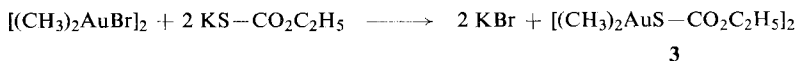
<sup>8)</sup> M. Wada, M. Shindo und R. Okawara, J. organomet. Chem. **1**, 95 (1963).

<sup>9)</sup> G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1295; dort weitere Zitate.

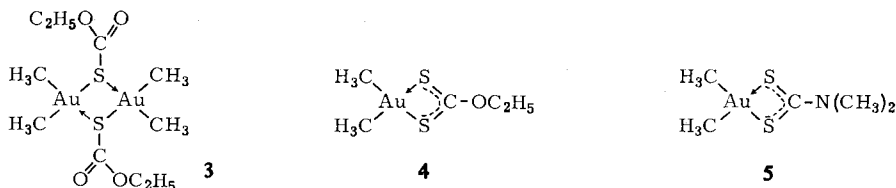
### Dimethylgold-*O*-äthyl-thiocarbonat und -dithiocarbonat

Die unerwartete Tendenz des Thioacetats **2** zur Polymerisation veranlaßte zu einer Nachprüfung der strukturellen Konsequenzen, die sich aus einer Variation der Liganden bzw. aus einer weiteren *O/S*-Substitution im Carboxylat-Liganden ergeben. Das Ergebnis war recht eindrucksvoll: Bereits der Ersatz einer Methylgruppe im Acetylrest von **2** durch eine Äthoxygruppe führte zu einer neuen Oligomerie. Das aus Benderschem Salz und  $(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}$  in Tetrahydrofuran erhältliche Dimethylgold-*O*-äthyl-thiocarbonat (**3**) bildet *dimere* Moleküle, für die aber IR-spektroskopisch nach wie vor eine *Schwefel*-Verbrückung der Goldatome nachweisbar ist<sup>10)</sup>.

Mit Kaliumxanthogenat entsteht analog fast quantitativ Dimethylgoldxanthogenat (**4**).



Während **3** farblose Nadeln bildet, die sich ab  $115^\circ$  unter Goldabscheidung zersetzen, erscheint **4** bei Raumtemperatur als hellgelbe ölige Flüssigkeit (Schmp.  $4^\circ$ ). **4** erweist sich bei Molgewichtsbestimmungen in Benzol als *monomer*. Für beide Verbindungen muß daher das folgende Strukturenpaar vorgeschlagen werden:



Für Formel **3** spricht vor allem auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das für die goldständigen Methylgruppen ein Singulett zeigt. (Bei gleichzeitiger *O*-Koordination im Sinne von **1** wäre dies nicht verständlich.) Das Strukturprinzip von **4** findet sich wieder bei den Dialkylgold-dithiocarbamaten, die vor kurzem von *van der Kerk* et al. beschrieben wurden<sup>6)</sup>.

Wir haben auch selbst einen Vertreter dieser Reihe nach einem anderen Verfahren synthetisiert und näher charakterisiert. Die Eigenschaften des Dimethylgold-*N,N*-dimethyl-dithiocarbamats (**5**) sind in Tab. 1 mit aufgeführt.

Es zeigt sich somit, daß bei den beschriebenen Organogoldverbindungen Schwefelatome als Komplexliganden evtl. strukturell gleichgünstig gebundenen Sauerstoffatomen eindeutig vorgezogen werden und daß auf diese Weise auch kleine Ringsysteme ohne Schwierigkeiten aufgebaut werden können. Eine solche Verengung der Valenzwinkel auf etwa  $90^\circ$  ist an Sauerstoffatomen nicht möglich, so daß hier größere Ringsysteme erzeugt werden müssen, wie dies in **1** der Fall ist. Hierfür gibt es zahlreiche Parallelen.

<sup>10)</sup> M. Honda, M. Komura, Y. Kawasaki, T. Tanaka und R. Okawara, J. inorg. nuclear Chem. 1968, 3231.

Tab. 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 1--5

	1 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuOCOCH <sub>3</sub>	2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuSCOCH <sub>3</sub>	3 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuSCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuSCSOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuSCSN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Schmp.	97—97,5°	70 <sup>a)</sup>	115° (Zers.)	3—4°	168°
Assoziation	dimer	polymer	dimer	monomer	monomer
<sup>1</sup> H-NMR (Hz)					
δCH <sub>3</sub> Au	—69.5	b)	—81.4c)	—73.0	—63.2
δCH <sub>3</sub> O,N	—124.8	b)	—	—	—202.5
δO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	—	—	—256.8	—282.2	—
δO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	—	—	—84.2	—95.0	—
J(1H-C-C-1H)	—	—	7.0	7.0	—
IR (cm <sup>-1</sup> )					
δ <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (Au)	1234	1216	1226	1218	1211
	1211	1180	1190	1190	1186
ρCH <sub>3</sub> (Au)	788 Sch 818	796	800	798	798
ν <sub>as</sub> AuC <sub>2</sub>	587	557	552	555	554
ν <sub>s</sub> AuC <sub>2</sub>	578	548	546	534	548
ν <sup>1</sup> C=O	1575	1710	1715	—	—
	1465	1700	1700 Sch	—	—
	1412				
νC—S		1266	1262	1258	1244
		958	1014	1035, 1008	968

a) Explodiert. b) Unlöslich. c) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Tab. 2. Ansätze, Ausbeuten, Analysenwerte und Molekulargewichte der dargestellten Verbindungen 1 und 3—5

Dimethylgold-	Ausgangsverbindungen (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuBr g (mMol)	„Salz“ g (mMol)	Lösungs- mittel (ccm)	Reakt.- Zeit Temp.	Ausb. g (%)	Umkrist. aus	Summen- formel	Analyse Ber. C H Gef.	Mol.-Gew. Ber. Gef. *)
<b>1</b> -acetat	2.8 (9.1)	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Ag 1.52 (9.1)	Toluol (250)	24 40°	2.2 (85)	Hexan (-10°)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> AuO <sub>2</sub>	16.8 3.14 17.3 3.37	286.1 523
<b>3</b> -O-äthyl- thiocarbonat	1.9 (6.2)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOSK 0.89 (6.2)	THF (200)	10 60°	2.00 (97)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (-70°)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> AuO <sub>2</sub> S	18.06 3.32 18.25 3.5	332 715
<b>4</b> -O-äthyl- dithiocarbonat	1.5 (4.9)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> K 0.79 (4.9)	THF (175)	10 50°	1.55 (91)	Pentan (-70°)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> AuOS <sub>2</sub>	17.23 3.16 17.35 3.13	348 367
<b>5</b> -N,N-dimethyl- dithiocarbonat	2.0 (6.5)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> Na 0.93 (6.5)	THF 150	8 60°	2.15 (95)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (-10°)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> AuNS <sub>2</sub>	6)	6)

\*) Kryoskop. in Benzol.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* in dankenswerter Weise unterstützt.

## Beschreibung der Versuche

Für *Spektren* standen die Geräte Varian A 60 (60 MHz) und Perkin-Elmer 337 zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 3500–1300/cm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung und im Bereich von 1300–400/cm in Nujollösung zwischen KBr-Platten aufgenommen; **2** wurde als Suspension in den gleichen Lösungsmitteln vermessen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind — wenn nicht anders vermerkt — an ca. 5proz.  $\text{CCl}_4$ -Lösungen gegen TMS als ext. Standard bestimmt; negative  $\delta$ -Werte gelten für niedrigere Feldstärken. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Dimethylgoldverbindungen wurden die Versuche weitgehend im Dunkeln und — um Feuchtigkeit auszuschließen — unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Silberacetat, Thioessigsäure, Kaliumxanthogenat und Natrium-*N,N*-dimethyldithiocarbamat sind käuflich. Dimethylgoldbromid wurde aus Trimethylgold gewonnen<sup>7)</sup>. „Benders Salz“ läßt sich leicht aus Kohlenoxysulfid und äthanolischer KOH-Lösung darstellen.

*Umsetzung der Acetate und Carbonate mit Dimethylgoldbromid:* Nachfolgende Arbeitsvorschrift beschreibt in Verbindung mit Tab. 2 sämtliche unter Abscheidung von Metallbromid durchgeführten Synthesen.

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird eine gewogene Menge des gut getrockneten *Alkali-* bzw. *Silbersalzes* im angegebenen Lösungsmittel gelöst bzw. unter intensivem magnetischem Rühren suspendiert und bei Raumtemp. die stöchiometrische Menge *Dimethylgoldbromid* (im gleichen Lösungsmittel) vorsichtig zugetropft. In allen Fällen tritt eine spontane Metallbromidabscheidung — meist unter schwachem Erwärmen — auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch bei erhöhter Temp. kräftig weitergerührt und schließlich vom ausgefallenen Metallbromid durch eine Umkehrfritte unter Stickstoffdruck filtriert. Die aus dem Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels anfallenden Dialkylgoldverbindungen wurden bei tiefen Temperaturen umkristallisiert.

*Dimethylgoldthioacetat (2):* 6.2 g (13.7 mMol)  $\text{AuBr}_3$  wurden in 300 ccm Äther suspendiert und unter kräftigem Rühren bei  $-60^\circ$  in 15 Min. 42 mMol  $\text{LiCH}_3$  (in 50 ccm Äther) zugetropft. Anschließend wurde 1 Stde. bei  $-45^\circ$  gerührt und in einer Umkehrfritte vom LiBr bei  $-70^\circ$  unter Stickstoffdruck abfiltriert. Wir ließen zur schwach gelben Lösung bei  $-40^\circ$  0.6 g (7.9 mMol) *Thioessigsäure* in 25 ccm Äther tropfen und langsam auf Raumtemp. kommen. Das nach Entfernen des Lösungsmittels und Auswaschen anfallende **2** war ausreichend rein. Ausb. 1.95 g (72.5%, bezogen auf  $\text{CH}_3\text{COSH}$ ).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{AuOS}$  (302.1) Ber. C 15.9 H 2.98 Gef. C 15.0 H 3.44

[17/69]