

Hubert Schmidbaur und Kailash C. Dash*)

Organogold-Chemie, XI¹⁾

Dimethylgoldhalogenid-Komplexe von mono- und difunktionellen Thioäthern

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

(Eingegangen am 13. Juli 1972)

Dimethylgoldchlorid bildet im Gegensatz zu Dimethylgoldjodid 1:1-Komplexe mit Dimethylsulfid und -selenid (**1** und **2**). Für beide Verbindungen wird eine quadratisch-planare *cis*-Struktur festgelegt. In Lösung findet ein NMR-spektroskopisch verfolgbare Ligandenaustausch statt, der für $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ eine höhere Aktivierungsenergie besitzt als für $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. — Mit 1.2-Bis(alkylthio)äthan und 1.3-Bis(alkylthio)propan entstehen analog zweikernige Komplexe sowohl von Dimethylgoldchlorid als auch von -bromid, -jodid und -thiocyanat (**3–13**). Tieftemperatur-NMR-Spektren lassen eine Nichtäquivalenz der zum Liganden *cis*- und *trans*-angeordneten Methylgruppen erkennen. — Aus $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ und Dimethylgoldnitrat wird ein 1:1-Komplex **14** mit ionischer Chelatstruktur erhalten. **14** zeigt bei tiefen Temperaturen NMR-Phänomene, die auf Inversion am Schwefelatom der Chelatringe zurückgeführt werden können.

Organogold Chemistry, XI¹⁾

Dimethylgold Halide Complexes of Mono- and Difunctional Thioethers

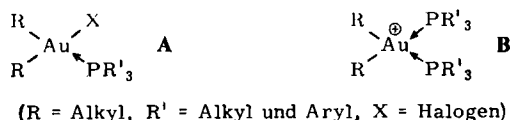
Unlike dimethylgold iodide, dimethylgold chloride forms 1:1 complexes (**1**, **2**) with dimethylsulfide and -selenide. Both compounds are assigned a *cis*-square planar structure. In solution ligand exchange processes are observed, which can be followed by n.m.r spectroscopy. The selenide ligand requires a higher activation energy than the sulfide in this process. — With 1.2-bis(alkylthio)ethane and 1.3-bis(alkylthio)propane analogous binuclear complexes are obtained from dimethylgold chloride as well as from the bromide, iodide, and thiocyanate (**3–13**). N.m.r. Spectra show a nonequivalence of *cis*- and *trans*-methyl groups only at low temperature. — $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ and dimethylgold nitrate give rise to a 1:1 complex, which exhibits an ionic chelate structure **14**. With this species new low temperature n.m.r. phenomena are detected, which are explained in terms of sulfur inversion in the chelate ring.

Die dimeren Dialkylgoldhalogenide bilden vor allem mit Phosphinen und Arsenen besonders stabile Komplexe, die sowohl als neutrale Moleküle **A** als auch in kationi-

*) Als Gast von der Utkal Universität, Bhubaneswar, Orissa, Indien.

¹⁾ X. Mitteil.: H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. 105, 2985 (1972).

schen Strukturen **B** auftreten können. Ihre Stereochemie und ihr chemisches Verhalten wurden in den letzten Jahren unter Vorlage umfangreichen spektroskopischen Materials eingehend studiert²⁻⁷⁾.

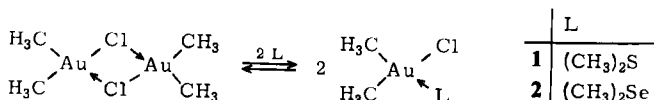


Demgegenüber wurden über analoge Komplexe mit Chalkogendonatoren nur vereinzelt Angaben gemacht⁸⁾. Diese spärlichen Daten lassen überdies erkennen, daß den Koordinationsverbindungen mit Thioäthern etc. nur geringe Stabilität zukommt. So berichten schon *Brain* und *Gibson*⁹⁾, daß Diäthylgoldbromid zwar mit Dibenzyl-, nicht aber mit Diäthylsulfid ein Addukt bildet und auch *Tobias* et al.^{10,11)} haben die von ihnen in Lösung studierten Bis(dimethylsulfid)dimethylgold-Salze nicht isolieren können.

Wir konnten jetzt zeigen, daß mit geeigneten Reaktionskomponenten durchaus Komplexverbindungen erhalten werden können, die in Struktur und Eigenschaften denen der Phosphinkomplexe **A** und **B** entsprechen. Unter Ausnützung des Chelat-effekts und unter Verwendung der Anionen X = Cl und NO₃ ließen sich sowohl von Thioäthern als auch von Dimethylselenid stabile Verbindungen darstellen, für die in der Platinreihe schon seit längerer Zeit isoelektronische Analoga bekannt sind¹²⁾.

Die Reaktionen und ihre Produkte

Erfolgreiche Versuche zur Synthese von Komplexen aus Dimethylgoldjodid und Dimethylsulfid bzw. -selenid bestätigten die eingangs erwähnten Literaturangaben⁹⁾. Dimethylgoldchlorid dagegen reagierte wider Erwarten glatt sowohl mit (CH₃)₂S als auch mit (CH₃)₂Se zu farblosen, flüssigen Komplexen, deren Zusammensetzung der

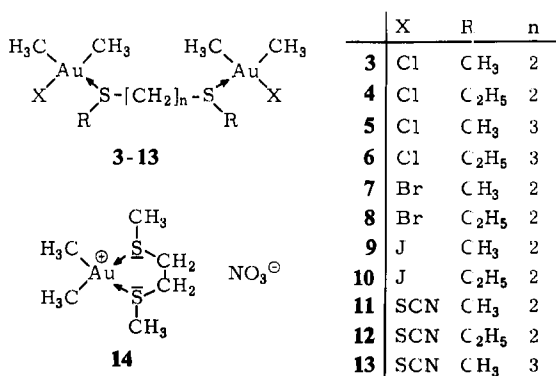


von 1:1-Addukten **1** und **2** entsprach. Überschüssiger Ligand (> 1:1) wurde von diesen Produkten nicht weiter aufgenommen, sondern bei der Aufarbeitung unverändert zurückgewonnen.

- 2) *H. Schmidbaur* und *A. Shiotani*, *Chem. Ber.* **104**, 2821 (1971).
- 3) *A. Shiotani* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **104**, 2838 (1971).
- 4) *S. W. Krauhs*, *G. C. Stocco* und *R. S. Tobias*, *Inorg. Chem.* **10**, 1365 (1971).
- 5) *G. C. Stocco* und *R. S. Tobias*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 5057 (1971).
- 6) *F. Stocco*, *G. C. Stocco*, *W. M. Scovell* und *R. S. Tobias*, *Inorg. Chem.* **10**, 2639 (1971).
- 7) *H. Schmidbaur*, *A. Shiotani* und *H. F. Klein*, *Chem. Ber.* **104**, 2831 (1971).
- 8) *B. Armer* und *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.* **82**, 120 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 101 (1970).
- 9) *F. H. Brain* und *C. S. Gibson*, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 763.
- 10) *W. M. Scovell* und *R. S. Tobias*, *Inorg. Chem.* **9**, 945 (1970).
- 11) *W. M. Scovell*, *G. C. Stocco* und *R. S. Tobias*, *Inorg. Chem.* **9**, 2682 (1970).
- 12) *G. Calvin* und *G. E. Coates*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2008; *J. Chatt* und *B. L. Shaw*, ebenda **1959**, 4020.

Daraus geht hervor, daß die Halogenbrücken des dimeren $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$, nicht aber diejenigen des $(\text{CH}_3)_2\text{AuJ}$ -Dimeren von den Dimethylchalkogen-Liganden gespalten werden können. Eine völlige Verdrängung des Halogens aus der Koordinationssphäre des Metalls gelingt dagegen nicht. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit anderen präparativen und spektroskopischen Ergebnissen, wonach die leicht polarisierbaren schweren Halogene die stärksten Bindungen zum Edelmetall Gold eingehen¹¹⁾.

Mit potentiell chelatisierenden, difunktionellen Thioäthern gelingt die Reaktion mit allen drei bisher bekannten Dimethylgoldhalogeniden, also auch mit Bromid und Jodid. Interessanterweise werden dabei die Halogenatome wiederum nicht vollständig vom Metallatom abgedrängt. Dabei resultieren die neuartigen zweikernigen Komplexe 3–10.



Für die Pseudohalogenide 11–13 diente Dimethylgoldrhodanid¹¹⁾ als Ausgangsmaterial. Auch hierbei wird mit überschüssigem Liganden kein weiterer Umsatz erreicht, so daß in keinem Fall eine Chelatisierung der Goldatome eintrat. Sowohl die Halogene als auch die Pseudohalogene stellen somit an der $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$ -Einheit die bevorzugten Liganden dar, die auch bei „Chelathilfestellung“ nicht durch Thioäther substituierbar sind. Phosphinliganden vermochten sich dagegen in analogen Fällen durchzusetzen³⁾.

Die Verhältnisse werden jedoch günstiger, wenn man durch Ersatz des Halogens gegen den Nitratrest für eine bessere Abgangsgruppe sorgt. Die Reaktion von Dimethylgoldnitrat¹³⁾ mit Bis(methylthio)äthan liefert nämlich ohne Schwierigkeiten den salzartigen 1:1-Komplex 14, in dem $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ als zweizähliger Ligand an das Metall fixiert ist.

Die Verbindungen 1–14 sind ausnahmslos farblos. Abgesehen von 14 sind sie in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. 14 löst sich demgegenüber gut in Wasser, Methylenchlorid und Chloroform. Die Substanzen sind auch im Vakuum nicht unzer-

¹³⁾ M. G. Miles, G. F. Glass und R. S. Tobias, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5738 (1966).

setzt flüchtig, sondern zerfallen unter Abgabe von Ligand und Goldabscheidung, wobei die Zersetzungstemperaturen allerdings stark mit der Natur der Substituenten variieren.

So finden sich auch in den *Massenspektren* in der Regel nur die Ionen der Thioäther und ihrer Fragmente sowie der Dimethylgoldhalogenide und ihrer Zerfallsprodukte (siehe weiter unten).

Die Komplexe sind im festen Zustand und beim Lagern im Kühlschrank (-10°) verhältnismäßig beständig. In Lösung tritt jedoch meist rasch Zersetzung ein. Versuche zur *Molekulargewichtsbestimmung* ergaben deshalb oft nur unbefriedigende Resultate. Die für 3–5 erhaltenen Werte bestätigten aber zumindestens grob das Vorliegen wenig dissoziierter zweikerniger Komplexe (Tab. 4, Fußnote).

Am Beispiel 5 wurde die *elektrische Leitfähigkeit* acetonischer Lösungen gemessen ($10^{-3}m$ Lösung). Die Resultate weisen 5 als Nichtelektrolyten, 14 dagegen als 1:1-Elektrolyten aus.

Protonenresonanzspektren

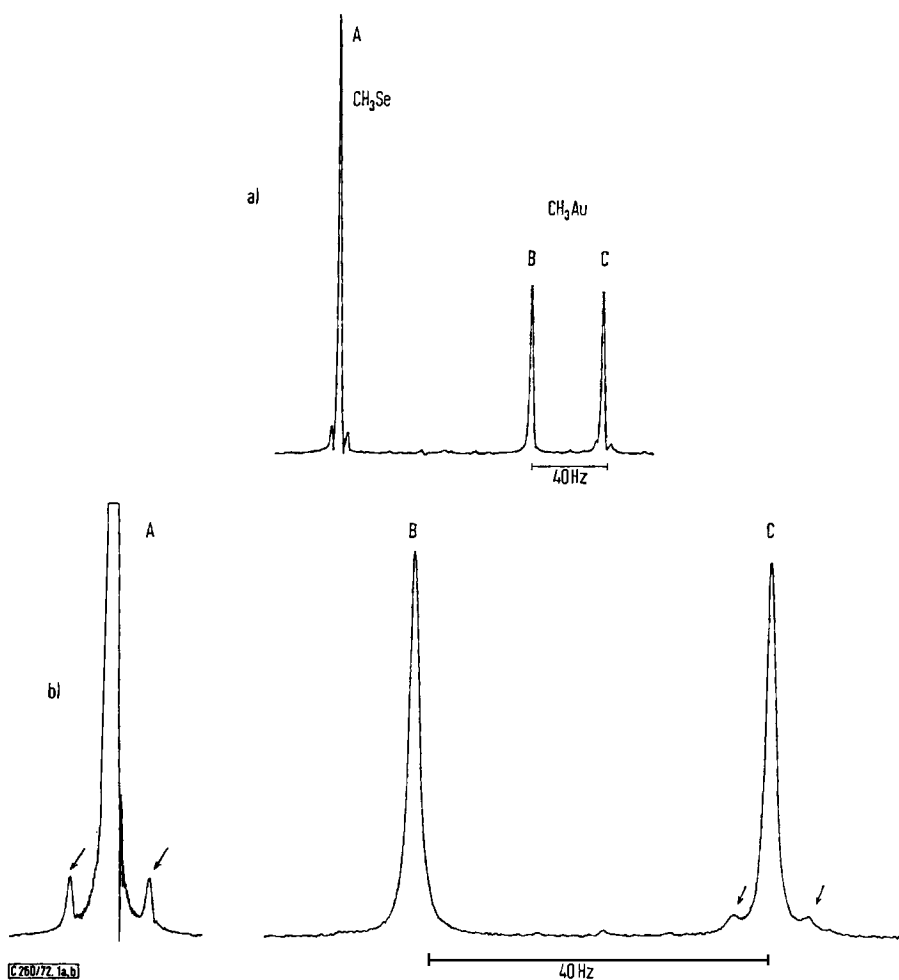
1. (Dimethylsulfid)- und (Dimethylselenid)dimethylgoldchlorid (1, 2)

Die 1H -NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen 1 und 2 insofern, als Lösungen der Substanzen in Chloroform bei tiefen Temperaturen ($<0^{\circ}$) neben dem Signal des Liganden je zwei intensitätsgleiche Resonanzen für die goldständigen Methylgruppen zeigen. Diese Nichtäquivalenz der zu Halogen bzw. Chalkogen *trans*-ständigen CH_3 -Gruppen ergibt sich aus der quadratisch-planaren Anordnung der Substituenten am (diamagnetischen) Au^{III} - d^8 -Zentrum.

Während eine genaue Zuordnung der beiden CH_3Au -Singulets zu den einzelnen Positionen bei 1 nicht ohne weiteres möglich ist, gelang sie für 2 dadurch, daß in diesem Fall eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den ausreichend häufigen ^{77}Se -Isotopen und den Protonen über das Goldatom hinweg beobachtet werden konnte. Nur das Signal bei höchstem Feld zeigt diese „Selensatelliten“! Da aber bekannt ist, daß die *trans*-Kopplungen in d^8 -Komplexen die jeweiligen *cis*-Kopplungen weit übertreffen, muß das genannte Signal der zum $(CH_3)_2Se$ *trans*-ständigen CH_3Au -Gruppe zukommen. Vermutlich entspricht die analoge Linie im Spektrum von 1 dann der zu $(CH_3)_2S$ *trans*-angeordneten Methylgruppe (Abbild. 1a, b; Tab. 1).

Auf die in den NMR-Spektren bei höherer Temperatur erkennbaren Ligandenaustauschprozesse wird noch weiter unten eingegangen.

Eine mögliche Strukturalternative $\{(CH_3)_2Au[S(CH_3)_2]_2\}^+ \{(CH_3)_2AuCl_2\}^-$ für 1 und entsprechend für 2 wird durch die NMR-Spektren *nicht* sicher ausgeschlossen. Eine solche Dissoziation würde für 2 auch eine ähnliche Satellitenverteilung ergeben. Gegen diese Formulierung sprechen aber nicht nur die physikalischen Eigenschaften dieser flüssigen Verbindungen, sondern auch die *Infrarotspektren*. Sowohl von einem Kation^{10,11)} als auch vom Anion¹⁰⁾ sind nämlich die kompletten Spektren bereits bekannt und decken sich in vielen Einzelheiten nicht mit denen von 1 und (für das Anion) von 2 (s. u. und Tab. 3).



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}\cdot\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (**2**) bei -20° in CHCl_3 bei 100.1 MHz. a) Übersichtsspektrum, b) Vergrößerungen der einzelnen Signale A, B und C zur Verdeutlichung der $^1\text{H}-\text{C}-^{77}\text{Se}$ -Satelliten

2. [1.2-Bis(alkylthio)äthan]bis(dimethylgoldhalogenide) und [1.3-Bis(alkylthio)propan]bis(dimethylgoldhalogenide bzw. -rhodanide)

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen auch für **3–13** wieder nur bei tiefen Temperaturen die erwartete Aufspaltung der CH_3Au -Signale in zwei Komponenten, sind dann aber voll mit der vorgeschlagenen Strukturformel vereinbar (Tab. 1). Das Ausmaß dieser Aufspaltung entspricht dem der einkernigen Verbindungen **1** und **2** und ist überdies abhängig von der Magnetfeldstärke, entspringt also keinem Kopplungsphänomen, sondern einer echten Nichtäquivalenz.

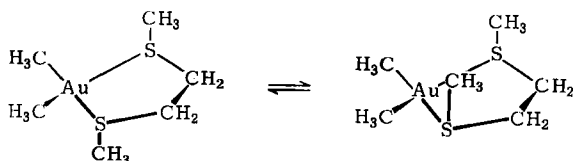
Die Anwesenheit einer ionischen Form $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{RSCH}_2)_2]^\oplus[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}_2]^\ominus$ kann, neben anderen Argumenten (s. o.), auch durch die NMR-Spektren ausgeschlossen

sen werden. Die mit $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ chelatisierten $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$ -Kationen zeigen nämlich bei tiefen Temperaturen ein Inversionsphänomen (siehe bei **14**), das bei **3–13** nicht beobachtet wird.

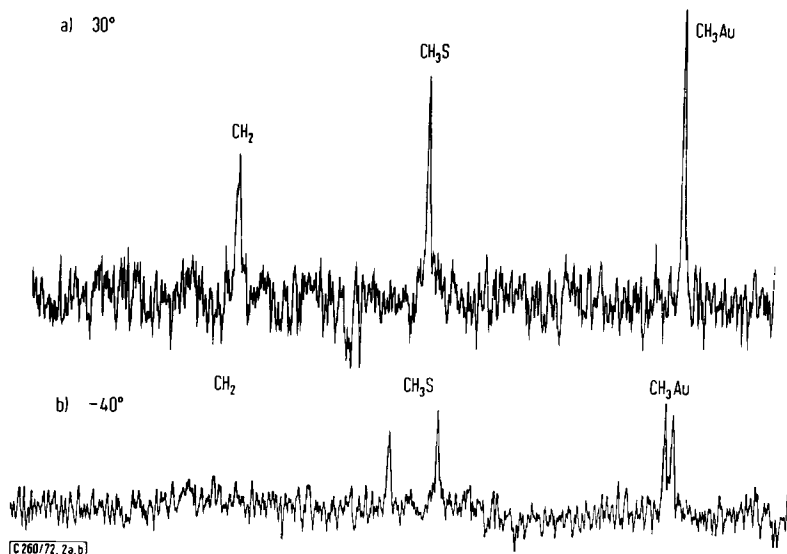
3. [1,2-Bis(methylthio)äthan]dimethylgoldnitrat (**14**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** zeigt eine unerwartete Temperaturabhängigkeit, die unterhalb von -30° zu einer Verdopplung der SCH_3 -Signale, aber nur zu einer geringfügigen Aufspaltung des AuCH_3 -Signals führt. Dieser Effekt ist reversibel und betrifft vermutlich nicht das Nitrat-Ion. Für letzteres werden nämlich zumindest *in Nujol* die Absorptionen für ein nicht koordiniertes NO_3 -Ion (D_{3h}) gefunden. Auch ist die beobachtete Aufspaltung am AuCH_3 -Signal für eine Änderung direkt in der Koordinationssphäre des Golds zu gering.

Das Phänomen ist jedoch verständlich als Konsequenz einer Inversion an den Schwefelatomen des Ringsystems. Bei einer Verlangsamung des Prozesses



kann NMR-spektroskopisch zwischen *cis*- und *trans*-isomeren Kationen unterschieden werden, deren SCH_3 - und AuCH_3 -Protonen nicht mehr identisch sind (Abbild. 2 a, b).



Abbild. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2^{\oplus}\text{NO}_3^{\ominus}$ (**14**) in CHCl_3 bei 100.1 MHz. a) bei 30° und b) bei -40° . (Das CH_2 -Signal ist im letzteren Fall so stark aufgespalten, daß es im Untergrund verloren geht.)

Aus der Aufspalttemperatur von -30° und einer Verschiebungsdifferenz $\Delta(\delta\text{CH}_3)$ von 26 Hz (bei 100 MHz) ergibt sich für eine S-Inversion eine freie Aktivierungsenergie von 12.15 kcal/Mol¹⁴).

Erwartungsgemäß erscheint bei tiefer Temperatur auch das vorher einfache CH_2 -Signal als kompliziertes Multiplett, da diese Protonen nun in je zwei nicht äquivalente Gruppen zerfallen. Dieses Multiplett ist aber kein A_2B_2 -System, wie es für einen einfach koordinierten Thioäther der Fall wäre, sondern deutlich komplexer. Eine Auflösung wurde nicht versucht. *Abel et al.*¹⁵ haben einen ähnlichen Fall bei Platin(II)-Komplexen beobachtet.

4. Ligandenaustauschphänomene

Bei allen beschriebenen Verbindungen wurden in den NMR-Spektren temperaturabhängige Austauschprozesse beobachtet, die zur scheinbaren Strukturäquivalenz der CH_3Au -Gruppen führen (s. u.). (Nur bei **1**–**5** und **14** wurde dies im Detail verfolgt, für alle anderen Substanzen lediglich qualitativ festgestellt.) Ähnliches ist auch von analogen Arsinkomplexen bekannt^{3,5}).

Die Koaleszenztemperaturen liegen auch in Abwesenheit von freiem Liganden in den Lösungen bei den Thioätherkomplexen ungewöhnlich niedrig, woraus auf eine verhältnismäßig geringe Aktivierungsenergie zu schließen ist. Die Werte betragen grob $\Delta G^\ddagger = 14.3 \pm 1$ kcal/Mol¹⁴). Dies erklärt sich u. a. aus der geringen Bildungstendenz der Thioätherkomplexe nach der eingangs formulierten Gleichung. Vermutlich verläuft auch der Platzwechsel über die Umkehrung der Synthesegleichung.

Während für die Reihe der Thioätherkomplexe die sich in Abhängigkeit von L, R und X ergebenden Abstufungen nicht näher untersucht wurden, interessierte der Unterschied in der Substitutionsgeschwindigkeit zwischen Dimethylsulfid und -selenid. Deshalb wurden Proben von **1** und **2** unter identischen Bedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur) eingehender studiert und gefunden, daß die Koaleszenztemperatur für **2** ($+30^\circ$) höher liegt als für **1** ($+20^\circ$)! Daraus folgt, daß $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ etwas schwerer substituierbar ist als $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, vermutlich also auch stärker gebunden ist. Dies entspricht zwar der erwähnten Bevorzugung der schwereren Halogene vor den leichten, nicht aber den Verhältnissen bei den Elementen der 5. Gruppe ($\text{P} > \text{As}, \text{Sb}$)¹⁶).

5. Chiralität inversionsstabiler Schwefelzentren

Zusätzlich zu dem genannten Phänomen zeigen sich in den Fällen weitere Komplikationen, wo CH_2 -Gruppen an (auf der NMR-Zeitskala) langsam invertierende Schwefelatome gebunden sind. Diese Chiralitätszentren verwandeln die Signale dieser Gruppen in evtl. noch weiter aufgespaltene AB-Systeme, was zu unübersichtlichen Multiplettstrukturen führt. Diese Erscheinung ist von anderen Platin- und Goldkomplexen her bekannt und wurde daher nicht weiter untersucht^{17–19}).

¹⁴ A. Loewenstein und T. M. Connor, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 280 (1963).

¹⁵ E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton und C. R. Jenkins, Chem. Commun. **1966**, 58.

¹⁶ A. Shiotano und H. Schmidbaur, J. organomet. Chem. **37**, C 24 (1972).

¹⁷ P. Haake und P. C. Turley, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4611 (1967).

¹⁸ P. C. Turley und P. Haake, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4617 (1967).

¹⁹ F. Coletta, R. Ettore und A. Gambaro, Inorg. nucl. Chem. Letters **8**, 667 (1972).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 1–14 (5 Gew.-% in CHCl_3)^{a)} $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ (1)

- a) bei $+50^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.37$ s 6H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.65$ s 6H
 b) bei -20° : $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.53$ s 3H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.60$ s 6H; $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.20$ s 3H; $T_c +20^\circ$

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl} \cdot \text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (2)

- a) bei $+50^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.39$ s 6H; $\delta \text{CH}_3\text{Se} -2.56$ s 6H, $J(\text{HCSe})$ 8.2
 b) bei -20° : $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.59$ s 3H; $\delta \text{CH}_3\text{Se} -2.50$ s 6H, $J(\text{HCAuSe})$ 7.8; $J(\text{HCSe})$ 8.4;
 $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.19$ s 3H; $T_c +30^\circ$

 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ (3)

- a) bei $+30^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.43$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.80$ s 6H; $\delta \text{CH}_2 -3.71$ s 4H
 b) bei -20° : $\Delta (\delta \text{CH}_3\text{Au})$ 0.40; $T_c -10^\circ$

 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (4)

- a) bei $+30^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.34$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{C} -1.48$ t 6H, $J(\text{HCCH})$ 7;
 δCH_2 (Äthyl) -3.19 q 4H; $\delta [\text{CH}_2]_2 -3.50$ s 4H
 b) bei -30° : $\Delta (\delta \text{CH}_3\text{Au})$ 0.26; $T_c \sim -5^\circ$

 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2(\text{CH}_2)_3(\text{SCH}_3)_2$ (5)

- a) bei $+30^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.35$ br. s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.60$ s 6H;
 $\delta \text{CH}_2\text{S} -3.25$ t 4H, $J(\text{HCCH})$ 7; $\delta \text{CH}_2 -2.23$ quintett 2H
 b) bei -24° : $\Delta (\delta \text{CH}_3\text{Au})$ 0.32; $T_c \sim +10^\circ$

 $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (6) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.40$ br. s 12H; $\delta \text{CH}_3 -1.52$ t 6H, $J(\text{HCCH})$ 7;
 δCH_2 (Äthyl) -3.17 q 4H; $\delta \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -2.23$ quintett 2H, $J(\text{HCCH})$ 7;
 $\delta \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -3.27$ t 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}]_2(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ (7) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.47$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.60$ s 6H; $\delta \text{CH}_2 -3.40$ s, 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}]_2(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (8) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.47$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{C} -1.47$ t 6H, $J(\text{HCCH})$ 7; δCH_2 (Äthyl)
 -3.18 q 4H; $\delta \text{CH}_2 -3.47$ s 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuJ}]_2(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ (9) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.60$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.47$ s 6H; $\delta \text{CH}_2 -3.28$ s 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuJ}]_2(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (10) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.65$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{C} -1.52$ t 6H, $J(\text{HCCH})$ 7;
 δCH_2 (Äthyl) -3.20 q 4H; $\delta \text{CH}_2 -3.59$ s 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}]_2(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ (11) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.42$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.50$ s 6H; $\delta \text{CH}_2 -3.20$ s 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}]_2(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (12) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.39$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{C} -1.58$ t 6H, $J(\text{HCCH})$ 7;
 δCH_2 (Äthyl) -3.00 q 4H; $\delta \text{CH}_2 -3.32$ br. s 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}]_2(\text{CH}_2)_3(\text{SCH}_3)_2$ (13) bei 30°

- $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.35$ s 12H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.37$ s 6H; $\delta \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 -2.10 quintett 2H, $J(\text{HCCH})$ 7; $\delta \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -2.90$ t 4H

 $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2\text{NO}_3$ (14)

- a) bei $+30^\circ$: $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.47$ s 6H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.72$ s 6H; $\delta \text{CH}_2 -3.79$ s 4H
 b) bei -40° : $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.52$ s 3H; $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.93$ s 3H; $\delta \text{CH}_3\text{Au} -1.48$ s 3H;
 $\delta \text{CH}_3\text{S} -2.67$ s 3H; $\delta \text{CH}_2 -3.80$ m; $T_c -25^\circ$ (SCH_3)

^{a)} Alle δ -Werte in ppm gegen TMS ext. ($\delta = 0$), negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken. J -Werte in Hz.

Massenspektren

Tab. 2 gibt die wichtigsten Signale der Massenspektren einiger Thioätherkomplexe von Dimethylgoldhalogeniden wieder. In allen Fällen treten nur Ionen auf, die auf den Thioäther und das Dimethylgoldhalogenid zurückgehen, nicht aber die Ionen des intakten Komplexes oder z. B. der um eine oder mehrere Methylgruppen verringerten Massen. Dies deutet an, daß die Moleküle unter diesen Bedingungen offenbar wieder vollständig in die Bestandteile zerfallen. (Keiner der Komplexe ist unzerstört sublimierbar.)

Während die Fragmentierung der Thioäther hier nicht von unmittelbarem Interesse ist, ist der Zerfall der $(\text{CH}_3)_2\text{AuX}$ -Verbindungen in einigen Punkten erwähnenswert. Die Ionen höchster Intensität sind in allen Fällen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die der dimeren Gold(I)-halogenide, Au_2X_2^+ , gefolgt von den Digoldhalogenid-Ionen, Au_2X^+ . Besonders auffallen muß aber das Auftreten des einfach ionisierten Digoldmoleküls Au_2^+ . Dieser Befund wird verständlich aus der bekannten, außerordentlich hohen Stabilität dieses Moleküls, das mit einer Dissoziationsenergie von 51.5 kcal/Mol die Stabilität der meisten zweiatomigen Metallmoleküle weit übertrifft^{20,21}. Selbst bei Entfernen eines der beiden bindenden Elektronen verbleibt noch eine beträchtliche Bindungsenergie*).

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen 3, 5, 7 und 9 und des Dimethylgoldchlorids

$[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ m/e (relat. Int.) 3	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ m/e (relat. Int.) 5	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ m/e (relat. Int.) 7	$[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ m/e (relat. Int.) 9	Zuordnung (Me = Methyl)
524 (16.1)	524 (4.2)	524 (2.3)	€ 13 (1.8)	708 (1.3)	$\text{Me}_4\text{Au}_2\text{X}_2$
494 (33.5)	494 (12.5)	494 (9.6)	584 (0.3)	—	$\text{Me}_2\text{Au}_2\text{X}_2$
479 (46.5)	479 (16.3)	479 (11.0)	568 (3.7)	663 (1.9)	MeAu_2X_2
464 (70.9)	464 (45.5)	464 (35.0)	554 (22.1)	648 (13.2)	Au_2X_2
459 (23.2)	459 (8.6)	459 (4.7)	503 (3.7)	551 (0.7)	$\text{Me}_2\text{Au}_2\text{X}$
444 (12.2)	444 (4.2)	444 (3.5)	—	535 (1.3)	MeAu_2X
429 (100)	429 (52.2)	429 (50.0)	473 (25.4)	521 (16.5)	Au_2X
408 (13.5)	408 (6.2)	408 (4.7)	408 (1.8)	409 (1.3)	Au_2Me
394 (13.6)	394 (4.2)	394 (7.1)	394 (1.8)	394 (0.6)	Au_2
—	—	—	360 (3.7)	451 (0.7)	AuX_2
246 (7.1)	246 (2.4)	246 (3.5)	291 (1.8)	339 (1.3)	MeAuX
—	—	—	281 (3.7)	324 (2.6)	AuX
227 (6.5)	227 (4.2)	227 (5.3)	227 (1.8)	—	Me_2Au
—	—	—	—	254 (100)	X_2
212 (7.1)	212 (3.6)	212 (3.0)	212 (3.7)	—	MeAu
197 (4.6)	197 (2.4)	197 (2.3)	—	—	Au
—	—	136 (100)	—	—	$(\text{MeSCH}_2)_2\text{CH}_2$
—	122 (100)	122 (83.3)	122 (100)	122 (59.5)	$(\text{MeSCH}_2)_2$
—	107 (2.4)	107 (4.7)	—	—	$\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$
—	94 (1.2)	94 (14.3)	—	—	MeSCH_2S
—	—	88 (50.0)	—	—	„ S_2C_2 “
—	75 (25.0)	75 (90.5)	75 (29.6)	75 (59.1)	$\text{MeSCH}_2\text{CH}_2$
—	61 (50.0)	61 (73.9)	61 (66.7)	62 (72.2)	$\text{MeSCH}_2(\text{H})$
—	47 (9.6)	47 (16.2)	47 (14.8)	47 (19.9)	MeS

*) Mit anderen Methoden wurde schon vor mehreren Jahrzehnten festgestellt, daß sich im Dampf des Gold(I)-chlorids fast ausschließlich dimere Moleküle finden: *W. Biltz, W. Fischer, R. Juza, Z. anorg. Chem.* **176**, 121 (1928), *W. Fischer, ebenda* **213**, 97 (1933).

²⁰) *M. Ackerman, F. E. Stafford und J. Drowart, J. chem. Physics* **33**, 1748 (1960), und **36**, 1557 (1962).

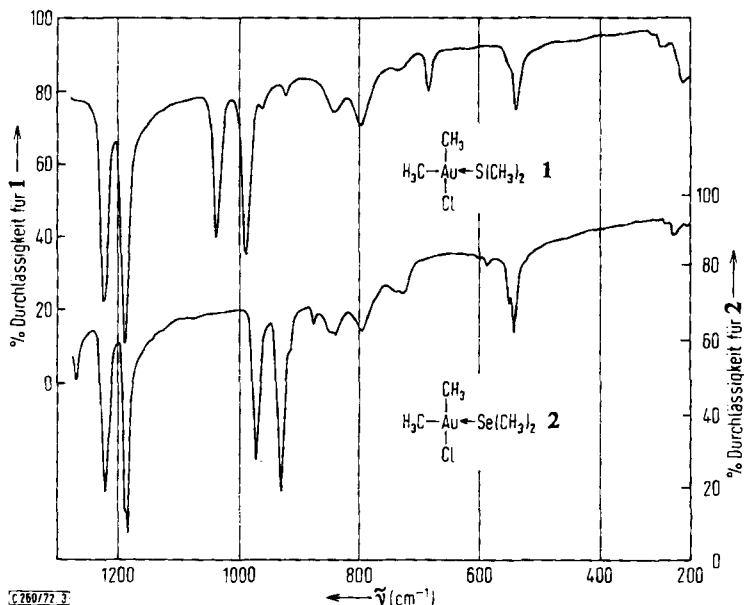
²¹) *M. Ackerman, F. E. Stafford und G. Verhaegen, J. chem. Physics* **36**, 1560 (1962).

Zum Vergleich haben wir das u. W. noch nicht bekannte massenspektrometrische Verhalten des reinen $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$ untersucht. Dabei zeigten sich im Prinzip die gleichen Fragmente, zum Teil allerdings mit anderen relativen Intensitäten (Tab. 2). Ionen wie Au_2Cl^+ , Au_2Cl_2^+ und $\text{CH}_3\text{Au}_2\text{Cl}_2^+$ sind wieder am häufigsten, daneben aber tritt erneut das Au_2^+ -Ion auf, und zwar mit der dreifachen Intensität der Au^+ -Ionen (13.6 bzw. 4.5%).

Infrarotspektren

Die IR-Spektren der hier verwendeten Thioäther und einiger ihrer Metallkomplexe sind mehrfach dokumentiert²²⁾. Ebenso existieren eingehende schwingungsspektroskopische Untersuchungen über Dimethylgoldhalogenide und -pseudohalogenide^{6,11,23)}. Die Spektren der Komplexe erscheinen grob als eine Addition der Absorptionen der Komponenten, bei denen die Mehrzahl der intensiveren Banden nur geringe Veränderungen erfahren. In Tab. 3 sind die charakteristischen Linien der Dimethylgoldgruppen zusammengestellt und zum Vergleich einige Daten bekannter Verbindungen aus der Literatur angefügt.

Im langwelligen Bereich (bis 250/cm) treten die $\nu(\text{AuCl})$ -, $\nu(\text{AuS})$ - und $\nu(\text{AuSe})$ -Valenzschwingungen und eine $\delta(\text{AuC}_2)$ -Bande auf. Sie sind jedoch selten gut ausgeprägt, so daß keine eindeutige Zuordnung getroffen wird. Es muß damit gerechnet werden, daß die fehlenden Linien teilweise auch außerhalb des erfaßten Bereiches liegen.



Abbild. 3. Infrarotspektren (1300–250/cm) von $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ (1) und $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl} \cdot \text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (2) (kapillare Flüssigkeiten zwischen CsJ-Platten)

²²⁾ D. M. Sweeny, S. Mizushima und J. V. Quagliamo, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6521 (1955). Dort weitere Literatur.

²³⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 467 (1968).

Tab. 3. IR-Absorptionen der $(\text{CH}_3)_2\text{AuXY}$ -Struktureinheiten in den Komplexen **1**–**13** und einiger Vergleichssubstanzen (mit Anion-Absorptionen für **11**–**13**); $[\text{cm}^{-1}]$

	$\delta_s\text{CH}_3\text{Au}$	$\rho\text{CH}_3\text{Au}$	νAuC_2	νAuXY
1	1221 sst 1189 sst	(840 sw, br) 795 m, br	552 Sch 539 st	295 ssw 263 m
2	1219 sst 1186 Sch 1183 sst	(838 sw) 795 sw	550 m 542 st	278 sw
3	1232 st 1212 sw 1198 sst 1180 sw	(839 st) 795 sw, br	565 sw 553 sw 548 sw	315 sw 272 Sch 260 sst
4	1230 st 1226 Sch 1197 sst 1186 Sch	797 sw, br	566 sw 549 sw	290 Sch 276 st 268 st
5	1230 st 1194 sst	806 m	558 st 542 sw Sch	290 sst 280 sst
6	1231 st 1195 sst	808 m 785 m	555 m	295 Sch 287 sst
7	1222 st 1192 st 1185 st	802 sw	567 sw 556 m	300 m 296 sw
8	1225 st 1219 Sch 1190 Sch 1186 sst	835 s 800 br 786 m	561 Sch 549 m	
9	1221 st 1209 st 1188 st 1172 st	798 m, br	546 sw 534 sw	294 m 255 sw
10	1223 st 1211 st 1191 st 1178 st	795 m, br	540 ssw 532 m	290 ssw
11	1232 m 1225 st 1197 sst 1189 Sch	809 m, br	553 Sch 448 m	315 sw 303 sw 269 sw 258 m
12	1225 st 1195 sst 1190 Sch	803 m, br	541 m, br	
13	1224 st 1190 sst	800 m, br	540 m, br	262 m
14	1227 st 1215 m 1195 sst 1180 st	810 m, br	555 m 540 ssw	306 m 270 m
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2^{11)}$	1229 1219 1202 1192 1187	830 m	550 sw	256 sst

Tab. 3 (Fortsetzung)

	$\delta_s \text{CH}_3\text{Au}$	$\rho \text{CH}_3\text{Au}$	νAuC_2	νAuXY
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}]_2^{11)}$	1229 1198	810	530	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2^{11)}$	1220 1188	800	550 545	R
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2^{10)}$	1225 sw 1194 m	809	563	281 268
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuBr}]_2^{10)}$	1214 m 1182 st		560 sw 552 m	197 sst 179 st
$\{(\text{CH}_3)_2\text{Au}[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}^{10)}$	1237 sw 1202 m		555 sst	(292 m)
	$\nu (\text{C} \equiv \text{N})$	$\nu (\text{CS})$	$\delta (\text{NCS})$	
11	2158 m 2110 sst 2060 m			
12	2155 m 2115 sst 2060 sst 2010 st	752 st	489 st 479 sst	
13	2155 m 2120 st 2115 sst 2070 st	755 sst	490 st 480 sst	
$(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN} \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2^{11)}$	214	723	480	
$(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^6)$	2126			

Im Spektrum von **14** lassen sich die zusätzlichen Banden des Nitrat-Ions ν_3 1345, ν_2 830, ν_4 725 (ν_1 ist IR-inaktiv) mühelos an Hand der Richtzahlen für nicht koordinativ gebundene Nitrat-Einheiten²⁴⁾ zuordnen.

Aus den IR-Spektren der Komplexe **11**–**13** sollte prinzipiell festzustellen sein, ob das Thiocyanat-Ion über das Schwefel- oder das Stickstoffatom am Goldatom gebunden ist. Die in Tab. 3 angegebenen Banden lassen ausnahmslos eine Au–SCN-Bindung erkennen, was durch das umfangreiche Vergleichsmaterial in der Literatur unterstützt wird^{25–27)}. In den Spektren der Thioätherkomplexe finden sich jedoch auch einige zusätzliche schwache Absorptionen (bei Tab. 3 in Klammern), die die Aussagekraft etwas einschränken, weil nicht auszuschließen ist, daß auch eine isomere Form zusätzlich auftritt.

Die IR-Spektren der Komplexe **1** und **2** (Abbild. 3) lassen besonders deutlich die Lagekonstanz der $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ -Banden und die S/Se-Abhängigkeit der Ligandabsorptionen erkennen. Sie geben ein anschauliches Beispiel für die Zahlenwerte der Tab. 3.

Die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen,²⁸⁾ daß Schwefel- und Selendonatoren für die Dimethylgoldstruktureinheit wesentlich schwächere Komplexbildner sind als Phosphine und Arsine. Sie vermögen nur Halogenbrücken, nicht aber einfach ko-

²⁴⁾ B. M. Gatehouse, S. E. Livingston und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4222.

²⁵⁾ Siehe z. B.: N. J. DeStefano und J. L. Burmeister, Inorg. Chem. **10**, 998 (1971).

²⁶⁾ J. L. Burmeister, R. L. Hassel und R. J. Phelan, Inorg. Chem. **10**, 2032 (1971).

²⁷⁾ S. E. Livingston, Quarterly Reviews **1965**, 396.

ordinierte Chlor-, Brom- oder Jodatome aus der Ligandensphäre des Edelmetalls zu verdrängen und unterliegen in Lösung einem raschen der Bildungsreaktion entgegengesetzten Dissoziationsprozeß. Dabei ist der Selenligand schwerer substituierbar als der Schwefelligand. Nur mit einer guten Abgangsgruppe, wie dem Nitrat-Ion, kommt es zur Chelatisierung bzw. zur doppelten Koordination mit Thioäther^{10,11)} (14).

Die beschriebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*. K. C. D. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Forschungsstipendium. Für NMR-Messungen danken wir Herrn Dipl.-Phys. Dr. W. Buchner.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Arbeiten wurden zum Schutz der Substanzen vor Oxydation und Hydrolyse unter trockenem Inertgas durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Für NMR-Spektren standen die Geräte Varian A 60, T 60 und XL 100 zur Verfügung, für IR-Spektren ein Perkin Elmer 457. C,H,N-Analysen wurden von Frau E. Ullrich durch Verbrennung ausgeführt (Analysator F & M), Schwefel nach Schöniger bestimmt. Für Molekulargewichtsbestimmungen diente ein Osmometer, für Massenspektren ein Gerät SM 1-BH (eine Leihgabe der VW-Stiftung). Für Messungen daran haben wir Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz zu danken.

Tab. 4. Analysendaten, Schmelzpunkte und Ausbeuten^{a)}

	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Schmp.	Ausb. (%)
		C	H	S		
1	C ₄ H ₁₂ AuClS (324.6)	Ber. 14.80 Gef. 15.0	3.73 3.8	9.88 9.9	flüssig	—
2	C ₄ H ₁₂ AuClSe (371.6)	Ber. 12.93 Gef. 13.2	3.25 3.5	—	flüssig	—
3	C ₈ H ₂₂ Au ₂ Cl ₂ S ₂ (647.3) ^{b)}	Ber. 14.84 Gef. 14.9	3.42 3.5	9.91 9.9	92°	96
4	C ₁₀ H ₂₆ Au ₂ Cl ₂ S ₂ (675.4) ^{c)}	Ber. 17.78 Gef. 17.9	3.88 3.8	9.49 9.4	55°	90
5	C ₉ H ₂₄ Au ₂ Cl ₂ S ₂ (661.3) ^{d)}	Ber. 16.34 Gef. 16.6	3.66 3.8	9.70 9.8	76°	85
7	C ₈ H ₂₂ Au ₂ Br ₂ S ₂ (736.2)	Ber. 13.05 Gef. 13.3	3.01 3.3	8.71 8.7	96°	85
8	C ₁₀ H ₂₆ Au ₂ Br ₂ S ₂ (764.3)	Ber. 15.71 Gef. 15.6	3.43 3.5	8.39 8.1	36°	80
9	C ₈ H ₂₂ Au ₂ J ₂ S ₂ (830.2)	Ber. 11.57 Gef. 11.3	2.67 2.4	7.72 7.9	82°	96
10	C ₁₀ H ₂₆ Au ₂ J ₂ S ₂ (858.3)	Ber. 13.99 Gef. 14.0	3.05 3.1	7.47 7.2	35°	95
11	C ₁₀ H ₂₂ Au ₂ N ₂ S ₄ (692.6)	Ber. 17.34 Gef. 17.7	3.26 3.5	18.52 18.8	56°	75
14 ^{e)}	C ₆ H ₁₆ AuNO ₃ S ₂ (411.3)	Ber. 17.52 Gef. 17.8	3.89 4.2	15.59 15.6	115°	70

^{a)} 6, 12 und 13 wurden nicht analysiert. NMR- und IR-Daten liegen vor.

^{b)} Mol.-Gew. gef. 570 (osmometrisch in CHCl₃).

^{c)} Mol.-Gew. gef. 570 (osmometrisch in CHCl₃).

^{d)} Mol.-Gew. gef. 587 (osmometrisch in CHCl₃).

^{e)} N Ber. 3.40 Gef. 3.4.

Die Dimethylgoldhalogenide bzw. -rhodanide wurden nach bekannten Methoden synthetisiert^{3,9-11)}. Die Liganden waren käuflich.

Darstellung der Komplexe 1–13: Alle Verbindungen konnten nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden. Zur Lösung von 1 mMol der $(\text{CH}_3)_2\text{AuX}$ -Komponente in der gerade ausreichenden Menge an trockenem n-Hexan wurde unter Rühren die einfach- bzw. doppel-molare Menge des Liganden gegeben. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der sich in einigen Fällen in ein schweres Öl verwandelte. Beim Kühlen auf -70° war aber in jedem Fall Kristallisation zu erzielen. Nach 2 Stdn. Rühren wurde kalt filtriert und der Niederschlag bei -10° i. Vak. trockengesaugt. Die Proben müssen im Kühlschrank ($<10^\circ$) aufbewahrt werden. Bei Ansätzen mit $(\text{CH}_3)_2\text{AuJ}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ sowie $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ trat *keine* Komplexbildung ein. Das Ausgangsmaterial wurde zu über 90% zurückgewonnen. Die Eigenschaften der anderen Produkte und die Ausbeuten gibt Tab. 4.

[1.2-Bis(methylthio)äthan]dimethylgoldnitrat (14): Zu einer Suspension von feingepulvertem Silbernitrat in Diäthyläther wurde eine Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ gegeben und das Gemisch 6 Stdn. verschlossen gerührt (jeweils 0.45 mMol in insgesamt 60 ccm Äther). Dann wurde vom AgCl-Niederschlag abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und abgekühlt. Bei -60° schieden sich Kristalle ab, von denen die Mutterlauge dekantiert werden konnte. Zur Reinigung wurde einmal mit Äther von -60° gewaschen und dann i. Vak. bei dieser Temp. getrocknet. Die – vermutlich hochbrisante!¹³⁾ – Verbindung zersetzt sich ab -20° langsam. Zur Charakterisierung wurde nur ein IR-Spektrum aufgenommen, welches aber möglicherweise bereits durch Zerfallsprodukte teilweise verfälscht ist, da der Probenhalter nicht kälter als 0° war.

Das Produkt wurde wieder in Äther aufgenommen und sofort mit $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ im Überschuß versetzt. (Von einer Wägung des Dimethylgoldnitrats wurde abgesehen!) Es bildete sich eine Emulsion, die auch beim Stehenlassen über Nacht nicht kristallin wurde. Deshalb wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Daraus schieden sich bei der tropfenweisen Zugabe von n-Hexan Kristalle ab, die abfiltriert und dreimal mit n-Hexan gewaschen wurden. Nach Trocknen i. Vak. farblose Kristalle, die in Wasser ausgezeichnet löslich sind.

[260/72]