

Organogold-Chemie, XII¹⁾

Komplexe von Gold(I)- und Gold(III)-halogeniden mit Thioäthern

Kailash C. Dash*) und Hubert Schmidbaur*)

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

Eingegangen am 12. Dezember 1972

Einige ein- und zweikernige Komplexe von AuCl und AuCl₃ mit mono- und difunktionellen Thioäthern wurden hergestellt. Gold(I)-Zentren addieren nur jeweils einen Thioätherliganden, tauschen diesen aber in Lösung sehr rasch gegen überschüssigen Liganden aus. Dies gilt auch für potentielle Chelatliganden. Für die Gold(III)-Komplexe wird eine ionische Struktur vorgeschlagen. Die Verbindungen sind für therapeutische Zwecke von Interesse.

Organogold Chemistry, XII¹⁾

Complexes of Gold(I) and Gold(III) Halides with Thioethers

A series of mono- and binuclear complexes of AuCl and AuCl₃ with mono- and difunctional thioethers have been prepared. In all cases gold(I) centers are adding only one thioether, which in solution is in very rapid exchange with excess ligand, however. This is also true with potential chelating ligands. For the gold(III) complexes an ionic structure is proposed. The compounds are of interest for therapeutic uses.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Komplexverbindungen von einfachen Goldalkylen vom Typ RAu-L bzw. R₃Au-L (R = Alkyl, L = Ligand)²⁻⁴⁾ stellte sich mehrfach die Frage nach analogen Komplexen der Goldhalogenide. Wie bei den Koordinationsverbindungen mit Phosphin- und Arsinliganden³⁾ sind Beispiele für solche Komplexe mit Schwefel- oder Selendonatoren recht selten und tauchen nur sporadisch in der Literatur auf⁵⁻¹⁴⁾.

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

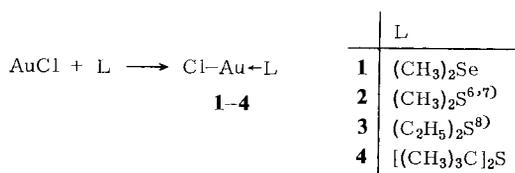
- 1) XI. Mittel.: H. Schmidbaur und K. C. Dash, Chem. Ber. **105**, 3662 (1972).
- 2) H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2821 (1971).
- 3) H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. **105**, 2985 (1972), dort einschlägige Literatur.
- 4) B. Armer und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 120 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 101 (1970), als Literaturübersicht.
- 5) F. C. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **23**, 257 (1901); Chem. N. **84**, 80 (1901) (Zitiert in Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorg. Chem., Bd. V/2; S. 295).
- 6) F. Herrmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 2813 (1905).
- 7) P. C. Ray und D. C. Sen, J. Indian Chem. Soc. **7**, 67 (1930).
- 8) F. G. Mann, A. F. Wells und D. Purdie, J. Chem. Soc. **1937**, 1828.
- 9) F. H. Brain, C. S. Gibson, J. A. J. Jarvis, R. F. Phillips, H. M. Powell und A. Tyabji, J. Chem. Soc. **1952**, 3686.
- 10) F. Coletta, R. Ettore und A. Gambaro, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 667 (1972).
- 11) G. E. Coates und C. Parkin, J. Chem. Soc. **1963**, 421.
- 12) K. S. Liddle und C. Parkin, J. C. S. Chem. Comm. **1972**, 26.
- 13) D. R. Williamson und M. C. Baird, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3393 (1972).
- 14) T. Boschi, B. Crociani, L. Cattalini und G. Marangoni, J. Chem. Soc. A **1970**, 2408.

Gold(I)-halogenid-Komplexe mit den verschiedensten Donatoren beanspruchen neuerdings aber wieder größeres therapeutisches Interesse („Chrysotherapie“)*.

Aus diesem Grunde und um Ausgangsmaterialien für weitere Untersuchungen bereitzustellen wurden einige einfache Thioätherkomplexe der allgemeinen Formel $\text{XAu}\leftarrow\text{L}$ und $\text{X}_3\text{Au}\leftarrow\text{L}$ (L = Thioäther) synthetisiert und analytisch und spektroskopisch näher charakterisiert.

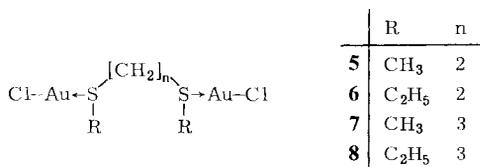
Gold(I)-chlorid-Komplexe

Die Umsetzung einer Suspension von AuCl in trockenem Benzol mit Dimethylselenid oder Dimethyl-, Diäthyl- bzw. Di-*tert*-butyl-sulfid liefert unter spontaner Klärung des Reaktionsgemisches Lösungen des jeweiligen Komplexes, der nach Einengen und Abkühlen auskristallisiert:



In keinem Fall wurde beobachtet, daß mehr als ein Moläquiv. des Liganden verbraucht wurde, auch nicht, wenn ein größerer Überschuß an L zugegen war. Die Bildung von Komplexen $\text{L}_2\text{Au-X}$ bzw. $[\text{L}\rightarrow\text{Au}\leftarrow\text{L}]\text{X}$ scheint unter diesen Bedingungen also nicht möglich zu sein. Versuche zur Verdrängung des Halogens aus der Koordinationssphäre des Metalls durch Umsetzung mit AgNO_3 in Gegenwart von überschüssigem L führten ebenfalls nicht zum Erfolg. Dabei trat Zersetzung ein.

Mit difunktionellen Thioäthern entstanden bei den Reaktionen mit AuCl und bei der Reduktion von alkoholischer Tetrachlorogoldsäure nur die zweikernigen Komplexe **5-8**, nicht aber Chelatverbindungen mit mehr als einem Schwefelatom am gleichen Goldzentrum.



Diese Reaktionen zeigen, daß mit Chalkogenliganden die Koordinationszahl 2 am einwertigen Gold beibehalten und einfach gebundenes Halogen nicht verdrängt wird. Phosphine waren demgegenüber sehr wohl in der Lage, auch Komplexe des Typs $[\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{Au}\leftarrow\text{PR}_3]\text{X}$ zu bilden; mit geeignetem X konnten sogar größere Koordinationszahlen erreicht werden³⁾.

*) Vgl. z.B. *D. T. Walz, M. J. DiMartino, B. Sutton und A. Misher, J. Pharmacology Experm. Therapeutics* **181**, 292 (1972). Über Gold-Therapie allgemein siehe bei: *W. D. Block und K. van Koor, Metabolism, Pharmacology, and the Therapeutic Uses of Gold Compounds*, Verlag Charles C. Thomas, Springfield, Ill. USA 1956, und *R. H. Freyberg in Arthritis and Allied Conditions, J. H. Hollander*, Herausgeber, Verlag Lea und Febger, Philadelphia USA 1966.

Die Verbindungen **1–4** ergeben bei *massenspektroskopischen Untersuchungen* mit geringer Intensität das Molekülion und sollten demnach im Gaszustand als Monomere auftreten. *Mann et al.*⁸⁾ haben schon früher für **3** ebullioskopisch in Aceton und kryoskopisch in Bromoform und Dibromäthan die einfache Molekülmasse gefunden.

Die Massenspektren der zweikernigen Komplexe zeigen das Molekülion nicht mehr. Hier tauchen vielmehr die Ionen der freien Liganden und vor allem Au_2Cl^+ auf. Letzteres wird auch bei der Fragmentierung von $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ und seiner Komplexe beobachtet¹⁾.

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton weisen die Komplexe **1–4** als nicht-dissoziierte Neutralkomplexe aus. Die Leitfähigkeiten von **5–8** waren wegen der geringen Löslichkeit und der Zersetzlichkeit der sehr verdünnten Lösungen nicht verlässlich meßbar.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für die einkernigen Komplexe, gelöst in Chloroform, die erwarteten Signale. Die Verbindungen **5–8** waren auch hierfür nicht ausreichend löslich. NMR-Messungen an Gemischen des Komplexes **3** mit wechselnden Mengen an freiem Liganden (Diäthylsulfid) ergaben, daß sich gebundener und freier Thioäther im raschen Austausch befinden. Eine separate Registrierung ist noch bei -60° nicht möglich. Es treten auch unter diesen Bedingungen nur ein einziges CH_2 -Quartett und ein einziges CH_3 -Triplett auf. Offenbar ist die Aktivierungsschwelle für den Platzwechsel am Goldatom mit der Koordinationszahl 2 außerordentlich niedrig^{10, 15)}, wenn hierzu freier Ligand als nucleophiles Agens zur Verfügung steht. Die beginnende Signalverbreiterung kann auch auf die Chiralität der koordinierten Schwefelatome zurückgehen¹⁰⁾.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen lieferten für den vor allem interessierenden langwelligen Bereich nur wenige charakteristische Absorptionen, deren Zuordnung zu den Valenzschwingungen $\nu(\text{AuS})$ und $\nu(\text{AuCl})$ schwierig ist (s. Experimententeil). Die Vergleichswerte der Literatur liegen wie die hier beschriebenen in dem gleichen, engen Bereich von $350-250\text{ cm}^{-1}$ ^{11, 13, 14, 16-19)}.

Gold(III)-chlorid-Komplexe

Während von einigen einfachen Thioäthern neben den AuCl - auch bereits AuCl_3 -Komplexe existieren⁷⁾, waren solche mit difunktionellen Liganden noch unbekannt.

Ausgehend von **5** wurde deshalb jetzt durch Chlorierung in Chloroform auch eine *S,S'*-Dimethyläthylendithiol-Verbindung von AuCl_3 (1 : 2) dargestellt (**9**). In äthanolstabilisiertem Chloroform entsteht bei der Chlorierung von **5** ein Dialkoholat **10**, das in Aceton und Acetonitril löslich ist. Mit Brom und Jod entstehen die analogen AuBr_3 - und AuI_3 -Komplexe.

Das Kation von **9** und **10** ist isoelektronisch mit dem von *Abel et al.* hergestellten Platinkomplex **13**²⁰⁾.

¹⁵⁾ *H. Schmidbaur, H. F. Klein und A. Shiotani, Chem. Ber.* **104**, 2831 (1971); *A. Shiotani, H. F. Klein und H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1555 (1971).

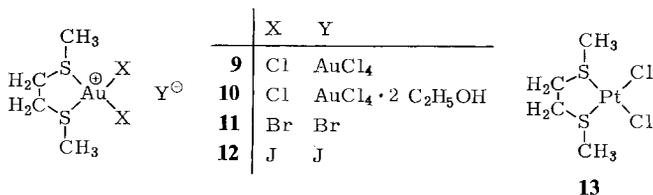
¹⁶⁾ *G. Marcotrigiano, R. Battistuzzi und G. Peyronel, Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 399 (1972).

¹⁷⁾ *W. M. Scovell, G. C. Stocco und R. S. Tobias, Inorg. Chem.* **9**, 2682 (1970).

¹⁸⁾ *P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock und I. G. Eary, J. C. S. Dalton* **1972**, 647.

¹⁹⁾ *L. Cattalini, R. I. H. Clark, A. Ovio und C. K. Poon, Inorg. Chim. Acta* **2**, 62 (1968).

²⁰⁾ *E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton und C. R. Jenkins, J. C. S. Chem. Commun.* **1966**, 58.



Die in Aceton gemessenen Leitfähigkeiten sind wegen der geringen Löslichkeit und der merklichen Zersetzung nicht sehr verlässlich. Sie deuten aber trotzdem darauf hin, daß die ionische Formulierung gerechtfertigt ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösungen von **10** in [D₆]Aceton oder [D₃]Acetonitril ist mit der geforderten Zusammensetzung und Struktur in Einklang, beweist letztere aber nicht. **9**, **11** und **12** sind für NMR-Messungen zu schwer löslich.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*. K.C.D. dankt dem *Deutschen Akademischen Auslandsdienst* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Darstellung der einfachen Thioäther-Komplexe 1–4: Eine Suspension von 0,23 g frisch dargestelltem Gold(I)-chlorid (1 mmol) in 25 ml trockenem Benzol klärt sich bei der Zugabe eines Überschusses an Thioäther nach halbstündigem Rühren bei 20° vollständig auf. Nach Einengen i. Vak. tritt Kristallisation ein. Die farblosen kristallinen Produkte können aus Benzol/Aceton (1:1) nochmals umkristallisiert werden. (Auch wenn ein mehrfach-molarer Überschub an Thioäther angeboten wurde, entstanden nur die Monoadditionsprodukte.) Vgl. Tab. 1.

Darstellung der zweikernigen Komplexe 5–8: Eine Lösung von 5 mmol des *S,S'*-Dialkyläthylendithiols in 5 ml Äthanol wird unter Rühren zu einer Lösung von 1,97 g Tetrachlorogoldsäure-trihydrat (5 mmol) in 50–60 ml Äthanol gegeben. Der zunächst gebildete orange-farbene Niederschlag wird beim nachfolgenden Erhitzen unter Rückfluß farblos. Nach dem Erkalten wird filtriert, mit Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet (Tab. 1).

Darstellung der Goldtrihalogenid-Komplexe 9–11: Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Suspension von **5** in alkoholhaltigem Chloroform unter Rühren bilden sich im Laufe von 2 h gelbe Kristalle, die nach Filtrieren, Waschen mit Chloroform und Äther sowie Trocknen i. Vak. aus **10** bestehen. Das Produkt ist unlöslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, C₆H₆, etwas löslich in CH₃OH und C₂H₅OH und löslich in Aceton und Acetonitril. In Abwesenheit von Äthanol entsteht unlösliches **9**.

Analog erhält man aus **5** und *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff nach 2 h bei 20° ein rot-braunes Produkt (**11**), und mit *Jod* das fast schwarze **12**.

Die *IR-Spektren* wurden in Nujol zwischen CsJ-Platten aufgenommen (PE 457), die *NMR-Spektren* bei 30° in CD₃CN bzw. CD₃COCD₃. Negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken bezogen auf TMS ext. (Varian A 60). *Leitfähigkeitswerte* entstammen Messungen an einer Eintauchzelle (WTW, LF 39). Die *C,H-Analysen* wurden an einem F & M-Automaten durchgeführt. Wir danken Frau E. Ulrich für diese Messungen. Schwefel wurde nach *Schöninger* bestimmt. Die Schmelzpunkte, gemessen an zugeschmolzenen Kapillaren, sind unkorrigiert.

Tab. 1. Analytische und physikalisch-chemische Charakterisierung der Substanzen

$(CH_3)_2Se \cdot AuCl$ (**1**): Schmp. 100° (Zers.), Ausb. 75%. Molare Leitfähigkeit $\Lambda_M = 1.4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 21.5° und $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in Aceton. — Massenspektren zeigen in geringer Intensität das Molekülion bei $m/e = 341$ (^{79}Se). — Einzige langwellige IR-Absorption bei 330 cm^{-1} . — 1H -NMR (in $CHCl_3$): $\delta CH_3 - 2.76 \text{ ppm}$ gegen ext. TMS (s); $J(HCSe)$ 8.4 Hz.

$C_2H_6AuClSe$ (341.5) Ber. C 7.03 H 1.77 Gef. C 7.2 H 1.8

$(CH_3)_2S \cdot AuCl$ (**2**): Schmp. 100–102° (Zers.). (Lit.⁷): Schmp. 120°, Zers.). Ausb. 70%. $\Lambda_M = 1.1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 22° und $c = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. — $m/e = 294$. — IR: 348 und 324 cm^{-1} . Vgl. dazu l. c. 11.¹³. — 1H -NMR (in $CHCl_3$): $\delta CH_3 - 2.81 \text{ ppm}$.

C_2H_6AuClS (294.6) Ber. C 8.15 H 2.05 Gef. C 8.4 H 1.9

$(C_2H_5)_2S \cdot AuCl$ (**3**): Schmp. 33° (Lit.⁸): 38–40°, Zers.), Ausb. 50%. $\Lambda_M = 2.2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 22° und $c = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. — $m/e = 322$. — IR: 350 und 335 cm^{-1} . — 1H -NMR (in $CHCl_3$): $\delta CH_3 - 1.53$ (t, $J(HCCH)$ 7.2 Hz) 3H; $\delta CH_2 - 3.15$ (q), 2H.

$C_4H_{10}AuClS$ (322.6) Ber. C 14.89 H 3.12 Gef. C 15.0 H 3.2

$[(CH_3)_3C]_2S \cdot AuCl$ (**4**): Schmp. 85°, Ausb. 75%. $\Lambda_M = 0.5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 22° und $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. — $m/e = 378$. — IR: 343 und 337 cm^{-1} . — 1H -NMR (in $CHCl_3$): $\delta CH_3 - 1.72 \text{ ppm}$ (s).

$C_3H_{18}AuClS$ (378.7) Ber. C 25.37 H 4.79 Gef. C 25.5 H 4.5

$(CH_2SCH_3)_2 \cdot 2AuCl$ (**5**): Schmp. 139° (Zers.), Ausb. 94%. $m/e = 429$ (Au_2Cl^+)¹¹. — IR: 332 cm^{-1} .

$C_4H_{10}Au_2Cl_2S_2$ (587.2) Ber. C 8.18 H 1.72 S 10.92 Gef. C 8.1 H 1.9 S 10.9

$(CH_2SC_2H_5)_2 \cdot 2AuCl$ (**6**): Schmp. 120° (Zers.), Ausb. 88%. — IR: 328 cm^{-1} .

$C_6H_{14}Au_2Cl_2S_2$ (615.2) Ber. C 11.71 H 2.29 S 10.42 Gef. C 11.4 H 2.4 S 10.3

$CH_2(CH_2SCH_3)_2 \cdot 2AuCl$ (**7**): Schmp. 140° (Zers.), Ausb. 92%. — IR: 355 und 338 cm^{-1} .

$C_5H_{12}Au_2Cl_2S_2$ (601.2) Ber. C 9.99 H 2.01 S 10.67 Gef. C 10.3 H 2.1 S 10.3

$CH_2(CH_2SC_2H_5)_2 \cdot 2AuCl$ (**8**): Schmp. 114° (Zers.), Ausb. 87%. — IR: 345 und 339 cm^{-1} .

$C_7H_{16}Au_2Cl_2S_2$ (629.2) Ber. C 13.36 H 2.56 S 10.19 Gef. C 13.4 H 2.7 S 10.2

$(CH_2SCH_3)_2 \cdot Au_2Cl_6$ (**9**): Schmp. 133° (Zers.), Ausb. 86%, schwach gelb, unlöslich. IR: 367 (st), 336 (sw) und 302 cm^{-1} (sw). Vgl. dazu l. c.¹⁷.

$C_4H_{10}Au_2Cl_6S_2$ (728.9) Ber. C 6.60 H 1.38 S 8.80 Gef. C 6.9 H 1.89 S 8.68

$(CH_2SCH_3)_2 \cdot Au_2Cl_6 \cdot 2C_2H_5OH$ (**10**): Schmp. 110° (Zers.), Ausb. 65%, tiefgelb. $\Lambda_M = 118 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 18° und $c = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. (Ein Vergleichswert für $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ M AgBF}_4$ bei 21° ist $\Lambda_M = 112$.) — IR: 362 cm^{-1} (sst). — 1H -NMR in CD_3COCD_3 : $\delta CH_3CH_2OH - 1.0$, t, 6H, $J(HCCH)$ 7 Hz; $\delta CH_3S - 3.2$, s, 6H; $\delta CH_3CH_2OH - 4.21$, q, 4H; $\delta CH_2S - 4.22$, s, 4H. In CD_3CN entsprechende Signale bei -1.2 , -3.0 , -4.2 und -3.7 .

$C_8H_{22}Au_2Cl_6O_2S_2$ (824.1) Ber. C 11.66 H 2.69 S 7.78 Gef. C 11.0 H 2.61 S 7.8

$(CH_2SCH_3)_2 \cdot AuBr_3$ (**11**): Schmp. 128° (Zers.), Ausb. 94%. Rotbraune Kristalle. Nur unter Zersetzung löslich in Aceton. $\Lambda_M = 20 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, bei 18° und $c = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, daher nicht zuverlässig. — IR: 336 cm^{-1} .

$C_4H_{10}AuBr_3S_2$ (559.0) Ber. C 8.59 H 1.80 S 11.47 Gef. C 8.4 H 1.78 S 11.1

$(CH_2SCH_3)_2 \cdot AuJ_3$ (**12**): Schmp. 125° (Zers.), Ausb. 92%. Schwarze Kristalle. $\Lambda_M = 32$, unverlässlich wie bei **10**. — IR: 338 cm^{-1} .

$C_4H_{10}AuJ_3S_2$ (700.0) Ber. C 6.86 H 1.44 S 9.16 Gef. C 7.0 H 1.4 S 9.1