

Eigenschaften und Struktur von μ -Tetrathioquadratato-bis[(methylphenylphosphan)gold(I)]¹⁾

Peter G. Jones^a, George M. Sheldrick^a, Armin Fügner^b, Franz Götzfried^c und Wolfgang Beck^{*c}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen^a,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen,
Abteilung Pharmakologie, C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rhein^b, und
Institut für Anorganische Chemie der Universität München^c,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. September 1980

Die Struktur der Titelverbindung $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}_4\text{S}_4\text{AuPMePh}_2$ (**1**), die aus $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ und dem Anion der Tetrathioquadratsäure zugänglich ist, wurde bestimmt (monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$). Tetrathioquadratrat tritt als Brücke zwischen den Goldatomen auf; die beiden Chelatringe sind verzerrt mit Au–S-Bindungen von 236.4 und 295.2 pm. **1** zeigt keine hemmende Wirkung an der Adjuvans-Arthritis der Ratte.

Properties and Structure of μ -Tetrathiosquarato-bis[(methylphenylphosphane)gold(I)]¹⁾

The crystal structure of the title compound $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}_4\text{S}_4\text{AuPMePh}_2$ (**1**), prepared from $\text{Ph}_2\text{MePAuCl}$ and the anion of tetrathiosquaric acid, was determined (monoclinic, space group $C2/c$, $Z = 4$). The gold atoms are bridged by the tetrathiosquarate ligand. The two chelate rings are distorted (Au–S: 236.4 and 295.2 pm). **1** showed no effects on adjuvans-arthritis in rats.

Vor kurzem berichteten wir über eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen²⁾ mit dem Dianion der Tetrathioquadratsäure $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ ³⁾. Im Rahmen von systematischen Struktur-Untersuchungen an Gold(I)-Verbindungen interessierte auch die Struktur des Gold(I)-Komplexes **1**.



Tetrathioquadratrat sollte ähnlich wie 1,2-Ethylendithiolat⁴⁾, Dithiooxalat^{5,6)} oder Dithioquadratrat⁷⁾ leicht Chelatkomplexe bilden. Es erschien von Interesse, ob mit Gold(I), das im allgemeinen linear gebaute Komplexe liefert, ein Chelatring entsteht. Gold(I)-Verbindungen mit schwefelhaltigen Liganden haben auch als potentielle Therapeutika Bedeutung; in der Gold-Therapie der Polyarthritiden werden Thiomalat-, Thiogluconat- und Thiosulfat-Verbindungen eingesetzt⁸⁾.

Darstellung

Die orangefarbene Verbindung **1** entsteht durch Umsetzung des Kaliumsalzes $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ mit dem Chlorokomplex $\text{MePh}_2\text{PAuCl}$ in THF. Im IR-Spektrum von

Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

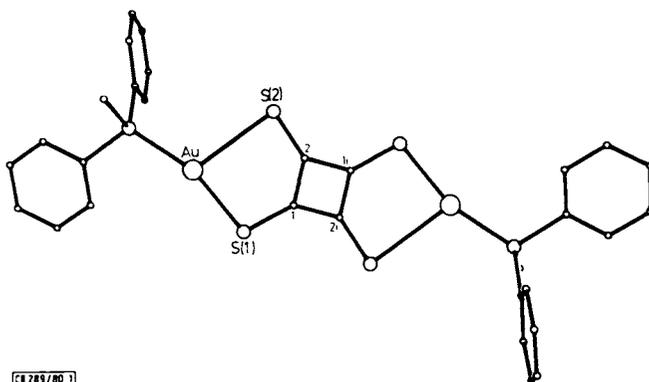
0009–2940/81/0404–1413 \$ 02.50/0

festem **1** (in Nujol) treten intensive Absorptionen bei 1250 und 1220 cm^{-1} auf, die gegenüber dem freien Liganden^{2,9} (1235 cm^{-1}) nur wenig verschoben sind und $\nu\text{C}-\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingungen zuzuschreiben sind¹⁰. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (in CDCl_3 , rel. int. TMS) erscheint das Signal der Methylgruppen von PPh_2Me durch Kopplung mit ^{31}P als Dublett bei $\delta = 2.17$ ($J_{\text{31PCH}} = 10\text{ Hz}$).

Beschreibung der Struktur

1 besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum; die asymmetrische Einheit besteht aus einer Molekülhälfte.

Die Struktur von **1** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die $\text{Au}-\text{S}$ -Abstände sind deutlich verschieden (236.4 und 295.2 pm). Es erhebt sich die Frage, ob eine wesentliche Wechselwirkung zwischen Au und $\text{S}(2)$ existiert und ob **1** als Bis(chelat)-Komplex aufgefaßt werden kann.



Gold(I)-Komplexe sind meist linear gebaut; jedoch sind auch Strukturen mit Gold(I) der Koordinationszahl 3 bekannt, wobei sowohl symmetrische (z. B. in $\text{Ph}_2\text{MePAu} \begin{matrix} \text{S} & \text{S} \\ \diagdown & / \\ \text{W} & \\ / & \diagdown \\ \text{S} & \text{S} \end{matrix} \text{AuPMePh}_2$)¹¹ mit gleichen $\text{Au}-\text{S}$ -Abständen und $\text{P}-\text{Au}-\text{S}$ -Winkeln von 130 bzw. 132°) wie auch verzerrte Chelatstrukturen gefunden werden (z. B. im $[(\text{bipy})\text{AuPPh}_3]^+$)¹² mit $\text{Au}-\text{N}$ -Abständen von 216.6 und 240.6 pm sowie $\text{P}-\text{Au}-\text{N}$ -Winkeln von 130.4 und 157.1°). Eine extreme Verzerrung wird in $\text{Ph}_3\text{PAuS}_2\text{CNEt}_2$ mit $\text{Au}-\text{S}$ -Abständen von 233.8 und 301.5 pm und einem $\text{P}-\text{Au}-\text{S}$ -Winkel von 175.7° beobachtet¹³. Hier fungiert Dithiocarbamat, das sonst Chelatbildung bevorzugt, praktisch als einzähniger Ligand.

Die $\text{Au}-\text{S}(2)$ -Bindungslänge in **1** ist mit 295.2 pm kleiner als die Summe der geschätzten van der Waals-Radien (319 pm); der Winkel $\text{P}-\text{Au}-\text{S}(1)$ weicht erheblich von 180° ab. Die Umgebung des Goldatoms in **1** kann daher als verzerrte Dreierkoordination mit einem „schwachen“ Chelat-Liganden beschrieben werden. Der Chelatcharakter des Schwefel-Liganden wäre vermutlich ausgeprägter, wenn nicht hier das Metallatom die lineare Koordination bevorzugen würde. Der $\text{S}\cdots\text{S}$ -„Biß“ (d. h. der intramolekulare $\text{S}(1)-\text{S}(2)$ -Abstand) unterscheidet sich mit 365 pm kaum von dem „Biß“ in $\text{Ph}_2\text{MePAuS}_2\text{WS}_2\text{AuPMePh}_2$ (367 pm)¹¹. Durch den $\text{S}\cdots\text{S}$ -Biß läßt sich somit die Abweichung von dem symmetrischen Chelat-Ring nicht erklären. Auch ist für den $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ -

Liganden wohl ebenso wie für 1,2-Dithioquadratato eine beträchtliche Flexibilität des S...S-Bisses zu erwarten⁷⁾.

In der Struktur von **1** finden wir einen Kompromiß zwischen dem Bestreben von Gold(I) nach linearer Umgebung und der Neigung des Schwefelliganden zur Chelatbildung.

Der $C_4S_4^{2-}$ -Ligand in **1** ist gegenüber dem freien Ion in $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ ³⁾ etwas verzerrt. Die S...S-Abstände betragen 365 und 392 pm (gegenüber 377 und 383 pm im freien Ion); die S-C-C-Winkel sind entsprechend beeinflusst (S(1)-C(1)-C(2) 131°, S(2)-C(2)-C(1) 132°, S(1)-C(1)-C(2i) 137°, S(2)-C(2)-C(1i) 139°; im freien Liganden liegen alle S-C-C-Winkel zwischen 134 und 136°). Das stärker an Gold gebundene S-Atom besitzt einen etwas größeren Abstand zum C-Atom (C(1)-S(1) = 168 pm), während der C(2)-S(2)-Abstand von 166 pm mit dem schwächer an das Goldatom gebundenen S(2)-Atom praktisch mit dem des freien $C_2S_2^{2-}$ -Ions (Mittelwert C-S = 166.3 pm) zusammenfällt. Der C(1)-S(1)-Abstand ist ähnlich groß wie in einem Dithiooxalatomolybdän-Komplex $[MoOS(C_2O_2S_2)]_2^{2-}$ (174 pm)⁶⁾ und identisch mit der C-S-Bindungslänge in der Dithioquadratato-Verbindung $K_2[NiS_2C_4O_2] \cdot 2H_2O$ (169 pm)⁷⁾.

Der entsprechend der kristallographischen Symmetrie exakt ebene C_4 -Ring des Liganden ist kaum von dem des freien Liganden zu unterscheiden.

Die Au-P-Bindung in **1** ist genau so lang wie in dem Komplex $Ph_2MePAuS_2WS_2AuPMePh_2$ (227 pm)¹¹⁾.

Pharmakologische Wirkung von **1**

Die Prüfung von **1** auf hemmende Wirkung an der Adjuvans-Arthritis der Ratte erfolgte nach der in Lit.¹⁴⁾ beschriebenen Methodik. **1** zeigte bei dreimal wöchentlicher Dosierung von je 30 mg/kg Au per os keine entzündungshemmende Wirkung. Dagegen wurde die immunologisch bedingte Sekundärreaktion durch die Pharmaka Aurano-fin (Et_3PAu -thiogluconat) und Tauredon® (Natrium-gold(I)thiomalat) um 63 bzw. 51% gegenüber der Kontrolle vermindert. Toxische Wirkungen von **1** wurden nicht beobachtet.

Die Substanz wurde in einem Vortest von nüchternen Ratten gut vertragen; die Gewichtsentwicklung der Tiere zeigte im Haupttest keine Abweichung von der Kontrollgruppe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

μ -Tetrathioquadratato-bis((methyl)diphenylphosphan)gold(I) (**1**): 273 mg (1.0 mmol) $K_2C_2S_4 \cdot H_2O$ ³⁾ und 865 mg (2.0 mmol) $MePh_2PAuCl$ ¹⁵⁾ werden in 20 ml THF gelöst und 1 d bei 20°C gerührt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und THF gewaschen und i. Hochvak. bei 50°C getrocknet. Ausb. 780 mg (90%).

$C_{30}H_{26}Au_2P_2S_4$ (970.7) Ber. C 37.12 H 2.70 Gef. C 37.73 H 2.83

Chem. Ber. 114 (1981)

Strukturbestimmung

Kleine, tiefbraune Kristalle wurden aus Chloroform/Petrolether gewonnen. Ein in Richtung $[10\bar{1}]$ verlängerter Kristall wurde mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer vermessen ($Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, Θ 3.5° bis 25°). Die Kristalldaten sind: Raumgruppe $C2/c$, $a = 1578.5(3)$, $b = 1072.3(2)$, $c = 1800.9(4)$ pm, $\beta = 92.11(2)^{\circ}$, $V = 30.46 \mu m^3$, $Z = 4$, $D_x = 2.116 \text{ g cm}^{-3}$. Aus 2787 Meßwerten ergaben sich nach L_p - und Absorptionskorrekturen ($\mu = 10 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.25 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}$) 2683 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 357 mit $F < 4\sigma(F)$ für die Strukturbestimmung sowie die Verfeinerung nicht benutzt wurden. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Der endgültige R -Wert (Au, S, P und C anisotrop, H auf berechneten Lagen) betrug 0.045 ($R_w = 0.047$). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1, die entsprechenden Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 enthalten.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von 1

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Au	1090(1)	1947(1)	1587(1)	C(15)	766(6)	3767(11)	4053(5)
P	1900(1)	3526(2)	2082(1)	K(15)	305	3365	4291
S(1)	139(1)	247(2)	1478(1)	C(18)	973(6)	3395(9)	3342(5)
S(2)	1137(2)	1850(2)	-49(1)	H(18)	650	2757	3086
C(2)	437(5)	698(7)	-39(4)	C(21)	1762(6)	5011(8)	1584(4)
C(3)	30(5)	80(7)	552(4)	C(22)	973(6)	5563(9)	1588(4)
C(1)	3038(6)	3209(9)	2100(5)	H(22)	519	5153	1828
H(31)	3183	3036	1592	C(23)	850(7)	6720(9)	1243(5)
H(32)	3178	2495	2401	H(23)	278	7096	1243
H(33)	3366	3913	2272	C(24)	1475(7)	7304(10)	919(5)
C(11)	1841(5)	3942(7)	3010(4)	H(24)	1381	8110	699
C(12)	2087(6)	4871(8)	3373(5)	C(25)	2270(7)	6770(10)	906(5)
H(12)	2548	5271	3133	H(25)	2722	7204	674
C(13)	1885(6)	5238(9)	4078(5)	C(26)	2428(8)	5600(9)	1232(5)
H(13)	2215	5870	4331	H(26)	2976	5220	1219
C(14)	1207(6)	4690(9)	4420(5)				
H(14)	1052	4951	4907				

CB 288/80 Tab.1

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von 1

Au-P	227.0(3)	Au-S(1)	236.4(3)	P-Au-S(1)	162.4(2)	P-Au-S(2)	111.6(2)
Au-S(2)	295.2(3)	C(2)-S(2)	165.4(9)	S(1)-Au-S(2)	85.9(2)	Au-P-C(3)	114.5(4)
C(1)-S(1)	168.0(9)	C(1)-C(2)	142.7(12)	Au-P-C(11)	113.1(4)	C(3)-P-C(11)	105.3(5)
C(1)-C(24)	143.0(12)	C(3)-P	182.7(10)	Au-P-C(21)	114.7(4)	C(3)-P-C(21)	106.3(5)
C(11)-P	182.6(9)	C(11)-C(12)	137.1(13)	C(11)-P-C(21)	101.6(5)	Au-S(1)-C(21)	101.9(4)
C(11)-C(16)	136.3(13)	C(12)-C(13)	137.8(14)	Au-S(2)-C(2)	88.5(4)	S(2)-C(2)-C(1)	132.4(7)
C(13)-C(14)	138.4(15)	C(14)-C(15)	136.8(15)	S(2)-C(2)-C(11)	139.0(7)	C(1)-C(2)-C(11)	88.5(7)
C(15)-C(16)	139.2(14)	C(21)-P	182.0(10)	S(1)-C(1)-C(2)	131.1(7)	S(1)-C(1)-C(24)	137.4(7)
C(21)-C(22)	137.9(14)	C(21)-C(26)	139.5(14)	C(2)-C(1)-C(24)	91.5(7)	P-C(11)-C(12)	119.6(7)
C(22)-C(23)	140.1(14)	C(23)-C(24)	134.5(17)	P-C(11)-C(16)	120.5(7)	C(12)-C(11)-C(16)	119.7(9)
C(24)-C(25)	138.1(17)	C(25)-C(26)	140.3(15)	C(11)-C(12)-C(13)	121.0(10)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(10)
				C(13)-C(14)-C(15)	118.6(10)	C(14)-C(15)-C(16)	121.3(10)
				C(11)-C(16)-C(15)	119.5(10)	P-C(21)-C(22)	117.8(8)
				P-C(21)-C(26)	122.1(8)	C(22)-C(21)-C(26)	120.0(9)
				C(21)-C(22)-C(23)	120.7(10)	C(22)-C(23)-C(24)	119.4(11)
				C(23)-C(24)-C(25)	121.1(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(11)
				C(21)-C(26)-C(25)	118.1(10)		

Symmetrieeoperator: (1) = -x, -y, -z.

CB 288/80 Tab.2

Thermische Parameter und Strukturparameter sind vom Autor P. G. J. erhältlich.

- IX. Mitteilung über Reaktionen von Metallkomplexen mit kleinen Ringen; VIII. Mittel.: *W. Beck, F. Götzfried und M. W. Chen*, *Chem. Ber.* **111**, 3719 (1978).
- F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald*, *Angew. Chem.* **91**, 499 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 463 (1979).
- R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz*, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976).
- G. N. Schrauzer*, *Trans. Met. Chem.* **4**, 299 (1968).
- D. Coucouvanis, N. C. Baenzinger und S. M. Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3875 (1973).

- 6) *K. Mennemann* und *R. Mattes*, *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 1343 (S) **1979**, 100.
- 7) *D. Coucouvanis*, *D. G. Holah* und *F. J. Hollander*, *Inorg. Chem.* **14**, 2657 (1975).
- 8) *M. J. Cleare*, *Inorg. Perspect. Biol. Med.* **1**, 19 (1977); *R. J. Puddephatt*, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- 9) *G. Seitz*, *K. Mann*, *R. Schmiedel* und *R. Matusch*, *Chem. Ber.* **112**, 990 (1979).
- 10) Die C – S-Valenzschwingungen koppeln nach Untersuchungen von *R. Mattes* stark mit C – C-Schwingungen; Herrn Prof. *Mattes* danken wir für diese Mitteilung.
- 11) *J. C. Huffman*, *R. S. Roth* und *A. R. Siedle*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4340 (1976).
- 12) *W. Clegg*, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2712 (1976).
- 13) *J. G. Wijnhoven*, *W. P. J. H. Bosmann* und *P. T. Beurskens*, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 7 (1972).
- 14) *H. Schmidbauer*, *J. R. Mandl*, *A. Wohlleben-Hammer* und *A. Fügner*, *Z. Naturforsch. Teil B* **33**, 1325 (1978).
- 15) *D. R. Williamson* und *M. C. Baird*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3393 (1972).

[289/80]