

Substituierte 1,2,4-Thiadiazolium-dichloroaurate(I) und -tetrachloroaurate(III) als Reaktionsprodukte von N-Thiocarbamoyl-benzamidinen mit Tetrachlorogold(III)-Verbindungen

Substituted 1,2,4-Thiadiazoliumdichloroaurates(I) and -tetrachloroaurates(III) as Products of the Reaction of N-Thiocarbamoyl-benzamidines with Tetrachlorogold(III) Compounds

Uwe Schröder^a, Rainer Richter^a, Jürgen Hartung^a, Ulrich Abram^b, Lothar Beyer^{*a}

^a Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie,
Talstr. 35, D-04103 Leipzig

^b Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Anorganische Chemie,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Herrn Prof. Dr. R. Herzschuh zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **52 b**, 620–628 (1997); eingegangen am 12. März 1997

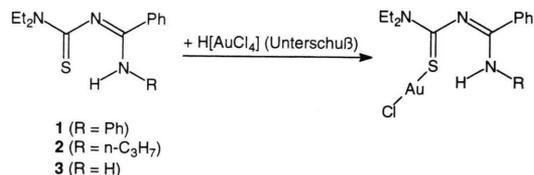
1,2,4-Thiadiazoliumchloroaurates(I/III), Synthesis, X-Ray, EM Spectra,
N-Thiocarbamoylbenzamidines

The reactions of N-diethylaminothiocarbonyl-benzamidines $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{NHR})-\text{Ph}$ (**1**: R = Ph, **2**: R = C_3H_7 , **3**: R = H) with gold(III) compounds were studied. Treatment of **1** and **2** with equivalent amounts of tetrachlorogold acid gives 2,3-substituted 5-diethylamino-1,2,4-thiadiazoliumdichloroaurates(I) (**1a**, **2a**). With tetrachlorogold acid in excess **1** yields 2,3-diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-tetrachloroaurate(III) **1b**. With **3** and $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ bis(3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium)-chloride-tetrachloroaurate(III) **3b** is produced. The structures of **1a**, **2a** and **3b** were investigated by X-ray structure analysis. In **1a** and **2a** the dichloroaurate(I) ions are linear. In the 1,2,4-thiadiazolium cations the N-C-bond lengths alternate characteristically. In **3b** the tetrachloroaurate(III) ion is square planar. The 1,2,4-thiadiazolium cation shows a different alternation of N-C bond lengths in comparison with **1a** and **2a** which suggests changes in the thiadiazolium ring in **3b** to a tautomeric form as confirmed by the localization of the H atom at the N atom in ring position 4 instead of ring position 2. The structures of **1a**, **1b**, **2a** and **3b** were confirmed by elemental analysis, ES-MS, FAB-MS, ^1H and ^{13}C NMR and IR spectroscopy.

Einleitung

Kürzlich konnten wir bei der Umsetzung von N-Diethylaminothiocarbonyl-benzamidinen **1-3** [1] mit Tetrachlorogold(III)-säure unter Einsatz eines Überschusses an Liganden als Reduktionsmittel Chloro-(N-diethylaminothiocarbonyl-benzamidin)-gold(I)-Komplexe isolieren und deren Kristallstrukturen ermitteln [2]. In diesen Gold(I)-Komplexen liegen die Liganden in der nicht deprotonierten Form vor und sind einzähnig über das Thiocarbonylschwefelatom koordiniert.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gelang es nicht, ein im Zuge der Reduktion von Au^{III} zu Au^{I} entstandenes Oxidationsprodukt in Substanz zu fassen. Es war daher das Ziel dieser Arbeit, durch veränderte Reaktionsbedingungen solche



Verbindungen zu erhalten. Das System N-Dialkylaminothiocarbonyl-benzamidin/Gold(n) ($n = \text{I, III}$) ist auch bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Gold aus salzsaurer Lösung von Interesse [3].

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

N-Diethylaminothiocarbonyl-N'-phenyl-benzamidin **1** und N-Diethylaminothiocarbonyl-N'- n -propyl-benzamidin **2** wurden mit Tetrachlorogold(III)-säure im molaren Verhältnis Ligand : Gold

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Beyer.

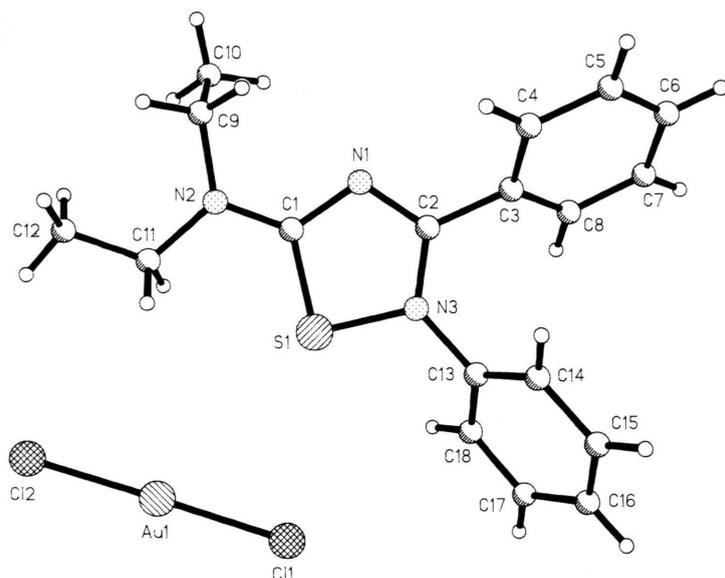
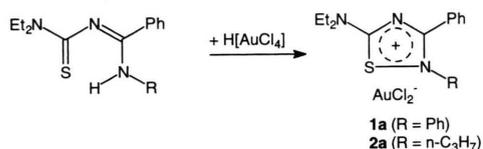
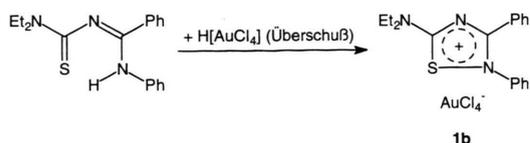


Abb. 1. Struktur von 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) (**1a**).

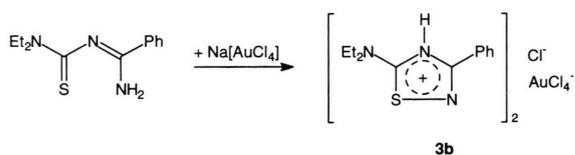
= 1 : 1 in Ethanol umgesetzt. Dabei entstanden unter Oxidation der Liganden und Reduktion von Gold(III) zu Gold(I) 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) **1a** und 2-*n*-Propyl-3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) **2a** als farblose umkristallisierbare Feststoffe. Die 1,2,4-Thiadiazolium-Ionen erweisen sich somit als die bevorzugten Oxidationsprodukte der *N*-Thiocarbonyl-benzamidine und können als Dichloroaurate(I) isoliert werden.



Wird **1** mit Tetrachlorogold(III)-säure im Überschuß (molares Verhältnis Ligand : Gold = 1 : 8) in einem Chloroform-Ethanol-Gemisch zur Reaktion gebracht, so wird das durch gleichzeitige Reduktion einer äquivalenten Menge Gold(III) zu Gold(I) entstehende 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-Kation in Form des Tetrachloroaurats(III) **1b** erhalten.



Die Reaktion von *N*-Diethylaminothiocarbonylbenzamidin **3** und Na[AuCl₄] × 2 H₂O in Aceton im molaren Verhältnis Ligand : Gold = 2 : 1 führt überraschenderweise nicht zum erwarteten Chloro-(*N*-diethylaminothiocarbonylbenzamidin)-gold(I) [2], sondern zum Bis(3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium)-chlorid-tetrachloroaurat(III) **3b**. Die im Vergleich zu [2] veränderten Reaktionsbedingungen (Aceton statt Ethanol, Na[AuCl₄] × 2 H₂O statt H[AuCl₄] × 4 H₂O, höherer pH-Wert) bewirken, daß die Reduktion von Gold(III) nicht vollständig verläuft. Die gebildeten Thiadiazolium-Kationen kristallisieren mit Tetrachloroaurat(III)- und Chlorid-Ionen aus.



Strukturbestimmungen

Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse konnten die Strukturen von **1a**, **2a** und **3b** bestimmt werden. Eine Strukturbestimmung von **1b** scheiterte am ungeeigneten Kristallmaterial. Die ermittelten Strukturen sind in den Abbildungen 1 bis 3 gezeigt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen I bis III zu finden.

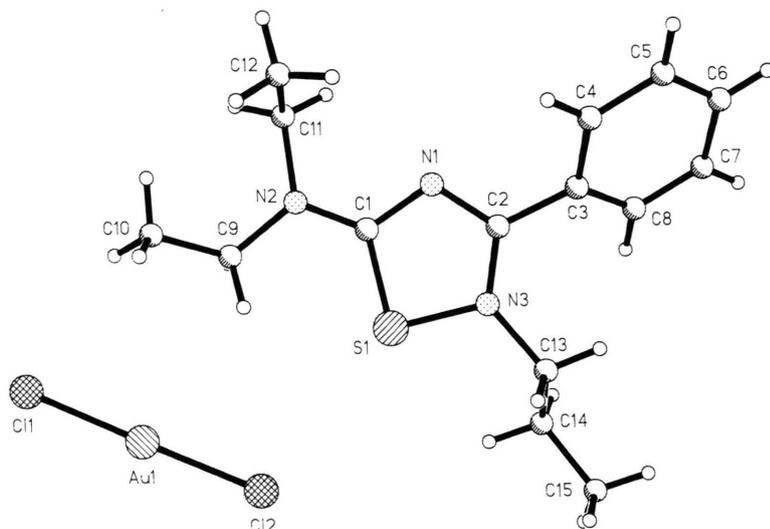


Abb. 2. Struktur von 2-*n*-Propyl-3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) (**2a**).

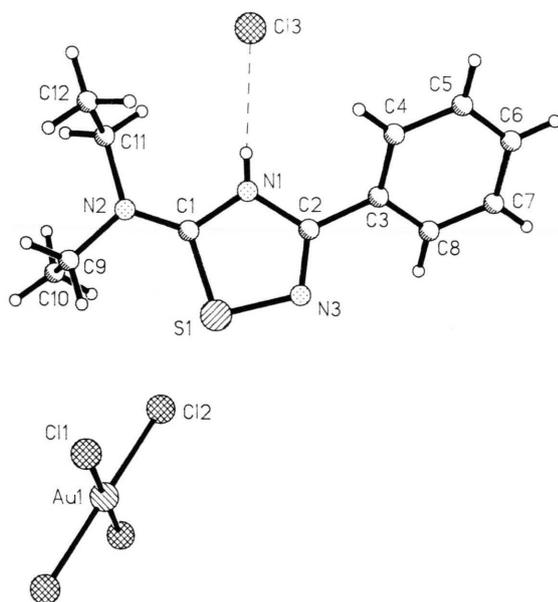


Abb. 3. Struktur von Bis(3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium)-chlorid-tetrachloroaurat(III) (**3b**).

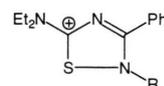
Die Strukturen der beiden Gold(I)-Verbindungen **1a** und **2a** sind nahezu identisch. Die Dichloroaurat(I)-Anionen sind erwartungsgemäß linear mit einem mittleren Au-Cl-Abstand von 2,243 Å.

In den planaren Ringen der 1,2,4-Thiadiazolium-Kationen findet man ähnlich wie in den Chloro-(*N*-diethylaminothiocarbonyl-benzamidin)-gold(I)-Komplexen [2] eine alternierende Abfolge der N-C-Bindungslängen (Mittelwerte: N1-C1 1,352, N1-C2 1,318, N3-C2 1,339 Å) bei gleichzeitig

Tab. I. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **1a**.

| | | | |
|-------------|-----------|-----------|----------|
| Au1-Cl1 | 2,242(2) | Au1-Cl2 | 2,240(2) |
| S1-N3 | 1,702(4) | S1-C1 | 1,744(5) |
| N1-C1 | 1,357(6) | N1-C2 | 1,319(6) |
| N2-C1 | 1,295(7) | N2-C9 | 1,480(6) |
| N2-C11 | 1,472(6) | N3-C2 | 1,349(6) |
| N3-C13 | 1,461(6) | C2-C3 | 1,481(6) |
| Cl1-Au1-Cl2 | 179,21(7) | N3-S1-C1 | 88,5(2) |
| C1-N1-C2 | 110,8(4) | C1-N2-C9 | 118,6(4) |
| C1-N2-C11 | 118,0(4) | C9-N2-C11 | 123,5(4) |
| S1-N3-C2 | 111,4(3) | S1-N3-C13 | 118,8(3) |
| C2-N3-C13 | 129,1(4) | S1-C1-N1 | 112,7(4) |
| S1-C1-N2 | 122,7(4) | N1-C1-N2 | 124,6(4) |
| N1-C2-N3 | 116,6(4) | N1-C2-C3 | 120,8(4) |
| N3-C2-C3 | 122,7(4) | | |

verkürzter N-C-Bindung zwischen Ring und Diethylaminogruppe (Mittelwert: 1,291 Å). Diese Bindungslängenverteilung lässt sich am besten mit folgender mesomerer Grenzstruktur des Thiadiazolium-Rings beschreiben.



Die Phenylringe in **1a** bilden mit dem Thiadiazolium-Ring Winkel von 46,5(2)° (C3-C8) bzw. 47,8(2)° (C13-C18) und untereinander von 57,6(2)°. In **2a** beträgt der Winkel zwischen Phenylring und Thiadiazolium-Ring 42,7(1)°.

Eine unerwartete Struktur im festen Zustand weist die Gold(III)-Verbindung **3b** auf. Es liegen zwei verschiedene Anionen vor: ein streng

Tab. II. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **2a**.

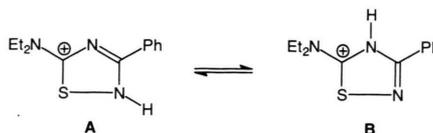
| | | | |
|--------------|-----------|-----------|----------|
| Au1-Cl11 | 2,246(2) | Au1-Cl12 | 2,244(3) |
| S1-N3 | 1,691(5) | S1-C1 | 1,738(5) |
| N1-C1 | 1,346(7) | N1-C2 | 1,317(6) |
| N2-C1 | 1,287(7) | N2-C9 | 1,466(7) |
| N2-C11 | 1,490(8) | N3-C2 | 1,328(6) |
| N3-C13 | 1,487(7) | C2-C3 | 1,476(7) |
| Cl1-Au1-Cl12 | 179,26(8) | N3-S1-C1 | 88,8(2) |
| C1-N1-C2 | 112,0(4) | C1-N2-C9 | 119,4(5) |
| C1-N2-C11 | 119,2(5) | C9-N2-C11 | 121,1(5) |
| S1-N3-C2 | 111,9(3) | S1-N3-C13 | 116,8(4) |
| C2-N3-C13 | 130,8(5) | S1-C1-N1 | 111,5(4) |
| S1-C1-N2 | 124,3(4) | N1-C1-N2 | 124,2(5) |
| N1-C2-N3 | 115,7(5) | N1-C2-C3 | 120,2(4) |
| N3-C2-C3 | 124,1(4) | | |

Tab. III. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **3b**.

| | | | |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| Au1-Cl11 | 2,262(3) | Au1-Cl12 | 2,260(3) |
| S1-N3 | 1,671(8) | S1-C1 | 1,715(10) |
| N1-C1 | 1,361(12) | N1-C2 | 1,388(12) |
| N2-C1 | 1,295(11) | N2-C9 | 1,477(11) |
| N2-C11 | 1,480(12) | N3-C2 | 1,281(11) |
| C2-C3 | 1,470(12) | | |
| Cl1-Au1-Cl12 | 91,0(1) | N3-S1-C1 | 94,1(5) |
| C1-N1-C2 | 113,8(8) | C1-N2-C9 | 120,1(9) |
| C1-N2-C11 | 123,8(8) | C9-N2-C11 | 116,1(9) |
| S1-N3-C2 | 110,6(7) | S1-C1-N1 | 106,6(8) |
| S1-C1-N2 | 125,9(8) | N1-C1-N2 | 127,5(9) |
| N1-C2-N3 | 114,9(9) | N1-C2-C3 | 122,6(9) |
| N3-C2-C3 | 122,5(10) | | |

quadratisch-planares Tetrachloraurat(III)-Ion mit einem mittleren Au-Cl-Abstand von 2,261 Å und ein Chlorid-Ion. Dieses Chlorid-Ion bildet in der Kristallstruktur eine Wasserstoffbrückenbindung zum Atom H1, das an das Atom N1 des Thiadiazolium-Rings gebunden ist (N-H...Cl-Brücke mit N...Cl 3,132(9) Å, H...Cl 2,42(10) Å, N-H...Cl 163(8)°).

Ein weiteres, zunächst überraschendes Strukturdetail ist eine im Vergleich mit den Strukturen von **1a** und **2a** veränderte Bindungslängenabfolge der N-C-Bindungen im planaren Thiadiazolium-Ring (N1-C1 1,361 Å, N1-C2 1,388 Å, N3-C2 1,281 Å) bei ebenfalls verkürzter N-C-Bindung zwischen Ring und Diethylaminogruppe (1,295 Å). Diese Bindungslängenabfolge wird jedoch verständlich, da der Ring nicht, wie eigentlich erwartet, in der tautomeren Form **A**, sondern, wie die experimentelle Lokalisierung des Atoms H1 am Ringatom N1 zeigt, in der tautomeren Form **B** vorliegt.



Die Ursache für das Auftreten einer solchen anularen Tautomerie zwischen **A** und **B** könnte die Stabilisierung der Form **B** durch die im festen Zustand auftretende Wasserstoffbrückenbindung N-H...Cl sein.

Der Phenylring in **3b** ist gegen den Thiadiazolium-Ring um 32,2(4)° verdreht.

IR-, NMR-, ES-MS- und FAB-MS-Spektren

Charakteristisch für die IR-Spektren von **1a** und **2a** im Vergleich zu denen der freien Liganden und der Chloro-(N-diethylaminothiocarbonyl-benzamidin)-gold(I)-Komplexe [2] ist das Fehlen der NH-Valenzschwingung im Bereich von 3225–3235 cm⁻¹. Das IR-Spektrum von **1b** entspricht weitgehend dem des entsprechenden Dichloraurats(I) **1a**. Auch hier fehlt die NH-Valenzschwingung. Das den anderen sehr ähnliche IR-Spektrum von **3b** unterscheidet sich durch das Vorhandensein einer NH-Valenzschwingungsbande bei 3415 cm⁻¹ von diesen.

In den ¹H-NMR-Spektren von **1a**, **1b** und **2a** werden erwartungsgemäß keine NH-Signale beobachtet. Die ¹³C-NMR-Resonanzen der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome in **1a**, **1b** und **2a** sind nach der Heterocyclenbildung im Vergleich zu den freien Liganden [2] um ca. 10 auf etwa 176 ppm hochfeldverschoben, wohingegen die CN-Signale eine Tiefeldverschiebung um ca. 10 ppm auf 169.2 (**1a**) und 169.4 ppm (**1b**) bzw. um ca. 7 auf 171.2 ppm (**2a**) erfahren.

Für die massenspektrometrische Charakterisierung von Verbindungen, die aus organischen Kationen und anorganischen Komplexanionen aufgebaut sind, ist die *Elektrospray-Massenspektrometrie* (ES-MS) eine besonders geeignete Methode [4]. Von den Verbindungen **1a**, **1b** und **2a** wurden deshalb ES-Massenspektren aufgenommen. Die Detektion der positiven Ionen ergibt für **1a** und **1b** ausschließlich die Peaks (mit Isotopenpeaks) für das 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-Kation (*m/z* 310, relative Intensität 100%). Für **2a** wird neben dem Kation-Peak (*m/z* 276, 100%) noch ein Peak geringer Intensität (*m/z* 234,

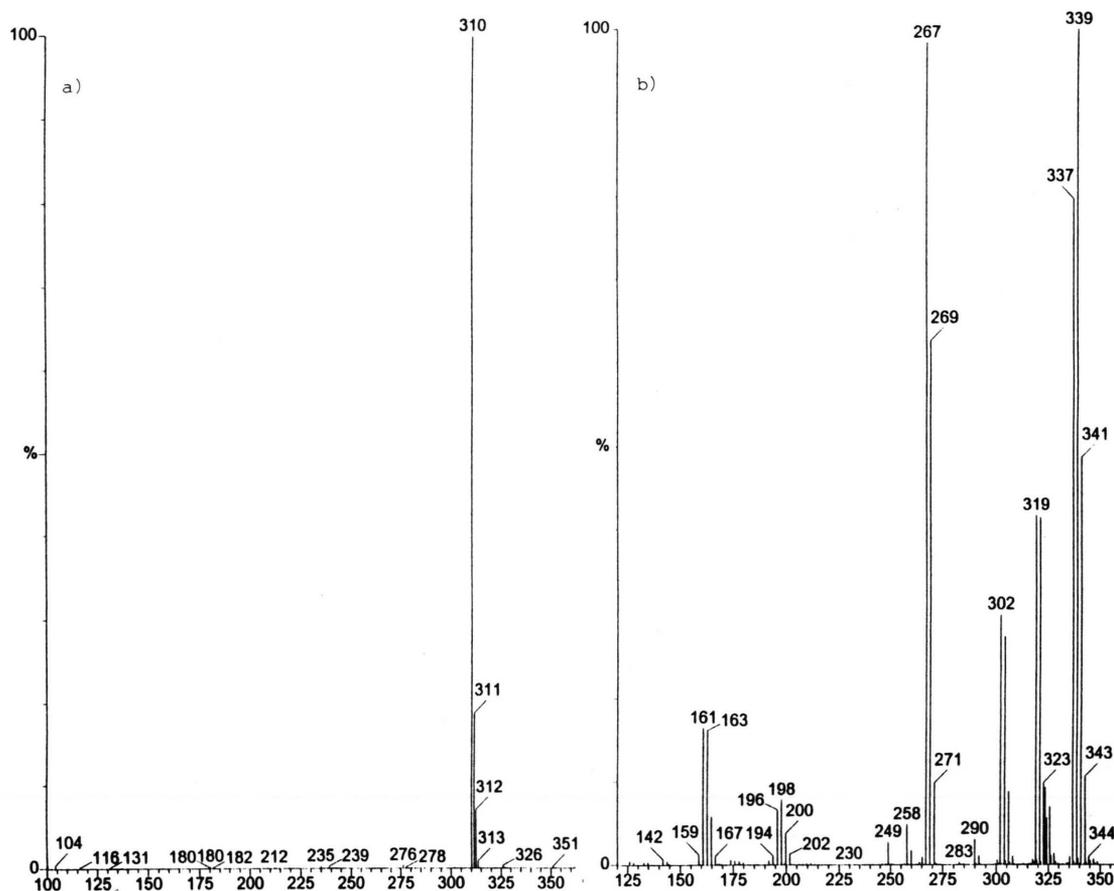


Abb. 4. Elektrospray-Massenspektren von 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-tetrachloroaurat(III) (**1b**); a) ES^+ -MS, b) ES^- -MS.

7%), der mit der Abgabe der Propylgruppe erklärt werden kann, gefunden. Als negative Ionen werden für **1a** und **2a** $AuCl_2^-$ -Ionen (m/z 267, 100%) mit dem erwarteten Isotopenmuster [5] detektiert. Außerdem finden sich hier noch Peaks mit m/z 339 (relative Intensität 5 bzw. 6%), die nach dem Isotopenmuster $AuCl_4^-$ entsprechen. $AuCl_4^-$ bildet sich durch Disproportionierung von $AuCl_2^-$ in der Meßlösung ($3 AuCl_2^- \rightarrow 2 Au + AuCl_4^- + 2 Cl^-$). Nach 6h hat der Anteil an $AuCl_4^-$ in der Meßlösung beträchtlich zugenommen, die Intensität der Peaks mit m/z 339 steigt auf 100%, während die der Peaks von $AuCl_2^-$ auf 90 bzw. 60% abnimmt. Im E5-MS von **1b** wird der Peak mit m/z 339 (rel. Int. 100%) seinem Isotopenmuster gemäß dem $AuCl_4^-$ -Ion zugeordnet. Interessanterweise gibt es in diesem Spektrum außerdem Peaks (mit jeweils entsprechendem Isotopenmuster [5]) einer sukzessiven Chlorabgabe

und Reduktion des Au^{III} entsprechend ($AuCl_3OH^-$, m/z 319, 43%, $AuCl_3^-$ m/z 302, 30%; $AuCl_2^-$ m/z 267, 98%). (Abb. 4). Nach längerem Stehen der Meßlösung nimmt der Anteil von $AuCl_4^-$ (rel. Int. nach 6h 50%) zugunsten von $AuCl_3^-$ (40%) und $AuCl_2^-$ (100%) ab.

In den *FAB-Massenspektren* von **1a** und **2a** ist das Auftreten von Fragmentionen-Peaks, die mit der Abgabe eines (m/z 543 bzw. 508) und zweier Chloratome (m/z 508 bzw. 474) aus dem jeweiligen Molekülionenpaar in Einklang stehen, typisch. Die Basispeaks in den Spektren (**1a**: m/z 310; **2a**: m/z 276, **3b**: m/z 234) entsprechen den 1,2,4-Thiadiazolium-Kationen. Bemerkenswert ist, daß sich unter den Bedingungen der FAB-MS durch Umlagerungen Addukte mit Massenzahlen jenseits der Molmasse bilden. Peaks von teilweise beachtlicher Intensität werden für Produkte der Anlagerung einer

Phenyl- (m/z 655, **1a**) bzw. einer Propylgruppe (m/z 587, **2a**) an das Molekülion und für Spezies aus einem Goldatom und zwei Molekülen des Liganden (LH) bestehend (m/z 819, **1a**; m/z 751, **2a**) gefunden.

Schlußfolgerungen

N-Diethylaminothiocarbonyl-benzamidine (**1-3**) lassen sich mit Gold(III) in verschiedenen Lösungsmitteln leicht zu 5-Dialkylamino-1,2,4-thiadiazolium-Kationen oxydieren. Diese können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen als Dichloroaurate(I) (**1a**, **2a**) oder Tetrachloroaurate(III) (**1b**, **3b**) kristallin isoliert werden. Wir zeigen bereits, daß die Benzamidine **1-3** (HL) mit Au^{III} unter anderen Bedingungen zu Gold(I)-Komplexen der Zusammensetzung HL-Au(I)-Cl reagieren [2]. Das bedeutet, daß beim Einsatz dieser Benzamidine als Extraktionsmittel in der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Gold(III) [3] in Abhängigkeit von den jeweiligen Parametern (molare Verhältnisse, pH-Wert, Lösungsmittel) mit dem Auftreten einer oder mehrerer der hier genannten Gold(III;I)-Benzamidin-Spezies zu rechnen ist, was die modellmäßige Behandlung des Extraktionsprozesses erschwert.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Folgende Geräte kamen zur Anwendung (Meßbedingungen in Klammern):

NMR: Bruker DRX 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz, 0.1 M in CDCl₃, T = 300 K).

IR: Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 (KBr-Presslinge)

ES-MS: V.G. Platform 1 (1 mM in 1:1-Acetonitril/Wasser-Gemisch, Flußrate 10 µl/min⁻¹, Temperatur der Quelle 60°C).

FAB-MS: ZAB-HSQ der Fa. V.G. Analytical Ltd. (Matrix: Trinitrobenzylalkohol).

Elementaranalysen: Heraeus – CHN-O-Rapid; Cl: Aufschluß nach Schöniger, potentiometrische Titration mit AgNO₃-Lösung mittels eines Mettler-DL 25 Titrators.

Die Darstellung der N-Thiocarbamoyl-benzamidine **1**, **2** und **3** erfolgte wie in [1] beschrieben (für ¹H, ¹³C-NMR, IR, MS-Daten siehe auch [2]).

Darstellung der Substanzen **1a** und **2a**

2 mmol des entsprechenden Benzamidins (**1**, **2**) werden in 25 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren werden 824

mg (2 mmol) H[AuCl₄] × 4H₂O, gelöst in 5 ml Ethanol, zugegeben. Es wird kurz zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen der Lösung (im Falle **2a** im Kühlschrank) ausfallenden Produkte werden abfiltriert und aus Acetonitril oder Ethanol umkristallisiert.

2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) (**1a**)

C₁₈H₂₀N₃SCl₂Au (578,29)

Ber. C 37,38 H 3,49 N 7,27 S 5,54 Cl 12,26%,
Gef. C 37,27 H 3,73 N 7,60 S 5,64 Cl 12,65%.

Ausbeute: 995 mg (86 %), F. p. 163 - 164°C (Acetonitril); ¹H-NMR δ [ppm] 7.59 - 7.56 (m, 4H, Ph), 7.52 - 7.43 (m, 4H, Ph), 7.32 (t, 2H, Ph), 4.00 (q, 2H, CH₂), 3.56 (q, 2H, CH₂), 1.45 (t, 3H, CH₃), 1.44 (t, 3H, CH₃); ¹³C-NMR δ [ppm] 176.3 (CS-), 169.2 (CN-), 134.8, 133.9, 132.1, 131.6, 131.2, 129.4, 128.1, 126.5 (Ph), 51.6, 47.4 (CH₂), 13.75, 12.17 (CH₃); ES⁺-MS m/z (Fragment-Ion, relative Intensität in %) 310 (C₁₈H₂₀N₃S⁺, 100); E5-MS m/z 339 (AuCl₄⁻, 5), 267 (AuCl₂⁻, 100); FAB-MS m/z 819 (Au+2LH, 2), 655 (M+Ph, 8), 543 (M-Cl, 2), 508 (M-2Cl, 5), 310 (C₁₈H₂₀N₃S⁺, 100); IR (cm⁻¹) 2981 (m), 2934 (w), 1610 (s), 1594 (s), 1506 (s), 1459 (s), 1442 (s), 1405 (s), 1269 (m), 771 (m), 758 (s), 699 (s).

2-n-Propyl-3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-dichloroaurat(I) (**2a**)

C₁₅H₂₂N₃SCl₂Au (544,28)

Ber. C 33,10 H 4,07 N 7,72 S 5,89 Cl 13,03%,
Gef. C 33,29 H 4,07 N 7,75 S 5,78 Cl 13,58%.

Ausbeute: 261 mg (24 %), F. p. 102 - 104°C (Ethanol); ¹H-NMR δ [ppm] 7.76 (d, 2H, Ph), 7.66 (t, 1H, Ph), 7.59 (t, 2H, Ph), 4.25 (t, 2H, CH₂), 3.90 (q, 2H, CH₂), 3.56 (q, 2H, CH₂), 1.96 (m, 2H, CH₂), 1.45 (t, 3H, CH₃), 1.37 (t, 3H, CH₃), 0.97 (t, 3H, CH₃); ¹³C-NMR δ [ppm] 176.0 (CS-), 171.2 (CN-), 133.8, 130.3, 130.1, 126.9 (Ph), 53.7, 51.3, 47.0, 25.1 (CH₂), 13.6, 12.2, 11.6 (CH₃); ES⁺-MS m/z (Fragment-Ion, relative Intensität in %) 276 (C₁₅H₂₂N₃S⁺, 100), 234 (C₁₅H₂₂N₃S⁺-C₃H₇, 7); ES⁻-MS m/z 339 (AuCl₄⁻, 6), 267 (AuCl₂⁻, 100); FAB-MS m/z 751 (Au+2LH, 90), 587 (M+C₃H₇, 5), 508 (M-Cl, 3), 474 (M-2Cl+1H, 2), 276 (C₁₅H₂₂N₃S⁺, 100); IR (cm⁻¹) 2981 (m), 2938 (m), 2877 (m), 1608 (s), 1595 (s), 1507 (m), 1453 (s), 1423 (s), 1364 (m), 1304 (m), 776 (m), 708 (s).

2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-tetrachloroaurat(III) (**1b**)

Zu 52 mg (0,17 mmol) **1** in 5 ml Chloroform werden unter Rühren 556 mg (1,35 mmol) H[AuCl₄] × 4 H₂O

Tab. IV. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1a**, **2a** und **3b**.

| | 1a | 2a | 3b |
|---|---|--|--|
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₀ AuCl ₂ N ₃ S | C ₁₅ H ₂₂ AuCl ₂ N ₃ S | C ₂₄ H ₃₂ AuCl ₅ N ₆ S ₂ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Gitterkonstanten | <i>a</i> = 11,337(1) Å <i>b</i> = 7,380(1) Å <i>c</i> = 23,974(3) Å <i>β</i> = 92,54(1)° | <i>a</i> = 13,092(1) Å <i>b</i> = 7,545(1) Å <i>c</i> = 19,903(2) Å <i>β</i> = 103,83(1)° | <i>a</i> = 15,503(2) Å <i>b</i> = 8,364(2) Å <i>c</i> = 25,265(8) Å <i>β</i> = 104,95(2)° |
| Volumen der EZ | V = 2003,9(4) Å ³ | V = 1909,0(3) Å ³ | V = 3165,2(14) Å ³ |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n (No. 14) | P2 ₁ /c (No. 14) | C2/c (No. 15) |
| Formeleinheiten pro EZ | 4 | 4 | 4 |
| F(000) | 1112 | 1048 | 1656 |
| Dichte (ber.) | <i>ρ</i> = 1,917 g·cm ⁻³ | <i>ρ</i> = 1,894 g·cm ⁻³ | <i>ρ</i> = 1,769 g·cm ⁻³ |
| Lin. Absorptionskoeff. | <i>μ</i> = 7,718 mm ⁻¹ | <i>μ</i> = 8,095 mm ⁻¹ | <i>μ</i> = 5,228 mm ⁻¹ |
| Farbe, Habitus | farblose Prismen | farblose Prismen | gelbe Prismen |
| Diffraktometer | Stoe Stadi4 | Stoe Stadi4 | Enraf-Nonius CAD4 |
| Röntgenstrahlung | MoK _α | MoK _α | MoK _α |
| Kristallabmessungen | 0,35 × 0,20 × 0,10 mm | 0,30 × 0,15 × 0,10 mm | 0,20 × 0,15 × 0,15 mm |
| Meßbereich | 3° < 2 <i>θ</i> < 60° | 3° < 2 <i>θ</i> < 65° | 3° < 2 <i>θ</i> < 54° |
| Absorptionskorrektur | Ψ-scan | Ψ-scan | DIFABS |
| Gemessene Reflexe | 11618 | 13790 | 6740 |
| Symmetrieunabh. Refl. | 5810 | 6895 | 2837 |
| davon beob. (I > 2σ(I)) | 2933 | 2302 | 1382 |
| Verfeinerte Parameter | 229 | 203 | 180 |
| wR ₂ [für alle symmetrie-unabhängigen Reflexe] | 0,088 | 0,117 | 0,119 |
| R ₁ [für alle beobachteten Reflexe] | 0,035 | 0,040 | 0,043 |
| Wichtungsfaktor | w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0385P) ²] | w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0475P) ²] | w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0444P) ² +7,9959P] |
| Restelektronendichte | 0,86/-0,78 e/Å ³ | 1,02/-0,69 e/Å ³ | 0,63/-1,89 e/Å ³ |

in 2 ml Ethanol gegeben. Es wird kurz zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird auf 0,5 ml eingengt. Das dabei auskristallisierende gelbe Rohprodukt wird abfiltriert und mit wenig Ethanol (0,5 ml) gewaschen, danach in 1 ml Chloroform gelöst, filtriert und mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht kristallisiert **1b** in Form dünner gelber glänzender Plättchen aus.

C₁₈H₂₀N₃SCl₄Au (649,19)

Ber. C 33,30 H 3,11 N 6,47 S 4,94 Cl 21,84%,
Gef. C 33,37 H 3,26 N 6,51 S 4,72 Cl 21,21%.

Ausbeute: 78 mg (72 %), F. p. 141 - 143°C; ¹H-NMR δ [ppm] 7.59 - 7.47 (m, 8H, Ph), 7.35 (t, 2H, Ph), 4.04 (q, 2H, CH₂), 3.54 (q, 2H, CH₂), 1.47 (t, 3H, CH₃), 1.46 (t, 3H, CH₃); ¹³C-NMR δ [ppm] 176.2 (CS-), 169.4 (CN-), 134.7, 134.3, 132.3, 131.7, 131.4, 129.6, 128.1, 126.3 (Ph), 51.8, 47.7 (CH₂), 13.8, 12.3 (CH₃); ES⁺-MS *m/z* (Fragment-Ion, relative Intensität in %) 310 (C₁₈H₂₀N₃S⁺, 100); ES⁻-MS *m/z* 339 (AuCl₄⁻, 100), 319 (AuCl₃OH⁻, 43) 302 (AuCl₃⁻, 30), 267 (AuCl₂⁻, 98); IR (cm⁻¹) 2980 (m), 2932 (w), 1612 (s), 1598 (s), 1508 (s),

1457 (s), 1441 (s), 1406 (s), 1319 (m), 774 (m), 758 (m) 700 (s).

Bis(3-phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium)-chlorid-tetrachloroaurat(III) (3b)

39,6 mg Na[AuCl₄] × 2 H₂O (0,1 mmol) werden in 10 ml Aceton gelöst und langsam unter Rühren zu einer Lösung von 50 mg (0,21 mmol) **3** in 30 ml Aceton getropft. Nach 3 h Rühren wird die Lösung filtriert und langsam eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird in wenig Chloroform aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird mit *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht bilden sich gelbe Kristalle.

C₂₄H₃₂N₆S₂Cl₅Au (842,88)

Ber. C 34,20 H 3,83 N 9,97%,
Gef. C 34,21 H 3,73 N 10,4%.

Ausbeute: 12,6 mg (15 %), F. p. 140 °C (Zers.); FAB-MS *m/z* (Fragment-Ion, relative Intensität in %) 234 (C₁₂H₁₆N₃S⁺, 100); IR (cm⁻¹) 3415 (s), 2977 (s), 2687 (m), 1634 (s), 1560 (s), 1519 (m), 1463 (m), 1356 (m), 772 (w), 702(m).

Tab. V. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **1a**.

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{eq} (\text{Å}^2)^a$ | Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{eq} (\text{Å}^2)^a$ |
|------|------------|------------|------------|-------------------------|------|------------|------------|------------|-------------------------|
| Au1 | 0,37688(2) | 0,20507(3) | 0,08065(1) | 0,0530(1) | C7 | 0,0520(5) | 0,3489(9) | 0,1887(2) | 0,053(1) |
| Cl1 | 0,2492(2) | 0,1620(3) | 0,0078(1) | 0,0777(5) | C8 | 0,0441(5) | 0,3523(8) | 0,2458(2) | 0,049(1) |
| Cl2 | 0,5026(2) | 0,2503(3) | 0,1541(1) | 0,0789(5) | C9 | 0,3614(4) | 0,1082(8) | 0,4527(2) | 0,049(1) |
| S1 | 0,0151(1) | 0,2362(2) | 0,4362(1) | 0,0418(3) | C10 | 0,4381(5) | 0,2726(10) | 0,4466(4) | 0,085(2) |
| N1 | 0,1865(3) | 0,1774(5) | 0,3706(2) | 0,039(1) | C11 | 0,2001(5) | 0,1764(9) | 0,5236(2) | 0,059(2) |
| N2 | 0,2393(3) | 0,1571(6) | 0,4662(2) | 0,041(1) | C12 | 0,2851(7) | 0,1414(15) | 0,5692(3) | 0,103(3) |
| N3 | -0,0092(3) | 0,2429(5) | 0,3656(2) | 0,036(1) | C13 | -0,1305(4) | 0,2563(7) | 0,3428(2) | 0,039(1) |
| C1 | 0,1624(4) | 0,1840(7) | 0,4255(2) | 0,039(1) | C14 | -0,1709(5) | 0,1354(9) | 0,3034(3) | 0,052(1) |
| C2 | 0,0907(4) | 0,2100(7) | 0,3389(2) | 0,037(1) | C15 | -0,2872(5) | 0,1520(10) | 0,2822(3) | 0,063(2) |
| C3 | 0,0950(4) | 0,2097(8) | 0,2772(2) | 0,039(1) | C16 | -0,3591(4) | 0,2848(9) | 0,3023(3) | 0,056(1) |
| C4 | 0,1545(5) | 0,0728(9) | 0,2517(2) | 0,053(1) | C17 | -0,3171(5) | 0,4004(9) | 0,3429(3) | 0,059(2) |
| C5 | 0,1589(5) | 0,0723(10) | 0,1942(3) | 0,061(2) | C18 | -0,2013(4) | 0,3900(8) | 0,3631(2) | 0,048(1) |
| C6 | 0,1092(5) | 0,2091(10) | 0,1630(2) | 0,058(2) | | | | | |

^a U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. VI. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **2a**.

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{eq} (\text{Å}^2)^a$ |
|------|------------|------------|------------|-------------------------|
| Au1 | 0,19999(2) | 0,22394(3) | 0,07971(1) | 0,0775(2) |
| Cl1 | 0,3401(2) | 0,1703(3) | 0,0360(1) | 0,1043(7) |
| Cl2 | 0,0589(2) | 0,2749(3) | 0,1224(1) | 0,1166(7) |
| S1 | 0,1725(1) | 0,7137(2) | 0,0301(1) | 0,0589(4) |
| N1 | 0,2749(3) | 0,7571(6) | 0,1556(2) | 0,053(1) |
| N2 | 0,0936(4) | 0,7820(7) | 0,1400(2) | 0,062(1) |
| N3 | 0,3053(4) | 0,7010(6) | 0,0516(2) | 0,051(1) |
| C1 | 0,1757(4) | 0,7553(7) | 0,1165(3) | 0,049(1) |
| C2 | 0,3445(4) | 0,7306(7) | 0,1186(3) | 0,046(1) |
| C3 | 0,4581(4) | 0,7345(7) | 0,1519(3) | 0,048(1) |
| C4 | 0,4910(4) | 0,6560(8) | 0,2173(3) | 0,052(1) |
| C5 | 0,5948(5) | 0,6630(8) | 0,2533(3) | 0,061(2) |
| C6 | 0,6674(5) | 0,7514(8) | 0,2251(3) | 0,066(2) |
| C7 | 0,6331(5) | 0,8289(8) | 0,1602(3) | 0,065(2) |
| C8 | 0,5303(5) | 0,8226(8) | 0,1243(3) | 0,059(2) |
| C9 | -0,0106(5) | 0,7804(10) | 0,0921(4) | 0,085(2) |
| C10 | -0,0973(6) | 0,7225(14) | 0,1183(5) | 0,151(5) |
| C11 | 0,1071(5) | 0,8319(11) | 0,2141(4) | 0,082(2) |
| C12 | 0,1229(7) | 0,6779(12) | 0,2584(4) | 0,108(3) |
| C13 | 0,3567(5) | 0,6376(10) | -0,0030(3) | 0,071(2) |
| C14 | 0,3349(7) | 0,7409(10) | -0,0657(3) | 0,097(3) |
| C15 | 0,3814(6) | 0,6709(10) | -0,1213(3) | 0,083(2) |

^a U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Strukturbestimmungen

Tab. IV enthält die Kristalldaten und einige Details der Strukturbestimmungen [6].

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1a** und **2a** wurden durch langsames Eindunsten der gesättigten Lösungen in Acetonitril erhalten. Zur Züch-

Tab. VII. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **3b**.

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{eq} (\text{Å}^2)^a$ |
|------|------------|-------------|------------|-------------------------|
| Au1 | 0,2500 | 0,2500 | 0,0000 | 0,0698(3) |
| Cl1 | 0,3159(2) | 0,4590(4) | 0,0517(1) | 0,113(1) |
| Cl2 | 0,1290(2) | 0,2707(5) | 0,0338(1) | 0,114(1) |
| Cl3 | 0,0000 | -0,0580(5) | 0,2500 | 0,078(1) |
| S1 | 0,7897(2) | 0,4773(4) | 0,8339(1) | 0,081(1) |
| N1 | 0,8777(6) | 0,3126(11) | 0,7855(3) | 0,058(3) |
| N2 | 0,8605(6) | 0,1898(11) | 0,8673(4) | 0,071(3) |
| N3 | 0,8093(6) | 0,5522(11) | 0,7768(3) | 0,072(2) |
| C1 | 0,8468(6) | 0,3034(12) | 0,8312(4) | 0,061(3) |
| C2 | 0,8553(6) | 0,4539(14) | 0,7564(4) | 0,059(3) |
| C3 | 0,8846(6) | 0,4903(15) | 0,7068(4) | 0,059(3) |
| C4 | 0,8922(6) | 0,3735(15) | 0,6701(4) | 0,073(3) |
| C5 | 0,9184(7) | 0,4140(19) | 0,6233(4) | 0,089(4) |
| C6 | 0,9362(8) | 0,5701(23) | 0,6139(5) | 0,098(5) |
| C7 | 0,9245(8) | 0,6873(18) | 0,6492(6) | 0,099(4) |
| C8 | 0,9001(7) | 0,6491(16) | 0,6960(5) | 0,075(3) |
| C9 | 0,8215(7) | 0,2002(13) | 0,9147(4) | 0,079(4) |
| C10 | 0,8858(8) | 0,2652(16) | 0,9632(4) | 0,113(4) |
| C11 | 0,9155(7) | 0,0467(13) | 0,8649(4) | 0,075(3) |
| C12 | 0,8624(8) | -0,0832(15) | 0,8348(5) | 0,097(4) |
| H1 | 0,897(7) | 0,242(12) | 0,775(4) | 0,070 |

^a U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

tion von Einkristallen von **3b** wurde die gesättigte Lösung in Chloroform mit *n*-Hexan überschichtet und stehengelassen.

Die Daten für die Kristallstrukturbestimmungen wurden mit einem Stoe-Stadi4-Diffraktometer (**1a**, **2a**) bzw. einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (**3b**) bei Raumtemperatur gesammelt (MoK_α-Strahlung, λ = 0,71069 Å, Graphitmonochromator).

Alle Messungen wurden extinktions- und mittels ψ -scans (**1a**, **2a**) bzw. DIFABS (**3b**) absorptionskorrigiert.

Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden (**1a**, **2a**) bzw. Direkten Methoden (**3b**) gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert [7, 8].

Die Position des an N1 gebundenen Wasserstoffatoms H1 in **3b** wurde aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und verfeinert (N1-H1 0,74(10) Å). Die Positionen aller anderen H-Atome wurden geometrisch berechnet. Für alle H-Atome wurden die isotropen Temperaturfaktoren auf das 1,2fache der Temperaturfaktoren der gebundenen C- und N-Atome gesetzt.

Die Tabellen V bis VII enthalten die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Herzsuh und Herrn Dipl.-Chem. H. Fraundorf für die Aufnahme und Diskussion der ES-Massenspektren. Für die Bereitstellung von Tetrachlorogold(III)-säure danken wir der Degussa AG. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron* **40**, 405 (1984).
- [2] R. Richter, U. Schröder, M. Kampf, J. Hartung, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997), im Druck.
- [3] a) M. Petrich, J. L. Cortina, J. Hartung, M. Aguilar, A. Sastre, L. Beyer, K. Gloe, *Solv. Extr. Ion Exch.* **11**, 51 (1993);
b) M. Petrich, J. Hartung, L. Beyer, J. L. Cortina, M. Martinez, A. Sastre, M. Aguilar, *Solv. Extr. in the Proc. Ind.*, **Vol. 3**, 1399 (1993).
- [4] R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **201**, 153 (1992).
- [5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S.270, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1991).
- [6] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406934 (**1a**), CSD-406935 (**2a**) und CSD-406933 (**3b**) angefordert werden.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Univ. Göttingen (1993).