

Synthese und Kristallstruktur von N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichlorogold, $\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2$

Synthesis and Crystal Structure of
N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichlorogold, $\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2$

Wolfgang Hiller, Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Alfred Zinn und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **44b**, 999–1002 (1989); eingegangen am 20. April 1989

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichlorogold, Synthesis, Crystal Structure

$\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2$ has been prepared by the reaction of N,N,N'-tris(trimethylsilyl)-benzamidine with AuCl_3 in CH_2Cl_2 suspension, forming orange-red crystals, which were characterized by an X-ray structure determination.

Space group $\text{P2}_1/n$, $Z = 4$, 2358 observed independent reflexions, $R = 0.028$. Lattice dimensions (20 °C): $a = 695.9(3)$; $b = 1576.1(3)$; $c = 1830.9(3)$ pm; $\beta = 94.27(3)^\circ$. The compound forms monomeric molecules, in which the gold atom is in a square planar arrangement of the two nitrogen atoms of the benzamidinato chelate ($\text{Au-N } 201.6(7)$; $203.3(6)$ pm) and by two chlorine atoms ($\text{Au-Cl } 227.9(3)$; $228.5(2)$ pm).

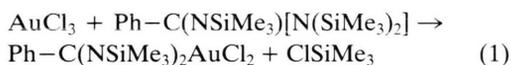
1. Einleitung

Molekulare Chelatkomplexe des dreiwertigen Goldes, die sich vom AuCl_2^\ominus -Fragment ableiten, scheinen ausgesprochen selten zu sein [1]. Wohluntersucht ist der mit der entsprechenden Kupferverbindung isotype Dibromo-dithiocarbamatokomplex $\text{Br}_2\text{Au}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ [2]. Dagegen sind mehrere Chelatkomplexe bekannt und kristallographisch untersucht, die sich als Donor-Akzeptorkomplexe von AuCl_3 mit di- oder trifunktionellen Aminbasen, wie 2,2'-Bichinoly, Dipyridylketon oder Diethylentriamin auffassen lassen [3–8]. In ihnen liegen teils ionische Einheiten $[\text{L}_2\text{AuCl}_2]^\oplus$ oder $[\text{L}_3\text{AuCl}]^{2\oplus}$, teils molekulare Einheiten $[\text{L}_2\text{AuCl}_3]$ oder $[\text{L}_3\text{AuCl}_3]$ vor, in denen das Goldatom eine (4+1)- oder eine (4+2)-Koordinationszahl aufweist. Wir berichten im folgenden über einen Chelatkomplex des dreiwertigen Goldes vom Typ $[\text{L}_2\text{AuCl}_2]$.

2. Synthese und Eigenschaften von $\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2$

Die Verbindung entsteht in praktisch vollständiger Ausbeute beim Zutropfen einer Lösung von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [9, 10] zu einer ge-

rührten Suspension von feinverteiltem Gold(III)-chlorid in CH_2Cl_2 :



Das vorgelegte Gold(III)-chlorid geht dabei unter Erwärmen in Lösung, aus der beim Einengen und Abkühlen der Komplex in Form rotorange, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle entsteht. Diese zerfallen erst oberhalb 186 °C. Nach dem Schema von Gleichung (1) haben wir bereits zahlreiche, durch Trimethylsilylgruppen geschützte Amidinokomplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen hergestellt [11]. Komplexe dieses Typs sind auch durch Einwirkung von $\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{Li}\cdot\text{OEt}_2$ auf wasserfreie Chloride zugänglich [12].

Im IR-Spektrum beobachten wir die charakteristischen CN_2 -Valenzschwingungen des Amidinatchelats als mittelstarke Banden bei 1510 und 1410 cm^{-1} , während die beiden für lokale C_{2v} -Symmetrie IR-aktiven AuCl_2 -Valenzschwingungen als starke Absorptionen bei 330 und 342 cm^{-1} auftreten. Im Vergleich zu der Lage der terminalen AuCl_2 -Valenzschwingungen des Au_2Cl_6 , die zwischen 372 und 382 cm^{-1} auftreten [13], paßt diese Relation gut zu den um 4 pm längeren Au-Cl-Abständen im $\text{Ph-C(NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2$ (s. u.) gegenüber den terminalen Au-Cl-Abständen im Au_2Cl_6 [14]. Weitere Einzelheiten zum IR-Spektrum siehe [15].

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

3. Kristallstruktur

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturklärung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur, in der das Goldatom planar von den beiden N-Atomen des Amidinatochelats und von den beiden Chloratomen umgeben ist. Sowohl die Au–Cl- wie auch die Au–N-Abstände sind jeweils nur sehr wenig voneinander verschieden, so daß die Symmetrie C_{2v} recht gut erfüllt ist. Die Au–Cl-Bindungsabstände sind zwar gegenüber den Au–Cl-Abständen der terminalen $AuCl_2$ -Gruppen des Au_2Cl_6 [14] etwa 4 pm länger, jedoch entsprechen sie den Erfahrungen bei anderen Chlorogoldkomplexen mit N-haltigen Ligandengruppen. Beispiele sind $[AuCl_2(dpk \cdot H_2O)]^+ Cl^-$ (dpk = Dipyridylketon) mit Au–Cl-Abständen von im Mittel 226 pm [6] und $[ClAu(terpy)]^{2+} 2 Cl^- \cdot 3 H_2O$ mit einer Au–Cl-Bindungsabstände von 226,9(2) pm [7]. Auffällig ist, daß die Au–N-Abstände im $Ph-C(NSiMe_3)_2AuCl_2$ mit

201,6(7) bzw. 202,3(6) pm nicht kürzer sind als sie in Donor-Akzeptorkomplexen des Gold(III)-chlorids beobachtet werden [3–8]. Kürzere Au–N-Abstände wurden nur im $[ClAu(terpy)]^{2+} 2 Cl^- \cdot 3 H_2O$ gefunden, bei dem das dem Chloratom gegenüberstehende N-Atom eine Au–N-Bindungsabstände von 193,1(7) pm realisiert [7], sowie im $trans-[AuCl_2(Py)_2]Cl \cdot H_2O$, in

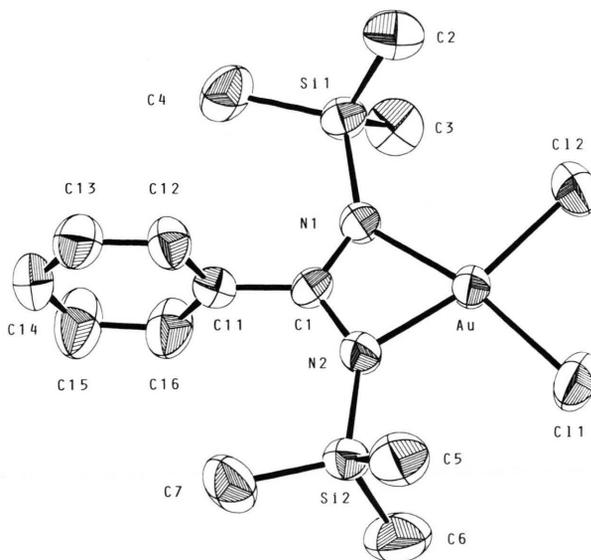


Abb. 1. Ansicht des $Ph-C(NSiMe_3)_2AuCl_2$ -Moleküls.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53276, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$(CH_3)_3SiNC(C_6H_5)NSi(CH_3)_3AuCl_2$	
Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßtemperatur	20 °C
Gitterkonstanten	a 695,9(3) pm b 1576,1(3) pm c 1830,9(3) pm β 94,27(3)°
Zellvolumen	V 2002,4 · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	Z 4
Dichte	ρ_x 1,763 g/cm ³
Meßgerät	CAD4, ENRAF-NONIUS
Strahlung	MoK α
Meßbereich	θ 3–25°
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	2358
Absorptionskorrektur	DIFABS
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	alle Atome anisotrop
H-Atomlagen	berechnete Positionen in Strukturfaktorrechnung
R-Werte	R 0,028 R_w 0,031
Rechner	DEC Micro VAX 3500

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung [18, 19].

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°].

Au-Cl(1)	227,9(3)	Cl(1)-Au-Cl(2)	89,6(1)
Au-Cl(2)	228,5(2)	Cl(1)-Au-N(1)	167,9(2)
Au-N(1)	201,6(7)	Cl(1)-Au-N(2)	102,9(3)
Au-N(2)	202,3(6)	Cl(2)-Au-N(1)	102,6(2)
Si(1)-N(1)	178,7(7)	Cl(2)-Au-N(2)	167,6(3)
Si(1)-C(2)	184(2)	N(1)-Au-N(2)	65,0(3)
Si(1)-C(3)	183(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	106,5(5)
Si(1)-C(4)	186(2)	N(1)-Si(1)-C(3)	106,3(5)
Si(2)-N(2)	178,5(7)	N(1)-Si(1)-C(4)	111,4(4)
Si(2)-C(5)	182(1)	C(2)-Si(1)-C(3)	113,6(5)
Si(2)-C(6)	184(1)	C(2)-Si(1)-C(4)	109,8(5)
Si(2)-C(7)	184(1)	C(3)-Si(1)-C(4)	109,3(5)
C(1)-N(1)	132,8(9)	N(2)-Si(2)-C(5)	107,2(5)
C(1)-N(2)	132(2)	N(2)-Si(2)-C(6)	106,4(4)
C(1)-C(11)	148(2)	N(2)-Si(2)-C(7)	110,8(4)
		C(5)-Si(2)-C(6)	112,4(6)
		C(5)-Si(2)-C(7)	109,3(6)
		C(6)-Si(2)-C(7)	110,8(6)
		Au-N(1)-Si(1)	130,4(4)
		Au-N(1)-C(1)	92,5(5)
		Si(1)-N(1)-C(1)	137,1(6)
		Au-N(2)-Si(2)	130,1(4)
		Au-N(2)-C(1)	92,5(5)
		Si(2)-N(2)-C(1)	137,6(6)
		N(1)-C(1)-N(2)	110,0(7)
		N(1)-C(1)-C(11)	124,7(7)
		N(2)-C(1)-C(11)	125,3(7)
		C(1)-C(11)-C(12)	119,9(8)
		C(1)-C(11)-C(16)	120,3(7)
		C(12)-C(11)-C(16)	119,7(8)

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter B [\AA^2]. B ist definiert als $4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab\cos\gamma + B_{13}accos\beta + B_{23}bc\cos\alpha]$.

Atom	x	y	z	B
Au	0,21167(5)	0,20178(2)	0,74819(2)	3,469(5)
Cl1	0,3752(4)	0,2982(2)	0,6838(2)	7,07(6)
Cl2	0,3934(4)	0,2392(2)	0,8523(1)	5,75(6)
Si1	0,0183(4)	0,0701(2)	0,8744(1)	3,83(5)
Si2	-0,0131(4)	0,1746(2)	0,5752(1)	4,12(5)
N1	0,0396(9)	0,1102(5)	0,7841(3)	3,8(1)
N2	0,026(1)	0,1498(5)	0,6703(4)	3,9(1)
C1	-0,046(1)	0,0977(5)	0,7177(4)	3,2(2)
C2	0,254(1)	0,0244(7)	0,9047(6)	5,7(2)
C3	-0,050(1)	0,1605(7)	0,9300(5)	5,4(2)
C4	-0,170(1)	-0,0127(7)	0,8752(5)	5,7(2)
C5	0,214(2)	0,1571(8)	0,5340(6)	6,5(3)
C6	-0,090(2)	0,2864(7)	0,5701(6)	7,5(3)
C7	-0,199(2)	0,1050(8)	0,5307(5)	6,7(3)
C11	-0,201(1)	0,0350(5)	0,7000(4)	3,4(2)
C12	-0,156(1)	-0,0488(6)	0,6900(5)	4,6(2)
C13	-0,303(1)	-0,1079(6)	0,6750(6)	5,4(2)
C14	-0,491(1)	-0,0831(7)	0,6722(6)	5,9(3)
C15	-0,538(1)	-0,0004(7)	0,6847(8)	7,0(3)
C16	-0,391(1)	0,0595(6)	0,6966(7)	5,8(3)

dem Au-N-Abstände von 197,6(8) und 196,6(7) pm beobachtet wurden [16].

Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des Amidinatochelats weisen im Vergleich zu anderen Komplexen dieses Typs keine Besonderheiten auf. So sind z.B. die CN-Abstände C(1)-N(1) bzw. C(1)-N(2) praktisch genauso lang wie in dem Aluminiumkomplex $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{AlCl}_2]$ mit tetra-

edrisch umgebenem Aluminiumatom [17]. Lediglich der Diederwinkel des Phenylringes gegenüber der Ebene N(1)-C(1)-N(2) erreicht mit $82,8(4)^\circ$ in der Goldverbindung nahezu eine senkrechte Anordnung, während er in dem o.g. Aluminiumkomplex nur $74,2^\circ$ beträgt [17].

Wie die Anordnung der $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{AuCl}_2]$ -Moleküle in der Elementarzelle (Abb. 2) und die Rechnungen zeigen, bestehen keine intermolekularen Au...Cl-Wechselwirkungen unterhalb von 500 pm.

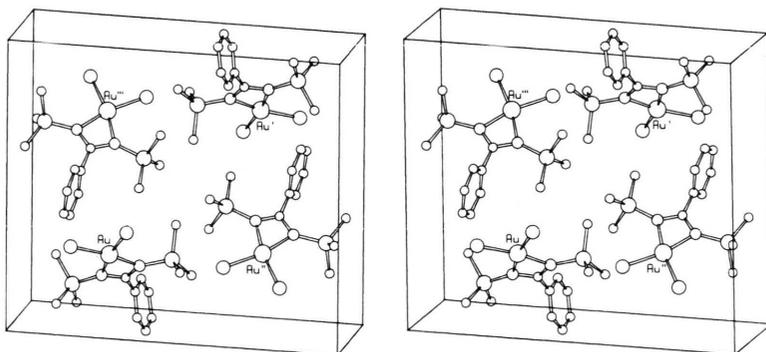


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle in Projektion parallel a [19]. Die Symmetrieeoperatoren sind: (') : $1-x, 1-y, 1-z$; (") : $0,5+x, 0,5-y, z-0,5$; (""') : $0,5-x, 0,5+y, 1,5-z$.

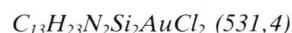
Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde über P_4O_{10} destilliert. Wasserfreies, aktives Gold(III)-chlorid erhielten wir durch Entwässern von Tetrachlorogoldsäure, die wir aus elementarem Gold mit Königswasser hergestellt haben, mittels Thionylchlorid. N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin wurde nach [9] aus Benzonitril und $LiN(SiMe_3)_2$ und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan hergestellt. Das IR-Spektrum wurde mittels eines Perkin-Elmer-Gerätes 577 registriert; CsI-Scheiben, Nujol-Verreibung.



Zu einer zunächst auf 0 °C gekühlten Suspension von 1,05 g $AuCl_3$ (3,46 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren eine Lösung von 1,12 g N,N,N'-

Tris(trimethylsilyl)benzamidin in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Entfernen der Kühlung erwärmt sich der Ansatz, wobei das Goldchlorid in Lösung geht. Man filtriert die rote Lösung von wenig Ungelöstem, engt auf 15 ml ein und kühlt auf 4 °C. Dabei fällt die Hauptmenge des Präparats als rotoranger kristalliner Niederschlag aus, den man mit wenig kaltem CH_2Cl_2 wäscht und i. Vak. trocknet. Ausbeute 90%. Zur Herstellung von Einkristallen löst man unter Erwärmen und läßt langsam auf R.T. abkühlen.



Gef. C 28,89 H 3,89 N 5,33 Cl 13,36,
Ber. C 29,38 H 4,36 N 5,27 Cl 13,34.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88**, 830 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 728 (1976).
 [2] P. T. Beurskens, J. A. Cras und J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **7**, 810 (1968).
 [3] R. J. Charlton, C. M. Harris, H. Patil und N. C. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 409 (1966).
 [4] W. T. Robinson und E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 726.
 [5] C. J. O'Connor und E. Sinn, *Inorg. Chem.* **17**, 2067 (1978).
 [6] G. Annibale, L. Canovese, L. Cattalini, G. Natile, M. Biagini-Cingi, A.-M. Manotti-Lanfredi und A. Tripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2280.
 [7] L. S. Hollis und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4293 (1983).
 [8] R. C. Elder und J. W. Watkins II., *Inorg. Chem.* **25**, 223 (1986).
 [9] R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
 [10] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
 [11] K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn und K. Höslér, *J. Organomet. Chem.* **352**, C1 (1988).
 [12] H. Wedler, H. W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **345**, C1 (1988); H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1403 (1988).
 [13] D. M. Adams und R. G. Churchill, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2141.
 [14] E. S. Clark, D. H. Templeton und C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **11**, 284 (1958).
 [15] A. Zinn, Dissertation Universität Marburg, in Vorbereitung.
 [16] H. N. Adams und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485**, 65 (1982).
 [17] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1621 (1988).
 [18] Programmpaket VAXSDP, ENRAF-NONIUS, Delft.
 [19] Programm SCHAKAL, E. Keller, Universität Freiburg.