Zweikernige Au(II)-Verbindungen durch Disulfid-Addition an einen Au(I)-Heterocyclus

H. Schmidbaur und J. R. Mandl

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Die Oxidationsstufe +II ist bei Gold nur außerordentlich selten beobachtet worden [1]. Zu den weniger echten einkernigen Au^{2+} -Verbindungen sind kürzlich Beispiele für Komplexe der zweikernigen Einheit Au_2^{4+} hinzugefügt worden [2]. Zur Darstellung wurde die transannulare oxydative Addition von Halogen (Cl_2 , Br_2 , I_2) an cyclische Au(I)-Komplexe von Phosphor-Yliden benützt, die zum Aufbau einer starken Au—Au-Bindung führt. Letztere entspricht der Hg—Hg-Bindung in den Hg(I)-Verbindungen.

Jetzt konnte gezeigt werden, daß analoge Systeme auch durch oxydative Addition eines Disulfids erhältlich sind. Das farblose dimere Gold(I)-diäthyl-phosphonium-bis-methylid **1** wird von Thiuramdisulfid schon bei Raumtemperatur in Methylenchlorid mit hohen Ausbeuten in ein rot gefärbtes Addukt **2** umgewandelt, das auf Zusatz von Pentan gut kristallisiert (Schmp. 120 °C):

Der Strukturvorschlag **2*** stützt sich auf folgende analytische und spektroskopische Daten:

Elementaranalyse $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (924,75: ber. C 28,57, H 5,23, Au 42,60; gef. C 28,55, H 5,22, Au 42,70. — $^1\text{H-NMR}$

* Nomenklatur: $\text{Au}_2\text{Au}'$ -Bis-dithiocarbamato-digold(II)- μ, μ' -bis-(diäthylphosphonium-bis-methylid)

Fig. 1. ^{197}Au -Mössbauer-Spektrum von **2**

(CDCl_3 , TMS): $\delta \text{CH}_2\text{Au}$ 1,70 ppm, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 10,5 Hz; $\{^{31}\text{P}\}$: s. $\delta \text{CH}_2\text{P}$ 2,20, dq, 4H, $J(\text{HCP})$ 11,5, $J(\text{HCCH})$ 7; δCH_3 1,60, m, 12H. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , H_3PO_4): δP 32,1 ppm. — ^{197}Au -Mössbauer-Spektrum (4K): IS 2,90 mm^{-1} ; QS 6,50 mm^{-1} . **2** ist diamagnetisch. ESCA-Spektrum: Au ($4f_{7/2}$) 84,2 eV.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß die kristallographisch erwiesene zentrosymmetrische Struktur [3] des Ausgangsmaterials **1** bei der oxydativen Addition erhalten bleibt. Insbesondere folgt aus dem Mössbauer- (und dem Röntgenphotoelektronen-) Spektrum (Fig. 1) die Äquivalenz der beiden Goldatome und ihre Oxydationsstufe +II, denn die Werte für eine analoge Chlorverbindung [4], deren Struktur ebenfalls röntgenographisch erwiesen ist [5], sind jeweils nur wenig verschieden: IS 2,67 mm^{-1} , QS 6,71 mm^{-1} . Analoge Gold(I)- und Gold(III)-Komplexe zeigen dagegen stark abweichende Parameter. Der Diamagnetismus des Komplexes resultiert zwangsläufig aus der Spinabsättigung der beiden

d^9 -konfigurierten Metallatome in der transannularen Au—Au-Bindung. Damit ist nachgewiesen, daß die Einheit Au_2^{4+} bei Gegenwart chelatisierender Gruppen auch durch Schwefel-Liganden stabilisierbar ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen, Doz. Dr. F.E. Wagner, Physikdepartment (E 15) der TU München, für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren, Prof. G.P. van der Kelen und Dr. D.F. van der Vondel, Univ. Gent, für das ESCA-Spektrum.

Eingegangen am 5. Oktober 1976

1. Bergendahl, T.J.: J. Chem. Educ. 52, 731 (1975)
2. Schmidbaur, H., Franke, R.: Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975)
3. Schmidbaur, H., et al.: Chem. Ber. (im Druck)
4. Schmidbaur, H., et al.: Chem. Commun. 1976, 170
5. Schmidbaur, H., et al.: Chem. Ber. 109, 466 (1976)

Zur Wärmeempfindlichkeit von oxischen und hypoxischen Zellen in einem Tumor

F. Dietzel und H.J. Weber

Zentrum für Radiologie, Abteilung Nuklearmedizin, Universität Gießen

W. Porschen und L.E. Feinendegen

Institut für Medizin, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Im soliden Tumor wird infolge der raschen und unkoordinierten Zellteilung an vielen Stellen die Diffusionsstrecke vom Versor-

gungsgefäß zu den Tumorzellen so groß, daß diese Zellen zwangsläufig in eine Sauerstoff-Unterversorgung geraten. Hyp-

oxische Tumorzellen sind jedoch weit weniger empfindlich gegenüber locker ionisierender Strahlung als gut sauerstoffversorgte.

Es gibt Untersuchungen, welche größere Wärmesensibilität von Tumorzellen in Sauerstoff-Unterversorgung vermuten lassen [1]. Die meisten dieser Hinweise resultieren jedoch aus Untersuchungen in Zellkulturen, da Zellkulturen leicht unter definierten Hypoxiebedingungen bestrahlt werden können. Es fehlt bisher der Beweis