

Darstellung von *N*-heterocyclischen Carben-Gold-Komplexen mit
anionischen Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoffliganden:
Strukturen, biologische Studien und Reaktivität.



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften,
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal
von Esther Schuh
aus Wermelskirchen

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20130108-122156-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20130108-122156-7>]

Auch der längste Weg beginnt mit dem ersten Schritt.
(Chinesische Weisheit)

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2008 bis August 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fabian Mohr durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Arbeit vorgelegen und wurde noch nicht veröffentlicht.

Wuppertal,

Esther Schuh

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Fabian Mohr für die interessante Aufgabenstellung und die guten Arbeitsbedingungen, unter denen ich diese Dissertation anfertigen durfte. Für seine Hilfsbereitschaft und fachlichen Ratschläge, sowie die Möglichkeit eigenverantwortlich Röntgenstrukturuntersuchungen durchführen zu dürfen.

Für die Übernahme des Koreferates danke ich Dr. Uwe Monkowius von der Johannes-Kepler-Universität in Linz.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Anorganischen Chemie, für eine angenehme Arbeitsatmosphäre, ihre Hilfsbereitschaft und Ratschläge. Meiner Laborkollegin Dipl. Chem. Nadine Meyer danke ich für die gemeinsame Zeit nicht nur in Labor und Büro, sondern auch für die schönen Stunden bei diversen Tagungen. Sie hatte immer ein offenes Ohr für Probleme, fachliche aber auch private und war mir beim Korrekturlesen dieser Arbeit eine große Hilfe. Ebenso danke ich Dr. Florian Schlüter, Dipl. Chem. Bernd Mell und B.Sc. Helene Seeger für das Korrekturlesen, sowie allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Mohr und Knapp für die schöne Zeit. Ein besonderer Dank geht an Dipl. Chem. Saskia Springmann, mit der ich während des Studiums und der Promotion viel Zeit verbringen durfte, sie ist eine gute Freundin geworden.

Der Studentin B.Sc. Carolin Pflüger, die im Rahmen ihrer Abschlußarbeit einige Verbindungen synthetisiert hat, die wichtige Vorstufen für diese Arbeit darstellen, gilt ebenfalls mein Dank.

Dem Team der Analytischen Chemie danke ich für die Aufnahme der zahlreichen Spektren. Andreas Siebert für die NMR-spektroskopischen Messungen, Ralf Radon für die Elementaranalysen, Dr. Jane Hübner für die TGA- und DSC-Messungen und Melanie Dausend und Ilka Polanz für die Massenspektren. Außerdem gilt mein Dank Marion Litz, die mir bei formellen Dingen und Abrechnungen behilflich war, sowie Dipl.-Ing. Erwin Petrauskas für die Laborgerätschaften und fachlichen Ratschläge.

Ohne unsere Kooperationspartner wären die biologischen Studien nicht möglich gewesen. Daher

gilt mein Dank Dr. Angela Casini und ihren Mitarbeitern an der EPFL Lausanne bzw. Universität Groningen sowie ihren Kollegen an der Universität von Padoa für die umfangreichen Studien mit den Krebszellen der Zelllinie A2780, sowie Enzymtests und zahlreiche weiterführenden Studien. Außerdem danke ich Prof. Dr. Ingo Ott von der Technischen Universität Braunschweig und seinen Mitarbeitern für die Studien mit den Krebszellen der Zelllinie MCF-7 und HT-29, sowie den Enzymtests. Prof. Dr. Christian W. Lehmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim danke ich für die Hilfe bei kristallographischen Problemen, Jörg Rust für die Aufnahme von Molekülstrukturen, wenn die Kristalle nicht groß genug waren, um sie im eigenen Haus zu messen.

Zuletzt gilt mein Dank meinen Freunden und vor allem meiner Familie. Sie hat mir diese Ausbildung ermöglicht und mich immer unterstützt.

Abkürzungsverzeichnis

AME	Acrylsäuremethylester
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
BnCoffein	1,3,7-Trimethyl-9-benzylxanthine-8-yliden
BnDip	1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden
Bnim	Benzimidazol
BnMeFcCH ₂	1-(Ferrocenylmethyl)-3-methylbenzimidazol-2-yliden
br	breit (NMR und IR)
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differentialthermoanalyse, differential scanning calorimetry
EA	Elementaranalyse
EC ₅₀	Effektive Inhibitorische Konzentration
Fc	Ferrocenyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, High Performance Liquid Chromatographie
Hz	Hertz
I ^t Bu	1,3- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
IBnCyOH	1-Benzyl-3-(2-hydroxycyclohexyl)imidazol-2-yliden
IC ₅₀	Inhibitorische Konzentration
IDipp	1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
^{Cl} IMe	1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazol-2-yliden
^{AME} IMe	1,3-Methyl-4-(acrylsäuremethylester)imidazol-2-yliden
IMeAntrCH ₂	1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-methylimidazol-2-yliden
IMeBn	1-Benzyl-3-methylimidazol-2-yliden
IMeCHPh ₂	1-Methyl-3-diphenylmethylimidazol-2-yliden
IMeCyOH	1-(2-Hydroxycyclohexyl)-3-methylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IXyl	1,3-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol-2-yliden

J	Kopplungskonstante (NMR)
M	molar
m	Multipllett
MeCoffein	1,3,7,9-Tetramethylxanthine-8-yliden
MS	Massenspektrometrie
NADPH	Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat-Hydrid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Magnetische Resonanz, Nuclear magnetic resonanz
ppm	parts per million
q	Quartett
ROS	reactive Oxygene Species, Reaktive Sauerstoff Spezies
s	Singlett
sept	Septett
sext	Sextett
SIDipp	1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden
t	Tripllett
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbares Licht

Zusammenfassung

N-Heterocyclische Carbene haben sich in den letzten Jahrzehnten von einer Laborkuriosität zu wichtigen Liganden in der Organometallchemie entwickelt. Durch die Isolierung der freien *N*-heterocyclischen Carbene, die Stabilisierung dieser durch die verschiedensten Metalle sowie der Entwicklung der Silberoxidroute ergab sich eine breite Anwendung der NHC-Metall-Komplexe in der Katalyse, aber auch in biologischen Studien gegen Bakterien und Tumorzellen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue *N*-heterocyclische Carben-silberhalogenide und -goldchloride dargestellt werden. Außerdem ist es gelungen den Chloroliganden gegen Thiolate, Dithiocarbamate und Alkinyne auszutauschen. Diese Carben-gold-Komplexe wurden mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und, oftmals, durch Einkristallstrukturuntersuchung, IR- und Massen-Spektren, sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert werden.

Ausgesuchte Carben-goldchloride sowie ihre Pyrimidin-2-thiolat-Derivate wurden in biologischen Studien untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine bessere Wirksamkeit der Thiolatkomplexe im Vergleich zu den Chloridkomplexen. In einer weiteren Studie mit Tumorzellen wurden verschiedene IBnCyOH-Goldthiolate getestet.

Die Oxidation von $^{\text{C}^{\text{I}}}\text{Ime}$ - und IXyl-Goldchlorid mit Iodbenzoldichlorid führt zur Isolierung der entsprechenden Carben-gold(III)trichloride. Mit Trimethylsilylazid wurde bei den Gold(I)- und Gold(III)chloriden das Halogenid gegen einen Azidoliganden ersetzt und so das erste Carben-gold(III)triazid erhalten. Die Azidokomplexe werden zusätzlich zu ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektren, mittels TGA- und DSC-Messungen charakterisiert. Die Goldazide wurden in 1+3-dipolaren Additionsreaktionen eingesetzt und so aus der Reaktion des Goldazid-Komplexes mit Isothiocyanat die Synthese von Tetrazol-5-thiolatliganden am Gold(I)zentrum nachgewiesen.

Abstract

In the last decades *N*-heterocyclic carbenes have grown from laboratory curiosities to important ligands in organometallic chemistry. The isolation of free *N*-heterocyclic carbenes, the stabilisation with various metals and the development of the silver oxide route established a broad spectrum of application in catalysis and biological studies against bacteria and cancer cells.

In this work new *N*-heterocyclic carbene-silverhalides and -goldchlorides have been synthesised. In following reactions the chloro-ligands could be exchanged against thiolates, dithiocarbamates and alkynes. The synthesised complexes were fully characterised by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy as well as single crystal X-Ray diffraction, IR spectroscopy and mass spectrometry.

Biological studies of selected carbene-goldchlorides as well as the pyrimidine-2-thiolato complexes were carried out. The results show improved potency of the thiolato complexes compared to that of the chloride complexes. In a further study with different cancer cells, various IBnCyOH-goldthiolato complexes have been tested.

Oxidation of ^iPr Me- and IXyl-goldchloride with iodobenzene dichloride leads to the formation of the corresponding carbene-gold(III)trichlorides. Carbene-gold(I)azido and gold(III)azido complexes could be isolated from the reaction of trimethylsilylazide with the gold(I)- and gold(III)chloro complexes, respectively. The goldazido complexes were fully characterised by ^1H -, ^{13}C -NMR and IR spectroscopy as well as TGA and DSC measurements. 1+3-Dipolar cycloaddition reactions with the azido complexes and isothiocyanates were carried out and the synthesis of tetrazol-5-thiolateligands at the gold(I) center was confirmed.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Zusammenfassung	IX
Abstract	X
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Ligandensysteme	4
2.1.1 <i>N</i> -heterocyclische Carbene	4
2.1.2 Heterocyclische Thiole	8
2.1.3 Dithiocarbamate	9
2.1.4 Alkinylyle	10
2.1.5 Azide	11
2.2 Eigenschaften von Gold und Goldverbindungen	11
2.3 Metallkomplexe	12
2.3.1 Metallhalogenide mit <i>N</i> -heterocyclischen Carbenliganden	12
2.3.2 Gold-Komplexe mit Thiolatliganden	17
2.3.3 Gold-Komplexe mit Dithiocarbamatliganden	19
2.3.4 Gold-Komplexe mit Alkinylliganden	21
2.3.5 Gold-Komplexe mit Azidliganden und ihre Reaktionen	23
2.4 Goldverbindungen in biologischen Studien	24
3 Ergebnisse und Diskussion	28
3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride	28
3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden	39
3.2.1 Synthese der NHC-Goldthiolate	39
3.2.2 Synthese der NHC-Golddithiocarbamate	88
3.2.3 Synthese der NHC-Goldalkinylyle	97
3.2.4 Synthese der NHC-Gold(I)azide	100
3.3 Synthese der NHC-Gold(III)verbindungen und Ligandenaustauschreaktionen	103
3.3.1 Synthese der NHC-Gold(III)halogenide	103
3.3.2 Synthese der NHC-Gold(III)azide	106
3.4 Umsetzung der NHC-Gold(I)- und Gold(III)azide	109

3.5	Fluoreszenzstudien	113
3.6	Biologische Untersuchungen	117
3.6.1	<i>In vitro</i> Studien mit verschiedenen Carben-goldpyrimidin-2-thiolaten . . .	117
3.6.2	<i>In vitro</i> Studien mit verschiedenen 1-Benzyl-3-(2-hydroxycyclohexyl)imidazol-2-yliden-goldthiolaten	120
3.6.3	Fluoreszenzmikroskopie Studien mit 1-(Anthracen-9-ylmethyl)- 3-methylimidazol-2-yliden-silberchlorid und -goldchlorid	123
4	Fazit und Ausblick	126
5	Experimenteller Teil	129
5.1	Geräte und Chemikalien	129
5.2	Synthese der <i>N</i> -heterocyclischen Carben-silber(I)-Komplexe	131
5.2.1	Synthese der Silberhalogenid-Komplexe	131
5.2.2	Synthese der Silberacetat-Komplexe	132
5.3	Synthese der <i>N</i> -heterocyclischen Carben-gold(I)-Komplexe	133
5.3.1	Umsetzung mit Dimethylsulfid-goldchlorid	133
5.4	Synthese der NHC-Gold(I)thiolate	136
5.4.1	Synthese der Pyridin-2-thiol-Derivate	136
5.4.2	Synthese der Pyrimidin-2-thiol Derivate	141
5.4.3	Synthese der 4-Methylpyrimidin-2-thiol Derivate	146
5.4.4	Synthese der Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat Derivate	151
5.4.5	Synthese der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate	157
5.4.6	Synthese der 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiolDerivate	161
5.4.7	Synthese der 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol-Derivate	162
5.4.8	Synthese der 1-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol-Derivate	165
5.4.9	Synthese der 1-Phenyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol-Derivate	169
5.4.10	Synthese der 1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-thiol-Derivate	172
5.4.11	Synthese der 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivate	175
5.4.12	Synthese der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate	178
5.4.13	Synthese der 2-Thionaphthol-Derivate	181
5.4.14	Synthese der 1-Thionaphthol-Derivate	185
5.4.15	Synthese der Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate	189
5.4.16	Synthese der 1 <i>H</i> -Benzo[d]imidazol-2-thiol-Derivate	193
5.4.17	Synthese der Benzo[d]oxazol-2-thiol-Derivate	194
5.5	Synthese der NHC-Gold(I)dithiocarbamate	196
5.5.1	Darstellung der Dimethyldithiocarbamat-Derivate	196
5.5.2	Synthese der Diethyldithiocarbamat-Derivate	199
5.5.3	Synthese der Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat-Derivate	202
5.5.4	Synthese der Ammonium-methyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)dithiocarbamat-Derivate	203
5.5.5	Synthese der Natrium-piperazin-1,4-bis(carbodithioat)-Derivate	204
5.6	Synthese der NHC-Gold(I)alkinyle	205
5.6.1	Darstellung der Phenylacetylen-Derivate	205

5.6.2	Darstellung der Isopropylidenacetal-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose-Derivate	207
5.7	Umsetzung mit Natriumazid	210
5.8	Synthese der NHC-Gold(III)-Derivate	212
5.8.1	Oxidation mit Iodbenzoldichlorid	212
5.8.2	Umsetzung zum Azid	212
	Tabellenverzeichnis	216
	Abbildungsverzeichnis	218
	Schemaverzeichnis	219
	Literaturverzeichnis	230
	Publikationen	231
A	Anhang	233
A.1	Bindungsparameter der Kristallstrukturen	233
A.2	Zusammenfassung der Kristallographischen Daten	251

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Carbene sind Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs, sie sind in der Regel kurzlebige, reaktive Spezies. Durch die Stabilisierung mit Stickstoffatomen entstehen stabile Carbene, welche sich isolieren lassen. Die größte Gruppe dieser Verbindungen sind *N*-heterocyclische Carbene (NHC), bei denen der Carbenkohlenstoff Teil eines Rings ist und an mindestens ein Stickstoffatom gebunden ist. Praktische Bedeutung erlangten NHC-Liganden unter anderem in der organischen und metallorganischen Katalyse. Für einige bekannte Katalysatoren konnten durch den Austausch von Phosphanliganden durch NHC-Liganden bessere Ergebnisse erzielt werden.^[1] Beide Liganden sind gute σ -Donoren, Phosphane zeigen jedoch ein besseres π -Akzeptor-Verhalten in Metall-Komplexen (s. Abb. 1.1).

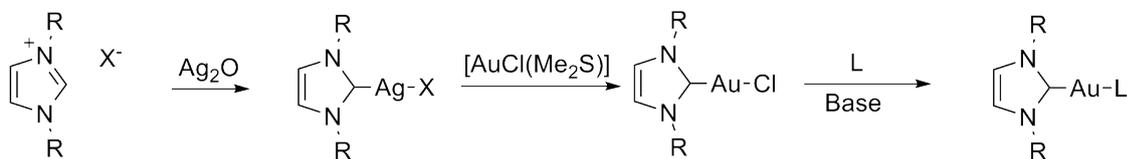


Abb. 1.1: Vergleich der Orbitale der NHC- und Phosphan-Metall-Bindung.

Gegenüber Phosphanen besitzen die *N*-heterocyclischen Carbene in Metall-Komplexen einen großen Vorteil, sie sind einfacher modifizierbar und in den meisten Fällen luft- und wasserstabil. Daher werden NHC-Metall-Komplexe häufig in Analogie zu publizierten und gut untersuchten Verbindungen dargestellt.

Eine Reihe von wasserlöslichen Phosphan-goldthiolat-Komplexen mit heterocyclischen Thiolatliganden wurde synthetisiert und anschließend auf ihre biologische Aktivität untersucht. Dabei wurden zunächst der Triaza-phosphaadamantan-Ligand und sein Diacetyl-Derivat verwendet, sowie substituierte Pyrimidin-2-thiolate, verschiedene benzannilierte Thiolate und andere heterocyclische Thiolatliganden.^[2,3] Von der gleichen Arbeitsgruppe wurden weitere Phosphan-

goldthiolat-Komplexe publiziert, die auf ihre Zytotoxizität und ihre thioredoxinreduktase hemmende Wirkung getestet wurden.^[4,5] Außerdem sind einige Phosphan-gold-Komplexe mit Thiobarbitursäure,^[6] Thiouracil,^[7,8] Methylimidazol-2-thiolat,^[9] und Pyridin-2-thiolat^[8] bekannt.



Schema 1.1: Allgemeiner Syntheseverlauf für NHC-Au-L Komplexe (L = Thiolate, Dithiocarbamate und Alkinylyle).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese einer Bibliothek von NHC-Goldthiolat-Komplexen mit einer Reihe von verschiedenen heterocyclischen Thiolatliganden (s. Abb. 1.2). Dazu sollen zunächst die Imidazolium-, Benzimidazolium- und Coffeinsalze mit Silberoxid deprotoniert und anschließend der Carbenligand durch Transmetallierung auf das Goldchlorid übertragen werden. Die Synthese der Carben-goldthiolate erfolgt anschließend durch Ligandenaustausch des Chloroliganden gegen den in situ deprotonierten Thiolatliganden (s. Schema 1.1). Ausgewählte Carben-goldthiolat Komplexe werden in biologischen Studien auf ihre Aktivität gegen Tumorzellen und die Thioredoxinreduktase getestet. Für IMeAntrCH₂-Silberchlorid und IMeAntrCH₂-Goldchlorid sollen die UV-Absorptionsspektren sowie die Fluoreszenzspektren gemessen und die Komplexe für fluoreszenzmikroskopische Beobachtung von Tumorzellen verwendet werden.

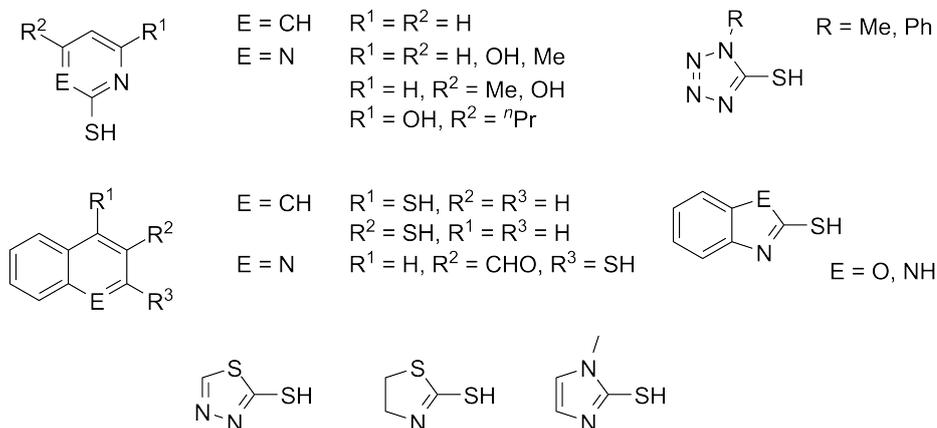
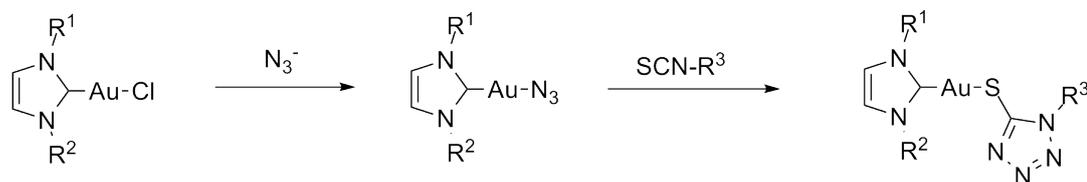


Abb. 1.2: In dieser Arbeit als Thiolatliganden verwendete Thiole.

In einem zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollen NHC-Golddithiocarbamat-Komplexe und NHC-Goldalkinyl-Komplexe dargestellt werden. Für die Alkinyl-Komplexe ist der Synthesever-

lauf analog zu den NHC-Goldthiolat-Komplexen. Die Synthese der Komplexe mit Dithiocarbamatliganden erfolgt mit Hilfe der Natrium- oder Ammoniumsalze ohne zusätzliche Base.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit ist die Synthese von Carben-gold(I)aziden und Carben-gold(III)triaziden. Durch oxidative Addition von Chlor aus Iodbenzoldichlorid soll Gold(I)chlorid zunächst zu Gold(III)trichlorid oxidiert und anschließend mit Trimethylsilylazid der Chloro-Ligand gegen den Azido-Liganden ausgetauscht werden. Die erhaltenen Carben-gold(I)azide sollen für 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen verwendet werden, um Thiotetrazol-Liganden aufzubauen (s. Schema 1.2).



Schema 1.2: Allgemeiner Syntheseverlauf für NHC-Au-N₃-Komplexen und ihrer Reaktion mit Isothiocyanaten.

2 Grundlagen

2.1 Ligandensysteme

2.1.1 *N*-heterocyclische Carbene

„Es wird nun meine nächste Aufgabe sein, das Methylen oder Derivate desselben, die stickstofffrei sind, darzustellen; für die Existenz solcher Substanzen sprechen schon eine ganze Reihe von Beobachtungen...“ schrieb J. U. Nef im Jahre 1895, konnte dieses Vorhaben jedoch nicht verwirklichen.^[10] Dennoch blieben Carbene eine faszinierende Spezies, die in vielen Reaktionen von hohem synthetischen Interesse sind. Während die Synthese stabiler Carbene scheiterte oder nicht zur Isolierung reaktiver Carbene führte, sind Komplexe mit Carbenliganden schon seit einigen Jahren bekannt. Durch Strukturaufklärung von Tschugajeffs „rotem Salz“ bzw. „gelbem Salz“, welche 1925 synthetisiert wurden, konnte 1970 der erste Metall-Carben-Komplex nachgewiesen werden.^[11]

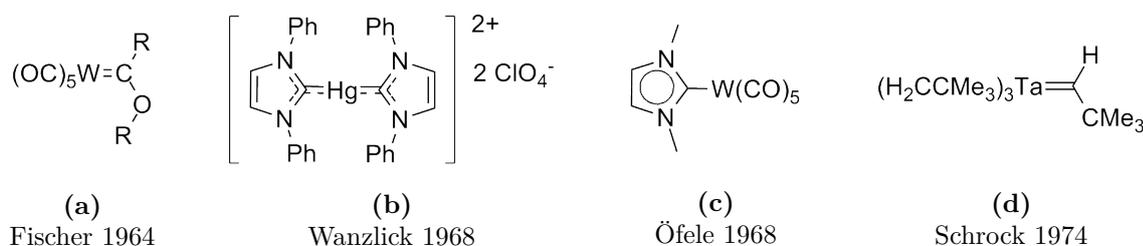


Abb. 2.1: Die ersten publizierten Carben-übergangsmetall-Komplexe.

In den frühen 60ziger Jahren gelang Fischer die Synthese und Charakterisierung eines Metall-Carben-Komplexes durch nukleophilen Angriff von Phenyllithium auf Wolframhexacarbonyl gefolgt von *O*-Alkylierung (s. Abb. 2.1a).^[12] 1968 publizierten Wanzlick^[13] und Öfele^[14] unabhängig voneinander die ersten *N*-heterocyclischen Carben-Metall-Komplexe (s. Abb. 2.1b und 2.1c). Dazu setzte Wanzlick ein Imidazoliumsalz in Gegenwart von Quecksilberacetat um. Öfele gelang

die Synthese des Komplexes durch Erhitzen von Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromat. Wanzlick postulierte bei seiner Synthese ein freies *N*-heterocyclisches Carben (NHC), das im Gleichgewicht mit seinem Dimer, dem Entetramin, steht. Ein Beweis dieser These gelang ihm jedoch nicht. Der Versuch, diese These durch Kreuz-Metathese-Experimente mit unterschiedlich *N,N'*-substituierten Entetraminen zu beweisen, schlug fehl, ein Gleichgewicht des Monomers mit dem Dimer konnte somit nicht vorliegen. Die ersten gesättigten *N*-heterocyclischen Carbene wurden dennoch wenig später aus den von Wanzlick beschriebenen Entetraminen in einer Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen erhalten.^[15] Im Jahr 1974 beschrieb Schrock den ersten Metall-Alkyliden-Komplex, welcher durch das Abstrahieren eines α -Wasserstoffatoms von Tris(neopentyl)-tantaldichlorid hergestellt wurde und ein Metall in einer hohen Oxidationsstufe enthält (s. Abb. 2.1d).^[16]

Die Versuche, freie Carbene zu isolieren, blieben ebenso zahlreich wie erfolglos. Bis zur Isolierung des ersten stabilen, freien Carbens sollten noch 30 Jahre vergehen. Arduengo gelang die Synthese des *N,N'*-Diadamantylimidazol-2-ylidens durch Umsetzung des Imidazoliumsalzes mit Natriumhydrid oder Kalium-*tert*-butoxid in THF.^[17] Nachdem das erste stabile Imidazol-2-yliden (s. Abb. 2.2a) (*R* = Adamantyl) und die gesättigten Imidazolidin-2-yliden-Derivate (s. Abb. 2.2b) isoliert worden waren, setzte eine stürmische Entwicklung der Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene und ihrer Metallkomplexe ein.^[18]



Abb. 2.2: Struktur der stabilen Imidazolin-2-yliden- (a) und der gesättigten Imidazolidin-2-yliden-Derivate. (b)

Carbene lassen sich am besten als neutrale Verbindungen mit einem zweifach koordinierten Kohlenstoffatom beschreiben, die entweder ein freies Elektronenpaar und ein energetisch erreichbares, unbesetztes Orbital oder zwei einfach besetzte nichtbindende Orbitale besitzen. Das Carben kann dabei entweder linear oder gewinkelt aufgebaut sein. Eine *sp*-Hybridisierung, die für die lineare Koordination notwendig wird, führt zu zwei entarteten *p*-Orbitalen und stellt eine

wenig verbreitete, energetisch ungünstige Form dar. Energetisch günstiger ist ein nicht linear umgebener Kohlenstoff mit sp^2 -Hybridisierung. Das nicht bindende p_y -Orbital bleibt energetisch unverändert, wenn die Hybridisierung von sp zu sp^2 geändert wird. Das sp^2 -Hybridorbital, auch als σ -Orbital bezeichnet, erfährt durch seinen s -Charakter eine Stabilisierung. Es können vier verschiedene elektronische Zustände vorliegen (s. Abb. 2.3). Dabei können die beiden nicht bindenden Elektronen entweder mit parallelem Spin die beiden leeren Orbitale jeweils einfach besetzen, was zu einem Triplett-Grundzustand führt ($\sigma^1 p_\pi^1, {}^3B_1$). Alternativ kann sich ein Singulett-Grundzustand bilden, bei dem beide Elektronen mit antiparallelem Spin das σ -Orbital besetzen ($\sigma^2 p_\pi^0, {}^1A_1$). Neben diesen beiden elektronischen Zuständen sind zwei weitere Besetzungszustände denkbar. Der energetisch höher liegende, weniger stabile $\sigma^0 p_\pi^2$ Zustand (1A_1) und der angeregte $\sigma^1 p_\pi^1$ Zustand (1B_1), in dem sowohl das p_π -Orbital als auch das σ -Orbital jeweils einfach mit antiparallelem Spin besetzt sind, spielen für weitere Betrachtungen keine Rolle.^[19] Der Energieunterschied zwischen den beiden Orbitalen sollte 2 eV betragen, um den Singulett-Grundzustand zu stabilisieren. Liegt die Energielücke unterhalb von 1,5 eV ist dagegen der Triplett Grundzustand bevorzugt.^[20]

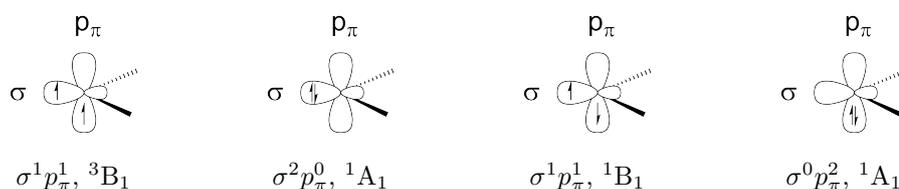
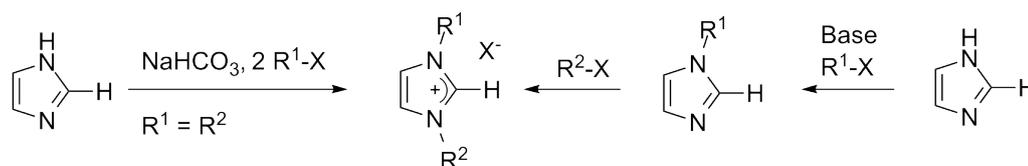


Abb. 2.3: Mögliche elektronische Zustände des Carbenkohlenstoffs.

Die Multiplizität des Grundzustandes bestimmt die Eigenschaften und die Reaktivität eines Carbens. Singulett-Carbene besitzen ein gefülltes σ -Orbital sowie ein leeres p_π -Orbital und sollten daher ambiphile Eigenschaften zeigen.^[21] Die Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs erfolgt durch zwei sich ergänzende Effekte, dem induktiven und dem mesomeren Effekt der Substituenten des Carbenkohlenstoffs.^[22] Elektronegative Substituenten stabilisieren den Singulett-Grundzustand, während elektropositive Substituenten den Triplett-Zustand stabilisieren.^[23] Außerdem lassen sich die Substituenten am Carbenkohlenstoff in zwei verschiedene Gruppen aufteilen, die der elektronenschiebenden Substituenten (z.B. $-F$, $-Cl$, $-NR_2$, $-PR_2$, ...) und die der elektronenziehenden Substituenten ($-COR$, $-CN$, $-CF_3$, ...).^[22] Carbene mit zwei π -Donoren sind in der Regel stark gewinkelt. Durch die Wechselwirkung der π -Elektronenpaare der Substituenten mit dem

p_π -Orbital am Carbenkohlenstoffatom wird dieses energetisch angehoben, wodurch die Energielücke zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital steigt. Wichtige Vertreter dieser Carbene sind die *N*-heterocyclischen Carbene, in denen das Carbenzentrum von mindestens einem Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft stabilisiert wird. Die häufigsten heterocyclischen Verbindungen, die als Carbenliganden eingesetzt werden, sind die vom Imidazol abgeleiteten Imidazol-2-ylidene.^[1] Bis heute sind viele theoretische Beschreibungen veröffentlicht, die sich mit der Auswirkung der Substituenten und der elektronischen Konfiguration um das Carbenzentrum beschäftigen.^[24–28]

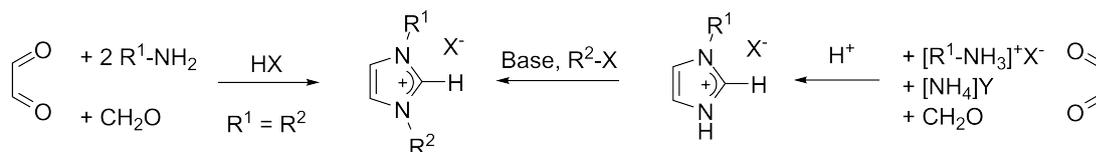


Schema 2.1: Synthesewege für symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze durch nukleophile Substitution.

Die Synthese von freien Imidazol-2-ylidenen und ihren Metall-Komplexen geht von einfach zugänglichen Imidazoliumsalzen aus, die mit Base deprotoniert werden können. Die Imidazoliumsalze können über verschiedene Synthesewege dargestellt werden. Zum einen können die Stickstoffatome des Imidazols durch einen nukleophilen Angriff substituiert werden (s. Schema 2.1), zum anderen können die Imidazoliumkerne durch Mehrkomponentenreaktionen aufgebaut werden (s. Schema 2.2).^[29]

Für die erste Methode wird zunächst das Imidazol deprotoniert und anschließend durch Zusatz eines Alkylhalogenids der erste Substituent eingeführt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird entweder das gleiche, oder ein unterschiedliches Alkylhalogenid zugesetzt.^[29] Auf diese Weise können sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Imidazoliumverbindungen dargestellt werden.^[19] Die Methode ist im Wesentlichen auf die Einführung primärer Alkylgruppen beschränkt, allerdings wurde auch die Synthese mit Arylgruppen beschrieben.^[30] Es können 4,5-substituierte Imidazoliumsalze, Benzimidazoliumsalze und auf Coffein basierende Salze eingesetzt werden.

Bei der zweiten Methode werden primäre Amine mit Glyoxal und Formaldehyd unter sauren Bedingungen umgesetzt (s. Schema 2.2). Dabei entsteht zunächst ein Diimin, das isoliert werden kann, wodurch ungewöhnliche Substituenten eingeführt werden können,^[31] oder die Synthese erfolgt direkt in einer Eintopfreaktion. Für die Synthese unsymmetrisch substituierter Imida-



Schema 2.2: Synthesewege für symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze durch Mehrkomponentenreaktion.

zolumverbindungen wird zunächst mit einem Äquivalent primärem Alkylammoniumsalz und Ammoniumsalz umgesetzt, so dass ein monosubstituiertes Imidazoliumsalz entsteht (s. Abb. 2.2). Anschließend kann durch Deprotonierung und Zugabe eines Alkylhalogenids der zweite Substituent eingeführt werden. Es stehen neben diesen einfachen Synthesemethoden weitere Synthesemethoden für ungewöhnliche Substitutionsmuster, Triazoliumsalze und den Aufbau größerer Ringe zur Verfügung, die in verschiedenen Übersichtsartikeln zusammengefasst worden sind.^[19,21,32]

2.1.2 Heterocyclische Thiole

Heterocyclische Thiole besitzen häufig einen Stickstoffheterocyclus und ein exocyclisches Schwefelatom. Die Darstellung erfolgt meist durch Austausch eines reaktiven Halogenids mit einem Schwefelatom durch eine Sulfid-Quelle wie etwa Na_2S , H_2S oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, durch Ringschlussreaktionen mit Thiourea (Pyrimidin-Derivate) oder Cycloadditionsreaktionen von Aziden mit Thioisocyanaten (Thiotetrazole).^[33-36] Im Feststoff liegen heterocyclische Thiole meist als Thion vor,^[37,38] sie unterliegen jedoch in der Regel einer lösungsmittelabhängigen Thion-Thiol-Tautomerie.^[39] Die heterocyclischen Verbindungen sind schwache Säuren mit einem pK_s -Wert im Bereich von 5-11 (z.B. Imidazolin-2-thion $\text{pK}_s = 11$).^[40] Die meisten heterocyclischen Thiole besitzen ein azides Proton, sie können aber wie Imidazol-2-thiol und Benzimidazol-2-thiol ein weiteres azides Proton tragen. Häufig wird bei einer Deprotonierung nur ein Proton abstrahiert. Disubstituierte Pyrimidine wie etwa 4-Hydroxy-2-mercaptopyrimidin (Thiouracil) können durch Base auch zum Dianion deprotoniert werden.^[41] Die Deprotonierung gelingt mit wässriger oder alkoholischer Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung, einige lassen sich sogar durch Lösungsmittel wie Methanol oder Ethanol deprotonieren. Organische Basen wie Triethylamin oder Trimethylamin zeigen ebenso erfolgreich eine Deprotonierung von heterocyclischen Thionen. Außerdem lassen sie sich mit Natrium in Alkohol oder Natriumhydrid und Metallalkylen

deprotonieren.^[41]

Aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den in der Natur wichtigen Nucleinsäuren werden heterocyclische Thione häufig als Grundlage für Medikamente verwendet. So vermindert 2-Mercaptopyridin das Wachstum von Hefen, Pilzen und Bakterien und seine Derivate werden in der Kosmetikindustrie verwendet (Zinkpyrithion).^[42] Thiouracil ist die Grundstruktur einiger Medikamente, 6-Propyl-Thiouracil findet z.B. Anwendung als Schilddrüsenmedikament, ebenso wie 1-Methylimidazol-2-thiol.^[43–45] Heterocyclische Thiole finden auch in der metallorganischen Chemie als Liganden für eine Reihe von Übergangsmetallen Anwendung.^[41]

2.1.3 Dithiocarbamate

Dithiocarbamate sind einfache anionische Liganden der Form $(R_2C-NS_2^-)$. Aufgrund der einfachen Synthese von Dithiocarbamaten sind sie bereits seit etwa 160 Jahren bekannt und wurden erstmals 1850 durch Debus beschrieben.^[46] Die Reaktion von sekundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff in Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumhydroxid liefert schnell und sauber die entsprechenden Natrium- bzw. Kaliumsalze in hohen Ausbeuten (s. Schema 2.3).^[47] Für die Synthesen kann anstelle der Alkalimetallhydroxide auch Ammoniak als Base verwendet werden, dabei werden die Ammoniumsalze erhalten.^[48]



Schema 2.3: Allgemeine Synthese von Alkalimetall-dithiocarbamaten (M = Na, K).

Für die Synthese sind eine Vielzahl von verschiedenen sekundären Aminen, vor allem Dialkylamine, geeignet. Die meisten Verbindungen sind wasserlöslich, wird die Synthese jedoch in Alkohol durchgeführt, fallen die farblosen bis leicht gelben Produkte aus der Reaktionslösung aus, können getrocknet und anschließend gelagert werden. Diaryldithiocarbamate und die entsprechenden monoalkyl-substituierten Dithiocarbamate sind nicht so verbreitet, wie die Dialkyl-Derivate. Bei diaryl-substituierten Verbindungen ist die Synthese aufwendiger als bei den dialkyl-substituierten Derivaten, während sich die mono-substituierten Dithiocarbamate unter Bildung von Isothiocyanaten schnell zersetzen.^[47] Auch die Umsetzung weniger basischer Amine mit metallischem Kalium und Schwefelkohlenstoff in THF bei tiefen Temperaturen führt zu Dithiocarbamaten. Hier seien vor allem Derivate des Indols, Indolins, Carbazols, aber auch des

Imidazols genannt.^[49] Einfache Bis-dithiocarbamate wie z.B. Piperazinyl-bis(dithiocarbamate) können durch Umsetzen des Diamins mit Base und Schwefelkohlenstoff erhalten werden.^[50] Anwendung fanden und finden Dithiocarbamate in der anorganischen Analyse, da ihre Metall-Komplexe häufig unlöslich in Wasser sind und damit aus der Analysenlösung ausfallen und charakterisiert werden können.^[51] Außerdem können Dithiocarbamate für die Trennung verschiedener Metall-Ionen in der HPLC^[52] und der GC^[53] verwendet werden. Sie dienen als Zusätze in Beschleunigern für die Gummi-Vulkanisierung sowie in Fungiziden und Pestiziden.^[47] Dithiocarbamate sind Nukleophile und gehen Substitutionsreaktionen mit Halogenalkanen ein, aus dieser Reaktion entstehen neue Organoschwefelverbindungen. Außerdem lassen sie sich elektrochemisch oder mit Oxidationsmittel wie I₂ leicht oxidieren und bilden über eine radikalische Zwischenstufe Thirame der Formel R₂NC(S)SSC(S)NR₂.^[47] Charakteristisch für die Dithiocarbamate ist die NMR-Resonanz des Kohlenstoffatoms, das weit im tiefen Feld liegt. Für NaS₂CNEt₂ liegt das Signal bei einer Verschiebung von 207.3 ppm (D₂O), während es für das Tetrabutylammonium-Derivat bei 212.0 ppm (CDCl₃) liegt.^[54]

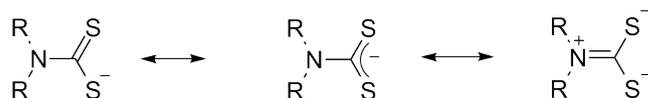


Abb. 2.4: Resonanzstrukturen des Dithiocarbamats.

Dithiocarbamate können eine große Zahl von Metallen in vielen Oxidationsstufen stabilisieren, z.B. Kupfer +II bis +IV, Silber +I, und Gold +I bis +III. Die Möglichkeit der Bildung einer Resonanzform, in der der Stickstoff eine positive Ladung und beide Schwefelatome eine negative Ladung tragen, spielt hierbei eine wichtige Rolle (s. Abb. 2.4). So ist von Dithiocarbamaten bekannt, dass sie sowohl Low-Spin-Komplexe (starkes Ligandenfeld), als auch High-Spin-Komplexe (schwaches Ligandenfeld) stabilisieren und dass dabei die Dithiocarbamat-Struktur bzw. die Struktur mit einem positiven Stickstoff wichtig ist. Dithiocarbamatliganden sind gegenüber Basen stabil, zersetzen sich jedoch unter sauren Bedingungen unter Rückbildung des Amins und Schwefelkohlenstoffs.^[47]

2.1.4 Alkinyle

Alkine sind elektronenreiche Verbindungen mit einer C-C-Dreifachbindung. Sie besitzen zwei sp-hybridisierte Kohlenstoffatome, die durch eine σ -Bindung und zwei orthogonal zueinander

stehende π -Systeme miteinander verbunden sind. Terminale Alkine besitzen ein azides Proton und können mit starken Basen deprotoniert werden. Sie werden in einer Vielzahl von organischen Reaktionen eingesetzt. Alkine eignen sich als Liganden für Übergangsmetalle und können entweder über ihr π -System oder als Alkinyne, deprotoniert über eine σ -Bindung, an ein Metall koordinieren.

2.1.5 Azide

Azide sind die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 , einer farblosen, stark endothermen (Bildungsenthalpie $\Delta H_f(\text{fl}) = + 264 \text{ kJ/mol}$) Flüssigkeit. Durch starkes Erhitzen oder durch Schlag setzt ein explosionsartiger Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff ein, bei dem große Wärmemengen frei werden. Azid-Ionen sind symmetrische lineare Ionen mit einem mittleren Bindungsabstand von 1.18 \AA , sie sind Pseudohalogenide und isoelektronisch mit CO_2 und N_2O . Die mehr kovalent gebauten Schwermetallazide sind, wie die Stickstoffwasserstoffsäure, in der Regel stoßempfindlich und zersetzen sich explosionsartig bei Schlag oder Hitzeeinwirkung unter Stickstoff-Freisetzung.^[55]

In der organischen Chemie werden Azide bei 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen eingesetzt. Nach dem von Huisgen beschriebenen Cycloadditionsprinzip können anorganische oder organische Azide und Alkine, Alkene, Nitrile sowie Isonitrile verwendet werden, um fünfgliedrige Heterocyclen aufzubauen.^[56] Verbessert wurde die seit 1960 bekannte Reaktion durch Sharpless, indem er der Reaktion einen Kupfer(I)-Katalysator zusetzte. So wird bei der Synthese regioselektiv nur eines der möglichen Additionsprodukte erhalten. Werden für die Synthese Isothiocyanate als Dipolarophile eingesetzt, entstehen Tetrazolringe mit einem exocyclischen Schwefelatom.^[45]

2.2 Eigenschaften von Gold und Goldverbindungen

Gold ist ein edles Metall, das in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustand zu finden ist. Reines Gold ist ein rötlichgelbes, weiches Metall hoher Dichte, das aufgrund der Lanthanoid-Kontraktion und relativistischer Effekte besondere Eigenschaften besitzt. Das elektrisch gut leitende Gold besitzt das größte Redoxpotential ($\epsilon_0 = +1.50 \text{ V}$ für Au/Au^{3+}) unter den Metallen, außerdem zeigt es die größte Pauling-Elektro negativität ($\text{EN} = 2.4$) sowie die negativste Elektronenaffinität (-2.31 eV) und die positivste Ionisierungsenergie ($+9.22 \text{ eV}$). Gold kann ent-

gegen seinem metallischen Charakter auch als Monoanion existieren und verhält sich hierin halogenanalog.^[55] Gold ist chemisch inert, es wird weder durch Sauerstoff angegriffen, noch absorbiert es auf seiner kompakten Oberfläche kleine Moleküle aus der Gasphase, gelöst werden kann Gold nur durch stark oxidierende Lösungsmittel. Dabei wird häufig Königswasser genutzt, in dem sich elementares Gold unter Bildung der Tetrachlorgoldsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ löst. Die häufigsten Oxidationsstufen, in denen Gold in seinen Verbindungen vorkommt, sind die Oxidationsstufen +I und +III, es kann aber auch in der Oxidationsstufe -I, 0 und +II vorliegen, in AuF_5 sogar in der Oxidationstufe +V.^[57] Für Goldverbindungen finden sich häufig Metall-Metall-Kontakte im Bereich von 2.5 - 3.3 Å. Damit sind diese Gold-Gold-Kontakte sowohl kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.4 Å^[55]), als auch kürzer als der Atomabstand in metallischem Gold (2.88 Å^[55]).^[51] Solch kurze Gold-Gold-Abstände finden sich meist in der Koordinationschemie bei Gold(I)-Zentren. Sie stehen in der Regel senkrecht zu der linearen Bindungsachse, die Bindungsenergie liegt im Bereich einfacher Wasserstoffbrückenbindungen bei 29 - 46 kJ/mol.^[58] Die Eigenschaft des Goldes, Wechselwirkungen mit weiteren Organogold-Einheiten einzugehen, wird als Auophilie bezeichnet. Dadurch ergeben sich häufig ausgedehnte Strukturen im Festkörper, wie etwa Schichtstrukturen.^[51] Heutzutage werden die bei Gold gefundenen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen auch für andere geschlossenen Schalen beobachtet und der Begriff der Auophilie auf Ag(I)-, Cu(I)ionen und einige andere Metalle ausgeweitet.^[58] Das farblose Gold(I)ion besitzt in seinen Verbindungen vorwiegend die Koordinationszahl 2 (lineare Koordination) und seltener die Koordinationszahl 3 (trigonal-planar) oder 4 (tetraedrisch oder quadratisch-planar). Es kann durch starke Oxidationsmittel wie etwa elementaren Halogenen zum gelben Gold(III)ion oxidiert werden, das eine Koordinationszahl von 4 mit quadratisch-planarer Ligandenanordnung bevorzugt.

2.3 Metallkomplexe

2.3.1 Metallhalogenide mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden

Aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den weit verbreiteten Phosphanliganden werden *N*-heterocyclische Carbene gerne mit Phosphanliganden verglichen. Beide Liganden sind gute σ -Donatoren, Phosphane sind allerdings bessere π -Akzeptoren. Die Carbenliganden besitzen einen großen Vorteil. Bei ihnen befinden sich die Substituenten nicht direkt am Donoratom, so dass es möglich

ist, die sterischen Effekte der Substituenten zu variieren, ohne die elektronischen Effekte des Liganden stark zu beeinflussen.^[59] Dies ist vor allem in der Katalyse von großem Vorteil, kann aber auch bei der Synthese von Metall-Komplexen hilfreich sein. Beide Liganden werden als stabilisierende Liganden für Metall-Komplexe verwendet und bilden analoge Komplexe der Form $[MX_n(L)_n]$ ($X = \text{Halogenid}$; $L = \text{Phosphan, NHC}$).^[59] Auch die höhere Stabilität von Carbenen gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, sowie eine bessere Stabilität gegenüber Oxidation macht sie interessant für Anwendungen.^[28] Aufgrund dieser Tatsache werden NHC-Metall-Komplexe hergestellt und auf ihre katalytische oder biologische Wirksamkeit getestet.

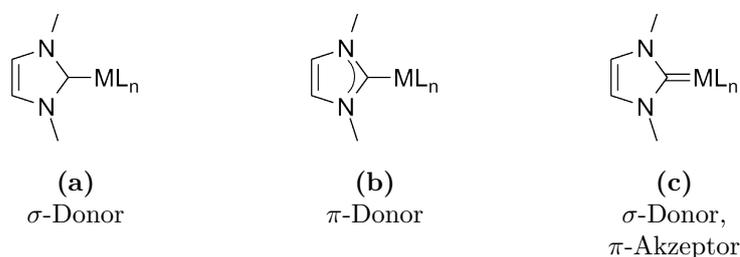
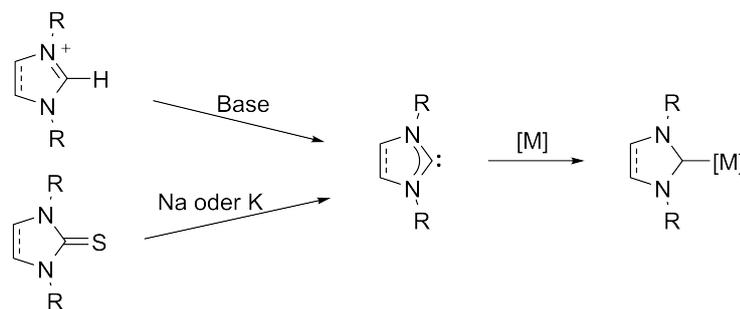


Abb. 2.5: Bindungsverhältnisse in NHC-Metall-Verbindungen.

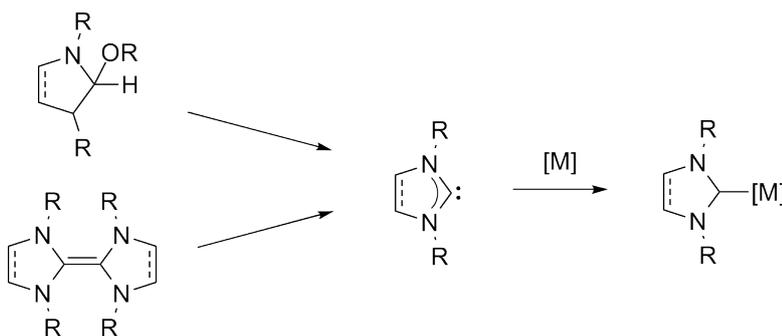
N-Heterocyclische Carbene sind heute weit verbreitet als Liganden in der anorganischen und metallorganischen Chemie. Sie bilden Komplexe mit frühen und späten Übergangs-, mit Seltenerd- und mit Hauptgruppenmetallen.^[60,61] Eine Analyse der elektronischen Eigenschaften von Carben-Metall-Komplexen mit Imidazol-2-ylidenen impliziert die Bindung als einen reinen σ -Donor ($R_2C \rightarrow ML_n$),^[61] während die π -Rückbindung ($R_2C \leftarrow ML_n$) eine sehr geringe bis keine Rolle spielt.^[60] Bei der Betrachtung der Bindungsverhältnisse des Imidazol-2-yliden-Rings wird die Stabilisierung des Carbens auf π -Elektronen-Delokalisierung ($N \rightarrow C_{Carben}$) zurückgeführt, was zu einem teilweise besetzten p_π -Orbital führt und somit keine π -Rückbindung vom Metall möglich ist. Damit scheint die Darstellung mit einer Doppelbindung zwischen dem Carbenliganden und dem Metall-Fragment (s. Abb. 2.5c) am wenigsten der Realität zu entsprechen.^[62] Die beiden weiteren Lewis Darstellungen in Abbildung 2.5a und 2.5b beschreiben die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in Carben-Metall-Komplexen wahrscheinlich am besten. In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der Carben-Metall-Komplexe die Darstellung des trivalenten Kohlenstoffs (σ -Donor) verwendet.

Die ersten Methoden zur Synthese von NHC-Metall-Komplexen führten immer über das freie



Schema 2.4: Darstellung von NHC-Metall-Komplexen über das freie Carben.

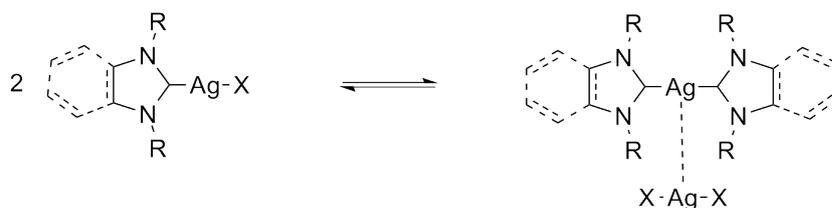
Carben, das isoliert oder einfach in situ umgesetzt wurde. Die am häufigsten angewendete Methode ist hierbei die Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit Base. Die erste erfolgreiche Synthese wurde mit Natriumhydrid in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid durchgeführt (s. Schema 2.4).^[17] Das freie Carben kann auch durch Reduktion des Imidazol-2-thions mit Natrium oder Kalium in siedendem Tetrahydrofuran erzeugt werden, jedoch kann bei dieser Methode die thermische Labilität der freien Carbene in Lösung zu einem Problem führen.^[21] In Schema 2.5 sind außerdem weitere Methoden zur Freisetzung eines Carbens dargestellt. Die erzeugten freien Carbene können anschließend mit einem Metallsalz zu einem Carben-Metall-Komplex umgesetzt werden. Die beschriebenen Methoden sind nicht auf die vom Imidazol abgeleiteten Carbene begrenzt, sie funktionieren ebenso gut bei Benzimidazolium-Derivaten und anderen bekannten *N*-heterocyclischen Carbenen. Alle bisher beschriebenen Synthesen müssen wegen der Reaktivität der freien Carbene unter inerten Bedingungen durchgeführt werden.



Schema 2.5: Synthesewege für NHC-Metall-Komplexe über das freie Carben.

1998 berichteten Wang und Lin über eine neue, einfache Methode zur Darstellung von NHC-Silber-Komplexen und konnten zeigen, dass der Carbenligand auf andere Metalle übertragen

werden kann.^[63] Dazu setzten sie *N,N'*-Diethylbenzimidazoliumsalze mit der milden Base Silberoxid um. Diese Methode bietet einige Vorteile: die Synthese kann an der Luft erfolgen, auf das Trocknen der eingesetzten Lösungsmittel kann verzichtet werden, der Reaktion muss keine weitere Base zugesetzt werden und das entstehende Silberhalogenid kann mit Hilfe eines basischen Phasen-Transfer-Katalysators erneut zur Synthese von NHC-Silber-Komplexen eingesetzt werden.^[63] Heute ist die von Wang und Lin beschriebene Methode, NHC-Silber-Komplexe darzustellen, als Ag₂O-Route bekannt und kann bei einer Vielzahl von NHC-Liganden und Metallen angewendet werden. Die Effektivität dieser Reaktion hängt vermutlich von der Azidität des Protons an der Carbenposition, dem sterischen Anspruch der Stickstoffsubstituenten und der Nukleophilie des *N*-heterocyclischen Carbens ab.^[64] 2007 wurde eine theoretische Arbeit veröffentlicht, in der der Mechanismus der Reaktion zwischen Silberoxid und Imidazoliumsalz aufgeklärt werden konnte. Dabei wird ein Reaktionsverlauf beschrieben, an dem zwei Imidazoliumsalze beteiligt sind. Zunächst wird einer der beiden Carbenliganden deprotoniert, wobei der zweite durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des Silberoxids stabilisierend wirkt, anschließend erfolgt eine Metallierung. Diese beiden Schritte, Deprotonierung und Metallierung, erfolgen im Anschluß erneut für das zweite Imidazoliumsalz.^[65] Anhand des vorgeschlagenen Mechanismus und einiger ¹³C-NMR-spektroskopischer Studien kann das in Schema 2.6 dargestellte Gleichgewicht zwischen [AgX(NHC)] und [AgX₂][Ag(NHC)₂] erklärt werden, wobei die Lage des Gleichgewichts in Lösung anscheinend vom Lösungsmittel und dem sterischen Anspruch der NHC-Liganden abhängt, im Kristall jedoch häufig das Biscarben beobachtet wird.^[21,65-67] Neben Silberoxid können weitere Silbersalze in der Synthese der NHC-Silber-Komplexe eingesetzt werden, z.B. Ag(OAc), Ag₂CO₃ oder KOH/AgCl.^[64,67,68]

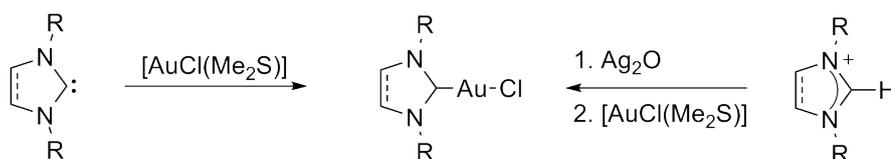


Schema 2.6: Gleichgewicht zwischen dem Monocarben-Komplex [AgX(NHC)] und dem Biscarben-Komplex [AgX₂][Ag(NHC)₂].

Die dargestellten NHC-Silber-Komplexe dienen häufig nur als Zwischenprodukt für die Synthese anderer NHC-Metall-Komplexe. Dabei kann ein breites Spektrum an Substituenten eingesetzt

werden und der Carbenligand auf Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen übertragen werden (z.B. Au(I), Cu(I,II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I,III), Ir(I,III) und Ru(II,III,IV)). Die Transmetallierung kann ebenso wie die Synthese der NHC-Silber-Komplexe unter milden, atmosphärischen Bedingungen stattfinden.^[69] Für die Kupfergruppe sind theoretische Studien durchgeführt worden, die einen Hinweis darauf geben, warum der Carbenligand von Silber auf Kupfer- und Goldhalogenide übertragen werden kann. Für die Dissoziationsenergie der Carben-Metall-Bindung in der Reihe Kupfer, Silber, Gold wird für das NHC-Silberchlorid mit 53.1 kcal/mol der niedrigste Wert berechnet, mit 76.3 kcal/mol der höchste für das NHC-Goldchlorid.^[60]

Die ersten kationischen Biscarben-gold-Komplexe $[\text{Au}(\text{NHC})_2]^+$ wurden bereits 1974 publiziert, sie wurden durch Reaktion eines elektronenreichen Olefins mit einer geeigneten Metallquelle hergestellt.^[70] In den folgenden Jahren konnten durch Reaktion von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ mit lithiiertem Benzimidazol und anschließender Protonierung oder durch Cyclisierung von Isonitril-Liganden weitere NHC-Gold-Komplexe dargestellt werden, allerdings waren die Synthesen zu diesem Zeitpunkt eher ungewollte Nebenreaktionen.^[64] 1998 wurden die ersten NHC-Gold-Komplexe durch Transmetallierung des Carbenliganden, ausgehend von den entsprechenden Silber-Komplexen, isoliert.^[63] Ein paar Jahre später wurden NHC-Gold-Komplexe in biologischen Studien eingesetzt, um ihre Eigenschaften als antimitchondrial und antimikrobiell wirkende Substanzen zu untersuchen.^[71,72] Außerdem wuchs das Interesse an den katalytischen Eigenschaften von NHC-Goldchloriden und damit ihre Synthesen. Bereits 2005 erschien der erste Übersichtsartikel über die Synthese der NHC-Gold-Komplexe und ihre potentiellen Anwendungen in der Katalyse.^[73] Weitere folgten in den letzten Jahren,^[74,75] darunter auch ein Übersichtsartikel mit Ergebnissen zur möglichen Anwendung von NHC-Gold-Komplexen in der Medizin.^[76]



Schema 2.7: Gängige Synthesemethoden für NHC-Gold(I)-Komplexe.

Bis heute haben sich besonders zwei Synthesemethoden für NHC-Gold(I)-Komplexe etabliert, entweder die Synthese über das freie Carben oder die Transmetallierung über den NHC-Silber-Komplex (s. Abb. 2.7).^[75] Für die Deprotonierung der Imidazoliumsalze werden in der Regel starke Basen, wie Natriumhydrid oder Kalium-*tert*-butoxid, verwendet,^[64] es wurde jedoch auch

von erfolgreichen Synthesen berichtet, die mit schwachen Basen wie etwa Carboxylat oder Carbonat erfolgreich verlaufen.^[77,78] Etwa 20 % aller publizierten NHC-Gold-Komplexe werden durch Freisetzen des Carbens in Gegenwart einer Goldquelle synthetisiert, über die Silber-Transfer-Methode sind es sogar 70 %.^[64] Dies ist verständlich, da bei der Freisetzung des Carbens in der Regel unter Schutzatmosphäre gearbeitet werden muss und die Silber-Transfer-Methode ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden kann.

Die Reaktion der NHC-Gold(I)-Komplexe mit Iod, Brom oder Chlor führt in der Regel zu den entsprechenden Gold(III)-Komplexen.^[79–81] Dabei wird häufig in Dichlormethan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gearbeitet, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Bei Raumtemperatur werden bei der Umsetzungen mit Brom und Chlor auch Halogenierungen an den Seitenketten oder an den Substituenten in den 4,5-Positionen der Imidazol-2-ylidene beobachtet.^[82–84] Auch die oxidative Addition von Chlor mit festem Iodbenzoldichlorid an NHC-Gold(I)-Komplexe liefert in guten Ausbeuten das NHC-Gold(III)trichlorid. Dabei bietet sich der Vorteil, dass Iodbenzoldichlorid im Vergleich zu freiem Chlor weniger reaktiv ist und es dadurch auch bei Raumtemperatur nicht zu Chlorierungen der Seitenkette kommt.^[85] Außerdem kann das feste Chlorierungsmittel sicherer und besser gehandhabt werden.

2.3.2 Gold-Komplexe mit Thiolatliganden

In der Literatur sind viele anorganische Gold-Schwefel-Verbindungen bekannt, die aus linearen S-Au-S-Einheiten aufgebaut sind, z.B. kubische Cluster der Form $[\text{Au}_8\text{S}_{12}]^{4-}$.^[86] Gold-Komplexe reagieren schnell mit Organoschwefel-Verbindungen, und bilden eine ganze Reihe von Addukten.^[48] Einfache Beispiele sind das Tetrahydrothiophen- oder das Dimethylsulfid-goldchlorid, in denen die Schwefelverbindung als neutraler Ligand an das Goldchlorid koordiniert. Diese Schwefel-Gold-Bindung ist labil, die Schwefelliganden können gut gegen andere Liganden z.B. Phosphane oder *N*-heterocyclische Carbene ausgetauscht werden. In den so entstehenden Phosphan- oder NHC-Goldchloriden kann der negativ geladene Chloroligand unter basischen Bedingungen gegen andere negative Liganden, wie etwa einem Thiolatliganden, ausgetauscht werden. Goldverbindungen mit Thiolatliganden sind in der Organometallchemie weit verbreitet und das Interesse an diesen Verbindungen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Sie werden in der Pharmakologie, für die Beschichtung auf Oberflächen, zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln und in der Glas- und Keramik-Technologie eingesetzt.^[6,51,87,88] Thiolatliganden

werden zur Bindung schwerer Metallatome, in der Photothermographie und in photographischen Materialien verwendet.^[89]

Viele der dargestellten Goldthiolat-Komplexe werden durch Phosphane stabilisiert und zeigen Lumineszenz im festen Zustand und in Lösung. Diese Lumineszenz kann stark durch den Thiolatliganden beeinflusst werden, z.B. wenn dieser chromophore Gruppen trägt.^[90] Es sind auch eine ganze Reihe von dinuclearen Goldthiolat-Komplexen mit Diphosphanliganden bekannt, die offenkettige Strukturen bilden und mit aromatischen Thiolen substituiert sind.^[91,92] Alle diese Komplexe weisen Gold-Gold-Wechselwirkungen auf, sie lumineszieren in Abhängigkeit vom Thiolatliganden und von den Metall-Metall-Wechselwirkungen. Im dialkylsubstituierten Benzimidazol-2-yliden-goldchlorid konnte der Chloroligand durch Phenylthiolat ausgetauscht werden, sie lumineszieren sowohl im festen Zustand als auch in Lösung.^[93]

Für die biologische bzw. medizinische Anwendung stehen besonders die Goldthiolatverbindungen mit heterocyclischen Thiolen im Fokus des Interesses. Diese Verbindungen können als Biometika eingesetzt werden, da häufig für den Liganden alleine bereits eine biologische Aktivität bekannt ist. Durch die Koordination eines Metallatoms kann z.B. die Wirkung oder der Transport zum Wirkort verbessert werden.^[6,94,95]

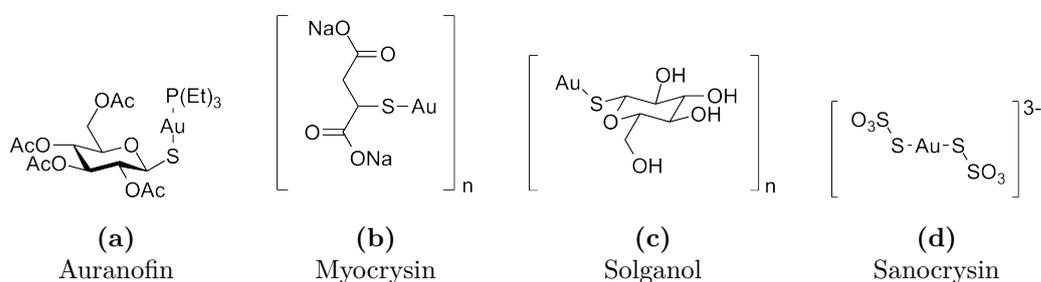


Abb. 2.6: Strukturen bekannter Goldthiolat-Komplexe mit biologischer Aktivität.

Die wohl bekanntesten Verbindungen auf dem Gebiet der Goldthiolat-Komplexe mit biologischer Wirkung sind zum einen das Auranofin (eine monomere neutrale Phosphan-goldthiolat-Verbindung) und zum anderen das Myocrysin (eine polymere geladene Goldthiolat-Verbindung; s. Abb. 2.6). Bereits 1927 wurden Aurothioglucose (Solganol) und das Natriumsalz des Gold(I)-thiosulfats (Sanocrysin) zur Behandlung von rheumatischem Fieber und Tuberkulose eingesetzt, wobei Letzteres keine Wirkung auf die Krankheitssymptome hatte, sich die Patienten aber allgemein mit dem Medikament besser fühlten.^[48] Die Ähnlichkeit zwischen Phosphanli-

ganden und NHC-Liganden hat zur Synthese einiger NHC-Goldthioglucose-Derivate durch die Reaktion der entsprechenden Goldchloride mit Thioglucose unter basischen Bedingungen geführt,^[96,97] deren biologische Aktivität getestet wurde.^[98,99] Weitere Beispiele für Komplexe von *N*-heterocyclischen Carben-gold-Komplexen mit Thiolatliganden sind eher selten. Ein einfaches Beispiel ist der Austausch des Halogenids gegen das Pseudohalogenid Thiocyanat.^[100] Die IMeCHPh₂-Goldpeptide wurden durch die Reaktion des NHC-Goldchlorids und den deprotonierten, geschützten Peptiden in Dichlormethan erhalten. Ziel dieser Studie war der Vergleich des IMeCHPh₂-Goldchlorids mit den schwefelgebundenen Peptid-Derivaten. Die Koordinierung der Aminosäure Cystein und anschließende Untersuchung der Carben-goldpeptide zeigt in den biologischen Studien vergleichbare Werte mit dem Chloro-Komplex, die Koordination eines Di-peptids führt dagegen zu schlechteren Werten.^[101] NHC-Goldcystein-Komplexe konnten auch durch die Reaktion des Biscarben-gold-Komplexes mit Cystein dargestellt werden. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Cystein gelingt sogar der Austausch beider NHC-Liganden.^[102]

2.3.3 Gold-Komplexe mit Dithiocarbamatliganden

Dithiocarbamate können Metalle auf unterschiedliche Arten koordinieren, die häufigste Bindungsart ist die chelatisierende Bindung (s. Abb. 2.7a). Die Daten aus Röntgenkristallstrukturuntersuchungen können dabei einen Hinweis auf die Bindungsart geben. Bei einer chelatisierenden Bindung sind die beiden Kohlenstoff-Schwefel-Abstände annähernd gleich, was auf die Delokalisierung der π -Elektronen zurückzuführen ist. Die chelatisierende Bindung wird für viele Nebengruppenmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen gefunden.

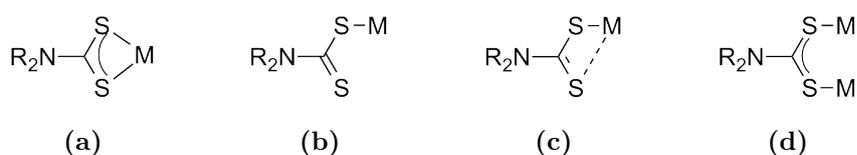


Abb. 2.7: Einige Bindungsmodi der Dithiocarbamatderivate.

Die monodentate Bindungsweise, dargestellt in Abbildung 2.7b, findet sich für Komplexe, in denen weitere Liganden am Metallzentrum eine chelatisierende Bindung verhindern. Viele Triarylphosphan-golddithiocarbamate zeigen eine monodentate Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Dithiocarbamatliganden, die beiden Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen weisen einen längeren

und einen kürzeren Abstand auf (1.745 Å, 1.699 Å).^[103–105] Für einige Metalle kommt es bei der monodentaten Bindung zu einer Wechselwirkung zwischen dem nichtbindenden Schwefelatom und dem Metallzentrum (s. Abb. 2.7c). Dies lässt sich auch bei zweikernigen Diphosphandigoldverbindungen beobachten, bei dem jedes Goldzentrum einen Dithiocarbamatliganden bindet und es zu Gold-Gold-Wechselwirkungen kommt. Es finden sich asymmetrische Wechselwirkungen mit Gold-Schwefel-Abständen von 2.32 und 2.95 Å, wobei der kürzere Gold-Schwefel-Abstand einer Einfachbindung entspricht und der längere Bindungsabstand einer Wechselwirkung durch den Raum.^[106]

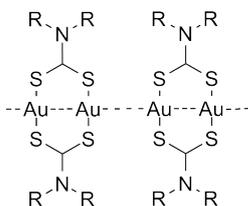


Abb. 2.8: Struktur bekannter Golddithiocarbamat-Komplexe.

Für Goldverbindungen sind viele Strukturen bekannt, in denen zwei Goldatome von zwei Dithiocarbamatliganden (s. Abb. 2.8) oder einem Dithiocarbamat und einem Diphosphan verbrückt werden. Dabei können sowohl Gold(I)- als auch Gold(III)verbindungen vorliegen. Die dimeren Einheiten lagern sich zu Ketten an, in denen sich eine kurze Gold-Gold-Wechselwirkung zwischen den verbrückten Goldatomen ausbildet (2.5 - 2.8 Å) und eine lange Wechselwirkung zwischen den Dimer-Einheiten (3.0 - 3.1 Å).^[107,108]

Über die ersten Golddialkyldithiocarbamat-Komplexe wurde 1959 von Åkerström^[109] berichtet, weitere Dialkyldithiocarbamate aber auch heterocyclische Dithiocarbamate folgten.^[110] Alle diese Komplexe zeigen eine verbrückte Struktur, wie sie in Abbildung 2.7d gezeigt ist. Laguna konnte ähnliche Komplexe aus der Reaktion eines Digoldbis(dithiocarbamat)-Komplexes mit einem $[\text{Au}(\mu\text{-CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2)]_2$ -Komplex darstellen, in denen zwei Goldzentren durch jeweils ein Dithiocarbamat und einen dicarbanionischen Liganden chelatisiert werden.^[107] Diverse Komplexe entstehen durch die Bindung von Dithiocarbamat- und Diphosphanliganden^[103,106] oder anderer verbrückender Liganden.^[111,112]

Für NHC-Golddithiocarbamat-Komplexe sind nur wenige Beispiele bekannt. Das Bis-dithiocarbamat $[\text{S}_2\text{CN}(\text{Bn})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Bn})\text{CS}_2]^{2-}$ kann mit IDipp-Goldchlorid zur Reaktion gebracht

werden, um die entsprechenden dinuclearen Goldbis(dithiocarbamat)-Komplexe zu erhalten.^[113]

2.3.4 Gold-Komplexe mit Alkinylliganden

Bereits 1962 wurde ein polymerer Goldalkinyl-Komplex beschrieben. Die Kristallstruktur zeigt zwei hexanucleare Goldalkinyl-Einheiten, die zwei miteinander verbundene Ringe bilden (auch Catenane genannt), in denen jeweils zwei Gold-Gold-Wechselwirkungen vorhanden sind.^[114,115] Ihre Darstellung erfolgt durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit SO₂ und anschließender Reaktion mit terminalen Alkinen, die durch Acetat deprotoniert werden.^[114] Die so entstehenden Goldalkinyl-Komplexe können mit verschiedenen stabilisierenden neutralen Liganden wie Aminen, tertiären Phosphanen oder Isocyaniden zur Reaktion gebracht werden, um die monomeren Goldalkinyl-Komplexe zu erhalten.^[116] Mit elektronenreichen Metallkomplexen bilden sie neutrale Gold-Metall-Cluster.^[117] Im Allgemeinen sind Goldalkinyl-Verbindungen thermisch, licht- und luftstabil und besitzen eine geringe Reaktivität. Besonders dialkinylverbrückte Goldzentren weisen einige interessante Eigenschaften auf.^[118,119] Macrocyclische Golddialkinyl-Komplexe mit Polyetherketten können zur Komplexierung von einfachen Alkalimetallen genutzt werden, dadurch verändert sich die Geometrie des Komplexes, die beiden Goldatome können miteinander wechselwirken und lumineszieren.^[120] [2]Catenan-Strukturen werden häufig bei Diphosphan-dialkinyl-Verbindungen gefunden.^[120-122]

Phosphan-goldalkinyle werden ebenso einfach durch Reaktion von Phosphan-goldchloriden mit deprotonierten terminalen Alkinen erhalten. In Ligandenaustauschreaktionen können die Phosphanliganden gegen andere Phosphane ausgetauscht werden.^[123] Phosphan-goldalkinyle sind in der Regel durch UV-Licht angeregbar und zeigen Emissionsbanden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.^[124]

N-Heterocyclische Carbene mit Alkinylliganden sind in der Literatur bekannter, da sie zum Teil als reaktive Zwischenstufen in der Katalyse gefunden werden. Die Darstellung von kationischen, π -gebundenen Goldalkin-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Carbenen als neutralem Liganden gelingt sowohl mit terminalen^[125,126] als auch mit internen Alkinen.^[127-129] Diese Komplexe liefern wichtige Informationen für die Reaktivität in der Katalyse.

Der erste beschriebene NHC-Goldalkinyl-Komplex wurde 1999 aus der Reaktion von Phenylacetylen mit Dimethyl- oder Diethylbenzimidazol-2-yliden-goldchlorid unter basischen Bedingungen dargestellt. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsbedingungen zur Bindung

der Alkynylliganden an Phosphan-gold-Komplexe einfach auf NHC-Gold-Komplexe übertragbar sind.^[93] Eine Reihe von IDipp-Goldalkinyl-Komplexen mit aromatischen, polyaromatischen und ferrocenyl-substituierten Alkynylen wurden so erhalten.^[130] Wenn der NHC-Gold-Komplex mit einem basischen, anionischen Liganden wie Hydroxid substituiert ist, kann auf den Zusatz von Base verzichtet werden. Auf diese Weise können Alkyl- oder Aryl-substituierte terminale Alkine, aber auch arylverbrückte Bisalkine eingesetzt werden.^[131] Der Zusatz von NHC-Goldchlorid zu einer Suspension aus polymerem Silberphenylacetylid in einer Mischung aus Dichlormethan und Ethanol ist eine weitere Methode zur Darstellung von Carben-goldalkinylkomplexen.^[93] Auch die Reaktion eines IMes- bzw. I^t Bu-Goldchlorids mit der Grignard-Verbindung $ClMgC\equiv CH$ in Toluol führt zu den gewünschten NHC-Goldalkinyl-Komplexen.^[132]

Für Carben-goldalkinyl-Komplexe wurden neben den Synthesen bereits einige weiterführende Reaktionen beschrieben. Das SIDipp-Goldalkinyl geht mit organischen Aziden eine 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion ein, die entstehenden Triazoliliganden können mit verschiedenen Resten substituiert sein.^[133]

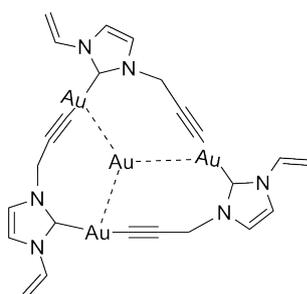


Abb. 2.9: Struktur eines NHC-Goldalkinyl-Komplexes.

Mit dem 1-Propargyl-3-vinylimidazoliumsalz, das einen Alkynylsubstituenten trägt, können interessante Reaktionen durchgeführt werden. Das 1-Propargyl-3-vinylimidazoliumsalz wird zunächst mit zwei Äquivalenten Butyllithium deprotoniert und anschließend mit $[AuClPPH_3]$ zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktion zwischen drei Äquivalenten Imidazoliumsalz und vier Äquivalenten Phosphan-gold-Komplex entsteht eine dreieckige Struktur aus NHC-Gold-Einheiten, die über die Alkynylseitenketten miteinander verknüpft sind. Innerhalb dieser Dreiecks-Struktur wird ein lineares Phosphan-goldkation $[Au(PMe_3)_2]^+$ durch aurophile Wechselwirkungen stabilisiert (s. Abb. 2.9).^[134]

2.3.5 Gold-Komplexe mit Azidliganden und ihre Reaktionen

Den ersten einfachen Gold(III)azido-Komplex konnte Beck bereits im Jahre 1966 aus der Reaktion der Tetrachlorgoldsäure $[\text{AuCl}_4]^-$ mit Natriumazid in wässriger Lösung synthetisieren und als $[\text{AsPh}_4]^+$ -Komplex aus dieser Lösung fällen.^[135] Die Struktur wurde knapp 20 Jahre später aufgeklärt.^[136] In den letzten Jahren wurde die Synthese des Goldtetraazidoanions mit verschiedenen Kationen beschrieben.^[137,138] Mit Ammonium bildet sich ein hoch explosiver Komplex, dagegen sind die Komplexe mit den Alkylammoniumkationen $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ und $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ etwas stabiler, reagieren aber immer noch explosiv beim Erhitzen.^[138] Der bräunlich-rote Tetraazido-Komplex ist in einer Tetrahydrofuran-Lösung tageslichtempfindlich und zersetzt sich zu dem farblosen Diazido-Komplex $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ und weiter zu elementarem Gold und Stickstoff.^[139] Obwohl der Stickstoffreichtum des Tetraazidogold-Komplexes eine instabile Natur vermuten lässt, ist das Salz mit dem Tetraphenylarsonium-Kation thermisch relativ stabil. Es zersetzt sich erst bei 145 °C, außerdem ist es unempfindlich gegen Berührung.^[135] Der aus der Zersetzung des Gold(III)-Komplexes erhaltene Gold(I)diazido-Komplex kann auch aus der Reaktion von Goldchlorid mit Natriumazid in Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid in Dichlormethan gezielt dargestellt werden.^[140]

Neben der Synthese der Goldtetraazidanionen ($[\text{AuCl}_4]^-$) sind einige Synthesen von Phosphan- und NHC-Gold(I)aziden publiziert worden. Die Synthese der Phosphan-goldazide ist bereits seit den 1970iger Jahren bekannt, die Synthese des ersten NHC-Goldazid-Komplexes liegt hingegen erst ein paar Jahre zurück.

Während der strukturell ähnliche Platin(II)-Komplex $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ bei der Zugabe von Triphenylphosphan in Lösung eine unpolare Verbindung des Typs $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ bildet, kommt es bei Gold(III) zur Reduktion und Bildung von den Gold(I)azido-Komplexen $[\text{AuN}_3\text{PPh}_3]$ und $[\text{AuN}_3(\text{PPh}_3)_3]$.^[141] Das Phosphan-goldazid kann aus der Reaktion des entsprechenden Chlorido-Komplexes mit einem Überschuss an Lithium- oder Natriumazid erhalten werden. Wird zunächst durch Reaktion mit Silbernitrat das Chlorid gefällt und dann erst mit Azid versetzt, kann eine höhere Ausbeute erhalten werden.^[141]

Baker stellte 2005 den ersten NHC-Goldazid-Komplex durch Reaktion von $t\text{-Bu}$ -Goldchlorid mit Silbernitrat und Kaliumazid her, um die Eigenschaft des Carbenliganden mit unterschiedlichen *trans*-Liganden zu untersuchen.^[100] Die Synthese von Phosphan- und NHC-Goldaziden gelingt ebenfalls mit Hilfe von Trimethylsilylazid ausgehend von den Metallacetylacetonaten

oder -carbonaten.^[142]

[AuN₃PPh₃]-Komplexe sind hoch reaktive Verbindungen. Sie reagieren mit CS₂, Nitrilen und Isonitrilen in einer 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktion zu Thiatriazol-thion bzw. Tetrazol-Derivaten, wobei aus Nitrilen ein *N*-gebundener und aus Isonitrilen durch Umlagerung ein *C*-gebundener Tetrazolring entsteht.^[139,143] Die Reaktion von Phosphan-goldaziden mit terminalen Alkinen führt zu *C*-gebundenen Triazolen.^[144] Bei der Umsetzung von CO und CO₂ mit Goldaziden entstehen unter Stickstoff-Freisetzung einfache Isocyanate. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich [(AuPPh₃)₈]²⁺-Cluster.^[139] In den 1990iger Jahren wurden Goldazido-Komplexe für die Synthese verschiedenster heterometallischer Cluster mit Pt, Pd, Mo, Mn und anderen Metallen genutzt.^[145–148]

Während die Chemie der Phosphan-gold(I)azide gut untersucht ist und diese Verbindungen Anwendung in der Click-Chemie und bei der Herstellung von Clustern findet, steckt die Untersuchung der Reaktivität der NHC-Gold(I)azide noch in den Anfängen. Bis heute sind nur wenige Arbeiten mit NHC-Liganden in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen beschrieben worden. In diesen Synthesen wird ein NHC-Goldalkinyl mit einem organischen Azid umgesetzt.^[133] Auch die bei Platin und Palladium bekannte Cycloaddition zwischen dem Metallazid und Isothiocyanaten,^[149] bei der ein über den exocyclischen Schwefel gebundener Tetrazolring aufgebaut wird, ist für Gold noch nicht bekannt. Phosphan- und NHC-Gold(III)triazide sind in der Literatur unbekannt.

2.4 Goldverbindungen in biologischen Studien

Gold fasziniert die Menschen schon lange, viele antike Kulturen nutzten Gold basierte medizinische Zubereitungen. So kann in Indien, Ägypten und China die Nutzung solcher Zubereitungen bereits weit vor Christi Geburt nachgewiesen werden.^[150] Auch in der westlichen Welt wurde Gold schon früh für medizinische Zwecke verwendet,^[151] wenn auch der Nutzen der Präparate nicht immer groß war. Zu Beginn des letzten Jahrhunderts (um 1900) entdeckte Robert Koch die bakteriostatische Wirkung von Kalium[dicyanoaurat(I)] (K[Au(CN)₂]) und setzte es als Wirkstoff gegen Tuberkulose ein.^[151,152] In den Jahren nach dieser Entdeckung wurde es immer öfter eingesetzt, bis sich durch kontrollierte klinische Studien zeigte, dass das Mittel gegen Tuberkulose unwirksam war. Trotzdem entwickelte sich nach der Entdeckung und aufgrund der Annahme

der Forscher, dass der Tuberkuloseerreger Arthritis auslöst, ein Heilmittel gegen rheumatoide Arthritis. Da das reine Golddicyanat stark toxische Eigenschaften aufweist, wurden andere Mittel auf dieser Basis gesucht und Thiolatverbindungen entwickelt, die weniger Nebenwirkungen aber eine vergleichbare Wirkung zeigen. Die frühen Thiolatkomplexe wurden durch Injektion verabreicht, wobei sich oft erst nach mehreren Wochen oder Monaten eine Wirkung einstellte. Nach weiteren Studien konnte schließlich Auranofin ($[\text{Au}(\text{OAc}_4\text{-}\beta\text{-D-thioglyucose})(\text{Et}_3\text{P})]$) erhalten werden, das oral verfügbar ist und heute noch als Medikament genutzt wird.^[153]

In den 80ziger Jahren führte die Entdeckung des Krebsmedikamentes Cisplatin und anderer Pt(II)-Derivate zur Untersuchung von zytotoxischen Eigenschaften bei weiteren metallorganischen Verbindungen. Mit Auranofin war bereits ein Gold(I)-Derivat in Gebrauch, so dass der Schritt zu goldorganischen Verbindungen nicht verwunderlich war. Eine ganze Reihe von Gold(I)- und Gold(III)verbindungen wurden auf ihre Antitumor-Aktivität getestet. Die Tatsache, dass Auranofin zytotoxische Aktivität *in vitro* zeigt, führte zur Erforschung weiterer Phosphan-gold-Komplexe, vor allem mit Triethyl- und Triphenylphosphanliganden.^[154] Auch bei kationischen Bischelat-Komplexen z.B. $[\text{Au}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ und anderen Diphosphan-Derivaten konnten zytotoxische Eigenschaften nachgewiesen werden.^[155] Für einige Phosphan-golddithiocarbamat-Komplexe, die analog zum Auranofin eine P-Au-S Bindung aufweisen, konnten gute Ergebnisse erzielt werden.^[156,157] Mechanistische Studien zeigten früh, dass Goldverbindungen eine deutlich geringere Affinität zur DNS zeigen als Platin-Derivate.^[158] Der Wirkort bzw. der Wirkmechanismus von Goldverbindungen in der Zelle ist immer noch nicht vollständig geklärt bzw. verstanden, es gibt jedoch viele Hinweise darauf, dass nicht die DNA das Ziel dieser Verbindungen ist, sondern die Mitochondrien, die die Apoptose, den induzierten Zelltod, auslösen können.^[158] Weiterführende Studien liefern Hinweise auf die Hemmung der Thioredoxinreduktase, einem selenocystein-haltigen Enzym, das ein Teil des Thioredoxinsystems ist.^[4,159,160]

Das Thioredoxinsystem spielt eine Schlüsselrolle bei der Kontrolle der Redoxchemie in Zellen. Es besteht aus dem kleinen Redox-Protein Thioredoxin, Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat in seiner reduzierten Form (NADPH) und dem großen homodimeren Selenoenzym Thioredoxinreduktase, das den Redoxzustand des Thioredoxins kontrolliert.^[161] Thioredoxinreduktase kann in der Zelle in zwei verschiedenen Isoformen vorliegen, je nachdem, ob sie im Zytosol (TrxR1) der Zelle oder in den Mitochondrien (TrxR2) vorliegt.

Die Synthese verschiedener wasserlöslicher Phosphan-goldthiolat-Komplexe mit heterocyclischen

Thiolaten wurde beschrieben und ihre Wirkung auf Krebszellen und die Thioredoxinreduktase untersucht.^[2-5] Die Goldthiolat-Komplexe erwiesen sich in diesen Studien als gute Inhibitoren sowohl der zytosolischen als auch der mitochondrialen Thioredoxinreduktase. Außerdem scheinen sie selektiv gegenüber der Thioredoxinreduktase im Vergleich zu dem analogen, aber selenfreien Enzym Gluthationreduktase zu sein. Außerdem ist die Wasserlöslichkeit der beschriebenen Komplexe ein Vorteil für die biologische Aktivität.^[4]

Analog der $[\text{Au}(\text{dppe})_2]^+$ -Komplexe entwickelten Berners-Price und ihre Arbeitsgruppe verschiedene mononucleare und dinucleare NHC-Gold-Komplexe. Diese konnten leicht in ihren hydrophilen bzw. lipophilen Eigenschaften variiert werden, ohne die strukturelle Einheit stark ändern zu müssen. Die Lipophilie bzw. Hydrophilie kann mit Hilfe des Verteilungsquotienten $\log P$ zwischen Wasser und Octanol bestimmt werden. Hierzu wird die jeweilige Konzentration der Verbindung in Wasser und Octanol bestimmt und anhand der Formel $\log P = \frac{c_{\text{Octanol}}}{c_{\text{Wasser}}}$ berechnet. In einer Reihe von mononuclearen kationischen Komplexen $[\text{Au}(\text{NHC})_2]^+$ mit den *N*-Substituenten Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, *n*-Butyl und Cyclohexyl ergeben sich $\log P$ -Werte von -1.09 bis 1.73. Die mononuclearen NHC-Gold-Komplexe wurden anschließend in Standardtests untersucht und ihre Fähigkeit, die Durchlässigkeit der Mitochondrienmembran zu induzieren, getestet.^[159] Außerdem wurde die Kinetik des Ligandenaustauschs der NHC-Liganden der kationischen Komplexe mit Cystein und Selenocystein untersucht. Für den Austausch der NHC-Liganden gegen Selenocystein konnten größere Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden als für das selenfreie Cystein.^[102] Ein kationischer Biscarben-gold-Komplex mit einem Ferrocenylsubstituenten in der Seitenkette wurde biologisch untersucht. Die Ergebnisse weisen auf eine mögliche Selektivität der NHC-Gold-Komplexe gegenüber den Krebszellen, im Vergleich zu gesunden, normalen Zellen hin.^[162] Die selben Liganden wurden auch zur Synthese Auranofin-analoger NHC-Goldthioglucose Komplexe verwendet, außerdem konnten weitere Komplexe erhalten werden, die biologisch kompatible Gruppen tragen.^[96,97,101]

Eine Reihe von dinuclearen NHC-Gold-Komplexen wurde entweder aus Imidazoliumverbrückten Cyclophanen oder aus acylischen Bis-imidazoliumsalzen hergestellt (s. Abb. 2.10). Je nach Substitution des zentralen aromatischen Rings weisen die Komplexe verschiedene Eigenschaften auf. Verbindungen mit 1,2-Substitution am aromatischen Ring werden in kurzer Zeit in isolierte Mitochondrien aufgenommen. So konnte bewiesen werden, dass die kationischen dinuclearen NHC-Goldkomplexe die Möglichkeit besitzen in den Redoxcyclus der Zelle einzugreifen und den

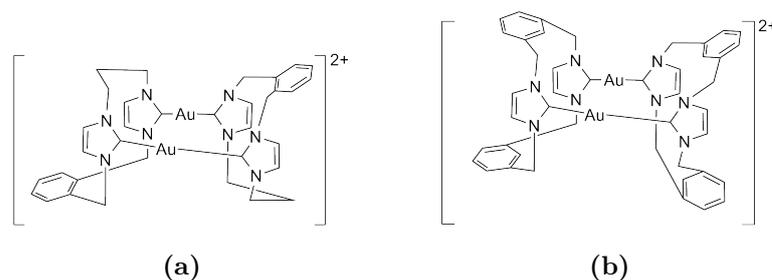


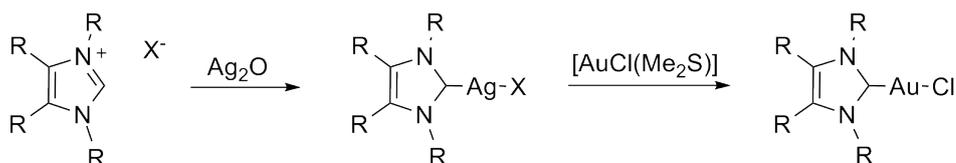
Abb. 2.10: Struktur symmetrischer und unsymmetrischer Bis(NHC)-Digold-Komplexe mit biologischer Aktivität.

Zelltod zu induzieren, sollten die Goldkomplexe in die Zelle gelangen.^[71] Über einen Cyclophan-Substituenten im NHC-Liganden kann die Wechselwirkung der Goldzentren miteinander gesteuert werden. Cyclophane mit 1,2-Substitution können Gold-Gold-Wechselwirkungen mit einem Au-Au-Abstand von 3.05 Å aufbauen (s. Abb. 2.10a), die 2,6-substituierten nicht (s. Abb. 2.10b), hier liegt der durch die Molekülstruktur vorgegebene Gold-Gold-Abstand bei 3.79 Å. Der erste NHC-Gold-Komplex luminesziert, der zweite aufgrund des größeren Gold-Gold-Abstands nicht. Für den symmetrisch substituierten Komplex liegt die Lumineszenz bei λ_{ex} 260 nm und λ_{em} 400 nm. Diese Frequenz liegt nicht in einem für Zellen kompatiblen Bereich, da bei der Anregungswellenlänge andere Moleküle in der Zelle mit angeregt werden. Bei dem unsymmetrisch substituierten Komplex konnte im für die Fluoreszenzmikroskopie geeigneten Wellenlängenbereich Lumineszenz beobachtet werden (λ_{ex} 313 nm, λ_{em} 396 nm).^[77] Die Fluoreszenzmikroskopie bietet die Möglichkeit zu überprüfen, ob ein Metall-Komplex in die Zelle aufgenommen wird. Dabei liegt der große Vorteil darin, dass die Zelle nicht zerstört werden muss. Die Anreicherung in der Zelle kann auch mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie nachgewiesen werden, hierbei wird die Zelle jedoch zerstört. Deshalb kann keine Aussage über den Ort der Anreicherung gemacht werden, also ob sich der Metall-Komplex im Zytosol, den Mitochondrien oder im Zellkern befindet. Bei der Fluoreszenzmikroskopie wird die Lumineszenz der in die Zelle eingebrachten Komplexe ausgenutzt und die Emission des Lichts beobachtet. Im Vergleich mit Standards bei denen bekannt ist, in welchem Teil der Zelle sie sich anreichern und die in einem anderen Wellenlängenbereich fluoreszieren als die zu untersuchende Substanz, kann dann bestimmt werden wo sich der Metallkomplex anreichert.^[77,163]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)chloride

Die Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)chloride beginnt mit den einfach zugänglichen Imidazoliumsalzen. Diese werden zunächst mit Silberoxid umgesetzt, um das Imidazoliumsalz zu deprotonieren. Der so entstehende Carben-silber-Komplex wird zum Transfer des Carbenliganden genutzt, so dass aus den Silber-Komplexen die Gold-Komplexe synthetisiert werden können (s. Schema 3.1).



Schema 3.1: Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-Metall-Komplexen.

Die für die Synthesen benötigten Imidazolium- und Benzimidazoliumsalze wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt,^[164–174] ebenso wie die beiden Coffein-Derivate.^[68,175] Für die Synthese der Carben-silber-Komplexe wird das Imidazoliumsalz mit Silberoxid so lange gerührt, bis sich das Silberoxid gelöst hat. Hierbei kommt es zum Teil zur Bildung von unlöslichen bzw. mäßig löslichen Carben-silber-Komplexen, die aus der Lösung ausfallen und anschließend einfach abfiltriert werden können.

Die bereits literaturbekannten Carben-silber-Komplexe werden hier nicht weiter diskutiert, die Carben-silberhalogenide IXyl-Silberchlorid (**1**), IMeCyOH-Silberiodid (**2**), IMeAntrCH₂-Silberchlorid (**3**), ^{AME}IMe-Silberiodid (**4**) (AME = Acrylsäuremethylester; gibt es nur als AgOAc^[167]), BnimMeFcCH₂-Silberiodid (**5**) und BnCoffein-Silberacetat (**6**) sind hingegen neu (s. Abb. 3.1). Komplex **1** konnte analog des sehr ähnlichen IMes-Silberchlorid Komplexes (**7**) synthetisiert werden.^[176] Das Imidazoliumsalz wird in Dichlormethan gelöst und mit einem leichten Überschuss

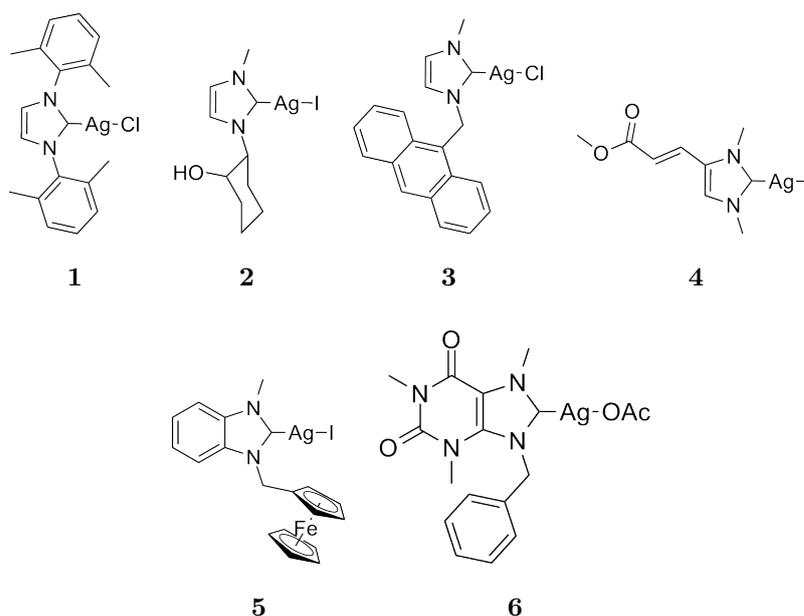


Abb. 3.1: Die neuen Carben-silber-Komplexe $[\text{AgCl}(\text{IXyl})]$ **1**, $[\text{AgCl}(\text{IMeCyOH})]$ **2**, $[\text{AgCl}(\text{IMeAntrCH}_2)]$ **3**, $[\text{AgCl}(\text{AMEIme})]$ **4**, $[\text{AgCl}(\text{BnimMeFcCH}_2)]$ **5** und $[\text{AgOAc}(\text{BnCoffein})]$ **6**.

an Silberoxid für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird anschließend über Celite filtriert, das Filtrat aufkonzentriert und Komplex **1** durch Fällen mit Hexan und Filtration in einer Ausbeute von 86 % isoliert. Das wichtigste Signal in den aufgenommenen NMR-Spektren ist das Signal des Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum. Hier sind bei etwa 181-183 ppm zwei Dubletts mit geringer Intensität zu erkennen. Für Verbindung **1** zeigen sich im Spektrum Kohlenstoff-Silber-Kopplungen (^{13}C - $^{107,109}\text{Ag}$), dabei ist die Kopplung zum ^{107}Ag mit etwa 237 Hz kleiner als die Kopplung zum ^{109}Ag mit etwa 273 Hz. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Komplex **7**, für den eine analoge Beobachtung im ^{13}C -NMR-Spektrum gemacht worden ist.^[177]

Komplex **2** konnte analog des IBnCyOH -Silberchlorids (**8**) synthetisiert werden.^[169] Dabei ist die Ausbeute des blass gelben Feststoffs nach 6 Stunden Rühren bei Raumtemperatur mit 31 % deutlich geringer als für Komplex **8**, was auch durch eine längere Reaktionszeit (12-24 h) nur auf etwa 40-45 % gesteigert werden konnte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung ist nur ein einfaches Singulett bei etwa 179 ppm zu finden, was vermutlich auf ein dynamisches Verhalten des Carben-silber-Komplexes in Lösung zurückzuführen ist. Dieses Verhalten wird auch für andere Carben-silber-Komplexe beobachtet.^[178]

3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride

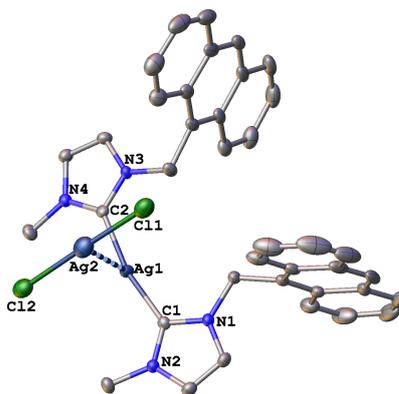
Die Synthese des IMeAntrCH_2 -Silberchlorids (**3**) wurde mit einem leichten Überschuß Silberoxid in einer 6-stündigen Reaktion in Methanol durchgeführt. Das Imidazoliumsalz ist in Methanol löslich, nicht jedoch das Silbersalz. Um den Silber-Komplex von Resten des Ag_2O zu trennen, wird der Reaktionslösung Dichlormethan zugesetzt und die fast klare Lösung anschließend filtriert. Das Produkt wird aus dem orangenen Filtrat mit einer Ausbeute von 85 % gefällt. Der Carbenkohlenstoff zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von 180.4 ppm, allerdings ist dieses Signal nur sehr schwach. Dadurch kann hier nicht entschieden werden, ob sich eine Kohlenstoff-Silber-Kopplung im Spektrum ergibt.

Die mäßig löslichen Carben-silber-Komplexe **4** und **5** können aus der äquimolaren Reaktion des Imidazoliumsalzes mit Ag_2O in Dichlormethan mit einer Ausbeute von 76 % und 93 % isoliert werden. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Elementaranalysen und IR-Spektren charakterisiert, da ihre Löslichkeit für NMR-spektroskopische Studien nicht ausreicht. Für Verbindung **4** können im IR-Spektrum die Schwingungen für die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung (1722 und 1708 cm^{-1}) und die der beiden $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen (1637 und 1583 cm^{-1}) zugeordnet werden. Die Elementaranalyse bestätigt die berechnete Zusammensetzung. Für Verbindung **5** kann die Schwingung der $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung im annilierten Ring bei etwa 1625 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Elementaranalyse zeigt eingelagertes Dichlormethan in einem Verhältnis von Carben und Lösungsmittel von 4:1.

Bei allen synthetisierten löslichen Silber-Komplexen kann die Vollständigkeit der Reaktion durch das Verschwinden des Protonensignals am Carbenkohlenstoffatom, das bei einer chemischen Verschiebung von 9-11 ppm liegt, erkannt werden. Die Verschiebung der sonstigen Signale ist nicht aussagekräftig, sie verändern ihre Lage im Spektrum im Vergleich vom Edukt zum Produkt nicht signifikant.

Das BnCoffein -Silberacetat (**6**) wird durch Reaktion des 1,3,7-Trimethyl-9-benzylxanthiniumiodids mit zwei Äquivalenten Silberacetat in Methanol dargestellt. Das Silberiodid wird abfiltriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Diethylether in einer Ausbeute von 73 % isoliert. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich im Vergleich zum Salz kaum Veränderungen, das zusätzliche Signal für die Methylgruppe des Acetats liegt bei 2.09 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal des Carbenkohlenstoffs bei einer Verschiebung von 186.7 ppm, die Signale des Acetat-Liganden können bei 177.3 ($\text{C}=\text{O}$) und 21.9 ppm (Me) beobachtet werden.

Von Verbindung **3** konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung



3

Abb. 3.2: Molekülstruktur von IMeAntrCH₂-Silberchlorid (**3**). Die Wasserstoffatome und ein Molekül Dichlormethan sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

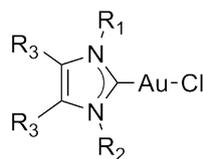
geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül Dichlormethan in der Elementarzelle als kettenförmiges Polymer mit abwechselnd einem AgCl₂-Anion und einem Biscarbenkation (s. Abb. 3.2). Der Abstand der beiden Silberionen ergibt sich in der Kristallstruktur zu 2.82 Å bzw. 2.83 Å, was deutlich unterhalb der Summe der Van-der-Waals Radien für die beiden Silberatome von 3.44 Å liegt, somit kann von argentophilen Wechselwirkungen gesprochen werden.^[178–180] Der Winkel um das Silberatom im Kation ist mit 167.6° deutlich kleiner als der für disubstituierte Silber(I)zentren erwartete Winkel von 180°, die beiden CH₂-Gruppen der Anthracenylmethyleinheiten zeigen dadurch leicht auf einander zu. Der Winkel um das Silber im Anion zeigt dagegen einen fast perfekten 180° Winkel (s. Tab. A.1). Die Bindungslängen und Winkel sind ähnlich zu bereits veröffentlichten Strukturen, wie etwa IMeAgCl und IMeAgBr, die ebenfalls [AgX₂][Ag(NHC)₂]-Einheiten enthalten.^[178] Im Vergleich zu der Verbindung 1-(9-Anthracenylmethyl)-3-butylbenzimidazol-2-yliden-silberchlorid (C-Ag 2.085 Å), bei dem sich keine polymeren Ketten sondern Dimere ergeben, zeigt sich eine etwas längere Bindung zwischen Carbenkohlenstoff und Silberzentrum.^[181] Die beiden Carbenliganden sind um etwa 12.7° gegeneinander verdreht, der Anthracenylligand liegt dabei auf der gleichen Seite. Die polymeren Ketten werden durch T-förmige π - π -Wechselwirkungen untereinander zusammengehalten.

Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der Carbenliganden und die Literatur zu den verwendeten Synthesen. Für die bereits bekannten Carben-goldchloride wurden die publizierten Synthesemetho-

3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride

Tab. 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten *N*-heterocyclischen Carben-goldchloride.

	R ₁	R ₂	R ₃	Literatur
9	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	H	-
10	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	[96]
11	2,6- ^{<i>i</i>} Pr ₂ C ₆ H ₃	2,6- ^{<i>i</i>} Pr ₂ C ₆ H ₃	H	[182]
12	Me	CHPh ₂	H	[183]
13	Me	Me	H	[96]
14	Me	Bn	H	[184]
15	Me	Cy-2-OH	H	-
16	Bn	Cy-2-OH	H	[169]
17	Me	9-Anthracenyl-CH ₂	H	-
18	Me	Me	Cl	-
19	Me	Me	H/AME	-
20	^{<i>i</i>} Pr	^{<i>i</i>} Pr	benzo	[78]
21	Me	Fc-CH ₂	benzo	-
22	Me	Me	[C(O)N(Me)] ₂	-
23	Me	Bn	[C(O)N(Me)] ₂	-



den leicht verändert. Die Carben-silber-Komplexe wurden in einer Reaktion in Dichlormethan mit [AuCl(Me₂S)] oder [AuCl(tht)] als Goldchlorid-Quelle umgesetzt. Nach einer 2-12 stündigen Reaktion bei Raumtemperatur kann das ausgefallene Silberhalogenid durch Filtration abgetrennt werden und der Carben-gold-Komplex aus der Lösung durch Fällen mit Hexan isoliert werden. Bei der Umsetzung spielt es keine Rolle, ob der Carben-silber-Komplex löslich ist. Bei den schwerlöslichen Carben-silber-Komplexen wird eine Suspension bei Raumtemperatur gerührt, der nicht reagierte Carben-silber-Komplex zusammen mit dem Silberhalogenid abgetrennt und das Carben-goldchlorid aus dem Filtrat isoliert. Die Umsetzung der Carben-silber-Komplexe mit der Goldquelle liefert Ausbeuten von 68-99 % für die Carben-gold-Komplexe. Auch hier ist das Signal des Carbenkohlenstoffs im ¹³C-NMR-Spektrum das wichtigste Signal. Nach dem Transfer des Carbenliganden auf Gold(I)chlorid kommt es zu einer Verschiebung dieses Signals um etwa 10 ppm ins höhere Feld.

Die Synthese der bis zu dieser Arbeit unbekanntenen Carben-goldchloride IXyl-Goldchlorid (**9**), IMeCyOH-Goldchlorid (**15**), IMeAntrCH₂-Goldchlorid (**17**), ^{*Cl*}IME-Goldchlorid (**18**), ^{*AME*}IME-Goldchlorid (**19**) und BnimMeFcCH₂-Goldchlorid (**21**) (s. Abb. 3.3) gelingt nach der allgemeinen Synthesemethode von Wang und Lin.^[63] Lediglich die Reaktionszeit wird für die einzelnen

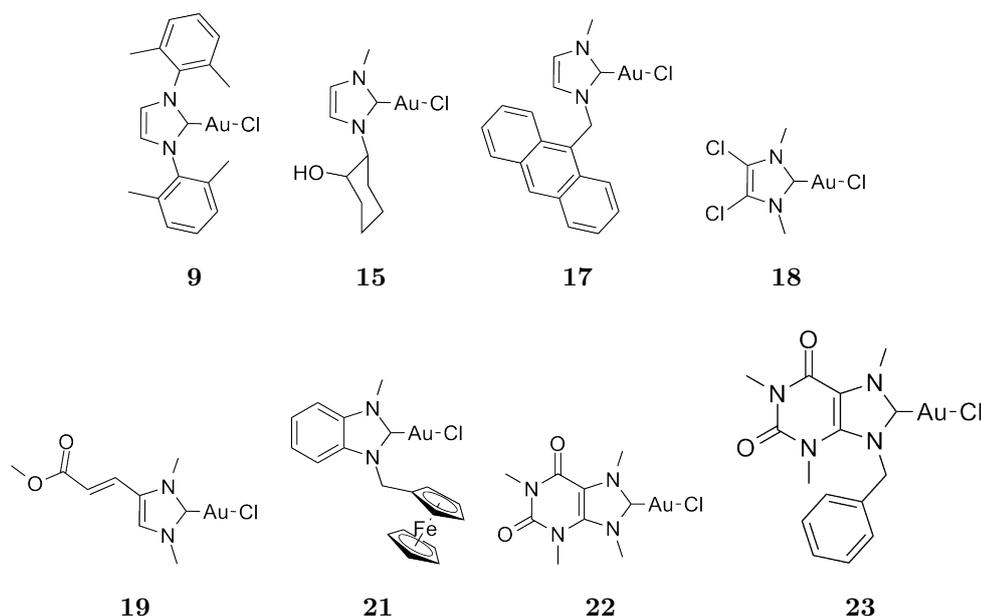


Abb. 3.3: Die neuen Carben-Goldchloride [AuCl(IXyl)] **9**, [AuCl(IMeCyOH)] **15**, [AuCl(IMeAntrCH₂)] **17**, [AuCl(^{Cl}IMe)] **18**, [AuCl(^{AME}IMe)] **19**, [AuCl(BnimMeFcCH₂)] **21**, [AuCl(MeCoffein)] **22** und [AuCl(BnCoffein)] **23**.

Verbindungen variiert, außerdem wird teilweise unter Lichtausschluß gearbeitet.

Bei der Synthese des IXyl-Goldchlorids (**9**) kommt es teilweise zur Reduktion des Gold(I)chlorids, was an einer violetten Färbung der Lösung zu erkennen ist. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Verbindungen beobachtet, wird aber auf die Lichtempfindlichkeit des [AuCl(Me₂S)] zurückgeführt und nicht auf eine Instabilität des entstehenden Carben-goldchlorids. Das hellbraune Produkt wird mit einer Ausbeute von 94 % nach einer 4-stündigen Reaktion isoliert. Im ¹³C-NMR-Spektrum kann der Erfolg der Reaktion an der Hochfeldverschiebung des Carben-Kohlenstoff-Signals von 182.6 auf 173.1 ppm abgelesen werden (s. Tab. 3.2).

Das Signal der beiden Protonen im Imidazoliumring im ¹H-NMR-Spektrum wird im Vergleich mit dem Silber-Komplex, in dem das Signal der *meta*-CH Protonen des Xylylrestes mit dem Signal der NCHCHN-Einheit des Imidazolrings zusammengefallen ist (7.22 ppm), leicht hochfeldverschoben, so dass ein Dublett für die Xylylprotonen (7.21 ppm) und ein Singulett für die Imidazoliumprotonen (7.16 ppm) zu sehen ist. Für Komplex **15** wurde in mehreren Reaktionen nach 6 oder 12 Stunden Reaktionszeit eine sehr variable Ausbeute von 46-92 % erhalten. Der orange-gelbe Schaum wurde dabei immer sauber erhalten, eine Umkristallisation war nicht

3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride

Tab. 3.2: ^{13}C -NMR-Verschiebung der Carbenkohlenstoffe der AgX- und AuCl-Komplexe; gemessen in CDCl_3 falls nicht anders angegeben.

Ligand	AgX- Komplex	^{13}C -NMR δ [ppm]	Literatur	AuCl- Komplex	^{13}C -NMR δ [ppm]	Literatur
IXyl	1 Cl	182.6	-	9	173.1	-
IMes	7 Cl	185.0 ^a	[177]	10	173.6 ^b	[185]
IDipp	24 Cl	184.6	[186]	11	175.1 ^a	[182]
IMeCHPh ₂	25 Br	183.0 ^a	[183]	12	172.8 ^a	[183]
IMe	26 Cl	179.4 ^b	[178]	13	171.9	[96]
IMeBn	27 I	181.9 ^b	[172]	14	171.4 ^a	[187]
IMeCyOH	2 I	179.9	-	15	170.7	-
IBnCyOH	8 Cl	179.7	[169]	16	170.1	[169]
IMeAntrCH ₂	3 Cl	180.4	-	17	171.4	-
^{Cl} IMe	28 I	unlöslich	[188]	18	171.9	-
^{AME} IMe	4 I	unlöslich	-	19	174.6	-
BnimDip	29 Br	185.4	[169]	20	175.9	[169]
BnimMeFeCH ₂	5 I	unlöslich	-	21	176.6	-
MeCoffein	30 OAc	186.2 ^b	[68]	22	177.5	-
BnCoffein	60 OAc	186.7	-	23	- ^c	-

^a CD_2Cl_2 ; ^b d_6 -DMSO; ^c nicht beobachtet.

nötig. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms zeigt eine Hochfeldverschiebung von 179.9 auf 170.7 ppm, im ^1H -NMR-Spektrum wird der Abstand der beiden Dubletts für die Imidazoliumprotonen kleiner. Komplex **17** kann bereits nach 2 Stunden mit einer Ausbeute von 98 % als gelber Schaum isoliert werden. Das Signal für den Carbenkohlenstoff wird von 180.4 auf 171.4 ppm ins hohe Feld verschoben, im ^1H -NMR-Spektrum kann für die Protonen der Anthracenylmethylgruppe eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Die beiden Protonen des Imidazol-2-ylidenringes werden dagegen leicht hochfeldverschoben, von 6.79 und 6.48 ppm auf 6.71 und 6.35 ppm. Für die Synthese von Verbindung **18** wird nach Zugabe des Goldchlorids zu der Suspension des Silber-Komplexes für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff anschließend abfiltriert und das Produkt als gelber Schaum mit einer Ausbeute von 86 % isoliert.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Signal für die Methylgruppen bei 3.86 ppm erkannt werden. Das dazugehörige Singal im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt bei 37.0 ppm und die beiden Kohlenstoffatome im Ring sind durch die Substitution der Protonen durch Chloride leicht ins hohe Feld verschoben (117.4 ppm). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms weist eine Verschiebung von 171.9 ppm auf, was vergleichbar mit der 4,5-unsubstituierten Verbindung **13** ist. Die beiden Chloratome scheinen somit keinen Einfluss auf die Verschiebung des Carbenkohlenstoffsignals zu haben. Der 4-substituierte Komplex ^{AME}Ime -Goldchlorid (**19**) kann nach 3-stündiger Reaktion mit einer Ausbeute von 82 % isoliert werden. Die beiden Methylgruppen an den Stickstoffatomen im Imidazoliumring zeigen jeweils ein Singulett bei 3.93 ppm und 3.87 ppm. Die unsymmetrische Substitution des Imidazoliumrings scheint bei dieser Verbindung einen Einfluß auf die Verschiebung des Signals des Carbenkohlenstoffs zu besitzen, das Signal ist im Vergleich mit Komplex **13** deutlich ins tiefe Feld verschoben (vergl. Tab. 3.2). Für den Benzimidazol-2-yliden-Komplex **21** wird nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden eine Ausbeute von 92 % erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich für die Protonen des annilierten Benzorings aufgrund der unsymmetrischen Substitution an den Stickstoffatomen drei verschiedene Signale mit einem Verhältnis von 1:1:2. Für den Ferrocenylsubstituenten sind ebenfalls drei Signale zu erkennen, zwei Triplets für den substituierten Ring und ein Singulett mit einem Integral von fünf für den unsubstituierten Ring. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können für den Benzoring sechs verschiedene Signale gefunden werden, wobei die Separation der Signale mit dem Abstand zu den Stickstoffatomen stark abnimmt. Das Signal für die beiden Kohlenstoffatome, die am weitesten von den Stickstoffatomen entfernt sind, kann nur als breites, nicht weiter aufgelöstes Signale erkannt werden. Die Verschiebung für das Carbenkohlenstoffsignal liegt bei 176.6 ppm.

Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der synthetisierten Silberhalogenid- und Goldchlorid-Komplexe mit der Verschiebung des Signals für den Carbenkohlenstoff. Dabei variiert die Verschiebung des Carbensignals der Silber-Komplexe von 179.4 ppm bis 185.4 ppm, wobei die aliphatisch substituierten Carbene eher im unteren Teil dieses Bereiches, die aromatisch substituierten Verbindungen eher am oberen Ende liegen. Die Verschiebung des Carbensignals in den Goldkomplexen variiert von 170.1 ppm bis 176.6 ppm. Auch hier liegt das Signal für die aliphatisch substituierten Carbene eher im unteren, das für die aromatisch substituierten Carbene eher im oberen Teil des Bereiches. Die Signale der beiden Benzimidazol-2-ylidene **20** und **21** sind am weitesten ins tiefe Feld verschoben.

3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride

Bei der Synthese der beiden Coffein-Derivate muss der Reaktionslösung Tetramethylammoniumchlorid als Chloridquelle zugesetzt werden, da das Carben-goldacetat nicht stabil ist und sich nach dem Isolieren innerhalb weniger Minuten unter Bildung von elementarem Gold zersetzt, selbst wenn es unter inerten Bedingungen hergestellt und gelagert wird. Das Coffein-goldchlorid ist unter atmosphärischen Bedingungen stabil und kann gelagert werden.

Für die Darstellung des MeCoffein-Goldchlorids (**22**) wird zunächst das $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ mit einem Äquivalent Tetramethylammoniumchlorid in Dichlormethan gerührt und der Silberacetat-Komplex **30** in Methanol hinzugegeben. Die Lösung wird für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Feststoff abfiltriert und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt fällt aus der Methanol-Lösung mit einer Ausbeute von 48 % aus und wird abfiltriert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal der Acetatgruppe nicht mehr zu erkennen, es können nur vier Signale für die Methylgruppen bei einer Verschiebung von 3.44-4.28 ppm erkannt werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum verschieben sich die Signale des Carbenliganden bis auf das Signal des Carbenkohlenstoffs nicht signifikant, das Carbensignal findet sich im Vergleich mit dem Silberacetat um etwa 10 ppm im höheren Feld bei einer Verschiebung von 177.5 ppm. Das BnCoffein-Goldchlorid (**23**) wird auf analoge Weise wie Verbindung **22** dargestellt, kann jedoch nur mit einer Ausbeute von 22 % erhalten werden. Auch hier wird das Signal der Acetatgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht mehr beobachtet, das Signal des Carbenkohlenstoffs kann in dieser Verbindung ebenfalls nicht beobachtet werden. Anhand der fehlenden Acetatgruppe im Spektrum, verbunden mit einem Geruch nach Essigsäure und dem während der Reaktion ausgefallenen Silberiodids wird jedoch von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen.

Bei der Umsetzung des Silberhalogenid-Komplexes zum ^oIME -Goldchlorid (**18**) und IMECyOH -Goldchlorid (**15**) kommt es zu teilweiser Oxidation des Gold(I)atoms zu Gold(III)trihalogeniden, was anhand der Molekülstrukturen bestätigt werden kann. Die Kristalle von Verbindung **15**, die erfolgreich aus einer mit Hexan überschichteten Trichlormethan-Lösung erhalten werden konnten, zeigen in der Elementarzelle zwei unabhängige Moleküle (s. Abb. 3.4).

Ein Molekül zeigt das bei der Synthese gewünschte IMECyOH -Gold(I)chlorid (**15**). Das zweite zeigt das Gold(III)-Additionsprodukt, bei der es zu einer Fehlordnung der Halogenidionen kommt. Das *trans* zum Carben gebundene Halogenid ist immer ein Chloratom, während eines der beiden Iodatome zu ca. 30 % durch ein Chloratom ersetzt ist. Dabei dient wahrschein-

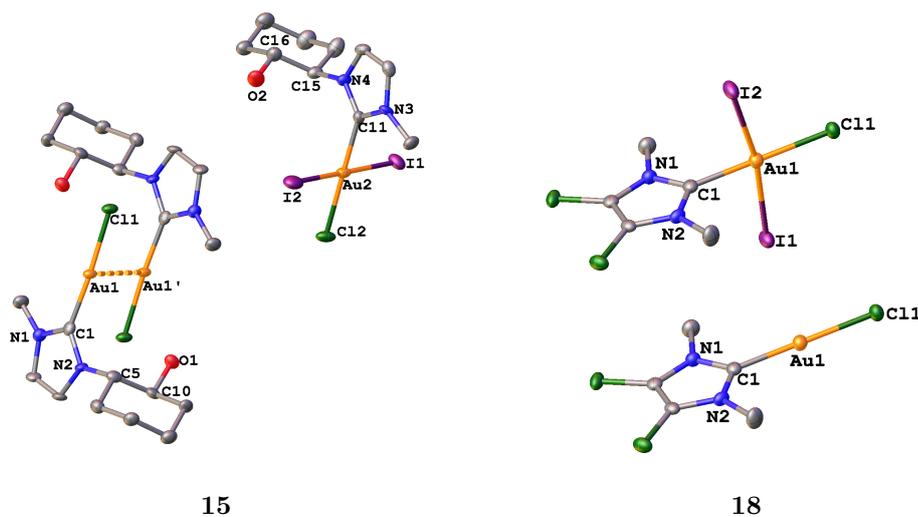


Abb. 3.4: Molekülstruktur der gemischten Kristalle aus Gold(I)- und Gold(III)-Komplexen der Verbindungen IMeCyOH-Goldchlorid (**15**) und ^{C^I}IMe-Goldchlorid (**18**). (Eine Fehlordnung von I2 mit ca. 30 % Chlorid ist im Bild nicht dargestellt.)

lich die im Trichlormethan gelöste HCl als Chloridquelle. Die Bindungslänge der Carben-Gold-Bindung ist beim Gold(III) ein wenig länger als im Gold(I)-Derivat, während die C-N-Bindungen im Carbenring ein wenig kürzer ist (s. Tab. A.2). Eine genauere Diskussion der Gold(III)-Strukturen erfolgt im Kapitel 3.3.1. Das Gold(I) zeigt eine dimere Einheit mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.31 Å. Die Gold(I)-Einheiten liegen in Ketten im Kristallgitter vor und werden durch Wasserstoff-Brückenbindungen der Hydroxygruppen und des Chloratoms mit Ketten der Gold(III)-Einheiten verbunden. Der Cyclohexyl-Ring zeigt eine Sesselkonformation und trägt mit kurzen Kontakten zur Bindung im Kristallgitter bei.

Auch bei der Umsetzung des ^{C^I}IMe-Goldchlorid-Derivates (**18**) kommt es teilweise zur Oxidation des Gold(I)atoms zu Gold(III). Hier konnten zwei verschiedene Kristalle beobachtet werden, eine farblose und eine gelbe Modifikation. Die farblosen Kristalle zeigen bei der anschließenden Kristallstrukturuntersuchung ausschließlich das Gold(I)-Derivat. Die gelben Kristalle bestehen hingegen aus einem 1:1 Gemisch aus der Gold(I)- und der Gold(III)verbindung. (s. Abb. 3.4) Die beiden Kristallstrukturen zeigen nur geringe Unterschiede in den Bindungslängen (A.3). Bei den Verbindungen **15** und **18** scheint es bei der Transmetallierung zu einer Reduktion des Silber-Kations zu kommen und einer damit verbundenen Oxidation zu Gold(III)kationen. Die Gold(III)verbindungen werden dann durch die in der Lösung befindlichen Iodidionen stabilisiert. Ein ähnliches Verhalten für Silber wurde bei der Darstellung eines Ru(III)-Komplexes

3.1 Darstellung der NHC-Gold(I)chloride

beobachtet.^[189]

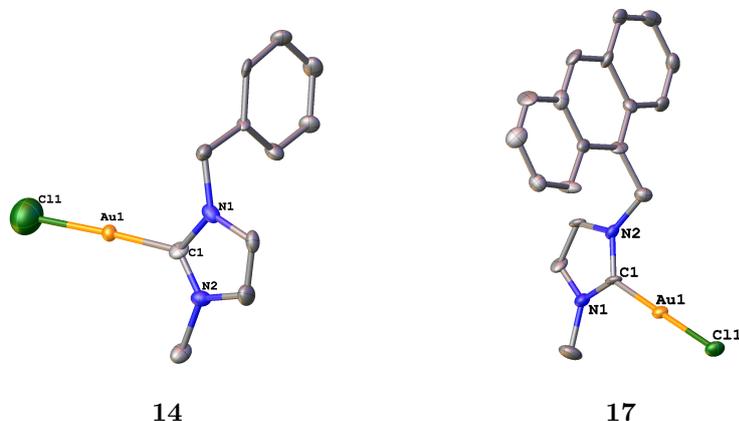


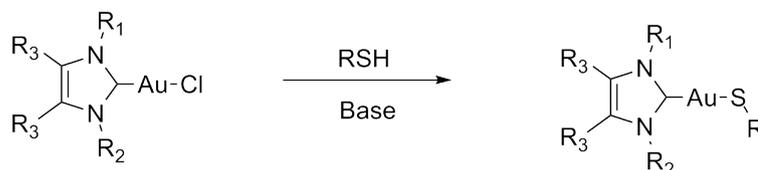
Abb. 3.5: Molekülstrukturen von IMeBn-Goldchlorid (**14**) und IMeAntrCH₂-Goldchlorid (**17**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von dem IMeAntrCH₂-Goldchlorid (**17**) konnten durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Hexan ebenfalls Kristalle erhalten werden. Die aus der Kristallstruktur erhaltenen Bindungslängen sind mit 2.00 Å für die Kohlenstoff-Gold-Bindung und 2.29 Å für die Halogenid-Gold-Bindung vergleichbar mit schon publizierten Verbindungen.^[96,182] Im Gegensatz zu der Silberverbindung **3** finden sich in der Goldverbindung **17** keine polymeren Ketten. Die Carben-goldchloride werden durch side on π - π -Wechselwirkungen des Antracenylmethyliganden zusammengehalten. Ein Vergleich der Bindungslängen aus den beiden Kristallstrukturen der Silber- (**3**) und Goldverbindung (**17**) zeigt eine längere Kohlenstoff-Silber-Bindung mit 2.09 Å im Gegensatz zu 2.00 Å für die Kohlenstoff-Gold-Bindung (s. Abb. A.6). Die Kohlenstoff-Silber-Bindung ist zum einen schwächer als die Kohlenstoff-Gold-Bindung, zum anderen kann der unterschiedliche *trans*-Ligand zu einer Schwächung der Bindung führen, was in einer längeren Bindung resultiert. Im Vergleich mit den Verbindungen **15** und **18** sind die Bindungen etwas länger, zu der ähnlichen Struktur des IMeBn-goldchlorids (**14**) zeigen sich kaum Unterschiede in den betrachteten Bindungen (s. Abb. 3.5 und s. Tab. A.5). Von einer idealen linearen Koordination um das Gold(I)zentrum weichen die Winkel leicht ab, bei den Verbindungen **14** und **15** beträgt die Abweichung etwa 4°, während es bei **17** nur etwa 1° ist und **18** einen idealen 180° Winkel aufweist.

3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)chloriden

3.2.1 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-goldthiolate

Die Synthese der Thiolate erfolgt nach dem allgemeinen Schema 3.2. Zunächst wird das Carben-goldchlorid in Dichlormethan gelöst und mit den verschiedenen Thiolen versetzt, zur Deprotonierung des Thiols dient Triethylamin. Nach einer Reaktionszeit von 6-12 Stunden wird das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen jedoch immer freies Thiol, so dass die Produkte gewaschen und umkristallisiert werden müssen.



Schema 3.2: Allgemeine Darstellung der Carben-goldthiolate.

Um auszuschließen, dass die Thiole in der Dichlormethan-Lösung nicht vollständig deprotoniert werden und die Reaktion dadurch nicht vollständig ablaufen kann, wird das Lösungsmittel gegen Methanol ersetzt und mit festem Natriumhydroxid als Base gearbeitet. Hierbei besteht jedoch das Problem, dass die Carben-goldchloride nicht oder nur mäßig in Methanol löslich sind, so dass sich in vielen Fällen ein trübe Lösung bzw. eine Suspension ergibt. Bei der Zugabe von Dichlormethan zu der Methanol-Lösung kann das Carben-goldchlorid in Lösung gebracht werden und die Reaktion führt zu einem besseren Ergebnis. Neben der Wahl des Lösungsmittels wird auch mit unterschiedlichen Basen gearbeitet, die Deprotonierung mit festem Natriumhydroxid und anschließender Reaktion mit Carben-goldchlorid führt bei wenigen Carben-gold-Komplexen zu einer sauberen Verbindung. Das Ersetzen des Natriumhydroxids durch eine wässrige oder methanolische Kaliumhydroxid-Lösung führt zu keinem besseren Ergebnis. Der Einsatz von Natriummethanolat führt bei vielen Reaktionen zu sauberen Produkten, einige müssen jedoch noch gewaschen werden. Die Kombination aus Methanol und Dichlormethan in Verbindung mit Natriummethanolat führt bei vielen Thiolen zu sauberen Produkten, erkennbar an sauberen NMR-Spektren. Nicht genutztes Thiolat verbleibt in der methanolischen/wässrigen Phase, diese

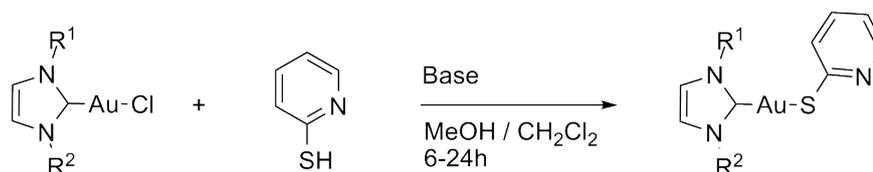
3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden

ist je nach Thiol bzw. Thiolat mehr oder weniger stark gelb gefärbt, was vom Thiol bzw. vom Thiolat stammt.

Die Produkte, bei denen das Thiol mit einem großen Überschuß in die Reaktion gegeben wurde, müssen mit Base (KOH oder NaOMe) und Wasser gewaschen werden. Der geringste Ausbeuteverlust wird erzielt, wenn der Reaktionslösung kurz vor dem Aufarbeiten zusätzliche Base hinzugefügt wird und anschließend das Lösungsmittel aufkonzentriert wird. Da in diesem Fall das Thiol quantitativ als Thiolat in Lösung vorliegt, kann das Nebenprodukt so vollständig mit Wasser ausgewaschen werden. Ein nachträgliches Waschen mit Wasser und Natriummethanolat oder Natriumhydroxid bzw. Methanol, Base und Wasser führt auch zu einem saubereren Produkt, zeigt aber größere Ausbeuteverluste. Eine Umsetzung mit äquimolaren Mengen führt dagegen häufig zu einer unvollständigen Umsetzung, das Abtrennen von NHC-Goldchlorid aus dem Reaktionsgemisch gelingt nur durch eine aufwendigere Reinigung. Die Synthese mit 1.2 Äquivalenten Thiol und 1.8 Äquivalenten Natriummethanolat ist hierbei optimal.

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt durch die Aufnahme von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Da das ^{13}C -Signal für den Carbenkohlenstoff eine sehr geringe Intensität zeigt und nicht für alle Produkte das Signal vom Grundrauschen unterschieden werden kann, werden ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren aufgenommen, die eine Kopplung zwischen den NCHCHN-Protonen und dem Carbenkohlenstoff zeigen. Dadurch kann bei allen Produkten das Carbensignal indirekt beobachtet werden. IR-Spektren werden nur für die Verbindungen aufgenommen, bei denen charakteristische Schwingungen beobachtet werden können. Außerdem werden für die Carben-goldthiolate, die für biologische Studien eingesetzt werden Elementaranalysen aufgenommen. Auch die mäßig löslichen Verbindungen werden mit Hilfe von Elementaranalysen charakterisiert.

3.2.1.1 Pyridin-2-thiol-, Pyrimidin-2-thiol- und substituierte Pyrimidin-2-thiol-Derivate



Schema 3.3: Allgemeine Synthese der Pyridin-2-thiol-Derivate.

Pyridin-2-thiol-Derivate Die Umsetzung des Pyridin-2-thiols mit den Carben-goldchloriden erfolgt auf unterschiedliche Weise. Für einen Teil der Carben-goldchloride wird in Methanol gearbeitet, da Methanol hier bessere Ergebnisse zeigt als eine Mischung aus Methanol und Dichlormethan. Die Synthese ist nach 6-12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur beendet. Die Pyridin-2-thiolat-Derivate werden mit Ausbeuten von 51-94 % erhalten, lediglich für das IMeCyOH-Goldpyridin-2-thiolat (**31**) können nur 15 % Produkt isoliert werden (s. Tab. 3.3), hier wird ein anderer Reinigungsschritt durchgeführt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgelöst, die Lösung über Celite filtriert und das Produkt nach Aufkonzentrieren des Lösungsmittels mit Hexan wieder aus der Lösung gefällt. Hierbei kommt es vermutlich zu den hohen Ausbeuteverlusten.

^{C^I}IMe-Goldpyridin-2-thiolat (**32**), IMe-Goldpyridin-2-thiolat (**33**), BnimMeFcCH₂-Goldpyridin-2-thiolat (**34**) und ^{AME}IMe-Goldpyridin-2-thiolat (**35**) werden in einer Dichlormethan-Lösung mit Triethylamin umgesetzt, müssen im Anschluß an die Synthese aber auch mit Base gewaschen werden, da hier die Synthese kein sauberes Produkt ergibt.

Im ¹H-NMR-Spektrum können zusätzlich zu den Signalen der Carbenliganden die Signale des Thiolates beobachtet werden. Für den Pyridin-2-thiolat-Liganden werden vier Signale im Bereich von 8.37 ppm bis 6.49 ppm im Spektrum erkennbar. Die Signale lassen sich den Protonen des Pyridinringes zuordnen, im Vergleich mit dem Spektrum des Pyridin-2-thiols werden die Signale deutlich verschoben, für jedes einzelne Proton wird ein Signal erhalten, im Edukt fallen drei der Protonensignale in einem zusammen. Die Verschiebung zeigt deutlich eine Koordination des Thiolatliganden an. Die einzelnen Signale weisen unterschiedliche Verschiebungen auf, je nach dem ob der Carbenligand aromatisch oder aliphatisch substituiert ist. Auch die 4,5-Position des Carbenliganden scheint einen Einfluss auf den Thiolatliganden zu besitzen.

Die beiden Benzimidazol-2-ylidene **34** und **36** zeigen für das Thiolat-Proton in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff die tiefste Verschiebung mit etwa 8.3 ppm, die aromatisch substituierten Carben-goldpyridin-2-thiolate **37**, **38** und **39** dagegen mit etwa 8.1 ppm die höchste Verschiebung. Bei den aliphatischen Carben-goldpyridin-2-thiolat-Komplexen liegt die Verschiebung des Protonensignals im Bereich von 8.15-8.26 ppm. Auch für das Proton in *para*-Position zum Schwefelatom findet sich das gleiche Verhalten in den verschiedenen Carben-goldpyridin-2-thiolat-Spektren. Die Benzimidazol-2-yliden Derivate **34** und **36** weisen die tiefste Verschiebung dieses Signals auf, während alle anderen etwas im höheren Feld liegen. Die drei aromatisch sub-

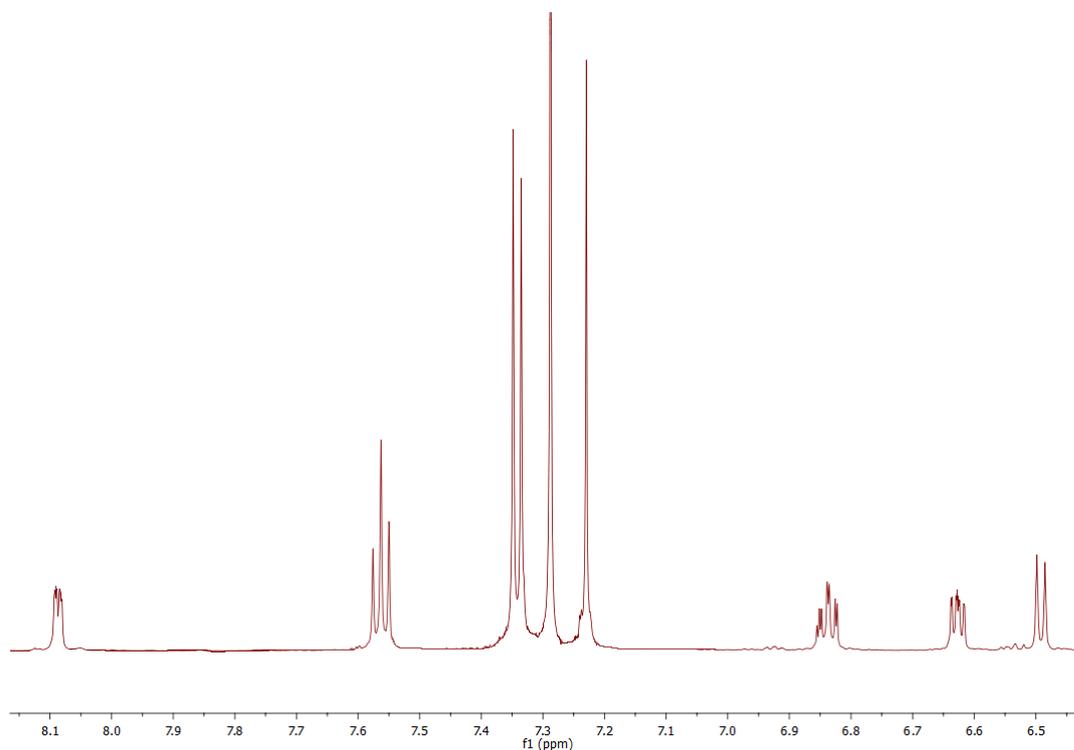


Abb. 3.6: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich der Verbindung IDipp-Goldpyridin-2-thiolat (**39**).

stituierten Derivate **37**, **38** und **39** zeigen die höchste Verschiebung dieses Protonensignals. Die beiden weiteren Signale der CH-Gruppen des Thiolats liegen in der Mitte dieser Signale, sie lassen sich je nach Carbenligand bei unterschiedlichen Lagen bezogen auf die beiden beschriebenen Signale beobachten (s. Abb. 3.6). In den aromatisch substituierten Derivaten (**37**, **38** und **39**) liegen sie eher bei dem hochfeldverschobenen Signal, bei den aliphatisch substituierten Carben- und den Benzannilierten Carben-Derivaten liegen sie eher im tieferen Feld (7.31 - 7.66 ppm).

Für IMeCHPh₂-Goldpyridin-2-thiolat (**40**) wird das Proton der CHPh₂-Gruppe von 7.33 ppm auf 7.49 ppm ins tiefe Feld verschoben, ebenso werden die Signale der *ortho*-Protonen leicht ins tiefere Feld verschoben. Die Ursache der Änderung der Verschiebung liegt vermutlich in den unterschiedlichen elektronischen Effekten des Schwefelliganden verglichen mit dem Chloroliganden. Für die übrigen Signale ergeben sich keine signifikanten Änderungen in den ¹H-NMR-Spektren. Die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum werden alle leicht (0.3-0.5 ppm) ins hohe Feld verschoben, das *ipso*-Kohlenstoffsignal dagegen leicht ins tiefe Feld. Für Komplex **41** findet sich in den ¹H-NMR-Spektren für die CH₂-Gruppe ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, ebenso für zwei der

Protonensignale im Anthracenylring, bei der sich eine Änderung der Verschiebung von 8.31 ppm auf 8.43 ppm ergibt. Die Signale der anderen Carbenliganden verändern ihre Lage im Spektrum nicht signifikant.

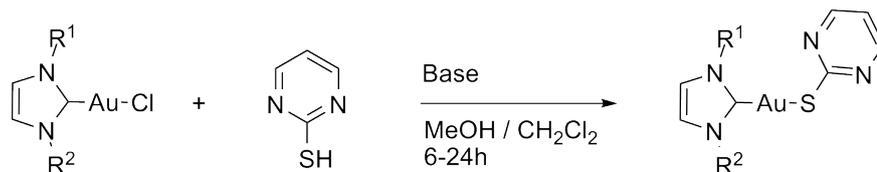
Tab. 3.3: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Goldpyridin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 , falls nicht anders angegeben.

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 38	68	184.3	167.7
IMes 37	76	184.5	167.7
IDipp 39	87	186.3	168.1
IMeCHPh ₂ 40	78	183.4	167.6
IMe 33	51	182.9	167.7
IMeCyOH 31	15	183.6	167.9
IBnCyOH 42	68	182.8 ^a	168.3 ^a
IMeAntrCH ₂ 41	90	182.5	167.8
^{Cl} IMe 32	90	183.3	167.8
^{AME} IMe 35	88	185.4	167.2
BnimDip 36	94	187.0	167.7
BnimMeFcCH ₂ 34	76	188.7	167.5

^a CD_2Cl_2

Das ^{13}C -NMR-Signal des Carbenkohlenstoffs wird durch die Bindung zwischen Gold und Schwefel um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben. Dabei variiert die Verschiebung des Signals bei den verschiedenen Carbenkomplexen um etwa 5.2 ppm, die beiden Benzimidazol-Derivaten **34** und **36** zeigen dabei die tiefste Verschiebung mit 187.0 und 188.7 ppm. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Pyridinsubstituenten wird dagegen um etwa 10 ppm ins hohe Feld verschoben (s. Tab. 3.3). Die Signale der Kohlenstoffatome im Pyridinrest zeigen ebenfalls eine deutliche Änderung. Das Signal des Kohlenstoffatoms der CH-Gruppe neben dem Stickstoffatom wird im Vergleich zum freien Thiol um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben und liegt bei 147.8-149.5 ppm. Die übrigen Signale sind um etwa 2-6 ppm ins höhere Feld verschoben. Die Signale der Carbenliganden zeigen nur eine geringe bis gar keine Änderung der Verschiebung.

Das IMeBn-Goldpyridin-2-thiolat (**43**) fällt aus dem Reaktionsgemisch aus Dichlormethan und Methanol aus. Da die beiden Edukte in diesem Lösungsmittelgemisch löslich sind, wird davon ausgegangen, dass Verbindung **43** zwar erfolgreich dargestellt werden konnte, die Verbindung erweist sich jedoch als wenig löslich in DMSO und Trichlormethan. Daher kann hier die erfolgreiche Synthese nicht mit Hilfe von NMR-Spektren nachgewiesen werden.



Schema 3.4: Allgemeine Synthese der Pyrimidin-2-thiol-Derivate.

Pyrimidin-2-thiol-Derivate Die Synthese der Pyrimidin-2-thiol-Derivate verläuft ähnlich zu der beschriebenen Synthese der Pyridin-2-thiol-Derivate. Auch hier werden die Carben-goldchloride in eine Lösung aus Pyrimidin-2-thiol und Natriummethanolat bzw. 2 M methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung gegeben und für 7-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei den Verbindungen IXyl-Goldpyrimidin-2-thiolat (**44**) und IBnCyOH-Goldpyrimidin-2-thiolat (**45**) wird das Carben-goldchlorid vor der Zugabe zur Reaktionslösung in Dichlormethan gelöst. Die Verbindungen ^{Cl}IME-Goldpyrimidin-2-thiolat (**46**), ^{AME}IME-Goldpyrimidin-2-thiolat (**47**) und BnimMeFcCH₂-Goldpyrimidin-2-thiolat (**48**) werden in einer Dichlormethan-Lösung mit Triethylamin umgesetzt. Die Produkte werden nach dem Abfiltrieren noch mit Wasser und 2 M methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung gewaschen und können danach sauber isoliert. Die Pyrimidin-2-thiolate können in guten bis sehr guten Ausbeuten von 61-99 % erhalten werden. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen neben den Signalen der einzelnen Carbenliganden die Pyrimidin-2-thiolat-Signale. Die drei Protonen des Pyrimidinrestes können dabei den beiden zusätzlich zu beobachteten Signalen zugeordnet werden. Es wird ein Dublett bei einer Verschiebung von etwa 7.97-8.44 ppm beobachtet. Für die aromatisch substituierten Carben-gold-Einheiten sind die Signale weiter ins hohe Feld verschoben als für die aliphatisch substituierten Carbeneinheiten. Das Triplet bei einer Verschiebung von etwa 6.61-6.87 ppm variiert weniger. Auch hier läßt sich der Trend vom Pyridin-2-thiol wiederfinden, dass die Thiolat-Signale der aromatisch substituierten Carbenderivate im höheren Feld, die entsprechenden Signale der aliphatisch substituierten Carbenderivate eher im tiefen Feld liegen. Das tiefste Thiolat-Signal ist auch bei

den Pyrimidin-2-thiol-Derivaten beim Komplex BnimMeFcCH₂-goldpyrimidin-2-thiolat (**48**) zu finden. Für Komplex **49** zeigt sich eine noch deutlichere Tieffeldverschiebung für das Signal des CH-Protons der Diphenylmethyl-Einheit (7.58 ppm), für die *ortho*-Protonensignale findet sich ebenfalls eine leichte Verschiebung ins tiefe Feld. Für die anderen Carbenliganden sind keine signifikanten Änderungen der Verschiebung der einzelnen Signale zu finden.

Tab. 3.4: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Goldpyrimidin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl₃, falls nicht anders angegeben.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$
	[%]	[ppm]	[ppm]
IXyl 44	88	183.8	181.0
IMes 50	99	184.1	181.1
IDipp 51	81	185.7	181.1
IMeCHPh ₂ 49	83	183.0	181.3
IMe 52	61	182.5	181.2
IMeBn 53	34	183.3 ^a	181.4 ^a
IMeCyOH 54	91	184.6	181.0
IBnCyOH 45	88	183.6	180.6
^{Cl} IMe 46	71	182.7	180.9
^{AME} IMe 47	83	185.2	181.0
BnimDip 55	74	186.5	181.1
BnimMeFcCH ₂ 48	67	186.0	181.2

^a d₆-DMSO

Die Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt den gleichen Trend für den Carbenkohlenstoff, er ist im Gegensatz zu den Goldchloriden um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben. Dabei liegen die Verschiebungen des Carbensignals der beiden Benzimidazol-2-yliden-Derivate **48** und **55** am weitesten im tiefen Feld. Das Signal des Pyrimidin-2-thiolat-Liganden zeigt in den verschiedenen Carben-goldpyrimidin-2-thiolaten eine fast identische Verschiebung von etwa 180.6-181.4 ppm (s. Tab. 3.4). Beim Vergleich mit dem Pyrimidin-2-thiol-Edukt zeigt dieses Signal keine deutliche Änderung. In Verbindung mit dem Carbenkohlenstoff wird jedoch bestätigt, dass eine Reaktion zu dem gewünschten Carben-goldthiolat stattgefunden hat. Das Kohlenstoffatom in

meta-Position zum Schwefel zeigt eine Verschiebung von etwa 156 ppm (Edukt 154.0 ppm), das in *para*-Position eine Verschiebung von etwa 115 ppm (Edukt 109.3 ppm).

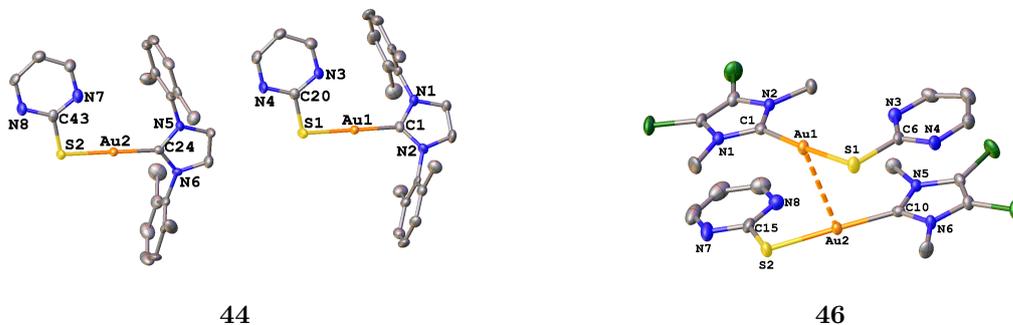
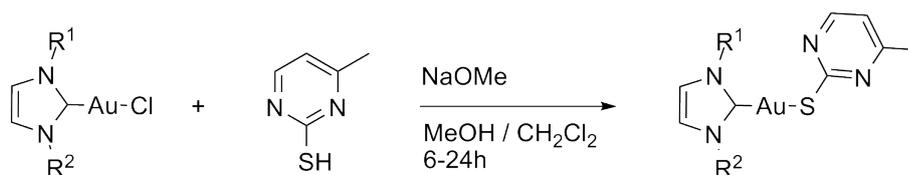


Abb. 3.7: Molekülstruktur der Verbindungen IXyl-Goldpyrimidin-2-thiolat (**44**) und ^{Cl}Me-Goldpyrimidin-2-thiolat (**46**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von den Derivaten IXyl-Goldpyrimidin-2-thiolat (**44**) und ^{Cl}Me-Goldpyrimidin-2-thiolat (**46**) konnten erfolgreich Kristalle, die für eine Röntgenkristallstrukturmessung geeignet waren, erhalten werden. Das aromatisch substituierte Carben-Derivat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$, während das Dimethyl-Derivat in der triklinen Raumgruppe $P-1$ kristallisiert. Beide Kristallstrukturen zeigen zwei Moleküle in der Elementarzelle. Für Verbindung **44** sind es zwei unabhängige Moleküle, bei Komplex **46** ist ein Dimer mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.19 Å zu erkennen. Dies ist typisch für eine aurophile Wechselwirkung, da dieser Abstand unterhalb des Van-der-Waals-Radius für Gold von 3.6 Å liegt.^[51] Die Bindungslängen der beiden Moleküle um das Goldzentrum liegen für die Carben-Gold-Bindung bei 2.00 bzw. 1.99 Å. Die Bindung zum Schwefel zeigt Abstände von 2.30 und 2.31 Å (s. Tab. A.8). Die beiden Moleküle des Dimers liegen dabei in einer Kopf-Schwanz-Konformation vor, die Moleküle sind um 180° zueinander verdreht (s. Abb. 3.7). Die Bindungslängen im Fünfring liegen im erwarteten Bereich die C-N Bindung ist mit 1.34-1.36 Å, zwischen der Länge einer C-N-Einfachbindung (1.47 Å) und einer C=N-Doppelbindung (1.22 Å). Dies lässt sich mit einer Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome über diese Bindungen erklären. Die Winkel um die Goldatome liegen mit 176.2 und 176.8° annähernd im linearen Bereich, was für Gold(I) zu erwarten ist, die Bindungswinkel um den Schwefel liegen mit 100.7 und 101.8° im typischen Bereich für Gold-Thiolatverbindungen. Ein Vergleich mit der ^{Cl}Me-Goldchlorid-Struktur zeigt eine Verlängerung der Carben-Gold-Bindung, sowie ein wenig längere Bindungen zwischen dem

Carbenkohlenstoff und den Stickstoffatomen. Der N-C-N-Winkel im Carbenliganden wird durch die längeren Bindungen ein wenig aufgeweitet.

Für Komplex **44** findet sich keine Gold-Gold-Wechselwirkung, was vermutlich auf den sperrigeren Xylylliganden an den Stickstoffatomen zurückzuführen ist. Die Bindungslängen sind für die beiden Moleküle des Xylylliganden leicht unterschiedlich. Im Vergleich zu Komplex **46** zeigen sich jedoch wenig Unterschiede, die Länge der Carben-Gold-Bindung ist für das Xylylderivat etwa gleich groß (s. Tab. A.7). Auch bei dem Xylylderivat liegen die Bindungslängen im Fünfring im erwarteten Bereich, wobei die C-N-Bindungslängen in dieser Verbindung mit 1.32-1.39 Å stärker variieren als in Komplex **46**. Die Winkel um die Goldzentren sind für das Xylylderivat näher an der idealen linearen Koordination, sie liegen bei 179.3 und 179.4°. Die Moleküle liegen im Kristall in Schichten vor, in einer Schicht stehen zwei Carbenliganden nebeneinander, in der nächsten Schicht sind es zwei Thiolatliganden. Die Moleküle sind um etwa 44.2° gegeneinander verdreht.



Schema 3.5: Allgemeine Synthese der 4-Methylpyrimidin-2-thiol-Derivate.

4-Methylpyrimidin-2-thiol-Derivate Das 4-Methylpyrimidin-2-thiol wird in Methanol gelöst und mit Natriummethanolat für einige Minuten gerührt, nachdem das Carben-goldchlorid zu der Thiolat-Lösung gegeben wurde, wird für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um die Produkte isolieren zu können wird im Anschluß an die Reaktionszeit bei einigen der Derivate eine 2 M methanolische Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben und kurz gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt anschließend bei allen Carben-Derivaten durch Aufkonzentrieren des Lösungsmittels und Waschen des Rohproduktes mit Kaliumhydroxid-Lösung und Wasser. Die Verbindungen ^{Cl}IME-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**56**), ^{AME}IME-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**57**) und BnimMeFcCH₂-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**58**) werden in Dichlormethan mit Hilfe der Base Triethylamin synthetisiert. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Die 4-Methylpyrimidin-2-thiol-Derivate können in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten von 16-91 % erhalten werden. Dabei zeigen die drei Derivate IME-Goldmethylpyrimidin-

2-thiolat (**59**), IMeCyOH-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**60**) und BnCoffein-Goldmethylpyrimidins (**61**) die geringsten Ausbeuten. Komplex **60** muss nach der Synthese und Waschen mit Kaliumhydroxid und Wasser weiter aufgereinigt werden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, über Celite filtriert und anschließend mit Hexan wieder gefällt. Dadurch kommt es bei der Synthese zu Ausbeuteverlusten.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen im aromatischen Bereich zusätzlich zu den Carben-goldsignalen die beiden Signale des Methylpyrimidin-2-thiolates. Das der Methylgruppe benachbarte Proton zeigt ein Dublett mit einer Verschiebung von 6.42-6.75 ppm, das Proton neben dem Stickstoffatom zeigt eine deutlichere Tieffeldverschiebung. Das Dublett findet sich bei einer Verschiebung von 7.77-8.30 ppm. Bei einem Vergleich der Verschiebungen der einzelnen Carben-gold-Derivate zeigt sich deutlich ein größerer Bereich für dieses Proton, als für das andere Signal, was auf eine deutlichere Veränderung der elektronischen Umgebung dieses Protons schließen lässt. Die tiefste Verschiebung ergibt sich für das Signal im Ferrocenyl-substituierten Carben-gold-Derivat bei 8.30 ppm. Die Methylgruppe des Thiolatliganden zeigt ein Signal bei einer Verschiebung von 2.14-2.44 ppm. Hat der zusätzliche Stickstoff bei der Verwendung des Pyrimidin-2-thiols noch eine deutlichere Tieffeldverschiebung des Signals für die CH-Einheit der Diphenylmethyl-Gruppe bewirkt, so kann bei der Verwendung des 4-Methylpyrimidin-2-thiols keine weitere Verschiebung dieses Signals im IMeCHPh₂-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**62**) mehr beobachtet werden. Auch die Verschiebung der Signale der anderen Carbenliganden ändern sich in den Methylpyrimidin-2-thiolat-Komplexen nicht signifikant.

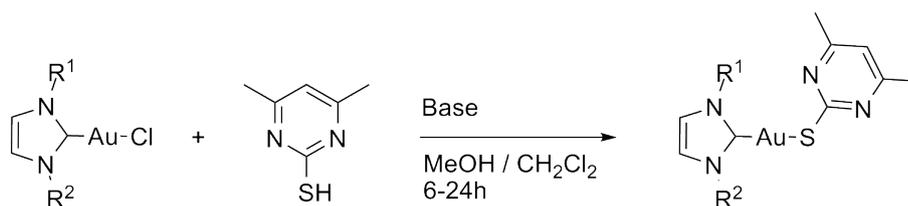
Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das Signal des an den Schwefel gebundenen Kohlenstoffatoms bei einer Verschiebung von 180.2-180.6 ppm gefunden werden (s. Tab. 3.5). Die Verschiebung der Signale der Carbenkohlenstoffe der verschiedenen Derivate zeigt einen Bereich von 182.3 ppm für das IBnCyOH-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**59**) bis 188.6 ppm für das BnimMeFeCH₂-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**58**).

Für das Cl IMe-Goldmethylpyrimidin-2-thiolat (**56**) können durch Übersichten einer Trichlormethanolösung mit Diethylether Kristalle erhalten werden (s. Abb 3.8). Die Verbindung kristallisiert als Dimer in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Trichlormethan-Molekül in der Elementarzelle aus. Auch für dieses Dimer liegen gegeneinander verdrehte Moleküle mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.19 Å vor, wie bereits für den Komplex **46**. Der Winkel um den Goldkern liegt mit 176.9 und 177.6° im annähernd linearen Bereich und ist ein wenig kleiner als für

Tab. 3.5: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

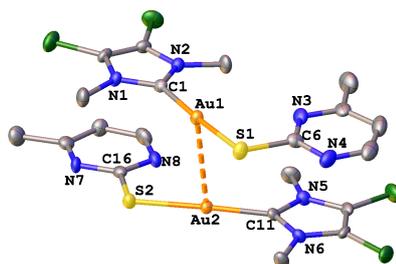
Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 63	81	183.2	180.2
IMes 64	79	184.1	180.3
IDipp 65	72	185.9	180.3
IMeCHPh ₂ 62	89	183.0	180.6
IMe 59	34	182.7	180.5
IMeCyOH 60	26	184.9	180.3
IBnCyOH 66	92	182.3	180.3
^{Cl} IMe 56	73	182.8	180.2
^{AME} IMe 57	81	185.3	180.3
BnimDip 67	69	186.6	180.3
BnimMeFcCH ₂ 58	56	188.6	180.5
BnCoffein 61	16	185.4	180.3

das Pyrimidin-2-thiolat-Derivat (s. Tab. A.9). Der Bindungsabstand für das Methylpyrimidin-Derivat zeigt für die Carben-Gold-Bindung die gleichen Werte wie bei Komplex **46**. Der Winkel um das Schwefelatom ist in den beiden Molekülen des Dimers um etwa 3° unterschiedlich (101.6 und 104.4°), sie sind größer als für das Pyrimidin-Derivat.



Schema 3.6: Allgemeine Synthese der Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat-Derivate.

Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat-Derivate Für die Synthese der Dimethylpyrimidin-2-thiolat-Derivate wird das gekaufte Natriumsalz verwendet, so dass eine in situ Deprotonie-



56

Abb. 3.8: Molekülstruktur der Verbindung ^ClMe-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (**56**). Die Wasserstoffatome und ein Molekül CHCl₃ werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Synthese des BnimDip-Golddimethylpyrimidin-2-thiolats (**71**) in Ethanol zeigt nur eine mäßige Ausbeute von 38 %. Auch der Zusatz von Dichlormethan führt nicht zu einer erhöhten Ausbeute. Die Derivate ^ClMe-Golddimethylpyrimidin-2-thiolat (**72**), ^{AME}lMe-Golddimethylpyrimidin-2-thiolat (**73**) und BnimMeFcCH₂-Golddimethylpyrimidin-2-thiolat (**74**) wurden in Dichlormethan synthetisiert und konnten in Ausbeuten von 75 - 84 % erhalten werden. Die Synthese des MeCoffein-Golddimethylpyrimidin-2-thiolats (**75**) erfolgt mit Hilfe des in situ hergestellten Goldacetat-Derivates unter Schutzgas. Dazu wird das Silberacetat in Methanol gelöst, mit [AuCl(Me₂S)] versetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in eine Lösung des Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolats filtriert und für dreißig Minuten gerührt. Das Produkt fällt dabei mit einer Ausbeute von 74 % aus der Reaktionslösung aus und wird abfiltriert. Das Produkt kann nicht durch NMR-Spektren charakterisiert werden, da es sich weder in Trichlormethan noch in DMSO oder Aceton lösen läßt. Die durchgeführte Elementaranalyse zeigt jedoch eindeutig die erwartete Zusammensetzung und im IR-Spektrum kann die Valenzschwingung der Carbonylgruppen bei 1708 cm⁻¹ und 1667 cm⁻¹ beobachtet werden, die Valenzschwingung der Carbonyle liegt im Silberacetat bei

1722 cm^{-1} und 1672 cm^{-1} .

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen die Carbonsignale und zusätzlich die Signale des Thiolatliganden. Die Methylgruppen zeigen ein Singulett bei einer Verschiebung von 2.09-2.39 ppm. Das Signal des Protons am Pyrimidinring zeigt eine Verschiebung von 6.36-6.62 ppm. Dabei findet sich die tiefste Verschiebung für dieses Signal bei dem Ferrocenyl-substituierten Derivat **74** und die höchste Verschiebung bei dem Diisopropylphenyl-substituierten Carben-Derivat **76**. Für Verbindung **77** ist das CH-Signal der Diphenylmethyl-Einheit im Vergleich zum 4-Methylpyrimidin-2-thiol-Derivat nicht signifikant verschoben, auch hier hat die zusätzliche Methylgruppe keinen weiteren Einfluß auf die elektronische und chemische Umgebung dieses Protons.

Tab. 3.6: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$
	[%]	[ppm]	[ppm]
IXyl 78	78	183.9	179.4
IMes 79	73	184.2	179.6
IDipp 76	73	186.1	179.4
IMeCHPh ₂ 77	82	183.2	179.9
IMe 80	63	182.7	180.0
IMeBn 81	63	182.6	180.0
IMeCyOH 68	79	185.1	179.2
IBnCyOH 69	71	182.3	179.6
IMeAntrCH ₂ 70	56	182.3	179.9
^{Cl} IMe 72	75	183.0	179.7
^{AME} IMe 73	75	185.6	179.8
BnimDip 71	38	186.5	179.8
BnimMeFcCH ₂ 74	84	188.7	179.8

In den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich entsprechend der schon diskutierten Thiolat-Derivaten die gleichen Beobachtungen machen. Das Signal des an den Schwefel gebundenen Kohlenstoffs zeigt eine Verschiebung von 179.2-180.0 ppm. Die Carbonsignale liegen bei einer Verschiebung

3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden

von 182.3-188.7 ppm (s. Tab. 3.6).

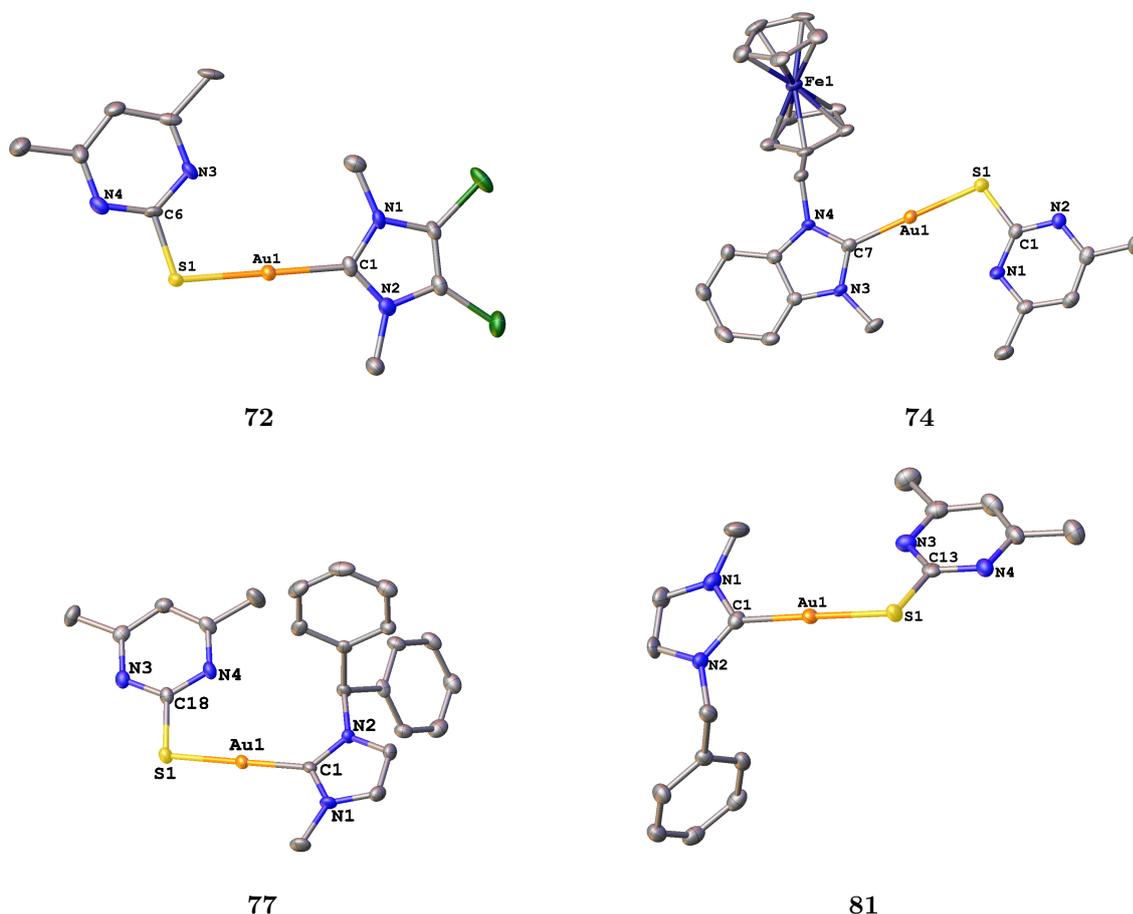


Abb. 3.9: Molekülstruktur der Verbindungen Cl Ime-Gold- (**72**), BnimMeFcCH₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**74**), IMeCHPh₂-Gold- (**77**) und IMeBn-Gold- (**81**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Molekülstrukturen der Derivate BnimMeFcCH₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**74**), Cl Ime-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**72**), IMeCHPh₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**77**) sowie IMeBn-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**81**) (s. Abb. 3.9) konnten aus geeigneten Kristallen bestimmt werden. Die Struktur für Komplex **72** zeigt ein planares Molekül, das in Schichten im Kristall vorliegt, zwei Moleküle benachbarter Schichten bilden jeweils um 180° zueinander verdrehte Paare. Die Schichten zeigen einen relativ kurzen Gold-Gold-Abstand von 3.56 Å, der in etwa dem Van-der-Waals Radius von Gold von 3.4 Å entspricht. Der Winkel um das Goldzentrum zeigt mit 178.0° eine fast perfekte lineare Anordnung. Der Winkel um den

Schwefel beträgt 103.9° , die Längen der Carben-Gold-Bindung (1.99 \AA) und der Gold-Schwefel-Bindung (2.29 \AA) liegen im gleichen Bereich wie Komplex **46** (s. Tab. A.10).

Verbindung **77** kristallisiert mit einem Molekül Trichlormethan in der Elementarzelle aus. Der Imidazol-2-yliden-Ring bildet mit dem Gold- und dem Schwefel-Atom eine Ebene, aus der die beiden Phenylringe herausragen. Der Thiolatring ist um 12.5° aus der Ebene gedreht, das Lösungsmittelmolekül zeigt zwischen zwei Chlor-Atomen kurze Abstände zu einem Phenyl-Kohlenstoffatom und zu einem der beiden Kohlenstoffatome im Fünfring. Das dritte Chlor-Atom zeigt Wechselwirkungen mit dem *para*-Kohlenstoff des Thiolat-Liganden eines benachbarten Moleküls. Der Winkel um das Goldzentrum ist etwa 0.5° kleiner als bei **72**, die Bindungslängen liegen in der gleichen Größenordnung (s. Tab. A.11). Der Abstand zwischen dem Schwefel- und dem Kohlenstoffatom ist mit 1.75 \AA etwas länger als bei **72**.

Auch für Verbindung **81** liegen keine Dimere im Kristall vor. Die Moleküle lagern sich in Paaren an, wobei die Phenylringe des Benzylsubstituenten ineinander geschobene Ketten bilden, sie sind um etwa 50° gegeneinander verdreht. Durch Wechselwirkung zwischen den Protonen der Methylgruppe am Thiolat-Liganden mit dem Goldatom werden die Ketten untereinander verbunden (s. Abb. 3.10). Der Winkel um das Gold ist mit etwa 179.1° der größte im Vergleich mit **77** und **72**, auch der Winkel um den Schwefel ist mit 104.3° der größte der drei Moleküle. Die Bindungslängen um das Goldatom sind vergleichbar mit den anderen Dimethylpyrimidinthiolaten, der Schwefel-Kohlenstoff-Abstand beträgt 1.75 \AA und zeigt damit die Länge einer C-S-Einfachbindung (s. Tab. A.12).

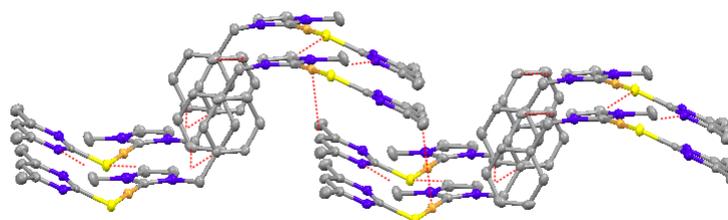
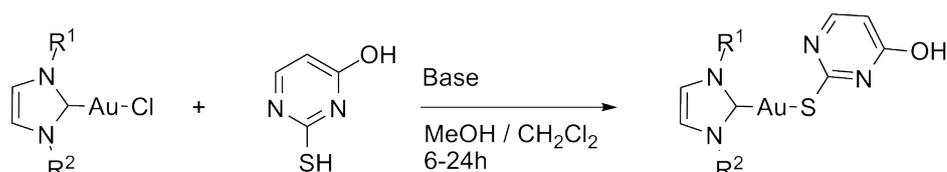


Abb. 3.10: Packung der Moleküle der Verbindung **81**

Verbindung **74** kristallisiert in gelben Kristallen in der Raumgruppe $P2_1/n$ (s. Abb. 3.9). Die Bindungen des Goldatoms zum Carbenkohlenstoff (1.99 \AA) und zum Schwefel (2.29 \AA) sind vergleichbar mit denen der Verbindungen **72**, **77** und **81**. Das gleiche gilt für die Bindungswinkel um das Gold und den Schwefel, sie liegen mit 176.9° und 101.5° im erwarteten Bereich (s. Tab.

A.13). Die Ebenen durch den Benzimidazolring und den Dimethylpyrimidin-Rest sind nur etwa 4.4° gegeneinander verdreht. Aus dieser Ebene ragt der Ferrocenylrest heraus, der senkrecht vom Carbenliganden absteht. Es zeigen sich kurze Abstände zwischen dem Ferrocenylrest des einen Moleküls, dem Ferrocenylrest eines weiteren Moleküls und dem Benzimidazolrest eines dritten Moleküls. Außerdem ergeben sich in der Packung Wechselwirkungen zwischen dem Schwefelatom und dem Thiolatrest eines weiteren Moleküls.



Schema 3.7: Allgemeine Synthese der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate.

4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate Während für das Pyridin-2-thiol-Derivat von den möglichen Tautomere das Thiolat und das Thion gleichzeitig in Lösung vorliegt,^[190] ist dies für den 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Liganden nicht der Fall.^[94] Hier liegt in Lösung eher das Tautomer mit der Thion-Einheit vor, die beiden Stickstoffe im Ring binden dabei die Protonen, so dass gleichzeitig eine Keton-Einheit im Molekül vorliegt (s. Abb. 3.11). Die Aromatizität des Pyrimidinrings wird dadurch aufgehoben. Die Deprotonierung erfolgt am Stickstoffatom, da das weiche Gold bevorzugt an das weichere Schwefelatom bindet. Das Produkt der Reaktion des deprotonierten Liganden mit einem Goldchloroprecursor zeigt anschließend einen Schwefel-gebundenen Liganden. Der Abstand des Kohlenstoffatoms zum Schwefel zeigt in bekannten Molekülstrukturen, dass der Thiouracilligand über eine Thiolatfunktion an das Goldatom gebunden ist und das verbleibende Proton am Stickstoff zwischen dem Sauerstoff-gebundenen Kohlenstoff und dem Schwefel-gebundenen Kohlenstoffatom lokalisiert ist (vergl. $[\text{Et}_3\text{PAu}(\text{S}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2-\text{OH})]$ ^[7,94]).

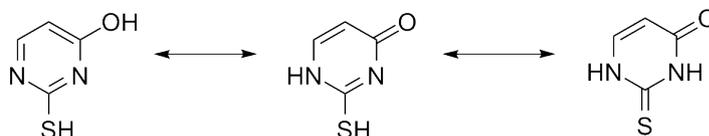


Abb. 3.11: Tautomeren-Gleichgewicht für den 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Liganden.

Die Synthese der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate gelingt in einer Mischung aus Dichlor-

methan und Methanol bei Raumtemperatur mit einer Reaktionsdauer von 6-24 Stunden. Zur Aufarbeitung werden die beiden Lösungsmittel entfernt, bzw. aufkonzentriert und das Produkt anschließend mit Wasser gefällt. Durch das Wasser werden überschüssige Base und Thiolat ausgewaschen und es kann ein sauberes Produkt erhalten werden. Die Verbindungen werden in mäßigen bis guten Ausbeuten von 41 - 88 % erhalten. Nach Waschen der beiden Verbindungen IMe-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**82**) und IMeBn-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**83**) zeigen alle Verbindungen ein sauberes NMR-Spektrum und können vollständig charakterisiert werden. Der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiolat-Ligand zeigt zwei Dubletts bei einer Verschiebung von 5.84-6.10 ppm und 7.44-7.69 ppm für die beiden CH-Gruppen. Das Signal der NH-Gruppe ist bei einer Verschiebung von etwa 12.11 - 12.23 ppm (d_6 -DMSO), bzw. 8.86 - 10.32 ppm ($CDCl_3$) zu erkennen.

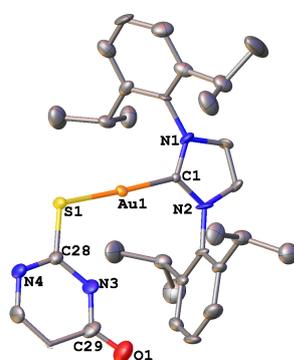
Tab. 3.7: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in $CDCl_3$, falls nicht anders angegeben.

Ligand	Ausbeute	$\delta(C-Au)$	$\delta(C-S)$	$\delta(C-O)$
	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
IXyl 84	79	182.1	168.8	162.1
IMes 85	88	182.2	168.9	162.0
IDipp 86	53	184.0	168.8	162.0
IMeCHPh ₂ 87	62	184.0	168.9	163.2
IMe 82	41	181.4 ^a	168.0 ^a	162.9 ^a
IMeBn 83	67	180.8	167.7	162.8
IMeCyOH 88	46	184.2	168.6	163.1
IBnCyOH 89	84	183.1	167.9	163.5
^C lIMe 90	85	182.1 ^a	166.0 ^a	161.7 ^a
BnimDip 91	76	185.1	167.0	163.1

^a d_6 -DMSO

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal des Carbenkohlenstoffs auf etwa 181.4-185.1 ppm ins tiefe Feld verschoben. Die beiden Kohlenstoffsignale der C-O- und C-S-Gruppen liegen bei einer Verschiebung von 163.5-161.7 und 168.9-166.0 ppm. Die Signale der beiden CH-Gruppen des Thiolat-Liganden liegen bei einer Verschiebung von 155.7-153.6 und 109.9-108.6 ppm. Bei einem

Vergleich mit dem freien Thiouracil wird eine Tieffeldverschiebung (141.9 ppm und 105.2 ppm im Edukt^[191]) dieser beiden Signale deutlich. Durch die Komplexierung bildet sich eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff am Schwefel und dem Stickstoff aus, so dass das Signal des Kohlenstoffatoms in *meta*-Stellung zum Schwefel eine deutliche Tieffeldverschiebung erfährt. Für den *para*-Kohlenstoff ist die Änderung der chemischen Umgebung kleiner, da die Doppelbindung zum Sauerstoff sich nicht verändert. Die Verschiebung des Signals ist dadurch mit etwa 4 ppm nicht ganz so groß. In den IR-Spektren kann die Schwingungsbande der Carbonylfunktion bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden, diese wird von 1706 cm^{-1} im Edukt auf $1633\text{--}1695\text{ cm}^{-1}$ im Produkt verschoben. Die C=S-Schwingungsbande, die im Edukt bei 1213 cm^{-1} zu sehen ist, ist in den Produkt-Spektren nicht mehr zu beobachten.

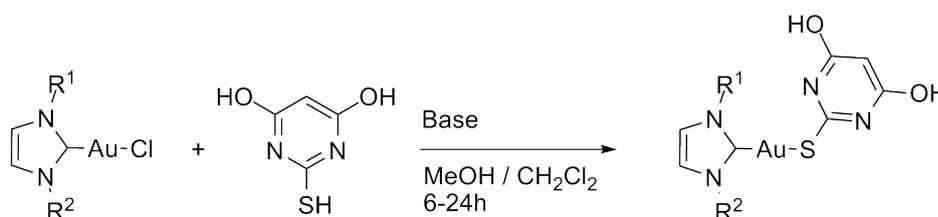


86

Abb. 3.12: Molekülstruktur von IDipp-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**86**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von IDipp-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**86**) konnten aus einer mit Hexan überschichteten CDCl_3 -Lösung Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt jedoch keine gute Struktur. Es können zwar alle Atome zugeordnet werden, allerdings scheint der Kristall verzwilligt zu sein. Der Bindungswinkel um das Goldzentrum beträgt 177.8° , die Bindungslängen sind mit 2.03 (C-Au) und 2.38 \AA (Au-S) etwas länger als in den vergleichbaren Verbindungen. Die C-S Bindung wird durch die Deprotonierung des Liganden und die Koordination an das Gold mit 1.73 \AA länger ($\text{C-S}_{\text{Edukt}} 1.66\text{ \AA}^{[43]}$), was ebenfalls für eine C-S-Einfachbindung spricht. Damit im Einklang steht auch die verkürzte C-N-Bindung. Im freien Liganden tragen beide Stickstoffe ein Proton, im koordinierten Liganden ist das Sauerstoffatom durch eine Doppelbindung ($\text{C=O } 1.19\text{ \AA}$, s. Tab. A.14) an den Sechsring gebunden, somit verbleibt ein Proton am Stickstoffatom.

Aufgrund der Bindungslängen kann das Proton an N3 lokalisiert werden und zeigt damit zum Goldatom (s. Abb. 3.12). Ein Vergleich mit der Struktur des $[\text{Et}_3\text{PAu}(\text{S}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2-\text{OH})]^{[94]}$ (Au-S 2.31 Å) zeigt eine längere Au-S-Bindung für den Carben-goldthiolat-Komplex, das NH-Proton zeigt in dieser Verbindung vom Gold weg, was durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen dem Sauerstoff und der NH-Einheit eines zweiten Moleküls begründet wird.^[7] In der Carben-goldthiolat-Struktur finden sich ebenfalls schwache Wasserstoffbrückenbindungen, aber nicht nur zwischen den Thiolatliganden, sondern auch zwischen dem Sauerstoffatom des Thiolatliganden und dem *para*-ständigen Proton der Diisopropylphenyl-Einheit des Carbenliganden. Weitere Wechselwirkungen ergeben sich durch kurze Abstände zwischen der CH-Einheit des Imidazol-2-ylidenringes mit dem Schwefelatom und dem Stickstoffatom im Sechsring. Der Thiolat-Ligand ist um 14.1° gegen die Ebene durch den Imidazol-2-yliden-Ring verdreht.



Schema 3.8: Allgemeine Synthese der 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate.

4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate Für 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol liegt ebenso ein Tautomeren-Gleichgewicht vor, von denen das Tautomer mit einer C-O-Einfachbindung und einer C=S- und C=O-Doppelbindung in Lösung überwiegt (s. Abb. 3.13).^[6] Die Deprotonierung des Thiolats erfolgt an einem der beiden Stickstoffatome, die Koordination erfolgt anschließend über das Schwefelatom, das vom weichen Gold bevorzugt wird. Für die Synthese werden das Thiol und Natriummethanolat in Methanol gelöst (s. Schema 3.8, anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben und für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen. Die Produkte werden in mäßigen bis guten Ausbeuten von 18-89 % erhalten.

Die Verbindungen $^{\text{Cl}}\text{IME-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat}$ (**92**) und $\text{IMECHPh}_2\text{-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat}$ (**93**) konnten zwar synthetisiert werden, sind jedoch nicht löslich, so dass keine Charakterisierung mittels NMR-Spektren möglich ist. Eine Charakterisierung über die IR-Spektren kann erfolgreich durchgeführt werden. In den IR-Spektren für verschiedene

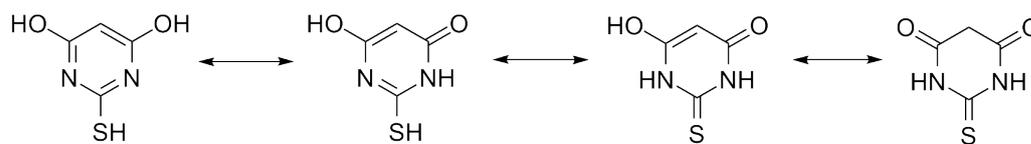
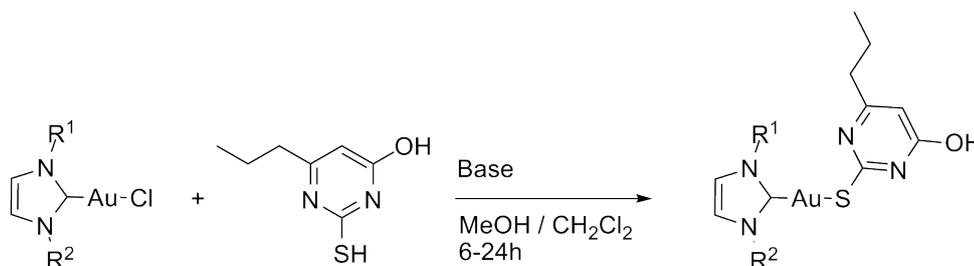


Abb. 3.13: Mögliche tautomere Formen für den 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol-Liganden.

Metall-Komplexe mit der deprotonierten Thiobarbitursäure als Ligand sind in der Literatur neben der Carbonylschwingung bei 1690 cm^{-1} vier charakteristische Banden $\nu(\text{OH})$ $2890\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ $1600\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ $1390\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{C}-\text{S})$ $790\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ beschrieben worden.^[192] Im IR-Spektrum der Verbindung **92** kann eine Schwingungsbande bei 1628 cm^{-1} beobachtet werden, die eindeutig der Carbonylschwingung zugeordnet werden kann, sie liegt im Vergleich zur freien Thiobarbitursäure zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben und ist deutlich schärfer. Außerdem lassen sich sowohl NH- (3228 cm^{-1}) als auch OH-Schwingungsbanden (2871 cm^{-1}) im Spektrum nachweisen. Die C=S-Schwingungsbande, die im Edukt bei 1151 cm^{-1} liegt, ist in diesem Spektrum nicht mehr zu erkennen, dafür lassen sich eine C-O- (1388 cm^{-1}) und eine C-S-Schwingungsbande (801 cm^{-1}) beobachten. Auch im IR-Spektrum der Verbindung **93** läßt sich eine zu kleineren Wellenzahlen verschobene Carbonylvalenzschwingung (1638 cm^{-1}) beobachten. Außerdem lassen sich die Valenzschwingung der OH- (2885 cm^{-1}), CO- (1383 cm^{-1}) und CS-Bindung (807 cm^{-1}) nachweisen.

Die beiden aromatisch substituierten Derivate IMes-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (**94**) und IXyl-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (**95**) können erfolgreich dargestellt werden und zeigen im ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ein sauberes Spektrum. Das CH-Signal des Thiolat-Liganden kann bei einer Verschiebung von 4.61 ppm als breites Singulett beobachtet werden, im Vergleich zum Edukt (4.9 ppm ^[192]) ist dieses Signal leicht ins hohe Feld verschoben. Auch ein Vergleich mit Phosphan-gold-Komplexen zeigt ein ähnliches Verhalten der Signale im NMR-Spektrum, in $[\{\text{Au}(\text{SC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2\}\{\mu\text{-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$ wird das CH-Signal des Thiolatliganden bei 4.73 ppm beobachtet.^[6] Zu dem Singulett passt ein Signal mit einem Integral von zwei bei einer Verschiebung von 10.67 ppm , der einem NH und einem OH zugeordnet werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal des Carbenkohlenstoffs bei einer Verschiebung von 180.8 ppm **94** und 179.6 ppm für **95**, damit kann die Bindung des Schwefelliganden eindeutig nachgewiesen werden. In den IR-Spektren der beiden aromatisch substituierten Carbenkomplexe

94 und **95** läßt sich ebenfalls eine schärfere Carbonylschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich mit dem Edukt beobachten. Für **94** liegt die Valenzschwingung bei 1612 cm^{-1} und für **95** bei 1613 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen für die C-S- und die C-O-Bindungen liegen bei vergleichbaren Wellenzahlen, wie für die beiden Produkte **92** und **93**.



Schema 3.9: Allgemeine Synthese der 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol-Derivate.

2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol-Derivate Für die Synthese der 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol-Derivate wird das in Dichlormethan gelöste Carben-goldchlorid zu einer Lösung aus 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und Natriummethanolat in Methanol gegeben und die Reaktionslösung für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit Ausbeuten von 66-99 % isoliert. Die Produkte werden mit 2 M wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung und Wasser gewaschen werden. Die Synthese der Verbindung IMes-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (**96**) zeigt ohne Waschen ein sauberes NMR-Spektrum, der deutliche Überschuß an Natriummethanolat scheint bei der Verbindung zu einem sauberen Produkt zu führen. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen neben den wenig verschobenen Carbonsignalen die Signale des Thiolats. Dabei wird das Proton am Stickstoff lokalisiert, die Verschiebung liegt bei etwa 11.8 ppm (d₆-DMSO) bzw. etwa 8.5-8.9 sowie 10.3 ppm (CDCl₃). Das Signal für das *para*-Proton im Sechsering zeigt eine Verschiebung von 5.64-5.88 ppm. Für die Propylgruppe zeigen sich bei den verschiedenen Carbenen die Signale für die beiden CH₂-Gruppen in Form eines Triplettts im Bereich von 2.18-2.44 ppm, eines Sextetts bei 1.47-1.69 ppm und für die Methylgruppe ein Triplett bei 0.76-0.98 ppm.

In den ¹³C-NMR-Spektren wird das Carbonsignal um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben, das C-S Signal im Gegensatz dazu um etwa 10 ppm ins hohe Feld (s. Tab. 3.8). Für die beiden weiteren *ipso*-Kohlenstoffatome zeigen sich die Signale im Spektrum bei einer Verschiebung von 162.2-163.0 ppm und 165.4-168.1 ppm. Das Signal des *para*-Kohlenstoffes findet

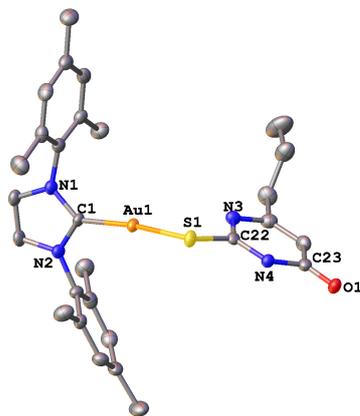
Tab. 3.8: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 , falls nicht anders angegeben.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$	$\delta(\text{C-O})$
	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
IXyl 97	81	182.3	169.1	162.7
IMes 96	96	182.4	169.0	162.6
IDipp 98	99	184.2	168.9	162.5
IMeCHPh ₂ 99	92	183.7 ^a	168.0 ^a	162.8 ^a
IMe 100	81	180.3	168.9	162.2
^{Cl} IMe 101	66	182.1 ^a	168.2 ^a	163.0 ^a
BnimDip 102	69	183.2 ^a	167.8 ^a	163.0 ^a

^a d₆-DMSO

sich bei einer Verschiebung von 105.8-107.6 ppm, die Signale der drei aliphatischen Kohlenstoffatome liegen bei einer Verschiebung von etwa 33.2, 20.5 und 13.1 ppm. Auch hier findet sich in den IR-Spektren eine zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene, weniger breite Carbonylschwingungsbande, von 1701 cm^{-1} auf $1645\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$, außerdem ist die Schwingungsbande der C=S-Schwingung (1192 cm^{-1}) in den Produktspektren nicht mehr zu finden. Im Bereich von $3099\text{--}3177\text{ cm}^{-1}$ werden außerdem noch mehrere Schwingungen beobachtet, die der Amidfunktion des Thiolat-Liganden zugeordnet werden können.

Von Verbindung **96** konnte aus einer mit Wasser überschichteten DMSO-Lösung erfolgreich Kristalle erhalten werden (s. Abb. 3.14). Der Bindungswinkel um das Goldzentrum weicht um etwa 10° vom idealen Winkel ab, der Bindungsabstand zeigt eine vergleichbare Länge zu den anderen Pyrimidin-Derivaten. Die Bindungslängen im Fünfring deuten auf eine Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome hin. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Schwefel-Atom ist mit 1.75 \AA im Bereich der anderen Pyrimidin-Derivate, auch in dieser Verbindung zeigt die C-S-Bindung die eher die Länge einer Einfachbindung. Der Bindungsabstand zeigt eindeutig, dass das Sauerstoffatom durch eine Doppelbindung mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist (s. Tab. A.15). Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatomen C23 und dem Sauerstoffatom liegt mit einer Länge von 1.24 \AA näher an dem einer Doppelbindung (1.19 \AA) als dem einer Einfachbindung (1.43 \AA). Das Proton wird am N4-Atom lokalisiert, der Bindungsabstand



96

Abb. 3.14: Molekülstruktur von IMes-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (**96**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

zu den benachbarten Atomen ist länger als beim N3. Das Proton liegt auf der gold-abgewandten Seite, damit ergeben sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom eines Moleküls und der NH-Gruppe eines benachbarten Moleküls (s. Abb. 3.15).

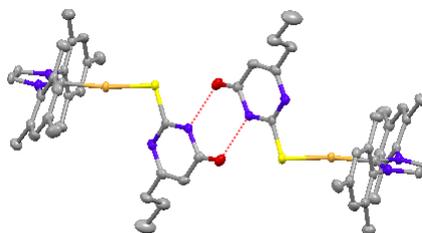
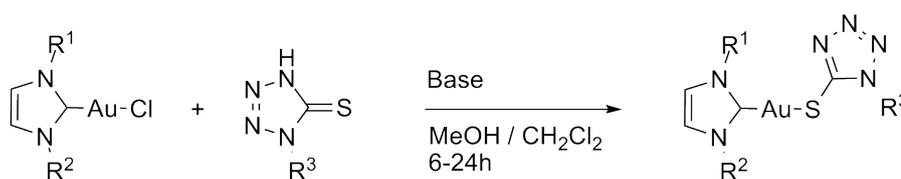


Abb. 3.15: Dimere Struktur des IMes-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (**96**) gebildet durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein Vergleich mit ähnlichen Phosphanverbindungen zeigt einen um etwa 5° kleineren Winkel um das Goldzentrum, ebenso einen kleineren Winkel um den Schwefel. Die Bindungslängen sind vergleichbar, die Gold-Schwefel-Bindung ist um etwa 0.02 \AA kürzer verglichen mit dem Et_3PAu -Derivat^[193] und 0.01 \AA kürzer verglichen mit dem Cy_3PAu -Derivat.^[194] Die Protonen des Imidazol-2-ylidenringes weisen Wechselwirkungen mit dem Schwefelatom und dem Sauerstoffatom eines zweiten Moleküls auf. Der Thiolatligand steht mit 88.7° fast senkrecht zu der Ebene des Imidazol-2-ylidenringes.

3.2.1.2 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol- und 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate

1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol und 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol können beide in Lösung in unterschiedlichen tautomeren Formen vorliegen. Das Proton kann dabei entweder am Schwefelatom gebunden sein, oder an einem Stickstoffatom. Durch das eingesetzte Natriummethanolat wird das Proton abstrahiert, dadurch können die Tetrazolderivate über den Stickstoff oder über den Schwefel an das Gold koordinieren. Ein Hinweis auf die Koordination über den Schwefel ist die Vorliebe des weichen Goldatoms für das weiche Schwefelatom im Vergleich mit dem Stickstoffatom.



Schema 3.10: Allgemeine Synthese der 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol- ($R^3 = \text{Me}$) und 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate ($R^3 = \text{Ph}$).

1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate Das 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol wird in Methanol gelöst und mit Natriummethanolat versetzt. Die Reaktionslösung wird kurz gerührt und anschließend das in Dichlormethan gelöste Carben-goldchlorid zugegeben (s. Schema 3.10). Nach 6 - 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das jeweilige Carben-goldthiolat mit Wasser oder Diethylether gefällt. Die Carben-goldthiolate können in Ausbeuten von 50 - 97 % erhalten werden. Für IMeBn-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**103**) wird nur eine Ausbeute von etwa 14 % erhalten (s. Tab. 3.9). In diesem Fall kommt es zu einem sehr feinen Niederschlag, der nicht gut filtriert werden kann. Dadurch ist es für dieses Produkt zu hohen Verlusten gekommen, außerdem ist das Produkt nicht löslich genug, um ein Aussagekräftiges NMR-Spektrum zu erhalten. Die Kristallstrukturanalyse von geeigneten Kristallen zeigt jedoch eindeutig das gewünschte Produkt.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen neben den Signalen der verwendeten Carbenliganden das Signal der Methylgruppe bei einer Verschiebung von 3.39 ppm (**104**) bis 3.97 ppm (**105**, **106** und **107**). Auffällig beim Vergleich der Verschiebung der Signale der Methylgruppen ist die große Varianz. Für die drei aromatisch substituierten Carbenkomplexe findet sich eine Verschiebung von 3.39 ppm (**104**), 3.57 ppm (**108**) und 3.61 ppm (**109**), die aliphatisch substituierten Carben-

komplexe zeigen dagegen nur einen geringen Unterschied für dieses Signal (3.93-3.97 ppm). Im freien Liganden liegt die Methylgruppe bei einer Verschiebung von 3.92 ppm,^[88] die aliphatisch substituierten Carbenkomplexe zeigen in den NMR-Spektren kein weiteres Signal für das acide Proton mehr, daher sollte trotz der geringen Verschiebung für das Methyl-Signal das Produkt entstanden sein.

Für IDipp-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**104**) wird eines der beiden Dubletts für die Methylgruppen leicht hochfeldverschoben (1.37 ppm für Au-Cl, 1.29 ppm für Au-SR), das andere Signal für die Methylgruppen zeigt keine Veränderung, dies liegt vermutlich an der räumlichen Anordnung der *iso*-Propylgruppen. Die CH-Einheit des IMeCHPh₂-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**110**) wird durch die Bindung des Thiolatliganden im Gegensatz zu den Pyrimidinderivaten nicht signifikant ins tiefe Feld verschoben. Die Synthese des IMeCyOH-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolats (**111**) führt mit einer Ausbeute von 58 % zu einem grauen Feststoff, der sich jedoch schnell schwarz verfärbt. Der so erhaltene schwarze Feststoff zeigt eine schlechte Löslichkeit, so dass hier keine Charakterisierung mit Hilfe von NMR-Spektren möglich ist.

Tab. 3.9: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$
	[%]	[ppm]	[ppm]
IXyl 108	81	181.3	157.8
IMes 109	87	181.4	157.0
IDipp 104	91	183.2	157.3
IMeCHPh ₂ 110	97	180.1	158.6
IMe 105	70	179.7	158.8
IBnCyOH 106	74	179.2	159.0
^{<i>Cl</i>} IMe 112	50	180.2	158.5
^{<i>i</i>} PrBnimid 107	90	183.5	158.5

In den ¹³C-NMR-Spektren sind zusätzlich zu den Carbonsignalen zwei Signale zu erkennen. Das Signal der Methylgruppe zeigt im Vergleich zu dem freien Liganden (33.9 ppm^[195]) mit einer Verschiebung von 33.4-33.9 ppm keinen bzw. nur einen geringen Unterschied. Das Signal für

3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden

den *ipso*-Kohlenstoff wird dagegen um etwa 6 ppm ins hohe Feld verschoben und liegt bei 157.0-159.0 ppm (s. Tab. 3.9). Auch das Signal für den Carbenkohlenstoff wird deutlich ins tiefe Feld verschoben und findet sich nach der Reaktion mit dem Thiolatliganden bei 179.2-183.5 ppm. Mit Hilfe dieses Signals kann entgültig bewiesen werden, dass der Ligand über den Schwefel an das Gold koordiniert ist und nicht über den Stickstoff. Im Vergleich zu IDipp-Goldpyridin- und saccharin-Komplexen, bei dem das Pyridin und das Saccharin über den Stickstoff gebunden sind, liegt das Signal für den Carbenkohlenstoff 20 ppm weiter im tiefen Feld. In dem IDipp-Goldpyridin-Komplex liegt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms bei 167.6 ppm,^[196] im Saccharin-Komplex bei 165.6 ppm.^[97]

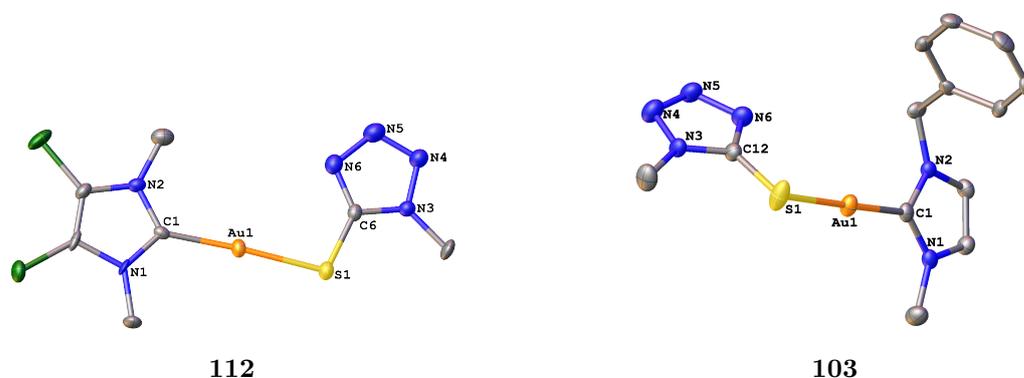


Abb. 3.16: Molekülstrukturen der Verbindungen ^{C1}Ime-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**112**) und ImeBn-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**103**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Für die beiden Derivate ^{C1}Ime-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**112**) und ImeBn-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**103**) konnten Kristalle erhalten werden (s. Abb 3.16). Die Winkel um das Goldatom sind mit 177.2 (**103**) und 176.8 (**112**) leicht unterschiedlich und annähernd linear. Der Carben-Gold-Abstand ist für beide Derivate fast gleich, ebenso die Schwefel-Gold-Bindung. Der Winkel um das Schwefelatom ist in den beiden Carbenkomplexen um etwa 3° unterschiedlich, bei **103** (s. Tab. A.17) ist er kleiner als bei Verbindung **112** (s. Tab. A.16). Bei einem Vergleich mit ähnlichen Phosphan-gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat-Verbindungen ([*(dppm)*Au(SCN₄Me)] und [*(dppe)*Au(SCN₄Me)] (Au-S 2.32 Å)^[88]) wird deutlich, dass der Gold-Schwefel-Abstand in den Carbenkomplexen (2.29 Å) vergleichbar mit dem in den Phosphankomplexen ist. Es ergeben sich keine Gold-Stickstoff-Wechselwirkungen zwischen dem Tetrazolliganden und dem Goldatom, der Abstand liegt mit 3.30 Å (**103**) und 3.35 Å (**112**) etwas

oberhalb des Van-der-Waals-Radius von 3.25 Å. Der Bindungsabstand zwischen Kohlenstoff und Schwefel zeigt mit 1.72 und 1.71 Å die Länge einer Einfachbindung, auch die Bindungsabstände der Stickstoffatome im Ring zeigt deutlich, dass der Ligand in der Thiolatform vorliegt.

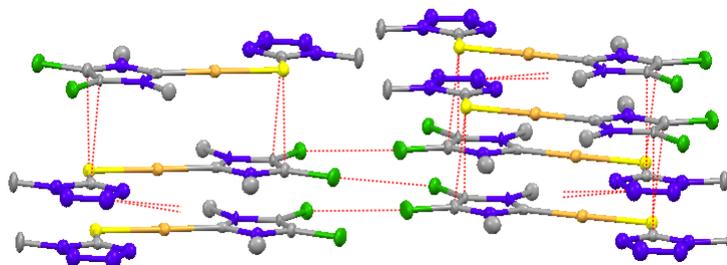


Abb. 3.17: Packung der Moleküle der Verbindung **112**

Die Chlor-Atome in 4,5-Position der Verbindung **112** bilden durch Wechselwirkungen untereinander Ketten, zusätzliche können Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Methylgruppe und einem Stickstoffatom des Tertrazolringes gefunden werden (s. Abb. 3.17). Die dadurch entstehenden Schichten werden durch Wechselwirkungen der 4,5-Kohlenstoffatome im Imidazolring mit dem Schwefel und dem Kohlenstoff der Thiolateinheit untereinander verbunden. Es ergibt sich ein kurzer Gold-Gold-Abstand von 3.77 Å, eine Wechselwirkung kann hier jedoch ausgeschlossen werden. Für Verbindung **103** ergeben sich Schichten, die aus der Carben-Gold-Schwefel-Ebene entstehen, die Thiolateinheit ist um 50° aus der Ebene gedreht auch die Phenylgruppen stehen aus dieser Ebene heraus. Die *para*-Protonen der Phenylgruppe zeigt Wechselwirkungen zu der CH₂-Gruppe der nächsten Schicht, außerdem zeigen sich Wechselwirkungen zu dem nächsten Tetrazolring in der selben Schicht. Der kürzeste Gold-Gold-Abstand beträgt 3.74 Å.

1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate Das 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol wird mit Natrium-methanolat deprotoniert und anschließend das Carben-goldchlorid in Dichlormethan zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 3.10). Das Produkt wird in mäßigen bis guten Ausbeuten von 48-95 % erhalten (s. Tab. 3.10). Der Komplex IMeBn-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**113**) konnte nur mit einer Ausbeute von 9 % erhalten werden. Auch hier führt das Fällen des Produktes mit Diethylether zu einem fein verteilten Niederschlag, der nicht gut filtriert werden kann und nach dem Isolieren in keinem der gängigen

Lösungsmittel mehr gelöst werden konnte.

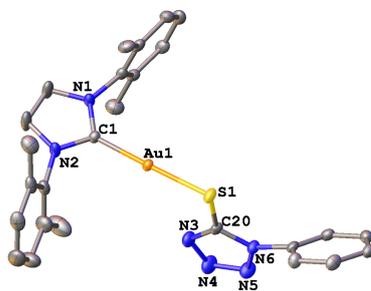
Tab. 3.10: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 114	95	181.5	158.2
IMes 115	86	181.6	157.8
IMeCHPh ₂ 116	95	180.3	161.2
IMe 117	79	179.7	159.0
IBnCyOH 118	87	179.4	157.8
^{Cl} IMe 119	68	180.1	158.5
ⁱ PrBnimid 120	86	183.7	158.5

In den ^1H -NMR-Spektren kommen die Signale der Phenylgruppe des Thiolats zu den Carbonsignalen hinzu. Für die beiden aromatisch substituierten Verbindungen **115** und **114** sind zwei zusätzliche Multipletts mit einer Verschiebung von 7.33-7.44 ppm und 7.60-7.63 ppm zu erkennen. Für die aliphatisch substituierten Carbenkomplexe ergeben sich drei Signale für den Phenylring im Thiolatliganden. Die Signale sind im Vergleich mit den beiden aromatisch substituierten Verbindungen deutlich weiter auseinander, außerdem ist hier für die *para*-Protonen ein separates Signal zu finden. Die *ortho*-Protonen zeigen ein Signal bei einer Verschiebung von etwa 7.8 ppm, das Signal der *meta*-Protonen befindet sich bei etwa 7.5 ppm und das Signal des *para*-Protons bei etwa 7.4 ppm. Für IBnCyOH-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**118**) ist zusätzlich zu den Phenylsignalen ein Dublett bei 4.95 ppm zu erkennen. Anhand der 2D-NMR-Spektren kann dieses Signal der OH-Gruppe des 2-Hydroxycyclohexylrings zugeordnet werden. Durch die Koordinierung des Thiolatliganden scheint es zu einer Hemmung des Austauschs des Protons der OH-Gruppe zu kommen, was zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 11.0 Hz führt. Auch im Spektrum des Phenyltetrazol-Derivats lässt sich für die CH-Gruppe des IMeCHPh₂-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**116**) keine signifikante Änderung der Verschiebung beobachten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich ein um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschobene Carbonsignal

(s. Tab. 3.10). Zusammen mit dem etwa 5 ppm ins hohe Feld verschobenen *ipso*-Kohlenstoffsignal des Thiolatliganden (HSCN₄Ph 163.8 ppm^[197]) ergibt sich eine Koordination des Thiolatliganden an das Goldatom. Für Verbindung **118** lässt sich das Signal für den Stickstoff-gebundenen Kohlenstoff des Cyclohexyl-Rings etwa 1 ppm im höheren Feld beobachten, als in dem Carben-goldchlorid. Das ist vermutlich mit der Koordination und der damit verbundenen Veränderung der elektronischen Umgebung zu erklären. Die Lage der übrigen Signale der Verbindung werden jedoch nicht signifikant verändert. Auch für die weiteren synthetisierten Verbindungen finden sich kaum Unterschiede in den ¹³C-NMR-Spektren der 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat-Derivate verglichen zum Carben-goldchlorid.



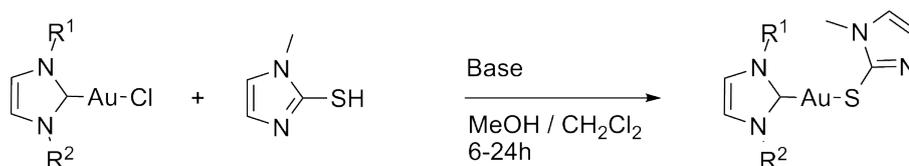
114

Abb. 3.18: Molekülstruktur der Verbindung IXyl-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**114**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von IXyl-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**114**) konnten erfolgreich Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **114** kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 (s. Abb. 3.18). Der Winkel um das Goldatom liegt mit 177.7° im gleichen Bereich, wie für die beiden Methyltetrazol-Derivate. Die Bindungsabstände zwischen Schwefel und Gold sowie zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Goldatom sind von der Länge vergleichbar mit der für alle Thiolat-Derivate (s. Tab. A.18). Der Winkel um das Schwefelatom zeigt einen kleineren Wert (99.8°) als die beiden Methyl-Derivate **103** und **112**. Mit dem kleiner werdenden Winkel um das Schwefelatom wird auch der Abstand zwischen dem Goldatom und dem Stickstoffatom des Tetrazolrings kleiner, in Verbindung **114** ergibt sich ein Abstand von 3.20 Å, was einer schwachen Au-N-Wechselwirkung entspricht. Der Phenylring ist um 57.9° gegen den Tetrazolring verdreht, wodurch es nicht zu einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem *ortho*-Wasserstoff und dem Schwefelatom kommen kann. Der Tetrazolring ist um 83.9° gegenüber der

Ebene durch den Imidazolring verdreht. Im Kristall kommt es zu side-on π - π -Wechselwirkungen der Doppelbindung im Imidazolring mit einem der beiden Xylylliganden eines zweiten Carbenliganden. Außerdem bilden sich kurze Abstände zwischen einer Methylgruppe und dem Phenylring des Thiolatliganden und einem Stickstoffatom des Tetrazolrings aus.

3.2.1.3 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol-, 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol- und 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate

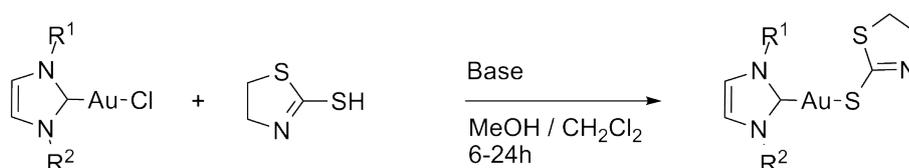


Schema 3.11: Allgemeine Synthese der 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol-Derivate.

1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol-Derivate Das 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol wird mit Natrium-methanolat in Methanol deprotoniert und das Carben-goldchlorid hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 6-24 Stunden wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt (s. Schema 3.11). Die 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol-Derivate werden in mäßigen bis guten Ausbeuten von 47-87 % erhalten, für IMeBn-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (**121**) beträgt die Ausbeute nur 36 %. Die erhaltenen Produkte zeigen zunächst eine klumpige, schleimige Konsistenz, nach dem Trocknen wird jedoch ein farbloser bis beiger Feststoff erhalten. Die Produkte sind zum Teil nicht sauber, in den NMR-Spektren werden Signale des entsprechenden Carben-goldchlorids detektiert, außerdem sind die Signale des Thiolatliganden zum Teil deutlich verbreitert. Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums werden zwei zu den Carbonsignalen zusätzliche Signale erhalten, im aliphatischen Bereich ein weiteres Signal für die Methylgruppe. Da für keine der Verbindungen ein Signal für das Proton am Schwefel gefunden werden kann, ist die Deprotonierung erfolgreich verlaufen und die Reaktion sollte wie gewünscht stattgefunden haben. Für die beiden aromatisch substituierten Carbene **122** und **123** liegen die Signale des Thiolatrings bei einer Verschiebung von 6.64-6.66 ppm und 6.76-6.78 ppm. Das Signal der Methylgruppe des Thiolatliganden befindet sich als breites Singulett bei einer Verschiebung von 3.42 ppm (**122**) und 3.33 ppm (**123**). Für die aliphatisch substituierten Derivate BnimDip-Gold-1-methylimidazol-2-thiolat (**124**), IMeBn-Gold-1-methylimidazol-2-thiolat (**121**), IMeCHPh₂-Gold-1-methylimidazol-2-thiolat (**125**), IBnCyOH-

Gold-1-methylimidazol-2-thiolat (**126**) und IMe-Gold-1-methylimidazol-2-thiolat (**127**) liegen die beiden CH-Signale des Mercapto-methylimidazols bei einer Verschiebung von 6.74-6.79 ppm und 6.83-6.99 ppm, die Methylgruppe ergibt ein Signal bei 3.62-3.83 ppm.

In den ^{13}C -NMR-Spektren liegen die beiden Signale des Thiolatliganden bei einer Verschiebung von etwa 119.6-122.3 ppm und 126.0-127.6 ppm, im Vergleich zum freien Liganden sind diese beiden Signale jeweils um etwa 6 ppm ins tiefe Feld verschoben. Das Signal der Methylgruppe liegt bei einer Verschiebung von 33.4-34.3 ppm. Bei einem Vergleich mit den ähnlichen Verbindungen $[(\text{PR}_3)\text{Au}(\text{S}-\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Me})]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$) zeigt sich für die Phosphanderivate ein ähnliches Verhalten. Auch hier variiert das Signal der Methylgruppe im Vergleich mit dem freien Liganden nicht und die Signale der beiden aromatischen Kohlenstoffatome liegen etwa 6 ppm im tieferen Feld. Für die Carben-goldthiolate **121**, **122**, **125** und **126** ist das Signal des Kohlenstoffatoms am Schwefel bei einer Verschiebung von 147.7-149.8 ppm zu finden, was um etwa 13 ppm im höheren Feld liegt als im freien Liganden und an der Bindung zum elektropositiven Goldatom liegt. Auch das Signal des Carbenkohlenstoffes liegt wie bei allen Thiolatverbindungen um 10 ppm ins tiefe Feld verschoben vor. Für das IMe-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (**127**) findet sich eine schlechte Löslichkeit. Für dieses Produkt kann die Resonanz des Carbenkohlenstoffes und der *ipso*-Kohlenstoff des Thiolatliganden im Spektrum nicht beobachtet werden. Da die anderen Signale des Thiolats jedoch im Spektrum zu erkennen sind, wird davon ausgegangen, dass die Synthese der Verbindung erfolgreich verlaufen ist. Für die Verbindungen **123** und **124** können die beiden Signale für das Carben und den *ipso*-Kohlenstoff ebenfalls nicht beobachtet werden, die übrigen Signale sind jedoch eindeutig im Spektrum zu erkennen.



Schema 3.12: Allgemeine Synthese der 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivate.

4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivate Das 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol wird mit Natriummethanolat in Methanol gelöst und mit dem Carben-goldchlorid versetzt (s. Schema 3.12). Nach einer Reaktionszeit von 6-24 Stunden wird die Reaktionslösung unter reduziertem Druck aufkonzentriert, dabei fällt das $^{\text{Cl}}$ IMe-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**128**) bereits als farbloser Fest-

3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden

stoff aus und wird abfiltriert. Die übrigen Carben-gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolate werden in Ausbeuten von 59-98 % mit Wasser oder Diethylether aus der Lösung gefällt. Die Verbindungen IMe-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**129**), IDipp-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**130**) und BnimDip-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**131**) werden zur Reinigung in Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Durch diesen Reinigungsschritt werden für die Produkte nur mäßige Ausbeuten von 45-59 % erhalten. Für IMeBn-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**132**) wird nur eine Ausbeute von etwa 19 % erhalten, das blass beige Produkt kann nach dem Isolieren nicht mehr gelöst werden, so dass für diese Reaktion keine Aussage über den Erfolg der Synthese möglich ist. Scheinbar bilden sich im Feststoff polymere Strukturen, so dass ein Lösen nicht mehr möglich ist.



Abb. 3.19: Tautomerengleichgewicht und mögliche Bindungsmodi von Thiazol-2-thiolat.

Für die beiden CH_2 -Gruppen im Thiazol-2-thiolat liegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Triplets bei einer Verschiebung von 3.02 ppm (**130**) bis 3.46 ppm (**129**) vor. Nicht in allen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Derivate sind diese beiden Signale gut aufgelöst, so ergeben sich bei den beiden aromatisch substituierten Carbene IMes-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**133**) und IXyl-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**134**) nur zwei breite Singulets, diese Signale liegen bei einer Verschiebung von 3.12 ppm und 4.09 bzw. 4.11 ppm. Bei diesen beiden Derivaten scheint ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung vorzuliegen, bei dem der Thiolatligand verschiedene Bindungsmodi aufweist, jedoch immer an das Gold gebunden bleibt, da sich andernfalls eine unterschiedliche chemische Verschiebung ergeben müsste. Für den freien Liganden ergeben sich für die beiden CH_2 -Gruppen Signale bei Verschiebungen von 3.60 ppm und 4.04 ppm, außerdem ein N-H-Signal bei 8.3 ppm (CDCl_3).^[198]

Durch die Deprotonierung und die Bindung an das Goldatom sollten die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschoben werden, die chemische Umgebung wird bei der *N*-gebundenen CH_2 -Gruppe aufgrund der Deprotonierung deutlich verändert. Da für den Liganden zwei tautomere Formen vorliegen können (s.Abb. 3.19), kann er auch auf unterschiedliche Weise an das Gold koor-

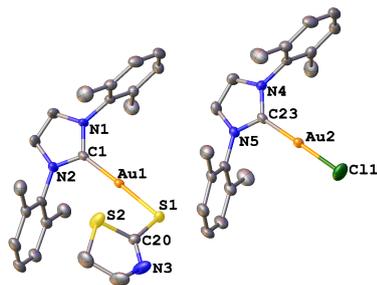
dinieren. Zum einen kann der Ligand in seiner Thion-Form koordinieren, zum anderen über seine Thiolat-Form. Außerdem ist auch eine Koordinierung über die beiden Schwefelatome oder über den Schwefel und den Stickstoff als chelatisierender Ligand möglich. Für Verbindung **134** konnten Kristalle erhalten werden, die einen über das Thiolat gebundenen Liganden zeigen, die Festkörperstruktur zeigt allerdings auch eine Fehlordnung mit dem Carben-goldchlorid, außerdem kristallisiert ein Molekül des freien, protonierten Mercaptothiazol mit aus (s. Abb. 3.20). Für BnimDip-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**131**) zeigt sich ein ähnlich dynamisches Verhalten der beiden Signale der CH₂-Gruppen. Die beiden Signale werden als Multipletts beobachtet, zeigen aber eine deutlich unterschiedliche Verschiebung (3.49-3.37 ppm und 4.34-4.22 ppm) im Vergleich zum freien Liganden. Bei einem Vergleich der Carben-gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolate kann eindeutig ein Trend in den Verschiebungen der Signale erkannt werden. Bei den aromatisch substituierten Carben-Derivaten liegen die beiden Signale um etwa 0.1-0.2 ppm im höheren Feld als bei den aliphatisch substituierten Carbenen. Außerdem sind die Signale bei den aliphatisch substituierten Carbenen deutlich besser aufgelöst als bei den aromatisch substituierten Carbenen.

Tab. 3.11: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 134	89	182.3	160.9
IMes 133	99	183.2	161.1
IDipp 130	45	184.5	164.4
IMeCHPh ₂ 135	66	182.2	161.4
IMeCyOH 136	59	180.9	164.1
^{<i>C</i>} lMe 128	94	181.1	162.4
BnimDip 131	54	184.6	164.4

Die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen für die Carbenkohlenstoffe eine Tieffeldverschiebung von etwa 10 ppm auf 180.8-184.6 ppm (s. Tab. 3.11). Die aromatisch substituierten Carbene und das benzannilierte Derivat zeigen dabei ein tieferes Signal als die aliphatisch substituierten

Carbene. Für das Thiolat werden drei zusätzliche Signale im Spektrum erhalten. Die Signale der beiden CH₂-Gruppen liegen bei Verschiebungen von etwa 63.6-65.7 ppm und 36.1-37.4 ppm. Das Signal des Schwefel gebundenen Kohlenstoffes wird im Gegensatz zum freien Liganden (201.7 ppm^[198]), in dem der Ligand in seiner Thion-Form vorliegt um 40 ppm ins hohe Feld verschoben. Der Ligand wird über seine Thiolat-Form an das Metalzentrum gebunden, dadurch erfährt das Signal eine so deutliche Hochfeldverschiebung.

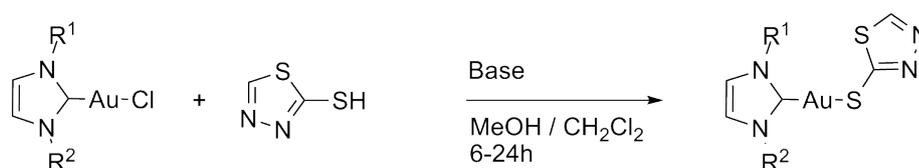


134

Abb. 3.20: Molekülstruktur der Verbindung IXyl-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**134**). Die Wasserstoffatome, ein Molekül CHCl₃ und ein Molekül 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Das Chloratom ist nur zu 50 % besetzt und zeigt eine Fehlordnung mit dem Thiolatliganden.

Für Verbindung **134** konnten aus einer mit Hexan überschichteten konzentrierten Trichlormethan-Lösung Kristalle erhalten werden. Die Festkörperstruktur zeigt, neben einem Lösungsmittelmolekül, zwei Moleküle in der Elementarzelle, die eine Carben-gold-Einheit enthalten und ein Molekül des freien, protonierten Schwefelliganden. Ein Molekül zeigt die Struktur des gewünschten IXyl-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat, das zweite Molekül ist eine fehlgeordnete Struktur, in der zu 50 % ein Chlor an das Gold koordiniert und zu 50 % ein Thiolatligand. Der Bindungswinkel um das Metalzentrum ist mit 177° fast linear, für den Winkel um das Schwefelatom ergibt sich ein Wert von 101°. Mit 2.30 Å (C-S) und 2.00 Å (C-Au) sind die Bindungsabstände um das Goldzentrum vergleichbar mit den bereits diskutierten Carben-goldthiolat-Komplexen. Die Bindungslänge der C-S-Bindung weist mit 1.75 Å auf eine Einfachbindung und damit eine Bindung des Liganden in seiner Thiolat-Form hin (Thion C-S = 1.66 Å), was im Einklang zum ¹³C-NMR-Spektrum steht. Die Bindung N3-C20 ist im Vergleich zum freien Liganden (Correa et. al.^[199] bzw. eingelagertes Molekül in dieser Struktur) um 0.05 Å kürzer und zeigt damit eine typische Länge einer C-N-Doppelbindung, auch die Bindung zwischen dem *ipso*-Kohlenstoff und

dem Schwefel im Fünfring zeigt eine Verkürzung von 1.80 Å auf 1.76 Å. Für den Abstand zwischen dem Gold und dem Schwefelatom im Fünfring wird eine Länge von 3.26 Å bestimmt, was etwas unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Schwefel und Gold liegt (3.46 Å^[55]). Damit kann von einer schwachen Wechselwirkung gesprochen werden. Es ergeben sich π - π -Wechselwirkungen zwischen einem der Xylylliganden und der CH-Gruppe im Imidazol-2-yliden-Ring und zwischen zwei Xylylliganden. Die Kristallstruktur zusammen mit den Spektren beweist eine erfolgreiche Synthese der Carben-gold-4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivate.



Schema 3.13: Allgemeine Synthese der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate.

1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate Für die Synthese der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate wird das Thiol mit Natriummethanolat in Methanol gelöst, das Carben-goldchlorid zugegeben und für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 3.13). Die Reaktionslösung wird zur Aufarbeitung aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser oder Diethylether gefällt, filtriert und getrocknet. Für IXyl-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**137**), IMe-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**138**), IDipp-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**139**) und BnimDip-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**140**) wird das Lösungsmittel vollständig verdampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und mit Hexan aus der Lösung gefällt, abfiltriert und gewaschen. Es werden mäßige bis gute Ausbeuten von 64-75 % erhalten (s. Tab. 3.12). Für IMeBn-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**141**) wird das Produkt mit Diethylether gefällt und nur eine schlechte Ausbeute von 15 % erhalten. Auch für das 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivat findet sich das gleiche Verhalten wie bei dem schon beschriebenen 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivat, der aus der Reaktionslösung gefällte Feststoff läßt sich nicht mehr in Lösung bringen, so dass keine Charakterisierung des Produktes erfolgt. Hier kommt es im Feststoff scheinbar zu polymeren Strukturen, so dass sich das Produkt nicht mehr in Lösung bringen läßt. Für die übrigen Derivate IMes-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**142**), IMeCyOH-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**143**), ^{Cl}IMe-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**144**) und IMeCHPh₂-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**145**) werden Ausbeuten von 62-97 % erhalten.

Tab. 3.12: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 137	70	181.3	171.7
IMes 142	98	181.7	172.4
IDipp 139	56	183.5	171.5
IMeCHPh ₂ 145	62	180.8	171.6
IMe 138	65	180.7	171.5
IMeCyOH 143	96	179.9	171.5
^{Cl} IMe 144	81	180.4	171.0
BnimDip 140	76	183.8	171.4

Im ^1H -NMR-Spektrum kann zusätzlich zu den Carbenliganden das Singulett für die CH-Gruppe des Thiolatliganden beobachtet werden. Die Verschiebung dieses Signals liegt je nach Carbenligand am Goldzentrum bei 8.31 - 8.74 ppm, wobei das Signal bei den aromatisch substituierten Carbenliganden eher im höheren Feld (8.31 - 8.39 ppm) zu finden ist als für die aliphatisch substituierten Carbene (8.66 - 8.74 ppm). Die Signale der CH-Gruppen im Imidazol-2-ylidenring werden durch die Bindung des Thiolatliganden leicht ins tiefe Feld verschoben. Die übrigen Signale für die Verbindungen **137**, **138**, **140**, **139**, **142** und **144** werden nicht signifikant verschoben. Für Verbindung **145** ergibt sich für die Signale des Carbenliganden eine Verschiebung ins tiefe Feld, vor allem das Signal der Methylgruppe und das Signal der CHPh₂ Gruppe wird leicht ins tiefe Feld verschoben. Für Verbindung **143** werden die Signale der CH-Gruppen im Imidazol-2-ylidenring weiter auseinander verschoben, das eine Signal wird leicht ins hohe Feld verschoben, das andere ins tiefe Feld. Auch die beiden Signale der CH-Gruppe im Hydroxycyclohexylring werden deutlich verschoben. Das eine von 3.96 ppm im Carben-goldchlorid ins hohe Feld auf 3.70 ppm, das andere von 4.40 ppm ins tiefe Feld auf 4.67 ppm. Die übrigen Signale werden auch bei diesem Komplex nicht signifikant verschoben.

Für die ^{13}C -NMR-Spektren finden sich die selben Trends wie für die schon besprochenen Thiolat-Komplexe. Das Carbensignal wird auch für die 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivat ins tiefe Feld

verschoben und findet sich je nach Substituenten am Carbenliganden bei einer Verschiebung von 180.4-183.5 ppm (s. Tab. 3.12). Auch hier gilt der allgemeine Trend, dass die aromatisch substituierten Carbene ein Signal im unteren Teil dieses Bereiches zeigen und die Signale der aliphatisch substituierten eher im höheren Feld liegen. Das Signal für den *ipso*-Kohlenstoff liegt bei einer Verschiebung von 171.0-172.4 ppm, das CH-Signal bei einer Verschiebung von etwa 150 ppm. Die anderen Signale der Carbenliganden werden durch die Bindung des Thiolatliganden nicht signifikant verschoben.

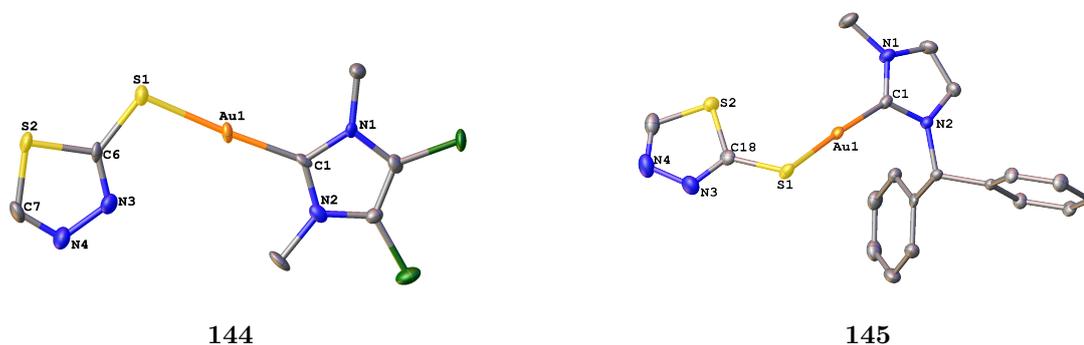
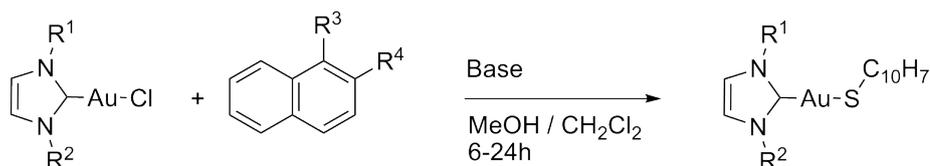


Abb. 3.21: Molekülstrukturen der Verbindungen *Cl*Ime-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**144**) und IMeCHPh₂-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**145**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Für das 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol konnten für zwei der Derivate Kristalle erhalten werden. Das Derivat *Cl*Ime-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**144**) kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 das Derivat IMeCHPh₂-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**145**) in der Raumgruppe *P*₂₁/*c* (s. Abb. 3.21). Der Winkel um das Goldatom ist mit 176.6° (**144**) und 175.6° (**145**) etwa gleich groß, der Winkel um den Schwefel weicht bei den beiden Verbindungen um etwa 3° voneinander ab. Während bei **144** eines der Stickstoffatome zum Gold zeigt, ist der Thiolatrest bei **145** andersherum gedreht, das Schwefelatom zeigt in Richtung des Goldatoms, bei diesem Derivat findet sich auch der größere Winkel um den Schwefel. Für Komplex **144** können Abstände im Bereich einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem an das Gold gebundene Schwefelatom und einem der Chloratome am Imidazol-2-ylidenring gemessen werden. Die benachbarte Methylgruppe und das Schwefelatom im Thiadiazolring eines weiteren Moleküls zeigen Wechselwirkungen mit einem weiteren Chloratom. Die Goldatome der nächsten Schicht sind leicht verschoben und zeigen einen Abstand von 4.25 Å, es liegen also keine Gold-Gold-Wechselwirkungen im Kristall vor (s.

Tab. A.20). Für den Komplex **145** finden sich Wechselwirkungen zwischen dem Schwefelatom am Gold, dem Stickstoffatom im Thiadiazolring und der Methylgruppe und dem benachbarten Kohlenstoffatom (s. Tab. A.21). Der Diederwinkel für Au1-S1-C18-S2 beträgt $29.8(2)^\circ$.

3.2.1.4 2-Thionaphthol-, 1-Thionaphthol- und Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate



Schema 3.14: Allgemeine Synthese der 2-Thionaphthol- ($R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{SH}$) und 1-Thionaphthol-Derivate ($R^3 = \text{SH}$, $R^4 = \text{H}$).

2-Thionaphthol-Derivate Für die Synthesen der 2-Thionaphthol-Derivate (s. Schema 3.14) werden verschiedene Synthesemethoden verwendet, da fast alle NMR-Spektren eine Mischung aus Edukten und Produkten zeigen. Zunächst wird das 2-Thionaphthol in Dichlormethan gelöst, mit Triethylamin und Carben-goldchlorid versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthese führt für das BnimDip-Goldnaphthyl-2-thiolat (**146**) zu einem sauberen Produkt, in den NMR-Spektren des IMe-Goldnaphthyl-2-thiolats (**147**) ist allerdings sehr viel freies Thiol zu erkennen. Das Triethylamin wird in den folgenden Synthesen gegen Natriummethanolat ersetzt und ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol eingesetzt. Da auch diese Bedingungen nicht zu einem sauberen Produkt führen, müssen die Reaktionsgemische mit Natriummethanolat oder Kaliumhydroxid und Wasser gewaschen werden. In allen NMR-Spektren bleiben jedoch Spuren der Thiolsignale, die auch durch erneutes Waschen mit Base und Wasser nicht abgetrennt werden können. Die Verbindungen IBnCyOH-Goldnaphthyl-2-thiolat (**148**), IMeCHPh₂-Goldnaphthyl-2-thiolat (**149**) und ^{C1}IMe-Goldnaphthyl-2-thiolat (**150**) können auf diesem Weg keine sauberen Produkte erhalten werden. Für die aromatisch substituierten Carbene IMes-Goldnaphthyl-1-thiolat (**151**), IXyl-Goldnaphthyl-2-thiolat (**152**) und IDipp-Goldnaphthyl-2-thiolat (**153**) wird statt Natriummethanolat eine 2 M Kaliumhydroxid-Lösung bzw. festes Natriumhydroxid zur Deprotonierung des 2-Thionaphthol genutzt. Bei diesen drei Verbindungen führt das zum besten Ergebnis, aber auch hier finden sich in den NMR-Spektren immer Spuren von freiem Thiol.

Die Synthese des MeCoffein-Goldnaphthyl-2-thiolat (**154**) erfolgt mit Hilfe des in situ hergestellten Goldacetat-Derivates unter Schutzgas. Dazu wird das Silberacetat in Dichlormethan gelöst, mit $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in eine Lösung aus Triethylamin und 2-Thionaphthol in Dichlormethan filtriert und für dreißig Minuten gerührt. Das Produkt fällt dabei mit einer Ausbeute von 58 % aus der Reaktionslösung aus und wird abfiltriert. Das Produkt kann nicht durch NMR-Spektren charakterisiert werden, da es sich weder in Trichlormethan noch in DMSO oder Aceton lösen läßt. Löslichkeitstests in anderen Lösungsmitteln sind ebenso erfolglos. Die durchgeführte Elementaranalyse zeigt jedoch eindeutig die erwartete Zusammensetzung und im IR-Spektrum kann die Valenzschwingung der Carbonylgruppen bei 1710 cm^{-1} und 1677 cm^{-1} beobachtet werden, die Valenzschwingung der Carbonyle liegt im Silberacetat bei 1722 cm^{-1} und 1672 cm^{-1} .

In den ^1H -NMR-Spektren zeigen sich zusätzlich zu den Carbonsignalen fünf bzw. sechs zusätzliche Signale für das Thiolat. Für die aliphatisch substituierten Derivate **146**, **147**, **148**, **149** und **150** liegt das tiefste Signal des Thiolats bei einer Verschiebung von 7.99-8.09 ppm. Das Signal mit der höchsten Verschiebung findet sich bei einer Verschiebung von 7.19-7.30 ppm, die übrigen Signale liegen innerhalb dieses Bereichs. Für die aromatisch substituierten Derivate **148**, **149** und **152** zeigen die Signale keine so deutliche Tieffeldverschiebung, wie für die aliphatisch substituierten Carbene. Das Signal mit der tiefsten Verschiebung findet sich bei 7.60-7.65 ppm, die Signale der übrigen Protonen des Thionaphthols liegen im Vergleich mit den aliphatischen Carben-goldthiolaten ebenfalls weiter im hohen Feld. Das höchste Signal liegt bei einer Verschiebung von 7.10-6.96 ppm.

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren kann bewiesen werden, dass die gewünschten Carben-goldnaphthyl-2-thiolate entstanden sind. Die Signale des Carbenkohlenstoffs werden um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben. Das Signal für den *ipso*-Kohlenstoff im Thiolatring verschiebt seine Lage im Vergleich zum Edukt, in dem die Verschiebung bei $128.3\text{ ppm}^{[200]}$ liegt, um etwa 12 ppm ins tiefe Feld auf $140.2\text{ - }141.6\text{ ppm}$ (s. Tab. 3.13).

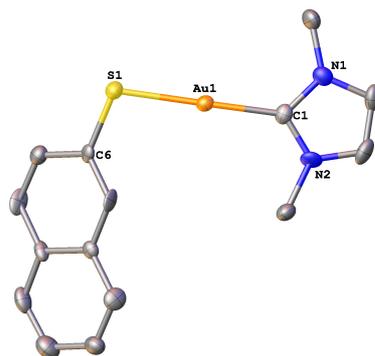
Für das IMe-Goldnaphthyl-2-thiolat (**147**) konnten erfolgreich Kristalle erhalten und daraus die Molekülstruktur bestimmt werden (s. Abb. 3.22). Die Bindungen zwischen Gold und Carbenkohlenstoff bzw. zwischen Gold und Schwefel sind von der Länge her vergleichbar mit denen der anderen Derivate. Der Bindungswinkel um das Goldzentrum beträgt 177.7° und liegt damit annähernd im idealen Bereich von 180° (s. Tab. A.22). Der Gold-Schwefel-Kohlenstoff-Winkel liegt

Tab. 3.13: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Goldnaphthyl-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 152	75	184.3	141.0
IMes 151	57	184.8	141.3
IMeCHPh ₂ 149	90	183.5	140.5
IMe 147	82	182.8	140.7
IDipp 153	55	186.6	141.6
IBnCyOH 148	96	181.1	140.2
^{<i>C</i>} IMe 150	89	183.2	140.2
BnimDip 146	50	186.8	140.6

mit 104° in einer typischen Größenordnung für das Schwefelatom in diesen Verbindungen. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Schwefelatom beträgt 1.77 \AA , was in etwa der Länge einer C-S-Einfachbindung entspricht. Der Naphthylrest ist um 37.5° gegenüber der Carben Ebene verdreht. Die Moleküle bilden Ketten bei denen die Naphthylringe alle auf der gleichen Seite stehen. Die Ringe stehen abwechselnd nach oben und nach unten aus der Ebene heraus. Es können kurze Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen und sowohl der Methylgruppe des benachbarten Carbens als auch des *peri*-Kohlenstoffatoms des Naphthylrings gemessen werden. Die Ketten sind durch side-on Wechselwirkungen der Naphthylringe miteinander verknüpft.

1-Thionaphthol-Derivate Das 1-Thionaphthol-Derivat zeigt in der Synthese eine andere Reaktivität verglichen mit dem 2-Thionaphthol. Die Carben-goldnaphthyl-1-thiolat-Derivate können aus der Reaktion des 1-Thionaphthol mit Natriummethanolat und Carben-goldchlorid in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol sauber erhalten werden (s. Schema 3.14). Nur bei wenigen Produkten zeigen sich Spuren der Thiolsignale in den NMR-Spektren. Bei der Synthese der Verbindungen IXyl-Goldnaphthyl-1-thiolat (**155**), IMe-Goldnaphthyl-1-thiolat (**156**) und IMeCHPh₂-Goldnaphthyl-1-thiolat (**157**) wird mit festem Natriumhydroxid zur Deprotonierung des 1-Thionaphthols gearbeitet, auch hier zeigen sich saubere NMR-Spektren. Die Pro-



147

Abb. 3.22: Molekülstruktur von IMe-Goldnaphthyl-2-thiolat (**147**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

dukte können in guten bis sehr guten Ausbeuten von 61-91 % erhalten werden, lediglich das IMeBn-Goldnaphthyl-1-thiolat (**158**) kann nur in einer mäßigen Ausbeute von 12 % isoliert werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden zusätzlich zu den Carbonsignalen die Signale des Thiolats sichtbar. Die Signale des Naphthyl-1-thiolats liegen im Spektrum deutlich im tieferen Feld als die Signale des Naphthyl-2-thiolats. Das tiefste Signal liegt bei einer Verschiebung von 8.90-9.04 ppm für die aliphatisch substituierten Carbene **156**, **157**, **158**, IMeCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat (**159**), IBnCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat (**160**), IMeAntrCH₂-Goldnaphthyl-1-thiolat (**161**), BnimDip-Goldnaphthyl-1-thiolat (**162**) und Cl IMe-Goldnaphthyl-1-thiolat (**163**) sowie bei 8.53-8.61 ppm für die aromatisch substituierten Carbene IMes-Goldnaphthyl-1-thiolat (**164**) und **155**. Auch das höchste Signal des Naphthyl-1-thiolats zeigt für die verschiedenen Carbene diesen Trend. Es liegt bei einer Verschiebung von 7.10-7.27 ppm für die aliphatisch und bei 6.83-6.91 ppm für die aromatisch substituierten Carbene. Die drei bzw. vier weiteren Signale des Thiolats liegen zwischen diesen beiden Signalen, teilweise sind Signale der Protonen ineinander verschoben, so dass es zu einer unterschiedlichen Anzahl an Signalen kommt. Für das Cl IMe-Goldnaphthyl-1-thiolat (**163**) kann für alle sieben Protonen ein eigenes Signal erkannt werden. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen die Signale des Carbenkohlenstoffs eine Verschiebung um 10 ppm ins tiefe Feld (s. Tab. 3.14). Die Signale der Carbenkohlenstoffe liegen im Vergleich zu den Naphthyl-2-thiolat-Derivaten bei den gleichen Verschiebungen, sie weichen um maximal 0.5 ppm voneinander ab. Auch das Signal des *ipso*-Kohlenstoffs zeigt diese Beobachtung. Dieses

Tab. 3.14: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Goldnaphthyl-1-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 155	89	184.5	139.8
IMes 164	61	184.3	140.8
IMeCHPh ₂ 157	69	183.2	140.2
IMe 156	77	181.9	140.5
IMeBn 158	12	182.6	140.4
IMeCyOH 159	67	180.9	140.3
IBnCyOH 160	77	181.0	140.4
IMeAntrCH ₂ 161	91	182.0	140.2
^{Cl} IMe 163	68	182.7	140.0
BnimDip 162	80	186.5	140.3

Signal wird auf 139.8-140.8 ppm verschoben, was im Vergleich mit dem Edukt in tieferem Feld liegt. Die Signale der Carbenliganden in den verschiedenen Gold-Komplexen werden nicht signifikant verschoben.

Bei dem 1-Thionaphthol konnten von den IXyl-Gold-Derivat (**155**) und vom IBnCyOH-Gold-Derivat (**160**) erfolgreich Kristalle erhalten werden, aus denen die Molekülstruktur bestimmt wurde (s. Abb. 3.23). Der Winkel um das Gold Atom weicht mit 177.4° (**155**) und 175.1° (**160**) nur leicht vom idealen Winkel von 180° ab. Die Winkel um das Schwefelatom weichen um etwa 5° voneinander ab. Für das aromatisch substituierte Carben findet sich ein Winkel von 105.9° , der Bindungsabstand zwischen dem Schwefel und dem Kohlenstoffatom beträgt 1.77 \AA (s. Tab. A.23). Der Naphthylring ist um etwa 26° aus der Carbenebene herausgedreht. Die Moleküle werden durch aromatische Wechselwirkungen untereinander zusammengehalten.

Für die Moleküle der Verbindung **160** finden sich Dimere mit einer schwachen Gold-Gold-Wechselwirkung von 3.27 \AA (s. Abb. 3.24). Die Moleküle weisen zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff des Cyclohexylringes und Protonen am Naphthyl und am Phenylring des jeweils anderen Moleküls auf. Die Dimere sind durch Wechselwirkungen des Schwefels und

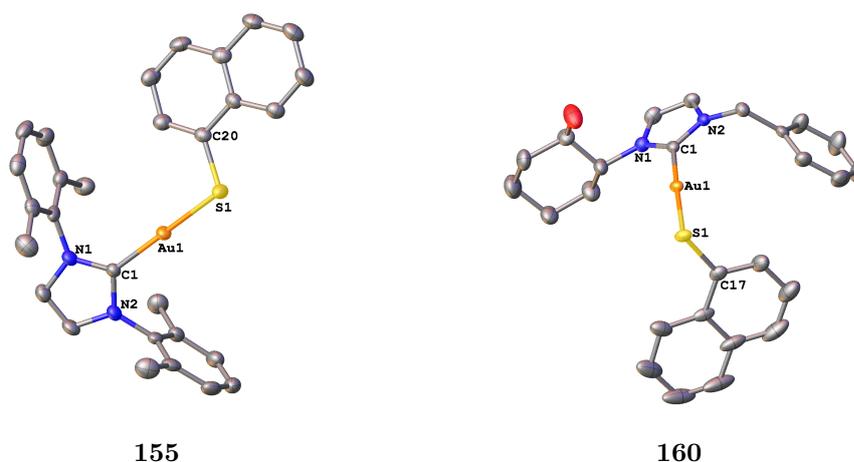


Abb. 3.23: Molekülstruktur von IXyl-Goldnaphthyl-1-thiolat (**155**) und IBnCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat (**160**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

der aromatischen Protonen untereinander verknüpft. Der Winkel um das Schwefelatom ist mit 101.2° kleiner als in **155**, der Kohlenstoff-Schwefel-Abstand ist mit 1.79 \AA größer (s. Tab. A.24).

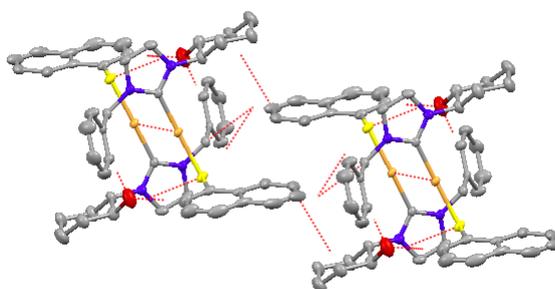
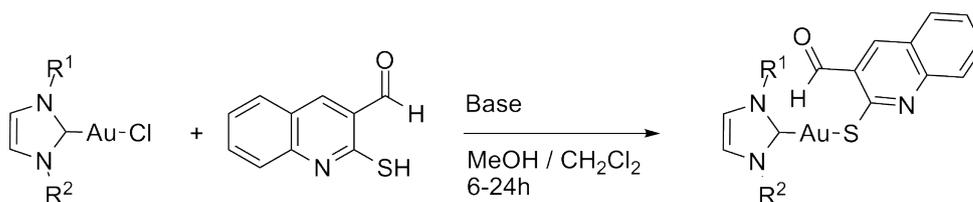


Abb. 3.24: Packung der Moleküle der Verbindung **160**

Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate Die Synthese der Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate erfolgt durch in situ Deprotonierung mit Natriummethanolat in Methanol und anschließender Umsetzung mit dem Carben-goldchlorid in Dichlormethan (s. Schema 3.15). Die Reaktionslösung wird nach 6-24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen. Die Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate müssen zusätzlich mit Wasser und Natriummethanolat gewaschen werden und können anschließend in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden (s. Tab. 3.15). Die verschiedenen Carben-goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Derivate verhalten sich stark unterschiedlich. Während die



Schema 3.15: Allgemeine Synthese der Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate.

beiden aliphatisch substituierten Derivate IMe-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**165**) und Cl IMe-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**166**) nur mäßig in DMSO und Trichlormethan löslich sind, lassen sich die aromatisch substituierten Derivate IMes-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**167**) und IXyl-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**168**) gut lösen. Die Derivate IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**169**), IMeCyOH-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**170**) und BnimDip-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**171**) können in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden, müssen aber auch nach dem Abfiltrieren noch einmal gewaschen werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt sich das Signal des Aldehydprotons bei einer Verschiebung von 11.01 - 11.07 ppm für die aliphatisch substituierten Carben-gold-Derivate **165**, **166**, **169**, **170** und **171**. Das Signal liegt bei den aromatisch substituierten Carben-gold-Derivaten **167** und **168** um etwa 0.2 ppm im höheren Feld. Das C4-Signal zeigt in den Spektren eine Verschiebung von 8.25 - 8.43 ppm, wobei sich der Trend des Signals des Aldehydprotons hier wieder finden lässt. Das Signal der beiden aromatisch substituierten Carben-Derivate liegt bei einer Verschiebung von 8.25 ppm, die aliphatisch substituierten Carben-Derivate zeigen für die beiden Verbindungen **165** und **169** eine identische Verschiebung von 8.39 ppm. Für die drei Carben-Derivate **170** (8.40 ppm), **166** (8.42 ppm) und **171** (8.43 ppm) liegt das Signal jeweils ein wenig tiefer. Die weiteren Signale des Thiolats liegen im höheren Feld und zeigen für alle synthetisierten Carben-gold-Derivate etwa die gleiche Verschiebung. Das höchste Signal liegt bei einer Verschiebung von 7.38 - 7.31 ppm. Die meisten Signale der Carbenliganden werden nicht signifikant verschoben. Für das IXyl-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**168**) wird das Signal der *meta*-CH-Gruppe ins hohe Feld verschoben und fällt im Produktspektrum mit dem Signal der NCHCHN-Einheit des Imidazol-2-ylidenringes zusammen. Das Signal der NCHCHN-Einheit wird dagegen kaum verschoben, auch die Methylsignale liegen bei der gleichen Verschiebung wie im Carben-goldchlorid. Im IMe-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**165**) liegt das Signal der Methylgruppen um etwa

0.14 ppm im höheren Feld. Das Signal für das Proton der CHPh₂-Einheit liegt im Vergleich zu dem Carben-goldchlorid im tieferen Feld bei einer Verschiebung von 7.60 ppm, auch die Signale der *ortho*-CH-Gruppen werden leicht ins tiefe Feld verschoben. Die Methylgruppe in dieser Verbindung zeigt ebenfalls eine deutliche Verschiebung, dieses Signal wird von 3.85 ppm im Carben-goldchlorid ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 4.02 ppm. Für die aliphatischen Protonen in den Stickstoffsubstituenten der beiden Carben-gold-Derivate **166** und **171** liegen die Signale bei einer leicht höheren Verschiebung.

Tab. 3.15: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$	$\delta(\text{C=O})$
	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
IXyl 168	94	182.7	168.3	193.3
IMes 167	94	183.2	168.4	193.4
IMeCHPh ₂ 169	57	182.5	169.6	193.5
IMeCyOH 170	86	180.7	169.3	193.5
^{<i>Cl</i>} IMe 171	42	185.8	169.3	193.5
BnimDip 166	55	182.0	169.3	193.1

In den ¹³C-NMR-Spektren finden sich die Signale für die Carbenkohlenstoffatome etwa 10 ppm in tieferem Feld verglichen mit den Chlorid-Komplexen. Das Kohlenstoffsignal der Aldehydgruppe wird bei einer Verschiebung von 193.1-193.5 ppm gefunden (s. Tab. 3.15), das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms am Schwefel liegt bei einer Verschiebung von 168.3-169.6 ppm. Dieses Signal wird im Vergleich mit dem freien Thiol, in dem das Signal bei einer Verschiebung von 181.0 ppm (d₆-DMSO) liegt, um etwa 12 ppm ins hohe Feld verschoben. Auch die übrigen *ipso*-Kohlenstoffsignale des Thiolatliganden zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung im Gegensatz zum Edukt. Hier fällt besonders das Kohlenstoffatom neben dem Stickstoff auf, das um etwa 9 ppm ins tiefe Feld verschoben ist. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffs, der die Aldehydgruppe bindet, wird kaum verschoben.

Das benzannilierte Carben BnimDip-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat(**171**) kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (s. Abb. 3.25).

Beide Moleküle zeigen eine leicht unterschiedlich lange Bindung zwischen Carben und Gold und den gleichen Bindungsabstand zum Schwefel (s. Tab. A.26). Der Bindungswinkel um das Goldatom liegt mit 176.4 und 174.1° nicht vom idealen Bindungswinkel entfernt. Der Winkel um das Schwefelatom ist um etwa 4.4° unterschiedlich. Die Bindungslänge zwischen Schwefel und Kohlenstoff beträgt 1.76 \AA und ist bei beiden Molekülen annähernd gleich. Die beiden Moleküle sind um 180° gegeneinander verdreht. Die aromatischen Ringe stehen side-on zueinander.

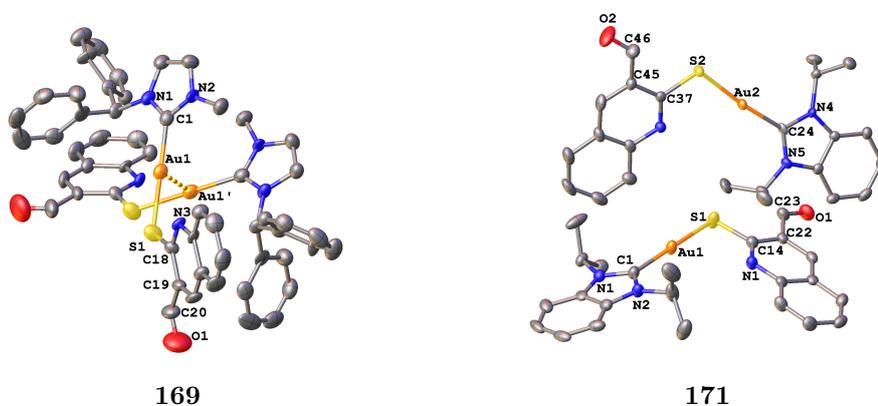
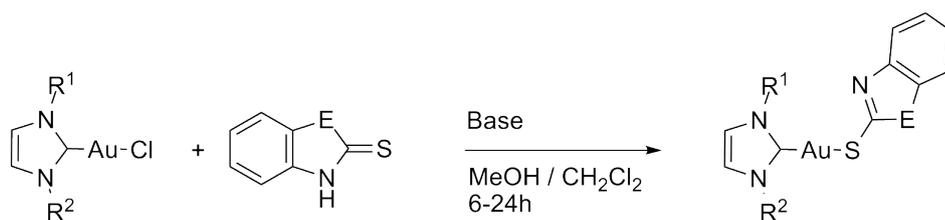


Abb. 3.25: Molekülstruktur von IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**169**) und von BnimDip-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**171**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt, ebenso wie das eingelagerte Lösungsmittelmolekül (CH₂Cl₂ für **169**, CHCl₃ für **171**).

Die Moleküle der Verbindung IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**169**) kristallisieren in der Raumgruppe $P4_12_12$ als Dimer mit einem Dichlormethan-Molekül in der Elementarzelle und zeigt einen Gold-Gold-Abstand von 3.19 \AA . Der Bindungswinkel um das Goldatom ist mit 174.9° etwas kleiner als der ideale Winkel, der Winkel um das Schwefel-Atom ist mit 109° relativ groß, im Vergleich mit den anderen Thiolatderivaten. Der Bindungsabstand zwischen dem Schwefel und dem Kohlenstoff beträgt 1.77 \AA . Die Dimere bilden Ketten durch Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit den Protonen des Chinolinrings. Die Ketten werden durch Wechselwirkung des Stickstoffatoms der Chinolineinheit mit dem Proton im Imidazolring zusammengehalten.



Schema 3.16: Allgemeine Synthese der *1H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol- (E = NH) und Benzo[d]oxazol-2-thiol-Derivate (E = O).

3.2.1.5 *1H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol- und Benzo[d]oxazol-2-thiol-Derivate

***1H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol-Derivate** Für das *1H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol können drei Carben-gold-Derivate synthetisiert werden (s. Schema 3.16), in den übrigen Synthesen entsteht ein unlöslicher Rückstand der in seiner Zusammensetzung nicht dem gewünschten Carben-gold-*1H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat entspricht. Die beiden aromatisch substituierten Carben-Komplexe IMes-Gold-*1H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (**172**) und IXyl-Gold-*1H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (**173**) und das aliphatisch substituierte Derivat IMe-Gold-*1H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (**174**) lassen sich synthetisieren und mit Hilfe von NMR-Spektren charakterisieren. Das *1h*-Benzo[d]imidazol-2-thiol wird in Methanol gelöst und mit Natriummethanolat kurz gerührt, anschließend wird das Carben-goldchlorid in Dichlormethan zugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird aufkonzentriert, das Produkt mit Wasser gefällt, gewaschen und das Produkt abfiltriert. Die Produkte werden mit einer Ausbeute von 90-96 % als farblose bis leicht beige Feststoffe isoliert.

Im Gegensatz zum freien *1H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die Protonen des Thiolatliganden. Im Edukt wird aufgrund der Thiol-Thion-Tautomerie nur ein Signal für die aromatischen Protonen beobachtet, in den ^1H -NMR-Spektren der Produkte liegen zwei getrennte Signale vor. Für die aromatisch substituierten Carbenliganden **172** und **173** liegen die Signale bei 7.20-7.29 ppm und 7.03-7.11 ppm, während die Signale für das aliphatisch substituierte Derivat IMe-Gold-*1H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (**174**) leicht im tieferen Feld bei 7.31-7.44 ppm und 7.06-7.15 ppm liegen.

Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen weiter im tiefen Feld, das Carbenkohlenstoffsignal liegt bei einer Verschiebung von 182.3-185.3 ppm. Das Signal des Kohlenstoffs am Schwefel liegt um etwa 6 ppm ins tiefe Feld verschoben und wird jetzt bei 173.1-174.4 ppm beobachtet. Auch die aromatischen Signale des Thiolats sind leicht verschoben, bei 113.0-114.9 ppm, 120.7-

121.3 ppm und 130.2 - 132.3 ppm, im Edukt liegen sie bei 109.5, 122.3 und 132.2 ppm.^[195]

Benzo[d]oxazol-2-thiol-Derivate Das Benzo[d]oxazol-2-thiol wird in Methanol mit Natrium-methanolat deprotoniert und anschließend mit dem in Dichlormethan gelösten Carben-goldchlorid versetzt. Nach 6-24 Stunden wird die Reaktionslösung aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, abfiltriert und getrocknet (s. Schema 3.16). Die Verbindungen konnten in mäßigen bis guten Ausbeute von 24-93 % isoliert werden.

Tab. 3.16: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 175	75	182.1	171.0
IMes 176	24	182.2	171.1
IDipp 177	82	184.1	171.3
IMeCHPh ₂ 178	91	181.2	173.2
IMe 179	50	182.6	174.4
^{Cl} IMe 180	50	184.7	174.3
BnimDip 181	93	184.3	171.1

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die Signale des Benzo[d]oxazol-2-thiolatliganden mit Verschiebungen von 7.04 - 7.49 ppm. Für BnimDip-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**181**) und ^{Cl}IMe-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**180**) kann für jede CH-Gruppe ein eigenes Signal im Bereich von 7.13-7.49 ppm gefunden werden. Für IMeCHPh₂-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**178**) zeigt sich ein Dublett und ein Multiplett im Bereich von 7.34-7.45 ppm. Die Signale der anderen beiden Protonen können bei einer Verschiebung von 7.13-7.20 ppm beobachtet werden. Für IMe-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**179**) finden sich drei Signale im ¹H-NMR-Spektrum, zwei Dubletts bei einer Verschiebung von 7.33 und 7.49 ppm und ein Multiplett für die beiden verbleibenden Protonen bei etwa 7.19 ppm. Für die beiden aromatisch substituierten Verbindungen IMes-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**176**) und IXyl-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**175**) lassen sich drei Signale für den Thiolatliganden beobachten. Die Signale sind im Vergleich zu **181**

und **180** weiter im hohen Feld. Für das IDipp-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**178**) fallen die drei im höchsten Feld liegenden CH-Signale zusammen, so dass sich hier nur zwei Multipletts erkennen lassen. Das CH-Signal der CHPh_2 -Gruppe in Verbindung **178** liegt im Vergleich zum Goldchlorid (7.33 ppm) weiter im tiefen Feld bei einer Verschiebung von 7.47 ppm. Die übrigen Signale der Carbenliganden werden nicht signifikant verschoben.

Die erfolgreiche Synthesen der Produkte lassen sich eindeutig durch die ^{13}C -NMR-Spektren belegen. Das Carbonsignal findet sich, wie in den bereits besprochenen Thiolat-Derivaten, auch um etwa 10 ppm im tieferen Feld bei einer Verschiebung von 181.0-184.7 ppm (s. Tab. 3.16). Das *ipso*-Kohlenstoffsignal am Schwefel liegt bei einer Verschiebung von 171.0-174.4 ppm, verglichen mit dem freien Thiol um etwa 10 ppm ins hohe Feld verschoben. Dabei liegt das Signal für den C-S Kohlenstoff für die beiden Methyl-substituierten Carbenderivate mit 174.3 ppm (**180**) und 174.4 ppm (**179**) deutlich im tiefsten Feld.

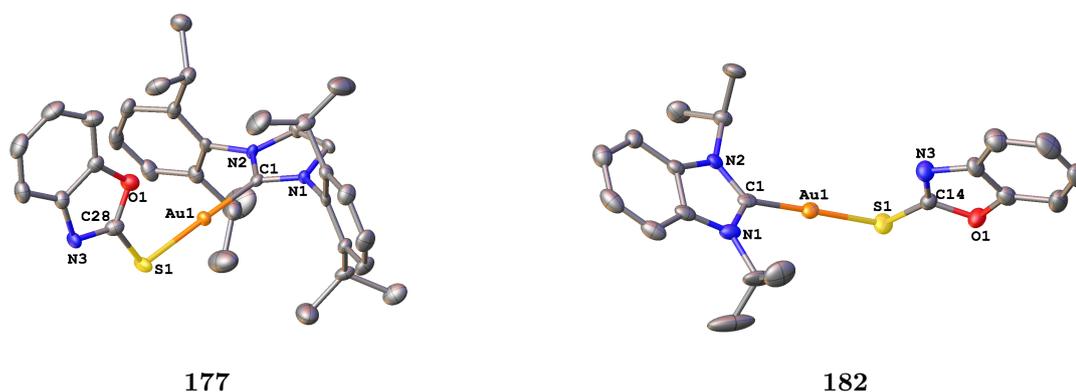


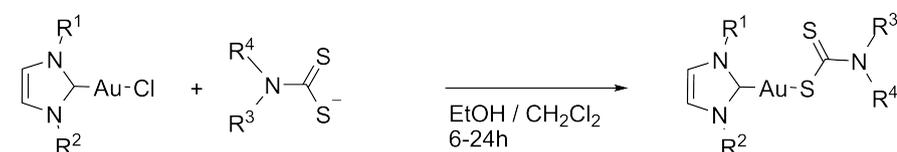
Abb. 3.26: Molekülstruktur für IDipp-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**177**) und BnimDip-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**182**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, ebenso wie ein fehlgeordnetes Wassermolekül in der Struktur von **182**.

Für zwei der Verbindungen des Benzo[d]oxazol-2-thiolats konnten aus einer mit Hexan übersättigten CDCl_3 -Lösung Kristalle erhalten werden. Das IDipp-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**177**) und das BnimDip-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**182**) (s. Abb. 3.26) kristallisieren beide in der Raumgruppe $P2_1/c$ und zeigen einen ähnlichen räumlichen Aufbau, wobei im Kristall des **182** ein Wassermolekül eingelagert ist, dass sich auf mehrere Lagen im Kristall verteilt ist. Die Verbindung **177** weicht mit 176.8° stärker von der idealen 180° Anordnung ab, als Verbindung **182**. Der Winkel um das Schwefelatom ist dagegen bei der Imidazolverbindung größer als bei der Benzimidazol Verbindung. Für das IDipp-Gold-Derivat **177** liegen Ketten im Kristall vor,

3.2 Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Gold(I)chloriden

die durch kurze Abstände zwischen dem Schwefelatom und einem der beiden Ringkohlenstoffatome des Carbenfünfrings zusammengehalten werden. Der Sauerstoff im Benzoxazolring ist in Richtung des Goldatoms gedreht. Für **182** ist der Thiolatrest anders ausgerichtet, der Stickstoff zeigt hier in Richtung des Goldatoms und zeigt Wasserstoffbrückenbindungen zum eingelagerten Wassermolekül. Die Packung zeigt Dimere, die sich durch T-förmige π - π -Wechselwirkungen mit einem Abstand des Benzimidazolringes und eines der Kohlenstoffatome im Benzoxazolring von 3.61 Å bilden. Die Dimere werden durch Wechselwirkung des Sauerstoffatoms im Benzoxazolring mit einem der Kohlenstoffe des Benzoringes im Carben zusammengehalten.

3.2.2 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-golddithiocarbamate



Schema 3.17: Allgemeine Synthese der Dimethyldithiocarbamat- ($R^3 = R^4 = \text{Me}$), Diethyldithiocarbamat- ($R^3 = R^4 = \text{Et}$), Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat ($R^3 = R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) und Methyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhex-1-yl)dithiocarbamat-Derivate ($R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$).

Dimethyldithiocarbamat-Derivate Die Synthese der Dithiocarbamatderivate zeigt nach 12 - 24 Stunden rühren bei Raumtemperatur und anschließender Aufreinigung in den meisten Fällen ein sauberes NMR-Spektrum und damit eine saubere Umsetzung (s. Schema 3.17). Die Reaktion erfolgt in einem Gemisch aus einem Teil Ethanol und zwei Teilen Dichlormethan, damit einerseits die Dithiocarbamate und die Carben-goldchloride gelöst vorliegen und andererseits die Reaktion auf die Seite der Produkte zu verschieben. Mit einer 1:1 Mischung wird das Carben-goldchlorid nicht vollständig umgesetzt, erkennbar an den Signalen des Edukts im Spektrum, so dass das Produkt noch umkristallisiert werden muss. Die Farbe der Produkte variiert von farblos über gelb und orange zu blass grün. Die Dimethyldithiocarbamate können mit guten bis sehr guten Ausbeute von 81 - 95 % erhalten werden (s. Tab. 3.17).

In den ¹H-NMR-Spektren wird ein Singulett zusätzlich zu den Carbensignalen sichtbar, das den beiden Methylgruppen des Dithiocarbamatliganden zugeordnet werden kann. Das Signal liegt bei einer Verschiebung von 3.31 - 3.35 ppm für die drei aromatisch substituierten Carbenliganden

IMes-Golddimethyldithiocarbamat (**183**), IXyl-Golddimethyldithiocarbamat (**184**) und IDipp-Golddimethyldithiocarbamat (**185**). Für die aliphatisch substituierten Carbene IMe-Golddimethyldithiocarbamat (**186**), IBnCyOH-Golddimethyldithiocarbamat (**187**), IMeCHPh₂-Golddimethyldithiocarbamat (**188**), BnimDip-Golddimethyldithiocarbamat (**189**), ^ClIMe-Golddimethyldithiocarbamat (**190**) und IMeBn-Golddimethyldithiocarbamat (**191**) liegt das Signal weiter im tiefen Feld, bei einer Verschiebung von 3.53-3.57 ppm. Das Signal der CHPh₂-Gruppe der Verbindung **188** wird um 0.3 ppm ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 7.65 ppm. Die Signale der beiden CH-Gruppen im Imidazolring werden weiter zusammengeschoben und liegen bei einer Verschiebung von 6.90 und 6.94 ppm, auch die Signale der *ortho*-CH-Gruppen liegen leicht verschoben im tieferen Feld. Die übrigen Signale dieser Verbindung werden nicht signifikant verschoben.

Tab. 3.17: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Golddimethyldithiocarbamat-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C-S})$
	[%]	[ppm]	[ppm]
IXyl 184	95	182.2	207.8
IMes 183	92	182.3	207.9
IDipp 185	81	184.4	207.4
IMeCHPh ₂ 188	84	180.9	207.6
IMe 186	92	180.3	207.6
IMeBn 191	86	180.0	207.6
IBnCyOH 187	90	179.8	206.9
^C lIMe 190	93	180.5	207.3
BnimDip 189	82	184.9	207.4

Die Signale der Verbindung **191** werden alle leicht ins hohe Feld verschoben, das Signal der CH₂-Gruppe wird dagegen um etwa 0.1 ppm ins tiefe Feld verschoben. Für das Hydroxycyclohexyl substituierte Carben ergibt sich im ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett für die OH-Gruppe bei einer Verschiebung von 2.97 ppm, hier scheint es durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Dithiocarbamatliganden und der OH-Gruppe zu einem verminderten Austausch mit

Deuteriumatomen des Lösungsmittels zu kommen, so dass sich ein Dublett für das Hydroxyproton ergibt. Die beiden CH-Signale des Hydroxycyclohexylrings werden auseinander geschoben, das eine liegt um 0.5 ppm im tieferen Feld, das andere um 0.3 ppm im höheren Feld. Auch die beiden Signale für die CH₂-Gruppen werden leicht auseinander geschoben. Die Signale der beiden Stickstoffliganden der Verbindungen **189** (CHMe₂) und **190** (Me) werden ebenfalls ins tiefe Feld verschoben.

In den ¹³C-NMR-Spektren findet sich zusätzlich zu den Carbensignalen das Signal für die Methylgruppen des Dithiocarbamats bei einer Verschiebung von 45.0-45.5 ppm. Die Carbonsignale werden um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben, sie liegen bei einer Verschiebung von 179.8-184.9 ppm, wobei das Signal des IBnCyOH-Golddimethyldithiocarbamat (**187**) am höchsten und das Signal des BnimDip-Golddimethyldithiocarbamat (**189**) am tiefsten liegt. Für das Kohlenstoffatom der CS₂-Gruppe wird im ¹³C-NMR-Spektrum zusätzlich ein Signal bei 206.9-207.9 ppm erhalten. Die übrigen Signale der Carbenliganden werden nur leicht verschoben.

Für das IXyl-Golddimethyldithiocarbamat **184** und das IMeCHPh₂-Golddimethyldithiocarbamat **188** (s. Abb. 3.27) konnten aus einer Trichlormethan-Lösung, die mit Hexan überschichtet wurde, Kristalle erhalten werden. Beide Kristalle zeigen ein Molekül Trichlormethan in der Elementarzelle. Für Verbindung **184** finden sich ineinander geschobene Molekülketten, die durch T-förmige π -Wechselwirkungen des Xylyl-Substituenten mit einem der Kohlenstoffatome des Imidazolrings (C4 oder C5) gebildet werden. Die Ketten untereinander werden durch das Lösungsmittelmolekül zusammengehalten, dabei zeigen sich Wechselwirkungen zwischen einer Methylgruppe des Xylyls und einer Methylgruppe des Thiolatrestes mit je einem der Chlor-Atome und Wechselwirkungen der CS₂-Einheit mit der CH-Gruppe des Lösungsmittels. Die Bindungslängen um das Goldatom sind mit 1.96 Å (Au-C) und 2.32 Å (Au-S) etwas länger als die Bindungen im vergleichbaren Derivat **188**. Die Winkel um das Goldatom, das Gold gebundene Schwefelatom und das Kohlenstoffatom der CS₂-Einheit sind alle kleiner als bei Verbindung **188** (s. Tab. A.29 und A.30), liegen jedoch im erwarteten Bereich für Carben-goldverbindungen.

Das Dithiocarbamat zeigt zwei fast gleich lange Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen, der Abstand des bindenden Schwefelatoms zum Kohlenstoff ist mit 1.75 Å etwas länger als der des nicht bindenden Schwefels mit einer Schwefel-Kohlenstoff-Bindung von 1.70 Å. Das zweite Schwefelatom zeigt durch den Raum einen Abstand von 3.13 Å, der Abstand ist etwas kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Gold und Schwefel, es besteht eine schwache Wechselwirkung.

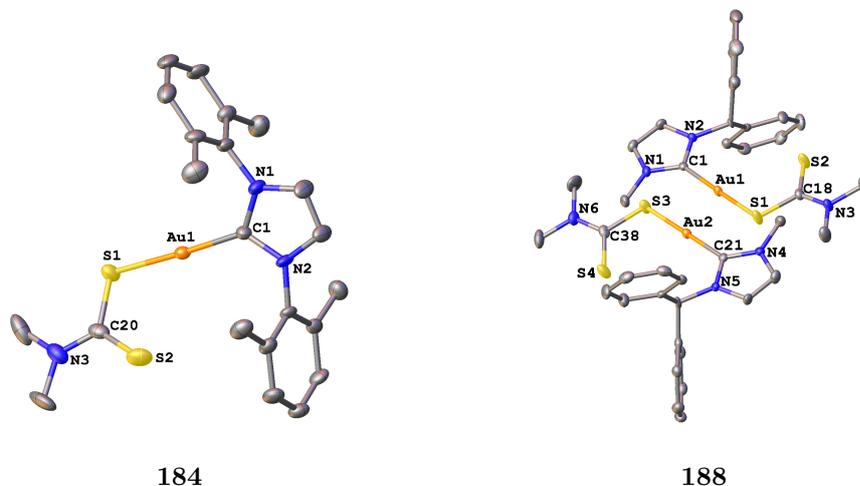


Abb. 3.27: Molekülstruktur von IXyl-Golddimethyldithiocarbamat (**184**) und IMeCHPh₂-Golddimethyldithiocarbamat (**188**). Das in beiden Strukturen eingelagerte CHCl₃ und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Die Abstände der beiden Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoff sind mit einer Länge von 1.38 und 1.37 Å etwas länger im Vergleich mit den anderen Carbenen. Für das IMeCHPh₂-Golddimethyldithiocarbamat-Derivat (**188**) liegen zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle vor, die keine Gold-Gold-Wechselwirkungen zeigen, der kürzeste Gold-Gold-Abstand in diesem Kristall beträgt 4.24 Å, was deutlich oberhalb des Van-der-Waals-Abstandes für Gold liegt. Die dimere Struktur ergibt sich aus Wechselwirkungen zwischen dem nicht bindenden Schwefelatom mit der Methylgruppe des zweiten Moleküls und einer Wechselwirkung des bindenden Schwefelatoms mit dem *ortho*-C-Atom eines der beiden Phenylringe. Das Dithiocarbamat zeigt eine kürzere Schwefel-Kohlenstoff-Bindung (1.69 Å) und eine längere Schwefel-Kohlenstoff-Bindung (1.75 Å) und ist nur über einen der beiden Schwefelatome gebunden. Das zweite Schwefelatom zeigt durch den Raum einen Abstand von 3.28 Å, der Abstand ist etwas kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Gold und Schwefel, es besteht eine schwache Wechselwirkung.

Diethyldithiocarbamat-Derivate Das Natriumsalz des Diethyldithiocarbamat wird in Ethanol gelöst, mit dem Carben-goldchlorid in Dichlormethan versetzt und für 12-24 Stunden gerührt (s. Schema 3.17). Die Reaktionslösung wird einrotiert, das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen. Die verschiedenen Carben-golddiethyldithiocarbamate können in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten von 61 - 97 % erhalten werden. Das IMeCyOH-Golddiethyldithiocarbamat (**192**) zeigt

nur eine Ausbeute von 53 % (s. Tab. 3.18).

In den ^1H -NMR-Spektren können das Quartett für die CH_2 -Gruppe und das Triplett für die Methylgruppe des Dithiocarbamatliganden zusätzlich zu den Carbonsignalen gefunden werden. Das Quartett liegt für die aromatisch substituierten Carbene IMes-Golddiethyldithiocarbamat (**193**), IXyl-Golddiethyldithiocarbamat (**194**) und IDipp-Golddiethyldithiocarbamat (**195**) bei einer Verschiebung von 3.74-3.88 ppm. Für die aliphatisch substituierten Carbene IMe-Golddiethyldithiocarbamat (**196**), IMeCyOH-Golddiethyldithiocarbamat (**192**), IBnCyOH-Golddiethyldithiocarbamat (**197**), IMeCHPh₂-Golddiethyldithiocarbamat (**198**), BnimDip-Golddiethyldithiocarbamat (**199**), Cl IMe-Golddiethyldithiocarbamat (**200**) und IMeBn-Golddiethyldithiocarbamat (**201**) liegt das Quartett weiter im tiefen Feld bei einer Verschiebung von 3.94-4.02 ppm. Auch bei den Methylsignalen zeigt sich das gleiche Verhalten. Die Signale der aromatisch substituierten Carbene liegen bei einer Verschiebung von 1.19-1.22 ppm, die Signale der aliphatisch substituierten Carbene bei einer Verschiebung von 1.34-1.36 ppm. Das Signal der CHPh₂-Gruppe der Verbindung **198** wird um 0.3 ppm ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 7.66 ppm. Die Signale der beiden CH-Gruppen im Imidazolring liegen näher beieinander, sie sind bei einer Verschiebung von 6.90 und 6.94 ppm, auch die Signale der *ortho*-CH-Gruppen liegen etwas weiter im tiefen Feld. Die übrigen Signale dieser Verbindung werden wie bei Dimethyldithiocarbamat-Derivat **188** nicht signifikant verschoben. Für die beiden Hydroxycyclohexyl substituierte Carben **192** und **197** ergibt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett für die OH-Gruppe bei einer Verschiebung von 2.91 bzw. 2.95 ppm. Die beiden CH-Signale des Hydroxycyclohexylrings werden auseinander geschoben, das eine liegt um 0.5 ppm im tieferen Feld, das andere um 0.3 ppm im höheren Feld. Das gleiche läßt sich auch für die beiden Signale der CH_2 -Gruppen von **197** beobachten. Die Signale der beiden Stickstoffliganden der Verbindungen **199** (CHMe_2) und **200** (Me) werden ebenfalls ins tiefe Feld verschoben.

In den ^{13}C -NMR-Spektren werden die beiden Signale der Ethylgruppe des Dithiocarbamatliganden zusätzlich zu den Signalen der Carbenliganden gefunden. Das Signal der CH_2 -Gruppe liegt bei einer Verschiebung von 48.6-49.4 ppm, das Signal der CH_3 -Gruppe bei einer Verschiebung von 12.2-12.3 ppm. Das Signal der CS_2 -Gruppe liegt im gleichen Bereich wie bei den Dimethyldithiocarbamatliganden bei einer Verschiebung von 205.1-207.9 ppm. Bei den Signalen der Carbenkohlenstoffe können die gleichen Beobachtungen gemacht werden wie bei den Dimethylderivaten. Die Signale werden alle leicht ins tiefe Feld verschoben. Für die beiden Hydroxycyclo-

Tab. 3.18: Ausbeute und wichtige ^{13}C -NMR-Verschiebung der NHC-Golddiethyldithiocarbamat-Komplexe; gemessen in CDCl_3 .

Ligand	Ausbeute [%]	$\delta(\text{C-Au})$ [ppm]	$\delta(\text{C-S})$ [ppm]
IXyl 194	97	182.3	206.0
IMes 193	95	182.5	206.1
IDipp 195	93	184.6	205.4
IMeCHPh ₂ 198	63	181.1	205.8
IMe 196	72	180.4	205.9
IMeBn 201	80	180.3	205.8
IMeCyOH 192	53	182.8	205.2
IBnCyOH 197	61	180.1	205.1
^C lIMe 200	77	180.9	205.5
BnimDip 199	78	185.2	207.9

hexyl substituierten Carbene **192** und **197** werden die Signale des Cyclohexylringes teilweise leicht ins hohe Feld und teilweise leicht ins tiefe Feld verschoben. Das Signal des Carbenkohlenstoffs liegt bei einer Verschiebung von 180.1-185.2 ppm und sind um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben.

Für das ^ClIMe-Golddiethyldithiocarbamat **200** (s. Abb. 3.28) konnten Kristalle erhalten werden. Die Strukturlösung zeigt ein über einen Schwefel gebundenen Dithiocarbamatliganden. Der nicht bindende Schwefel zeigt nur einen wenig kürzeren Bindungsabstand (1.70 Å) zum Kohlenstoff verglichen mit dem Schwefelatom (1.73 Å) am Goldzentrum, beide Bindungen liegen mit ihrer Länge zwischen der Länge für eine Einfach- und eine Doppelbindung.

Der Abstand zwischen dem nicht bindenden Schwefel und dem Goldatom liegt mit 3.28 Å etwas unterhalb des Van-der-Waals-Radius für Gold und Schwefel von 3.46 Å, dass heißt es besteht eine schwache Wechselwirkung zwischen diesem Schwefelatom und dem Goldzentrum.

Die Verbindung zeigt übereinander gestapelte Moleküle, die durch Wechselwirkungen des nicht bindenden Schwefelatoms mit einer Methylgruppe des Carbenrestes untereinander verbunden sind. Dabei sind die Moleküle der einzelnen Schichten um je 180° gegen einander verdreht,

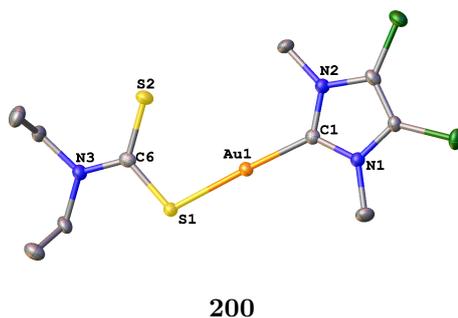


Abb. 3.28: Molekülstruktur von *c*^lIME-Golddiethyldithiocarbat (**200**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

so dass die Ethylgruppen jeweils auf unterschiedlichen Seiten stehen. Auf einer Seite stehen alle Ethylgruppen nach unten gerichtet, auf der anderen Seite nach oben. Durch die Schichten ergeben sich Gold-Gold-Abstände von abwechselnd 3.56 Å und 4.43 Å.

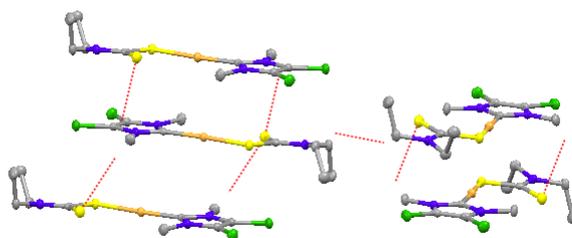
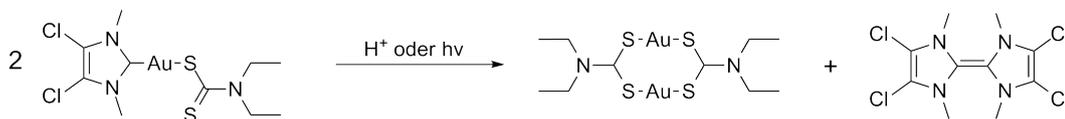


Abb. 3.29: Packung der Moleküle der Verbindung **200**

Die einzelnen Stapel werden durch Wechselwirkungen der CH₂-Gruppen der Ethylreste untereinander verbunden (s. Abb. 3.29). Die Bindungsabstände des Carbenlignaden sind vergleichbar mit den anderen Werten dieser Arbeit (s. Tab. A.31). Aus dem Kristallisationsansatz der Verbindung **200** kann noch eine zweite Modifikation erhalten werden. Der Ansatz enthält farblosen Nadeln, die die oben diskutierte Struktur zeigen und gelbe Nadeln, die eine carbenfreie Modifikation zeigen. In diesen Kristallen zeigen sich Dithiocarbatverbrückte Goldzentren mit einer Gold-Gold-Bindung von 2.77 Å, die Struktur ist bereits bekannte.^[51,109,201] Die Dimereneinheiten ergeben lineare Ketten aus Goldatomen, bei denen sich der kurze Au-Au-Abstand mit einem etwas längeren Au-Au-Abstand von 2.97 Å abwechselt. Die gelben Nadeln sind nur ein kleiner Teil dieser Probe. Es wird davon ausgegangen, dass sich die erfolgreich synthetisierte Carben-golddithiocarbat-Verbindung in der Kristallisationslösung zu einem kleinen Teil zer-

setzt hat und das Produkt dieser Zersetzung so unlöslich ist, dass es sofort auskristallisieren konnte. Dabei können zwei Carben-golddithiocarmate zu dem $[(\mu\text{-Et}_2\text{NCS}_2)\text{Au}]_2$ reagieren, die beiden Carbenliganden dimerisieren dann zu einem Enamin (s. Schema 3.18).

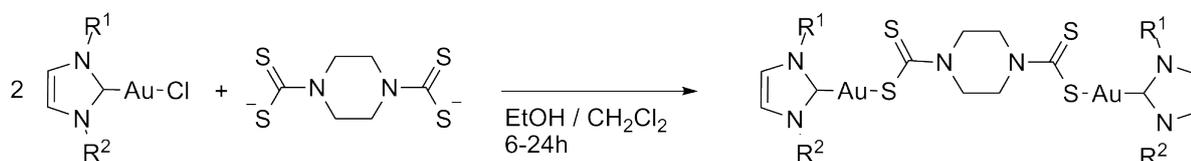


Schema 3.18: Mögliche Zersetzung von **200**.

Bis(2-hydroxyethyl)-dithiocarbamat-Derivate Die Synthese der Bis(2-hydroxyethyl)-dithiocarbamat-Derivate erfolgt analog der Synthese der Diethyldithiocarbamate in Ethanol und Dichlormethan für 24 Stunden (s. Schema 3.17). Anschließend wird das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gewaschen. Die Carben-Gold-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat-Derivate können in einer Ausbeute von 58 % für ^{Cl}Ime -Gold-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat (**202**) und 96 % für Ime -Gold-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat (**203**) hergestellt werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Produkte können die Signale des Dithiocarbamats deutlich erkannt werden. Die Signale für die beiden CH_2 -Gruppen liegen bei einer Verschiebung von 3.95 ppm und 4.08 ppm für das aromatische Carben-Derivate **203** und bei 3.74 ppm und 4.01 ppm für das aliphatische Carben-Derivat **202**. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wird das Signal des Carbenkohlenstoffs um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 181.7 (**203**) und 182.4 ppm (**202**). Die Signale für die Hydroxyethyl-Gruppen des Dithiocarbamat-Liganden finden sich in den beiden Derivaten bei sehr ähnlichen Verschiebungen von 58.0 bzw. 58.6 ppm und 60.2 bzw. 61.4 ppm. Das Signal für den Kohlenstoff der CS_2 -Gruppe liegt bei einer Verschiebung von 204.2 für den Methyl substituierten Carbenliganden **203** und 211.0 ppm für den Mesityl substituierten Carbenliganden **202**.

***N*-Methyl-(2,3,4,5,6-penta-hydroxy-hex-1-yl)-dithiocarbamat-Derivate** Das Ammoniumsalz des *N*-Methyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhex-1-yl)dithiocarbamat kann ebenfalls mit zwei Carben-golddithiocarbamat-Komplexen umgesetzt werden (s. Schema 3.17). Das Ammoniumsalz wird in Analogie zu den bereits beschriebenen Dithiocarbamaten umgesetzt, es werden rötliche Feststoffe in einer Ausbeute von 86 % (**204**) und 88 % (**205**) isoliert und die NMR-Spektren aufgenommen. Im Trichlormethanspektrum des Ime -Goldmethyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-

dithiocarbamats (**204**) kann kein Signal für die OH-Gruppen gefunden werden. Die Signale für die CH- und CH₂-Gruppen können mit Hilfe von Korrelationsspektren eindeutig unterschieden werden. Es ergeben sich vier Signale bei einer Verschiebung von 3.62-4.33 ppm für das Pentahydroxyhexyl und ein Singulett für die Methylgruppe (3.36 ppm). Das ¹H-NMR-Spektrum von ^ClMe-Goldmethyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-dithiocarbamat (**205**) wird in d₆-DMSO aufgenommen, hier können für die OH-Protonen jeweils ein Dublett im Bereich von 4.31 bis 4.87 ppm zugeordnet werden. Die fünf Signale für den Hexylsubstituenten liegen bei einer Verschiebung von 3.37-4.27 ppm. Das Signal der Methylgruppe des Dithiocarbamat-Liganden liegt im höchsten Multipllett für die CH- und CH₂-Gruppen der Hexylkette bei einer Verschiebung von 3.43 ppm. Die CH-Signale liegen in den ¹³C-NMR-Spektren im Bereich von 69.5 bis 73.7 ppm, die beiden Signale der CH₂-Gruppen sind bei einer Verschiebung von 63.2 bzw 64.0 ppm und 59.2 bzw. 59.8 ppm zu erkennen. Das Signal der CS₂-Gruppe ist bei den beiden Derivaten bei einer Verschiebung von 207.2 (**205**) und 209.9 (**204**). Das Signal des Carbenkohlenstoffs des aromatisch substituierten Carben-Komplexes **204** liegt um etwa 10 ppm tieffeldverschoben bei 181.7 ppm, das Carbensignal des ^ClMe-Gold-Derivats **205** liegt nicht so deutlich verschoben bei 178.6 ppm.



Schema 3.19: Allgemeine Synthese der Piperazin-1,4-bis(carbodithioat)-Derivate.

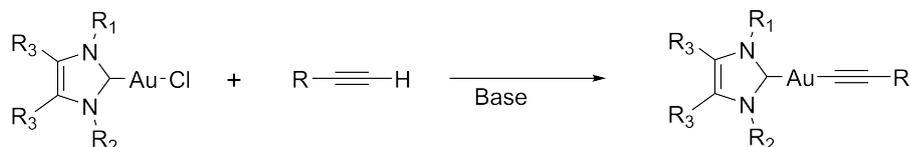
Piperazin-1,4-bis(carbodithioat)-Derivate Die beiden Carben-goldchloride IMes-Goldchlorid (**10**) und ^ClMe-Goldchlorid (**18**) wurden auch mit Piperazin-1,4-bis(carbodithioat) umgesetzt (s. Schema 3.19). Zunächst wird das Bis-carbodithioat in Ethanol gelöst, mit zwei Äquivalenten Carben-goldchlorid gelöst in Dichlormethan versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Für das IMes-Goldpiperazin-1,4-bis(carbodithioat) (**206**) wird das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen. Das farblose Produkt kann in einer guten Ausbeute von 98 % isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum findet sich zusätzlich zu den Carbensignalen ein Singulett bei einer Verschiebung von 4.09 ppm, es konnten erfolgreich zwei Carben-gold-Einheiten an das Piperazin-bis(carbodithioat) koordiniert werden. Für einen Mono-Substituierten Schwefelliganden würden sich im ¹H-NMR-Spektrum zwei Triplettts

bei etwa 3-4 ppm ergeben, das Singulett zeigt eine symmetrische Substitution an, es hat sich ein Zweikerniger Goldkomplex gebildet.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **206** wird nur ein zusätzliches Signal mit einer Verschiebung von 49.8 ppm für die vier äquivalenten CH_2 -Gruppen gefunden. Das Signal der beiden CS_2 -Gruppen liegt im tiefen Feld bei 207.9 ppm und das Carbonsignal ist wie bei allen Thiolat- und Dithiocarbamat-Komplexen um etwa 10 ppm ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 182.1 ppm. Das $^{\text{Cl}}\text{Ime}$ -Goldpiperazin-1,4-bis(carbodithioat) (**207**) fällt aus der Reaktionslösung aus, wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Verbindung wird ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 97 % erhalten. Eine Charakterisierung der Verbindung konnte nicht erfolgen, da die Verbindung weder in DMSO, Trichlormethan, Hexan noch in einem anderen Lösungsmittel gelöst werden konnte.

3.2.3 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-goldalkinyle

In Analogie zu den Thiolatderivaten, werden ebenfalls einige Derivate mit Alkinylen hergestellt. Für die Synthese werden verschiedene Alkinderivate verwendet.



Schema 3.20: Allgemeine Synthese der NHC-Goldalkinyle.

Phenylacetylen-Derivate Das Phenylacetylen wird mit Natriummethanolat in Methanol gelöst und mit dem in Dichlormethan gelösten Carben-goldchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6-24 Stunden gerührt, über Celite filtriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen. Die Carben-goldphenylacetylen Komplexe können mit Ausbeuten von 53-89 % aus der Lösung isoliert werden. In den ^1H -NMR-Spektren können zusätzlich die Signale des Phenylacetylen gefunden werden, es ergeben sich drei Multipletts mit einer Verschiebung von 7.33-7.53 ppm, 7.22-7.27 ppm und 7.07-7.21 ppm. Auch hier läßt sich der gleiche Trend finden wie bei den Thiolat-Derivaten, für das aromatisch substituierte Carben IXyl-Goldphenylacetylenyl (**208**) liegen die Signale weiter im hohen Feld als für die aliphatisch substituierten Carbene IMe-Goldphenylacetylenyl (**209**), IBnCyOH-Goldphenylacetylenyl (**210**),

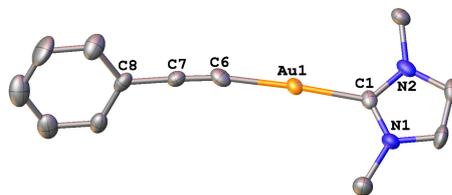
IMeCHPh₂-Goldphenylacetylenyl (**211**), BnimDip-Goldphenylacetylenyl (**212**) und ^{*Cl*}IMe-Goldphenylacetyl (**213**). Für Verbindung **211** liegt das Signal der CHPh₂-Einheit um etwa 0.15 ppm tieffeldverschoben bei 7.45 ppm, die anderen Signale dieser Verbindung werden dagegen nicht signifikant verschoben. In Verbindung **210** liegen die beiden Signale der CH₂-Gruppe der Benzylgruppe ebenfalls leicht ins tiefe Feld verschoben vor, auch hier ändern die übrigen Signale ihre Lage nicht signifikant. Das MeCoffeinphenylacetylenyl (**214**) kann über das in situ dargestellte Goldacetat synthetisiert werden. Der Alkinylkomplex dieses Carbens ist löslich in Trichlormethan und kann vollständig charakterisiert werden. Für den Phenylring des Alkinylliganden können zwei Multipletts beobachtet werden (7.27-7.30 ppm und 7.15-7.19 ppm) zusätzlich zu den vier Singulets für die Methylgruppen beobachtet werden.

Tab. 3.19: Ausbeute und wichtige ¹³C-NMR-Verschiebung der NHC-Goldphenylacetylenyl-Komplexe; gemessen in CDCl₃.

Ligand	Ausbeute	$\delta(\text{C-Au})$	$\delta(\text{C}\equiv\text{C-Au})$	$\delta(\text{C}\equiv\text{C-C})$
	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
IXyl 208	80	189.0	128.2	104.1
IMeCHPh ₂ 211	81	188.4	128.3	105.2
IMe 209	74	188.0	128.1	105.3
IBnCyOH 210	85	186.5	127.6	105.4
^{<i>Cl</i>} IMe 213	53	187.8	126.0	105.5
BnimDip 212	83	192.1	127.2	105.8
MeCoffein 214	89	192.2	126.8	104.6

In den ¹³C-NMR-Spektren liegt das Signal für den Carbenkohlenstoff deutlich weiter tieffeldverschoben im Vergleich zu den Thiolat-Liganden, das Signal zeigt eine Verschiebung von 187.5-192.2 ppm. Die beiden Kohlenstoffsignale der Alkinylgruppe liegen in den Produktspektrum bei einer Verschiebung von 104.1-105.8 ppm und 126.0-128.2 ppm, im freien Phenylacetylen liegen diese beiden Signale bei Verschiebungen von 77.2 und 83.7 ppm. Aufgrund der Deprotonierung und der Koordination an das Goldzentrum verändert sich die elektronische Umgebung der Alkinylgruppe, die Kohlenstoffatome werden entschirmt, die Signale werden deutlich ins tiefe Feld verschoben. Für den Phenylring finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum vier Signale im Bereich von 125.3-132.3 ppm. Die Signale der Carbenliganden werden in den ¹³C-NMR-Spektren nicht

signifikant verschoben.



209

Abb. 3.30: Molekülstruktur von IMe-Goldphenylacetylenyl (**209**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung IMe-Goldphenylacetylenyl **209** kristallisiert in der Raumgruppe $Pca21$ und zeigt zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom im Phenylring eine fast planare Anordnung. Die Winkel um das Goldatom und um C7 sind mit 176.2° und 177.8° fast perfekt linear, während der Winkel um das goldgebundene Alkinylkohlenstoffatom mit 171.1° stärker vom idealen Winkel abweicht. Die Carben-Gold-Bindung ist mit 2.04 \AA etwas länger als die Alkin-Gold-Bindung (2.00 \AA) (s. Tab. A.32). Der Phenylring ist gegen die Ebene des Imidazoliumrings um ca. 49.9° verdreht. (s. Abb. 3.30) In der Packung werden die einzelnen Moleküle durch π - π -Wechselwirkungen der Alkinyleinheit mit der Doppelbindung des Imidazoliumrings zusammengehalten.

2,2,2'-Tetramethyl-7-(prop-2-inyloxy)tetrahydrospiro{[1,3]dioxolo[4,5-c]pyran-6,4'-[1,3]dioxolan}-Derivate Mit dem Isopropylidenacetal geschützten Zuckerderivat 3-Prop-2-ynyloxy-fructopyranose werden einige Carben-goldalkinyl-Komplexe dargestellt. Das Zucker-Derivat wird zunächst mit Natriummethanolat in Methanol gelöst und kurz gerührt. Anschließend wird das in Dichlormethan gelöste Carben-goldchlorid zugegeben und die Lösung für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig verdampft und zum Abtrennen der Nebenprodukte und eventuell nicht umgesetzten Alkinyls das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Die Carben-goldchloride können alle als gelbe bis braune Feststoffe mit Ausbeuten von 44-92 % erhalten werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren finden sich zusätzlich die Signale für den Alkinyll-Zucker-Liganden. Die Schutzgruppen ergeben jeweils vier Singulets im Bereich von 1.24-1.66 ppm, die Protonensignale des Zuckergerüsts liegen bei einer Verschiebung von 3.48-4.53 ppm. Das Signal der

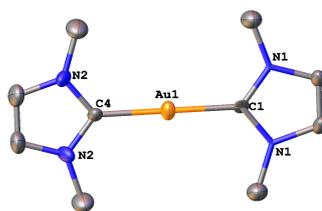
CH₂-Gruppe neben der Alkynylgruppe liegt bei einer Verschiebung von 4.15-4.65 ppm. Für die beiden aromatisch substituierten Carbenderivate IMes-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**215**) und IXyl-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**216**) liegen die Signale des Zuckersubstituenten, weiter im hohen Feld. Für die aliphatisch substituierten Carben-Derivaten IMe-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**217**), IMeCyOH-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**218**), IMeCHPh₂-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**219**) und MeCoffein-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (**220**). Für die Signale der CH₂-Gruppe der Propargylgruppe läßt sich jeweils ein Dublett bei einer Verschiebung von 4.61 - 4.64 ppm mit einer Kopplungskonstante von 0.9 - 2.9 Hz beobachten, diese Protonen zeigen eine Kopplung zu der an das Sauerstoffatom gebundenen CH-Gruppe im Ring.

In den ¹³C-NMR-Spektren liegt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms deutlich weiter im tiefen Feld als in den Carben-goldchloriden, es liegt bei 186.9-189.2 ppm, für den MeCoffein-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose-Komplex (**220**) liegt das Carbenkohlenstoff Signal bei einer Verschiebung von 192.3 ppm. Die Signale der Alkynylgruppe werden deutlich ins tiefe Feld verschoben, von 74.5 bzw. 79.3 ppm im Eduktspektrum auf 98.3-100.4 ppm (CH₂-C) bzw. 123.2-127.2 ppm (C-Au), wobei das Signal des Kohlenstoffatoms der Alkynylgruppe das an das Goldatom gebunden ist, einen deutlich größeren Bereich im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt. Allgemein läßt sich für die Carben-Derivate mit dem Zucker-Derivat die erfolgreiche Synthese feststellen, bei vielen Derivaten kann jedoch der freie Ligand nicht vollständig abgetrennt werden, so dass sich in den NMR-Spektren immer eine Mischung aus dem Carben-goldalkynyl und dem freien Alkynylliganden ergibt.

3.2.4 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)azide

Die Darstellung der Carben-goldazide kann auf verschiedene Arten erfolgen. Zunächst wird in einer 30-minütigen Reaktion mit Silbernitrat das Chlorid gefällt. Das Silberchlorid wird abfiltriert und das Filtrat in eine Lösung aus Natriumazid in Methanol gegeben und für weitere 60 Minuten gerührt. Nach vollständigem entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wird verdampft und das Produkt an der Luft getrocknet. Die anschließend aufgenommenen NMR-Spektren zeigen neben den gewünschten Carben-goldaziden auch Biscarben im Verhältnis 1 : 0.6, was anhand des Carbenkohlenstoffsignals sehr gut erklärt werden kann. Für IMe-Goldazid (**221**) und IMeCHPh₂-

Goldazid (**222**) liegt die Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 171.6 bzw. 172.3 ppm, für die entsprechenden Biscarben-goldkationen liegen die Signale deutlich tieffeldverschoben bei 184.4 bzw. 184.9 ppm. Die Signale in den ^1H -NMR-Spektren werden für die Azid-Derivate nicht signifikant verschoben, die Verschiebung für den Biscarben-Komplex zeigt jedoch deutlich unterschiedliche Werte im Vergleich zum Carben-goldchlorid. Für das $(\text{Ime})_2\text{goldkation}$ (**223**) werden die Signale nur leicht ins höhere Feld verschoben, für das $(\text{ImeCHPh}_2)_2\text{goldkation}$ (**224**) zeigen die Signale des Imidazolrings eine deutliche Verschiebung. Während eines der beiden CH-Signale des Fünfrings leicht ins hohe Feld verschoben wird, wird das andere ins tiefe Feld verschoben. Das CH-Signal der CHPh_2 -Gruppe wird genauso ins hohe Feld verschoben, wie das Signal der Methylgruppe und die *ortho*-CH-Gruppen der beiden Phenylringe. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen eine starke Schwingungsbande bei 2022 cm^{-1} (**221**) und 2052 cm^{-1} (**222**) für die Azid-Valenzschwingung, was eine Koordination des Azidliganden zeigt. Für Verbindung **223** wurden aus einer Dichlormethan-Lösung Kristalle erhalten, die für eine Strukturaufklärung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie geeignet waren (s. Abb. 3.31).



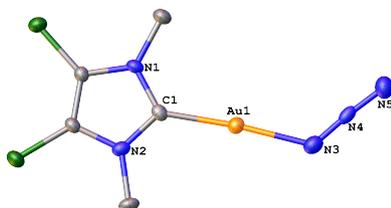
223

Abb. 3.31: Molekülstruktur von $[(\text{Ime})_2\text{Au}]^+$ (**223**); die Wasserstoffatome und das stark fehlgeordnete Anion sind nicht dargestellt.

Die Molekülstruktur zeigt ein stark fehlgeordnetes Anion, bei dem es sich vermutlich um das Nitrat-Anion oder um das Azid-Anion handelt. Aufgrund der starken Fehlordnung kann das nicht entschieden werden. Das Kation zeigt eine lineare C-Au-C-Achse mit einem Winkel von 180° (s. Tab. A.33), der Bindungsabstand ist mit 2.01 und 2.02 Å annähernd gleich entspricht der Struktur des Biscarben-goldnitrats.^[202] Die Raumgruppe der veröffentlichten Struktur wird mit *P-1* angegeben, die Raumgruppe des hier vermessenen Biscarbens ist *Pnna*, dies kann ein Hinweis auf ein unterschiedliches Anion sein, kann aber auch nur durch eine unterschiedliche Modifikation hervorgerufen werden.

Um die Bildung des Biscarben-gold-Komplexes zu verhindern werden die folgenden Reaktionen

nicht mit Silbernitrat durchgeführt. Die Carben-goldchloride werden nur mit Natriumazid in Tetrahydrofuran für 6 Stunden gerührt. Natriumazid ist mäßig löslich in Tetrahydrofuran, da das entstehende Natriumchlorid nicht in Tetrahydrofuran löslich, kann trotz der geringen Azidkonzentration eine Reaktion stattfinden. Die Synthese zeigt durch den nicht benötigten zweiten Filtrationsschritt mit 92 bzw. 85 % Ausbeute für die Produkte IXyl-Goldazid (**225**) und *C*^lIme-Goldazid (**226**) bessere Ergebnisse als die Synthese von **221** (58 %) und **222** (68 %). In den IR-Spektren wird eine starke Schwingungsbande für die Azid-Valenzschwingung beobachtet, sie liegt für **225** bei 2062 cm⁻¹ und für **226** bei 2054 cm⁻¹. In den ¹H-NMR-Spektren wird die Lage der Signale nicht signifikant verschoben, in den ¹³C-NMR-Spektren wird lediglich das Signal des Carbenkohlenstoffs um etwa 2 ppm ins hohe Feld verschoben. Für Verbindung **226** konnten erfolgreich Kristalle erhalten werden, die für die Bestimmung der Molekülstruktur geeignet sind.

**226****Abb. 3.32:** Molekülstruktur von *C*^lIme-Goldazid (**226**).

Die Kristallstruktur der Verbindung *C*^lIme-Goldazid **226** (s. Abb. 3.32) zeigt ein linear umgebenes Gold(I) mit einem Winkel von 175°, der Azidligand zeigt mit 176° eine fast perfekte lineare Struktur. Der Carben- und der Azidligand liegen in einer Ebene, die Gold-Kohlenstoff-Bindung ist mit 1.98 Å etwas kürzer als die Gold-Stickstoff-Bindung mit 2.02 Å. Das Molekül bildet im Kristall Ketten, in denen Kopf-Schwanz-Wechselwirkungen zu beobachten sind. Die einzelnen Ketten werden durch Wechselwirkungen des Stickstoffatom (N4) und mit dem Carbenkohlenstoffatomen und dem goldgebundenen Stickstoffatom (N3) mit den Methylgruppen zusammengehalten.

Von dem IXyl-Goldazid (**225**) ist eine Thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt worden, es zeigt sich eine große thermische Stabilität. Die aufgenommene DSC Messung zeigt einen thermodynamischen Übergang erst bei etwa 311 °C, dabei kann es sich um das Schmelzen der Probe handeln oder einen Phasenübergang. Mit dieser thermodynamischen Änderung geht ein Masseverlust von etwa 30 % einher. Es kann nicht genau identifiziert werden, welche Vorgänge

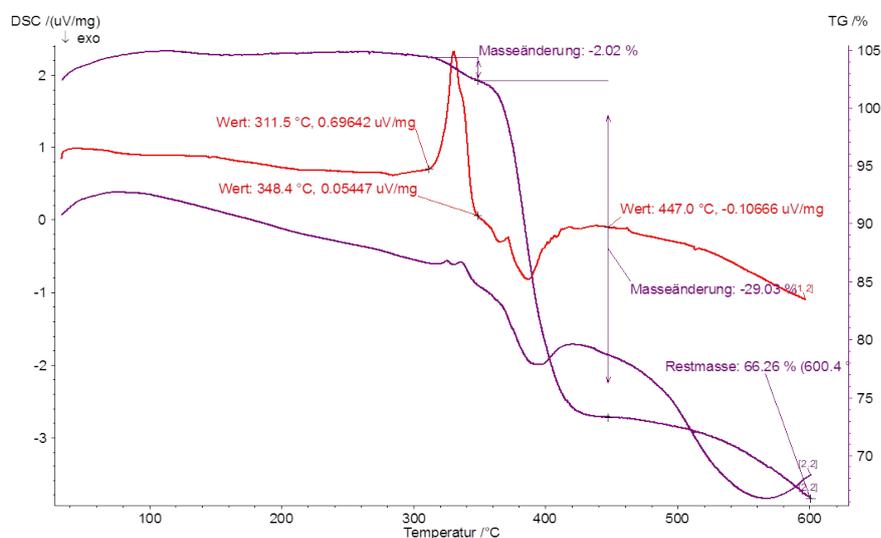


Abb. 3.33: Diagramme der TGA und DSC Messung der Verbindung IXyl-goldazid (**225**).

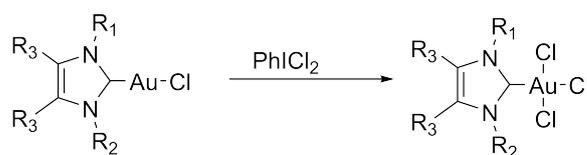
bei diesem Masseverlust vorgehen, da dieser Masseverlust nicht mit dem Verlust eines Azids bzw. Stickstoffs übereinstimmt. Die Masse die am Ende der Messung noch als Restmasse im Tiegel verbleibt, entspricht einer Mischung aus Gold und Kohlenstoff (s. Abb. 3.33).

3.3 Synthese von *N*-heterocyclischen Carben-gold(III)verbindungen und Ligandenaustauschreaktionen

3.3.1 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(III)halogenide

Für die Synthese der Gold(III)-Derivate werden die bereits vorhandenen Carben-gold(I)chloride entweder mit Brom oder mit Iodbenzoldichlorid oxidiert (s. Schema 3.21). Da nicht alle in dieser Arbeit genutzten Carben-goldchloride für die Oxidation zu Gold(III)-Derivaten genutzt werden sollen, wurden das aromatisch substituierte IXyl-Gold(III)trichlorid (**227**) und die beiden aliphatisch substituierten Carbene IMe-Gold(III)trichlorid (**228**) und ^{Cl}IMe-Gold(III)trichlorid (**229**) hergestellt.

Die Oxidation der Gold(I)-Komplexe erfolgt mit Hilfe des Iodbenzoldichlorids, da es hierbei nicht



Schema 3.21: Allgemeine Darstellung der NHC-Gold(III)chloride.

zu gemischten Halogeniden kommt. Die Carben-goldchloride werden in Dichlormethan gelöst, mit Iodbenzoldichlorid versetzt und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend aufkonzentriert und die Carben-gold(III)trichloride mit einer Ausbeute von 63 % (**227**), 89 % (**228**) und 94 % (**229**) als gelbe Feststoffe isoliert. Anhand der NMR-Spektren läßt sich die Oxidation des Goldatoms leicht erkennen. Die ^1H -NMR-Signale der Verbindungen werden alle um etwa 0.2 ppm ins tiefe Feld verschoben. In den ^{13}C -NMR-Spektren wird das Signal des Carbenkohlenstoffs um etwa 30 ppm ins hohe Feld verschoben. Für Verbindung **227** liegt das Carbensignal bei einer Verschiebung von 144.6 ppm, die *ipso*-Kohlenstoffatome der Xylylsubstituenten werden ebenso leicht ins hohe Feld verschoben, die CH-Signale des Xylylrings, sowie das Signal der Methylgruppen und das Signal für die CH-Gruppen des Fünfrings werden dagegen leicht ins tiefe Feld verschoben. Für Verbindung **229** wird das Signal des Carbenkohlenstoffs auf 142.1 ppm ins hohe Feld verschoben, während die Signale der Chlor-substituierten Kohlenstoffatome leicht ins tiefe Feld und das Signal der Methylgruppen kaum verschoben wird. Für **228** können die beiden Spektren nur in DMSO aufgenommen werden, hier findet sich das Signal des Carbenkohlenstoffs auf 136.3 ppm verschoben, das Signal der CH-Gruppen des Imidazolrings wird leicht ins tiefe Feld verschoben, es liegt bei 125.6 ppm und das Signal der Methylgruppen wird leicht ins hohe Feld verschoben.

Für einige der Gold(III)-Derivate ist es gelungen Kristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die gemischten Halogenide von $^{\text{Cl}}$ Ime-Gold(III)chloriddiiodid **230** und ImeCyOH-Gold(III)chloriddiiodid **231** (s. Abb. 3.4 in Kap. 3.1) aus den fehlgeordneten Kristallen der Gold(I)chloride. Außerdem konnten aus den Reaktionen der oxidativen Addition das $^{\text{Cl}}$ Ime-Gold(III)trichlorid (**229**) (s. Abb. 3.34) und das IXyl-Gold(III)trichlorid (**227**) (s. Abb. 3.34) erhalten werden.

Die beiden Strukturen des $^{\text{Cl}}$ Ime-Gold(III)trihalogenids **229** und **230** zeigen ein quadratisch planar umgebenes Goldatom und weisen ähnliche Bindungslängen und Winkel auf (s. Tab. A.36 und A.4). Das Trichlorid-Derivat **229** zeigt einen 180° Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff

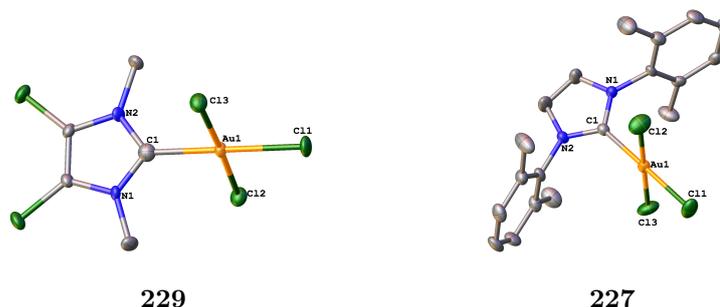


Abb. 3.34: Molekülstruktur von ^{Cl}Ime-Gold(III)trichlorid (**229**) und IXyl-Gold(III)trichlorid (**227**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

über das Gold zum *trans*-Chloratom, die beiden *cis*-ständigen Chloratome sind leicht zum Gold hingeneigt, so dass sich für diese Atome ein Winkel von 88.7° (C-Au-Cl₃) um das Goldatom ergibt. Ein direkter Vergleich mit dem ClI₂-Derivat **230** zeigt gleiche Bindungslängen für die Gold-Chlorid-Bindung. Die Carben-Gold-Bindung zeigt eine minimal längere Bindung für das gemischte Halogenid. Die beiden Iodatome weisen aufgrund ihrer Größe eine längere Bindung zum Goldatom auf und sind um etwa 5° zum Gold hin gewinkelt.

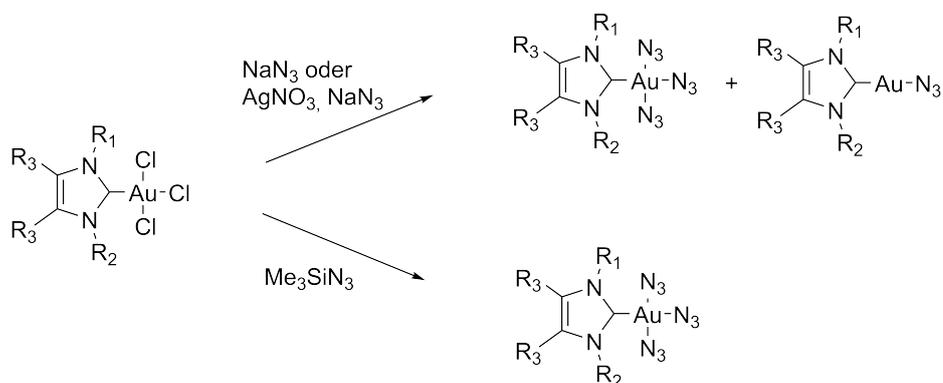
Auch für das gemischte Halogenid des IMeCyOH-Gold(III)-Derivates **231** ist ein quadratisch planar umgebenes Gold(III)atom zu erkennen (s. Abb. 3.4 in Kap. 3.1). Die Carbeneinheit ist gegenüber der AuClI₂-Einheit um etwa 83.7° gegeneinander verdreht. Die beiden Iodide sind wie schon für das Derivat **230** zum Gold hin gebogen, wobei das Iodid, das auf der Seite des Cyclohexylringes steht weniger stark geneigt ist als das andere (s. Tab. A.2). Der Cyclohexylring zeigt eine Sesselkonformation und der gebundene Sauerstoff zeigt Wechselwirkung mit dem Abstand einer Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Sauerstoffatom und zu dem Chloratom des Gold(I)-Derivates.

Die Kristallstruktur des IXyl-Gold(III)trichlorids **227** ist strukturell mit den gerade beschriebenen Verbindung zu vergleichen. Auch hier zeigt sich eine quadratisch-planare Koordination des Goldatoms, wobei sich hier ein Winkel zwischen der Carbenebene und der Ebene durch das AuCl₃-Fragment von etwa 75.3° ergibt. Die *cis*-ständigen Chloratome zeigen einen fast perfekten 90° Winkel (C-Au-Cl). Durch den Carbenliganden wird die Bindung des *trans*-Chloratom für alle vier Verbindungen verlängert im Vergleich mit der Bindung der *cis*-Chloratome. (s. Tab. A.35) In der Packung finden sich T-förmige π -Wechselwirkungen und kurze Abstände zwischen den Chloratomen und den Methylgruppen der Arylsubstituenten.

Von Verbindung **229** und **227** können thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt werden. Das IXyl-gold(III)trichlorid (**227**) ist bis 255 °C stabil und verliert dann in zwei Stufen 13 % Masse, was in etwa der Masse von zwei Chloratomen entspricht. Eine weitere Massenänderung tritt bei 435 °C ein, der Masseverlust liegt bei 12 %, die Restmasse entspricht einer Mischung aus Gold und Kohlenstoff. Das ^{Cl}IMe-gold(III)trichlorid (**229**) zeigt bereits ab 214 °C Zersetzung, dabei verliert die Verbindung bis zu einer Temperatur von 330 °C etwa 55 % seiner Masse. Dieser Masseverlust entspricht in etwa der Masse der Chloratome, N₂ und Kohlenstoff. Nach der Analyse bleibt eine Restmasse von 45 %, der Rückstand besteht vermutlich aus einer Mischung von Gold und Kohlenstoff.

3.3.2 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(III)azide

Die dargestellten Carben-gold(III)trichloride sollen durch Ligandenaustausch-Reaktionen mit Natriumazid zu den Triaziden umgesetzt werden. Bei der Umsetzung mit Natriumazid kommt es teilweise oder vollständig zu einer Reduktion des Gold(III)-Komplex, so dass hier das Gold(I)azid oder eine Mischung aus Gold(I)- und Gold(III)azid entsteht (s. Schema 3.22). Da die Mischung aus Gold(I)- und Gold(III)-Derivaten weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie getrennt werden kann, muss eine andere Methode angewendet werden, um die gewünschten Carben-gold(III)azide zu synthetisieren.



Schema 3.22: Allgemeine Darstellung der NHC-Gold(III)azide.

Der zweite Ansatz mit Hilfe von Silbernitrat zunächst die Chloride gegen Nitrat auszutauschen und anschließend mit Natriumazid den Azidliganden einzuführen zeigt das gleiche Ergebnis. Das Natriumazid wirkt unter den gewählten Bedingungen reduzierend, so dass es gegen Tri-

methylysilylazid ersetzt wird. Die Verwendung von Trimethylsilylazid in Dichlormethan zeigt keine Reduktion, es kann ein sauberes Produkt erhalten werden. Im IR-Spektrum des *Cl*Me-Gold(III)triazids (**232**) können für die Valenzschwingung der Azide zwei Signale bei 2060 cm^{-1} und 2040 cm^{-1} beobachtet werden, eine für die *trans* zueinander stehenden Azide und eine für das *trans* zum Carben gebundene Azid (s. Abb. 3.35).

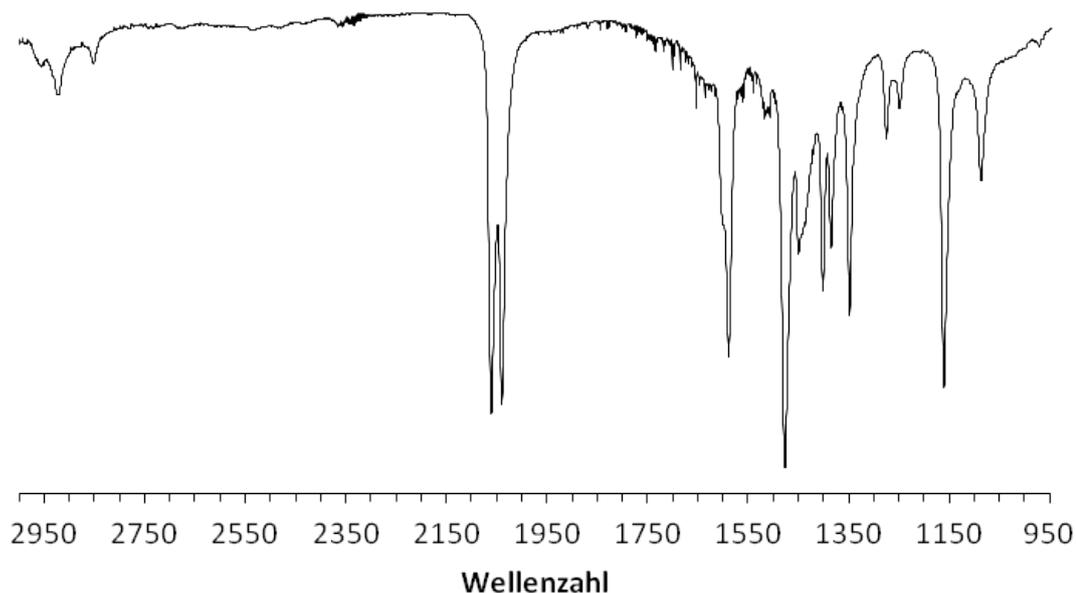
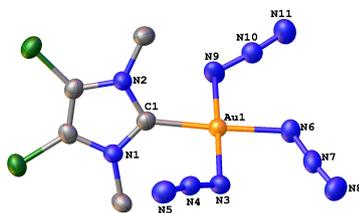


Abb. 3.35: Ausschnitt des IR-Spektrums der Verbindung *Cl*Me-Gold(III)triazid (**232**).

Bei den ersten Umsetzungen mit Natriumazid konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum immer eine Tiefelfverschiebung des Carbenkohlenstoffsignals von 142.1 ppm auf 170.2 ppm beobachtet werden. Gleichzeitig ist eine Verschiebung der quarternären Ringkohlenstoffatome von 120.4 ppm auf 117.5 ppm zu beobachten, was auf die Reduktion von Gold(III) zu Gold(I) zurückzuführen ist. In den Spektren der Umsetzung mit Trimethylsilylazid kann keine Verschiebung für das Signal der C-Cl Kohlenstoffatome beobachtet werden und es findet sich ein Signal bei 138.1 ppm , welches dem Carbenkohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Auch das Signal der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum wird wieder leicht ins hohe Feld verschoben.

Das IR-Spektrum des IXyl-Gold(III)triazids (**233**) aus der Umsetzung mit Trimethylsilylazid weist ebenso zwei Valenzschwingungsbanden bei 2057 cm^{-1} und bei 2038 cm^{-1} auf. Diese Um-

setzung zeigt auch im ^{13}C -NMR-Spektren keine Reduktion zu Gold(I), das Signal des Carbenkohlenstoffs liegt lediglich etwas weiter im tiefen Feld bei 153.3 ppm (AuCl_3 144.6 ppm).



232

Abb. 3.36: Molekülstruktur von $^{\text{Cl}}\text{Ime}$ -Gold(III)triazid (**232**). Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Für die Verbindung **232** konnten erfolgreich Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung $^{\text{Cl}}\text{Ime}$ -Gold(III)triazid **232** (s. Abb. 3.36) zeigt eine quadratisch planare Anordnung der Liganden, wie es für Gold(III)verbindungen typisch ist. Die Azide spannen dabei eine Ebene auf, aus der lediglich die beiden endständigen Stickstoffatome der *trans* stehenden Azide nach unten heraus zeigen. Der Carbenligand ist im Vergleich zu dieser Ebene um 60° verdreht. Die Bindungslänge der Stickstoff-Gold-Bindung zeigt für die *trans* zueinander stehenden Azide eine etwas kürzere Bindung im Vergleich zu dem Azid *trans* zum Carbenkohlenstoff. Die Winkel um das Gold(III) entsprechen den erwarteten 90° Winkeln, die Azide zeigen mit 172 - 175° eine annähernd perfekte lineare Anordnung (s. Tab. A.37).

Für die beiden Derivate $^{\text{Cl}}\text{Ime}$ -Gold(III)triazid (**232**) und IXyl-Gold(III)triazid (**233**) zeigen die thermogravimetrischen Messungen eine deutlich niedrigere thermische Stabilität als die Trichlorid-Derivate. Bei Verbindung **233** setzt die Zersetzung bereits bei 124°C ein, das liegt etwa 180°C unterhalb des Zersetzungsbeginns für das IXyl-gold(I)azids (**225**). Der erste Masseverlust entspricht mit etwa 8 % der Masse eines Azidliganden, eine zweite Zersetzungsstufe beginnt bei 322°C und entspricht einem Masseverlust von 25 %, hier kommt es zum Verlust der restlichen Stickstoffatome und einem Anteil Kohlenstoff. Die Restmasse von etwa 60 % bildet das Goldatom und Kohlenstoff. Mit einem Zersetzungsbeginn bei einer Temperatur von 159°C ist Verbindung **232** (s. Abb. 3.37) thermisch etwas stabiler als Verbindung **233**. Der erste Masseverlust mit etwa 4 % entspricht einem Stickstoffatom, ein zweiter Masseverlust der bei etwa 202°C beginnt, zeigt mit 37 % den Verlust von Stickstoff und Chloratomen an. 64 % Restmasse entspricht einer Mischung aus dem Goldatom und Kohlenstoff.

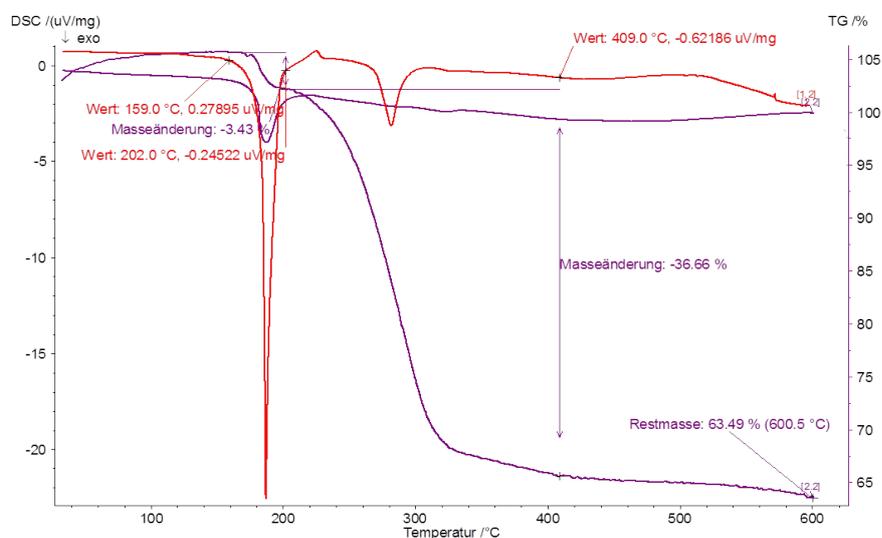
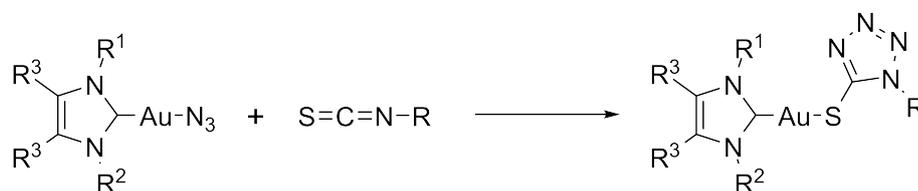


Abb. 3.37: TGA und DSC Messungen der Verbindung ^{Cl}Ime -Gold(III)triazid (**232**).

3.4 Umsetzung der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)- und Carben-gold(III)azide

Die Umsetzung der Azid-Derivate der Gold(I)- und Gold(III)verbindungen erfolgt über eine kupferfreie 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion. Dafür werden die Carben-goldazide in Dichlormethan gelöst, oder mit dem flüssigen Reaktanden versetzt. Als möglichen Kupplungspartner werden Thioisocyanate (s. Schema 3.23 und Abb. 3.38) und Alkinyne (s. Schema 3.24) untersucht.



Schema 3.23: (2+3)-Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Thioisocyanaten. X = H: R = Xylyl ($R_1 = Me$ **108a**, Ph **114a**); R = Me-CHPh₂ ($R_1 = Ph$ **116a**); X = Cl: R = Methyl ($R_1 = Me$ **112a**, Ph **119a**).

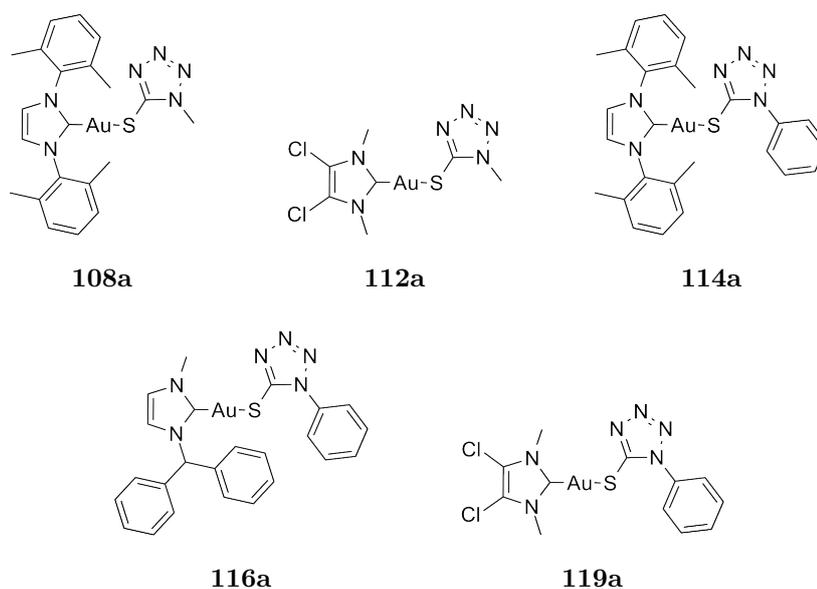


Abb. 3.38: NHC-Goldthiotetrazol-Derivate erhalten aus der 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion.

Umsetzung mit Isothiocyanat Das Carben-goldazid wird in Dichlormethan gelöst und zu dieser Lösung langsam eine Mischung aus Phenylisothiocyanat in Dichlormethan zugegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie durchgeführt. Für die Umsetzung des ^{Cl}IMe-Goldazids (**226**) mit Phenylthioisocyanat ist die Reaktion nach dieser Zeit vollständig abgelaufen und das Lösungsmittel wird entfernt. Das Produkt wird getrocknet und der bräunliche Feststoff in einer Ausbeute von 72 % isoliert. Im IR-Spektrum des ^{Cl}IMe-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**119a**) ist die Valenzschwingung für das Azid, das im Carben-goldazid bei 2054 cm⁻¹ liegt, nicht mehr zu beobachten, auch eine Schwingung für die Isothiocyanat-Gruppe kann nicht erkannt werden. Im IR-Spektrum des Produktes können dafür Schwingungen beobachtet werden, die der C=N-Gruppe des Tetrazolsrings (1497 cm⁻¹) und den H-Deformationsschwingungen (772 cm⁻¹) und der Ringdeformationsschwingung (695 cm⁻¹) eines mono-substituierten, aromatischen Rings zugeordnet werden können (s. Abb. 3.39).

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die Phenylgruppe bei der gleichen Verschiebung wie für das Produkt **119**, das über das in situ generierte Thiolat hergestellt wurde. Auch die übrigen Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stimmt in den Verschiebungen mit Verbindung **119** überein. Für die Reaktionskontrolle der Verbindung IMeCHPh₂-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-

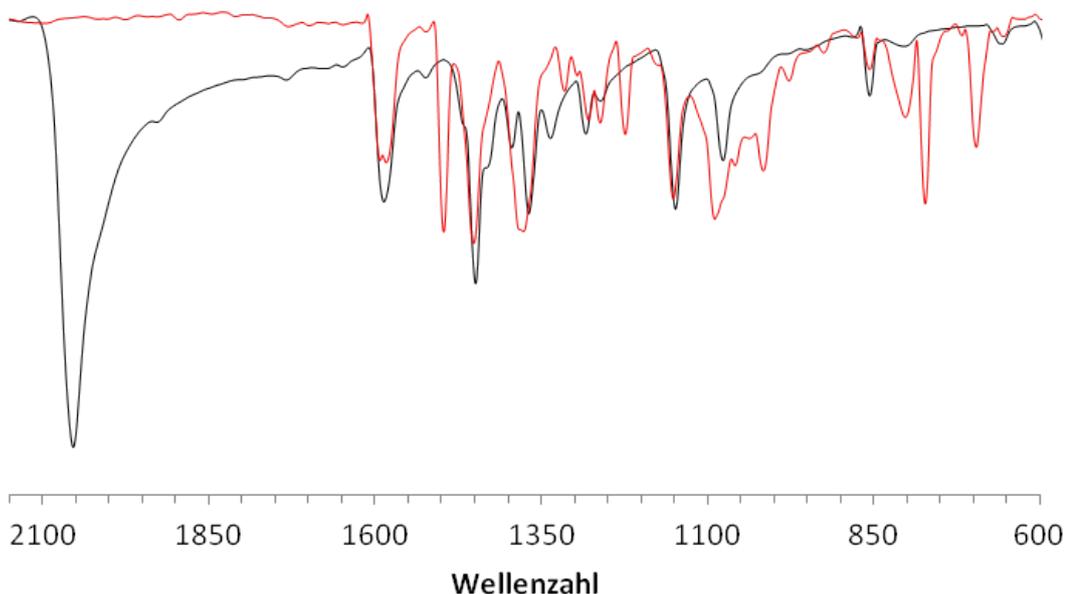


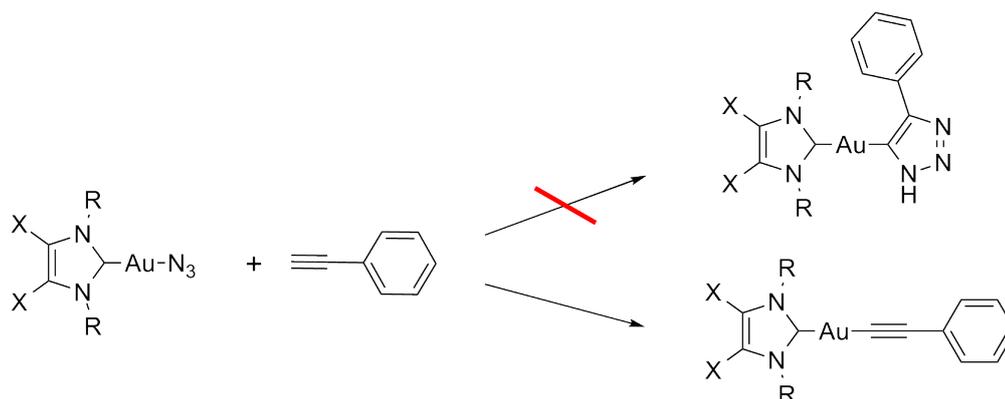
Abb. 3.39: Ausschnitt des IR-Spektrums der Verbindung ^CI Me-Goldazid (**226** schwarz) und ^CI Me-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**119a** rot).

5-thiolat (**116a**) finden sich auf der DC-Karte Spots sowohl für die beiden Edukte als auch für das Produkt. Daher wird die Reaktionslösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und erst nach einer erneuten Reaktionskontrolle das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es können 48 % eines gelben Feststoffs isoliert werden, der in den NMR-Spektren die gleichen Verschiebungen aufweist, wie das Produkt **116** aus der Reaktion des Thiolats mit dem Carben-goldchlorid. Im IR-Spektrum kann das Verschwinden der Azid-Valenzschwingung beobachtet werden, da im Carbenliganden bereits Phenylgruppen vorhanden sind, können keine weiteren zusätzlichen Banden beobachtet werden. Das aromatisch substituierte Carben IXyl-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**114a**) wird sofort für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf gleiche Weise isoliert, wie die beiden anderen Produkte. Der gelbe Feststoff **114a** kann in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden und zeigt damit eine vergleichbare Ausbeute zu **114**, aus der Thiolat-Reaktion. Im IR-Spektrum läßt sich das Verschwinden der Azid Valenzschwingung beobachten, sowie eine zusätzliche C=N Valenzschwingung bei 1498 cm⁻¹. Auch im Bereich der aromatischen Deformationsschwingungen 687-785 cm⁻¹ werden zusätzliche Schwingungsbanden beobachtet. Das ¹H-NMR-Spektrum und das ¹³C-NMR-Spektrum der

beiden Produkte **114** und **114a** stimmen überein. Die Synthese der 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat-Derivate durch 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktionen zwischen den Carben-goldaziden und Phenylisothiocyanat ist somit erfolgreich, allerdings zeigen die Synthesen eine schlechtere Ausbeute als die Umsetzung über das Thiolat. Da die Spektren aus den Cycloadditionen vollständig mit den Spektren aus der Umsetzung mit 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol und Natriummethanolat übereinstimmen, wird davon ausgegangen, dass das gleiche Produkt entstanden ist und sich ein 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolatligand gebildet hat.

Die Reaktion der Carben-goldazide mit Methylisothiocyanat in Tetrahydrofuran ist bereits nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur beendet. Im IR-Spektrum für Verbindung ^CIME-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**112a**) kann im Vergleich zu dem Carben-goldazid (**226**) keine Azid Valenzschwingung mehr beobachtet werden. Die zusätzliche C=N-Valenzschwingung (1466 cm⁻¹) und eine Ringdeformationsschwingung (704 cm⁻¹) lassen sich dagegen im Spektrum erkennen. Auch die beiden NMR-Spektren der Verbindungen **112** (Thiolatreaktion) und **112a** (Cycloadditionsreaktion) zeigen ein identisches Bild, so dass hier eine erfolgreiche Darstellung des 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolatliganden beobachtet werden kann. Von Verbindung **112a** konnten erfolgreich Kristalle gezüchtet werden, die für die Strukturanalyse geeignet sind. Die Molekülstruktur stimmt mit der Struktur aus der Synthese über den Thiolat-Weg überein (s. Abb. 3.16), so dass hier zweifelsfrei bewiesen werden kann, dass sich der 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolatligand durch eine 1+3-dipolare Cycloaddition aufbauen lassen kann und dieser über den Schwefel an das Goldzentrum gebunden ist. Die Reaktion gelingt ebenso bei Raumtemperatur auch für die IXyl-Goldazid (**225**) Verbindung. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind identisch mit dem Spektrum der Verbindung aus der Thiolatreaktion **108** und im IR-Spektrum der Verbindung aus der Cycloaddition (**108a**) verschwindet die Azid Valenzschwingung.

Umsetzung mit Phenylacetylen Die Cycloadditionsreaktionen werden ebenfalls mit Phenylacetylen durchgeführt (s. Schema 3.24). Das Phenylacetylen wird zusammen mit dem Carben-goldazid in Dichlormethan gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und vom Rückstand ein NMR-Spektrum aufgenommen. Für die Umsetzung des ^CIME-Goldazids (**226**) mit Phenylacetylen finden sich im NMR-Spektrum keine Signale, die einem Triazol-Liganden zugeordnet werden können. Es finden sich jedoch deutliche Hinweise auf einen gebundenen Alkinylliganden, der



Schema 3.24: (2+3)-Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Phenylacetylen. X = H: R = Xylyl **208a**; ; X = Cl: R = Methyl **213a**.

Vergleich mit dem Spektrum der Verbindung **213** zeigt eine 100 %ige Übereinstimmung. Das eingesetzte Phenylacetylen wird also deprotoniert und bindet anschließend an das Goldzentrum. Auch die Umsetzung ohne Lösungsmittel führt nicht zum gewünschten Produkt, im Spektrum zeigen sich lediglich die Signale des Carbenliganden. Das selbe Ergebnis wird bei der Umsetzung des Phenylacetylens mit IXyl-Goldazid (**225**) beobachtet. Auch hier findet sich eine 100 %ige Übereinstimmung mit dem Spektrum der Verbindung **208** aus der Umsetzung des Carben-goldchlorids mit Phenylacetylen unter basischen Bedingungen.

Die Umsetzung von Carben-gold(III)aziden mit Isothiocyanaten kommt es vermutlich durch den Isothiocyanat-Liganden selber zur Reduktion des Gold(III)zentrums. Die Cycloadditionsreaktionen führen zu Carben-gold(I)tetrazol-5-thiolat Verbindungen. Auch die Umsetzung mit Phenylacetylen in Dichlormethan führt zur Reduktion des Gold(III)zentrums, die Dichlormethan-Lösung zeigt nach Ende der Reaktionszeit violette Goldspuren, die über Celite abfiltriert werden. Das NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes zeigt nur eine 100 %ige Übereinstimmung mit dem Spektrum von Verbindung **213**, das Phenylacetylen wird also deprotoniert und an das Goldzentrum gebunden.

3.5 Fluoreszenzstudien

Viele Silber- und Gold-Komplexe zeigen Lumineszenz und fluoreszieren nach Anregung mit einer UV-Lampe. In Tab. 3.20 wird eine Übersicht der in dieser Arbeit hergestellten lumineszierenden Carben-gold-Komplexe gegeben, dabei zeigen die Verbindungen Emissionen von

bläulich Weiß, über Grün, Gelb und Orange bis Rot. Auch wenn die hergestellten Carben-silberhalogenide und -goldchloride keine Lumineszenz zeigen, kann es durch die Bindung der Thiolat-, Dithiocarbamat- oder Alkynylliganden zu einer Emission von Licht kommen. Es konnte für das IMe-silberiodid (**26**), das IBnCyOH-Silberchlorid (**8**), IMeAntrCH₂-Silberchlorid (**3**) und das BnCoffein-Silberacetat (**6**), sowie für das IMeAntrCH₂-Goldchlorid (**17**), IMeBn-Goldchlorid (**14**), IBnCyOH-Goldchlorid (**16**) und das BnimDip-Goldchlorid (**20**) nach Anregung mit der UV-Lampe (366 nm, 254 nm) eine Fluoreszenz beobachtet werden. Die Carben-goldthiolat-, -dithiocarbamat und alkinyl-Komplexe zeigen jedoch vermehrt Lumineszenz.

Tab. 3.20: Übersicht über die lumineszenzierenden Carben-gold-Komplexe.

Farbe	Verbindungen	
Weiß	AgX/AuCl	6OAc, 3Cl, 17
	Thiolate	39, 31, 40, 54, 66, 67, 69, 77, 71, 81, 86, 89, 91, 98, 99 102, 107, 142, 146, 160, 157, 174
Grün	Thiolate	33
	Dithiocarbamate	191, 188
Gelb	AgX/AuCl	8Cl, 14
	Thiolate	38, 42, 36, 32, 52, 46, 60, 62, 56, 78, 76, 72, 75, 82, 90 94, 92, 97, 101, 112, 119, 127, 128, 144, 152, 153, 147 149, 154, 156, 163, 167, 165, 179, 180
	Dithiocarbamate	190, 196, 200, 201, 205, 202
	Alkinyle	213
Orange	AgX/AuCl	26I, 16
	Thiolate	79, 87, 83, 120, 136, 135, 151, 150, 170
Rot	AuCl	20
	Thiolate	47, 57

Für die Komplexe in der Reihe der Pyridin-2-thiolate und der Pyrimidin-2-thiolat-Derivate zeigen fast alle Carben-goldkomplexe Lumineszenz, dabei zeigen die meisten der Komplexe eine Emission im gelben und weiß-blauen Bereich. Auffällig sind die beiden Komplexe ^{AME}IMe-Goldpyrimidin-2-thiolat (**47**) und ^{AME}IMe-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (**73**) die eine rote

Lumineszenz zeigen. Für IMe-Goldpyridin-2-thiolat (**33**) findet sich grüne, für IMes-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**79**) und die beiden IMeCHPh₂-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**87**) und IMeBn-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**83**) orange Lumineszenz.

Die Derivate der beiden Tetrazol-5-thiolate emittieren nach Anregung mit der UV-Lampe nur für zwei der verwendeten Carbene. Die Derivate ^{C^l}IMe-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**112**) und -1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**119**) zeigen beide Emission im gelbe Bereich. Auch die beiden BnimDip-Gold-Komplexe zeigen Lumineszenz, dabei liegt die Farbe des 1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**107**) im bläulich-weißen, die Farbe des 1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**120**) im orangen Bereich des sichtbaren Lichts. Da der Thionaphthol-Ligand ein großes π-System besitzt, ist hier eine Absorption von UV-Licht und damit verbunden eine Emission von Licht, die mit dem Auge wahrnehmbar ist, sehr wahrscheinlich. Damit ist die große Vielzahl der Komplexe mit den beiden Thionaphthol-Liganden zu erklären, die Lumineszenz zeigen. Sie emittieren Licht der gelben und bläulich-weißen Wellenlänge, für das Naphthyl-2-thiolat läßt sich für das IMes-Gold- und das ^{C^l}IMe-Gold orange Lumineszenz beobachten.

Auch wenn sich für IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**169**) in der Molekülstruktur ein Dimer mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.19 Å beobachten läßt, findet sich nach Anregung mit UV-Licht keine Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums. Andere Komplexe mit dem Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiolatliganden zeigen jedoch Lumineszenz. Für Komplexe mit 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat, 4,5-Dihydrothiazol-2-thiolat, 1,2,4-Thiadiazol-5-thiolat und den benzanillierten Thiolen 1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiolat und Benzo[d]oxazol-2-thiolat zeigen nur wenige Carben-goldthiolat-Komplexe Lumineszenz, dabei liegt die emittierte Wellenlänge im gelben oder bläulich-weißem Bereich. Lediglich das IMeCyOH-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**136**) und das IMeCHPh₂-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**135**) lumineszieren orange.

Für die Derivate der Dithiocarbamate läßt sich ebenso für einige Carben-gold-Komplexe Lumineszenz beobachten, dabei wird gelbes oder grünes Licht emittiert. Auch für die dargestellten Alkynyl-Derivate zeigt sich Fluoreszenz nach dem Anregen mit einer UV-Lampe, dabei zeigen die Derivate des Phenylacetylen weiße bzw. gelbe Lumineszenz, die Derivate des geschützten Zuckers weiße.

Die Lumineszenz wird bei allen bisher beschriebenen Verbindungen nur im Festkörper beobachtet, eine Betrachtung der Lösungen dieser Komplexe wurde nicht im einzelnen durchgeführt. Für die Derivate des IMeAntrCH₂-Carbens werden dagegen weitere Untersuchungen ihrer

Lumineszenz-Eigenschaften durchgeführt, da diese Derivate eine Chromophore Gruppe tragen, die in biologischen Test verwendet werden soll. Hierbei soll gezeigt werden, ob es möglich ist, die Fluoreszenz in der Zelle anzuregen. Um die Lumineszenz in der Zelle beobachten zu können, müssen zunächst die Anregungswellenlänge und die zu beobachtende Emission bestimmt werden. Dazu wurden UV-Absorptions-Spektren aufgenommen und für die maximale Absorptionswellenlänge Fluoreszenz-Emissions-Spektren. Die hier erhaltenen Daten werden anschließend für die biologischen Tests verwendet, die später noch diskutiert werden (s. Kap. 3.6.3).

Die UV-Absorptionsspektren der beiden IMeAntrCH₂-metallchloride werden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen und sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Da die Absorptionskurven des Silber- und Gold-Komplexes in ihrem Aussehen und Absorptionsmaxima übereinstimmen ($\lambda_{max} = 369$ nm), kann eine Beteiligung des Metall-Zentrums an der Absorption ausgeschlossen werden. Das Absorptionsmuster entspricht dem Muster der Absorptionsbanden des Antracenylsubstituenten, dabei handelt es sich um einen intra Ligand $\pi-\pi^*$ Übergang. Da das Antracenyl über eine CH₂-Einheit an den Imidazolkern gebunden ist, scheint eine Wechselwirkung zwischen dem π -System des Antracenyls und dem π -System des Imidazolkerns gering zu sein. Eine Delokalisierung der π -Elektronen bis zum Metall-Zentrum scheint damit ebenfalls nicht statt zu finden, so dass das Metall keinen Anteil an der Absorption hat. Die molaren Extinktionskoeffizienten des Silber- und Gold-Komplexes werden für λ_{max} bestimmt, für den Gold-Komplex ist dieser mit $9.69 \cdot 10^3$ L/(mol·cm) etwa doppelt so groß wie für den Silber-Komplex mit $4.84 \cdot 10^3$ L/(mol·cm).

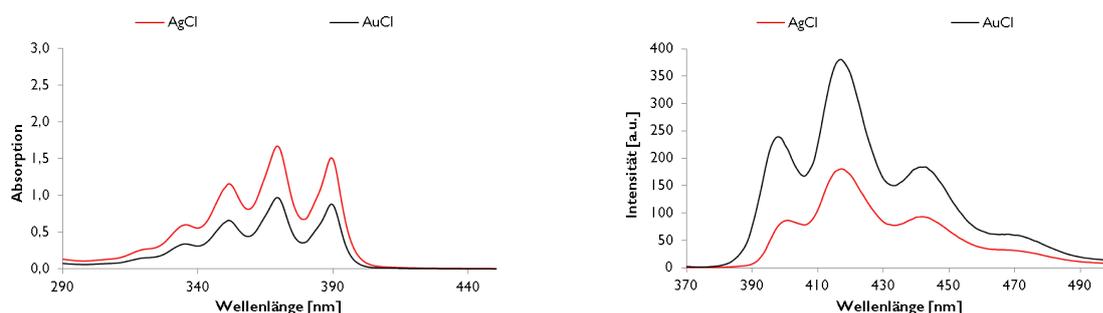


Abb. 3.40: UV-Absorptionsspektren (links) und Fluoreszenzemissions-Spektren (rechts, eingestrahletes Licht 369 nm) des IMeAntrCH₂-Silberchlorids (**3**, $c = 3.45 \cdot 10^{-4}$) und -Goldchlorids (**17**, $c = 1.00 \cdot 10^{-4}$).

Das Fluoreszenz-Spektrum (s. Abb. 3.40) wird ebenfalls in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, es wird bei 369 nm angeregt und zeigt einen Verlauf, der spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum ist. Auch hier zeigen beide Kurven einen identischen Verlauf, die Fluoreszenz ist dem Antracenylnsubstituenten zuzuordnen. Die Emissionsmaxima des Silber- und Gold-Komplexes sind identisch, sie liegen bei 417 nm. Die erste Fluoreszenz-Bande ist bei dem Silber-Komplex **3** bei 401 nm, sie liegt beim Gold-Komplex **17** mit 398 nm leicht verschoben. Da das Maximum jedoch bei der gleichen Wellenlänge liegt, wird ein Einfluss des Metalls ausgeschlossen. Die hier beobachteten Fluoreszenz-Spektren zeigen verglichen mit dem Spektrum des Imidazoliumsalzes einen identischen Verlauf,^[173] was ebenfalls ein Indiz für einen reinen intra Liganden Übergang ist und gegen eine Beteiligung des Metallzentrums spricht.

Da sowohl die Absorption von UV-Licht als auch die Fluoreszenz dem Antracenylnsubstituenten zugeordnet werden können, sollte sich das Verhalten bei Substitution des Chloridliganden durch einen Thiolatliganden nicht verändern. Für das IMeAntrCH₂-Goldpyridin-2-thiolat (**41**) konnte unter der UV-Lampe jedoch keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden. Die Bindung an das Pyridin-2-thiolat löscht die Fluoreszenz bei Raumtemperatur im Thiolatkomplex aus. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten, ist eine Wechselwirkung des Thiolatliganden mit den Anthracenylnsubstituenten und dadurch eine Auslöschung der Fluoreszenz. Auch für das IMeAntrCH₂-Goldnaphthyl-1-thiolat (**161**) kann bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz beobachtet werden. Anthracen und Naphthalin besitzen aufgrund ihrer ähnlichen polyaromatischen Struktur ein ähnliches Absorptionsverhalten für UV-Strahlung. Daher sollte für Verbindung **161** Lumineszenz zu beobachten sein. Aber auch hier scheint bei Raumtemperatur die Fluoreszenz ausgelöscht zu werden, durch Anregung mit einer UV-Lampe kann keine Emission beobachtet werden.

3.6 Biologische Untersuchungen

3.6.1 *In vitro* Studien mit verschiedenen Carben-goldpyrimidin-2-thiolaten

Aus der Bibliothek der synthetisierten Verbindungen konnten zwei verschiedene NHC-Gold-Serien zu Kooperationspartnern verschickt werden. Für eine Studie mit Dr. Angela Casini an der Universität von Lausanne und ihren Kollegen aus Padoa wurde eine Reihe von verschiedenen Carben-goldpyrimidin-2-thiolaten im Vergleich mit den entsprechenden Carben-goldchloriden

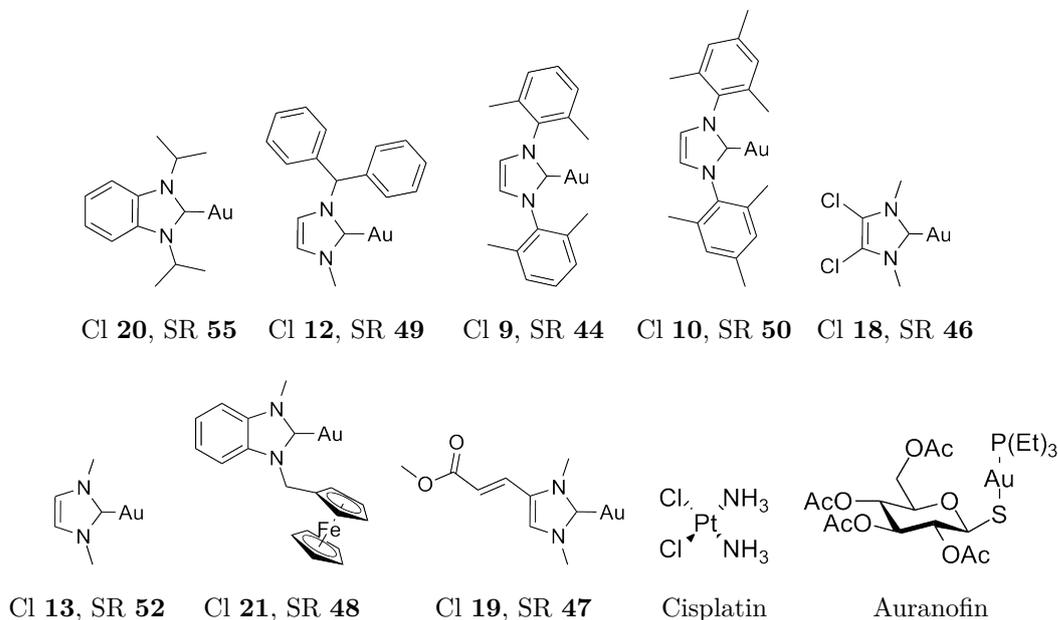
ausgewählt.^[203]

Abb. 3.41: Für die biologischen Studien eingesetzte Carben-goldkomplexe, SR = pyrimidin-2-thiolat.

Zunächst werden die Substanzen (s. Abb. 3.41) in einer allgemeinen Studie bei Konzentrationen von 2 bis 30 μM für 72 Stunden mit den Zellen der humanen Eierstockkrebszelllinien A2780 inkubiert, wobei zwei verschiedene Zelllinien, eine Cisplatin sensitive Linie (A2780S) und eine Cisplatin resistente Linie (A2780cisR), verwendet werden. Die IC_{50} -Werte dieser Inkubationsstudie werden in Abb. 3.42 dargestellt und zeigen eine Wirksamkeit aller getesteten Verbindungen gegen die beiden gezeigten Zelllinien. Die Werte liegen in einem niedrigen $\mu\text{molaren}$ Bereich und sind vergleichbar mit den Werten für Cisplatin, die Werte für Auranofin sind im Vergleich mit den Werten der Carben-goldchloride leicht höher. Für die Carben-goldpyrimidin-2-thiolate sind die Werte ebenfalls vergleichbar mit den Werten für Auranofin, sind jedoch näher an diesen Werten als die Werte der Carben-goldchloride. Der direkte Vergleich zwischen den Carben-goldchloriden und den Carben-goldpyrimidin-2-thiolaten zeigt eine bessere Wirkung der Thiolat-Komplexe. Scheinbar ist der Chlorid-Komplex reaktiver als der Thiolat-Komplex, so dass der Chlorid-Komplex bereits abreagiert, bevor der Komplex am Wirkort angelangt ist. Außerdem könnte eine bessere Löslichkeit oder Zellgängigkeit der Thiolate vorliegen, so dass die Wirksamkeit besser ist. Für die wirksamsten Verbindungen **19**, **44**, **50** und **55** werden im

Anschluß an das allgemeine Screening weitere Tests durchgeführt. Die Inkubationszeit der Substanzen auf die Zellen wird auf 24 Stunden gesenkt und zusätzlich die Wirkung auf eine nicht Tumorzelllinie, der menschlichen embryonalen Nierenzellen (HEK-293T), getestet. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen eine ähnliche Wirkung der Verbindungen auf die Tumorzellen und die Nicht-Tumorzellen. Die Verbindungen **19**, **44** und **50** zeigen jedoch eine leicht bessere Tendenz für die Tumor-Zelllinien als für die nicht-Tumor-Zelllinien.

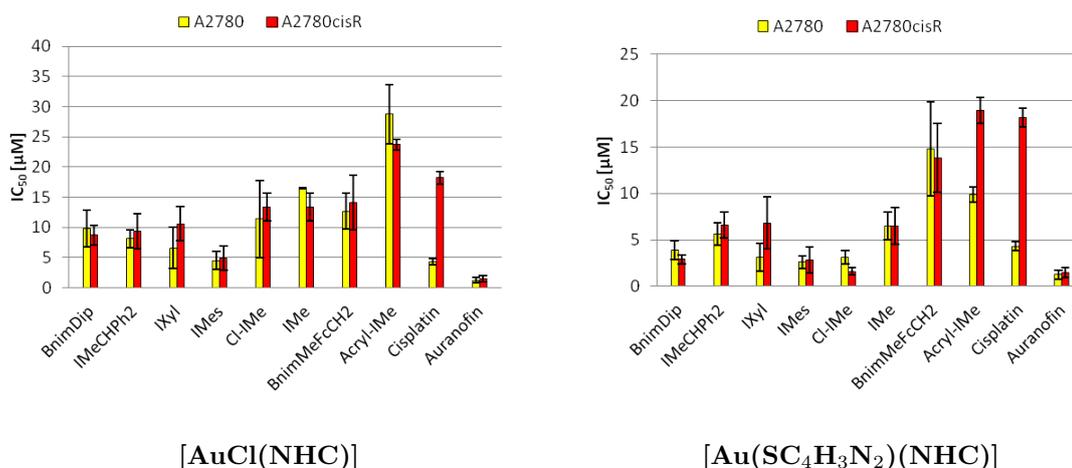


Abb. 3.42: IC_{50} Werte gemessen nach 72 h Inkubationszeit *in vitro* mit $25 \cdot 10^3$ Zellen der humanen Eierstock Krebszelllinien A2780S (Cisplatin Sensitiv) und A2780cisR (Cisplatin Resistent).

Da die Thioredoxin Reduktase ein bekanntes Ziel für toxische Goldverbindungen ist, ^[102,204,205] wird die Wirkung auf das aufgereinigte Enzym getestet. Die Ergebnisse zeigen eine Wirksamkeit im nanomolaren Bereich, wobei die Verbindungen **19** und **55** bessere Werte zeigen als die beiden Verbindungen **44** und **50**. Für die beiden Carben-goldchloride **20** und **10** wurden die Enzymtests ebenfalls durchgeführt. Die Werte für diese beiden zeigen starke Unterschiede im Vergleich zwischen dem zytosolischen und dem mitochondrialen Enzym. Außerdem zeigen sie höhere Werte als die Thiolatverbindungen, was einer verminderten Wirksamkeit auf das Protein entspricht (s. Abb. 3.43).

Um zu überprüfen, ob die Wirkung auf das aufgereinigte Enzym einen Beitrag zum antiproliferativen Effekt der Carben-gold-Komplexe hat, wird die Enzymaktivität in einem Zellextrakt der Zelllinien A2780S, A2780cisR und HEK-293T nach 24 Stunden Inkubation der lebenden Zellen mit $8 \mu\text{M}$ Carben-gold-Komplex für die vier aktivsten Substanzen **44**, **50**, **19** und **55**

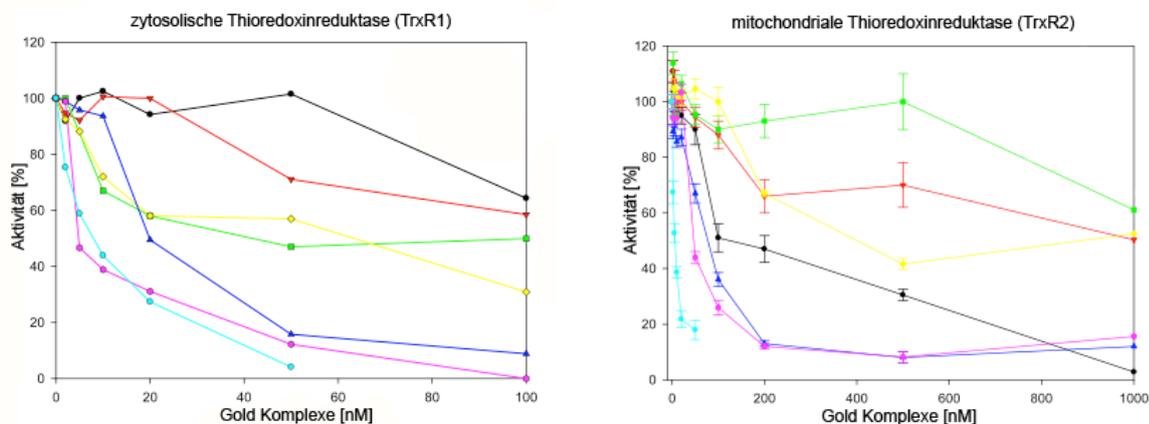


Abb. 3.43: Effect der wirksamsten Carben-goldthiolate auf die zytosolische Thioredoxinreduktase (TrxR1) und die mitochondriale Thioredoxinreduktase (TrxR2). Aufgereinigte TrxR1 (60 nM) und TrxR2 (130 nM) werden mit dem Carben-gold-Komplex inkubiert und mit Hilfe von spektroskopischen Methoden die Aktivität der Proteine bestimmt. (Schwarz **20**, Rot **10**, Grün **44**, Gelb **50**, Blau **55**, Pink **18**, Hellblau Auranofin).

durchgeführt. Alle Verbindungen zeigen auch hier eine Wirkung auf die Enzyme, es zeigt sich eine geringe Selektivität für die Zellen der Cisplatin sensitiven Zelle. Die Aktivität in den Zellen der Cisplatin resistenten Zelle sind schlechter und die Enzyme der nicht Krebszellen der Zelllinie HEK-293T werden wenig bis gar nicht inhibiert. Im Rahmen dieser Studie wird auch die Inhibition der Glutathionreduktase, einem artverwandten Enzym in dem das Selenocystein gegen ein Cystein ausgetauscht ist, und der Effekt auf die ROS-Produktion in den Zellen getestet.^[203]

3.6.2 *In vitro* Studien mit verschiedenen

1-Benzyl-3-(2-hydroxycyclohexyl)imidazol-2-yliden-goldthiolaten

Für eine zweite Studie mit Prof. Dr. Ingo Ott an der Universität in Braunschweig wird das Thiolat variiert, während der Carbenligand in diesem Fall immer der IBnCyOH-Ligand ist. Die Verbindungen werden ähnlich wie in der zuvor beschriebenen Studie durch Inkubation der Zellen mit verschiedene Konzentrationen der Carben-goldthiolate getestet. Aus der Serie der IBnCyOH-gold-Komplexe werden das Pyridin-2-thiolat **42**, das Pyrimidin-2-thiolat **45**, das Methylpyrimidin-2-thiolat **66**, das Dimethylpyrimidin-2-thiolat **69**, das Hydroxypyrimidin-2-thiolat **89** sowie das Naphthyl-1-thiolat **160** getestet (s. Abb. 3.44), um einen Einfluß der

Thiolat-Liganden auf die Aufnahme in die Zelle und die Inhibition der Thioredoxin-Reduktase zu überprüfen.

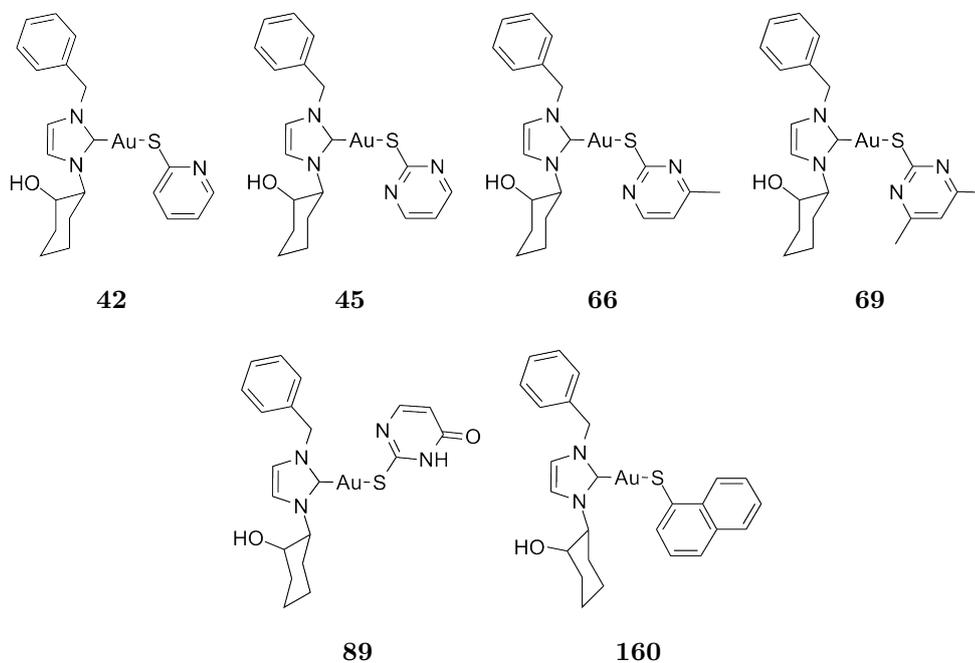


Abb. 3.44: Für die biologischen Studien eingesetzte Carben-gold-Komplexe.

Die Substanzen werden gegen eine Brustkrebs-Zelllinie (MCF-7) und eine Darmkrebs-Zelllinie (HT-29) getestet. Die Ergebnisse zeigen eine vergleichbare Wirksamkeit gegen die getesteten Zelllinien im Vergleich zu Cisplatin. Dabei besitzt das Naphthyl-1-thiolat-Derivat **160** die besten Werte, gefolgt von dem Methylpyrimidin-2-thiolat **66**. Das Pyrimidin-2-thiolat-Derivat **45** zeigt im Vergleich zu dem Methylpyrimidin-2-thiolat-Derivat **66** ähnliche Werte, das Dimethylpyrimidin-2-thiolat-Derivat **69** dagegen leicht höhere Werte. Das Pyridin-2-thiolat-Derivat **42** besitzt mit dem Hydroxypyrimidin-2-thiolat-Derivat **89** die höchsten Werte in dieser Studie (s. Abb. 3.45).

Für die Hemmung der Enzymaktivität der Thioredoxinreduktase können Werte im niedrigen μ molearen Bereich bestimmt werden. Dabei fällt auf, dass die Hemmung durch das IBnCyOH-Golddimethylpyrimidin-2-thiolat (**69**) die höchsten Werte ($3.3 \mu\text{M}$) zeigt, die anderen Verbindungen dieser Studie besitzen alle eine um etwa eine Zehnerpotenz niedrigeren Werte. Den besten Wert mit $0.3 \mu\text{M}$ hat der Komplex mit dem Methylpyrimidin-2-thiolat-Liganden (**66**), scheinbar

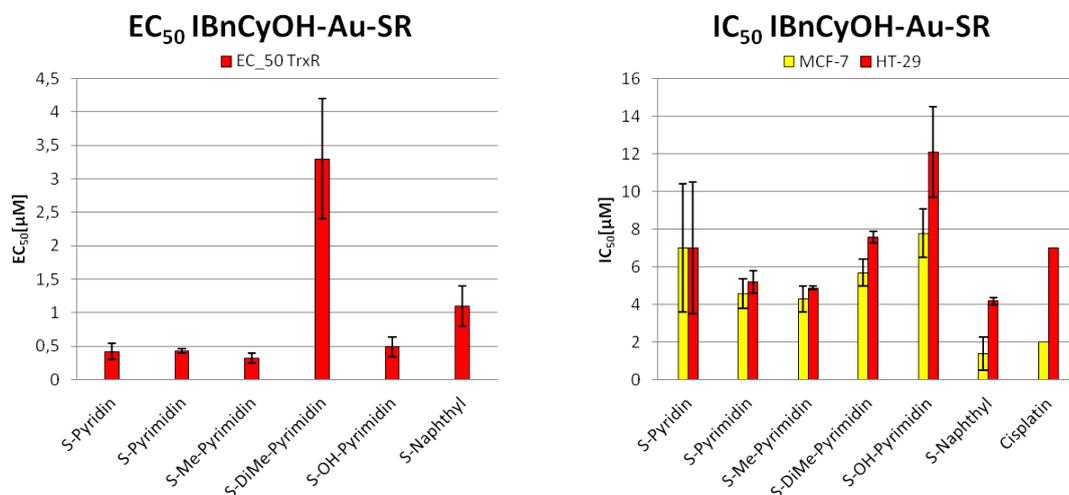


Abb. 3.45: Links: Effektive Konzentration (EC₅₀) der Carben-goldthiolat-Komplexe für die TrxR Aktivität. Rechts: IC₅₀ Werte gemessen nach 72 h Inkubationszeit *in vitro* mit der Brustkrebs-Zelllinie MCF-7 und der Darmkrebszelllinie HT-29.

wirkt sich eine Methylgruppe zusätzlich so auf den sterischen Anspruch dieses Liganden aus, dass der Carben-Gold-Komplex nicht mehr so gut in das Aktive Zentrum des Enzyms passt und damit die Hemmwirkung auf das Enzym sinkt.

Tab. 3.21: Berechnete clogP-Werte für die in der Studie eingesetzten IBnCyOH-goldthiolat-Komplexe

Komplex	42	45	66	69	89	160
clogP ^a	0.95	0.56	0.98	1.4	3.12	0.74

^a Berechnet mit dem OSIRIS Property Explorer (www.organic-chemistry.org/prog/peo/)

Das Pyridin-2-thiolat-Derivat (**42**), sowie das unsubstituierte Pyrimidin-2-thiolat-Derivat (**45**) zeigen ähnliche Werte für die Enzymhemmung wie Verbindung **66**, das Hydroxypyrimidin-2-thiolat-Derivat (**89**) besitzt einen leicht höheren Wert, was vermutlich an den Wechselwirkungen der OH-Gruppe mit den Aminosäuren im aktiven Zentrum des Enzyms liegt. Der Naphthyl-1-thiolat-Komplex (**160**) hat zwar im Vergleich zu Verbindung **66** einen schlechteren Wert (1.1 μM), zeigt jedoch immer noch eine bessere Aktivität als Verbindung **69**, auch wenn das Naphthyl-1-thiolat den größten lipophilen Charakter hat (s. Tab. 3.21), scheint der sterische

Anspruch des Dimethylpyrimidin-2-thiolat-Liganden einen größeren Einfluß auf die Hemmung der Thioredoxinreduktase zu haben.

3.6.3 Fluoreszenzmikroskopie Studien mit 1-(Anthracen-9-ylmethyl)-3-methylimidazol-2-yliden-silberchlorid und -goldchlorid

Neben den beiden vorgestellten biologischen Studien konnte der fluoreszierende IMeAntrCH₂-Goldchlorid-Komplex (**17**) zusammen mit seinem ebenfalls fluoreszierenden IMeAntrCH₂-Silberchlorid-Komplex (**3**) erfolgreich für die Fluoreszenzmikroskopie verwendet werden. 20 µM der Verbindungen **3** und **17** werden mit Zellen der Eierstockkrebszelllinie A2780R für eine Stunde inkubiert und anschließend die gereinigten Zellen unter dem Fluoreszenzmikroskop beobachtet.

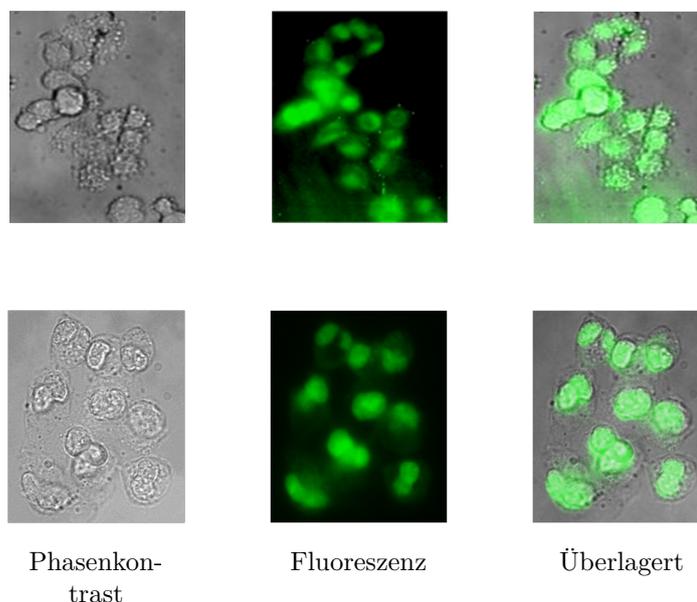


Abb. 3.46: A2780R Zellen nach 1 stündiger Inkubation mit dem Carben-silberchlorid (**3**, oben) und dem Carben-goldchlorid (**17**, unten). Die Bilder zeigen Aufnahmen der Zellen bei Phasenkontrast (links), bei Fluoreszenz (mitte) und beides übereinander gelegt (rechts).

In Abbildung 3.46 sind die Bilder der Zellen dargestellt, die mit den NHC-Metallchlorid-Komplexen (**3** und **17**) inkubiert worden sind, dabei sind die Bilder der Zellen einer Phasenkontrastmikroskopie neben den Bildern bei intrinsischer Fluoreszenz dargestellt. In den übereinandergelegten Bildern wird erkennbar, dass die beiden Komplexe innerhalb der Zellen lokalisiert sind.

In Abbildung 3.47 werden die Aufnahmen der Konfokalmikroskopie dargestellt. Dabei zeigt das erste Bild jeweils die Fluoreszenz des NHC-Silberchlorids (**3**) und des NHC-Goldchlorids (**17**). Das zweite Bild zeigt jeweils den selben Ausschnitt mit der roten Fluoreszenz des Propidiumiodids, einem Fluoreszenzmarker zur Lokalisierung des Zellkerns und das dritte Bild zeigt jeweils die Überlagerung der beiden Fluoreszenzbilder. Der direkte Vergleich der Fluoreszenz der NHC-Metall-Komplexe zeigt dass sowohl der Silber- **3**, als auch der Gold-Komplex **17** im Zellkern lokalisiert werden können.

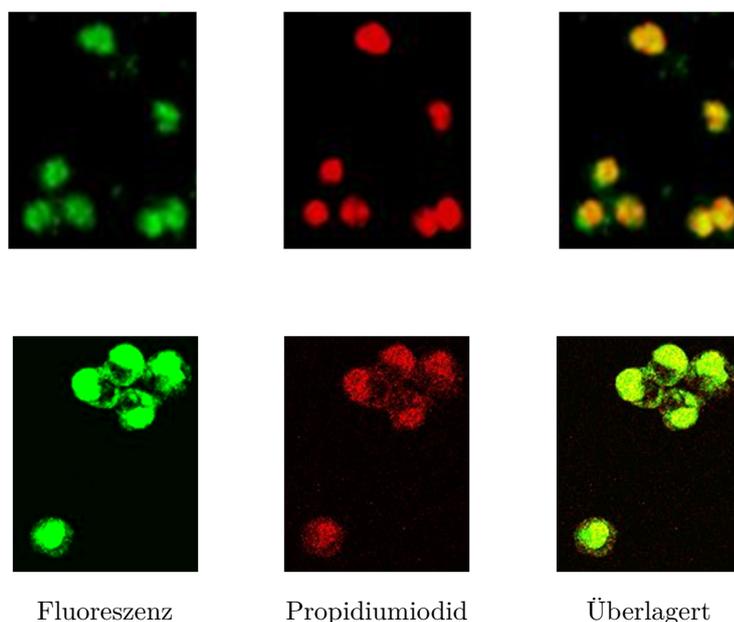


Abb. 3.47: A2780R Zellen nach 1 stündiger Inkubation mit dem Carben-silberchlorid (**3**, oben) und dem Carben-goldchlorid (**17**, unten). Die Bilder zeigen Aufnahmen der Zellen bei Fluoreszenz (links), des Fluoreszenzmarkers Propidiumiodid (mitte) und beides übereinander gelegt (rechts).

In Abbildung 3.48 sind jeweils die überlagerten Bilder für die Cisplatin sensitiven Zellen (A2780S) der Eierstockkrebslinie und für die menschliche embryonale Nierenzellen (HEK293T) gezeigt. Die Bilder wurden auf die gleiche Weise erhalten, wie oben beschrieben und zeigen eine deutliche Aufnahme der Komplexe in die Zellen. Dabei zeigt sich, dass die Komplexe sich in den Nierenzellen scheinbar weniger stark anreichern (s. Abb. 3.48 **3** (c) und **17** (g)). Auch hier wird deutlich, dass die Komplexe sich eher im Zellkern anreichern (s. Abb. 3.48 **3** (b) und **17** (f)). Die Bilder der gesunden Nierenzellen zeigen eine deutliche Rotfärbung, auch diese Bilder zeigen, dass sich die NHC-Metall-Komplexe in dieser Zelllinie weniger stark anreichern als in den Zellen

der beiden Tumorzelllinien.

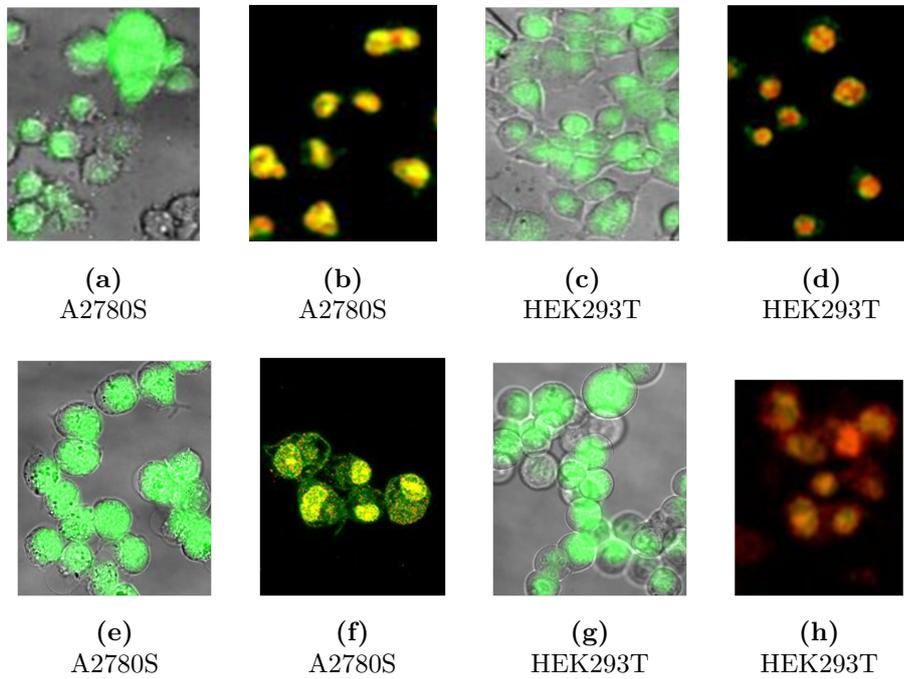
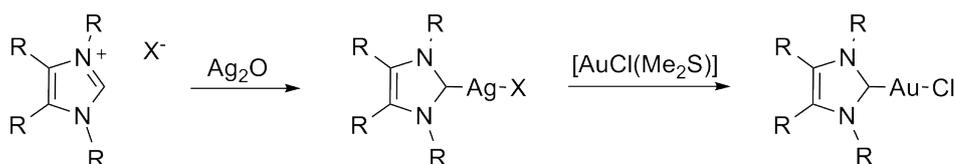


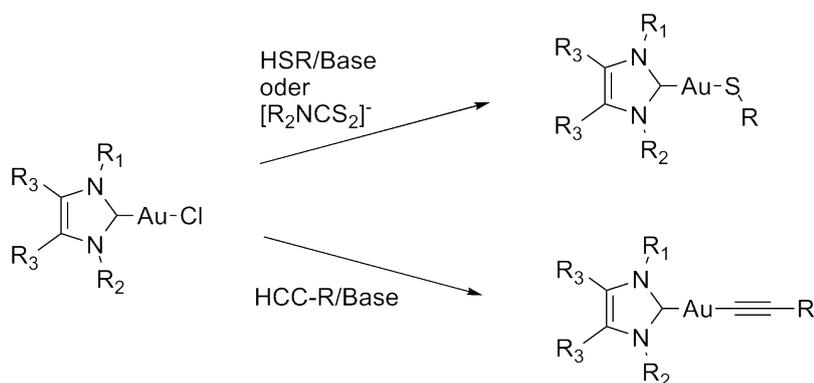
Abb. 3.48: Zellenbilder der Zelllinien A2780S und HEK293T nach Inkubation mit dem Carben-silberchlorid (**3**, oben) und dem Carben-goldchlorid (**17**, unten).

4 Fazit und Ausblick



Schema 4.1: Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-Metall-Komplexen.

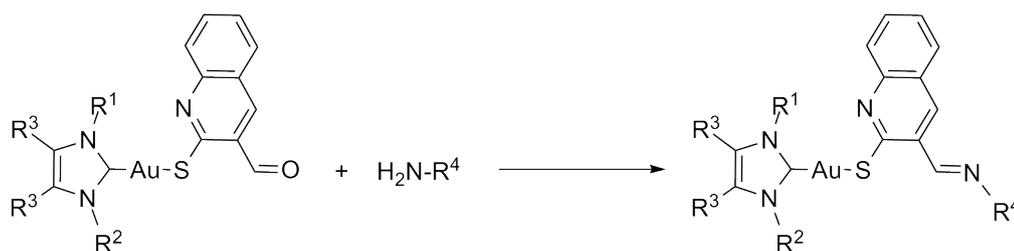
Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Carben-silberhalogenide und -goldchloride dargestellt werden. Die Silberverbindungen konnten über die etablierte Silberoxid-Route synthetisiert werden. Anschließend wurden die Silber-Komplexe mit einer Goldchlorid-Quelle umgesetzt und die Carben-goldchloride isoliert (s. Schema 4.1). Die Silber- und Goldverbindungen konnten mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren vollständig charakterisiert werden. Für die neuen Silber- und Gold-Komplexe mit dem IMeAntrCH_2 -Liganden konnten ebenso UV-Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen werden. Die Lumineszenz dieser Komplexe dient als Grundlage für fluoreszenzmikroskopische Beobachtung von Tumorzellen.



Schema 4.2: Allgemeine Darstellung der Carben-goldthiolate und -dithiocarbamate, sowie der -alkinyle.

Aus den NHC-Goldchloriden wurde anschließend eine Bibliothek von NHC-Goldthiolat-Derivaten synthetisiert. Dabei wurden sowohl aromatische Thiole als auch verschiedene heterocyclische

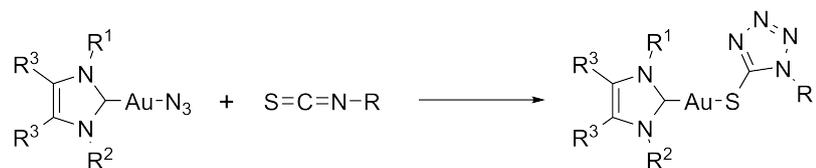
Thiole in situ deprotoniert und anschließend mit den Carben-goldhalogeniden umgesetzt. Neben diesen Thiolen sind ebenso erfolgreich Dithiocarbamate und Bis(dithiocarbamate) umgesetzt worden. Die Synthese von NHC-Goldalkinylen erfolgte analog der Thiolatsynthese (s. Schema 4.2). Neben der Charakterisierung mit Hilfe von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind eine Reihe von Molekülstrukturen bestimmt worden. Die Synthese von NHC-Goldalkinyl-Derivaten mit weiteren Alkinylen steht noch aus. Außerdem kann mit einigen NHC-Goldthiolat-Derivaten, besonders den Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Derivaten, eine Reaktion zu Iminen erfolgen (s. Abb. 4.3). Die Überführung der Aldehydfunktion in eine Schiff'sche Base bietet die Möglichkeit andere Substituenten und eine weitere Bindungsstelle für Metalle einzuführen. Die Derivate mit den 6-Oxo-1-hydropyrimidin-2-thiolat-, 4-Hydroxy-6-oxo-1-hydropyrimidin-2-thiolat- und 4-Propyl-6-oxo-1-hydropyrimidin-2-thiolatliganden liegen, wie den Molekülstrukturen entnommen werden kann, als Amide vor, da die Ketogruppe in diesen Derivaten ebenfalls für die Umsetzung in ein Imin zur Verfügung steht, sollte es möglich sein, auch mit diesen Schiff'sche Basen zu synthetisieren.



Schema 4.3: Synthese eines Imins aus der Aldehydfunktion der Carben-goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Derivate

Für einige der synthetisierten Produkte konnten biologische Untersuchungen durchgeführt werden. Die toxikologischen Untersuchungen an verschiedenen Krebszelllinien (A2780, MCF-7 und HT-29) ergaben eine gute Wirksamkeit gegen die verschiedenen Krebsarten und eine bessere Wirksamkeit gegen Cisplatin-resistente Zellen (A2780cisR) im Vergleich zu Cisplatin. Für eine Hemmung der Thioredoxinreduktase werden nur geringe Substanzmengen (μM -nM) benötigt. Des Weiteren konnten einige NHC-Goldazide dargestellt werden, die erfolgreich in 1+3-dipolaren Additionsreaktionen umgesetzt werden konnten. Die Additionsreaktion zwischen Metallaziden (Pt, Pd) und Isothiocyanaten konnte auf die NHC-Goldverbindungen übertragen werden und NHC-Goldtetrazol-5-thiolate erhalten werden (s. Abb. 4.4). Einige NHC-Gold(I)chloride wurden mit Iodbenzoldichlorid zu den entsprechenden Gold(III)-Derivaten oxidiert, aus der Umsetzung

mit Trimethylsilylazid konnte das erste NHC-Gold(III)triazid isoliert werden.



Schema 4.4: 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Isothiocyanaten.

Die Untersuchung der Reaktivität der NHC-Gold(I)azide und der NHC-Gold(III)triazide in 1+3-dipolaren Additionsreaktionen mit aktivierten Alkinen, Isocyaniden und weiteren Dipolarophilen steht noch aus. Erste Versuche mit den NHC-Gold(III)-Derivaten wurden bereits durchgeführt, zeigen jedoch immer Reduktion zu Gold(I)verbindungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Chemikalien

Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) Die NMR Spektren wurden auf einem Avance-400 (^1H 400.13 MHz, ^{13}C 100.61 MHz) oder einem Avance III 600 (^1H 600.13 MHz, ^{13}C 150.90 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in δ Werten, bezogen auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard und SiMe_4 als externen Standard, in ppm angegeben. Die Signalmultiplizität ist durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sext (Sextett), sept (Septett) und m (Multipllett) angegeben. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt mit Hilfe von *2D*-Experimenten (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC). Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Nummerierung in den Abbildungen der Moleküle dient der anschaulichen Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome und entspricht nicht in allen Fällen der IUPAC-Nomenklatur.

IR-, UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie Alle IR-Spektren wurden mit einem Tensor 27 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in Form eines KBr-Presslings aufgenommen. Die UV/VIS-Spektren wurden in Dichlormethanolösung bei 297 K auf einem LAMBDA EZ 210 UV/VIS-Spektrometer von Perkin Elmer, die Fluoreszenz-Spektren wurden in Dichlormethanolösung bei 297 K an einem Varian Cary Eclipse aufgenommen.

Elementaranalyse Mit dem Mikroelementar Analysator Vario El II (CHNS) wurden die Elementaranalysen durch Mitarbeiter der Abteilung der Analytischen Chemie der Bergischen Universität Wuppertal gemessen.

Massenspektrometrie Die Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics MicroTOF Spektrometer im positiven oder negativen Modus mit hochaufgelöster Elektrosprayionisation

Massenspektrometrie aufgenommen, die Verbindungen wurden dazu in Acetonitril gelöst.

Röntgenkristallstruktur Analyse Die Röntgenbeugungsanalyse wurde bei 150 K mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)], ausgestattet mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer, durchgeführt. Datenintegration, Skalierung und empirische Absorptionkorrektur wurden mit dem Programm CrysAlis Pro^[206] vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson oder direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und bei jedem Verfeinerungszyklus neu angepasst. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2^[207] ausgeführt. Die Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen IMeCyOH-Goldchlorid **15** wurden durch Prof. Dr. Christian W. Lehmann bzw. Jörg Rust am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr gemessen.

Thermogravimetrische und Differenzialthermoanalysen (TGA und DSC) Für die DSC- und TGA-Experimente wurden die Proben in einen gelochten Aluminiumtiegel eingebracht und in einem Temperaturbereich von 26-600 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min im N₂-Strom an einem Netzsch DCS 204 gemessen.

Arbeitstechnik und Chemikalien Wenn nicht anders angegeben erfolgen alle Synthesen unter atmosphärischen Bedingungen. Bei Synthesen unter inerten Bedingungen wird die standard Schlenk-Technik verwendet und unter Stickstoff gearbeitet. Die eingesetzten Lösungsmittel (HPLC Qualität) werden im Chemikalienhandel erworben und ohne Aufreinigung verwendet. [AuCl(Me₂S)] bzw. [AuCl(tht)] wird aus elementarem Gold nach Literaturvorschrift hergestellt.^[114] Die Thiole, das Dimethyl- und Diethyldithiocarbamat, das Phenylacetylen, die Azide und die Basen wurden wie vom Hersteller gekauft eingesetzt. Die Imidazolium-, Benzimidazoliumsalze und die Coffeinderivate,^[68,164–175] soweit bekannt die *N*-heterocyclische Carben-silberhalogenide^[169,172,177,178,183,186,188] bzw. -silberacetate^[68] und die *N*-heterocyclische Carben-goldchloride^[96,169,182,183,185,187] wurden nach allgemeinen Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Edukte wurden aus den Beständen des Arbeitskreises verwendet.

5.2 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-silber(I)-Komplexe

5.2.1 Synthese der Silberhalogenid-Komplexe

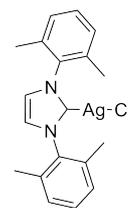
5.2.1.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Zu einer Lösung aus zwei Äquivalenten Imidazoliumsalz in CH_2Cl_2 werden 1.1 Äquivalente Silberoxid gegeben und die schwarze Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die schwarz-graue Suspension über Celite filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Methode B: Zu einer Lösung aus zwei Äquivalenten Imidazoliumsalz wird ein Äquivalent Silberoxid gegeben und die Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension verändert während der Reaktion die Farbe von schwarz nach farblos bis leicht gelb. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit dem Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.

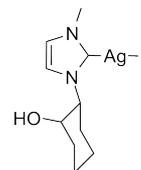
5.2.1.2 IXyl-Silberchlorid (1)

Die Synthese erfolgt nach Methode A für 24 Stunden. Es werden 86 % (2.816 mmol, 1.182 g) brauner Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.32 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, *p*-CH), 7.21 (d, 6H, $J = 8.1$ Hz, *m*-CH, NCHCHN), 2.14 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.6 (dd, $J_{\text{C}-^{107}\text{Ag}} = 237$ Hz, $J_{\text{C}-^{109}\text{Ag}} = 273$ Hz, C-Ag), 137.6 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 134.9 (*C*_{ipso}-Me), 129.6 (*p*-CH), 128.9 (*m*-CH), 122.6 (NCHCHN), 17.7 (Me). Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{ClAg}$ [%]: ber.: C, 54.37; H, 4.80; N, 6.67; gef.: C, 54.65; H, 5.39; N, 6.91.



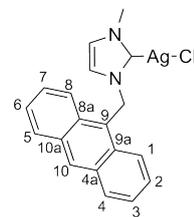
5.2.1.3 IMeCyOH-Silberiodid (2)

Die Synthese erfolgt nach Methode A in 100 ml CH_2Cl_2 für 24 Stunden. Es werden 34.8 % (12.9 mmol, 5.361 g) farbloser Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.51 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 7.41 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, NCHCHN), 4.07 (ddd, 1H, $J = 12.1$ Hz, $J = 9.9$ Hz, $J = 4.3$ Hz, OCH oder NCH), 3.85-3.76 (m, 4H, Me, NCH oder OCH), 2.04-1.63 (m, 6H, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$), 1.42-1.26 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 179.9 (C-Ag), 122.4 (NCHCHN), 119.9 (NCHCHN), 71.2 (NCH oder OCH), 66.9 (NCH oder OCH), 38.2 ($\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$), 34.9 ($\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$), 32.9 ($\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$), 24.7 ($\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$), 23.8 ($\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$).



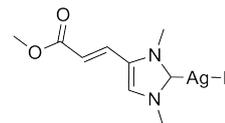
5.2.1.4 IMeAntrCH₂-Silberchlorid (3)

Die Synthese erfolgt nach Methode A in 40 ml MeOH für 6 h. Nach beendeter Reaktion werden zusätzlich 150 ml CH₂Cl₂ zugesetzt. Es werden 84.9 % (0.80 mmol, 0.344 g) rötlich-brauner Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.59 (s, 1H, H10), 8.26 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, H1 und H4 oder H5 und H8), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, H1 und H4 oder H5 und H8), 7.63-7.57 (m, 2H, H2 und H3 oder H6 und H7), 7.57-7.50 (m, 2H, H2 und H3 oder H6 und H7), 6.79 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN), 6.48 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN), 6.28 (s, 2H, CH₂), 3.89 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 180.4 (C-Ag), 131.4 (C_{ipso}), 130.9 (C_{ipso}), 129.9 (C10), 129.5 (C1 und C4 oder C5 und C8), 127.7 (C2 und C3 oder C6 und C7), 125.4 (C2 und C3 oder C6 und C7), 124.0 (C9), 123.0 (C1 und C4 oder C5 und C8), 122.0 (NCHCHN), 120.6 (NCHCHN), 47.6 (CH₂), 39.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



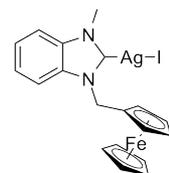
5.2.1.5 ^{AME}IMe-Silberiodid (4)

Die Synthese erfolgt nach Methode B in 90 ml Acetonitril für 6 h. Es werden 93 % (6.87 mmol, 2.85 g) farbloser, mäßig löslicher Feststoff erhalten. Elementaranalyse für C₉H₁₂N₂O₂IAg [%]: ber. C, 26.05; H, 2.91; N, 7.71; gef. C, 25.64; H, 2.95; N, 6.92. IR (KBr, [cm⁻¹]) ν = 3044 (w, CH_{arom..olefin.}), 2950 (w, CH_{aliph.}), 1722 und 1708 (w, C=O), 1637 (m, C=C_{olefin.}), 1583 (w, C=C_{arom.}).



5.2.1.6 BnimMeFcCH₂-Silberiodid (5)

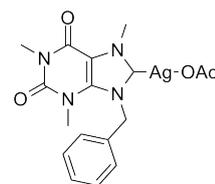
Die Synthese erfolgt nach Methode B in 50 ml CH₂Cl₂ für 6 h. Es werden 76 % (1.21 mmol, 0.68 g) gelber, mäßig löslicher Feststoff erhalten. Elementaranalyse für C₁₉H₁₈N₂IAgFe·0.25 CH₂Cl₂ [%]: ber.: C, 39.44; H, 3.18; N, 4.78; gef.: C, 39.40; H, 2.97; N, 4.69. IR (KBr, [cm⁻¹]) ν = 3074 (w, CH_{arom.}), 1625 (w, C=C_{arom.}).



5.2.2 Synthese der Silberacetat-Komplexe

5.2.2.1 BnCoffeein-Silberacetat (6)

Das Trimethyl-benzylxanthiniumiodid wird mit 2 Äquivalenten AgOAc in 30 ml MeOH gelöst und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Et₂O gefällt. Es werden 72.9 % (0.18 mmol, 82.2 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.52-7.54 (m, 2H,



o-CH), 7.30-7.37 (m, 3H, *m,p*-CH), 5.70 (s, 2H, CH₂-Ph), 4.25 (s, 3H, Me), 3.82 (s, 3H, Me), 3.41 (s, 3H, Me), 2.09 (s, 3H, OAc); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 186.7 (C-Ag), 177.3 (C=O, OAc), 153.1 (C=O), 150.6 (C=O), 140.3 (C=C), 135.3 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (CH_{Ph}), 128.7 (*p*-CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 109.2 (C=C), 54.2 (CH₂-Ph), 40.0 (Me), 32.0 (Me), 28.8 (Me), 21.9 (Me, OAc). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.3 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)-Komplexe

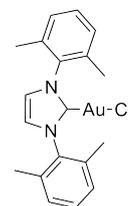
5.3.1 Umsetzung mit Dimethylsulfid-goldchlorid

5.3.1.1 Allgemeine Synthesemethode

Ein Äquivalent Carben-silberhalogenid wird in CH₂Cl₂ gelöst bzw. suspendiert und mit einem Äquivalent [AuCl(Me₂S)] oder [AuCl(tht)] versetzt und für 2-6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberhalogenid wird über Celite abfiltriert, die Lösung unter reduziertem Druck aufkonzentriert, das Produkt mit Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet.

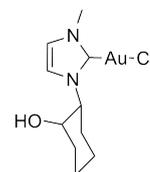
5.3.1.2 IXyl-Goldchlorid (9)

Das Silbercarben wird in 45 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit [AuCl(tht)] für 4 h gerührt. Es werden 94.7% (2.26 mmol, 1.15 g) hellbrauner Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.35 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.22 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 2.18 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 173.1 (C-Au), 137.1 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.1 (C_{ipso}-Me), 130.0 (*p*-CH), 128.9 (*m*-CH), 122.1 (NCHCHN), 17.9 (Me). Elementaranalyse für C₁₉H₂₀N₂ClAu·0.25 Hexan [%]: ber.: C, 46.45; H, 4.44; N, 5.29; gef.: C, 46.42; H, 4.69; N, 5.62.



5.3.1.3 IMeCyOH-Goldchlorid (15)

Das Silbercarben wird in 50 ml CH₂Cl₂ suspendiert und mit [(Me₂S)AuCl] für 6 h unter Lichtausschluss gerührt. Es werden 92% (2.21 mmol, 0.91 g) orange-gelber Feststoff erhalten. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.03 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.99 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 4.40 (ddd, 1H, *J* = 4.3 Hz, *J* = 10.1 Hz, *J* = 12.5 Hz, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.97-3.92 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.88 (s, 3H, Me), 2.21-2.16 (m, 1H, CH₂(C₆H₁₀)), 2.12-2.06 (m, 1H, CH₂(C₆H₁₀)), 1.88-1.76 (m, 3H, CH₂(C₆H₁₀)), 1.50-1.37 (m, 3H, CH₂(C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 170.7 (C-Au), 122.0 (NCHCHN), 118.2

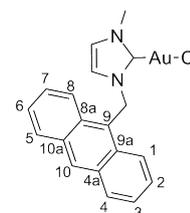


5.3 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)-Komplexe

(NCHCHN), 73.1 (OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 67.8 (OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 38.6 (Me), 34.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 32.9 CH₂ (C₆H₁₀)), 24.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.2 (CH₂ (C₆H₁₀)).

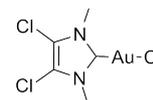
5.3.1.4 IMeAntrCH₂-Goldchlorid (17)

Das Silbercarben wird in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit [(Me₂S)AuCl] für 2 h gerührt. Es werden 97.9 % (0.24 mmol, 0.12 g) blass gelber Feststoff erhalten. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.61 (s, 1H, H10), 8.31 (dd, 2H, *J* = 0.7 Hz, *J* = 8.9 Hz, H1 und H4 oder H5 und H8), 8.11 (dd, 2H, *J* = 0.7 Hz, *J* = 8.5 Hz, H2 und H3 oder H6 und H7), 7.65 (dd, 1H, *J* = 1.3 Hz, *J* = 6.6 Hz, H1, H4, H5 oder H8), 7.63 (dd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 6.7 Hz, H1, H4, H5 oder H8), 7.57 (dd, 1H, *J* = 1.1 Hz, *J* = 6.7 Hz, H2, H3 H6 oder H7), 7.55 (dd, 1H, *J* = 0.9 Hz, *J* = 6.6 Hz, H2, H3, H6 oder H7), 6.71 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.38 (s, 2H, CH₂), 6.35 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN), 3.90 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 171.4 (C-Au), 131.4 (C4a und C9a oder C8a und C10a), 131.0 (C4a und C9a oder C8a und C10a), 130.0 (C10), 129.5 (C1 und C4 oder C5 und C8), 127.8 (C2 und C3 oder C6 und C7), 125.5 (C2 und C3 oder C6 und C7), 123.8 (C9), 123.1 (C1 und C4 oder C5 und C8), 121.5 (NCHCHN), 119.8 (NCHCHN), 47.1 (CH₂), 38.4 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



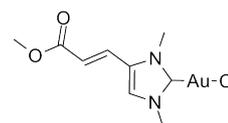
5.3.1.5 ^{Cl}IME-Goldchlorid (18)

Das Silbercarben wird in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert und mit [AuCl(Me₂S)] für 5 h gerührt. Es werden 82.8 % (2.07 mmol, 0.82 g) brauner Feststoff erhalten. Kristalle konnten aus einer mit Et₂O überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 3.86 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 171.9 (C-Au), 117.6 (C_{ipso}-Cl), 37.1 (Me); MS(ESI): *m/z* (%) = 527(6) [2M-AuCl₂]⁺, 360(2) [M-Cl]⁺, 165(100) [M-AuCl+H]⁺; Elementaranalyse für C₅H₆N₂Cl₃Au·0.1 C₅H₆N₂Cl₃I₂Au [%]: ber.: C, 14.28; H, 1.44; N, 6.66; gef.: C, 14.25; H, 1.19; N, 6.67.



5.3.1.6 ^{AME}IME-Goldchlorid (19)

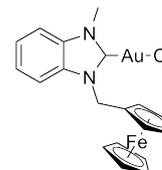
Das Silbercarben wird in 70 ml CH₂Cl₂ suspendiert und mit [AuCl(Me₂S)] für 3 h gerührt. Es werden 82.0 % (5.42 mmol, 2.24 g) blass brauner Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.44 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz, OC-CH=CH), 7.31 (s, 1H, NCHCN), 6.32 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz, CH=CH), 3.93 (s, 3H, Me), 3.87 (s, 3H, Me), 3.83 (s, 3H, OMe); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 174.6 (C-Au),



166.0 (C=O), 130.0 (C_{ipso} -Imidazol), 127.8 (CH=CH), 121.8 (NCHCN), 120.9 (CH=CH), 52.2 (OMe), 38.6 (Me), 36.4 (Me); MS(ESI): m/z (%) = 435(39) [M+Na]⁺, 181(70) [M-AuCl]⁺; Elementaranalyse für C₉H₁₂N₂O₂ClAu·0.5 CH₂Cl₂ [%]: ber.: C, 25.07; H, 2.88; N, 6.16; gef.: C, 25.13; H, 2.55; N, 6.16.

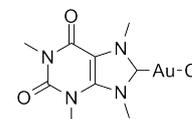
5.3.1.7 BnimMeFcCH₂-Goldchlorid (21)

Das Silbercarben wird in 70 ml CH₂Cl₂ suspendiert und mit [AuCl(Me₂S)] für 3 h gerührt. Es werden 92.0 % (1.22 mmol, 0.69 g) oranger Feststoff erhalten. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, [ppm]): δ 7.94-7.92 (m, 1H, CH_{Benzimidazol}), 7.74-7.72 (m, 1H, CH_{Benzimidazol}), 7.50-7.44 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 5.47 (s, 2H, CH₂), 4.55 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, Cp_{sub}), 4.29 (s, 5H, Cp_{unsub}), 4.15 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, Cp_{sub}), 3.98 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 101 MHz, [ppm]): δ 176.6 (C-Au), 133.2 (C_{ipso} -Benzimidazol), 132.0 (C_{ipso} -Benzimidazol), 124.3 (C₅ CH_{Benzimidazol}), 124.3 (C₆ CH_{Benzimidazol}), 112.1 (C₄ CH_{Benzimidazol}), 112.1 (C₇ CH_{Benzimidazol}), 82.1 (C_{ipso} -Cp_{sub}), 69.2 (CH-Cp_{sub}), 68.7 (CH-Cp_{unsub}), 68.2 (CH-Cp_{sub}), 47.5 (CH₂), 35.0 (Me); MS(ESI): m/z (%) = 585(100) [M+H+Na]⁺, 562(18) [M]⁺, 405(4) [M-AuCl+Na]⁺, 331(0.02) [C₁₉H₁₈N₂Fe+H]⁺; Elementaranalyse für C₁₉H₁₈N₂ClAuFe [%]: ber.: C, 40.65; H, 3.22; N, 4.98; gef.: C, 40.29; H, 2.84; N, 5.28.



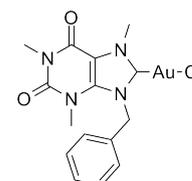
5.3.1.8 MeCoffein-Goldchlorid (22)

1 Äquivalent [AuCl(Me₂S)] wird mit 1 Äquivalent N(Me)₄Cl in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 Äquivalent Carben-silberacetat in 5 ml MeOH versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die entstandene Suspension über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert, nach Abtrennen des CH₂Cl₂ fallen 48.2 % (0.14 mmol, 60.4 mg) grauer Feststoff aus der Lösung aus, werden abfiltriert und getrocknet. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 4.28 (s, 3H, Me), 4.17 (s, 3H, Me), 3.86 (s, 3H, Me), 3.44 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 177.5 (C-Au), 153.3 (C=O), 150.6 (C=O), 139.5 (C=C), 109.1 (C=C), 39.2 (Me), 37.8 (Me), 32.0 (Me), 28.8 (Me).



5.3.1.9 BnCoffein-Goldchlorid (23)

1 Äquivalent [AuCl(Me₂S)] wird mit 1 Äquivalent N(Me)₄Cl in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 Äquivalent Carben-silberacetat in 10 ml MeOH versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die entstandene Suspension über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert, nach Abtrennen des CH₂Cl₂ fallen 22.3 % (0.09 mmol, 45.0 mg) farb-



loser Feststoff aus der Lösung aus, werden abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und getrocknet. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.67-7.65 (m, 2H, *o*-CH), 7.39-7.31 (m, 3H, *m,p*-CH), 5.81 (s, 2H, CHPh₂), 4.28 (s, 3H, Me), 3.83 (s, 3H, Me), 3.42 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ Der Carbenkohlenstoff kann im Spektrum nicht nachgewiesen werden. 154.0 (C=O), 150.4 (C=O), 139.9 (C=C), 135.4 (*C*_{ipso}-Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.8 (*p*-CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 108.4 (C=C), 53.7 (CH₂), 39.4 (Me), 32.1 (Me), 28.9 (Me).

5.4 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)thiolate

5.4.1 Synthese der Pyridin-2-thiol-Derivate

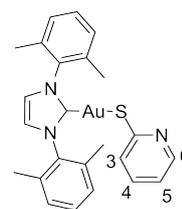
5.4.1.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Pyridin-2-thiol und NaOMe werden in MeOH gelöst und 10 min gerührt. Anschließend wird 1 Äquivalent Carben-goldchlorid zugegeben und für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 2 M wässriger KOH versetzt und mit Wasser oder Et₂O gewaschen.

Methode B: Pyridin-2-thiol und Triethylamin werden in CH₂Cl₂ gelöst und mit einem Äquivalent des Carben-goldchlorids für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert, das Produkt mit Hexan gefällt und abfiltriert. Der Feststoff wird mit einer Mischung aus 2 M wässriger KOH-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet.

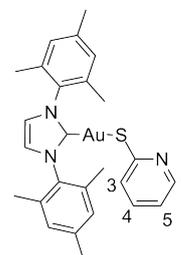
5.4.1.2 IXyl-Goldpyridin-2-thiolat (38)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH synthetisiert, nach 12 h aufgearbeitet und mit Wasser gewaschen. Es werden 67.9 % (0.07 mmol, 39.7 mg) brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.09 (dd, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 5.2 Hz, CH_{Thiolat}(H6)), 7.36 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.23 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 6.91 (dt, 1H, *J* = 1.9 Hz, *J* = 7.7 Hz, CH_{Thiolat}(H3)), 6.67 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Thiolat}(H4)), 6.65 (dd, 1H, *J* = 5.3 Hz, *J* = 6.9 Hz, CH_{Thiolat}(H5)), 2.21 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 184.3 (C-Au), 167.7 (C-S), 148.6 (CH_{Thiolat}(C6)), 137.2 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 135.3 (*o*-*C*_{ipso}-Me), 134.0 (CH_{Thiolat}(C4)), 129.7 (*p*-CH), 128.7 (*m*-CH), 127.1 (CH_{Thiolat}(C3)), 121.8 (NCHCHN), 117.0 (CH_{Thiolat}(C5)), 17.9 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



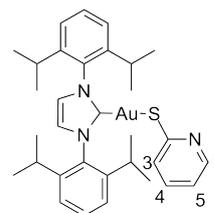
5.4.1.3 IMes-Goldpyridin-2-thiolat (37)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 2 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH synthetisiert, nach 6 h aufgearbeitet und mit Wasser gewaschen. Es werden 75.7 % (0.07 mmol, 43.4 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.11 (d, 1H, $J = 3.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.15 (s, 2H, NCHCHN), 7.04 (s, 4H, *m*-CH), 6.88 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 6.74 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.67 (t, 1H, $J = 5.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 2.39 (s, 6H, *p*-Me), 2.16 (s, 12H, *o*-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.5 (C-Au), 167.9 (C-S), 149.5 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 139.3 (*p*- C_{ipso} -Me), 137.1 (C_{ipso} - C_6H_2), 135.0 (*o*- C_{ipso} -Me), 134.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 129.3 (*m*-CH), 127.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 121.9 (NCHCHN), 117.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 21.2 (*p*-Me), 17.8 (*o*-CH).



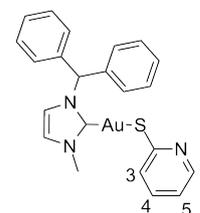
5.4.1.4 IDipp-Goldpyridin-2-thiolat (39)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH synthetisiert, nach 6 h aufgearbeitet und mit Wasser gewaschen. Es werden 87.0 % (0.07 mmol, 48.4 mg) brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.09 (ddd, 1H, $J = 0.6$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $J = 4.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.56 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, *p*-CH), 7.34 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, *m*-CH), 6.84 (dt, 1H, $J = 2.0$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 6.63 (ddd, 1H, $J = 0.9$ Hz, $J = 4.9$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.49 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 2.65 (sept, 4H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.36 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.26 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 186.3 (C-Au), 168.1 (C-S), 148.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 146.0 (C_{ipso} - CHMe_2), 134.2 (C_{ipso} - C_6H_3), 133.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 130.6 (*p*-CH), 127.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 124.2 (*m*-CH), 122.9 (NCHCHN), 116.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 28.9 (CHMe_2), 24.4 (Me), 24.1 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.1.5 IMeCHPh₂-Goldpyridin-2-thiolat (40)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH für 6 h gerührt und mit Wasser gewaschen. Es werden 77.7 % (0.08 mmol, 44.9 mg) blass beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.21 (dd, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 4.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.49 (s, 1H, CHPh_2), 7.40 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 7.38-7.35 (m, 6H, *m,p*-CH), 7.21-7.19 (m, 5H, *o*- CHPh , $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.95 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.85 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.77 (ddd, 1H, $J = 0.8$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 7.2$ Hz,

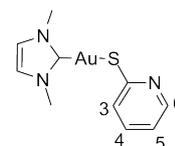


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

$\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 3.89 (s, 3H, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.4 (C-Au), 167.6 (C-S), 148.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 138.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 134.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 128.8 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 127.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 121.8 (NCHCHN), 119.5 (NCHCHN), 117.5 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 68.0 (CHPh_2), 38.2 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.1.6 IMe-Goldpyridin-2-thiolat (33)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.5 Äquivalenten Et_3N in 15 ml CH_2Cl_2 synthetisiert und nach 6 h aufgearbeitet. Es werden 51.1 % (0.08 mmol, 30.9 mg) gelber Feststoff isoliert. ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.26 (dd, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 4.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.56 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 7.29 (dt, 1H, $J = 1.9$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.94 (s, 2H, NCHCHN), 6.81 (ddd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 3.89 (s, 6H, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.9 (C-Au), 167.7 (C-S), 148.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 127.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 121.6 (NCHCHN), 117.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 38.0 (Me) Das Produkt zeigt grüne Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

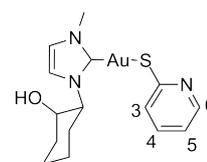


5.4.1.7 IMeBn-Goldpyridin-2-thiolat (43)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.3 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.8 Äquivalenten NaOMe in 20 ml MeOH für 24 h gerührt und mit Et_2O gewaschen. Es werden 33.4 % (0.04 mmol, 19.2 mg) brauner mäßig löslicher Feststoff isoliert.

5.4.1.8 IMeCyOH-Goldpyridin-2-thiolat (31)

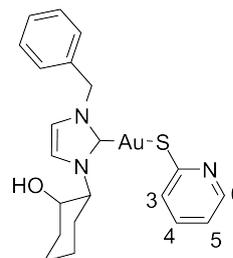
Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.3 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.8 Äquivalenten NaOMe in 20 ml MeOH für 12 h gerührt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst, über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 14.9 % (0.02 mmol, 8.7 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.17 (dd, 1H, $J = 1.5$ Hz, $J = 5.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.54-7.48 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 7.31 (dt, 1H, $J = 1.7$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 7.03 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.95 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.86-6.83 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 4.75-4.63 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.87 (s, 3H, Me), 3.77-3.69 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 2.31-2.26 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.16-2.09 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.91-1.80 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.57-1.35 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.6 (C-Au), 167.9 (C-S), 149.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 127.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 121.6 (NCHCHN), 119.3 (NCHCHN), 117.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$),



73.8 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.2 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 38.2 (Me), 35.4 (CH₂ (C₆H₁₀)), 31.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.6 (CH₂ (C₆H₁₀)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

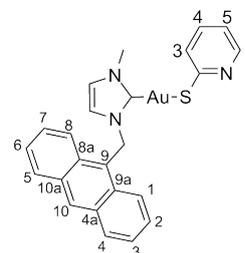
5.4.1.9 IBnCyOH-Goldpyridin-2-thiolat (42)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH für 6 h gerührt, vor der Aufarbeitung werden 5 ml 2 M methanolische KOH zugegeben, kurz gerührt und mit Wasser gewaschen. Es werden 67.6 % (0.07 mmol, 39.0 mg) beiger Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz, [ppm]): δ 8.18 (dd, 1H, *J* = 1.1 Hz, *J* = 4.9 Hz, CH_{Thiolat}(H6)), 7.42-7.39 (m, 5H, Ph), 7.38-7.36 (m, 1H, CH_{Thiolat}(H3)), 7.32 (dt, 1H, *J* = 1.9 Hz, *J* = 7.7 Hz, CH_{Thiolat}(H4)), 7.11 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCH-CHN), 7.00 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.87 (ddd, 1H, *J* = 0.9 Hz, *J* = 5.1 Hz, *J* = 6.9 Hz, CH_{Thiolat}(H5)), 5.50 (d, 1H, *J* = 14.9 Hz, CH₂-Ph), 5.36 (d, 1H, *J* = 14.9 Hz, CH₂-Ph), 4.76-4.72 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.63 (dt, 1H, *J* = 4.3 Hz, *J* = 10.6 Hz, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 2.31-2.29 (m, 1H, (C₆H₁₀)), 2.17-2.14 (m, 1H, (C₆H₁₀)), 1.89-1.83 (m, 3H, (C₆H₁₀)), 1.58-1.52 (m, 1H, (C₆H₁₀)), 1.48-1.39 (m, 2H, (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 151 MHz, [ppm]): δ 182.8 (C-Au), 168.3 (C-S), 147.8 (CH_{Thiolat}(C6)), 135.9 (C_{ipso}-Ph), 135.3 (CH_{Thiolat}(C4)), 128.9 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 127.9 (CH_{Ph}), 126.6 (CH_{Thiolat}(C3)), 120.4 (NCHCHN), 117.8 (NCHCHN), 117.6 (CH_{Thiolat}(C5)), 73.6 (OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 67.2 (OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 54.9 (CH₂-Ph), 35.6 (CH₂ (C₆H₁₀)), 31.5 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.7 (CH₂ (C₆H₁₀)). Elementaranalyse für C₂₁H₂₄N₃OSAu [%]: ber.: C, 44.76; H, 4.29; N, 7.46; S, 5.69; gef.: C, 44.71; H, 5.03; N, 7.39; S, 5.20. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.1.10 IMeAntrCH₂-Goldpyridin-2-thiolat (41)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in einer Mischung aus je 10 ml MeOH und CH₂Cl₂ für 24 h gerührt und mit Et₂O gewaschen. Es werden 89.6 % (0.09 mmol, 51.9 mg) brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.60 (s, 1H, H10), 8.43 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz, H1 und H4 oder H5 oder H8), 8.26 (d, 1H, *J* = 3.8 Hz, CH_{Thiolat}(H6)), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, H2 und H3 oder H6 und H7), 7.66-7.61 (m, 3H, CH_{Thiolat}(H3) und H1 und H4 oder H5 und H8), 7.56-7.53 (m, 2H, H2 und H3 oder H6 und H7), 7.32-7.29 (m, 1H, CH_{Thiolat}(H4)), 6.82-6.79 (m, 1H, CH_{Thiolat}(H5)), 6.70 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.47 (s, CH₂), 6.39 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz,

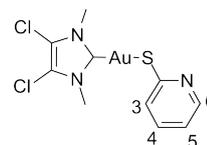


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

NCHCHN), 3.95 (s, 3H, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.5 (C-Au), 167.8 (C-S), 148.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 131.4 (C4a und C10a oder C8a und C9a), 131.0 (C4a und C10a oder C8a und C9a), 129.8 (C10), 129.4 (C1 und C4 oder C5 und C8), 127.7 (C2 und C3 oder C6 und C7), 126.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{CS})$), 125.4 (C2 und C3 oder C6 und C7), 124.4 (C9), 123.4 (C1 und C4 oder C5 und C8), 121.4 (NCHCHN), 119.6 (NCHCHN), 117.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 46.7 (CH_2), 38.2 (Me).

5.4.1.11 $^{\text{Cl}}$ IME-Goldpyridin-2-thiolat (32)

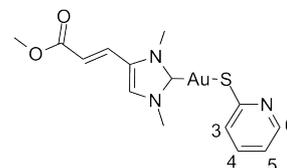
Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 1.4 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.4 Äquivalenten Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 für 7 h gerührt. Es werden 90.0 % (0.26 mmol, 124.8 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.23 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.49 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 7.33-7.22 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.86-6.76 (m, 1H,



$\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 3.88 (s, 6H, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 167.5 (C-S), 148.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 126.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 117.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 117.3 (C-Cl), 36.8 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.1.12 $^{\text{AME}}$ IME-Goldpyridin-2-thiolat (35)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 1.4 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.4 Äquivalenten Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 für 7 h gerührt. Es werden 88.0 % (0.30 mmol, 144.8 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.25 (d, 1H, $J = 3.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.53 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 7.45 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, O-CH=CH), 7.30-7.28 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$, NCH), 6.86-6.79 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 6.32 (d, 1H,

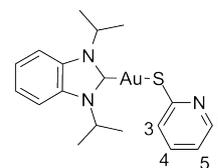


$J = 16.1$ Hz, CH=CH), 3.98 (s, 3H, Me), 3.92 (s, 3H, Me), 3.83 (s, 3H, OMe). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 185.4 (C-Au), 167.2 (C-S), 166.2 (C=O), 148.5 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 129.9 (C_{ipso} -Imidazol), 128.1 (OCH=CH), 126.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 121.9 (NCH), 120.4 (CH=CH), 117.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 52.2 (OMe), 38.4 (Me), 36.2 (Me). MS(ESI): m/z (%) = 488(57) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 426(2) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2+\text{Na}]^+$; Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SAu} \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [%]: ber.: C, 33.66; H, 3.25; N, 8.27; S, 6.30; gef.: C, 33.35; H, 2.95; N, 8.46; S, 5.73.

5.4.1.13 BnimDip-Goldpyridin-2-thiolat (36)

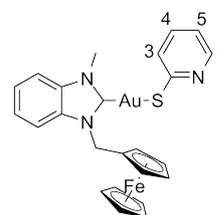
Das Carben-goldchlorid wird nach Methode A mit 1.5 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe in 15 ml MeOH für 6 h gerührt und mit Wasser gewaschen. Es werden 94.3 % (0.11 mmol, 57.6 mg) blass gelber Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.26 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.66 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.57 (d, br, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$), 7.38 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.31 (ddd, 1H, $J = 1.9$ Hz, $J = 7.4$ Hz, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.83 (ddd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 5.59 (sept, 2H, $J = 7.0$ Hz, CHMe_2), 1.79 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 187.0 (C-Au), 167.7 (C-S), 149.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 132.6 (C_{ipso} -Benzimidazol), 126.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 123.6 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 117.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 113.0 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 53.7 (CHMe_2), 21.8 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.1.14 BnimMeFcCH₂-Goldpyridin-2-thiolat (34)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 1.4 Äquivalenten Pyridin-2-thiol und 1.4 Äquivalenten Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 für 7 h gerührt. Es werden 56.0 % (0.05 mmol, 30.4 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.37 (d, 1H, $J = 4.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H6})$), 7.66-7.56 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H3})$, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.44-7.42 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.36 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H4})$), 6.89 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{H5})$), 5.52 (s, 2H, CH_2), 4.63 (s, br., 2H, Cp_{sub}), 4.22 (s, 5H, Cp_{unsub}), 4.14 (s, br., 2H, Cp_{sub}), 4.06 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 188.7 (C-Au), 167.5 (C-S), 148.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C6})$), 135.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C4})$), 134.0 (C_{ipso} -Benzimidazol), 132.8 (C_{ipso} -Benzimidazol), 127.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C3})$), 124.3 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 124.2 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 117.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}(\text{C5})$), 111.5 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 111.2 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 81.7 (C_{ipso} -Cp), 69.7 (Cp_{sub}), 69.0 (Cp_{unsub}), 68.8 (Cp_{sub}), 48.4 (CH_2), 34.9 (Me).



5.4.2 Synthese der Pyrimidin-2-thiol Derivate

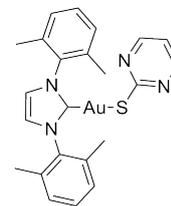
5.4.2.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Das Pyrimidin-2-thiol wird mit NaOMe in Methanol gerührt. 1 Äquivalent Carben-goldchlorid wird zu der Thiolat Lösung gegeben und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Methode B: Pyrimidin-2-thiol und Et_3N werden in CH_2Cl_2 gelöst und mit 1 Äquivalent des Carben-goldchlorids für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert, das Produkt mit Hexan gefällt und abfiltriert. Der Feststoff wird mit einer Mischung aus 2 M wässrige KOH-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet.

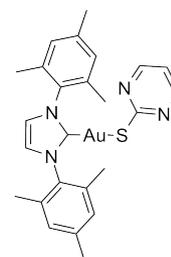
5.4.2.2 IXyl-Goldpyrimidin-2-thiolat (44)

2 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 3.8 Äquivalente NaOMe in 10 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid in 10 ml zugegeben. Das CH₂Cl₂ wird vollständig einrotiert und das Produkt gewaschen. Es werden 88.4 % (0.18 mmol, 103.5 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.04 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 7.30 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.18 (d, 4H, *J* = 7.5 Hz, *m*-CH), 7.15 (s, 2H, NCHCHN), 6.61 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 2.21 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 183.8 (C-Au), 181.0 (C-S), 155.8 (*m*-CH_{Thiolat}), 137.3 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 135.4 (*C*_{ipso}-Me), 129.5 (*p*-CH), 128.7 (*m*-CH), 121.9 (NCHCHN), 114.6 (*p*-CH_{Thiolat}), 18.0 (Me). Elementaranalyse für C₂₃H₂₃N₄SAu [%]: ber.: C, 47.26; H, 3.97; N, 9.59; S, 5.49; gef.: C, 47.33; H, 4.20; N, 9.50; S, 5.26.



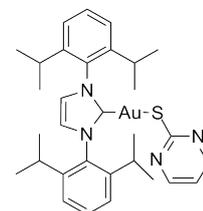
5.4.2.3 IMes-Goldpyrimidin-2-thiolat (50)

2 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 4 Äquivalente NaOMe in 10 ml MeOH werden nach Methode A für 2 h gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Es werden 98.5 % (0.19 mmol, 114.8 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.07 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 7.00 (s, 4H, *m*-CH), 6.64 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 2.36 (s, 6H, *p*-Me), 2.19 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.1 (C-Au), 181.1 (C-S), 155.7 (*m*-CH_{Thiolat}), 139.2 (*C*_{ipso}-C₆H₂), 134.9 (*o,p*-CH_{Thiolat}), 129.2 (CH), 121.9 (NCHCHN), 114.5 (*p*-CH_{Thiolat}), 21.1 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me). Elementaranalyse für C₂₅H₂₇N₄SAu [%]: ber.: C, 49.02; H, 4.44; N, 9.15; S, 5.23; gef.: C, 49.01; H, 4.90; N, 9.10; S, 5.04.



5.4.2.4 IDipp-Goldpyrimidin-2-thiolat (51)

1.5 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 2 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Das Produkt wird mehrfach mit 2 M wässriger KOH-Lösung und Wasser gewaschen. Es werden 81.1 % (0.06 mmol, 45.2 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.97 (d, 2H, *J* = 4.7 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.51 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, *p*-CH), 7.30 (d, 4H, *J* = 7.7 Hz, *m*-CH), 7.21 (s, 2H, NCHCHN), 6.57 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 2.64 (sept, 4H, *J* = 6.7 Hz, CHMe₂), 1.37 (d, 12H, *J* = 6.8 Hz, Me), 1.25 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 185.7 (C-Au), 181.1 (C-S), 155.6 (*m*-CH_{Thiolat}), 145.8 (*C*_{ipso}-CHMe₂), 134.3 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 130.3 (*p*-CH), 124.0

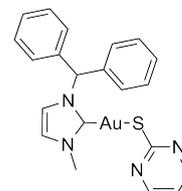


(*m*-CH), 122.9 (NCHCHN), 114.4 (*p*-CH_{Thiolat}), 28.9 (CHMe₂), 24.4 (Me), 24.1 (Me).

5.4.2.5 IMeCHPh₂-Goldpyrimidin-2-thiolat (49)

1.5 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 2.2 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit 2 M wässriger KOH-Lösung und Wasser gewaschen. Es werden 83.0 % (0.18 mmol, 98.2 mg) farbloser Feststoff isoliert.

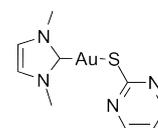
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.31 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.58 (s, 1H, CHPh₂), 7.40-7.36 (m, 6H, *m,p*-CH_{Ph}), 7.25 (dd, 4H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 7.2 Hz, *o*-CH_{Ph}), 6.96 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.91 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.78 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 3.94 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.0 (C-Au), 181.3 (C-S), 156.4 (*m*-CH_{Thiolat}), 138.6 (C_{ipso}-Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 119.5 (NCHCHN), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 68.1 (CHPh₂), 38.2 (Me). Elementaranalyse für C₂₁H₁₉N₄SAu [%]: ber.: C, 45.33; H, 3.44; N, 10.07; S, 5.76; gef.: C, 45.09; H, 3.67; N, 9.97; S, 5.37.



5.4.2.6 IMe-Goldpyrimidin-2-thiolat (52)

1.5 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 2 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben.

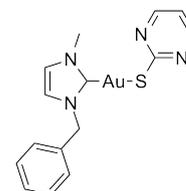
Das Produkt wird mit 2 M wässrige KOH-Lösung und Wasser gewaschen. Es werden 60.6 % (0.05 mmol, 37.3 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.36 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 6.95 (s, 2H, NCHCHN), 6.79 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 3.92 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.5 (C-Au), 181.2 (C-S), 156.5 (*m*-CH_{Thiolat}), 121.7 (NCHCHN), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 38.0 (Me). Elementaranalyse für C₉H₁₁N₄SAu [%]: ber.: C, 26.74; H, 2.74; N, 13.86; S, 7.93; gef.: C, 26.31; H, 2.75; N, 13.61; S, 7.56. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.2.7 IMeBn-Goldpyrimidin-2-thiolat (53)

1.3 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1.8 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 5 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Das Produkt wird mit Et₂O aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 33.7 % (0.04 mmol, 19.4 mg) blass gelber Feststoff isoliert.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, [ppm]): δ 8.06 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.26-7.10 (m, 5H, CH_{Ph}), 6.86 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.82 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN), 6.61 (t, 1H, *J* = 4.9 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 5.17 (s, 2H, CH₂), 3.73 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 183.3 (C-

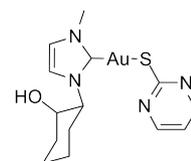


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

Au), 181.4 (C-S), 156.7 (*m*-CH_{Thiolat}), 135.5 (C_{ipso}-Ph), 129.2 (CH_{Ph}), 128.8 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 120.3 (NCHCHN), 114.8 (*p*-CH_{Thiolat}), 55.3 (CH₂), 38.3 (Me).

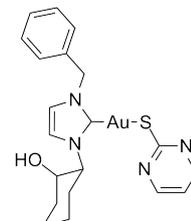
5.4.2.8 IMeCyOH-Goldpyrimidin-2-thiolat (54)

1.3 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1.8 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 10 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Das Produkt wird in MeOH gelöst und mit 2 M wässriger KOH-Lösung gewaschen. Es werden 90.9 % (0.11 mmol, 53.4 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.35 (d, 2H, *J* = 4.9 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.03 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.98 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 6.84 (t, 1H, *J* = 4.9 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 4.77-4.66 (m, 1H, O-CH oder N-CH (C₆H₁₀)), 3.89 (s, 3H, Me), 3.74-3.62 (m, 1H, O-CH oder N-CH (C₆H₁₀)), 2.32-2.24 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.16-2.13 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.92-1.84 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.51-1.39 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.6 (C-Au), 181.0 (C-S), 156.3 (*m*-CH_{Thiolat}), 121.7 (NCHCHN), 118.2 (NCHCHN), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 73.6 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.1 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 38.1 (Me) 35.4 (CH₂ (C₆H₁₀)), 31.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.5 (CH₂ (C₆H₁₀)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



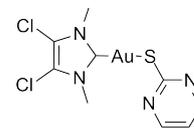
5.4.2.9 IBnCyOH-Goldpyrimidin-2-thiolat (45)

1.5 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1 ml 2 M wässriger KOH-Lösung werden nach Methode A in 10 ml MeOH für 10 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Das Rohprodukt wird in MeOH gelöst und mit 2 M wässriger KOH-Lösung gewaschen. Es werden 87.6 % (0.09 mmol, 52.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.34 (d, 2H, *J* = 4.9 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.40-7.35 (m, 5H, Ph), 7.03 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.91 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.83 (t, 1H, *J* = 4.9 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 5.50 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 5.33 (d, 1H, *J* = 14.9 Hz, CH₂-Ph), 4.80-4.75 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.66-3.64 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 2.32-2.29 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.17-2.15 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.90-1.82 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.52-1.39 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 183.6 (C-Au), 180.6 (C-S), 156.4 (*m*-CH_{Thiolat}), 135.4 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (*m*-CH_{Ph}), 128.6 (*p*-CH_{Ph}), 128.2 (*o*-CH_{Ph}), 120.3 (NCHCHN), 117.8 (NCHCHN), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 73.8 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.8 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 55.1 (CH₂-Ph), 35.7 (CH₂ (C₆H₁₀)), 31.5 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.7 (CH₂ (C₆H₁₀)). Elementaranalyse für C₂₀H₂₃N₄OSAu·0.25 NaCl [%]: ber.: C, 41.48; H, 3.97; N, 9.68; S, 5.53; gef.: C, 41.53; H, 4.55; N, 10.08; S, 5.94.



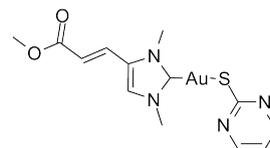
5.4.2.10 ^{Cl}IMe-Goldpyrimidin-2-thiolat (46)

1.4 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et₃N in 20 ml CH₂Cl₂ werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 71.0 % (0.17 mmol, 79.9 mg) oranger Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Et₂O überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.35 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 6.81 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 3.91 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 182.7 (C-Au), 180.9 (C-S), 156.4 (*m*-CH_{Thiolat}), 117.4 (C-Cl), 115.1 (*p*-CH_{Thiolat}), 36.8 Me; MS(ESI): *m/z* (%) = 495(100) [M+Na]⁺, 472(37) [M]⁺, 165(5) [C₅H₆Cl₂N₂]. Elementaranalyse für C₉H₉N₄SCl₂Au·1 CH₂Cl₂ [%]: ber.: C, 21.58; H, 1.98; N, 10.07; S, 5.76; gef.: C, 21.15; H, 2.14; N, 10.86; S, 5.53. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



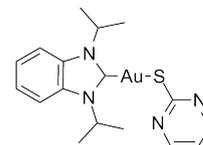
5.4.2.11 ^{AME}IMe-Goldpyrimidin-2-thiolat (47)

1.4 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et₃N in 20 ml CH₂Cl₂ werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 83.0 % (0.34 mmol, 159.7 mg) grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.32 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.43 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz, OCCH=CH), 7.33 (s, 1H, NCH), 6.77 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 6.30 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz, CH=CH), 3.97 (s, 3H, Me), 3.91 (s, 3H, Me), 3.80 (s, 3H, OMe); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 185.2 (*c*-Au), 181.0 (C-S), 166.1 (C=O), 156.4 (*m*-CH_{Thiolat}), 129.9 (*C*_{ipso}-Imidazol), 128.0 (OCCH=CH), 120.4 (NCH), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 52.0 (OMe), 38.3 (Me), 36.1 (Me); MS(ESI): *m/z* (%) = 511(100) [M+Na]⁺, 489(30) [M+H]⁺, 426(40) [M-C₄H₅O₂+Na]⁺; Elementaranalyse für C₁₃H₁₅N₄O₂SAu·0.25 CH₂Cl₂ [%]: ber.: C, 31.24; H, 3.05; N, 11.00; S, 6.29; gef.: C, 31.01; H, 2.84; N, 11.28; S, 5.76. Das Produkt zeigt rote Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.2.12 BnimDip-Goldpyrimidin-2-thiolat (55)

1.5 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 2.3 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Das Rohprodukt wird mit 2 M wässriger KOH-Lösung und Wasser gewaschen. Es werden 74.4 % (0.17 mmol, 86.7 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.36 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.66 (dd, 2H, *J* = 3.2 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.39 (dd, 2H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 6.81 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 5.60 (sept, 2H, *J* = 7.0 Hz, CHMe₂), 1.81 (d, 12H, *J* = 7.0 Hz, Me); ¹³C-NMR



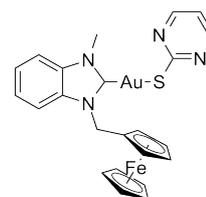
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

(CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 186.5 (C-Au), 181.1 (C-S), 156.4 (*m*-CH_{Thiolat}), 132.6 (*C*_{ipso}-Benzimidazol), 123.6 (CH_{Benzimidazol}), 115.0 (*p*-CH_{Thiolat}), 112.9 (CH_{Benzimidazol}), 53.7 (CHMe₂), 21.8 (Me). Elementaranalyse für C₁₇H₂₁N₄SAu [%]: ber.: C, 40.00; H, 4.15; N, 10.98; S, 6.28; gef.: C, 39.55; H, 4.53; N, 10.53; S, 5.68.

5.4.2.13 BnimMeFcCH₂-Goldpyrimidin-2-thiolat (48)

1.4 Äquivalente Pyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et₃N in 20 ml CH₂Cl₂ werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 67.0 % (0.06 mmol, 38.3 mg) oranger Feststoff isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.44 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, *m*-CH_{Thiolat}), 7.58-7.42 (m, 4H, CH_{Benzimidazol}), 6.87 (t, 1H, *J* = 4.8 Hz, *p*-CH_{Thiolat}), 5.54 (s, 2H, CH₂), 4.67 (t, 2H, *J* = 1.6 Hz CP_{sub}), 4.23 (s, 5H, CP_{unsub}), 4.15 (t, 2H, *J* = 1.6 Hz, Cp_{sub}), 4.08 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 186.0 (C-Au), 181.2 (C-S), 156.6 (*m*-CH_{Thiolat}), 134.0 (*C*_{ipso}-Benzimidazol), 132.8 (*C*_{ipso}-Benzimidazol), 124.3 (CH_{Benzimidazol}), 124.2 (CH_{Benzimidazol}), 115.2 (*p*-CH_{Thiolat}), 111.5 (CH_{Benzimidazol}), 111.2 (CH_{Benzimidazol}), 81.7 (*C*_{ipso}-Cp), 69.7 (Cp_{sub}), 68.7 (Cp_{sub}), 68.9 (Cp_{unsub}), 68.8 (Cp_{sub}), 48.5 (CH₂), 35.0 (Me). Elementaranalyse für C₂₃H₂₁N₄SAuFe·1 MeOH [%]: ber.: C, 42.98; H, 3.73; N, 8.36; S, 4.78; gef.: C, 42.58; H, 3.50; N, 8.54; S, 4.60.



5.4.3 Synthese der 4-Methylpyrimidin-2-thiol Derivate

5.4.3.1 Allgemeine Synthesemethode

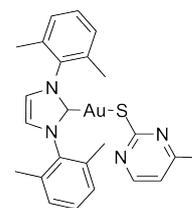
Methode A: Das 4-Methylpyrimidin-2-thiol wird mit NaOMe in Methanol gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zu der Thiolat Lösung gegeben und die Reaktionslösung 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Methode B: Pyrimidin-2-thiol und Et₃N werden in CH₂Cl₂ gelöst und mit einem Äquivalent des Carben-goldchlorids für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert, das Produkt mit Hexan gefällt und abfiltriert. Der Feststoff wird mit einer Mischung aus 2 M wässrige KOH-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet.

5.4.3.2 IXyl-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (63)

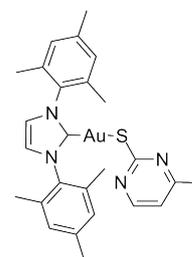
1.5 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für

6 h gerührt, anschließend 2 ml 2 M methanolische KOH in MeOH zugegeben und das Produkt isoliert. Es werden 80.6 % (0.08 mmol, 47.4 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.90 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.31 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.19 (s, 4H, $m\text{-CH}$), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 6.52 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.23 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.21 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 180.2 (C-S), 165.7 ($C_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 155.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 137.4 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-}o\text{-Me}$), 129.5 ($p\text{-CH}$), 128.7 ($m\text{-CH}$), 121.9 (NCHCHN), 114.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 24.1 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 18.0 ($o\text{-Me}$).



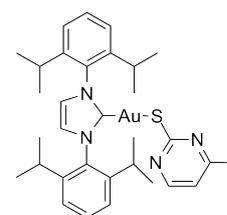
5.4.3.3 IMes-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (64)

1.5 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 79.3 % (0.076 mmol, 46.3 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.92 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.11 (s, 2H, NCHCHN), 7.00 (s, 4H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 6.53 (d, 1H, $J = 4.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.35 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.22 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 2.18 (s, 12H, $o\text{-Me}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.1 (C-Au), 180.3 (C-S), 165.7 ($C_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 155.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 139.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 ($o,p\text{-}C_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.3 ($m\text{-CH}$), 122.0 (NCHCHN), 114.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 24.0 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 21.2 ($p\text{-Me}$), 17.9 ($o\text{-Me}$).



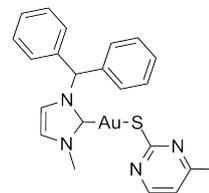
5.4.3.4 IDipp-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (65)

1.5 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 2 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 10 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt, anschließend 2 ml methanolische KOH in MeOH zugegeben und das Rohprodukt isoliert. Das Produkt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 72.0 % (0.06 mmol, 41.2 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.77 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.47 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.27 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 6.42 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.63 (m, 4H, CHMe_2), 2.14 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 1.35 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz, Me), 1.22 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 185.9 (C-Au), 180.3 (C-S), 165.4 ($C_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 155.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 145.7 ($C_{\text{ipso}}\text{-CHMe}_2$), 134.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.3 ($p\text{-CH}$), 124.0 ($m\text{-CH}$), 122.9 (NCHCHN), 113.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 28.8 (CHMe_2), 24.4 (Me), 24.0 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$).



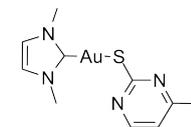
5.4.3.5 IMeCHPh₂-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (62)

1.6 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3.1 Äquivalente NaOMe in 10 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt, anschließend 2 ml methanolische KOH in MeOH zugegeben und das Produkt isoliert. Es werden 89.1 % (0.09 mmol, 50.9 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.15 (d, 1H, *J* = 5.1 Hz, CH_{Thiolat}), 7.58 (s, 1H, CHPh₂), 7.38-7.34 (m, 6H, *m,p*-CH_{Ph}), 7.26-7.23 (m, 4H, *o*-CH_{Ph}), 6.97 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.90 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.65 (d, 1H, *J* = 5.1 Hz, CH_{Thiolat}), 3.93 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.0 (C-Au), 180.6 (C-S), 166.2 (C_{ipso}-Thiolat), 155.9 (CH_{Thiolat}), 138.6 (C_{ipso}-Ph), 128.8 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 119.4 (NCHCHN), 114.7 (CH_{Thiolat}), 68.0 (CHPh₂), 38.2 (Me), 24.2 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



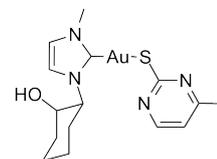
5.4.3.6 IMe-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (59)

1.5 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 2 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt, anschließend 2 ml methanolische KOH in MeOH zugegeben und das Produkt isoliert. Es werden 33.5 % (0.05 mmol, 21.3 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.18 (d, 1H, *J* = 5.0 Hz, CH_{Thiolat}), 6.92 (s, 2H, NCHCHN), 6.64 (d, 1H, *J* = 5.0 Hz, CH_{Thiolat}), 3.88 (s, 6H, Me), 2.34 (s, 3H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.7 (C-Au), 180.5 (C-S), 166.2 (C_{ipso}-Thiolat), 156.0 (CH_{Thiolat}), 121.6 (NCHCHN), 114.7 (CH_{Thiolat}), 38.0 (Me), 24.2 (Me_{Thiolat}).



5.4.3.7 IMeCyOH-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (60)

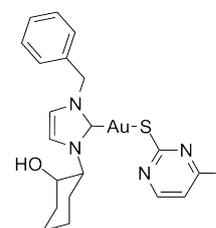
1.3 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3.7 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 10 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt in CH₂Cl₂ aufgenommen, über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Das Produkt wird erneut mit 2 M methanolischer KOH und Wasser gewaschen. Es werden 25.7 % (0.03 mmol, 15.5 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.18 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz, CH_{Thiolat}), 7.03 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN), 6.96 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 6.74 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz, CH_{Thiolat}), 4.70-4.59 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.88 (s, 3H, Me), 3.85-3.75 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 2.44 (s, 3H,



$\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 2.28-2.22 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.16-2.10 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.92-1.82 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.52-1.38 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.9 (C-Au), 180.3 (C-S), 163.9 (C_{ipso} -Thiolat), 157.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 122.2 (NCHCHN), 117.8 (NCHCHN), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 71.9 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 66.6 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 36.9 (Me), 34.5 (CH_2 (C_6H_{10})), 31.2 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.1(CH_2 (C_6H_{10})), 24.0 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 24.0 (CH_2 (C_6H_{10})). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

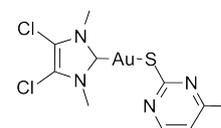
5.4.3.8 IBnCyOH-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (66)

1.6 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3.1 Äquivalente NaOMe in 20 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Das Rohprodukt wird mit 2 M methanolischer KOH in MeOH und Wasser gewaschen. Es werden 91.5 % (0.189 mmol, 109.3 mg) gelber Feststoff isoliert. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.14 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.39-7.32 (m, 5H, Ph), 7.02 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, NCHCHN), 6.90 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.69 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.50 (d, 1H, $J = 14.7$ Hz, CHPh_2), 5.33 (d, 1H, $J = 14.7$ Hz, CHPh_2), 4.74 (ddd, 1H, $J = 3.8$ Hz, $J = 10.1$ Hz, $J = 12.2$ Hz, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 3.67 (dt, 1H, $J = 4.2$ Hz, $J = 10.3$ Hz, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 2.39 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 2.29-2.24 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.17-2.11 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.88-1.80 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.52-1.38 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 180.3 (C-S), 166.9 (C_{ipso} -Thiolat), 155.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 135.4 (C_{ipso} -Ph), 129.0 (m - CHPh), 128.5 (p - CHPh), 128.2 (o - CHPh), 120.2 (NCHCHN), 117.9 (NCHCHN), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 73.6 (OCH oder NCH (C_6H_{10})), 67.1 (OCH oder NCH (C_6H_{10})), 55.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 35.5 (CH_2 (C_6H_{10})), 31.7 (CH_2 (C_6H_{10})), 25.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.6 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.1 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$). Elementaranalyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OSA}_u \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ [%]: ber.: C, 43.28; H, 4.75; N, 9.18; S, 5.25; gef.: C, 43.22; H, 5.07; N, 9.31; S, 4.97. Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.3.9 $^{\text{Cl}}$ IMe-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (56)

1.4 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 73.0 % (0.22 mmol, 107.0 mg) brauner Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Et_2O überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten werden. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.20 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 6.69 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 3.91 (s, 6H, Me), 2.37 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 182.8 (C-Au), 180.2 (C-S), 166.2 (C_{ipso} -Thiolat), 156.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 117.3 (C-Cl), 114.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 36.8 (Me),

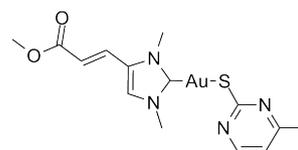


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

24.1 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); MS(ESI): m/z (%) = 509(73) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 486(57) $[\text{M}]^+$, 165(100) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2]^+$. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.3.10 ^{AME}I_{Me}-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (57)

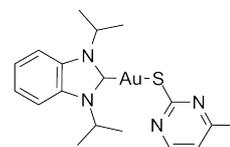
1.4 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 81.0 % (0.21 mmol, 106.0 mg) brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.18 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz, $\text{NCH}_{\text{Thiolat}}$), 7.44 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, $\text{OCCH}=\text{CH}$), 7.32 (s, 1H, NCH), 6.67 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz, CH), 6.31 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.99 (s, 3H, Me), 3.93 (s, 3H, Me),



3.82 (s, 3H, OMe), 2.35 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 185.3 (C-Au), 180.3 (C-S), 166.2 (C_{ipso} -Thiolat), 166.1 (C=O), 156.0 ($\text{NCH}_{\text{Thiolat}}$), 129.8 (C_{ipso} -Imidazol), 128.1 ($\text{OCCH}=\text{CH}$), 121.9 (NCH), 120.3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 114.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 52.1 (OMe), 38.4 (Me), 36.2 (Me), 24.1 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$). Das Produkt zeigt rote Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.3.11 BnimDip-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (67)

1.5 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 3 Äquivalente NaOMe in 15 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt, anschließend 2 ml methanolische KOH (2 M) in MeOH zugegeben und das Produkt isoliert. Es werden 68.8 % (0.08 mmol, 41.5 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.22 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.67 (dd, 2H, $J = 3.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.39 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 6.70 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.61 (sept, 2H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 2.39 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 1.80 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 186.6 (C-Au), 180.3 (C-S), 166.2 (C_{ipso} -Thiolat), 156.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$),

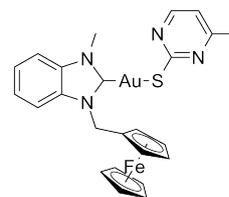


132.6 (C_{ipso} -Benzimidazol), 123.6 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 113.0 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 53.7 (CHMe_2), 24.2 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 21.9 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.3.12 BnimMeFcCH₂-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (58)

1.4 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 1.4 Äquivalente Et_3N in 20 ml CH_2Cl_2 werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 56.0 % (0.05 mmol, 33.8 mg) brauner Feststoff isoliert.

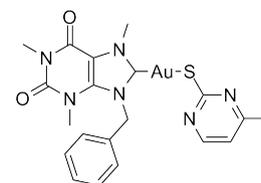
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.30 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{NCH}_{\text{Thiolat}}$), 7.58-7.42 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 6.75 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.53 (s, 2H, CH_2), 4.65 (s, br., 2H, $\text{C}_{\text{P}_{\text{sub}}}$), 4.22 (s, 5H, $\text{C}_{\text{P}_{\text{unsub}}}$), 4.14 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, $\text{C}_{\text{P}_{\text{sub}}}$), 4.09 (s, 3H, Me), 2.44 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 188.6 (C-Au), 180.5 (C-S), 166.4 (C_{ipso} -Thiolat), 156.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 134.0 (C_{ipso} -Benzimidazol), 132.8 (C_{ipso} -Benzimidazol), 124.2 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 111.5 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 111.2 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 81.8 (C_{ipso} - $\text{C}_{\text{P}_{\text{sub}}}$), 69.7 ($\text{C}_{\text{P}_{\text{sub}}}$), 68.9 ($\text{C}_{\text{P}_{\text{unsub}}}$), 68.7 ($\text{C}_{\text{P}_{\text{sub}}}$), 48.4 (CH_2), 34.9 (Me), 24.2 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); MS(ESI): m/z (%) = 675(100) $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$, 653(77) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 587(95) $[\text{M}-\text{Cp}]^+$, 331(0.02) $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{FeN}_2+\text{H}]^+$, 199(0.5) $[\text{fc}-\text{CH}_2]^+$.



5.4.3.13 BnCoffein-Gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (61)

1.2 Äquivalente 4-Methylpyrimidin-2-thiol und 2.4 Äquivalente NaOMe in 10 ml MeOH werden nach Methode A für 30 min gerührt und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt und das Produkt isoliert. Es werden 16.2 % (0.02 mmol, 10.1 mg) farbloser Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.12 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.80-7.79 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.34-7.29 (m, 3H, m,p - CH_{Ph}), 6.65 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.89 (s, 2H, CH_2 -Ph), 4.36 (s, 3H, Me), 3.73 (s, 3H, Me), 3.40 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 185.4 (C-Au), 180.3 (C-S), 167.1 (C_{ipso} -Thiolat), 155.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 153.2 (C=O), 150.6 (C=O), 140.1 (C=C), 135.4 (C_{ipso} -Ph), 129.1 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 108.2 (C=C), 53.3 (CH_2 -Ph), 39.2 (Me), 32.0 (Me), 28.8 (Me), 24.0 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$).



5.4.4 Synthese der Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat Derivate

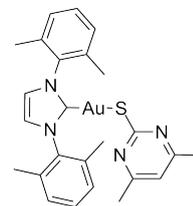
5.4.4.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat wird in MeOH gelöst, mit einem Äquivalent Carben-goldchlorid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gewaschen.

Methode B: Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat wird in CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Äquivalent des Carben-goldchlorids für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert, das Produkt mit Hexan gefällt und abfiltriert. Der Feststoff wird mit einer Mischung aus 2 M wässriger KOH-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet.

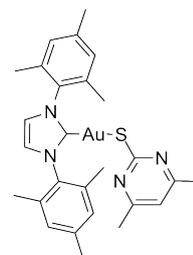
5.4.4.2 IXyl-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (78)

1.5 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 78.1 % (0.08 mmol, 47.0 mg) gelb-brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.30 (t, 2H, $J=7.5$ Hz, $p\text{-CH}_{Ph}$), 7.19 (d, 4H, $J=7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.15 (s, 2H, NCHCHN), 6.42 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.23 (s, 12H, Me), 2.16 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.9 (C-Au), 179.4 (C-S), 165.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 137.3 (C_{ipso}), 135.1 ($o\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.5 ($p\text{-CH}$), 128.6 ($m\text{-CH}$), 121.9 (NCHCHN), 113.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 23.8 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 18.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



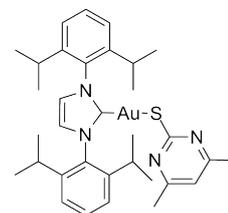
5.4.4.3 IMes-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (79)

1.6 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 72.6 % (0.07 mmol, 43.3 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.11 (s, 2H NCHCHN), 6.99 (s, 4H, $m\text{-CH}$), 6.43 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.35 (s, 6H $p\text{-Me}$), 2.19 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.17 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.2 (C-Au), 179.6 (C-S), 165.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 139.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 135.0 ($o\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.8 ($p\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.4 ($m\text{-CH}$), 122.0 (NCHCHN), 113.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 23.8 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 21.2 ($p\text{-Me}$), 18.0 ($o\text{-Me}$). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



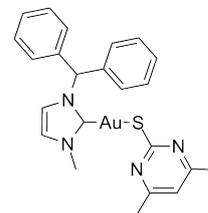
5.4.4.4 IDipp-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (76)

1.5 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 72.9 % (0.06 mmol, 43.4 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.49 (t, 2H, $J=7.8$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.29 (d, 4H, $J=7.7$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.18 (s, 2H, NCHCHN), 6.36 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.64 (sept, 4H, $J=6.9$ Hz, CHMe_2), 2.09 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$), 1.37 (d, 12H, $J=6.9$ Hz, Me), 1.24 (d, 12H, $J=6.9$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 186.1 (C-Au), 179.4 (C-S), 165.1 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 145.7 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CHMe}_2$), 134.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.4 ($p\text{-CH}$), 124.1 ($m\text{-CH}$), 122.9 (NCHCHN), 113.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 28.8 (CHMe_2), 24.6 (Me), 23.9 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



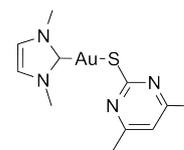
5.4.4.5 IMeCHPh₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (77)

1.5 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 81.9 % (0.09 mmol, 50.4 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.59 (s, 1H, CH-Ph₂), 7.38-7.33 (m, 6H, *m,p*-CH), 7.25-7.23 (m, 4H, *o*-CH), 6.96 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.91 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.53 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 3.94 (s, 3H, Me), 2.24 (s, 6H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 179.9 (C-S), 165.7 (C_{ipso}-Thiolat), 138.6 (C_{ipso}-Ph), 128.8 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 122.0 (NCHCHN), 119.2 (NCHCHN), 114.2 (CH_{Ph}), 68.0 (CHPh₂), 38.2 (Me), 24.0 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



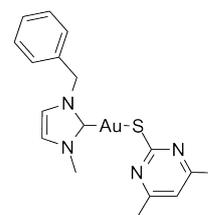
5.4.4.6 IMe-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (80)

1.5 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid (1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 62.8 % (0.10 mmol, 41.3 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 6.96 (s, 2H, NCHCHN), 6.56 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 3.91 (s, 6H, Me), 2.31 (s, 6H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.7 (C-Au), 180.0 (C-S), 165.7 (C_{ipso}-Thiolat), 121.6 (NCHCHN), 114.2 (CH_{Thiolat}), 38.0 (Me), 24.0 (Me_{Thiolat}).



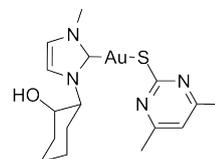
5.4.4.7 IMeBn-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (81)

1 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 20 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 63.4 % (0.08 mmol, 39.8 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.44-7.40 (m, 2H, *o*-CH), 7.39-7.33 (m, 3H, *m,p*-CH), 6.93 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.89 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.53 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 5.51 (s, 2H, CHPh₂), 3.94 (s, 3H, Me), 2.25 (s, 6H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 182.6 (C-Au), 180.0 (C_{ipso}-S), 165.7 (C_{ipso}-Thiolat), 135.5 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 122.0 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN), 114.1 (CH_{Thiolat}), 54.9 (CH₂-Ph), 38.0 (Me), 23.9 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



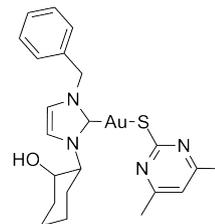
5.4.4.8 IMeCyOH-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (68)

1.4 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 15 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid in CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt. Es werden 78.5 % (0.04 mmol, 20.3 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.02 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz NCHCHN), 6.97 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN), 6.59 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 4.57-4.49 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.99-3.93 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.91 (s, 3H, Me), 2.37 (s, 6H, Me_{Thiolat}), 2.25-2.11 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.94-1.81 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.52-1.38 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 185.1 (C-Au), 179.2 (C-S), 166.0 (C_{ipso}-Thiolat), 121.6 (NCHCHN), 117.1 (NCHCHN), 114.5 (CH_{Thiolat}), 73.2 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.2 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 38.3 (Me), 35.1 (CH₂ (C₆H₁₀)), 32.5 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.4 (CH₂ (C₆H₁₀)), 23.8 (Me_{Thiolat}).



5.4.4.9 IBnCyOH-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (69)

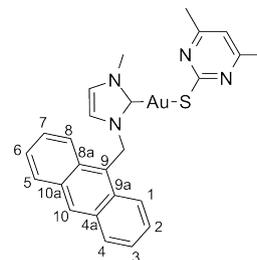
1.3 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 10 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Es werden 70.8 % (0.15 mmol, 89.9 mg) grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.39-7.33 (m, 5H, Ph), 7.02 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.89 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.55 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 5.55 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz, CH₂-Ph), 5.41 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz, CH₂-Ph), 4.59-4.54 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.91 (dt, 1H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 10.4 Hz, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 2.27 (s, 6H, Me_{Thiolat}), 2.21-2.18 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.15-2.12 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.85-1.79 (m, 3H, CH₂ Cyhex), 1.49-1.33 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 179.6 (C-S), 166.0 (C_{ipso}-Me_{Thiolat}), 135.5 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (*m*-CH_{Ph}), 128.6 (*p*-CH_{Ph}), 128.3 (*o*-CH_{Ph}), 73.4 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.3 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 55.3 (CH₂-Ph), 35.2 (CH₂ (C₆H₁₀)), 32.4 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.5 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.0 (Me_{Thiolat}). Elementaranalyse für C₂₂H₂₇N₄OSAu·1 MeOH [%]: ber.: C, 44.23; H, 4.97; N, 8.97; S, 5.13; gef.: C, 43.98; H, 5.41; N, 9.54; S, 5.69. Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.4.10 IMeAntrCH₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (70)

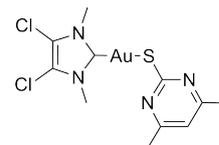
1.5 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 10 ml MeOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Es werden 56.1 % (0.06 mmol, 34.2 mg) hell gelber Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.58 (s, 1H, H10), 8.42 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, H1 und H4 oder H5 und H8), 8.08 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H1 und H4 oder H5 und H8), 7.60 (dq, 2H, $J = 8.6$ Hz, $J = 2.6$ Hz, H2 und H3 oder H6 und H7), 7.54-7.51 (m, 2H, H2 und H3 oder H6 und H7), 6.70 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.52 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 6.49 (s, 2H, CH_2), 6.36 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, NCHCHN), 3.94 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 179.9 (C-S), 165.8 (C_{ipso} -Thiolat), 131.4 (C4a und C10a oder C8a und C9a), 131.0 (C4a und C10a oder C8a und C9a), 129.8 (C10), 129.4 (C1 und C4 oder C5 und C8), 127.8 (C2 und C3 oder C6 und C7), 125.4 (C2 und C3 oder C6 und C7), 124.5 (C9), 123.4 (C1 und C4 oder C5 und C8), 121.3 (NCHCHN), 119.5 (NCHCHN), 114.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 46.7 (CH_2), 38.1 (Me), 23.8 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$).



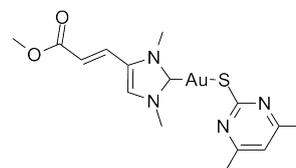
5.4.4.11 $^{\text{Cl}}$ IMe-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (72)

1.4 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat in 20 ml CH_2Cl_2 werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 75.0 % (0.18 mmol, 88.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Et_2O überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 6.58 (s, 1h, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 3.93 (s, 6H, Me), 2.31 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 183.0 (C-Au), 179.7 (C-S), 165.7 (C_{ipso} -Thiolat), 117.3 (C-Cl), 114.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 36.8 (Me), 23.9 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); MS(ESI): m/z (%) = 522(53) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 501 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 165(45) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2]^+$. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



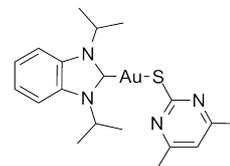
5.4.4.12 $^{\text{AME}}$ IMe-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (73)

1.4 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat in 20 ml CH_2Cl_2 werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 75.0 % (2.4 mmol, 125.7 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.45 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, $\text{OCCH}=\text{CH}$), 7.31 (s, 1H, NCH), 6.56 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 6.31 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.01 (s, 3H, Me), 3.94 (s, 3H, Me), 3.83 (s, 3H, OMe), 2.30 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 185.6 (C-Au), 179.8 (C-S), 166.2 (C=O), 165.7 (C_{ipso} -Thiolat), 129.8 (C_{ipso} -Imidazol), 128.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 121.8 (NCH), 120.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 114.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 52.1 (OMe), 38.3 (Me), 36.2 (Me), 23.9 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$).



5.4.4.13 BnimDip-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (71)

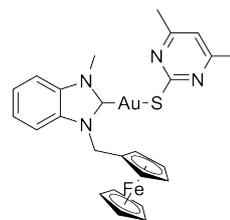
1.1 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat werden nach Methode A in 5 ml EtOH gelöst und anschließend das Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 4 h gerührt. Es werden 37.5 % (0.07 mmol, 36.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.58 (dd, 2H, *J* = 3.2 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.30 (dd, 2H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 6.2 Hz CH_{Benzimidazol}), 6.52 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 5.53 (sept, 2H, *J* = 6.9 Hz, CHMe₂), 2.28



(s, 6H, Me_{Thiolat}), 1.71 (d, 12H, *J* = 7.0 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 186.5 (C-Au), 179.8 (C-S), 165.7 (C_{ipso}-Me_{Thiolat}), 132.7 (C_{ipso}-Benzimidazol), 123.7 (Benzimidazol), 114.2 (CH_{Thiolat}), 112.9 (Benzimidazol), 53.7 (CHMe₂), 23.8 (Me_{Thiolat}), 21.9 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.4.14 BnimMeFcCH₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (74)

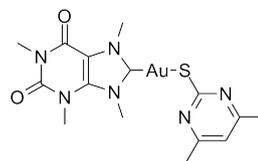
1.4 Äquivalente Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat in 20 ml CH₂Cl₂ werden nach Methode B mit dem Carben-goldchlorid gerührt. Es werden 84.0 % (0.16 mmol, 107.0 mg) grünlicher Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Et₂O überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.56-7.42 (m, 4H, CH_{Benzimidazol}), 6.62 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 5.52 (s, 2H, CH₂), 4.60 (s, br., 2H, Cp_{sub}), 4.20 (s, 5H, Cp_{unsub}), 4.13-4.11 (m, 5H, Cp_{sub}, Me), 2.39 (Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]):



δ 188.7 (C-Au), 179.8 (C-S), 165.8 (C_{ipso}-Thiolat), 134.0 (C_{ipso}-Benzimidazol), 132.8 (C_{ipso}-Benzimidazol), 124.2 (CH_{Benzimidazol}), 124.1 (CH_{Benzimidazol}), 114.4 (CH_{Thiolat}), 111.5 (CH_{Benzimidazol}), 111.2 (CH_{Benzimidazol}), 81.9 (C_{ipso}-Cp), 69.7 (Cp_{sub}), 68.9 (Cp_{unsub}), 68.7 (Cp_{sub}), 48.3 (CH₂), 34.9 (Me), 24.1 (Me_{Thiolat}); MS(ESI): *m/z* (%) = 689(27) [M+H+Na]⁺, 667(65) [M+H]⁺, 601(37) [M-Cp]⁺, 331(0.02) [C₁₉H₁₈FeN₂+H]⁺, 199(0.5) [fc-CH₂]⁺.

5.4.4.15 MeCoffein-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (75)

1 Äquivalent Carben-silberacetat in 15 ml CH₂Cl₂ wird unter N₂ mit 1 Äquivalent [AuCl(Me₂S)] versetzt und für 4 h gerührt. Die Reaktionslösung wird in eine Lösung aus 1.1 Äquivalenten Natrium-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat in 5 ml MeOH filtriert und anschließend 30 min gerührt. Die Suspension wird abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Es werden 73.9 % (0.13 mmol, 69.2 mg) farbloser Feststoff isoliert, der nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Elementaranalyse für C₁₅H₁₉N₆O₂SAu [%]: ber.: C, 33.09; H, 3.52; N, 15.44; S, 5.89; gef.: C, 32.73; H, 3.47;



N, 15.24; S, 5.96. IR (KBr, [cm⁻¹]) $\nu = 1708, 1667$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.5 Synthese der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol-Derivate

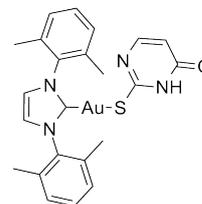
5.4.5.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Das Carben-goldchlorid wird mit 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und NaOMe in 10 ml Methanol für 6 h gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel aufkonzentriert. Das Produkt wird mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet.

Methode B: Das 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol wird mit NaOMe in Methanol für 5-10 min gerührt. Das NHC-Goldchlorid wird in CH₂Cl₂ gelöst und zu der Thiolat-Lösung gegeben und die Reaktionslösung 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

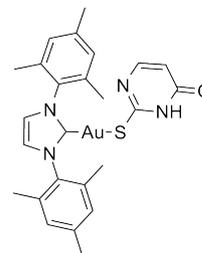
5.4.5.2 IXyl-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (84)

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid werden mit 1.3 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 1.5 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Es werden 78.6 % (0.08 mmol, 47.2 mg) bräunlicher Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.86 (s, br, 1H, NH), 7.52 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, CH_{Thiolat}), 7.39 (dd, 2H, $J = 7.0$ Hz, $J = 8.2$ Hz, *p*-CH), 7.29 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, *m*-CH), 7.24 (s, 2H, NCHCHN), 5.94 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, CH_{Thiolat}), 2.23 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 182.1 (C-Au), 168.8 (C-O), 162.1 (C-S), 154.9 (CH_{Thiolat}), 136.8 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 134.8 (*o*-C_{ipso}-Ph), 130.2 (*p*-CH), 129.1 (*m*-CH), 122.4 (NCHCHN), 109.4 (CH_{Thiolat}), 17.8 (*o*-Me); IR (KBr, [cm⁻¹]) $\nu = 1672$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$).



5.4.5.3 IMes-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (85)

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid werden mit 1.5 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 2.1 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Es werden 88.2 % (0.08 mmol, 51.6 mg) grauer Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 8.90 (s, br, 1H, NH), 7.53 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, CH_{Thiolat}), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 7.07 (s, 4H, *m*-CH), 5.94 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, CH_{Thiolat}), 2.38 (s, 6H, *p*-Me), 2.17 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 182.2 (C-Au), 168.9 (C-O), 162.0 (C-S), 154.8 (CH_{Thiolat}), 140.2 (*C*_{ipso}-C₆H₂), 134.4 *o*-C_{ipso}-Me), 134.3 (*p*-C_{ipso}-Me),

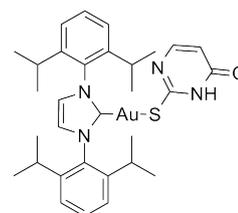


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

129.7 (*m*-CH), 122.5 (NCHCHN), 109.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 21.1(*p*-Me), 17.7 (*o*-Me); IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1651$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$).

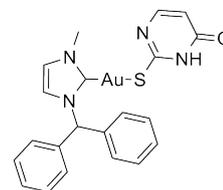
5.4.5.4 IDipp-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (86)

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird mit 1.5 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 2 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Es werden 53.3 % (0.04 mmol, 30.6 mg) blass gelber Feststoff erhalten. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.59 (s, br, 1H, NH), 7.55 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, *p*-CH), 7.44 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.34 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, *m*-CH), 7.24 (s, 2H, NCHCHN), 5.86 (d, 1H, $J = 5.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.57 (sept, 4H, $J = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.35 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.24 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 184.0 (C-Au), 168.8 (C-O), 162.0 (C-S), 154.8 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 145.4 ($\text{C}_{\text{ipso-CHMe}_2}$), 133.5 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3}$), 124.5 (*m*-CH), 123.3 (NCHCHN), 109.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 28.9 (CHMe_2), 24.5 (Me), 24.0 (Me); IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1695$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



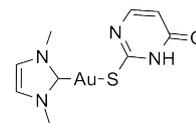
5.4.5.5 IMeCHPh₂-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (87)

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird mit 1.1 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 1.1 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Es werden 62.0 % (0.06 mmol, 35.5 mg) blass gelber Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 9.79 (s, br, 0.5H, NH), 7.69 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.41 - 7.37 (m, 6H, *m,p*-Ph), 7.31 (s, 1H, CHPh_2), 7.21 - 7.19 (m, 4H, *o*-Ph), 6.99 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.89 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.06 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 3.92 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 180.0 (C-Au), 169.1 (C-O), 163.2 (C-S), 153.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 129.0 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 120.2 (NCHCHN), 109.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 68.4 (CHPh_2), 38.4 (Me); IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1652$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.5.6 IMe-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (82)

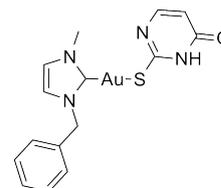
Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird mit 1.1 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 1.3 Äquivalenten NaOMe nach Methode A. Es werden 41.4 % (0.06 mmol, 27.1 mg) farbloser Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 600 MHz, [ppm]): δ 12.23 (s, br, 1H, NH), 7.57 (s, br, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.42 (s, br, NCHCHN), 5.84 (s, br, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$),



3.77 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 181.5 (C-Au), 167.1 (C-O), 162.9 (C-S), 155.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 123.2 (NCHCHN), 109.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 37.3 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 1649$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

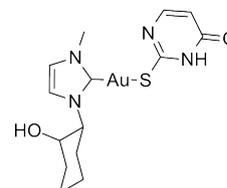
5.4.5.7 IMeBn-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (83)

1.1 Äquivalente 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 3.3 Äquivalenten NaOMe nach Methode B in 10 ml MeOH gelöst und für 5 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu der Thiolat-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird gerührt, das Produkt mit Wasser gefällt und getrocknet. Es werden 66.8 % (0.08 mmol, 39.8 mg) grauer Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 9.5 (s, br, 0.5H, NH), 7.68 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.28-7.26 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.22-7.19 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.00 (d, 1H, $J = 1.4$ Hz, NCHCHN), 6.94 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHN), 6.06 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.44 (s, 2H, CH_2 -Ph), 3.91 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.2 (C-Au), 167.7 (C-O), 162.8 (C-S), 155.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 136.1 (C_{ipso} -Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 122.9 (NCHCHN), 120.8 (NCHCHN), 109.7 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 54.7 (CH_2), 38.3 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 1664$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



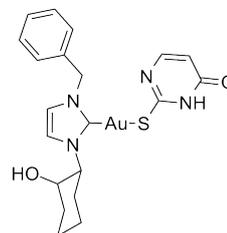
5.4.5.8 IMeCyOH-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (88)

1.3 Äquivalente 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe nach Methode B in 10 ml MeOH gelöst und für 5 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu der Thiolat-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, das Produkt mit Et_2O gefällt und getrocknet. Es werden 45.6 % (0.05 mmol, 27.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.69 (d, 1H, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.08 (s, br, 1H, NCHCHN), 7.02 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.05 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 4.68-4.62 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.87 (s, 3H, Me), 3.70 (td, 1H, $J = 4.5$ Hz, $J = 10.3$ Hz, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 2.34-2.25 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.15-2.06 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.93-1.77 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.55-1.37 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.2 (C-Au), 168.5 (C-O), 163.5 (C-S), 154.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 122.1 (NCHCHN), 117.5 (NCHCHN), 108.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 73.5 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.3 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 38.2 (Me), 35.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 31.5 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.9 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.3 (CH_2 (C_6H_{10})); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 1633$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$).



5.4.5.9 IBnCyOH-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (89)

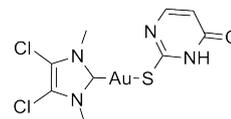
Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird mit 1.5 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 3.5 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel aufkonzentriert. Es werden 83.6 % (0.09 mmol, 53.4 mg) grauer Feststoff mit Hexan ausgefällt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 10.32 (s, br, 1H, NH), 7.71 (d, 1H, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.42 - 7.33 (m, 5H, Ph), 7.07 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHN), 6.95 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHN), 6.07 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.46 (d, 1H,



$J = 14.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.29 (d, 1H, $J = 14.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.72 - 4.66 (m, 1H, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 3.71 - 3.64 (m, 1H, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 2.30 (dt, 1H, $J = 5.8$ Hz, $J = 11.4$ Hz, CH_2 (C_6H_{10})), 2.16 - 2.10 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.93 - 1.73 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.55 - 1.38 (m, 3H CH_2 (C_6H_{10})); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.1 (C-Au), 168.2 (C-O), 163.4 (C-S), 155.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 135.1 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 129.1 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 120.8 (NCHCHN), 118.0 (NCHCHN), 109.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 73.5 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.5 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 55.2 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 35.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 31.5 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.9 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.4 (CH_2 (C_6H_{10})) Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{SAu}$ ·1.5 MeOH [%]: ber.: C, 39.54; H, 4.28; N, 9.23; S, 4.28; gef.: C, 40.60; H, 4.32; N, 8.97; S, 4.23; IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1665$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.5.10 $^{\text{Cl}}$ IME-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (90)

1.2 Äquivalente 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe nach Methode B in 10 ml MeOH gelöst und für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu der Thiolat-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Produkt mit Wasser gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 85.4 % (0.11 mmol, 54.3 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 600 MHz, [ppm]): δ 12.11 (s, 1H, NH), 7.58 (d, 1H, $J = 5.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.87 (d, 1H, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 3.83 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 151 MHz, [ppm]): δ 182.1 (C-Au), 166.0 (C-O), 161.7 (C-S), 155.3 ($\text{C}_{\text{ipso-Thiolat}}$), 116.9 (C-Cl), 109.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 36.6 (Me); IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1667$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

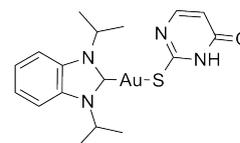


Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.5.11 BnimDip-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (91)

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird mit 1.4 Äquivalenten 4-Hydroxypyrimidin-2-thiol und 1.9 Äquivalenten NaOMe nach Methode A gerührt. Es werden 76.1 % (0.09 mmol, 46.1 mg) farbloser Feststoff

erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 9.75 (s, 1H, NH), 7.68 (dd, 3H, $J = 3.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$ und $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.42 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 6.10 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 5.48 (sept, 2H, $J = 6.7$ Hz, CHMe_2), 1.81 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 185.1 (C-Au), 167.0 (C-O), 163.1 (C-S), 155.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzimidazol}}$), 124.1 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.1 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 109.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 54.1 (CHMe_2), 22.0 (Me); IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1666$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



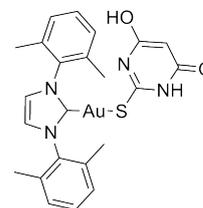
5.4.6 Synthese der 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiolDerivate

5.4.6.1 Allgemeine Synthesemethode

4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol wird mit NaOMe in 10 ml Methanol gelöst und für 5 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und 6-24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit H_2O oder Et_2O gefällt, abfiltriert und getrocknet.

5.4.6.2 IXyl-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (95)

1.2 Äquivalente 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in MeOH gelöst, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, aufkonzentriert und das Produkt mit H_2O gefällt. Es werden 85.9 % (0.09 mmol, 52.8 mg) brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz, [ppm]): δ 10.67 (s, br, 2H, NH,OH), 7.91 (s, 2H, NCHCHN), 7.41-7.34 (m, 2H, $p\text{-CH}_{Ph}$), 7.29 (d, 4H, $J = 7.4$ Hz, $m\text{-CH}_{Ph}$), 4.61 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.16 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 101 MHz, [ppm]): δ 179.6 (C-Au), 137.1 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3}$), 134.8 ($\text{C}_{\text{ipso-Me}}$), 129.5 ($p\text{-CH}$), 128.5 ($m\text{-CH}$), 123.5 (NCHCHN), 17.4 (Me). Die ^{13}C -Signale des Thiolatliganden können nicht beobachtet werden; IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 2885$ (br, $\nu(\text{OH})$), 1613 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1551 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1397 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 826 ($\nu(\text{C}-\text{S})$).

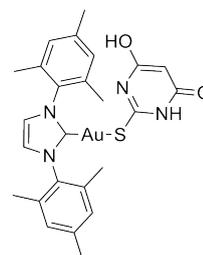


5.4.6.3 IMes-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (94)

1.2 Äquivalente 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in MeOH gelöst, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird einrotiert und das Produkt mit H_2O gefällt und gewaschen. Es werden 88.7 % (0.08 mmol, 51.5 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz, [ppm]): δ 10.74 (s, br, 2H, NH,OH), 7.83 (s, 2H, NCHCHN), 7.09 (s, 4H, $m\text{-CH}_{Ph}$), 4.71 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.31 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.11 (s, 12H, $o\text{-Me}$).

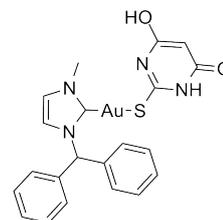
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 101 MHz, [ppm]): δ 180.8 (C-Au), 138.9 (C_{ipso} - C_6H_2), 134.6 (p - C_{ipso} -Me), 134.4 (o - C_{ipso} -Me), 129.0 (m - CHPh), 123.5 (NCHCHN), 20.7 (p -Me), 17.3 (o -Me); Die ^{13}C -Signale des Thiolatliganden können nicht beobachtet werden. IR (KBr, [cm^{-1}]) ν = 2855 ($\nu(\text{OH})$), 1612 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1541 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1360 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 800 ($\nu(\text{C}-\text{S})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



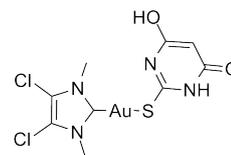
5.4.6.4 IMeCHPh₂-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (93)

1.2 Äquivalente 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in MeOH gelöst, das Carben-goldchlorid zugegeben und für 24 h gerührt. Die entstandene Suspension wird filtriert und der Feststoff getrocknet. Es werden 18.2 % (0.02 mmol, 10.7 mg) blass gelber Feststoff isoliert, der weder in CHCl_3 noch DMSO oder einem anderen Lösungsmittel gelöst werden kann. IR (KBr, [cm^{-1}]) 2885 ($\nu(\text{OH})$), 1638 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1535 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1383 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 807 ($\nu(\text{C}-\text{S})$).



5.4.6.5 ^{Cl}I Me-Gold-4,6-dihydroxypyrimidin-2-thiolat (92)

1.2 Äquivalente 4,6-Dihydroxypyrimidin-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in MeOH gelöst, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt. Das Produkt fällt nach dem Abtrennen des MeOH aus der Reaktionslösung aus und wird abfiltriert. Das Produkt ist nicht mehr löslich in CHCl_3 und DMSO. Es werden 54.2 % (0.07 mmol, 35.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. IR (KBr, [cm^{-1}]) 3228 ($\nu(\text{NH})$), 2871 ($\nu(\text{OH})$), 1628 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1537 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1388 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 801 ($\nu(\text{C}-\text{S})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



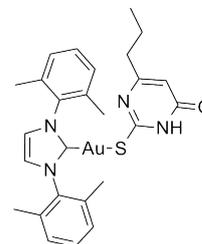
5.4.7 Synthese der 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol-Derivate

5.4.7.1 Allgemeine Synthesemethode

1 Äquivalent Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu einer Lösung aus 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und NaOMe in 10 ml MeOH gegeben. Die Reaktionslösung wird für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt, das CH_2Cl_2 unter reduziertem Druck entfernt und das MeOH aufkonzentriert. Das Produkt wird mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet.

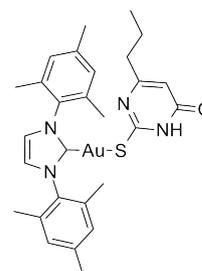
5.4.7.2 IXyl-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (97)

Die Lösung aus 1.2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol, 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid wird für 6 h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und dann wie beschrieben aufgearbeitet. Es werden 81.1 % (0.08 mmol, 52.1 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.92 (s, 1H, NH), 7.38 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.28 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.24 (s, 2H, NCHCHN), 5.80 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.36-2.28 (m, 2H, CH_2), 2.23 (s, 12H, Me), 1.58-1.63 (m, 2H, CH_2), 0.90-0.94 (m, 3H, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 169.1 (C-O), 168.1 (C-S), 162.7 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 136.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 134.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-o-Me}$), 130.2 ($p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 129.1 ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 122.4 (NCHCHN), 106.3 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 39.7 (C- CH_2), 21.2 (CH_2), 17.8 ($o\text{-Me}$), 13.6 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 1652$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



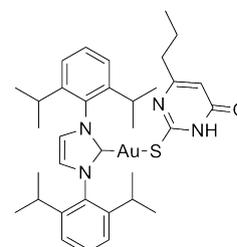
5.4.7.3 IMes-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (96)

Die Lösung aus 2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und 4 Äquivalenten NaOMe wird 5 min gerührt und nach Zugabe des Carben-goldchlorids wird für 24 h weitergerührt. Es werden 95.9 % (0.09 mmol, 58.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Wasser überschichteten DMSO-Lösung erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.73 (s, 1H, NH), 7.18 (s, 2H, NCHCHN), 7.08 (s, 4H, $m\text{-CH}$), 5.80 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.38 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.31 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, N- CH_2), 2.17 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 1.60 (sext, 2H, $J = 7.5$ Hz, CH_2), 0.91 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, $\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 182.4 (C-Au), 169.0 (C-O), 167.1 (C-S), 162.6 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Thiolat}$), 140.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.4 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-o-Me}$), 134.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-p-Me}$), 129.8 ($m\text{-CH}$), 122.5 (NCHCHN), 106.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 39.6 (C- CH_2), 21.2 (CH_2), 21.2 ($p\text{-Me}$), 17.7 ($o\text{-Me}$), 13.7 ($\text{Me}_{\text{Thiolat}}$); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 1647$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$).



5.4.7.4 IDipp-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (98)

Die Lösung aus 1.3 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und 3.8 Äquivalenten NaOMe wird 5 min gerührt und nach Zugabe des Carben-goldchlorids für weitere 24 h gerührt. Es werden 99.1 % (0.08 mmol, 59.9 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.47 (s, 1H, NH), 7.58 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.36 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.26 (s, 2H, NCHCHN), 5.74 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 2.60 (sept, 4H, $J = 6.8$ Hz, CHMe_2), 2.27 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, CH_2), 1.56 (sext, 2H, $J = 7.2$ Hz, C- CH_2), 1.38 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.26 (d,

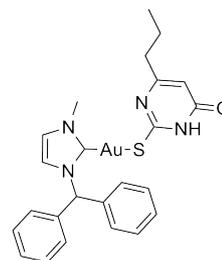


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 0.89 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, Me_{Thiolat}), ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.2 (C-Au), 168.9 (C-O), 166.9 (C-S), 162.5 (C_{ipso}-Thiolat), 145.4 (C_{ipso}-C₆H₃), 133.5 (C_{ipso}-CHMe₂), 131.2 (*p*-CH), 124.6 (*m*-CH), 123.4 (NCHCHN), 106.3 (CH_{Thiolat}), 39.5 (C-CH₂), 28.9 (CHMe₂), 24.5 (Me), 24.0 (Me), 21.2 (CH₂), 13.7 (Me_{Thiolat}); IR (KBr, [cm⁻¹]) $\nu = 1653$ (ν (C=O)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.7.5 IMeCHPh₂-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (99)

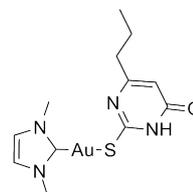
Die Lösung aus 2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und 4 Äquivalenten NaOMe wird 10 min gerührt und nach Zugabe des Carben-goldchlorids für weitere 24 h gerührt. Es werden 91.8 % (0.09 mmol, 56.4 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 600 MHz, [ppm]): δ 11.79 (s, 1H, NH), 7.51 (s, 1H, CHPh₂), 7.45-7.36 (m, 6H, *m,p*-CH_{Ph}), 7.26 (d, br, 4H, $J = 7.4$ Hz, *o*-CH_{Ph}), 7.16 (s, br, 1H, NCHCHN), 7.15 (s, br, 1H, NCHCHN), 5.64 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 3.85 (s, 3H, Me), 2.18 (s, br, 2H, C-CH₂), 1.47 (s, br, 2H, CH₂), 0.76 (s, br, 3H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 183.7 (C-Au), 168.0 (C-O),



165.4 (C-S), 162.8 (C_{ipso}-Thiolat), 138.5 (C_{ipso}-Ph), 128.7 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 123.7 (NCHCHN), 119.9 (NCHCHN), 107.6 (CH_{Thiolat}), 67.3 (CHPh₂), 39.7 (C-CH₂), 37.6 (Me), 20.6 (CH₂), 13.3 (Me_{Thiolat}); IR (KBr, [cm⁻¹]) $\nu = 1645$ (ν (C=O)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

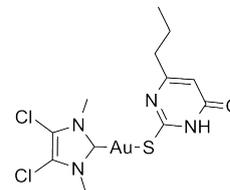
5.4.7.6 IMe-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (100)

Die Lösung aus 1.2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol, 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid wird für 24 h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und dann wie beschrieben aufgearbeitet. Es werden 80.8 % (0.12 mmol, 56.0 mg) beiger Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 10.17 (s, br, NH), 6.96 (s, 2H, NCHCHN), 5.88 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 3.89 (s, 6H, Me), 2.44 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, C-CH₂), 1.69 (sext, 2H, $J = 7.5$ Hz, CH₂), 0.98 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 180.3 (C-Au), 168.9 (C-O), 165.8 (C-S), 162.2 (C_{ipso}-Thiolat), 121.9 (NCHCHN), 105.8 (CH_{Thiolat}), 39.5 (C-CH₂), 38.1 (Me), 21.1 (CH₂), 13.6 (Me_{Thiolat}); IR (KBr, [cm⁻¹]) $\nu = 1646$ (ν (C=O)).



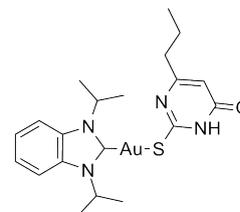
5.4.7.7 ^{Cl}Ime-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (101)

Die Lösung aus 1.2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol und 1.9 Äquivalenten NaOMe wird 5 min gerührt und nach Zugabe des Carben-goldchlorids wird für 24 h weitergerührt. Es werden 66.0 % (0.09 mmol, 45.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 600 MHz, [ppm]): δ 11.92 (s, 1H NH), 5.71 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 3.84 (s, 6H, Me), 2.24 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH₂), 1.56 (sext, 2H, *J* = 7.3 Hz, CH₂), 0.88 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 182.1 (C-Au), 168.2 (C-O), 166.7 (C-S), 163.0 (C_{ipso}-Thiolat), 117.8 (C-Cl), 106.7 (CH_{Thiolat}), 39.9 (CH₂), 36.5 (Me), 20.7 (CH₂), 13.5 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.7.8 BnimDip-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (102)

Die Lösung aus 1.2 Äquivalenten 2-Mercapto-6-propylpyrimidin-4-ol, 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid wird für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 68.5 % (0.08 mmol, 46.7 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 600 MHz, [ppm]): δ 11.97 (s, 1H, NH), 7.98 (dd, 2H, *J* = 3.0 Hz, *J* = 6.0 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.46 (dd, 2H *J* = 2.9 Hz, *J* = 6.1 Hz, CH_{Benzimidazol}), 5.72 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 5.43 (sept, 2H, *J* = 6.9 Hz, CHMe₂), 2.27 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, C-CH₂), 1.74 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me), 1.61 - 1.54 (m, 2H, CH₂), 0.89 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 167.8 (C-O), 166.8 (C-S), 163.0 (C_{ipso}-Thiolat), 131.9 (C_{ipso}-Benzimidazol), 124.0 (CH_{Benzimidazol}), 113.1 (CH_{Benzimidazol}), 105.9 (CH_{Thiolat}), 52.6 (CHMe₂), 39.7 (C-CH₂), 21.7 (Me), 20.8 (CH₂), 13.5 (Me_{Thiolat}); IR (KBr, [cm⁻¹]) ν = 1648 (ν(C=O)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.8 Synthese der 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate

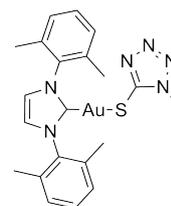
5.4.8.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: NaOMe wird mit 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in Methanol gelöst, mit dem Carben-goldchlorid in CH₂Cl₂ versetzt und für 6-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser oder Et₂O gefällt, abfiltriert und gewaschen.

Methode B: Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml THF gelöst und mit 1 Äquivalent Methylthioisocyanat in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

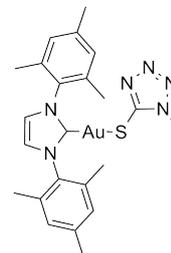
5.4.8.2 IXyl-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (108)

Methode A: 1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 6 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 81.2 % (0.08 mmol, 47.8 mg) brauner Feststoff isoliert. **Methode B:** Es werden 54.7 % (0.03 mmol, 16.1 mg) brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.37 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.24 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.21 (s, 2H, NCHCHN), 3.57 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 2.20 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 181.3 (C-Au), 157.8 (C-S), 136.9 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.1 (C_{ipso}-*o*-Me), 129.9 (*p*-CH), 128.8 (*m*-CH), 122.2 (NCHCHN), 33.7 (Me_{Thiolat}), 17.8 (Me).



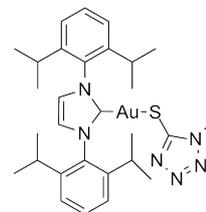
5.4.8.3 IMes-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (109)

1.9 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 86.7 % (0.08 mmol, 48.1 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.15 (s, 2H, NCHCHN), 7.03 (s, 4H, *m*-CH), 3.61 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 2.39 (s, 6H, *p*-Me), 2.14 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 181.4 (C-Au), 157.0 (C-S), 139.9 (C_{ipso}-C₆H₂), 134.7 (C_{ipso}-*o*-Me), 134.5 (C_{ipso}-*p*-Me), 129.4 (*m*-CH), 122.3 (NCHCHN), 33.7 (Me_{Thiolat}), 21.1 (*p*-Me), 17.7 (*o*-Me).



5.4.8.4 IDipp-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (104)

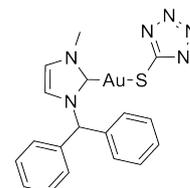
4 Äquivalente NaOMe und 2.1 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 91.3 % (0.09 mmol, 52.5 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.56 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, *p*-CH), 7.32 (d, 4H, *J* = 7.8 Hz, *m*-CH), 7.22 (s, 2H, NCHCHN), 3.39 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 2.56 (sept, 4H, *J* = 6.9 Hz, CHMe₂), 1.30 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me), 1.24 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz,



[ppm]: δ 183.2 (C-Au), 157.3 (C-S), 145.7 (C_{ipso} -C₆H₃), 133.8 (C_{ipso} -CHMe₂), 130.9 (*p*-CH), 124.3 (*m*-CH), 123.2 (NCHCHN), 33.4 (Me_{Thiolat}), 28.8 (CHMe₂), 24.4 (Me), 24.0 (Me).

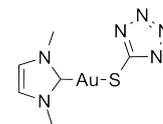
5.4.8.5 IMeCHPh₂-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (110)

1.9 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 96.9 % (0.10 mmol, 64.3 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.38-7.33 (m, 7H, CHPh₂, *m,p*-CH_{Ph}), 7.22-7.18 (m, 4H, *o*-CH_{Ph}), 6.98 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.87 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN), 3.93 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 3.91 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 180.1 (C-Au), 158.6 (C-S), 138.2, (C_{ipso} -Ph), 128.9, (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 119.9 (NCHCHN), 68.3 (CHPh₂), 38.4 (Me), 33.9 (Me_{Thiolat}).



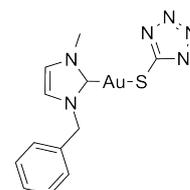
5.4.8.6 IMe-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (105)

1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 6 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 70.0 % (0.11 mmol, 43.0 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 6.98 (s, 2H, NCHCHN), 3.97 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 3.91 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 179.7 (C-Au), 158.8 (C-S), 121.8 (NCHCHN), 38.1 (Me), 33.9 (Me_{Thiolat}).



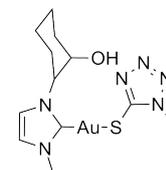
5.4.8.7 IMeBn-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (103)

3 Äquivalente NaOMe und 1.5 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 6 Stunden gerührt und das Produkt mit Et₂O aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 14.1 % (0.02 mmol, 8.2 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.



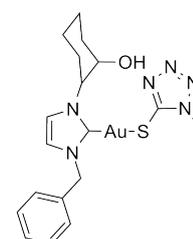
5.4.8.8 IMeCyOH-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (111)

4 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Et₂O aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 58.4 % (0.07 mmol, 34.6 mg) grauer Feststoff isoliert, der nach etwa 30 min schwarz wird. Aufgrund der schlechten Löslichkeit können keine NMR-Spektren aufgenommen werden.



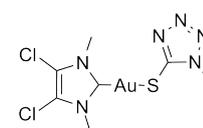
5.4.8.9 IBnCyOH-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (106)

1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 74.1 % (0.07 mmol, 42.1 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.42-7.34 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.05 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.91 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 5.46 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 5.32 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 4.75-4.64 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.97 (s, br, 3H, Me_{Thiolat}), 3.68-3.58 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 2.38-2.32 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.16-2.09 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.90-1.76 (m, 4H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.51-1.31 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 179.2 (C-Au), 159.0 (C-S), 135.3 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Ph}), 120.4 (NCHCHN), 118.0 (NCHCHN), 73.8 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.6 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 55.1 (CH₂-Ph), 35.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 33.8 (Me_{Thiolat}), 31.7 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.7 (CH₂ (C₆H₁₀)).



5.4.8.10 ^{Cl}I Me-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (112)

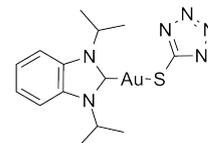
Methode A: 1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ für 6 Stunden gerührt. Das Produkt fällt beim Aufkonzentrieren aus, wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wird 49.5 % (0.06 mmol, 30.7 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. **Me-**



thode B: Es werden 74.4 % (0.07 mmol, 36.2 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 3.96 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 3.92 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 180.2 (C-Au), 158.5 (C-S), 117.7 (C-Cl), 37.1 (Me), 33.9 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.8.11 BnimDip-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (107)

1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 Stunden gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es wird 90.4 % (0.11 mmol, 55.8 mg) lachsfarbener Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.67 (dd, 2H, *J* = 3.2 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.40 (dd, 2H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 5.52 (sept, 2H, *J* = 6.9 Hz, CHMe₂), 3.97 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 1.80 (d, 12H, *J* = 7.0 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.5 (C-Au), 158.5 (C-S), 132.1 (C_{ipso}), 123.9 (CH_{Benzimidazol}), 133.0 (CH_{Benzimidazol}), 54.0 (CHMe₂), 33.9 (Me_{Thiolat}), 22.0 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.9 Synthese der 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol-Derivate

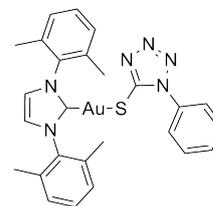
5.4.9.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: NaOMe wird mit 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in Methanol gelöst und kurz gerührt, anschließend wird das Carben-goldchlorid in CH₂Cl₂ dazugegeben und für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser oder Et₂O gefällt, abfiltriert und gewaschen.

Methode B: Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 Äquivalent Phenylthioisocyanat in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktionslösung wird für 2-5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

5.4.9.2 IXyl-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (114)

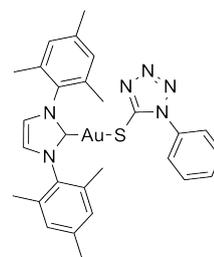
Methode A: 1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ für 6 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 95.1 % (0.10 mmol, 61.9 mg) gelber Feststoff isoliert. **Methode B:** Die klare Reaktionslösung wird für 5 h erhitzt. Es werden 90.5 % (0.09 mmol, 58.7 mg) gelber Feststoff erhalten. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.63-7.60 (m, 2H, *o*-CH_{Thiolat}), 7.44-7.33 (m, 5H, *m,p*-CH_{Thiolat} und *p*-CH-C₆H₃), 7.24 (d, 4H, *m*-CH-C₆H₃), 7.20 (s, 2H, NCHCHN), 2.23 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 181.5 (C-Au), 158.2 (C-S), 137.0 (C_{ipso}-C₆H₃),



135.4 (C_{ipso} -Ph), 135.1 (C_{ipso} -Me), 129.8 (p -CH-C₆H₃), 128.8 (m -CH-C₆H₃), 128.8 (m -CH_{Thiolat}), 128.7 (p -CH_{Thiolat}), 124.5 (o -CH_{Thiolat}), 122.1 (NCHCHN), 17.9 (Me).

5.4.9.3 IMes-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (115)

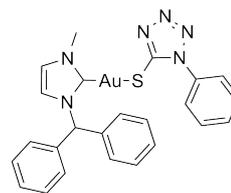
1.9 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ nach Methode A für 24 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 86.1 % (0.08 mmol, 52.6 mg) blass gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.62-7.60 (m, 2H, o -CH_{Thiolat}), 7.43-7.39 (m, 3H, m,p -CH_{Thiolat}), 7.14 (s, 2H, NCHCHN), 7.02 (s, 4H, m -CH), 2.36 (s, 6H, p -Me), 2.17 (s, 12H, o -Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 181.6 (C-Au), 157.8 (C-S), 139.7 (C_{ipso} -C₆H₂), 135.5 (C_{ipso} -Ph), 134.7 (o - C_{ipso} -Me), 134.6 (p - C_{ipso} -Me), 129.4 (m -CH), 128.8 (m -CH_{Thiolat}), 128.6 (p -CH_{Thiolat}), 124.5 (o -CH_{Thiolat}), 122.2 (NCHCHN), 21.1 (p -Me), 17.8 (o -Me).



5.4.9.4 IMeCHPh₂-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (116)

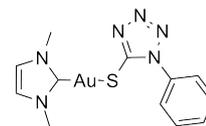
Methode A: 1.9 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ für 24 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 95.1 % (0.10 mmol, 62.9 mg) blass gelber Feststoff isoliert. **Methode B:** Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es werden 48.0 % (0.05 mmol, 29.9 mg) blass gelber Feststoff isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.78 (d, 2H, J = 6.7 Hz, o -CH_{Thiolat}), 7.51 (t, 2H, J = 7.4 Hz, m -CH_{Thiolat}), 7.46 (d, 1H, J = 6.7 Hz, p -CH_{Thiolat}), 7.42-7.35 (m, 7H, m,p -CH_{Ph}, CHPh₂), 7.22 (d, 4H, J = 6.8 Hz, o -CH_{Ph}), 6.97 (d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHN), 6.89 (d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHN), 3.92 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 180.3 (C-Au), 161.2 (C-S), 138.3 (C_{ipso} -Ph), 136.0 (C_{ipso} -Thiolat), 129.0 (m,p -CH_{Thiolat}), 128.9 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 124.5 (o -CH_{Thiolat}), 121.9 (NCHCHN), 119.8 (NCHCHN), 68.3 (CHPh₂), 38.4 (Me).



5.4.9.5 IMe-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (117)

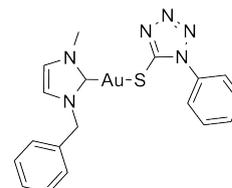
1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ für 6 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 79.1 % (0.12 mmol, 55.9 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.81 (d, 2H, J = 7.7 Hz, CH_{Ph}), 7.56-7.50 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.49-7.43 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.96 (s,



2H, NCHCHN), 3.88 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 179.7 (C-Au), 159.0 (C-S), 135.4 ($\text{C}_{\text{ipso-}}\text{Thiolat}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 129.0 ($p\text{-CH}_{\text{Thiolat}}$), 124.5 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 121.8 (NCHCHN), 38.06 (Me).

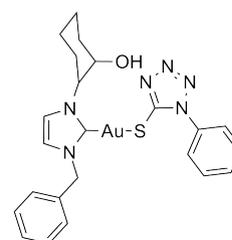
5.4.9.6 IMeBn-Gold-1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiolat (113)

3 Äquivalente NaOMe und 1.5 Äquivalente 1-Phenyl-1H-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 für 6 h gerührt und das Produkt mit Et_2O aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 8.8 % (0.01 mmol, 5.8 mg) farbloser Feststoff isoliert. Aufgrund der geringen Löslichkeit können keine NMR-Spektren aufgenommen werden.



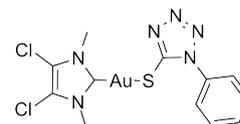
5.4.9.7 IBnCyOH-Gold-1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiolat (118)

1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1H-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 für 24 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 86.6 % (0.09 mmol, 54.6 mg) grauer Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.91 - 7.79 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.54 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.48 (t, 1H, $J = 7.3$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.42 - 7.33 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.07 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.92 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 5.45 (d, 1H, $J = 14.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.31 (d, 1H, $J = 14.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.95 (d, 1H, $J = 11.0$ Hz, OH), 4.83 - 4.74 (m, 1H, NCH), 3.62 (qd, $J = 4.5$ Hz, $J = 10.8$ Hz, OCH), 2.46 - 2.38 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.18 - 2.10 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.94 - 1.74 (m, 4H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.54 - 1.38 (m, 2H, CH_2 (C_6H_{10})); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 179.4 (C-Au), 157.8 (C-S), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso-Bn}}$), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 129.1 ($p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 129.1 (CH_{Ph}), 129.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 128.6 ($p\text{-CH}_{\text{Thiolat}}$), 128.1 (CH_{Ph}), 124.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 120.4 (NCHCHN), 118.0 (NCHCHN), 74.0 (NCH), 67.8 (OCH), 55.1 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 35.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 31.7 (CH_2 (C_6H_{10})), 25.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.7 (CH_2 (C_6H_{10})).



5.4.9.8 Cl IMe-Gold-1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiolat (119)

Methode A: 1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1H-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 für 6 h gerührt, das Produkt fällt beim aufkonzentrieren des Lösungsmittels, wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es werden 67.9 % (0.09 mmol, 47.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. **Methode B:** Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 71.6 % (0.09 mmol, 46.3 mg) blass brauner Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$

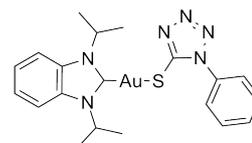


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

(CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.81 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz, *o*-CH), 7.55 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz, *m*-CH), 7.49 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, *p*-CH), 3.92 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 180.1 (C-Au), 158.5 (C-S), 135.4 (*C*_{ipso}), 129.1 (CH_{Thiolat}), 129.0 (CH_{Thiolat}), 124.5 (CH_{Thiolat}), 117.7 (C-Cl), 37.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.9.9 BnimDip-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (120)

1.8 Äquivalente NaOMe und 1.2 Äquivalente 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ für 24 h gerührt und das Produkt mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällt. Es werden 85.7 % (0.10 mmol, 59.3 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.85-7.84 (m, 2H, *o*-CH_{Ph}), 7.68 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.0$ Hz,



CH_{Benzimidazol}), 7.56-7.54 (m, 2H, *m*-CH_{Ph}), 7.50-7.47 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 7.41 (dd, 2H, $J = 2.9$ Hz, $J = 6.0$ Hz, CH_{Benzimidazol}), 5.53 (sept, 2H, $J = 6.9$ Hz, CHMe₂), 1.81 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.7 (C-Au), 158.5 (C-S), 135.5 (*C*_{ipso}-Ph), 132.5 (*C*_{ipso}-Benzimidazol), 129.1 (CH_{Ph}), 128.9 (CH_{Ph}), 124.6 (CH_{Ph}), 123.9 (CH_{Benzimidazol}), 113.0 (CH_{Benzimidazol}), 54.0 (CHMe₂), 22.0 (Me). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

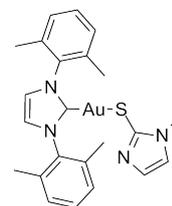
5.4.10 Synthese der 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol-Derivate

5.4.10.1 Allgemeine Synthesemethode

1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat und NaOMe werden in 10 ml Methanol gelöst und für 5-10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 6-24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen.

5.4.10.2 IXyl-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (123)

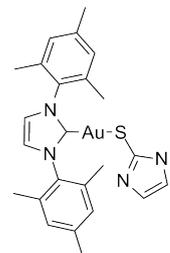
1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, erneut über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 70.1 % (0.07 mmol, 41.1 mg) beiger Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.35 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz, *p*-CH), 7.21 (d, 4H, $J = 6.8$ Hz, *m*-CH), 7.17 (s, 2H, NCHCHN), 6.78 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.64 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 3.33 (s, br, 3H, Me_{Thiolat}), 2.18 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ Die ¹³C-Signale für den Carbenkohlenstoff und



den *ipso*-Kohlenstoff des Thiolates kann nicht beobachtet werden. 137.2 ($C_{ipso}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.2 ($C_{ipso}\text{-Me}$), 129.7 (*p*-CH), 128.7 (*m*-CH), 127.5 (NCHCHN_{Thiolat}), 122.0 (NCHCHN), 120.1 (NCHCHN_{Thiolat}), 33.9 (Me_{Thiolat}), 17.9 (Me).

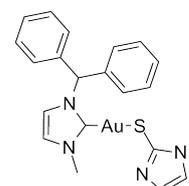
5.4.10.3 IMes-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (122)

1.6 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 2.3 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Es werden 87.3 % (0.08 mmol, 48.3 mg) gelblicher Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.11 (s, 2H, NCHCHN), 7.00 (s, 4H, *m*-CH), 6.76 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.66 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 3.43 (s, br, 3H, Me_{Thiolat}), 2.37 (s, 6H, *p*-Me), 2.12 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.1 (C-Au), 147.7 (C-S), 139.5 ($C_{ipso}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.8 ($C_{ipso}\text{-o-Me}$), 134.7 ($C_{ipso}\text{-p-Me}$), 129.3 (*m*-CH), 126.0 (NCHCHN_{Thiolat}), 122.0 (NCHCHN), 119.7 (NCHCHN_{Thiolat}), 33.9 (Me_{Thiolat}), 21.1 (*p*-Me), 17.7 (*o*-Me).



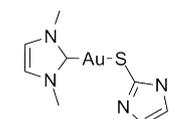
5.4.10.4 IMeCHPh₂-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (125)

1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Der klumpige Feststoff wird mit Hexan versetzt und filtriert. Es werden 85.4 % (0.09 mmol, 47.7 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.39-7.32 (m, 7H, *m,p*-CH, CHPh₂), 7.07-7.05 (m, 4H, *o*-CH), 6.96 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.83 (NCHCHN_{Thiolat}), 6.76 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.74 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 3.92 (Me), 3.83 (Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.9 (C-Au), 147.8 (C-S), 138.4 ($C_{ipso}\text{-Ph}$), 128.8 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 126.4 (NCHCHN_{Thiolat}), 123.1 (NCHCHN), 120.5 (NCHCHN), 119.6 (NCHCHN_{Thiolat}), 68.1 (CHPh₂), 38.5 (Me), 34.3 (Me_{Thiolat}).



5.4.10.5 IMe-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (127)

1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, erneut über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 43.8 % (0.07 mmol, 29.7 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 6.97 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.95 (s, 2H, NCHCHN), 6.79 (d, 1H, *J* = 1.4 Hz, NCHCHN_{Thiolat}), 3.92 (s, 6H, Me), 3.68 (s, 3H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ Die ¹³C-Signale für den Carbenkohlenstoff



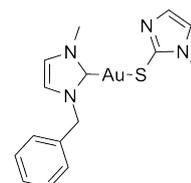
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

und für den *ipso*-Kohlenstoff des Thiolates kann nicht beobachtet werden. 126.8 (NCHCHN_{Thiolat}), 122.9 (NCHCHN), 122.3 (NCHCHN_{Thiolat}), 38.1 (Me), 34.1 (Me_{Thiolat}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.10.6 IMeBn-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (121)

1.1 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 3.3 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt.

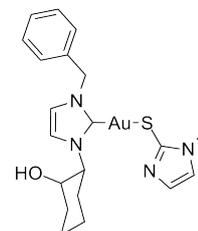
Es werden 36.9 % (0.03 mmol, 16.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.37-7.30 (m, 5H, Ph), 7.07 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.99 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.94 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.75 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 5.35 (s, 2H, CH₂-Ph), 3.91 (s, 3H, Me), 3.63 (s, 3H, Me_{Thiolat}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.1 (C-Au), 149.8 (C-S), 139.7 (C_{ipso}-Ph), 129.2 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 126.2 (NCHCHN_{Thiolat}), 123.4 (NCHCHN), 122.8 (NCHCHN), 122.0 (NCHCHN_{Thiolat}), 54.6 (CH₂-Ph), 28.3 (Me), 33.4 (Me_{Thiolat}).



5.4.10.7 IBnCyOH-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (126)

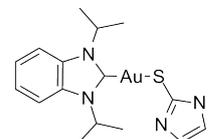
1.2 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, erneut über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 85.8 % (0.09 mmol, 48.6 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.42-7.30 (m, 5H, Ph), 7.07 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.87 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.79 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.77 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}),

5.46 (d, *J* = 15.2 Hz, CH₂-Ph), 5.31 (d, 1H, *J* = 15.1 Hz, CH₂-Ph), 4.76-4.71 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.62 (s, 4H, Me_{Thiolat}, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 2.30-2.23 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.13-2.06 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.83-1.76 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.69-1.55 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.49-1.33 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 184.5 (C-Au), 149.8 (C-S), 135.6 (C_{ipso}-Ph), 129.7 (CH_{Ph}), 128.9 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 127.6 (NCHCHN_{Thiolat}), 122.9 (NCHCHN), 120.2 (NCHCHN_{Thiolat}), 116.3 (NCHCHN), 73.1 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.3 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 54.9 (CH₂), 34.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 34.3 (Me_{Thiolat}), 30.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 25.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.6 (CH₂ (C₆H₁₀)).



5.4.10.8 BnimDip-Gold-1-methyl-1*H*-imidazol-2-thiolat (124)

1.4 Äquivalente 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-thiol werden mit 2.1 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Es werden 86.5 % (0.10 mmol, 53.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.65 (dd, 2H, *J* = 3.4 Hz, *J* = 5.9 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.37 (dd, 2H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 6.1 Hz, CH_{Benzimidazol}), 6.82 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 6.77 (s, br, 1H, NCHCHN_{Thiolat}), 5.58 (sept, 2H, *J* = 7.2 Hz, CHMe₂), 3.65 (s, 3H, Me_{Thiolat}), 1.76 (d, 12H, *J* = 7.0 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ Die ¹³C-Signale für den Carbenkohlenstoff und den *ipso*-Kohlenstoff des Thiolates sind nicht zu beobachten. 132.5 (C_{ipso}-Benzimidazol), 126.6 (NCHCHN_{Thiolat}), 123.6 (CH_{Benzimidazol}), 119.8 (NCHCHN_{Thiolat}), 113.0 (CH_{Benzimidazol}), 53.9 (CHMe₂), 34.3 (Me_{Thiolat}), 21.7 (Me).



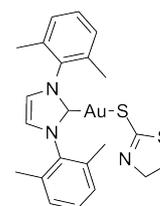
5.4.11 Synthese der 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol-Derivate

5.4.11.1 Allgemeine Synthesemethode

4,5-Dihydrothiazol-2-thiol und NaOMe werden in 10 ml Methanol gelöst und für 5-10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 6-24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser oder Et₂O gefällt und gewaschen.

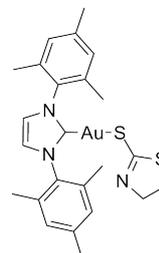
5.4.11.2 IXyl-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (134)

1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und das Produkt mit Wasser gefällt. Es werden 89.4 % (0.09 mmol, 52.9 mg) beiger Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.32 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.21 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 4.09 (s, br, 2H, CH₂), 3.12 (s, br, 2H, CH₂), 2.21 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 160.9 (C-S), 137.2 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.3 (C_{ipso}-*o*-Me), 129.7 (*p*-CH), 128.8 (*m*-CH), 122.0 (NCHCHN), 65.7 (N-CH₂), 36.8 (S-CH₂), 17.9 (Me).



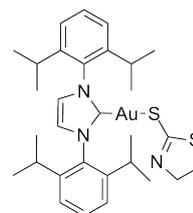
5.4.11.3 IMes-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (133)

1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und das Produkt mit Wasser gefällt. Es werden 98.8 % (0.09 mmol, 55.1 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.14 (s, 2H, NCHCHN), 7.01 (s, 4H, *m*-CH), 4.11 (s, br, 2H, CH_2), 3.12 (s, br, 2H, CH_2), 2.36 (s, 6H, *p*-Me), 2.16 (s, 12H, *o*-Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 161.1 (C-S), 139.6 (C_{ipso} - C_6H_2), 134.9 (C_{ipso} -*o*-Me), 134.8 (C_{ipso} -*p*-Me), 129.4 (*m*-CH), 122.1 (NCHCHN), 65.6 (N- CH_2), 36.8 (S- CH_2), 21.1 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



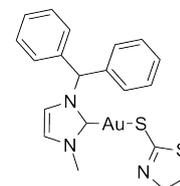
5.4.11.4 IDipp-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (130)

2.3 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 4 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt. Das Produkt wird mit Wasser gefällt und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 44.8 % (0.04 mmol, 25.9 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.49 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, *p*-CH), 7.30 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, *m*-CH), 7.21 (s, 2H, NCHCHN), 4.09 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, CH_2), 3.02 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, CH_2), 2.63 (sept, 4H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.39 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz, Me), 1.25 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.5 (C-Au), 164.4 (C-S), 145.8 (C_{ipso} - C_6H_3), 134.2 (C_{ipso} - CHMe_2), 130.4 (*p*-CH), 124.2 (*m*-CH), 123.0 (NCHCHN), 65.2 (N- CH_2), 36.8 (S- CH_2), 28.8 (CHMe_2), 24.4 (Me), 24.1 (Me).



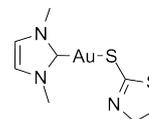
5.4.11.5 IMeCHPh₂-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (135)

1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Produkt wird mit Et_2O gefällt. Es werden 66.2 % (0.07 mmol, 37.3 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.46 (s, 1H, CHPh_2), 7.40-7.35 (m, 6H, *m,p*-CH), 7.21-7.19 (m, 4H, *o*-CH), 6.96 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.88 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 4.28 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz, CH_2), 3.94 (s, 3H, Me), 3.34 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.2 (C-Au), 161.4 (C-S), 138.4 (C_{ipso} -Ph), 128.9 (CHPh), 128.5 (*p*- CHPh), 128.3 (CHPh), 68.1 (CHPh_2), 65.6 (N- CH_2), 38.3 (Me), 37.3 (S- CH_2). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

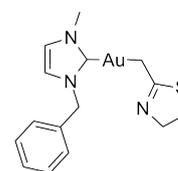


5.4.11.6 IMe-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (129)

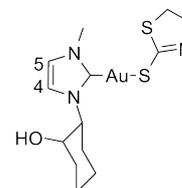
1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Die Reaktionslösung wird vollständig aufkonzentriert und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 59.2 % (0.09 mmol, 36.6 mg) rotbrauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 6.95 (s, 2H, NCHCHN), 4.13 (s, br, 2H, CH_2), 3.86 (s, 6H, Me), 3.46 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, CH_2). Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte nicht aufgenommen werden.

**5.4.11.7 IMeBn-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (132)**

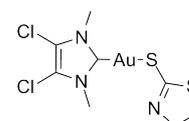
1.5 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 3 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Produkt wird mit Et_2O gefällt. Es werden 18.8 % (0.02 mmol, 11.0 mg) blass beiger Feststoff isoliert. Der Feststoff erweist sich als wenig löslich in den gängigen Lösungsmitteln, daher können keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

**5.4.11.8 IMeCyOH-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (136)**

2.1 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 4 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt. Das Produkt wird mit Wasser gefällt. Es werden 58.6 % (0.07 mmol, 34.9 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.03 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, H5), 6.97 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, H4), 4.68-4.48 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 4.25 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, CH_2), 3.86 (s, 3H, Me), 3.80-3.64 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.44-3.33 (m, 2H, CH_2), 2.25-2.20 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.15-2.09 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.88-1.83 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.55-1.34 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 180.8 (C-Au), 164.1 (C-S), 121.8 (C4), 118.3 (C5), 73.5 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.2 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 64.5 (N- CH_2), 38.2 (Me), 36.9 (S- CH_2), 35.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 32.2 (CH_2 (C_6H_{10})), 25.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.6 (CH_2 (C_6H_{10})). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

**5.4.11.9 ^{Cl}IMe-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (128)**

1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 24 h gerührt. Das Produkt wird mit Et_2O gefällt. Es werden 93.6 % (0.12 mmol, 58.4 mg) farbloser

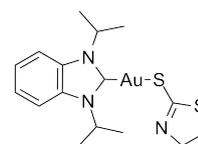


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 4.31 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, N- CH_2), 3.90 (s, 6H, Me), 3.39 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, S- CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 181.1 (C-Au), 162.4 (C-S), 117.6 (C-Cl), 65.7 (N- CH_2), 37.4 (S- CH_2), 36.8 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.11.10 BnimDip-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (131)

1.2 Äquivalente 4,5-Dihydrothiazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 5 min gerührt, mit dem Carben-goldchlorid versetzt und für 6 h gerührt. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, es wird über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 53.6 % (0.06 mmol, 33.3 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.67 (dd, 2H,



$J = 3.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.39 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 5.59 (sept, 2H, $J = 6.8$ Hz, CHMe_2), 4.34-4.22 (m, 2H, CH_2), 3.49-3.37 (m, 2H, CH_2), 1.77 (d, 12H, $J = 7.1$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.6 (C-Au), 164.4 (C-S), 132.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzimidazol}}$), 123.8 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.1 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 63.6 (CH_2), 54.0 (CHMe_2), 36.1 (CH_2), 21.7 (Me).

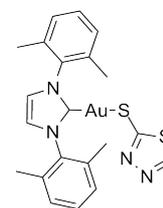
5.4.12 Synthese der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate

5.4.12.1 Allgemeine Synthesemethode

Das 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol wird mit NaOMe und dem Carben-goldchlorid in einer Mischung aus 10 ml Methanol und 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck aufkonzentriert, das Produkt mit Wasser oder Et_2O gefällt und gewaschen.

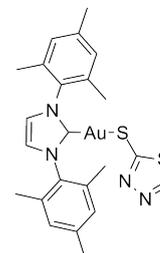
5.4.12.2 IXyl-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (137)

1.2 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 1.5 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 70.2 % (0.07 mmol, 41.8 mg) gelb-brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.39 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.38 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, p -CH), 7.25 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, m -CH), 7.21 (s, 2H, NCHCHN), 2.23 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 181.3 (C-Au), 171.7 (C-S), 149.1 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 137.2 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3}$), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso-o-Me}}$), 129.9 (p -CH), 128.9 (m -CH), 122.3 (NCHCHN), 17.8 (Me).



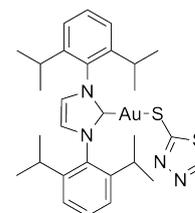
5.4.12.3 IMes-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (142)

2.1 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 4.1 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Das Produkt fällt beim Aufkonzentrieren und wird mit Wasser gewaschen. Es werden 97.7 % (0.09 mmol, 54.5 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.37 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.17 (s, 2H, NCHCHN), 7.04 (s, 4H, *m*-CH), 2.39 (s, 6H, *p*-Me), 2.16 (s, 12H, *o*-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 181.7 (C-Au), 172.4 (C-S), 148.9 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 139.9 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_2}$), 134.9 (*o*- $\text{C}_{\text{ipso-Me}}$), 134.8 (*p*- $\text{C}_{\text{ipso-Me}}$), 129.3 (*m*-CH), 122.3 (NCHCHN), 21.1 (*p*-Me), 17.7 (*o*-Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



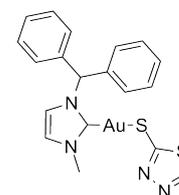
5.4.12.4 IDipp-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (139)

2.1 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 4 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben und die Lösung für 24 h gerührt. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 gelöst, über Celite filtriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 55.8 % (0.05 mmol, 32.2 mg) beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.31 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.55 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, *p*-CH), 7.33 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz, *m*-CH), 7.25 (s, 2H, NCHCHN), 2.61 (sept, 4H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.35 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz, Me), 1.26 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 183.5 (C-Au), 171.5 (C-S), 149.0 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 145.9 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3}$), 130.7 ($\text{C}_{\text{ipso-}o\text{-C}_6\text{H}_3}$), 124.4 (*m*-CH), 124.3 (*p*-CH), 123.2 (NCHCHN), 28.9 (CHMe_2), 24.5 (Me), 24.1 (Me).



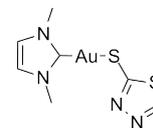
5.4.12.5 IMeCHPh₂-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (145)

1.2 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben und die Lösung für 6 h gerührt. Das Produkt fällt beim Aufkonzentrieren aus der Reaktionslösung aus. Es werden 62.2 % (0.06 mmol, 35.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.66 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.41-7.37 (m, 7H, CHPh_2 , *m,p*-CH), 7.22-7.20 (m, 4H, *o*-CH), 6.98 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.89 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 3.95 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 180.8 (C-Au), 171.6 (C-S), 150.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 138.3 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 129.0 (CH_{Ph}), 128.6 (*p*-CH), 128.4 (CH_{Ph}), 121.9 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN), 68.4 (CHPh_2), 38.4 (Me).

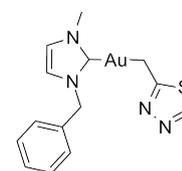


5.4.12.6 IMe-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (138)

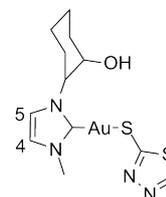
1.2 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 64.8 % (0.10 mmol, 40.0 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.69 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 6.98 (s, 2H, NCHCHN), 3.91 (s, 6H, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 180.7 (C-Au), 171.5 (C-S), 150.4 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 121.9 (NCHCHN), 38.1 (Me).

**5.4.12.7 IMeBn-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (141)**

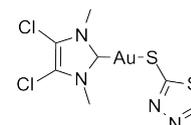
1.5 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 3 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben und die Lösung für 6 h gerührt. Das Produkt wird mit Et_2O gefällt. Es werden 15.6 % (0.02 mmol, 9.1 mg) farbloser Feststoff isoliert. Die Verbindung erweist sich als wenig löslich in den gängigen Lösungsmitteln, daher können keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

**5.4.12.8 IMeCyOH-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (143)**

2.1 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 4 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben, die Lösung für 24 h gerührt und das Produkt mit Et_2O gefällt. Es werden 95.7 % (0.12 mmol, 61.6 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.68 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.06 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H4), 6.98 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H5), 4.75-4.62 (ddd, 1H, $J = 3.9$ Hz, $J = 9.8$ Hz, $J = 12.2$ Hz, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.87 (s, 3H, Me), 3.70 (ddd, 1H, $J = 4.5$ Hz, $J = 9.9$ Hz, $J = 10.9$ Hz, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 2.35-2.29 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 2.27-2.07 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.92-1.63 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.61-1.34 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 179.9 (C-Au), 171.5 (C-S), 150.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 121.8 (C4), 117.7 (C5), 73.6 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.3 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 38.2 (Me), 35.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 32.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 25.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.6 (CH_2 (C_6H_{10})).

**5.4.12.9 ^{Cl}IIme-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (144)**

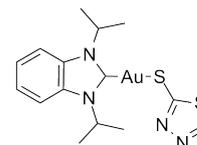
1.2 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe in Methanol für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben und die Lösung für 24 h gerührt. Das Produkt fällt beim Aufkonzentrieren aus der Reaktionslösung aus. Es werden 81.3 % (0.10 mmol, 50.7 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus



einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.74 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 3.92 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 180.4 (C-Au), 171.0 (C-S), 150.6 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 117.7 (C-Cl), 37.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.12.10 BnimDip-Gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (140)

1.2 Äquivalente 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 75.5 % (0.09 mmol, 46.8 mg) ölig dunkel grauer Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.72 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 7.67 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.40 (dd, 2H, $J = 3.0$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 5.51 (sept, 2H, $J = 7.0$ Hz, CHMe_2), 1.80 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.8 (C-Au), 171.4 (C-S), 150.2 ($\text{CH}_{\text{Thiolat}}$), 132.5 (C_{ipso} -Benzimidazol), 123.9 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.0 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 54.0 (CHMe_2), 21.9 (Me).



5.4.13 Synthese der 2-Thionaphthol-Derivate

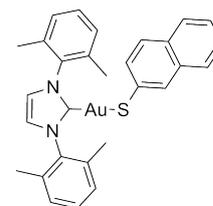
5.4.13.1 Allgemeine Synthesemethoden

Methode A: 2-Thionaphthol und NaOMe werden in MeOH gelöst und 10 min gerührt. Anschließend wird das Carben-goldchlorid zugegeben und für 2-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen.

Methode B: 2-Thionaphthol wird in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 2 M wässrige KOH-Lösung versetzt und für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Carben-goldchlorid wird zugegeben und die Reaktionslösung für 4-24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Filtrat unter reduziertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt.

5.4.13.2 IXyl-Gold-naphthyl-2-thiolat (152)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 0.03 ml KOH-Lösung und 1 Äquivalent 2-Thionaphthol für 24 h gerührt. Es werden 74.8 % (0.03 mmol, 21.3 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.61 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, CH_{Naph}), 7.55 (d, 1H, $J = 1.4$ Hz, CH_{Naph}), 7.41 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.37 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, *p*-CH), 7.32-7.27 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.24 (d,



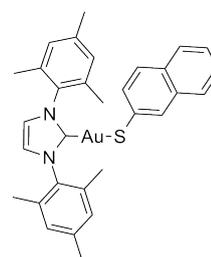
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

4H, $J = 7.7$ Hz, m -CH), 7.23-7.18 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.16 (s, 1H, NCHCHN), 7.02 (dd, 1H, $J = 1.9$ Hz, $J = 8.5$ Hz, CH_{Naph}), 2.22 (s, 12H, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 184.3 (C-Au), 141.0 (C-S), 137.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 133.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 132.2 (CH_{Naph}), 130.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 129.8 ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 128.8 ($p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 128.3 (CH_{Naph}), 127.2 (CH_{Naph}), 126.3 (CH_{Naph}), 126.1 (CH_{Naph}), 125.2 (CH_{Naph}), 123.3 (CH_{Naph}), 121.9 (NCHCHN), 17.9 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.13.3 IMes-Gold-naphthyl-2-thiolat (151)

Das Carben-goldchlorid wird nach Methode B mit 5 ml KOH-Lösung und 1.1 Äquivalenten 2-Thionaphthol für 4 h gerührt. Es werden 57.2 % (0.06 mmol, 36.5 mg) gelber Feststoff isoliert.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.60 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz CH_{Naph}), 7.56 (s, 1H, CH_{Naph}), 7.39 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.29 (dd, 2H, $J = 6.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, CH_{Naph}), 7.20 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, CH_{Naph}), 7.11 (s, 2H, NCHCHN), 7.10-7.07 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.04 (s, 4H, m -CH), 2.38 (s, 6H, p -Me), 2.16 (s, 12H, o -Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 184.8 (C-Au), 141.3 (C-S), 139.6 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 ($o\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.9 ($p\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 133.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 132.3 (CH_{Naph}), 130.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 129.5 (m -CH), 128.3 (CH_{Naph}), 127.3 (CH_{Naph}), 126.2 (CH_{Naph}), 126.0 (CH_{Naph}), 125.2 (CH_{Naph}), 123.2 (CH_{Naph}), 122.0 (NCHCHN), 21.2 (p -Me), 17.8 (o -Me). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

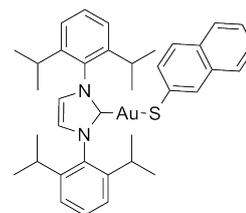


5.4.13.4 IDipp-Gold-naphthyl-2-thiolat (153)

1 Äquivalent 2-Thionaphthol und 1.1 Äquivalente NaOMe in 15 ml CH_2Cl_2 werden mit Carben-goldchlorid nach Methode A für 4 h gerührt. Es werden 54.9 % (0.05 mmol, 33.9 mg) farbloser Feststoff isoliert.

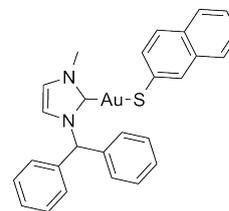
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.65 (dd, 1H, $J = 1.9$ Hz, $J = 8.7$ Hz, CH_{Naph}), 7.58 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.51-7.46 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.35 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.34-7.29 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.24 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, CH_{Naph}), 7.23 (s, 2H, NCHCHN), 7.22-7.18 (m, 1H, CH_{Naph}), 6.96 (dd, 1H, $J = 1.9$ Hz, $J = 8.5$ Hz, CH_{Naph}), 2.95

(sept, 2H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.35 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.24 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 186.6 (C-Au), 145.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 141.6 (C-S), 134.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 132.3 (CH_{Naph}), 130.6 ($p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 130.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 129.0 (CH_{Naph}), 127.2 (CH_{Naph}), 126.6 (CH_{Naph}), 126.2 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.2 ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 123.0 (CH_{Naph}), 122.9 (NCHCHN), 28.9 (CHMe_2), 24.5 (Me), 24.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.13.5 IMeCHPh₂-Gold-naphthyl-2-thiolat (149)

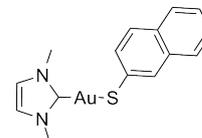
2.1 Äquivalent 2-Thionaphthol und 2.5 Äquivalent NaOMe werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml MeOH nach Methode A für 6 h gerührt. Das Rohprodukt wird mit NaOMe und H₂O gewaschen. Es werden 89.7 % (0.09 mmol, 54.2 mg) grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.99 (d, 1H, *J* = 1.3 Hz, CH_{Naph}), 7.68 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Naph}), 7.59 (dd, 1H, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.5 Hz, CH_{Naph}), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH_{Naph}), 7.43 (s, 1H, CHPh₂), 7.38-7.36 (m, 6H, *m,p*-Ph), 7.35-7.32 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.27-7.25 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.18-7.17



(m, 4H, *o*-Ph), 6.93 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.84 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 3.90 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 183.5 (C-Au), 140.5 (C-S), 138.4 (C_{ipso}-Ph), 133.9 (C_{ipso}-C₁₀H₇), 132.6 (CH_{Naph}), 130.6 (C_{ipso}), 129.1 (CH_{Naph}), 128.9 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 127.4 (CH_{Naph}), 126.7 (CH_{Naph}), 126.4 (CH_{Naph}), 125.6 (CH_{Naph}), 123.7 (CH_{Naph}), 121.8 (NCHCHN), 119.7 (NCHCHN), 68.2 (CHPh₂), 38.2 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.13.6 IMe-Gold-naphthyl-2-thiolat (147)

1 Äquivalent 2-Thionaphthol wird mit 1 Äquivalent NaOH in 30 ml EtOH für 5 min gerührt, das Carben-goldchlorid in 20 ml CH₂Cl₂ zugegeben und für 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Suspension wird über Celite filtriert, das Filtrat aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Es werden 82.0 % (0.45 mmol, 112.9 mg) blass



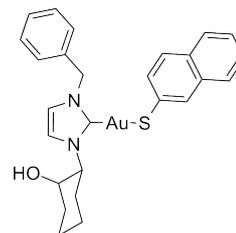
gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 8.08 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz, CH_{Naph}), 7.71 (dd, 1H, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.5 Hz, CH_{Naph}), 7.68 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Naph}), 7.56 (t, 2H, *J* = 8.7 Hz, CH_{Naph}), 7.37-7.34 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.26 (ddd, 1H, *J* = 1.1 Hz, *J* = 6.8 Hz, *J* = 8.0 Hz, CH_{Naph}), 6.88 (s, 2H, NCHCHN), 3.84 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 182.8 (C-Au), 140.7 (C-S), 133.8 (C_{ipso}), 132.4 (CH_{Naph}), 130.5 (C_{ipso}), 128.9 (CH_{Naph}), 127.4 (CH_{Naph}), 126.7 (CH_{Naph}), 126.2 (CH_{Naph}), 125.6 (CH_{Naph}), 123.7 (CH_{Naph}), 121.6 (NCHCHN), 37.9 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.13.7 IBnCyOH-Gold-naphthyl-2-thiolat (148)

1.5 Äquivalent 2-Thionaphthol und 2 Äquivalent NaOMe werden mit Carben-goldchlorid in 5 ml MeOH nach Methode A für 2 h gerührt. Es werden 96.4 % (0.10 mmol, 59.1 mg) farbloser Feststoff isoliert.

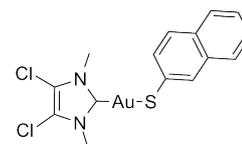
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.09 (s, 1H, CH_{Naph}), 7.71-7.69 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.53 (dd, 2H, $J = 8.4 \text{ Hz}$, $J = 16.0 \text{ Hz}$, CH_{Naph}), 7.36-7.33 (m, 6H, Ph, CH_{Naph}), 7.30-7.27 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.01 (d, 1H, $J = 1.8 \text{ Hz}$, NCH-CHN), 6.87 (d, 1H, $J = 1.8 \text{ Hz}$, NCHCHN), 5.45 (d, 1H, $J = 14.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.35 (d, 1H, $J = 14.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.45 (ddd, 1H, $J = 3.7 \text{ Hz}$, $J = 9.8 \text{ Hz}$, $J = 12.5 \text{ Hz}$, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 4.01 (dt, 1H, $J = 4.5 \text{ Hz}$, $J = 10.4 \text{ Hz}$, OCH oder NCH (C_6H_{10})), 2.17-2.13 (m, 2H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.91 (dq, 1H, $J = 3.5 \text{ Hz}$, $J = 12.6 \text{ Hz}$, CH_2 (C_6H_{10})), 1.82-1.76 (m, 2H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.47-1.31 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 181.1 (C-Au), 140.2 (C-S), 135.3 (C_{ipso}), 133.9 (C_{ipso}), 132.3 (CH_{Naph}), 130.7 (C_{ipso}), 129.1 (Ph), 129.1 (CH_{Naph}), 128.6 (Ph), 128.1 (Ph), 127.5 (CH_{Naph}), 126.9 (CH_{Naph}), 126.3 (CH_{Naph}), 125.7 (CH_{Naph}), 123.8 (CH_{Naph}), 120.4 (NCHCHN), 118.9 (NCHCHN), 72.9 (OCH oder NCH (C_6H_{10})), 67.5 (OCH oder NCH (C_6H_{10})), 55.3 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 34.8 (CH_2 (C_6H_{10})), 33.1 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.9 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.2 (CH_2 (C_6H_{10})).



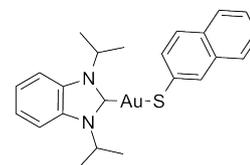
5.4.13.8 $^{\text{Cl}}$ Ime-Gold-naphthyl-2-thiolat (150)

1.8 Äquivalent 2-Thionaphthol und 5.3 Äquivalent NaOMe in 10 ml MeOH werden mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 nach Methode A für 24 h gerührt. Es werden 88.5 % (0.11 mmol, 55.5 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.07 (d, 1H, $J = 1.2 \text{ Hz}$, CH_{Naph}), 7.71-7.69 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.58 (t, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Naph}), 7.37 (ddd, $J = 1.0 \text{ Hz}$, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Naph}), 7.30-7.28 (m, 1H, CH_{Naph}), 3.86 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 140.2 (C-S), 133.9 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 132.4 (CH_{Naph}), 130.7 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 129.0 (CH_{Naph}), 127.4 (CH_{Naph}), 126.8 (CH_{Naph}), 126.3 (CH_{Naph}), 125.7 (CH_{Naph}), 123.8 (CH_{Naph}), 117.4 (C-Cl), 36.7 (Me). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.13.9 BnimDip-Gold-naphthyl-2-thiolat (146)

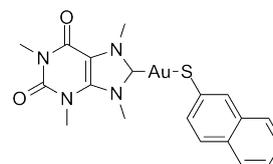
1.2 Äquivalente 2-Thionaphthol und 1.3 Äquivalente Triethylamin werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Äquivalent des Carben-goldchlorids für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert, das Nebenprodukt mit Hexan gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft und das Produkt getrocknet. Es werden 49.7 % (0.06 mmol, 32.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.06 (d, 1H, $J = 1.4 \text{ Hz}$, CH_{Naph}), 7.66 (dd, 1H, $J = 1.8 \text{ Hz}$, $J = 8.5 \text{ Hz}$, CH_{Naph}), 7.63 (d, 1H, $J = 8.2 \text{ Hz}$, CH_{Naph}), 7.57 (dd, 2H, $J = 3.2 \text{ Hz}$, $J = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.51 (dd, 2H, $J = 8.5 \text{ Hz}$, $J = 10.9 \text{ Hz}$,



CH_{Naph}), 7.30 (dd, 2H, $J = 3.1 \text{ Hz}$, $J = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.29-7.27 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.22-7.19 (m, 1H, CH_{Naph}), 5.47 (sept, 2H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.71 (d, 12H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, Me); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 186.8 (C-Au), 140.6 (C-S), 134.0 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 132.5 (CH_{Naph}), 130.7 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 129.2 (CH_{Naph}), 127.5 (CH_{Naph}), 126.9 (CH_{Naph}), 126.2 (CH_{Naph}), 125.7 (CH_{Naph}), 123.8 (CH_{Naph} , $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.0 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 53.9 (CHMe_2), 21.9 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.13.10 MeCoffein-Goldnaphthyl-2-thiolat(154)

1 Äquivalent Carben-silberacetat in 10 ml CH_2Cl_2 wird unter N_2 mit 1 Äquivalent $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ versetzt und für 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wird in eine Lösung aus 1.1 Äquivalenten 2-Thionaphthol und 1.1 Äquivalenten NEt_3 in 5 ml CH_2Cl_2 filtriert und anschließend 30 min gerührt. Die Suspension wird abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Es werden 58.4 % (0.10 mmol, 58.8 mg) farbloser Feststoff isoliert, der nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.



Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{SAu}\cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ [%]: ber.: C, 38.59; H, 3.32; N, 9.23; S, 5.28; gef.: C, 38.43; H, 3.34; N, 9.57; S, 4.95. IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$) $\nu = 1710, 1677$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.14 Synthese der 1-Thionaphthol-Derivate

5.4.14.1 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: 1-Thionaphthol und NaOMe werden in 10 ml MeOH gelöst und für 10-30 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 6-24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit H_2O gefällt, abfiltriert und getrocknet.

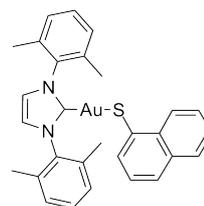
Methode B: 1-Thionaphthol und NaOH werden in 10 ml EtOH gelöst und für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bis zur trockne eingedampft und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Lösung wird über Celite filtriert, das Filtrat verdampft und das Produkt getrocknet.

5.4.14.2 IXyl-Goldnaphthyl-1-thiolat (155)

1 Äquivalent 1-Thionaphthol und 1 Äquivalent NaOH werden nach Methode B mit Carben-goldchlorid umgesetzt. Es werden 88.8 % (0.08 mmol, 55.4 mg) gelber Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CHCl_3 -Lösung erhalten.

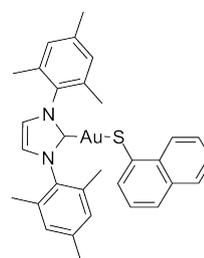
5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.55-8.53 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.68-7.66 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.41-7.33 (m, 5H, CH_{Naph} , $p\text{-CH}$), 7.25 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 7.09 (dd, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.3$ Hz, CH_{Naph}), 6.88 (dd, 1H, $J = 7.4$ Hz, $J = 8.0$ Hz, CH_{Naph}), 2.22 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 184.5 (C-Au), 139.8 (C-S), 136.8 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.0 ($C_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.8 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 133.6 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 129.7 ($p\text{-CH}$), 129.6 (CH_{Naph}), 128.8 ($m\text{-CH}$), 127.8 (CH_{Naph}), 127.3 (CH_{Naph}), 126.4 (CH_{Naph}), 125.1 (CH_{Naph}), 124.4 (CH_{Naph}), 123.6 (CH_{Naph}), 122.1 (NCHCHN), 17.8 (Me).



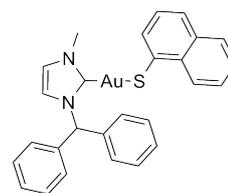
5.4.14.3 IMes-Goldnaphthyl-1-thiolat (164)

2 Äquivalente 1-Thionaphthol und 4 Äquivalenten NaOMe werden für 30 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 61.1 % (0.06 mmol, 40.4 mg) brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.61-8.53 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.67 (ddd, 1H, $J = 2.0$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 8.0$ Hz, CH_{Naph}), 7.39-7.34 (m, 3H, CH_{Naph}), 7.16 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 7.04 (s, 4H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 6.91-6.83 (m, 1H, CH_{Naph}), 2.41 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.17 (s, 12H, $o\text{-Me}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 184.3 (C-Au), 140.8 (C-S), 139.6 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 ($C_{\text{ipso}}\text{-}o\text{-Me}$), 134.8 ($C_{\text{ipso}}\text{-}p\text{-Me}$), 134.8 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 133.7 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 130.0 (CH_{Naph}), 129.4 ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 127.8 (CH_{Naph}), 127.4 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.6 (CH_{Naph}), 124.2 (CH_{Naph}), 123.1 (CH_{Naph}), 121.8 (NCHCHN), 21.2 ($p\text{-Me}$), 17.7 ($o\text{-Me}$).



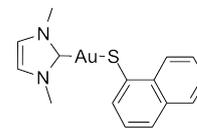
5.4.14.4 IMeCHPh₂-Goldnaphthyl-1-thiolat (157)

1 Äquivalent 1-Thionaphthol und 1 Äquivalent NaOH werden nach Methode B mit Carben-goldchlorid umgesetzt. Es werden 68.7 % (0.07 mmol, 43.7 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.90 (dd, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 8.1$ Hz, CH_{Naph}), 7.87 (dd, 1H, $J = 0.9$ Hz, $J = 7.3$ Hz, CH_{Naph}), 7.76-7.73 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.50-7.39 (m, 3H, CH_{Naph}), 7.36-7.34 (m, 7H, $m,p\text{-CH}_{\text{Ph}}$, CHPh_2), 7.17-7.10 (m, 5H, CH_{Naph} , $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 6.91 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 6.82 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 3.88 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 183.2 (C-Au), 140.2 (C-S), 138.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 135.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 134.1 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 131.0 (CH_{Naph}), 128.9 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Naph}), 127.6 (CH_{Naph}), 125.3 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.9 (CH_{Naph}), 124.0 (CH_{Naph}), 121.6 (C5), 119.6 (C4), 68.1 (CHPh_2), 38.2 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



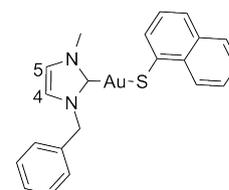
5.4.14.5 IMe-Goldnaphthyl-1-thiolat (156)

1 Äquivalent 1-Thionaphthol und 1 Äquivalent NaOH werden nach Methode B mit Carben-goldchlorid umgesetzt. Es werden 76.5 % (0.08 mmol, 53.4 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.94 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, CH_{Naph}), 8.07 (dd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.76 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, CH_{Naph}), 7.52-7.47 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.47-7.41 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.24 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz, CH_{Naph}), 6.89 (s, 2H, NCHCHN), 3.81 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 181.9 (C-Au), 140.5 (C-S), 135.2 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 134.1 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 130.9 (CH_{Naph}), 128.1 (CH_{Naph}), 127.7 (CH_{Naph}), 125.3 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.9 (CH_{Naph}), 124.0 (CH_{Naph}), 121.6 (NCHCHN), 37.8 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



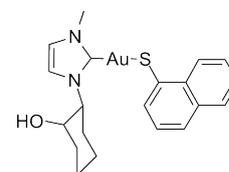
5.4.14.6 IMeBn-Goldnaphthyl-1-thiolat (158)

2 Äquivalente 1-Thionaphthol und 4 Äquivalente NaOMe werden für 30 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 12.4 % (0.01 mmol, 7.9 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.95 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, CH_{Naph}), 8.04 (dd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.74 (dd, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.56-7.46 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.46-7.40 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.36-7.28 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.25-7.17 (m, 1H, CH_{Naph}), 6.87 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.86 (s, br, 1H, NCHCHN), 5.33 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.83 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 182.6 (C-Au), 140.4 (C-S), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 134.2 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 134.0 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 131.0 (CH_{Naph}), 130.9 (CH_{Naph}), 129.0 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Ph}), 127.7 (CH_{Naph}), 126.6 (CH_{Naph}), 125.5 (CH_{Naph}), 125.1 (CH_{Naph}), 124.1 (CH_{Naph}), 122.0 (C5), 120.3 (C4), 54.8 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 38.0 (Me).



5.4.14.7 IMeCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat (159)

2 Äquivalente 1-Thionaphthol und 4 Äquivalente NaOMe werden für 30 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 66.8 % (0.08 mmol, 43.1 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 8.91 (s, br, 1H, CH_{Naph}), 8.09 (d, 1H, $J = 7.0$ Hz, CH_{Naph}), 7.79-7.70 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.54-7.48 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.47-7.38 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.27-7.20 (m, 1H, CH_{Naph}), 6.95 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.87 (s, br, 1H, NCHCHN), 4.32-4.21 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 4.01-3.87 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.83 (s, 3H, Me), 2.20-1.94 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.88-1.61 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.60-1.15 (m, 4H, CH_2 (C_6H_{10})). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 180.9 (C-Au), 140.3 (C-S), 135.2 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_{10}\text{H}_7}$), 134.1

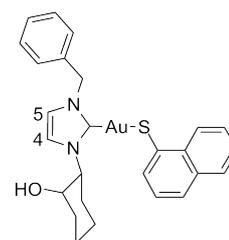


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

(C_{ipso} - $C_{10}H_7$), 131.0 (CH_{Naph}), 128.1 (CH_{Naph}), 127.5 (CH_{Naph}), 125.3 (CH_{Naph}), 124.9 (CH_{Naph}), 124.0 (CH_{Naph}), 121.5 (NCHCHN), 118.5 (NCHCHN), 72.7 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.2 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 38.1 (Me), 34.6 (CH_2 (C_6H_{10})), 33.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.8 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.0 (CH_2 (C_6H_{10})).

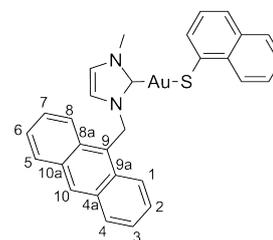
5.4.14.8 IBnCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat (160)

1 Äquivalent 1-Thionaphthol und 1 Äquivalent NaOH werden nach Methode B mit Carben-goldchlorid umgesetzt. Es werden 76.6 % (0.11 mmol, 69.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten $CHCl_3$ -Lösung erhalten. 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, [ppm]): δ 8.94 (d, 1H, CH_{Naph}), 8.04 (d, 1H, CH_{Naph}), 7.76 (d, 1H, CH_{Naph}), 7.54-7.41 (m, 3H, CH_{Naph}), 7.37-7.28 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.21 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, CH_{Naph}), 6.98 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 6.89 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, NCHCHN), 5.42 (d, 1H, $J = 14.5$ Hz, CH_2 -Ph), 5.35 (d, 1H, $J = 14.7$ Hz, CH_2 -Ph), 4.38-4.30 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 3.97-3.90 (m, 1H, NCH oder OCH (C_6H_{10})), 2.14-2.09 (m, 2H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.92-1.83 (m, 1H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.80-1.77 (m, 2H, CH_2 (C_6H_{10})), 1.36-1.26 (m, 3H, CH_2 (C_6H_{10})); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 101 MHz, [ppm]): δ 181.0 (C-Au), 140.4 (C-S), 135.3 (C_{ipso} -Ph), 131.0 (CH_{Naph}), 129.0 (*o*- CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Naph}), 128.0 (*p*- CH_{Ph}), 128.0 (*m*- CH_{Ph}), 127.8 (CH_{Naph}), 125.3 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.0 (CH_{Naph}), 120.3 (C5), 118.9 (C4), 73.0 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 67.4 (NCH oder OCH (C_6H_{10})), 55.3 (CH_2 -Ph), 34.8 (CH_2 (C_6H_{10})), 32.9 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.8 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.1 (CH_2 (C_6H_{10})). Elementaranalyse für $C_{26}H_{27}N_2AuOS$ [%]: ber.: C, 50.98; H, 4.44; N, 4.57; S, 5.23; gef.: C, 50.78; H, 4.85; N, 4.96; S, 5.23. Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.14.9 IMeAntrCH₂-Goldnaphthyl-1-thiolat (161)

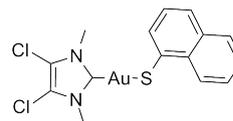
1.4 Äquivalente 1-Thionaphthol und 3 Äquivalente NaOMe werden für 10 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt, das Produkt wird mit Et_2O gefällt. Es werden 90.5 % (0.09 mmol, 56.9 mg) gelber Feststoff isoliert. 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, [ppm]): δ 9.04 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, CH_{Naph}), 8.58 (s, 1H, Antr-H10), 8.36 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Antr), 8.25 (d, 1H, $J = 7.1$ Hz, CH_{Naph}), 8.09 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, Antr), 7.76 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, CH_{Naph}), 7.59-7.49 (m, 6H, CH_{Naph} (2H), Antr(4H)), 7.42 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.27 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz, CH_{Naph}), 6.67 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.38 (s, 2H, CH_2), 6.37 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 3.89 (s, 3H, Me); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 151 MHz, [ppm]): δ 182.0 (C-Au), 140.2 (C-S), 135.4 (C_{ipso} - $C_{10}H_7$), 134.2 (C_{ipso} - $C_{10}H_7$), 131.4 (C_{ipso} -



Antr), 131.1 (CH_{Naph}), 131.0 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Antr}$), 129.9 (Antr), 129.5 (Antr), 128.1 (CH_{Naph}), 127.7 (CH_{Naph} , Antr), 125.4 (CH_{Naph} , Antr), 125.1 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.3 (CH_{Naph}), 124.0 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Antr}$), 123.3 (Antr), 121.4 (NCHCHN), 119.6 (NCHCHN), 46.7 (CH_2), 38.1 (Me).

5.4.14.10 $\text{Cl}^l\text{Ime-Goldnaphthyl-1-thiolat (163)}$

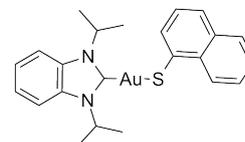
1.2 Äquivalente 1-Thionaphthol und 1.8 Äquivalente NaOMe werden für 10 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 6 h gerührt, das Produkt fällt nach Abtrennen des CH_2Cl_2 . Es werden 67.6 % (0.09 mmol, 45.8 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.92



(d, 1H, $J = 8.4$ Hz, CH_{Naph}), 8.03 (dd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.77 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, CH_{Naph}), 7.53 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.51 (ddd, 1H, $J = 1.4$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 8.4$ Hz, CH_{Naph}), 7.45 (ddd, 1H, $J = 1.2$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 8.0$ Hz, CH_{Naph}), 7.25 (dd, 1H, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.9$ Hz, CH_{Naph}), 3.84 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.7 (C-Au), 140.0 (C-S), 135.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 134.1 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 131.0 (CH_{Naph}), 128.1 (CH_{Naph}), 127.5 (CH_{Naph}), 125.4 (CH_{Naph}), 125.1 (CH_{Naph}), 124.9 (CH_{Naph}), 124.2 (CH_{Naph}), 117.3 (C-Cl), 36.7 (Me) Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.4.14.11 BnimDip-Goldnaphthyl-1-thiolat (162)

1.2 Äquivalente 1-Thionaphthol und 1.8 Äquivalente NaOMe werden für 10 min gerührt und nach Methode A mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 80.4 % (0.09 mmol, 53.9 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 8.99 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, CH_{Naph}), 8.10 (dd, 1H, $J = 0.8$ Hz, $J = 7.2$ Hz, CH_{Naph}), 7.78-7.80 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.64 (dd, 2H,



$J = 3.2$ Hz, $J = 5.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.51-7.55 (m, 2H, CH_{Naph}), 7.45-7.48 (m, 1H, CH_{Naph}), 7.38 (dd, 2H, $J = 3.0$ Hz, $J = 6.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.27 (dd, 1H, $J = 7.3$ Hz, $J = 8.1$ Hz, CH_{Naph}), 5.50 (sept, 2H, $J = 7.0$ Hz, CHMe_2), 1.73 (d, 12H, $J = 7.2$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 186.5 (C-Au), 140.3 (C-S), 135.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 134.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 132.6 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Benzimidazol}$), 131.0 (CH_{Naph}), 128.1 (CH_{Naph}), 127.7 (CH_{Naph}), 125.3 (CH_{Naph}), 125.0 (CH_{Naph}), 124.9 (CH_{Naph}), 124.2 (CH_{Naph}), 123.7 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.0 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 53.8 (CHMe_2), 21.8 (Me).

5.4.15 Synthese der Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol-Derivate

5.4.15.1 Allgemeine Synthesemethode

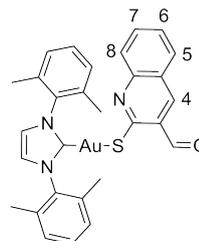
Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und NaOMe werden in 10 ml MeOH gelöst und für 10 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 6-24 h bei Raum-

5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit H₂O gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird in MeOH gelöst, mit NaOMe versetzt und kurz gerührt. Das Lösungsmittel wird erneut aufkonzentriert, das Produkt mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet.

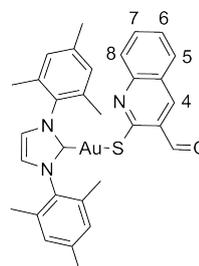
5.4.15.2 IXyl-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (168)

2 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 3.9 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 93.9 % (0.09 mmol, 62.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 10.83 (s, 1H, C(O)H), 8.25 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 7.71 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Thiolat}), 7.63-7.54 (m, 2H, CH_{Thiolat}), 7.36-7.31 (m, 1H, CH_{Thiolat}), 7.30-7.26 (m, 2H, *p*-CH), 7.18-7.17 (m, 6H, *m*-CH, NCHCHN), 2.23 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 193.3 (C(O)H), 182.7 (C-Au), 168.3 (C-S), 148.5 (C_{ipso}-Thiolat), 137.2 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.7 (C4), 135.1 (C_{ipso}-Me), 131.2 (CH_{Thiolat}), 130.9 (C_{ipso}-Thiolat), 129.7 (*p*-CH), 129.2 (C5), 128.8 (*m*-CH), 127.5 (C6), 125.0 (C_{ipso}-Thiolat), 124.8 (CH_{Thiolat}), 122.0 (NCHCHN), 17.9 (Me).



5.4.15.3 IMes-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (167)

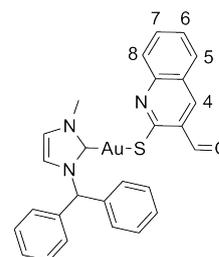
2.1 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 4.1 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 93.9 % (0.09 mmol, 64.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 10.84 (s, 1H, C(O)H), 8.25 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 7.71 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, CH_{Thiolat}), 7.62 (ddd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 6.9 Hz, *J* = 8.4 Hz, CH_{Thiolat}), 7.54 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Thiolat}), 7.33 (ddd, 1H, *J* = 1.4 Hz, *J* = 6.9 Hz, *J* = 8.0 Hz, CH_{Thiolat}), 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 6.98 (s, 4H, *m*-CH), 2.31 (s, 6H, *p*-Me), 2.18 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 193.4 (C(O)H), 183.2 (C-Au), 168.4 (C-S), 149.8 (C_{ipso}-Thiolat), 139.5 (C_{ipso}-C₆H₂), 135.5 (C4), 134.8 (*p*-C_{ipso}-Me), 134.7 (*o*-C_{ipso}-Me), 131.0 (CH_{Thiolat}), 130.5 (C_{ipso}-Thiolat), 129.4 (*m*-CH), 129.2 (C5), 128.0 (C6), 125.1 (C_{ipso}-Thiolat), 124.7 (CH_{Thiolat}), 122.1 (NCHCHN), 21.1 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.15.4 IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (169)

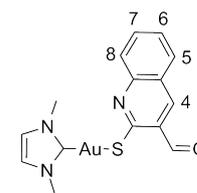
2 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 6.1 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Das Rohprodukt wird in einer MeOH/CH₂Cl₂-Mischung aufgenommen, mit konzentrierter NaOMe-Lösung versetzt und kurz gerührt.

Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Filtrat verdampft und der Feststoff mit H₂O gewaschen und getrocknet. Es werden 57.3 % (0.06 mmol, 36.3 mg) dunkel gelber Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 11.03 (s, 1H, C(O)H), 8.39 (s, 1H, H4), 7.76 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Thiolat}), 7.60 (s, 1H, CH-Ph₂), 7.54-7.52 (m, 2H, CH_{Thiolat}), 7.39-7.36 (m, 6H, *m,p*-CH), 7.34-7.31 (m, 1H, CH_{Thiolat}), 7.26-7.24 (m, 4H, *o*-CH), 6.99 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.94 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 4.02 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 193.5 (C(O)H), 182.5 (C-Au), 169.6 (C-S), 149.9 (C_{ipso}-Thiolat), 138.5 (C_{ipso}-Ph), 136.0 (CH_{Thiolat}), 131.5 (CH_{Thiolat}), 130.7 (C_{ipso}-Thiolat), 129.5 (CH_{Thiolat}), 128.9 (*m*-CH), 128.5 (*p*-CH), 128.4 (*o*-CH), 127.5 (CH_{Thiolat}), 125.3 (C_{ipso}-Thiolat), 124.7 (CH_{Thiolat}), 121.9 (NCHCHN), 119.6 (NCHCHN), 68.2 (CHPh₂), 38.2 (Me).



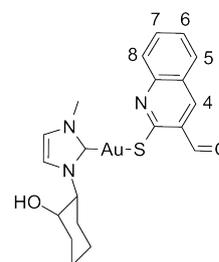
5.4.15.5 IMe-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (165)

1.2 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 1.8 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus, wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 62.6 % (0.09 mmol, 45.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 11.04 (s, 1H, C(O)H), 8.39 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 7.77-7.71 (m, 2H, CH_{Thiolat}), 7.62 (ddd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 6.9 Hz, *J* = 8.4 Hz, CH_{Thiolat}), 7.34 (ddd, 1H, *J* = 1.1 Hz, *J* = 6.9 Hz, *J* = 8.0 Hz, CH_{Thiolat}), 6.97 (s, 2H, NCHCHN), 3.96 (s, 6H, Me); Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund schlechter Löslichkeit nicht aufgenommen werden. Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.15.6 IMeCyOH-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (170)

1.2 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 5.2 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Es werden 85.8 % (0.11 mmol, 62.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 11.07 (s, 1H, C(O)H), 8.40 (s, 1H, CH_{Thiolat}), 7.90 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Thiolat}), 7.77 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz, CH_{Thiolat}), 7.67-7.60 (m, 1H, CH_{Thiolat}), 7.36 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz, CH_{Thiolat}), 7.04 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 6.97 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, NCHCHN), 4.52 (ddd, 1H, *J* = 4.0 Hz, *J* = 10.3 Hz, *J* = 13.0 Hz, NCH), 4.00 (td, 1H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 10.5 Hz, OCH), 3.93 (s, 3H, Me), 2.25-2.18 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.18-2.11 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.92 (qd, 1H, *J* = 3.7 Hz, *J* = 12.6 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.86-1.71 (m, 4H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.53-1.24 (m, 4H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃,

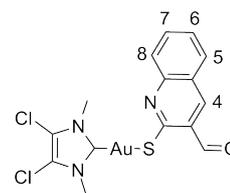


5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

151 MHz, [ppm]): δ 193.5 (C(O)H), 180.7 (C-Au), 169.3 (C-S), 149.8 (C_{ipso} -Thiolat), 136.1 ($CH_{Thiolat}$), 131.6 ($CH_{Thiolat}$), 130.9 (C_{ipso} -Thiolat), 129.1 ($CH_{Thiolat}$), 127.1 ($CH_{Thiolat}$), 125.2 (C_{ipso} -Thiolat), 124.9 ($CH_{Thiolat}$), 121.5 (NCHCHN), 118.1 (NCHCHN), 73.1 (OCH), 67.2 (NCH), 38.1 (Me), 35.0 (CH_2 (C_6H_{10})), 32.6 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.9 (CH_2 (C_6H_{10})), 24.4 (CH_2 (C_6H_{10})). Das Produkt zeigt orange Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

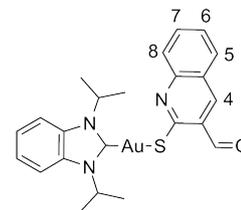
5.4.15.7 ^{Cl}IMe-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (166)

1.2 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 1.8 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus, wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 55.2 % (0.07 mmol, 39.5 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 11.01 (s, 1H, C(O)H), 8.42 (s, 1H, H4), 7.79 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H8), 7.71 (d, 1H, J = 7.9 Hz, $CH_{Thiolat}$), 7.67-7.62 (m, 1H, $CH_{Thiolat}$), 7.37 (t, 1H, J = 7.7 Hz, $CH_{Thiolat}$), 3.99 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 193.1 (C(O)H), 182.0 (C-Au), 169.3 (C-S), 149.8 (C_{ipso} -Thiolat), 136.2 ($CH_{Thiolat}$), 131.6 ($CH_{Thiolat}$), 130.6 (C_{ipso} -Thiolat), 129.7 ($CH_{Thiolat}$), 127.2 ($CH_{Thiolat}$), 125.3 (C_{ipso} -Thiolat), 124.9 ($CH_{Thiolat}$), 117.4 (C-Cl), 36.6 (Me).



5.4.15.8 BnimDip-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (171)

1.9 Äquivalente Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiol und 5.8 Äquivalente NaOMe werden nach der allgemeinen Synthesemethode mit Carben-goldchlorid versetzt und 24 h gerührt. Das Rohprodukt wird in einer MeOH/CH₂Cl₂-Mischung aufgenommen, mit konzentrierter NaOMe-Lösung versetzt und kurz gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert, das Filtrat verdampft und der Feststoff mit H₂O gewaschen und getrocknet. Es werden 42.4 % (0.05 mmol, 29.9 mg) gelber Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten CHCl₃-



Lösung erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 11.06 (s, 1H, C(O)H), 8.43 (s, 1H, H4), 7.80 (d, 1H, J = 7.9 Hz, H8), 7.75 (d, 1H, J = 6.9 Hz, $CH_{Thiolat}$), 7.70 (dd, 2H, J = 3.2 Hz, J = 6.2 Hz, $CH_{Benzimidazol}$), 7.66 (ddd, J = 1.5 Hz, J = 6.9 Hz, J = 8.4 Hz, $CH_{Thiolat}$), 7.42 (dd, 2H, J = 3.1 Hz, J = 6.2 Hz, $CH_{Benzimidazol}$), 7.38 (ddd, 1H, J = 1.0 Hz, J = 6.9 Hz, J = 8.0 Hz, $CH_{Thiolat}$), 5.65 (sept, 2H, J = 7.0 Hz, CHMe₂), 1.87 (d, 12H, J = 7.0 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 193.5 (C(O)H), 185.8 (C-Au), 169.3 (C-S), 150.0 (C_{ipso} -Thiolat), 136.1 ($CH_{Thiolat}$), 132.6 (C_{ipso} -Benzimidazol), 131.6 ($CH_{Thiolat}$), 130.7 (C_{ipso} -Thiolat), 129.6 ($CH_{Thiolat}$), 127.4 ($CH_{Thiolat}$), 125.4 (C_{ipso} -Thiolat), 124.8 ($CH_{Thiolat}$), 123.8 ($CH_{Benzimidazol}$), 113.0 ($CH_{Benzimidazol}$), 53.8 (CHMe₂), 22.0 (Me).

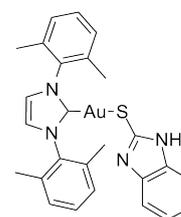
5.4.16 Synthese der 1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol-Derivate

5.4.16.1 Allgemeine Synthesemethode

1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol wird mit NaOMe in 10 ml MeOH gelöst und kurz gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird aufkonzentriert und das Produkt mit H₂O gefällt, filtriert und gewaschen.

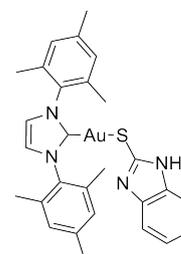
5.4.16.2 IXyl-Gold-1*H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (173)

2 Äquivalente 1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol werden mit 3.9 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 90.0 % (0.09 mmol, 56.1 mg) grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.47 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH_{Ph}), 7.31 (d, 4H, *J* = 7.7 Hz, *m*-CH_{Ph}), 7.25 (s, 2H, NCHCHN), 7.29-7.21 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 7.11-7.03 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 2.24 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 183.0 (C-Au), 173.1 (C-S), 137.1 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.4 (C_{ipso}-Me), 130.2 (C_{ipso}-Benzimidazol), 130.1 (*p*-CH_{Ph}), 128.9 (*m*-CH_{Ph}), 122.2 (NCHCHN), 120.9 (CH_{Benzimidazol}), 113.3 (CH_{Benzimidazol}), 17.9 (Me).



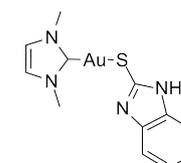
5.4.16.3 IMes-Gold-1*H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (172)

2.1 Äquivalente 1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol werden mit 4.1 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 95.9 % (0.09 mmol, 56.2 mg) farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.26-7.20 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 7.09 (s, 4H, *m*-CH_{Ph}), 7.08-7.03 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 2.41 (s, 6H, *p*-Me), 2.18 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 182.3 (C-Au), 173.4 (C-S), 140.1 (C_{ipso}-C₆H₂), 134.9 (*o*-C_{ipso}-Ph), 134.7 (*p*-C_{ipso}-Ph), 130.4 (C_{ipso}-Benzimidazol), 129.5 (*m*-CH_{Ph}), 122.3 (NCHCHN), 120.7 (CH_{Benzimidazol}), 113.0 (CH_{Benzimidazol}), 21.2 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



5.4.16.4 IMe-Gold-1*H*-benzo[d]imidazol-2-thiolat (174)

2.1 Äquivalente 1*H*-Benzo[d]imidazol-2-thiol werden mit 4.1 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 91.4 % (0.14 mmol, 62.8 mg) beiger Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.44-7.31 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 7.15-7.06 (m, 2H, CH_{Benzimidazol}), 6.85 (s, 2H, NCHCHN), 3.78 (s, 6H, Me). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 185.3 (C-Au), 174.4 (C-S), 132.3 (C_{ipso}-Benzimidazol),



5.4 Synthese der NHC-Gold(I)thiolate

121.6 (NCHCHN), 121.3 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 114.9 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 38.2 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

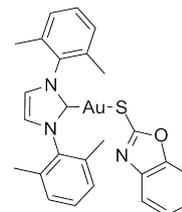
5.4.17 Synthese der Benzo[d]oxazol-2-thiol-Derivate

5.4.17.1 Allgemeine Synthesemethode

Benzo[d]oxazol-2-thiol wird mit NaOMe in 10 ml MeOH gelöst und kurz gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Thiolatlösung gegeben und für 6-24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird aufkonzentriert und das Produkt mit H_2O gefällt, filtriert und gewaschen.

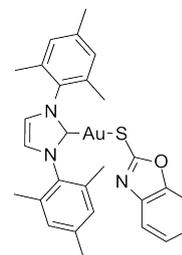
5.4.17.2 IXyl-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (175)

2 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 3.9 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig eingedampft, das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 75.1 % (0.08 mmol, 46.9 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.38 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.34 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.23 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.21 (s, 2H, NCHCHN), 7.17-7.13 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.10-7.08 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 2.25 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.1 (C-Au), 171.0 (C-S), 151.6 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzoxazol}}$), 143.8 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzoxazol}}$), 137.1 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3}$), 135.2 ($\text{C}_{\text{ipso-Me}}$), 129.8 ($p\text{-CH}$), 128.8 ($m\text{-CH}$), 122.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.1 (NCHCHN), 121.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.2 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 108.7 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 17.9 (Me).



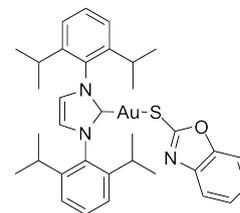
5.4.17.3 IMes-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (176)

2.1 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 4.1 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 24.0 % (0.02 mmol, 14.1 mg) hellbrauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.38 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 7.15-7.13 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.09 (dt, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.02 (s, 4H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 2.34 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.19 (s, 12H, $o\text{-Me}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 182.2 (C-Au), 171.1 (C-S), 151.6 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzoxazol}}$), 143.9 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzoxazol}}$), 139.6 ($\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_2}$), 134.7 ($o\text{-C}_{\text{ipso-Me}}$), 134.6 ($p\text{-C}_{\text{ipso-Me}}$), 129.4 ($m\text{-CH}$), 122.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.2 (NCHCHN), 121.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.2 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 108.5 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 21.1 ($p\text{-Me}$), 17.8 ($o\text{-Me}$).



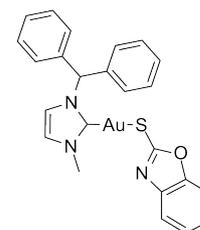
5.4.17.4 IDipp-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (177)

1.8 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 5.2 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 81.7 % (0.07 mmol, 54.1 mg) brauner Feststoff isoliert. Kristalle werden aus einer mit Hexan überschichteten CDCl_3 -Lösung erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.53 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.36-7.31 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.32 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.24 (s, 2H, NCHCHN), 7.15-7.04 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 2.64 (sept, 4H, $J = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.39 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.27 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.1 (C-Au), 171.3 (C-S), 151.5 (C_{ipso} -Benzoxazol), 145.7 (C_{ipso} - C_6H_3), 144.0 (C_{ipso} -Benzoxazol), 133.9 (C_{ipso} - CHMe_2), 130.7 ($p\text{-CH}$), 124.2 ($m\text{-CH}$), 123.1 (NCHCHN), 122.8 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 121.7 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.1 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 108.6 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 28.9 (CHMe_2), 24.5 (Me), 24.0 (Me).



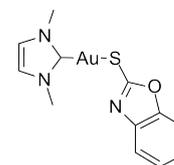
5.4.17.5 IMeCHPh₂-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (178)

2.3 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 4.3 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 91.0 % (0.09 mmol, 54.2 mg) blass beigefarbener Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.47 (s, 1H, CHPh_2), 7.45 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.41-7.36 (m, 6H, $p,m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.37-7.34 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.26-7.23 (m, 4H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.18 (t, 1H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.11 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 6.97 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 6.91 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 3.97 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 181.2 (C-Au), 173.2 (C-S), 152.1 (C_{ipso} -Benzoxazol), 143.5 (C_{ipso} -Benzoxazol), 138.3 (C_{ipso} -Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 123.2 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.2 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 121.9 (NCHCHN), 119.8 (NCHCHN), 117.3 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 108.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 68.4 (CHPh_2), 38.4 (Me).



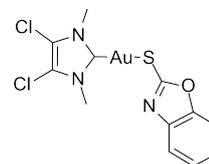
5.4.17.6 IMe-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (179)

1.2 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 49.6 % (0.07 mmol, 33.0 mg) orangefarbener Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.49 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.34 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.25-7.13 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 6.92 (s, 2H, NCHCHN), 3.88 (s, 6H, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 182.6 (C-Au), 174.4 (C-S), 151.2 (C_{ipso} -Benzoxazol), 144.3 (C_{ipso} -Benzoxazol), 123.9 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.0 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 121.8 (NCHCHN), 119.4 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 109.2 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 38.1 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



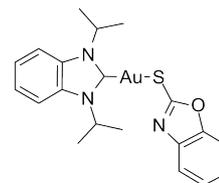
5.4.17.7 *Cl*Ime-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (180)

1.2 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 1.8 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Das Produkt fällt nach dem Abtrennen des MeOH und wird abfiltriert. Es werden 50.0 % (0.07 mmol, 33.3 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.46 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.33 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.19 (dt, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.13 (dt, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 3.93 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.7 (C-Au), 174.3 (C-S), 152.0 (C_{ipso} -Benzoxazol), 143.4 (C_{ipso} -Benzoxazol), 123.3 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.4 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.6 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.3 (C-Cl), 109.0 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 37.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.4.17.8 BnimDip-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (181)

2.1 Äquivalente Benzo[d]oxazol-2-thiol werden mit 5.1 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 93.4 % (0.11 mmol, 51.4 mg) blass beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.69 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.49 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.42 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.33 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.20 (dt, 1H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 7.14 (dt, 1H, $J = 1.2$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 5.56 (sept, 2H, $J = 7.0$ Hz, CHMe_2), 1.84 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 184.3 (C-Au), 171.1 (C-S), 152.0 (C_{ipso} -Benzoxazol), 143.7 (C_{ipso} -Benzoxazol), 132.6 (C_{ipso} - $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 123.9 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 123.3 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 122.3 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 117.4 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 112.9 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 108.8 ($\text{CH}_{\text{Benzoxazol}}$), 53.8 (CHMe_2), 22.0 (Me).



5.5 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)dithiocarbamate

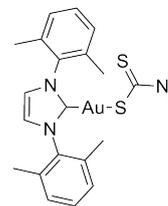
5.5.1 Darstellung der Dimethyldithiocarbamat-Derivate

5.5.1.1 Allgemeine Synthesemethode

1.2 Äquivalente Natriumsalz des Dimethyldithiocarbamates wird in 5 ml Ethanol gelöst, mit einer CH_2Cl_2 -Lösung (5 ml) des Carben-goldchlorides versetzt und für 12-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

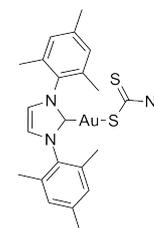
5.5.1.2 IXyl-Golddimethyldithiocarbamat (184)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 94.9 % (0.09 mmol, 56.3mg) grünlicher Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.33 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.22 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.17 (s, 1H, NCHCHN), 3.35 (s, 6H, Me_{SR}), 2.23 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.8 (C=S), 182.2 (C-Au), 137.4 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.3 (C_{ipso}-Me), 129.6 (*p*-CH), 128.7 (*m*-CH), 121.8 (NCHCHN), 45.1 (Me_{SR}), 18.0 (Me).



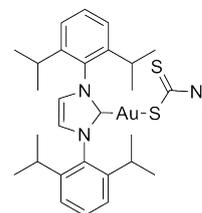
5.5.1.3 IMes-Golddimethyldithiocarbamat (183)

Die Reaktionslösung wird für 12 h gerührt. Es werden 92.4 % (0.08 mmol, 54.0 mg) blass grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.12 (s, 2H, NCHCHN), 7.02 (s, 4H, *m*-CH), 3.36 (s, 6H, Me_{SR}), 2.36 (s, 6H, *p*-Me), 2.18 (s, 12H, *o*-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.9 (C=S), 182.3 (C-Au), 139.4 (C_{ipso}-C₆H₂), 135.0 (*p*-C_{ipso}-Me), 134.9 (*o*-C_{ipso}-Me), 129.3 (*m*-CH), 121.9 (NCHCHN), 45.1 (Me_{SR}), 21.2 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



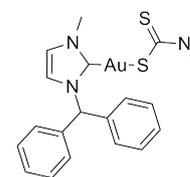
5.5.1.4 IDipp-Golddimethyldithiocarbamat (185)

Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Es werden 81.1 % (0.06 mmol, 47.6 mg) grau-grüner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.51 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, *p*-CH), 7.31 (d, 4H, *J* = 7.8 Hz, *m*-CH), 7.20 (s, 2H, NCHCHN), 3.31 (s, 6H, Me_{SR}), 2.65 (sept, 4H, *J* = 6.9 Hz, CHMe₂), 1.42 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me), 1.24 (d, 12H, *J* = 6.9 Hz, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.4 (C=S), 184.4 (C-Au), 145.7 (C_{ipso}-C₆H₃), 134.4 (C_{ipso}-CHMe₂), 130.4 (*p*-CH), 124.1 (*m*-CH), 122.8 (NCHCHN), 45.0 (Me_{SR}), 28.8 (CHMe₂), 24.4 (Me), 24.1 (Me).



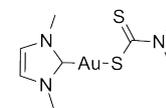
5.5.1.5 IMeCHPh₂-Golddimethyldithiocarbamat (188)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 24 h gerührt. Es werden 84.2 % (0.08 mmol, 47.6 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.65 (s, 1H, CHPh₂), 7.39-7.32 (m, 6H, *m,p*-CH), 7.24 (d, 4H, *J* = 6.9 Hz, *o*-CH), 6.95 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 6.90 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 3.95 (s, 3H, Me), 3.53 (s, 6H, Me_{SR}). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.6 (C=S), 180.9 (C-Au), 138.8 (C_{ipso}-Ph), 128.7 (Ph), 128.4 (Ph), 128.2 (Ph), 121.7 (NCHCHN), 119.5 (NCHCHN), 67.8 (CHPh₂), 45.3 (Me_{SR}), 38.4 (Me). Das Produkt zeigt grüne Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



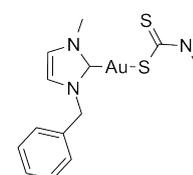
5.5.1.6 IMe-Golddimethyldithiocarbamat (186)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 92.2 % (0.14 mmol, 57.2 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 6.94 (s, 2H, NCHCHN), 3.90 (s, 3H, Me), 3.54 (s, 3H, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.6 (C=S), 180.3 (C-Au), 121.5 (NCHCHN), 45.3 (Me_{SR}), 38.1 (Me).



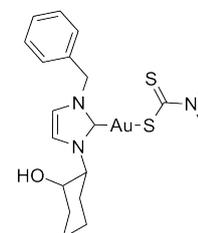
5.5.1.7 IMeBn-Golddimethyldithiocarbamat (191)

Die Reaktionslösung wird für 12 h gerührt. Es werden 86.0 % (0.11 mmol, 54.7 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.43-7.40 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.39-7.31 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.93 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 6.88 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN), 5.48 (s, 2H, CH₂), 3.94 (s, 3H, Me), 3.54 (s, 6H, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.6 (C=S), 180.0 (C-Au), 135.6 (C_{ipso}-Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 122.0 (NCHCHN), 120.1 (NCHCHN), 54.9 (CH₂), 45.3 (Me_{SR}), 38.2 (Me). Das Produkt zeigt grüne Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



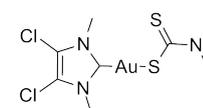
5.5.1.8 IBnCyOH-Golddimethyldithiocarbamat (187)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 89.5 % (0.09 mmol, 51.3 mg) grün-gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.40-7.32 (m, 5H, Ph), 7.02 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.90 (s, br, 1H, NCHCHN), 5.49 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz, CH₂-Ph), 5.37 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 5.00-4.91 (m, 1H, NCH), 3.65-3.56 (m, 1H, OCH), 3.56 (s, 6H, Me_{SR}), 2.96 (d, 1H, *J* = 10.5 Hz, OH), 2.22 (d, 1H, *J* = 11.3 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.16 (d, 1H, *J* = 12.2 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.89-1.66 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.63-1.47 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.44-1.32 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 206.9 (C=S), 179.8 (C-Au), 135.5 (C_{ipso}-Ph), 129.0 (Ph), 128.5 (Ph), 128.1 (Ph), 120.4 (NCHCHN), 117.7 (NCHCHN), 74.1 (OCH), 66.5 (NCH), 55.2 (CH₂-Ph), 45.5 (Me_{SR}), 35.3 (CH₂ (C₆H₁₀)), 32.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.7 (CH₂ (C₆H₁₀)).



5.5.1.9 ^{Cl}IMe-Golddimethyldithiocarbamat (190)

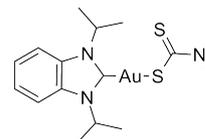
Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 92.7 % (0.12 mmol, 57.9 mg) beige-gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 3.92 (s, 6H, Me), 3.53 (s, 6H, Me_{SR}); ¹³C-NMR



(CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.3 (C=S), 180.5 (C-Au), 117.2 (C-Cl), 45.3 (Me_{SR}), 37.0 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.5.1.10 BnimDip-Golddimethyldithiocarbat (189)

Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Es werden 81.9 % (0.09 mmol, 46.8 mg) gelber Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.67 (dd, 2H, $J = 3.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.36 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, CH_{Benzimidazol}), 5.74 (sept, 2H, $J = 7.1$ Hz, CHMe₂), 3.57 (s, 6H, Me_{SR}), 1.76 (d, 12H, $J = 7.0$ Hz, Me_{Benzimid}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.4 (C=S), 184.9 (C-Au), 132.6 (C_{ipso}-Benzimidazol), 123.4 (CH_{Benzimidazol}), 113.2 (CH_{Benzimidazol}), 54.1 (CHMe₂), 45.4 (Me_{SR}), 21.6 (Me).



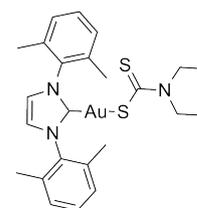
5.5.2 Synthese der Diethyldithiocarbat-Derivate

5.5.2.1 Allgemeine Synthesemethode

1.2 Äquivalente Natriumsalz des Diethyldithiocarbamates wird in 5 ml Ethanol gelöst, mit einer CH₂Cl₂-Lösung (5 ml) des Carben-goldchlorides versetzt und für 12-24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

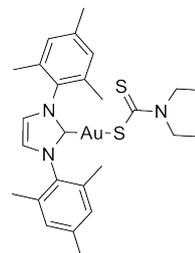
5.5.2.2 IXyl-Golddiethyldithiocarbat (194)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 97.2 % (0.10 mmol, 60.4 mg) brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.32 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, *p*-CH), 7.21 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, *m*-CH), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 3.81 (q, 4H, $J = 6.9$ Hz, CH₂-SR), 2.23 (s, 12H, Me), 1.19 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 206.0 (C=S), 182.3 (C-Au), 137.4 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.3 (C_{ipso}-Me), 129.6 (*p*-CH), 128.7 (*m*-CH), 121.8 (NCHCHN), 48.8 (CH₂-SR), 18.0 (Me), 12.2 (Me_{SR}).



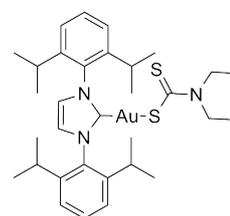
5.5.2.3 IMes-Golddiethyldithiocarbamat (193)

Die Reaktionslösung wird für 12 h gerührt. Es werden 95.0 % (0.09 mmol, 55.8 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.11 (s, 2H, NCHCHN), 7.01 (s, 4H, *m*-CH), 3.83 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-SR}$), 2.36 (s, 6H, *p*-Me), 2.18 (s, 12H, *o*-Me), 1.20 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, Me_{SR}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 206.1 (C=S), 182.5 (C-Au), 139.3 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 135.0 (*p*- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.9 (*o*- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.3 (*m*-CH), 121.9 (NCHCHN), 48.8 ($\text{CH}_2\text{-SR}$), 21.2 (*p*-Me), 17.9 (*o*-Me), 12.2 (Me_{SR}).



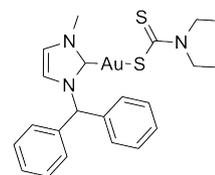
5.5.2.4 IDipp-Golddiethyldithiocarbamat (195)

Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt. Es werden 93.0 % (0.07 mmol, 54.6 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.50 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, *p*-CH), 7.31 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz, *m*-CH), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 3.88-3.74 ($\text{CH}_2\text{-SR}$), 2.66 (sept, 4H, $J = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.42 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.23 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, Me), 1.22-1.12 (m, 6H, Me_{SR}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 205.4 (C=S), 184.6 (C-Au), 145.7 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.5 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CHMe}_2$), 130.3 (*p*-CH), 124.0 (*m*-CH), 122.8 (NCHCHN), 48.6 ($\text{CH}_2\text{-SR}$), 28.8 (CHMe_2), 24.4 (Me), 24.2 (Me), 12.3 (Me_{SR}).



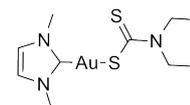
5.5.2.5 IMeCHPh₂-Golddiethyldithiocarbamat (198)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Reaktionslösung für 24 h gerührt. Es werden 62.7 % (0.06 mmol, 37.1 mg) orange-beiger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.66 (s, 1H, CHPh_2), 7.39-7.31 (m, 6H, *p,m*-Ph), 7.23 (d, 4H, $J = 6.9$ Hz, *o*-Ph), 6.94 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, NCHCHN), 6.90 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 3.98 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-SR}$), 3.96 (s, 3H, Me), 1.34 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, Me_{SR}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 205.8 (C=S), 181.1 (C-Au), 138.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 128.7 (Ph), 128.4 (Ph), 128.2 (*p*-CH), 121.7 (NCHCHN), 119.4 (NCHCHN), 67.8 (CH-Ph_2), 49.2 ($\text{CH}_2\text{-SR}$), 38.4 (Me), 12.2 (Me_{SR}).



5.5.2.6 IMe-Golddiethyldithiocarbamat(196)

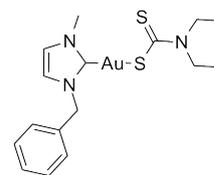
Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 74.2 % (0.11 mmol, 49.1 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 6.94 (s, 2H, NCHCHN), 4.02-3.94 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-SR}$), 3.90 (s, 6H, Me), 1.34 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz, Me_{SR}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]):



δ 205.9 (C=S), 180.4 (C-Au), 121.5 (NCHCHN), 49.2 (CH₂-SR), 38.1 (Me), 12.2 (Me_{SR}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

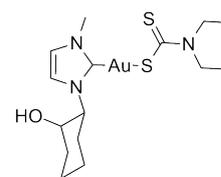
5.5.2.7 IMeBn-Golddiethyldithiocarbamat (201)

Die Reaktionslösung wird für 12 h gerührt. Es werden 80.2 % (0.10 mmol, 49.8 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.41-7.39 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.39-7.31 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.92 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.87 (s, br, 1H, NCHCHN), 5.49 (s, 2H, CH₂-SR), 3.99 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, CH₂-SR), 3.94 (s, 3H, Me), 1.35 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 205.8 (C=S), 180.3 (C-Au), 135.6 (C_{ipso}-Ph), 128.9 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 122.0 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN), 54.9 (CH₂-Ph), 49.3 (CH₂-SR), 38.3 (Me), 12.2 (Me_{SR}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



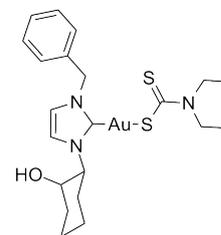
5.5.2.8 IMeCyOH-Golddiethyldithiocarbamat (192)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 53.1 % (0.06 mmol, 33.5 mg) rötlich-brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.02 (s, br, 1H, NCHCHN), 6.98 (s, br, 1H, NCHCHN), 4.98-4.84 (m, 1H, NCH (C₆H₁₀)), 4.01 (q, 6H, *J* = 6.4 Hz, CH₂-SR), 3.87 (s, 3H, Me), 3.65-3.55 (m, 1H, OCH (C₆H₁₀)), 2.90 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz, OH), 2.22 (d, 1H, *J* = 11.5 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.12 (d, 1H, *J* = 11.7 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.87-1.73 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.61-1.48 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.43-1.32 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.35 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, Me_{SR}). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 205.2 (C=S), 182.8 (C-Au), 121.7 (NCHCHN), 117.2 (NCHCHN), 74.1 (OCH), 66.4 (NCH), 49.4 (CH₂-SR), 38.2 (Me), 35.2 (CH₂ (C₆H₁₀)), 32.0 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.6 (CH₂ (C₆H₁₀)), 12.2 (Me_{SR}).



5.5.2.9 IBnCyOH-Golddiethyldithiocarbamat (197)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 60.7 % (0.06 mmol, 36.5 mg) schlammfarbener Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.41-7.31 (m, 5H, Ph), 7.01 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, NCHCHN), 6.90 (d, 1H, *J* = 1.3 Hz, NCHCHN), 5.49 (d, 1H, *J* = 14.7 Hz, CH₂-Ph), 5.37 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 5.03-4.96 (m, 1H, NCH (C₆H₁₀)), 4.01 (q, 4H, *J* = 6.9 Hz, CH₂-SR), 3.58 (dq, 1H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 10.6 Hz, OCH (C₆H₁₀)), 2.95 (d, 1H, *J* = 10.8 Hz, OH), 2.23 (d, 1H, *J* = 11.3 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.16 (d, 1H, *J* = 12.4 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.85 (d, 2H, *J* = 10.4 Hz, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.81-1.70 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)),

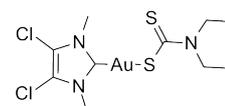


5.5 Synthese der NHC-Gold(I)dithiocarbamate

1.63-1.52 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.44-1.36 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.36 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, Me_{SR}).
¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 205.1 (C=S), 180.1 (C-Au), 135.5 (C_{ipso}), 129.0 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 120.3 (NCHCHN), 117.6 (NCHCHN), 74.2 (OCH), 66.4 (NCH), 55.1 (CH₂-Ph), 49.3 (CH₂-SR), 35.3 (CH₂ (C₆H₁₀)), 31.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.7 (CH₂ (C₆H₁₀)), 12.2 (Me_{SR}).

5.5.2.10 ^{Cl}IME-Golddiethyldithiocarbamat (200)

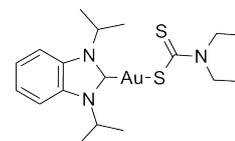
Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 76.7 % (0.10 mmol, 50.9 mg) gelber Feststoff isoliert. Kristalle wurden aus einer mit Hexyn überschichteten CH₂Cl₂-Lösung erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 3.98 (q, 4H, *J* = 7.0 Hz, CH₂-SR), 3.92 (s, 6H, Me), 1.35 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 205.5 (C=S), 180.9 (C-Au), 117.2 (C-Cl), 49.3 (CH₂-SR), 37.0 (Me), 12.2 (Me_{SR}). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.5.2.11 BnimDip-Golddiethyldithiocarbamat (199)

Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Reaktionslösung für 12 h gerührt. Es werden 77.5 % (0.09 mmol, 46.7 mg) beige-gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.67 (dd, 2H, *J* = 3.2 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 7.36 (dd, 2H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 6.2 Hz, CH_{Benzimidazol}), 5.77 (sept, 2H, *J* = 6.8 Hz, CHMe₂), 4.01 (q, 4H, *J* = 7.0 Hz, CH₂-SR), 1.76 (d, 12H, *J* = 7.0 Hz, Me), 1.36 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, Me_{SR}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 207.9 (C=S), 185.2 (C-Au), 132.6 (C_{ipso}-Benzimidazol), 123.4 (CH_{Benzimidazol}), 113.2 (CH_{Benzimidazol}), 54.1 (CH-Me₂), 49.3 (CH₂-SR), 21.5 (Me), 12.2 (Me_{SR}).



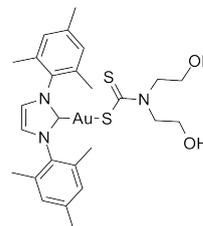
5.5.3 Synthese der Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat-Derivate

5.5.3.1 Allgemeine Synthesemethode

1.2 Äquivalente Ammonium-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat werden in 5 ml EtOH gelöst, mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen.

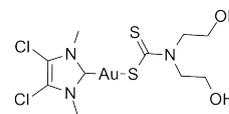
5.5.3.2 IMes-Goldbis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat (203)

Es werden 96.4 % (0.10 mmol, 65.8 mg) oranger Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 7.02 (s, 4H, *m*-CH), 4.08 (t, 4H, $J=5.1$ Hz, NCH_2), 3.95 (t, 4H, $J=5.0$ Hz, HOCH_2), 2.36 (s, 6H, *p*-Me), 2.17 (s, 12H, *o*-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 211.0 (C=S), 181.7 (C-Au), 139.5 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 (*p*- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.9 (*o*- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.3 (*m*-CH), 122.0 (NCHCHN), 61.4 (OCH_2), 58.6 (NCH_2), 21.2 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



5.5.3.3 *Cl*IMe-Goldbis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat (202)

Es werden 57.6 % (0.07 mmol, 40.7 mg) dunkel brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 600 MHz, [ppm]): δ 4.01 (s, br, 4H, NCH_2), 3.82 (s, 6H, Me), 3.74 (s, br, 4H, OCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 151 MHz, [ppm]): δ 204.2 (C=S), 182.4 (C-Au), 116.9 (C-Cl), 60.2 (OCH_2), 58.0 (NCH_2), 36.8 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.5.4 Synthese der

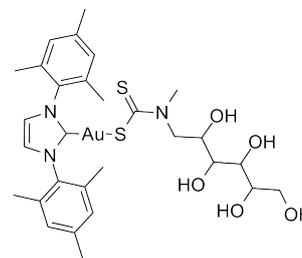
Ammonium-methyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)dithiocarbamat-Derivate

5.5.4.1 Allgemeine Synthesemethode

1.2 Äquivalente Ammonium-methyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)dithiocarbamat werden in 5 ml EtOH gelöst, mit Carben-goldchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen.

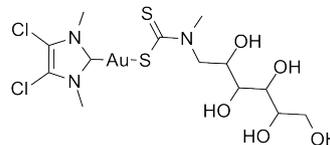
5.5.4.2 IMes-Goldmethyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)dithiocarbamat (204)

Es werden 85.5 % (0.09 mmol, 66.1 mg) rötlicher Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 7.01 (s, 4H, *m*-CH), 4.33-4.22 (m, 1H, CH_2), 4.17-4.06 (m, 1H, CHO), 3.87-3.73 (m, 5H, CH_2 , CHO), 3.69-3.62 (m, 1H, CHO), 3.36 (s, 3H, NMe), 2.35 (s, 6H, *p*-Me), 2.16 (s, 12H, *o*-Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 209.9 (C=S), 181.7 (C-Au), 139.5 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 (br, *p,o*- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.3 (*m*-CH), 122.0 (NCHCHN), 73.7 (CH), 72.5 (CH), 72.0 (CH), 69.5 (CH), 64.0 (CH_2), 59.2 (CH_2), 44.5 (NMe), 21.1 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



5.5.4.3 *Cl*IMe-Goldmethyl(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)dithiocarbamat (205)

Es werden 87.7 % (0.11 mmol, 72.2 mg) rötlicher Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 600 MHz, [ppm]): δ 4.87 (br, s, 1H, OH), 4.51 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, OH), 4.37 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz, OH), 4.33 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz, OH), 4.31 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, OH), 4.27-4.19 (m, 1H, CH_2), 4.18-4.10 (m, 1H, CH), 3.83 (s, 6H, NMe), 3.74-3.65 (m, 1H, CH_2), 3.62-3.52 (m, 2H, CH_2 , CH), 3.52-3.37 (m, 6H, CH_2 , CH, NMe_{SR}). $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 207.2 (C=S), 178.6 (C-Au), 116.8 (C_{ipso} -Cl), 72.5 (CH), 71.4 (CH), 71.3 (CH), 69.6 (CH), 63.2 (CH_2), 59.8 (CH_2), 44.9 (NMe_{SR}), 36.7 (NMe). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



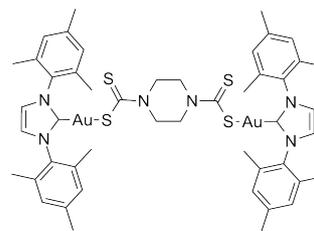
5.5.5 Synthese der Natrium-piperazin-1,4-bis(carbodithioat)-Derivate

5.5.5.1 Allgemeine Synthesemethode

1 Äquivalent Natrium piperazin-1,4-bis(carbodithioat) wird in 10 ml EtOH gelöst, mit 2 Äquivalenten Carben-goldchlorid in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt und für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird aufkonzentriert und das Produkt mit Wasser gefällt und gewaschen.

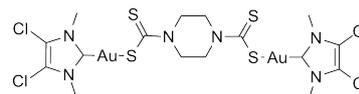
5.5.5.2 IMes-Goldpiperazin-1,4-bis(carbodithioat) (206)

Es werden 97.9 % (0.04 mmol, 56.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.11 (s, 4H, NCHCHN), 7.00 (s, 8H, *m*-CH), 4.09 (s, 8H, CH_2), 2.35 (s, 12H, *p*-Me), 2.16 (s, 24H, *o*-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 207.9 (C=S), 182.1 (C-Au), 139.4 (C_{ipso} - C_6H_2), 134.9 (*p*- C_{ipso} -Me), 134.9 (*o*- C_{ipso} -Me), 129.3 (*m*-CH), 121.9 (NCH-CHN), 49.8 (CH_2), 21.2 (*p*-Me), 17.8 (*o*-Me).



5.5.5.3 *Cl*IMe-Goldpiperazin-1,4-bis(carbodithioat) (207)

Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 96.7 % (0.06 mmol, 58.6 mg) farbloser Feststoff isoliert. Das Produkt läßt sich weder in DMF noch in CHCl_3 , oder in einem anderen Lösungsmittel gelöst werden.



5.6 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(I)alkinyle

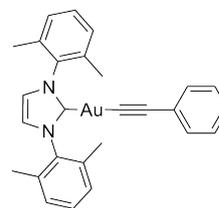
5.6.1 Darstellung der Phenylacetylen-Derivate

5.6.1.1 Allgemeine Synthesemethode

Phenylacetylen wird mit NaOMe in 10 ml MeOH gelöst, für 5 min gerührt und mit dem in 10 ml CH₂Cl₂ gelösten Carben-goldchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6-24 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel aufkonzentriert. Das Produkt wird mit Wasser gefällt und gewaschen.

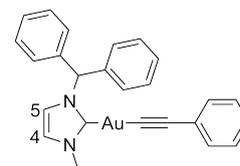
5.6.1.2 IXyl-Goldphenylacetylenyl (208)

Es werden 80.2 % (0.08 mmol, 46.1 mg) gelb-brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.35-7.33 (m, 4H, *p*-CH_{NHC}, CH_{Ph}), 7.22 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, *m*-CH_{NHC}), 7.15-7.12 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.12 (s, 2H, NCHCHN), 7.10-7.07 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 2.20 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 189.0 (C-Au), 137.8 (C_{ipso}-C₆H₃), 135.1 (C_{ipso}-*o*-Me), 132.2 (CH_{Ph}), 129.6 (*p*-CH), 128.8 (*m*-CH), 128.2 (C≡C (C-Au)), 127.6 (CH_{Ph}), 126.0 (CH_{Ph}), 125.6 (C_{ipso}-CH_{Ph}), 122.1 (NCHCHN), 104.1 (C≡C (Ph)), 17.9 (Me).



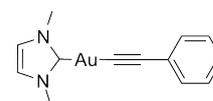
5.6.1.3 IMeCHPh₂-Goldphenylacetylenyl (211)

1.2 Äquivalente Phenylacetylen werden mit 1.9 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 80.9 % (0.08 mmol, 44.2 mg) farblos-er Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.52-7.47 (m, 2H, CH_{Alkinyll}), 7.45 (s, 1H, CHPh₂), 7.39-7.32 (m, 6H, *p,m*-CH_{Ph}), 7.25-7.20 (m, 2H, CH_{Alkinyll}), 7.19-7.14 (m, 5H, CH_{Alkinyll}, *o*-CH), 6.93 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, C4), 6.85 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, C5), 3.90 (s, 3H, Me). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 188.4 (C-Au), 138.5 (C_{ipso}-CH_{Ph}), 132.3 (CH_{Alkinyll}), 128.8 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 128.3 (C≡C (C-Au)), 128.2 (CH_{Ph}), 127.7 (CH_{Alkinyll}), 126.2 (CH_{Alkinyll}), 125.2 (C_{ipso}-Alkinyll), 122.0 (C4), 119.6 (C5), 105.2 (C≡C (Ph)), 67.7 (CHPh₂), 37.7 (Me).



5.6.1.4 IMe-Goldphenylacetylenyl (209)

1.5 Äquivalente Phenylacetylen werden mit 2.3 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Es werden 74.4 % (0.11 mmol, 44.0 mg) farblos-er Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.53-7.51 (m, 2H, *o*-CH_{Ph}), 7.26-

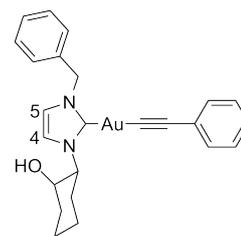


5.6 Synthese der NHC-Gold(I)alkinyle

7.23 (m, 2H, *m*-CH_{Ph}), 7.20-7.17 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 6.91 (s, 2H, NCHCHN), 3.86 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 188.0 (C-Au), 132.3 (CH_{Ph}), 128.1 (C≡C (C-Au)), 127.8 (CH_{Ph}), 126.3 (CH_{Ph}), 125.7 (C_{ipso}-Ph), 121.7 (NCHCHN), 105.3 (C≡C (Ph)), 37.9 (Me). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.6.1.5 IBnCyOH-Goldphenylacetylenyl (210)

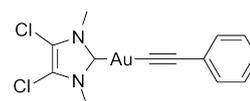
1.5 Äquivalente Phenylacetylen werden mit 2.3 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 6 h gerührt. Es werden 84.6 % (0.08 mmol, 46.9 mg) grauer Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 7.52 (dd, 2H, *J* = 1.3 Hz, *J* = 8.3 Hz, *o*-CH_{Ph}), 7.40-7.34 (m, 5H, Ph_{NHC}), 7.27-7.23 (m, 2H, *m*-CH_{Ph}), 7.21-7.17 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 7.00 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.88 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, NCHCHN), 5.51 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 5.44 (d, 1H, *J* = 14.8 Hz, CH₂-Ph), 4.57-4.47 (m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 3.95-3.90



(m, 1H, NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 2.21-2.14 (m, 2H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.88-1.83 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.51-1.42 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 186.5 (C-Au), 135.2 (C_{ipso}-Ph), 132.2 (CH_{Alkinyl}), 130.0 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 127.8 (CH_{Alkinyl}), 127.6 (C≡C (C-Au)), 126.3 (CH_{Alkinyl}), 125.6 (C_{ipso}-Alkinyl), 120.4 (C5), 118.6 (C4), 105.4 (C≡C (Ph)), 73.1 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 67.2 (NCH oder OCH (C₆H₁₀)), 55.2 (CH₂-Ph), 34.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 33.2 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.8 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.2 (CH₂ (C₆H₁₀)).

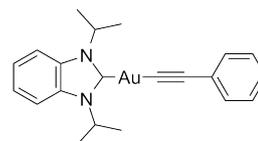
5.6.1.6 ^{Cl}IME-Goldphenylacetylenyl (213)

2 Äquivalente Phenylacetylen werden mit 4 Äquivalenten NaOMe und Carben-goldchlorid für 24 h gerührt. Es werden 53.2 % (0.07 mmol, 32.1 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.51-7.49 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.27-7.24 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.21-7.18 (m, 1H, *p*-CH_{Ph}), 3.86 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 187.8 (C-Au), 132.3 (*o*-CH_{Ph}), 127.8 (*m*-CH_{Ph}), 126.4 (*p*-CH_{Ph}), 126.0 (C≡C (C-Au)), 125.3 (C_{ipso}-Ph), 117.4 (C-Cl), 105.5 (C≡C (Ph)), 36.7 (Me); Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.6.1.7 BnimDip-Goldphenylacetylenyl (212)

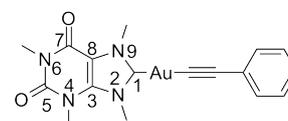
1.2 Äquivalente Phenylacetylen werden mit NaOMe für 5 min gerührt, mit dem in MeOH gelösten Carben-goldchlorid versetzt und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck vollständig entfernt und das ölige Produkt mit Hexan versetzt und kurz gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und



getrocknet. Es werden 82.5 % (0.11 mmol, 57.0 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.63 (dd, 2H, $J = 3.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.53-7.51 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.34 (dd, 2H, $J = 3.1$ Hz, $J = 6.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 7.25-7.22 (m, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.19-7.15 (m, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 5.58 (sept, 2H, $J = 7.0$ Hz, CHMe_2), 1.73 (d, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 192.1 (C-Au), 132.6 (CH_{Ph}), 132.3 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzimidazol}}$), 127.8 (CH_{Ph}), 127.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (C-Au)), 126.3 (CH_{Ph}), 125.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 123.6 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 113.1 ($\text{CH}_{\text{Benzimidazol}}$), 105.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (Ph)), 53.9 (CHMe_2), 21.8 (Me). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.6.1.8 MeCoffein-Goldphenylacetylenyl (214)

1 Äquivalent MeCoffein-silberacetat wird in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1 Äquivalent $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird über Celite in eine Lösung aus 1.2 Äquivalenten Phenylacetylen und 1.2 Äquivalenten NaOMe in MeOH filtriert und für 2 h gerührt.



Die trübe Reaktionslösung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel

unter reduziertem Druck bis zur Trockne verdampft. Es werden 89.4 % (0.12 mmol, 60.2 mg) farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.30-7.27 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.19-7.15 (m, 3H, $m,p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 4.28 (s, 3H, Me), 4.19 (s, 3H, Me), 3.67 (s, 3H, Me), 3.28 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 192.2 (C-Au), 153.2 (C=O (C7)), 150.4 (C=O (C5)), 139.8 (C=C (C8)), 131.6 (CH_{Ph}), 127.9 (CH_{Ph}), 126.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (C-Au)), 126.4 (CH_{Ph}), 125.2 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 109.3 (C=C (C3)), 104.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (Ph)), 38.9 (Me-N9), 37.4 (Me-N2), 31.7 (Me-N4), 28.5 (Me-N6).

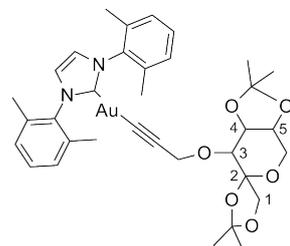
5.6.2 Darstellung der Isopropylidenacetal-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose-Derivate

5.6.2.1 Allgemeine Synthesemethode

1.2 Äquivalente Alkynyl werden mit 1.2 Äquivalenten NaOMe in 10 ml MeOH gelöst und für 5 min gerührt. Das Carben-goldchlorid wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu der Alkynyl-Lösung gegeben und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck vollständig verdampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Reaktionslösung über Celite filtriert. Das Filtrat wird aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet.

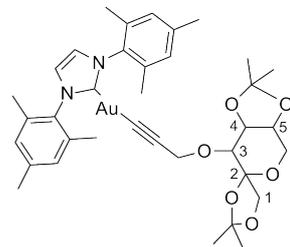
5.6.2.2 IXyl-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (216)

Es werden 54.6 % (0.05 mmol, 42.1 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.33 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.23 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.12 (s, 2H, NCHCHN), 4.45 (s, 2H, CH_2), 4.26 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, Zucker), 4.25 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz, Zucker), 4.13 (dd, 1H, $J = 2.2$ Hz, $J = 5.4$ Hz, Zucker), 4.09 (dd, 1H, $J = 2.6$ Hz, $J = 13.4$ Hz, Zucker), 3.96 (d, 1H, $J = 13.3$ Hz, Zucker), 3.81 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, Zucker), 3.76 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz, Zucker), 2.19 (s, 12H, Me), 1.50 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.49 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.37 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.33 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, [ppm]): δ 189.2 (C-Au), 137.3 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.1 ($C_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 129.7 ($p\text{-CH}_{Ph}$), 128.8 ($m\text{-CH}_{Ph}$), 122.0 (NCHCHN), 111.5 ($C_{\text{ipso}}\text{-Schutzgruppe}$), 108.9 ($C_{\text{ipso}}\text{-Schutzgruppe}$), 104.6 (C2), 99.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (CH_2)), 77.7 (C4), 73.9 (C3), 73.1 (C5), 71.8 (C1), 60.2 (C6), 60.1 (OCH_2), 28.1 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 27.1 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 26.4 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 26.0 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 17.9 (Me). Das zweite Kohlenstoffatom der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe kann nicht beobachtet werden.



5.6.2.3 IMes-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (215)

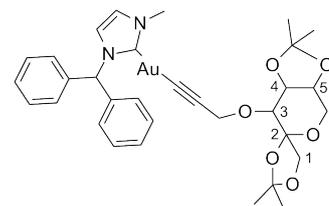
Es werden 43.7 % (0.04 mmol, 31.4 mg) blass brauner Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, 600 MHz, [ppm]): δ 7.73 (s, 2H, NCHCHN), 7.11 (s, 4H, $m\text{-CH}$), 4.17-4.14 (m, 3H, OCH_2 und Zucker), 4.01-3.99 (m, 2H, Zucker), 3.95-3.83 (m, 3H, Zucker), 3.58 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, Zucker), 3.48 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Zucker), 2.34 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.07 (s, 12H, $o\text{-CH}$), 1.38 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.34 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.25 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 1.24 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{Zucker}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, 151 MHz, [ppm]): δ 187.0 (C-Au), 138.7 ($C_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_2$), 134.9 ($o\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 134.4 ($p\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 128.9 ($m\text{-CH}$), 127.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$ (C-Au)), 123.3 (NCHCHN), 110.8 ($C_{\text{ipso}}\text{-Schutzgruppe}$), 108.0 ($C_{\text{ipso}}\text{-Schutzgruppe}$), 104.2 (C2), 98.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 76.8 (C4), 73.3 (C3), 73.1 (C5), 71.0 (C1), 59.9 (C6), 59.6 (OCH_2), 27.8 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 26.5 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 26.2 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 26.0 ($\text{Me}_{\text{Zucker}}$), 20.6 ($p\text{-Me}$), 17.2 ($o\text{-Me}$). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).



5.6.2.4 IMeCHPh₂-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (219)

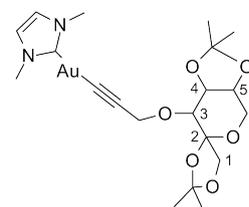
Es werden 63.3 % (0.06 mmol, 47.0 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, [ppm]): δ 7.39-7.32 (m, 7H, $p,m\text{-CH}_{Ph}$, CHPh_2), 7.18-7.13 (m, 4H, $o\text{-CH}_{Ph}$), 6.92 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 6.82 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 4.61 (d, 2H, $J = 2.1$ Hz, OCH_2), 4.50 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, Zucker), 4.35-4.29 (m, 1H, Zucker), 4.25 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, Zucker), 4.22-4.17 (m, 1H, Zucker),

3.86 (s, 3H, Me), 4.11 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, Zucker), 4.05-3.97 (m, 3H, Zucker), 1.63 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.50 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.42 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.36 (s, 1H, Me_{Zucker}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 188.5 (C-Au), 138.5 (C_{ipso}-CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Ph}), 128.8 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}), 124.8 (C≡C (C-Au)), 121.9 (NCHCHN), 119.5 (NCHCHN), 111.6 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 109.0 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 104.7 (C2), 99.8 (C≡C (CH₂)), 77.6 (C4), 73.9 (C3), 73.0 (C5), 71.8 (C1), 67.9 (CHPh₂), 60.1 (C6), 58.3 (OCH₂), 38.0 (Me), 28.1 (Me_{Zucker}), 26.7 (Me_{Zucker}), 26.3 (Me_{Zucker}), 26.0 (Me_{Zucker}).



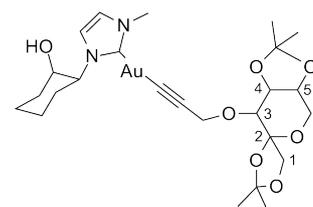
5.6.2.5 IMe-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (217)

Das Produkt wird mit Et₂O gefällt. Es werden 92.5 % (0.17 mmol, 98.5 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 6.90 (s, 2H, NCHCHN), 4.63 (d, 2H, $J = 0.9$ Hz, OCH₂), 4.53 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, Zucker), 4.36-4.30 (m, 1H, Zucker), 4.22-4.17 (m, 1H, Zucker), 4.13 (dd, 1H, $J = 2.6$ Hz, $J = 13.4$ Hz, Zucker), 4.05-3.99 (m, 3H, Zucker), 3.82 (s, 6H, Me), 1.65 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.50 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.42 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.37 (s, 3H, Me_{Zucker}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 188.1 (C-Au), 124.9 (C≡C (C-Au)), 121.6 (NCHCHN), 111.6 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 109.1 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 104.7 (C2), 99.9 (C≡C (CH₂)), 77.6 (C4), 74.0 (C3), 73.1 (C5), 72.0 (C1), 60.3 (C6), 60.1 (OCH₂), 37.8 (Me), 28.2 (Me_{Zucker}), 27.1 (Me_{Zucker}), 26.4 (Me_{Zucker}), 26.0 (Me_{Zucker}).



5.6.2.6 IMeCyOH-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (218)

Es werden 44.4 % (0.05 mmol, 35.9 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.00 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, NCHCHN), 6.95 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, NCHCHN), 4.64 (d, 2H, $J = 1.1$ Hz, OCH₂), 4.53 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, Zucker), 4.35 (dd, 1H, $J = 5.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, Zucker), 4.33-4.30 (m, 1H, OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 4.21 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, $J = 5.6$ Hz, Zucker), 4.15 (dd, 1H, $J = 2.6$ Hz, $J = 13.3$ Hz, Zucker), 4.03-3.95 (m, 4H, Zucker (3H), OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 3.87 (s, 3H, Me), 2.22-2.18 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 2.11-2.09 (m, 1H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.88-1.83 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.66 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.52 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.44 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.46-1.43 (m, 3H, CH₂ (C₆H₁₀)), 1.36 (s, 3H, Me_{Zucker}). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 186.9 (C-Au), 124.4 (C≡C (C-Au)), 121.8 (NCHCHN), 118.8 (NCHCHN), 111.7 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 109.0 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 104.8 (C2), 100.1 (C≡C (CH₂)), 77.9 (C4), 74.0 (C3), 73.2 (C5), 73.2 (OCH oder NCH (C₆H₁₀)), 72.0 (C1), 67.2 (OCH oder NCH

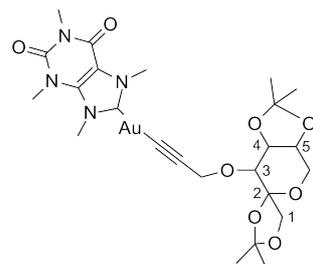


5.7 Umsetzung mit Natriumazid

(C₆H₁₀)), 60.3 (C6), 60.2 (OCH₂), 38,3 (Me), 34.1 (CH₂ (C₆H₁₀)), 33.1 (CH₂ (C₆H₁₀)), 28.2 (Me_{Zucker}), 27.1 (Me_{Zucker}), 26.4 (Me_{Zucker}), 26.1 (Me_{Zucker}), 24.9 (CH₂ (C₆H₁₀)), 24.2 (CH₂ (C₆H₁₀)). Das Produkt zeigt weiße Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.6.2.7 MeCoffein-Gold-3-prop-2-ynyloxyfructopyranose (220)

1.4 Äquivalente Alkynyl werden mit 2.6 Äquivalenten NaOMe in Methanol gerührt, das MeCoffein-goldchlorid zugegeben und die Lösung für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 53.0 % (0.04 mmol, 25.7 mg) brauner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, [ppm]): δ 4.65 (d, 2H, *J* = 2.9 Hz, CH₂), 4.45 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, Zucker), 4.35 (dd, 1H, *J* = 5.5 Hz, *J* = 7.6 Hz, Zucker), 4.25 (s, 3H, Me), 4.21 (dd, 1H, *J* = 2.1 Hz, *J* = 5.4 Hz, Zucker), 4.16 (s, 3H, Me), 4.13 (d, 1H, *J* = 2.6 Hz, Zucker), 4.03-4.00 (m, 3H, Zucker), 3.83 (s, 3H, Me), 1.66 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.52 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.44 (s, 3H, Me_{Zucker}), 1.39 (s, 3H, Me_{Zucker}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, [ppm]): δ 192.3 (C-Au), 153.4 (C=O), 150.6 (C=O), 139.7 (C_{ipso}-NHC), 123.2 (C≡C (C-Au)), 111.7 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 109.0 (C_{ipso}-Schutzgruppe), 104.7 (C2), 100.4 (C≡C (CH₂)), 77.9 (C4), 74.0 (C3), 73.2 (C5), 72.0 (C1), 60.1 (C6), 60.1 (OCH₂), 38.8 (Me), 37.4 (Me), 31.9 (Me), 28.7 (Me), 28.2 (Me_{Zucker}), 27.0 (Me_{Zucker}), 26.4 (Me_{Zucker}), 26.0 (Me_{Zucker}).



5.7 Umsetzung mit Natriumazid

5.7.0.8 Allgemeine Synthesemethode

Methode A: Ein Äquivalent des Carben-goldchlorid wird in einer Mischung aus 5 ml CH₂Cl₂ und 15 ml MeOH gelöst, mit 2 Äquivalenten AgNO₃ versetzt und für 30 min gerührt. Die Suspension wird über Celite in eine Lösung aus 10 Äquivalenten NaN₃ in 10 ml MeOH filtriert und für 1 h gerührt. Die Suspension wird bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt getrocknet.

Methode B: Ein Äquivalent des Carben-goldchlorids wird in 15 ml THF gelöst und mit 10 Äquivalenten NaN₃ versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt und das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat eingedampft.

5.7.0.9 IXyl-Goldazid (225)

Es werden nach Methode B 92.1 % (0.29 mmol, 147.2 mg) blass gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.37 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}$), 7.24 (d, 4H, $J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}$), 7.16 (s, 2H, NCHCHN), 2.18 (s, 12H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 171.4 (C-Au), 137.0 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.0 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Me}$), 130.0 ($p\text{-CH}$), 128.9 ($m\text{-CH}$), 122.2 (NCHCHN), 17.8 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 2062$ ($\nu(\text{N}_3)$). Das Produkt zeigt grüne Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.7.0.10 IMeCHPh₂-Goldazid (222)

Es werden nach Methode A 67.7 % (0.15 mmol, 72.6 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.40-7.34 (m, 6H, $m,p\text{-CH}_{Ph}$), 7.33 (s, 1H, CHPh₂), 7.18-7.14 (m, 4H, $o\text{-CH}_{Ph}$), 7.00 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, NCHCHN), 6.85 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, NCHCHN), 3.87 (s, 3H, Me); Biscarben: 7.40-7.34 (m, 6H, $m,p\text{-CH}_{Ph}$), 7.19 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 7.10-7.06 (m, 4H, $o\text{-CH}_{Ph}$), 7.04 (s, 1H, CHPh₂), 6.75 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN), 3.76 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 172.3 (C-Au), 138.2 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 128.9 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}), 122.0 (NCHCHN), 119.7 (NCHCHN), 68.4 (CHPh₂), 38.4 (Me); Biscarben: 184.9 (C-Au), 138.4 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 129.0 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 128.3 (CH_{Ph}), 122.7 (NCHCHN), 120.6 (NCHCHN), 68.0 (CHPh₂), 38.3 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 2052$ ($\nu(\text{N}_3)$).

5.7.0.11 IMe-Goldazid (221)

Es werden nach Methode A 57.8 % (0.19 mmol, 62.0 mg) gelber Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 7.00 (s, 2H, NCHCHN), 3.84 (s, 6H, Me); Biscarben: 7.20 (s, 2H, NCHCHN), 3.94 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 171.6 (C-Au), 121.8 (NCHCHN), 38.1 (Me); Biscarben: 184.4 (C-Au), 122.9 (NCHCHN), 38.0 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 2022$ ($\nu(\text{N}_3)$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.7.0.12 ^{Cl}IMe-Goldazid (226)

Es werden nach Methode B 84.5 % (0.33 mmol, 133.1 mg) gelber Feststoff isoliert. Aus einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung können Kristalle erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, [ppm]): δ 3.84 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, [ppm]): δ 170.2 (C-Au), 117.5 (C-Cl), 37.0 (Me); IR (KBr, [cm^{-1}]) $\nu = 2054$ ($\nu(\text{N}_3)$). Das Produkt zeigt gelbe Lumineszenz nach Anregung durch UV-Licht (366 nm, 254 nm).

5.8 Synthese der *N*-heterocyclischen Carben-gold(III)-Derivate

5.8.1 Oxidation mit Iodbenzoldichlorid

5.8.1.1 Allgemeine Synthesemethode

Ein Äquivalent des Carben-goldchlorids wird in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 1,1 Äquivalenten Iodbenzoldichlorid versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet.

5.8.1.2 IXyl-Gold(III)trichlorid (227)

Es werden 62.7 % (0.19 mmol, 108.2 mg) gelblich grüner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.40 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.37 (s, 2H, NCHCHN), 7.25 (d, 4H, *J* = 7.7 Hz, *m*-CH), 2.33 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 144.6 (C-Au), 135.7 (C_{ipso}-C₆H₃), 134.8 (C_{ipso}-C₆H₃), 130.9 (*p*-CH), 129.3 (*m*-CH), 125.6 (NCHCHN), 18.7 (Me).

5.8.1.3 IMe-Gold(III)trichlorid (228)

Das Lösungsmittel wird vollständig verdampft. Es werden 89.1 % (0.82 mmol, 327.6 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, [ppm]): δ 7.72 (s, 2H, NCHCHN), 3.89 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 101 MHz, [ppm]): δ 136.3 (C-Au), 125.6 (NCHCHN), 37.1 (Me).

5.8.1.4 ^{Cl}IMe-Gold(III)trichlorid (229)

Es werden 94.8 % (1.00 mmol, 558.5 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 4.01 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 142.1 (C-Au), 120.4 (C-Cl), 36.9 (Me).

5.8.2 Umsetzung zum Azid

5.8.2.1 Allgemeine Synthesemethode

Ein Äquivalent Carben-goldchlorid wird in CH₂Cl₂ gelöst und mit einem 10-fachen Überschuß an Trimethylsilylazid versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck aufkonzentriert und das Produkt mit Hexan gefällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

5.8.2.2 IXyl-Gold(III)triazid (233)

Die Synthese erfolgt in 25 ml CH₂Cl₂. Es werden 42.4 % (0.07 mmol, 40.7 mg) ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, [ppm]): δ 7.44 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.33 (s, 2H, NCHCHN), 7.29 (d, 4H, *J* = 7.3 Hz, *m*-CH), 2.29 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz, [ppm]): δ 153.3 (C-Au), 135.7 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 135.1 (*C*_{ipso}-C₆H₃), 130.9 (*p*-CH), 129.3 (*m*-CH), 124.9 (NCHCHN), 17.8 (Me); IR (KBr, [cm⁻¹]) ν = 2057 (ν(N₃)), 2038 (ν(N₃)).

5.8.2.3 ^{Cl}IMe-Gold(III)triazid (232)

Die Synthese erfolgt in 15 ml CH₂Cl₂. Es werden 89.2 % (0.10 mmol, 48.0 mg) gelber Feststoff isoliert. ¹H-NMR (d₆-DMSO, 600 MHz, [ppm]): δ 3.95 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (d₆-DMSO, 151 MHz, [ppm]): δ 138.1 (C-Au), 120.2 (C-Cl), 36.5 (Me). IR (KBr, [cm⁻¹]) ν = 2060 (ν(N₃)), 2040 (ν(N₃)).

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die Carben-goldchloride.	32
3.2	NMR Verschiebungen der AgX- und AuCl-Komplexe	34
3.3	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Pyridin-2-thiolat-Derivate	43
3.4	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Pyrimidin-2-thiolat-Derivate	45
3.5	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 4-Methylpyrimidin-2-thiolat-Derivate .	49
3.6	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 4,6-Dimethylpyrimidin-2-thiolat-Derivate	51
3.7	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 4-Hydroxypyrimidin-2-thiolat-Derivate	55
3.8	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 4-Hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat-Derivate	60
3.9	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 1-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiolat-Derivate	63
3.10	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 1-Phenyl-1 <i>H</i> -5-thiolat-Derivate	66
3.11	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 4,5-Dihydrothiazol-2-thiolat-Derivate .	71
3.12	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiolat-Derivate . .	74
3.13	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Naphthyl-2-thiolat-Derivate	78
3.14	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Naphthyl-1-thiolat-Derivate	80
3.15	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Chinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Derivate	83
3.16	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Benzo[d]oxazol-2-thiolat-Derivate . . .	86
3.17	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Dimethyldithiocarbamat-Derivate . . .	89
3.18	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Diethyldithiocarbamat-Derivate . . .	93
3.19	Ausbeute und ^{13}C -NMR-Verschiebung der Phenylacetylen-Derivate	98
3.20	Übersicht über die lumineszenzierenden Carben-gold-Komplexe.	114
3.21	Berechnete clogP-Werte für die in der Studie eingesetzten IBnCyOH-goldthiolat-Komplexe	122
A.1	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 3	233
A.2	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 15	234
A.3	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 18	235
A.4	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 18 und 230	235
A.5	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 14	235
A.6	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 17	236
A.7	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 44	236
A.8	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 46	237
A.9	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 56	237
A.10	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 72	238
A.11	Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 77	238

A.12 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 81	238
A.13 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 74	239
A.14 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 86	239
A.15 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 96	240
A.16 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 112	240
A.17 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 103	241
A.18 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 114	242
A.19 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 134	242
A.20 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 144	243
A.21 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 145	243
A.22 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 147	243
A.23 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 155	244
A.24 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 160	244
A.25 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 169	245
A.26 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 171	245
A.27 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 177	246
A.28 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 182	246
A.29 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 184	247
A.30 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 188	247
A.31 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 200	248
A.32 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 209	248
A.33 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 223	248
A.34 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 226	249
A.35 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 227	249
A.36 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 229	249
A.37 Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 232	250
A.38 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 3	252
A.39 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 15	253
A.40 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 18 und ^{Cl} IMeAuClI ₂	254
A.41 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 17 und 14	255
A.42 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 44 und 46	256
A.43 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 56	257
A.44 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 77 und 81	258
A.45 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 72 und 74	259
A.46 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 86	260
A.47 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 96	261
A.48 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 112 und 103	262
A.49 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 114	263
A.50 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 144 und 145	264
A.51 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 147	265
A.52 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 155 und 160	266
A.53 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 169 und 171	267
A.54 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 177 und 182	268

A.55 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 184 und 188	269
A.56 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 200	270
A.57 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 209	271
A.58 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 223	272
A.59 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 229 und 227	273
A.60 Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von 226 und 232	274

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich der NHC- und Phosphan-Metall-Bindung.	1
1.2	In dieser Arbeit als Thiolatliganden verwendete Thiole.	2
2.1	Die ersten publizierten Carben-übergangsmetall-Komplexe.	4
2.2	Allgemeine Struktur stabiler Carbene.	5
2.3	Mögliche elektronische Zustände des Carbenkohlenstoffs.	6
2.4	Resonanzstrukturen des Dithiocarbamats.	10
2.5	Bindungsverhältnisse in NHC Metall Verbindungen.	13
2.7	Einige Bindungsmodi der Dithiocarbamatderivate.	19
2.10	Strukturen symmetrischer und unsymmetrischer Bis-Gold-Komplexe mit biologischer Aktivität.	27
3.1	Neue NHC-Silber-Verbindungen.	29
3.2	Molekülstruktur von 3	31
3.3	Neue NHC-Goldchloride.	33
3.4	Molekülstruktur von 15 und 18	37
3.5	Molekülstrukturen von 14 und 17	38
3.6	Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich der Verbindung IDipp-Goldpyridin-2-thiolat (39).	42
3.7	Molekülstrukturen von 44 und 46	46
3.8	Molekülstruktur von 56	50
3.9	Molekülstruktur von 72 , 74 , 77 und 81	52
3.10	Packung der Moleküle der Verbindung 81	53
3.12	Molekülstruktur von 86	56
3.14	Molekülstruktur von 96	61
3.16	Molekülstruktur von 112 und 103	64
3.17	Packung der Moleküle der Verbindung 112	65
3.18	Molekülstruktur von 114	67
3.20	Molekülstruktur von 134	72
3.21	Molekülstrukturen von 144 und 145	75
3.22	Molekülstruktur von 147	79
3.23	Molekülstruktur von 155 und 160	81
3.24	Packung der Moleküle der Verbindung 160	81
3.25	Molekülstruktur von 169 und 171	84
3.26	Molekülstruktur von 177 und 182	87
3.27	Molekülstruktur von 184 und 188	91

3.28	Molekülstruktur von 200	94
3.29	Packung der Moleküle der Verbindung 200	94
3.30	Molekülstruktur von 209	99
3.31	Molekülstruktur des Biscarbenkations 223	101
3.32	Molekülstruktur von 226	102
3.33	Diagramme der TGA und DSC Messung der Verbindung IXyl-goldazid (225). . .	103
3.34	Molekülstruktur von 229 und 227	105
3.35	Ausschnitt des IR-Spektrums der Verbindung ^{Cl} IME-Gold(III)triazid (232). . . .	107
3.36	Molekülstruktur von 232	108
3.37	TGA und DSC Messungen der Verbindung ^{Cl} IME-Gold(III)triazid (232).	109
3.38	NHC-Goldthiotetrazol-Derivate erhalten aus der 1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion.	110
3.39	Ausschnitt des IR-Spektrums der Verbindung ^{Cl} IME-Goldazid (226 schwarz) und ^{Cl} IME-Gold-1-phenyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiolat (119a rot).	111
3.40	UV-Spektren und Fluoreszenzspektren von 3 und 17	116
3.42	<i>In vitro</i> Aktivität einiger Goldchlorid und Gold-Pyrimidin-2-thiol-Derivate. . . .	119
3.43	Effekt der wirksamsten Carben-goldthiolate auf TrxR1 und TrxR2.	120
3.45	<i>In vitro</i> Aktivität verschiedener IBnCyOH-gold-Derivate.	122
3.46	Zellbilder der Fluoreszenzmikroskopie.	123
3.47	Zellbilder der Konvokalmikroskopie.	124
3.48	Zellbilder der Fluoreszenz- und Konvokalmikroskopie.	125

Verzeichnis der Schemata

1.1	Allgemeiner Syntheseverlauf für NHC-Au-L Komplexe (L = Thiolate, Dithiocarbamate und Alkinyle).	2
1.2	Allgemeiner Syntheseverlauf für NHC-Au-N ₃ -Komplexen und ihrer Reaktion mit Isothiocyanaten.	3
2.1	Synthesewege für Imidazoliumsalze.	7
2.2	Synthesewege für Imidazoliumsalze	8
2.3	Allgemeine Synthese von Alkalimetall-dithiocarbamaten (M = Na, K).	9
3.1	Synthese der <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Metall-Komplexen.	28
3.2	Allgemeine Darstellung der Carben-goldthiolate.	39
3.10	Allgemeine Synthese der 1-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol-, und 1-Phenyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol-Derivate.	62
3.11	Allgemeine Synthese der 1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-thiol-Derivate.	68
3.13	Allgemeine Synthese der 1,2,4-Thiadiazol-5-thiol-Derivate.	73
3.14	Allgemeine Synthese der 2-Thionaphthol- und 1-Thionaphthol-Derivate.	76
3.16	Allgemeine Synthese der 1 <i>H</i> -Benzo[d]imidazol-2-thiol- und BnOx-Derivate.	85
3.17	Allgemeine Synthese der Dithiocarbamate-Derivate.	88
3.19	Allgemeine Synthese des Piperazin-1,4-bis(carbodithioat)-Derivate	96
3.20	Allgemeine Synthese der NHC-Goldalkinyle.	97
3.21	Allgemeine Darstellung der NHC-Gold(III)chloride.	104
3.22	Allgemeine Darstellung der NHC-Gold(III)azide.	106
3.23	1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Thioisocyanaten.	109
3.24	1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Phenylacetylen.	113
4.1	Synthese der <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Metall-Komplexen.	126
4.2	Allgemeine Darstellung der Carben-goldthiolate und -dithiocarbamate, sowie der -alkinyle.	126
4.3	Synthese eines Imins aus der Aldehydfunktion der Carben-goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat-Derivate	127
4.4	1+3-dipolare Cycloadditionsreaktion der Carben-goldazide mit Isothiocyanaten.	128

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kirmse, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798.
- [2] E. Vergara, S. Miranda, F. Mohr, E. Cerrada, E. R. T. Tiekink, P. Romero, A. Mendia, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2926.
- [3] S. Miranda, E. Vergara, F. Mohr, D. de Vos, E. Cerrada, A. Mendia, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5641.
- [4] E. Vergara, A. Casini, F. Sorrentino, O. Zava, E. Cerrada, M. P. Rigobello, A. Bindoli, M. Laguna, P. J. Dyson, *Chemmedchem* **2010**, *5*, 96.
- [5] E. Vergara, E. Cerrada, C. Clavel, A. Casini, M. Laguna, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10927.
- [6] W. J. Hunks, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4590.
- [7] C. S. W. Harker, E. R. T. Tielink, M. W. Whitehouse, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 23.
- [8] M. F. Fillat, M. C. Gimeno, A. Laguna, E. Latorre, L. Ortego, M. D. Villacampa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1487.
- [9] K. P. Bhabak, G. Mughesh, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **2011**, *50A*, 1303.
- [10] J. U. Nef, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1895**, *287*, 265.
- [11] M. C. Jahnke, F. E. Hahn, in *N-heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Ed. S. Diez-Gonzales), RSCPublishing, Cambridge **2011**.
- [12] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.
- [13] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [14] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [15] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467.
- [16] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [17] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [18] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374.

- [19] S. Diez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, volume 6 of *RSC Catalysis Series*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1 edition **2011**.
- [20] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485.
- [21] F. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [22] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [23] J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112.
- [24] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [25] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [26] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [27] C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [28] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865.
- [29] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [30] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- [31] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opro-molla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325.
- [32] P. de Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
- [33] W. O. Foye, N. Abood, J. M. Kauffman, Y.-H. Kim, B. R. Patel, *Phosphorus Sulfur* **1980**, *8*, 205.
- [34] J. Roblin, Richard O., J. W. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4890.
- [35] D. G. Crosby, R. V. Berthold, H. E. Johnson, *Org. Synth.* **1963**, *43*, No pp. given.
- [36] J. Becher, J. Lundsgaard, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 131.
- [37] E. S. Raper, A. R. W. Jackson, D. J. Gardiner, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, L1.
- [38] E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 115.
- [39] S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, P. Karagiannidis, P. Aslanidis, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482.
- [40] H. N. Po, Z. Shariff, J. A. Masse, F. Freeman, M. C. Keindl-yu, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *63*, 1.

- [41] E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 199.
- [42] I. McVeigh, S. Evans, L. Field, W. S. Hanley, C. E. Tate, *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 431.
- [43] E. S. Kryachko, M. T. Nguyen, T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys.* **2001**, *264*, 21.
- [44] H. Lüllmann, K. Mohr, M. Wehling, *Pharmakologie und Toxikologie*, Thieme, Stuttgart, 16. edition **2006**.
- [45] K. Lee, Y.-J. Kim, K. K. Baeck, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4319.
- [46] H. Debus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *73*, 26.
- [47] G. Hogarth, in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed. K. D. Karlin), volume 53, Wiley & Sons, Inc., Hoboken **2005**.
- [48] J. P. Fackler Jr., W. E. v. Zyl, B. A. Prihoda, in *Gold: Progress in Chemistry Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), John Wiley & Sons Ltd. **1999**, 795–839.
- [49] R. D. Bereman, D. Nalewajek, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1085.
- [50] A. C. Fabretti, F. Forghieri, A. Giusti, C. Preti, G. Tosi, *Spectrochim. Acta A* **1984**, *40*, 343.
- [51] H. Schmidbaur, A. Grohmann, M. E. Olmos, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), J. Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 1. edition **1999**.
- [52] P. C. Uden, I. E. Bigley, *Anal. Chim. Acta* **1977**, *94*, 29.
- [53] M. L. Riekkola, *Mikrochim. Acta* **1982**, *77*, 327.
- [54] H. L. M. Van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers, J. G. M. Van der Linden, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3251.
- [55] A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 102, Walter de Gruyter, Berlin, 102 edition **2007**.
- [56] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
- [57] C. Corti, R. Holliday, *Gold: Science and Applications*, volume 1, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton **2010**.
- [58] L. Ray, M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 230.
- [59] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.
- [60] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [61] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256.

- [62] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [63] H. Wang, I. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [64] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
- [65] J. M. Hayes, M. Viciano, E. Peris, G. Ujaque, A. Lledos, *Organometallics* **2007**, *26*, 6170.
- [66] H.-L. Su, L. M. Perez, S.-J. Lee, J. H. Reibenspies, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Organometallics* **2012**, *31*, 4063.
- [67] I. J. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
- [68] A. Kascatan-Nebioglu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmus, M. Panzner, L. Hogue, R. Mallett, C. Hovis, M. Coughenour, S. Crosby, A. Milsted, D. Ely, C. Tessier, C. Cannon, W. Youngs, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6811.
- [69] J. Garrison, W. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
- [70] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827.
- [71] P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, D. A. Day, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1642.
- [72] I. Özdemir, A. Denizci, H. T. Öztürk, B. Cetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 318.
- [73] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 812.
- [74] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776.
- [75] S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91.
- [76] H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1998.
- [77] P. J. Barnard, L. E. Wedlock, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, D. A. Joyce, B. W. Skelton, J. H. Steer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5966.
- [78] R. Jothibas, H. V. Huynh, L. L. Koh, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 374.
- [79] P. de Fremont, R. Singh, E. Stevens, J. Petersen, S. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 1376.
- [80] M. C. Jahnke, T. Pape, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2309.
- [81] C. Hirtenlehner, C. Krims, J. Hoelbling, M. List, M. Zabel, M. Fleck, R. J. F. Berger, W. Schoefberger, U. Monkowius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9899.

- [82] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, A. T. Bonura, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 394.
- [83] M. K. Samantaray, K. L. Pang, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2008**, 4893.
- [84] S. Gaillard, X. Bantreil, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2009**, 6967.
- [85] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, D. C. R. Hockless, L. L. Welling, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10469.
- [86] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 715.
- [87] A. Lorber, T. Simon, *Gold Bull.* **1979**, *12*, 149.
- [88] A. Ilie, C. I. Rat, S. Scheutzwow, C. Kiske, K. Lux, T. M. Klapötke, C. Silvestru, K. Karaghiosoff, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2675.
- [89] M. N. Nichick, S. V. Voitekhovich, A. Shavel, A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3138.
- [90] E. R. T. Tiekink, J.-G. Kang, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1627.
- [91] R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2506.
- [92] W. B. Jones, B. J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1996.
- [93] H. Wang, C. Chen, I. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1216.
- [94] G. M. Stewart, E. R. T. Tiekink, M. A. Buntine, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5368.
- [95] G. Stocco, F. Gattuso, A. A. Isab, C. F. Shaw Iii, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *209*, 129.
- [96] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5625.
- [97] P. de Fremont, E. Stevens, M. Eelman, D. Fogg, S. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 5824.
- [98] J. Weaver, S. Gaillard, C. Toye, S. MacPherson, S. P. Nolan, A. Riches, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 6620.
- [99] W. Liu, K. Bensdorf, M. Proetto, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3713.
- [100] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2005**, 37.
- [101] J. Lemke, A. Pinto, P. Niehoff, V. Vasylyeva, N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.* **2009**, 7063.

- [102] J. L. Hickey, R. A. Ruhayel, P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12570.
- [103] J. W. Faamau, E. R. T. Tiekink, *J. Coord. Chem.* **1994**, *31*, 93.
- [104] S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. Section E* **2002**, *58*, m86.
- [105] S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. Section E* **2001**, *57*, m603.
- [106] E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de Luzuriaga, M. Monge, E. Olmos, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5532.
- [107] M. Bardaji, N. G. Connelly, M. C. Gimeno, J. Jimenez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1163.
- [108] D. D. Heinrich, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 61.
- [109] S. Akerstrom, *Ark. Kemi* **1959**, *14*, 387.
- [110] F. Forghieri, C. Preti, L. Tassi, G. Tosi, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1231.
- [111] M. Bardaji, A. Laguna, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 38.
- [112] S. K. Bhargava, F. Mohr, M. A. Bennett, L. L. Welling, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4271.
- [113] K. Oliver, A. J. P. White, G. Hogarth, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5852.
- [114] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220.
- [115] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894.
- [116] H. Schmidbaur, A. Grohmann, M. E. Olmos, A. Schier, in *The Chemistry of organic derivatives of gold and silver* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), The Chemistry of functional groups, John Wiley & Sons Ltd., New York **1999**, 227–312.
- [117] G. J. Arsenault, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 86.
- [118] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Topics in inorganic and general Chemistry, Elsevier, Amsterdam **1978**.
- [119] W. J. Hunks, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1488.
- [120] F. Mohr, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 374.
- [121] F. Mohr, D. J. Eisler, C. P. McArdle, K. Atieh, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 27.

- [122] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, *Organometallics* **1993**, *12*, 3565.
- [123] R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 411.
- [124] T. E. Müller, S. W.-K. Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. Wing-Wah Yam, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 209.
- [125] A. Correa, N. Marion, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 718.
- [126] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6003.
- [127] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1216.
- [128] S. Fluegge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fuerstner, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 8558.
- [129] D. Zuccaccia, L. Belpassi, L. Rocchigiani, F. Tarantelli, A. Macchioni, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3080.
- [130] L. Gao, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, N. Deligonul, T. G. Gray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2711.
- [131] G. C. Fortman, A. Poater, J. W. Levell, S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10382.
- [132] S. Singh, S. S. Kumar, V. Jancik, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3057.
- [133] D. V. Partyka, L. Gao, T. S. Teets, J. B. Updegraff, N. Deligonul, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 6171.
- [134] U. E. I. Horvath, J. M. McKenzie, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2009**, 6598.
- [135] W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1966**, *5*, 249.
- [136] W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419.
- [137] S. Afyon, P. Hoehn, M. Armbruester, A. Baranov, F. R. Wagner, M. Somer, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1671.
- [138] T. M. Klapoetke, B. Krumm, J.-C. Galvez-Ruiz, H. Noeth, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9625.
- [139] J. Strähle, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), John Wiley & Sons Ltd. **1999**, 311–348.
- [140] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
- [141] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1976.

- [142] D. V. Partyka, T. J. Robilotto, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 795.
- [143] W. F. Gabrielli, S. D. Nogai, J. M. McKenzie, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2208.
- [144] D. V. Partyka, I. Updegraff, James B., M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2007**, *26*, 183.
- [145] M. Breuer, J. Straehle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1564.
- [146] M. Holzer, J. Straehle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 786.
- [147] M. Laupp, J. Straehle, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1369.
- [148] J. Pethe, C. Maichle-Mossmer, J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1413.
- [149] A. Fleischer, A. Roller, V. B. Arion, B. K. Keppler, F. Mohr, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 146.
- [150] H. Zhao, Y. Ning, *Gold Bull.* **2001**, *34*, 24.
- [151] G. Higby, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 130.
- [152] C. Orvig, M. J. Abrahams, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2201.
- [153] P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 1.
- [154] C. F. Shaw, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2589.
- [155] S. J. Berners-Price, C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, M. R. Mattern, F. L. McCabe, L. F. Faucette, C.-M. Sung, S.-M. Mong, P. J. Sadler, S. T. Crooke, *Cancer Res.* **1986**, *46*, 5486.
- [156] E. R. T. Tiekink, *Inflammopharmacology* **2008**, *16*, 138.
- [157] D. de Vos, S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2004**, *2*, 141.
- [158] M. J. McKeage, L. Maharaj, S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 127.
- [159] P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1889.
- [160] O. Rackham, S. J. Nichols, P. J. Leedman, S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *Biochem. Pharmacol.* **2007**, *74*, 992.
- [161] A. Bindoli, M. P. Rigobello, G. Scutari, C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1692.
- [162] U. E. I. Horvath, G. Bentivoglio, M. Hummel, H. Schottenberger, K. Wurst, M. J. Nell, C. E. J. van Rensburg, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 533.
- [163] L. E. Wedlock, S. J. Berners-Price, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 692.

- [164] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [165] L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749.
- [166] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 265.
- [167] K. M. Hindi, T. J. Siciliano, S. Durmus, M. J. Panzner, D. A. Medvetz, D. V. Reddy, L. A. Hogue, C. E. Hovis, J. K. Hilliard, R. J. Mallet, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1577.
- [168] H. Huynh, Y. Han, J. Ho, G. Tan, *Organometallics* **2006**, *25*, 3267.
- [169] L. Ray, V. Katiyar, S. Barman, M. J. Raihan, H. Nanavati, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4259.
- [170] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 45.
- [171] H. Glas, E. Herdtweck, M. Spiegler, A. K. Pleier, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 100.
- [172] A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 546.
- [173] Z. Fei, D.-R. Zhu, X. Yang, L. Meng, Q. Lu, W. H. Ang, R. Scopelliti, C. G. Hartinger, P. J. Dyson, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 6473.
- [174] W. Chen, F. Liu, X. You, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 119.
- [175] N. Y. Velkina, E. S. Chaman, M. Y. Ebed, *Zurnal obscej chimii / Rossijskaja Akademija Nauk* **1967**, *37*, 508.
- [176] M. Paas, B. Wibbeling, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 158.
- [177] T. Ramnial, C. Abernethy, M. Spicer, I. McKenzie, I. Gay, J. Clyburne, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1391.
- [178] K. M. Lee, H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2852.
- [179] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [180] M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1098.
- [181] Q. X. Liu, L. N. Yin, J. C. Feng, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3655.
- [182] P. de Fremont, N. Scott, E. Stevens, S. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.
- [183] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2363.

- [184] D. Krishnamurthy, M. R. Karver, E. Fiorillo, V. Orru, S. M. Stanford, N. Bottini, A. M. Barrios, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4790.
- [185] P. L. Chiu, C. Y. Chen, J. Y. Zeng, C. Y. Lu, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1682.
- [186] P. de Fremont, N. Scott, E. Stevens, T. Ramnial, O. Lightbody, C. Macdonald, J. Clyburne, C. Abernethy, S. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
- [187] T. K. Maishal, J. M. Basset, M. Boualleg, C. Coperet, L. Veyre, C. Thieuleux, *Dalton Trans.* **2009**, 6956.
- [188] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [189] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, *Organometallics* **2004**, *23*, 2519.
- [190] D. Moran, K. Sukcharoenphon, R. Puchta, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, C. D. Hoff, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9061.
- [191] <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* **10.06.2012**, CAS-Nr. 141-90-2.
- [192] Z. M. Zaki, G. G. Mohamed, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2000**, *56*, 1245.
- [193] P. D. Cookson, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Crystallogr.* **1993**, *23*, 231.
- [194] P. D. Cookson, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1993**, *209*, 749.
- [195] E. Gründemann, D. Martin, A. Wenzel, *Organic Magnetic Resonance* **1979**, *12*, 95.
- [196] P. de Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551.
- [197] J. R. Bartels-Keith, M. T. Burgess, J. M. Stevenson, *J. org. chem.* **1977**, *42*, 3725.
- [198] <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* **04.06.2012**, CAS-Nr. 82358-09-6.
- [199] R. S. Correa, S. A. Santana, R. Salloum, R. M. Silva, A. C. Doriguetto, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, o115.
- [200] <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* **13.06.2012**, CAS-Nr. 91-60-1.
- [201] D. D. Heinrich, J.-C. Wang, J. Fackler, J. P., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 1444.
- [202] T. J. Siciliano, M. C. Deblock, K. M. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066.

- [203] E. Schuh, C. Pflüger, A. Citta, A. Folda, M. P. Rigobello, A. Bindoli, A. Casini, F. Mohr, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5518.
- [204] S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *Metallomics* **2011**, *3*, 863.
- [205] S. J. Berners-Price, in *Bioinorganic Medicinal Chemistry* (Ed. E. Alessio), Wiley-VCH, Weinheim **2011**, 197–222.
- [206] *Crysalis Pro 171.33.42*, Oxford Diffraction Ltd **2009**.
- [207] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Artikeln und Tagungsbeiträgen veröffentlicht:

Artikel

E. Schuh, C. Pflüger, A. Citta, A. Folda, M. P. Rigobello, A. Bindoli, A. Casini, F. Mohr, „Gold(I) Carbene Complexes Causing Thioredoxin 1 and Thioredoxin 2 Oxidation as Potential Anticancer Agents“ *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5518.

Tagungsbeiträge

- July 2009 Poster:
„Synthesis and characterisation of gold(I) complexes containing *N*-heterocyclic carbenes as well as thiolate or acetylide ligands.“
Gold2009 Conference in Heidelberg, Deutschland.
- Februar 2010 Poster:
„Synthese und Charakterisierung von *N*-heterocyclischen Gold(I) Komplexen mit Thiolat-Liganden.“
6. Koordinationschemie-Treffens in Mainz, Deutschland.
- July 2010 Poster:
„Gold complexes containing *N*-heterocyclic carbene ligands as well as thiolate and alkynyl ligands.“
24. ICOMC in Taipeh, Taiwan.
- Februar 2011 Vortrag:
„[3+2] Cycloaddition an NHC-Gold-Komplexen.“
7. Koordinationschemie-Treffens in Stuttgart, Deutschland.
- Mai 2011 Vortrag:
„*N*-heterocyclische Carben-Gold(I)- und Gold(III)-azide.“
7. Frühjahrskolloquiums an der BUW-Wuppertal.
- August 2011 Poster:
„NHC gold complexes containing thiolate ligands: Synthesis, antitumour activity and TrxR inhibition studies.“
15. ICBIC in Vancouver, Kanada.
- Februar 2012 Poster:
„NHC gold complexes containing thiolate ligands: Synthesis, antitumour activity and TrxR inhibition studies.“
10. Ferrocene Colloquiums in Braunschweig, Deutschland.
- September 2012 Poster:
„NHC gold complexes containing thiolate ligands: Synthetic studies and biological applications.“
25. ICOMC in Lissabon, Portugal.

A Anhang

A.1 Bindungsparameter der Kristallstrukturen

Tab. A.1: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeAntrCH₂-Silberchlorid (**3**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Ag1	2.093(4)	C1-Ag1-C2	167.6(1)
C2-Ag1	2.098(4)	Ag1-C1-N1	124.6(2)
C1-N1	1.352(4)	Ag1-C1-N2	131.3(2)
C1-N2	1.350(4)	Ag1-C2-N3	121.9(2)
C2-N3	1.354(4)	Ag1-C1-N1	134.0(2)
C2-N4	1.347(4)	N1-C1-N2	104.0(3)
Ag1-Ag2	2.8298(5)	N3-C2-N4	104.0(3)
Cl1-Ag2	2.347(1)	Cl1-Ag2-Cl2	178.63(4)
Cl2-Ag2	2.376(1)	Ag1-Ag2-Ag1'	146.45(2)
Ag2-Ag1'	2.8347(4)		

Tab. A.2: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeCyOH-Goldchlorid und IMeCyOH-Gold(III)chloriddiiodid (**15**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	1.967(9)	Cl1-Au1-C1	176.3(2)
Cl1-Au1	2.289(2)	N1-C1-Au1	126.0(6)
C1-N1	1.345(11)	N2-C1-Au1	129.2(6)
C1-N2	1.359(10)	N1-C1-N2	104.8(7)
C10-O1	1.447(10)		
Au1-Au1'	3.3195(7)		
C11-Au2	1.993(8)	Cl2-Au2-C11	178.3(2)
Cl2-Au2	2.316(2)	I1-Au2-C11	87.7(2)
I1-Au2	2.4658(11)	I2-Au2-C11	89.4(2)
I2-Au2	2.4981(16)	N3-C11-Au2	125.7(6)
C11-N3	1.325(11)	N4-C11-Au2	127.3(6)
C11-N4	1.336(10)	N3-C11-N4	107.0(7)
C16-O2	1.402(10)		

Tab. A.3: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{C^l}IME-Goldchlorid(**18**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.988(8)	Cl1-Au-C1	180.0(2)
Cl1-Au	2.293(2)	N1-C1-Au	126.9(6)
C1-N1	1.339(7)	N2-C1-Au	126.9(6)
C1-N2	1.339(7)	N1-C1-N2	105.7(5)

Tab. A.4: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{C^l}IME-Goldchlorid(**18**) und ^{C^l}IME-Gold(III) chlorid-diiodid (**230**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.985(7)	Cl1-Au-C1	179.8(2)
Cl1-Au	2.304(2)	I1-Au-C1	84.6(2)
I1-Au	2.6405(7)	I1-Au-Cl1	95.37(4)
I2-Au	2.6405(7)	I1-Au-I2	174.47(5)
C1-N1	1.355(8)	N1-C1-Au	126.0(5)
C1-N2	1.338(8)	N2-C1-Au	127.5(5)
		N1-C1-N2	106.5(5)

Tab. A.5: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeBn-Goldchlorid(**14**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.994(6)	Cl-Au-C1	176.9(2)
Cl-Au	2.309(1)	N1-C1-Au	128.1(5)
C1-N1	1.336(8)	N2-C1-Au	125.4(5)
C1-N2	1.354(8)	N1-C1-N2	106.3(5)

Tab. A.6: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeAntrCH₂-Goldchlorid(**17**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.00(1)	C11-Au-C1	178.9(4)
C11-Au	2.298(3)	N1-C1-Au	128.9(9)
C1-N1	1.35(2)	N2-C1-Au	124.4(9)
C1-N2	1.32(2)	N1-C1-N2	106(1)

Tab. A.7: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-Goldpyrimidin-2-thiolat(**44**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	1.989(4)	S1-Au1-C1	179.4(1)
S1-Au1	2.287(1)	C20-S1-Au1	102.4(4)
S1-C20	1.747(5)	N1-C1-Au1	126.0(3)
C20-N3	1.336(6)	N2-C1-Au1	128.9(3)
C20-N4	1.346(5)	N1-C1-N2	104.9(4)
C1-N1	1.360(6)		
C1-N2	1.341(6)		
C24-Au2	1.985(5)	S2-Au2-C24	179.3(2)
S2-Au2	2.293(1)	C43-S2-Au2	103.0(2)
S2-C43	1.745(5)	N5-C24-Au2	125.7(4)
C43-N7	1.341(7)	N6-C24-Au2	130.0(4)
C43-N8	1.350(7)	N5-C24-N5	104.2(4)
C24-N5	1.358(7)		
C24-N6	1.354(6)		

Tab. A.8: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^ClIME-Goldpyrimidin-2-thiolat(**46**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	2.002(5)	C1-Au1-S1	176.8(1)
S1-Au1	2.309(1)	C6-S1-Au1	100.7(2)
C1-N1	1.360(5)	N1-C1-Au1	129.5(4)
C1-N2	1.344(6)	N2-C1-Au1	125.2(4)
S1-C6	1.749(5)	N1-C1-N2	105.2(4)
Au1-Au2	3.1934(4)		
C10-Au2	1.995(4)	C10-Au2-S2	176.2(1)
S2-Au2	2.302(1)	C15-S2-Au2	101.8(2)
C10-N5	1.347(5)	N5-C10-Au2	125.9(4)
C10-N6	1.359(6)	N6-C10-Au2	128.7(4)
S2-C15	1.745(5)	N5-C10-N6	105.4(4)

Tab. A.9: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^ClIME-Gold4-methylpyrimidin-2-thiolat(**56**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	1.995(5)	C1-Au1-S1	176.9(1)
S1-Au1	2.293(2)	C6-S1-Au1	101.6(2)
C1-N1	1.349(6)	N1-C1-Au1	130.5(3)
C1-N2	1.366(6)	N2-C1-Au1	125.1(3)
S1-C6	1.765(4)	N1-C1-N2	104.3(4)
Au1-Au2	3.1882(3)		
C11-Au2	2.002(4)	C11-Au2-S2	177.6(1)
S2-Au2	2.297(1)	C16-S2-Au2	104.4(2)
C11-N5	1.346(6)	N5-C11-Au2	126.4(3)
C11-N6	1.363(7)	N6-C11-Au2	128.4(3)
S2-C16	1.745(5)	N5-C11-N6	105.2(4)

Tab. A.10: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{Ct}IMe-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**72**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.997(8)	C1-Au-S1	178.0(2)
S1-Au	2.293(2)	C6-S1-Au	103.9(3)
C1-N1	1.35(1)	N1-C1-Au	126.0(6)
C1-N2	1.35(1)	N2-C1-Au	128.8(6)
S1-C1	1.735(8)	N1-C1-N2	105.2(7)

Tab. A.11: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeCHPh₂-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**77**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	2.006(3)	S1-Au1-C1	177.53(9)
S1-Au1	2.2958(8)	C18-S1-Au1	102.7(1)
S1-C18	1.750(3)	N1-C1-Au1	128.8(2)
C18-N3	1.347(4)	N2-C1-Au1	126.1(2)
C18-N4	1.352(4)	N1-C1-N2	105.0(3)
C1-N1	1.345(4)		
C1-N2	1.357(4)		

Tab. A.12: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeBn-Gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**81**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	1.999(4)	S1-Au1-C1	179.1(1)
S1-Au1	2.292(1)	C13-S1-Au1	104.3(1)
S1-C13	1.756(4)	N1-C1-Au1	126.2(3)
C13-N3	1.328(5)	N2-C1-Au1	129.4(3)
C13-N4	1.351(5)	N1-C1-N2	104.4(3)
C1-N1	1.347(5)		
C1-N2	1.346(5)		

Tab. A.13: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von BnimMeFeCH₂-gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**74**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.993(2)	C1-Au-S1	176.88(8)
S1-Au	2.2912(7)	Au-S1-C1	101.54(9)
S1-C20	1.760(3)	Au-C1-N1	126.1(2)
C1-N1	1.350(3)	Au-C1-N2	127.4(2)
C1-N2	1.361(3)	N1-C1-N2	106.1(2)
C20-N3	1.341(3)		
C20-N4	1.343(3)		

Tab. A.14: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IDipp-Gold-4-hydroxypyrimidin-2-thiolat (**86**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.03(1)	C1-Au-S1	177.8(4)
S1-Au	2.283(3)	Au-S1-C1	109.9(6)
S1-C20	1.73(2)	Au-C1-N1	126(1)
C1-N1	1.36(2)	Au-C1-N2	127(1)
C1-N2	1.32(2)	N1-C1-N2	107(1)
C28-N3	1.39(2)		
C28-N4	1.33(2)		
C29-O1	1.19(3)		

Tab. A.15: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMes-Gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat(**96**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.003(4)	C1-Au-S1	171.5(1)
S1-Au	2.295(1)	C22-S1-Au	104.4(1)
C1-N1	1.347(5)	N1-C1-Au	129.1(3)
C1-N2	1.352(5)	N2-C1-Au	126.0(3)
S1-C22	1.748(3)	N1-C1-N2	104.5(3)
C22-N3	1.308(5)		
C22-N4	1.364(4)		
N4-C23	1.384(4)		
C23-O1	1.241(4)		

Tab. A.16: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^ClMe-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat(**112**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.992(5)	S1-Au-C1	176.8(2)
S1-Au	2.292(2)	C6-S1-Au	103.2(2)
S1-C6	1.717(8)	N1-C1-Au	127.0(4)
C1-N1	1.350(9)	N2-C1-Au	126.7(4)
C1-N2	1.367(8)	N1-C1-N2	106.3(5)
C6-N6	1.341(8)		
C6-N3	1.349(8)		
N6-N5	1.36(1)		
N5-N4	1.29(1)		
N4-N3	1.357(9)		

Tab. A.17: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeBn-Gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat(**103**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.994(5)	S1-Au-C1	177.2(1)
S1-Au	2.299(2)	C12-S1-Au	100.3(4)
S1-C12	1.724(5)	N1-C1-Au	129.3(4)
C1-N1	1.350(6)	N2-C1-Au	125.6(4)
C1-N2	1.346(7)	N1-C1-N2	105.0(4)
C12-N6	1.328(7)		
C12-N3	1.351(7)		
N6-N5	1.361(7)		
N5-N4	1.286(7)		
N4-N3	1.334(7)		

Tab. A.18: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-Gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**114**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.994(4)	S1-Au-C1	177.7(1)
S1-Au	2.305(1)	C20-S1-Au	99.8(1)
S1-C20	1.730(3)	N1-C1-Au	127.6(2)
C1-N1	1.354(5)	N2-C1-Au	127.7(2)
C1-N2	1.362(4)	N1-C1-N2	107.8(3)
C20-N6	1.359(5)		
C20-N3	1.331(4)		
N6-N5	1.362(4)		
N5-N4	1.296(6)		
N4-N3	1.369(4)		

Tab. A.19: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-Gold-4,5-dihydrothiazol-2-thiolat (**134**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
Au1-S1	2.3016(8)	C1-Au1-S1	177.89(9)
Au1-C1	2.004(3)	Au1-S1-C20	101.1(1)
C1-N1	1.346(4)	Au1-C1-N1	128.8(2)
C1-N2	1.348(5)	Au1-C1-N2	126.3(2)
S1-C20	1.750(3)	N1-C1-N2	104.9(3)
S2-C20	1.768(3)	C20-S1-C21	90.1(2)
C20-N3	1.253(4)		
Au2-S3/Cl	2.285(1)	C23-Au2-S3	178.0(1)
Au2-C23	1.989(3)	Au2-S3-C42	98.2(2)
C23-N4	1.355(4)	Au2-C23-N4	128.8(2)
C23-N5	1.352(5)	Au2-C23-N5	126.0(2)
S3-C42	1.883(8)	N4-C23-N5	105.0(3)
S4-C42	1.735(6)	C42-S4-C43	91.2(4)
C42-N6	1.29(1)		

Tab. A.20: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{C^I}Ime-Gold1,2,4-thiadiazol-5-thiolat(**144**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.996(7)	C1-Au-S1	176.6(2)
S1-Au	2.293(2)	C6-S1-Au	103.7(2)
C1-N1	1.355(8)	N1-C1-Au	127.4(4)
C1-N2	1.355(4)	N2-C1-Au	127.0(4)
S1-C6	1.729(7)	N1-C1-N2	105.5(5)
C6-S2	1.750(7)		
C6-N3	1.30(1)		

Tab. A.21: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeCHPh₂-Gold1,2,4-thiadiazol-5-thiolat(**145**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.004(3)	C1-Au-S1	175.68(9)
S1-Au	2.2891(8)	C18-S1-Au	106.2(1)
C1-N1	1.348(4)	N1-C1-Au	128.4(2)
C1-N2	1.350(4)	N2-C1-Au	126.6(2)
S1-C18	1.739(4)	N1-C1-N2	104.9(2)
C18-S2	1.733(3)		
C18-N3	1.300(4)		

Tab. A.22: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMe-Goldnaphthyl-2-thiolat(**147**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.99(1)	C1-Au-S1	177.7(3)
S1-Au	2.297(3)	C6-S1-Au	104.0(3)
C1-N1	1.37(1)	N1-C1-Au	127.9(7)
C1-N2	1.34(1)	N2-C1-Au	128.6(7)
S1-C6	1.77(1)	N1-C1-N2	103.4(8)

Tab. A.23: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-Goldnaphthyl-1-thiolat(**155**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.004(3)	C1-Au-S1	177.38(8)
S1-Au	2.2920(8)	C20-S1-Au	105.97(9)
C1-N1	1.343(3)	N1-C1-Au	125.8(2)
C1-N2	1.345(4)	N2-C1-Au	129.0(2)
S1-C20	1.771(3)	N1-C1-N2	105.0(2)

Tab. A.24: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IBnCyOH-Goldnaphthyl-1-thiolat(**160**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.013(4)	C1-Au-S1	175.1(1)
S1-Au	2.302(1)	C17-S1-Au	101.2(2)
C1-N1	1.343(6)	N1-C1-Au	127.8(3)
C1-N2	1.358(5)	N2-C1-Au	126.4(3)
S1-C17	1.792(5)	N1-C1-N2	105.5(4)
C16-O1	1.391(7)		
Au-Au	3.2688(2)		

Tab. A.25: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeCHPh₂-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat(**169**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.02(1)	S1-Au-C1	174.9(3)
S1-Au	2.287(3)	C18-S1-Au	109.0(4)
S1-C18	1.77(1)	N1-C1-Au	128.1(8)
C18-N3	1.33(1)	N2-C1-Au	127.1(8)
C1-N1	1.34(1)	N1-C1-N2	104(1)
C1-N2	1.32(1)		
Au1-Au1'	3.1938(6)		

Tab. A.26: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von BnimDip-Goldchinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat(**171**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	2.004(5)	S1-Au1-C1	176.4(1)
S1-Au1	2.298(1)	C14-S1-Au1	102.9(2)
S1-C14	1.762(5)	N1-C1-Au1	126.4(3)
C14-N3	1.320(6)	N2-C1-Au1	127.5(3)
C1-N1	1.351(6)	N1-C1-N2	106.1(4)
C1-N2	1.357(6)		
C24-Au2	2.013(4)	S2-Au2-C24	174.1(1)
S2-Au2	2.298(1)	C37-S2-Au2	107.3(1)
S2-C37	1.760(4)	N4-C24-Au2	124.0(3)
C37-N6	1.329(5)	N5-C24-Au2	129.1(3)
C24-N4	1.356(5)	N5-C24-N6	106.9(3)
C24-N5	1.358(5)		

Tab. A.27: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IDipp-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat(**177**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.994(4)	C1-Au-S1	176.8(1)
S1-Au	2.288(1)	C28-S1-Au	105.1(2)
C1-N1	1.345(5)	N1-C1-Au	129.4(3)
C1-N2	1.365(5)	N2-C1-Au	126.1(3)
S1-C28	1.721(4)	N1-C1-N2	104.4(3)
C28-N3	1.324(6)		
C28-O1	1.346(5)		

Tab. A.28: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von BnimDip-Goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat(**182**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.004(5)	C1-Au-S1	178.2(1)
S1-Au	2.300(1)	C14-S1-Au	102.5(2)
C1-N1	1.361(6)	N1-C1-Au	125.6(3)
C1-N2	1.346(6)	N2-C1-Au	127.2(3)
S1-C14	1.712(5)	N1-C1-N2	107.2(4)
C14-N3	1.306(6)		
C14-O1	1.377(6)		

Tab. A.29: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-GoldS₂CN(Me)₂ (**184**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.963(8)	S1-Au-C1	176.9(2)
S1-Au	2.318(2)	Au-S1-C20	100.1(2)
C20-S1	1.746(5)	S1-C20-S2	120.5(3)
C20-S2	1.703(6)	N1-C1-Au	129.2(5)
C20-N3	1.33(1)	N2-C1-Au	128.3(4)
C1-N1	1.380(9)	N1-C1-N2	102.4(5)
C1-N2	1.371(8)		

Tab. A.30: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IMeCHPh₂-GoldS₂CN(Me)₂ (**188**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au1	2.008(3)	S1-Au1-C1	177.56(9)
S1-Au1	2.2991(9)	Au1-S1-C18	103.1(1)
C18-S1	1.753(3)	S1-C18-S2	122.5(2)
C18-S2	1.692(3)	N1-C1-Au1	129.7(2)
C18-N3	1.340(4)	N2-C1-Au1	124.8(2)
C1-N1	1.346(4)	N1-C1-N2	105.2(3)
C1-N2	1.361(4)		
C21-Au2	2.009(3)	S3-Au2-C21	179.38(9)
S3-Au2	2.2936(9)	Au2-S3-C21	103.3(1)
C38-S3	1.755(4)	S3-C38-S4	121.9(2)
C38-S4	1.694(3)	N4-C21-Au2	129.3(2)
C38-N6	1.337(5)	N5-C21-Au2	124.6(2)
C21-N4	1.345(4)	N4-C21-N5	105.8(3)
C21-N5	1.353(4)		

Tab. A.31: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{C1}IME-GoldS₂CN(Et)₂ (**200**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.995(3)	S1-Au-C1	177.23(9)
S1-Au	2.2925(9)	Au-S1-C6	103.8(1)
C6-S1	1.737(3)	S1-C6-S2	121.9(2)
C6-S2	1.703(4)	N1-C1-Au	128.6(2)
C6-N3	1.346(4)	N2-C1-Au	126.4(2)
C1-N1	1.358(4)	N1-C1-N2	105.0(3)
C1-N2	1.352(5)		

Tab. A.32: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IME-Gold-phenylacetylenyl(**209**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.040(6)	C1-Au-C6	176.2(2)
C6-Au	2.004(6)	Au-C6-C7	171.1(5)
C1-N1	1.327(8)	Au-C1-N1	126.3(4)
C1-N2	1.342(6)	Au-C1-N2	127.8(4)
C6-C7	1.196(8)	C6-C7-C8	177.8(6)
C7-C8	1.438(8)	N1-C1-N2	105.9(5)

Tab. A.33: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von (IME)₂gold⁺ (**223**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.02(1)	C1-Au-C4	180.0(5)
C4-Au	2.01(1)	Au-C1-N1	127.9(9)
C1-N1	1.35(1)	Au-C4-N2	127.1(9)
C4-N2	1.36(1)	N1-C1-N1	104(1)
		N2-C4-N2	106(1)

Tab. A.34: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{Cl}IMe-Goldazid (**226**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	1.981(5)	C1-Au-N3	175.3(2)
N3-Au	2.031(5)	N3-N4-N5	175.6(6)
N1-C1	1.346(7)	Au-N3-N4	124.0(4)
N2-C1	1.354(7)	N1-C1-Au	127.6(4)
N3-N4	1.161(7)	N2-C1-Au	126.6(4)
N4-N5	1.177(7)	N1-C1-N2	105.8(4)

Tab. A.35: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von IXyl-Gold(III)trichlorid(**227**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.012(5)	C1-Au-Cl1	179.2(1)
Cl1-Au	2.306(1)	C1-Au-Cl2	89.9(1)
Cl2-Au	2.272(1)	Cl2-Au-Cl1	89.55(5)
Cl3-Au	2.271(1)	N1-C1-Au	126.5(3)
N1-C1	1.346(6)	N2-C1-Au	126.6(3)
N2-C1	1.342(6)	N1-C1-N2	106.9(4)

Tab. A.36: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von ^{Cl}IMe-Gold(III)trichlorid(**229**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.00(1)	C1-Au-Cl1	180.0(4)
Cl1-Au	2.308(3)	C1-Au-Cl2	88.7(4)
Cl2-Au	2.279(2)	Cl1-Au-Cl2	91.3(1)
Cl3-Au	2.279(2)	N1-C1-Au	126.7(9)
N1-C1	1.35(1)	N2-C1-Au	126.7(9)
N1-C1	1.35(1)	N1-C1-N2	107(1)

Tab. A.37: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von $C^I\text{ImeAu}(\text{N}_3)_3$ (**232**)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
C1-Au	2.012(7)	C1-Au-N3	93.6(3)
N3-Au	2.032(6)	N3-Au-N6	90.6(2)
N6-Au	2.046(7)	N6-Au-N9	90.1(3)
N9-Au	2.037(7)	N9-Au-C1	85.6(3)
N3-N4	1.224(8)	C1-Au-N6	175.7(3)
N6-N7	1.221(9)	N3-N4-N5	172.4(8)
N9-N10	1.22(1)	N6-N7-N8	175.2(8)
N4-N5	1.139(8)	N9-N10-N11	173.1(8)
N7-N8	1.14(1)	Au-N3-N4	117.2(5)
N10-N11	1.140(9)	Au-N6-N7	117.7(5)
		Au-N9-N10	116.4(5)
		N1-C1-N2	107.2(6)

A.2 Zusammenfassung der Kristallographischen Daten

Tab. A.38: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMeAntrCH₂-silberchlorid (**3**)

3	
Summenformel	C ₃₉ H ₃₄ N ₄ Ag ₂ Cl ₄
Molekulargewicht [g/mol]	916.24
Kristallfarbe und -form	farblose Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.14 x 0.07 x 0.02
<i>a</i> [Å]	11.70626(17)
<i>b</i> [Å]	10.58915(16)
<i>c</i> [Å]	28.8363(4)
α [°]	90
β [°]	94.2010(14)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3564.93(9)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.434
ber. Dichte [g/cm ³]	1.707
Θ -Bereich [°]	3.22 - 29.34
gem. Reflexe	14721
unabh. Reflexe	8184[R(int)=0.0243]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0413
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0996
GoF	1.046
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.155 / -1.274

Tab. A.39: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMeCyOH-goldchlorid^a (**15**)

	15
Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ Au ₂ Cl _{2.19} I _{1.07} N ₄ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	968.35
Kristallfarbe und -form	orange Nadeln
Kristallsystem	tiklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallgröße [mm ³]	0.03 x 0.01 x 0.01
<i>a</i> [Å]	9.3921(13)
<i>b</i> [Å]	9.7150(13)
<i>c</i> [Å]	16.409(2)
α [°]	94.467(2)
β [°]	104.879(2)
γ [°]	107.463(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1360.7(2)
Temperatur [K]	100
<i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	12.226
ber. Dichte [g/cm ³]	2.363
Θ -Bereich [°]	5.14 - 23.27
gem. Reflexe	18891
unabh. Reflexe	3844[R(int)=0.0596]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0325
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0844
GoF	1.086
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	2.787 / -2.027

^a gemessen am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr

Tab. A.40: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von ^{C^I}IME-goldchlorid (**18**) und ^{C^I}IME-goldchloriddiiodid (**230**)

	18	230
Summenformel	C ₅ H ₆ N ₂ AuCl ₃	C ₅ H ₆ N ₂ AuCl ₃ I ₂
Molekulargewicht [g/mol]	397.43	524.33
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln	orange Plättchen
Kristallsystem	tetragonal	orthorombisch
Raumgruppe	<i>I-4₂d</i>	<i>Pnma</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.24 x 0.02 x 0.02	0.04 x 0.03 x 0.02
<i>a</i> [Å]	15.9092(5)	15.7810(10)
<i>b</i> [Å]	15.9092(5)	6.4285(5)
<i>c</i> [Å]	7.3061(4)	10.9104(7)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1849.20(13)	1106.84(13)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	8	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	16.714	16.756
ber. Dichte [g/cm ³]	2.855	3.147
Θ -Bereich [°]	6.14 - 58.68	6.38 - 59.1
gem. Reflexe	2186	3358
unabh. Reflexe	994[R(int)=0.0267]	1423[R(int)=0.0302]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0210	0.0246
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0368	0.0498
GoF	0.922	0.937
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.560 / -1.13	1.86 / -1.47

Tab. A.41: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMeAntrCH₂-goldchlorid (**17**) und IMeBn-goldchlorid (**14**)

	17	14
Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ AuCl	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ ClAu
Molekulargewicht [g/mol]	504.75	404.64
Kristallfarbe und -form	gelbe Nadeln	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.06 x 0.05	0.17 x 0.07 x 0.06
<i>a</i> [Å]	12.8493(4)	6.39441(15)
<i>b</i> [Å]	6.2192(2)	10.4339(3)
<i>c</i> [Å]	20.5103(6)	17.3410(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1639.02(9)	1156.97(5)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	9.139	12.913
ber. Dichte [g/cm ³]	2.046	2.323
Θ -Bereich [°]	2.9735 - 58.3258	3.05 - 58.74
gem. Reflexe	4437	8926
unabh. Reflexe	2532[R(int)=0.0474]	2805[R(int)=0.0335]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0441	0.0257
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0612	0.0641
GoF	1.027	1.073
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	2.362 / -1.485	1.663 / -0.884

Tab. A.42: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IXyl- (**44**) und ^{C1}IME-goldpyrimidin-2-thiolat (**46**)

	44	46
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ AuN ₄ S	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₄ Au ₂ S ₂ N ₈
Molekulargewicht [g/mol]	584.48	946.26
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln	farblose Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
Kristallgröße [mm ³]	0.39 x 0.14 x 0.13	0.19 x 0.07 x 0.03
<i>a</i> [Å]	12.7963(3)	8.1287(3)
<i>b</i> [Å]	17.5718(4)	13.4420(7)
<i>c</i> [Å]	19.4799(5)	13.6483(10)
α [°]	90	64.843(6)
β [°]	90	73.300(5)
γ [°]	90	85.195(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4380.14(18)	1291.64(13)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	8	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.829	11.946
ber. Dichte [g/cm ³]	1.773	2.433
Θ-Bereich [°]	5.62 - 59.12	5.68 - 58.42
gem. Reflexe	14681	10987
unabh. Reflexe	8557[R(int)=0.0256]	5999[R(int)=0.0256]
R ₁ mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0261	0.0260
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0542	0.0545
GoF	1.050	0.962
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.94 / -0.83	1.39 / -1.30

Tab. A.43: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von ^{C¹}IME-gold-4-methylpyrimidin-2-thiolat (**56**)

	56
Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₄ N ₈ S ₂ Au*CHCl ₃
Molekulargewicht [g/mol]	1093.68
Kristallfarbe und -form	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.17 x 0.11 x 0.04
<i>a</i> [Å]	15.2182(5)
<i>b</i> [Å]	13.7469(4)
<i>c</i> [Å]	16.0005(5)
α [°]	90
β [°]	107.071(3)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3199.86(16)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	9.903
ber. Dichte [g/cm ³]	2.270
Θ -Bereich [°]	5.3 - 58.92
gem. Reflexe	17521
unabh. Reflexe	7549[R(int)=0.0386]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0286
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0510
GoF	0.844
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.35 /-1.25

Tab. A.44: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMeCHPh₂- (**77**) und IMeBn-gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**81**)

	77	81
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ AuSN ₄ *CHCl ₃	C ₁₇ H ₁₉ N ₄ AuS
Molekulargewicht [g/mol]	703.85	508.39
Kristallfarbe und -form	farblose Nadel	farblose Nadel
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.08 x 0.06	0.26 x 0.05 x 0.02
<i>a</i> [Å]	8.8776(3)	9.5661(3)
<i>b</i> [Å]	11.2965(3)	13.4420(4)
<i>c</i> [Å]	25.8431(9)	13.7204(4)
α [°]	90	90
β [°]	96.994	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2572.40(14)	1764.26(9)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.132	8.461
ber. Dichte [g/cm ³]	1.817	1.914
Θ -Bereich [°]	2.93 - 29.46	3.01 - 59.02
gem. Reflexe	13460	15108
unabh. Reflexe	6079[R(int)=0.0289]	4255[R(int)=0.0335]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0251	0.0223
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0477	0.0441
GoF	0.954	1.052
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.817 / -1.098	1.910 / -0.653

Tab. A.45: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von ^CI Me- (**72**) und BnimMeFcCH₂-gold-4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolat (**74**)

	72	74
Summenformel	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₂ N ₄ SAu	C ₂₅ H ₂₅ AuFeN ₄ S
Molekulargewicht [g/mol]	703.85	666.37
Kristallfarbe und -form	farblose Nadel	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.08 x 0.06	0.22 x 0.10 x 0.09
<i>a</i> [Å]	8.8776(3)	13.6032(5)
<i>b</i> [Å]	11.2965(3)	12.3633(4)
<i>c</i> [Å]	25.8431(9)	14.3760(4)
α [°]	90	90
β [°]	96.994	105.997(3)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2572.40(14)	2324.16(13)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	9
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.132	15.839
ber. Dichte [g/cm ³]	1.817	4.285
Θ -Bereich [°]	2.93 - 29.46	2.93 - 29.43
gem. Reflexe	13460	12559
unabh. Reflexe	6079[R(int)=0.0289]	5440[R(int)=0.0248]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0251	0.0213
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0477	0.0399
GoF	0.954	0.917
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.817 / -1.098	0.481 / -0.677

Tab. A.46: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IDipp-gold-4-Hydroxypyrimidin-2-thiol (**86**)

	86
Summenformel	C ₃₁ H ₃₉ AuN ₄ OS
Molekulargewicht [g/mol]	730.41
Kristallfarbe und -form	farblose Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.12 x 0.02
<i>a</i> [Å]	10.1101(7)
<i>b</i> [Å]	11.8906(9)
<i>c</i> [Å]	13.7226(8)
α [°]	67.148(6)
β [°]	84.540(5)
γ [°]	86.866(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1513.01(17)
Temperatur [K]	293(2)
<i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.005
ber. Dichte [g/cm ³]	1.603
Θ -Bereich [°]	5.8 - 58.84
gem. Reflexe	11656
unabh. Reflexe	6755[R(int)=0.0379]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0960
wR ₂ mit gesamten Daten	0.2765
GoF	1.208
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	14.77 / -4.20

Tab. A.47: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMes-gold-4-hydroxy-6-propylpyrimidin-2-thiolat (**96**)

96	
Summenformel	C ₂₈ H ₃₃ N ₄ AuSO
Molekulargewicht [g/mol]	670.61
Kristallfarbe und -form	farblose Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.08 x 0.07
<i>a</i> [Å]	8.7355(2)
<i>b</i> [Å]	16.3737(6)
<i>c</i> [Å]	19.2173(5)
α [°]	90
β [°]	98.945(14)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2715.28(14)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.552
ber. Dichte [g/cm ³]	1.640
Θ -Bereich [°]	5.86 - 58.62
gem. Reflexe	14547
unabh. Reflexe	6346[R(int)=0.0279]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0281
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0650
GoF	1.057
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.151 / -1.265

Tab. A.48: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von C^l IMe- (**112**) und IMeBn-gold-1-methyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**103**)

	112	103
Summenformel	C ₇ H ₉ AuCl ₂ N ₆ S	C ₁₃ H ₁₅ N ₆ SAu
Molekulargewicht [g/mol]	477.13	484.34
Kristallfarbe und -form	farblose Nadel	farblose Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.11 x 0.05 x 0.01	0.11 x 0.07 x 0.06
<i>a</i> [Å]	8.0461(6)	7.8728(5)
<i>b</i> [Å]	6.7554(6)	16.8143(13)
<i>c</i> [Å]	23.9279(16)	11.5252(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	99.539(7)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1300.58(17)	1504.55
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	11.869	9.919
ber. Dichte [g/cm ³]	2.437	2.138
Θ -Bereich [°]	6.0898 - 58.4804	6.8148 - 58.6846
gem. Reflexe	3836	6332
unabh. Reflexe	1644[R(int)=0.0334]	3415[R(int)=0.0258]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0333	0.0326
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0734	0.0674
GoF	1.085	1.063
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.16 / -1.45	2.983 / -1.344

Tab. A.49: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IXyl-gold-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiolat (**114**)

	114
Summenformel	C ₂₆ H ₂₅ AuN ₆ S
Molekulargewicht [g/mol]	650.55
Kristallfarbe und -form	farbloses Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallgröße [mm ³]	0.1 x 0.06 x 0.05
<i>a</i> [Å]	8.9478(3)
<i>b</i> [Å]	11.7250(7)
<i>c</i> [Å]	13.7133(7)
α [°]	85.782(4)
β [°]	89.299(3)
γ [°]	67.815(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1328.40(11)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.461
ber. Dichte [g/cm ³]	1.626
Θ -Bereich [°]	7.28 - 65.72
gem. Reflexe	9360
unabh. Reflexe	7183[R(int)=0.0231]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0252
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0584
GoF	0.969
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.17 / -0.57

Tab. A.50: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von C^l IME- (**144**) und IMeCHPh₂-gold-1,2,4-thiadiazol-5-thiolat (**145**)

	144	145
Summenformel	C ₇ H ₇ AuCl ₂ N ₄ S ₂	C ₁₉ H ₁₇ N ₄ AuS ₂
Molekulargewicht [g/mol]	479.15	562.45
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln	farblose Nadeln
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.17 x 0.05 x 0.03	0.14 x 0.04 x 0.03
<i>a</i> [Å]	7.0267(3)	10.79527(15)
<i>b</i> [Å]	7.9562(4)	9.54174(13)
<i>c</i> [Å]	11.3888(6)	18.6551(3)
α [°]	91.548(5)	90
β [°]	95.165(4)	103.1578(14)
γ [°]	105.911(4)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	608.93(6)	1871.14(4)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	2	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.613	8.096
ber. Dichte [g/cm ³]	12.837	1.997
Θ -Bereich [°]	3.03 - 59.22	3.10 - 58.8
gem. Reflexe	4500	9152
unabh. Reflexe	2817[R(int)=0.0502]	4390[R(int)=0.0208]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0366	0.0202
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0908	0.0422
GoF	1.055	1.026
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.920 / -3.342	0.850 / -0.756

Tab. A.51: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMe-gold-naphthyl-2-thiolat (**147**)

	147
Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ AuS
Molekulargewicht [g/mol]	452.32
Kristallfarbe und -form	farbloses Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
Kristallgröße [mm ³]	0.11 x 0.11 x 0.06
<i>a</i> [Å]	8.0180(3)
<i>b</i> [Å]	14.4357(7)
<i>c</i> [Å]	12.5534(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1453.00(10)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.255
ber. Dichte [g/cm ³]	2.068
Θ -Bereich [°]	2.82 - 29.41
gem. Reflexe	4814
unabh. Reflexe	2698[R(int)=0.0347]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0340
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0872
GoF	0.929
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.695 / -1.926

Tab. A.52: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IXyl- (**155**) und IBnCyOH-gold-naphthyl-1-thiolat(**160**)

	155	160
Summenformel	C ₂₉ H ₂₇ N ₂ AuS	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ OSAu
Molekulargewicht [g/mol]	632.55	612.52
Kristallfarbe und -form	farbloser Block	farblose Nadel
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.14 x 0.13 x 0.09	0.11 x 0.03 x 0.02
<i>a</i> [Å]	11.5996(3)	9.7700(2)
<i>b</i> [Å]	14.2624(4)	9.7877(3)
<i>c</i> [Å]	15.2940(4)	12.2436(5)
α [°]	90	88.650(3)
β [°]	101.179(3)	87.135(3)
γ [°]	90	75.316(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2482.19(12)	1131.09(6)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.030	6.617
ber. Dichte [g/cm ³]	1.693	1.798
Θ -Bereich [°]	2.83 - 29.47	3.1752 - 58.6592
gem. Reflexe	12822	9021
unabh. Reflexe	5842[R(int)=0.0234]	5206[R(int)=0.0245]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0223	0.0315
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0443	0.0652
GoF	0.896	1.107
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.330 / -0.789	1.864 / -2.156

Tab. A.53: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMeCHPh₂- (**169**) und BnimDip-gold-chinolin-3-carbaldehyd-2-thiolat (**171**)

	171	169
Summenformel	C ₂₃ H ₂₄ AuN ₃ OS	C ₂₇ H ₂₂ AuN ₃ OS*1/4 CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht [g/mol]	587.48	654.73
Kristallfarbe und -form	gelbe Plättchen	gelbe Plättchen
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2
Kristallgröße [mm ³]	0.17 x 0.10 x 0.04	0.14 x 0.08 x 0.07
<i>a</i> [Å]	19.8408(6)	9.4985(5)
<i>b</i> [Å]	27.1536(7)	9.4985(5)
<i>c</i> [Å]	8.0271(3)	56.527(2)
α [°]	90	90
β [°]	91.695(3)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4322.7(2)	5099.9(4)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	8	8
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.922	5.928
ber. Dichte [g/cm ³]	1.805	1.705
Θ -Bereich [°]	5.9 - 58.82	5.76 - 58.82
gem. Reflexe	25605	14142
unabh. Reflexe	10073[R(int)=0.0331]	5877[R(int)=0.0418]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0367	0.0580
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0497	0.1332
GoF	1.089	1.261
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.67 / -1.75	1.76 / -1.76

Tab. A.54: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von BnimDip- (**177**) und IDipp-goldbenzo[d]oxazol-2-thiolat (**182**)

	177	182
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ N ₃ AuSO	C ₂₀ H ₂₅ AuN ₄ OS
Molekulargewicht [g/mol]	735.72	566.47
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.10 x 0.03 x 0.02	0.14 x 0.12 x 0.11
<i>a</i> [Å]	9.6981(3)	9.2669(3)
<i>b</i> [Å]	14.2385(4)	23.4434(9)
<i>c</i> [Å]	22.9207(6)	9.3948(3)
α [°]	90	90
β [°]	93.912(3)	92.214(3)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3157.67(16)	2039.46(12)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.755	7.333
ber. Dichte [g/cm ³]	1.548	1.845
Θ -Bereich [°]	5.72 - 59	6.3 - 58.7
gem. Reflexe	13852	9259
unabh. Reflexe	7218[R(int)=0.0294]	4685[R(int)=0.0296]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0330	0.0318
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0734	0.0644
GoF	1.083	1.040
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.44 / -0.95	1.03 / -1.83

Tab. A.55: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IXyl- (**184**) und IMeCHPh₂-golddimethyldithiocarbamat (**188**)

	184	188
Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ AuN ₃ S ₂ *CHCl ₃	C ₄₀ H ₄₄ Au ₂ N ₆ S ₄ *CHCl ₃
Molekulargewicht [g/mol]	712.91	1250.35
Kristallfarbe und -form	farbloser Block	farblose Nadeln
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.12 x 0.12 x 0.06	0.28 x 0.09 x 0.07
<i>a</i> [Å]	9.1010(3)	15.691(2)
<i>b</i> [Å]	11.3546(4)	10.868(2)
<i>c</i> [Å]	13.8503(5)	26.3785(2)
α [°]	90.134(3)	90
β [°]	92.608(3)	92.660(8)
γ [°]	110.592(3)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1338.17(8)	4493.7(11)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	2	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.969	6.923
ber. Dichte [g/cm ³]	1.769	1.848
Θ -Bereich [°]	5.86 - 58.86	6.18 - 58.86
gem. Reflexe	10201	20663
unabh. Reflexe	6130[R(int)=0.0295]	10307[R(int)=0.0237]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0398	0.0261
wR ₂ mit gesamten Daten	0.1249	0.0500
GoF	0.958	1.069
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	3.30 / -2.09	0.67 / -0.80

Tab. A.56: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von ^{Cl}IME-golddiethyldithiocarbamat (**200**)

	200
Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ S ₂ Cl ₂ Au
Molekulargewicht [g/mol]	510.24
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.15 x 0.04 x 0.02
<i>a</i> [Å]	7.3311(4)
<i>b</i> [Å]	8.7458(4)
<i>c</i> [Å]	24.0361(12)
α [°]	90
β [°]	96.953(5)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1529.77(13)
Temperatur [K]	150
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.225
ber. Dichte [g/cm ³]	2.215
Θ - Bereich [°]	6.9 - 58.34
gem. Reflexe	6692
unabh. Reflexe	3487[R(int)=0.221]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0217
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0427
GoF	1.069
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.83 / -0.84

Tab. A.57: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von IMe-goldphenylacetylene (**209**)

209	
Summenformel	$C_{13}H_{13}AuN_2$
Molekulargewicht [g/mol]	394.22
Kristallfarbe und -form	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.15 x 0.09
a [Å]	7.9622(2)
b [Å]	12.6360(5)
c [Å]	12.3760(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1245.15(6)
Temperatur [K]	150
Z	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	11.789
ber. Dichte [g/cm ³]	2.103
Θ -Bereich [°]	6.44 - 65.38
gem. Reflexe	5311
unabh. Reflexe	3094[R(int)=0.0289]
R_1 mit $I > 2\sigma(I)$	0.0227
w R_2 mit gesamten Daten	0.0467
GoF	0.946
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.98 / -1.36

Tab. A.58: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von (IME)₂-gold⁺ (**223**)

223	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ AuN ₄
Molekulargewicht [g/mol]	445.42
Kristallfarbe und -form	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.16 x 0.15 x 0.08
<i>a</i> [Å]	12.2831(6)
<i>b</i> [Å]	6.6185(4)
<i>c</i> [Å]	17.0975(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1389.96(14)
Temperatur [K]	150
Z	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.590
ber. Dichte [g/cm ³]	2.128
Θ -Bereich [°]	6.6 - 59.01
gem. Reflexe	3790
unabh. Reflexe	1641[R(int)=0.0304]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0501
wR ₂ mit gesamten Daten	0.1125
GoF	1.151
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.78 / -1.92

Tab. A.59: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von *C^l*IMe- (**229**) und IXyl-gold(III)trichlorid (**227**)

	229	227
Summenformel	C ₅ H ₆ N ₂ AuCl ₅	C ₁₉ H ₂₀ AuCl ₃ N ₂
Molekulargewicht [g/mol]	468.33	579.69
Kristallfarbe und -form	farbloses Plättchen	farblose Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.09 x 0.07 x 0.02	0.15 x 0.14 x 0.02
<i>a</i> [Å]	12.5396(11)	8.2992(3)
<i>b</i> [Å]	10.8738(8)	14.5652(5)
<i>c</i> [Å]	8.7301(8)	16.9695(5)
α [°]	90	90
β [°]	110.184(11)	95.767(3)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1117.27(16)	2040.89
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	14.317	7.605
ber. Dichte [g/cm ³]	2.784	1.887
Θ -Bereich [°]	6.24 - 58.38	5.96 - 58.78
gem. Reflexe	2462	9865
unabh. Reflexe	1285[R(int)=0.0476]	4721[R(int)=0.0256]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0412	0.0315
wR ₂ mit gesamten Daten	0.1030	0.0670
GoF	1.047	1.100
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	4.70 / -2.79	1.84 / -1.74

Tab. A.60: Kristallographische Daten zur Röntgenstruktur von ^{Cl}IME-goldazid (**226**) und -gold(III)azid (**232**)

	226	232
Summenformel	C ₅ H ₆ AuCl ₂ N ₅	C ₅ H ₆ AuCl ₂ N ₁₁
Molekulargewicht [g/mol]	404.01	488.07
Kristallfarbe und -form	farblose Nadeln	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P-1</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.12 x 0.02 x 0.02	0.07 x 0.05 x 0.03
<i>a</i> [Å]	16.7816(7)	7.3637(5)
<i>b</i> [Å]	6.3736(2)	7.9901(4)
<i>c</i> [Å]	8.8045(3)	11.2943(6)
α [°]	90	93.039(4)
β [°]	90	101.379(5)
γ [°]	90	95.607(5)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	941.72(6)	646.56(6)
Temperatur [K]	150	150
<i>Z</i>	4	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	16.147	11.796
ber. Dichte [g/cm ³]	2.850	2.507
Θ -Bereich [°]	6.7 - 58.92	6.54 - 58.58
gem. Reflexe	7439	4242
unabh. Reflexe	1283[R(int)=0.0323]	2883[R(int)=0.0279]
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0207	0.0355
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0456	0.0841
GoF	1.129	1.026
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	2.42 / -1.20	1.80 / -0.74