

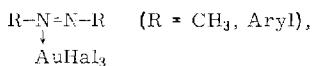
Über Komplexe aus Azoverbindungen und Goldhalogeniden

Rudolf Hüttel* und Alfred Konietzny¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Karlstraße 23

Eingegangen am 6. März 1973

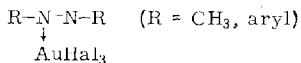
Azoverbindungen bilden mit Gold(III)-chlorid oder -bromid Komplexe des Typs



in denen das Metallhalogenid mit dem Elektronenpaar des einen Stickstoffatoms verbunden ist. Vom Au^{I} konnte nur ein Vertreter gewonnen werden, der zwar zum gleichen Typ gehört, in dem aber das Cl zur Erhöhung der Bindungsfestigkeit $\text{N}-\text{Au}^{\text{I}}$ durch Triphenylphosphin ersetzt sein muß. Die Eigenschaften der Komplexe werden mit denen der Diazenium-tetrahalogenoaurate verglichen. Zwei Vertreter der bisher unbekannten N -Methyl- N,N' -diaryldiazenium-perchlorate wurden hergestellt und mit den erwähnten Komplexen und Salzen verglichen. Die thermische Zersetzung von Azobenzol· AuCl_3 verläuft in zwei Stufen, wobei in der ersten neben AuCl nur *o*-Chlorazobenzol entsteht, in der zweiten Stufe (d. h. bei der Reaktion mit AuCl) *o*- und *p*-Chlorierung nebeneinander eintreten.

Complexes from Azo Compounds and Auric Halides

Azo compounds react with auric chloride or auric bromide to form complexes of the type



in which the metal ion is coordinated to one of the N atoms. Only one similar derivative of Au^{I} could be prepared. In this case triphenylphosphine is necessary as ligand to stabilise the complex by increasing the strength of the $\text{N}-\text{Au}$ bond. The properties of the complexes are compared with those of the diazenium tetrahalogenoaurates. Two derivatives of the unknown N -methyl- N,N' -diaryldiazenium perchlorates were prepared and compared with the complexes and salts mentioned above. The thermal decomposition of azobenzene· AuCl_3 takes place by a two step process. Initially, 2-chloroazobenzene and AuCl are formed, while in the second step AuCl attacks both the *ortho*- and *para*-positions to produce dichloroazobenzenes.

Das Bindungsvermögen von Gold(I)- und Gold(III)-chlorid für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. acyclische und cyclische Olefine sowie für Acetylenverbindungen, ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden^{2,3)}. In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, ob auch die „olefinähnlichen“ Azoverbindungen zur Komplexbildung mit Goldhalogeniden befähigt sind.

¹⁾ Dissertation, Univ. München 1972.

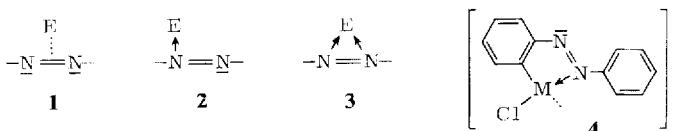
²⁾ A. J. Chalk, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4733 (1964).

³⁾ R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Dietl, Chem. Ber. **99**, 462 (1966); **99**, 2778 (1966); R. Hüttel, P. Tauchner und H. Forkl, ebenda **105**, 1 (1972); R. Hüttel und H. Forkl, ebenda **105**, 1664 (1972).

1) Komplexe von Gold(I)

Versuche, durch Umsetzung von AuCl mit Azomethan oder aromatischen Azoverbindungen (Abkürzung „Azo“) zu Verbindungen des Typs Azo · AuCl zu gelangen, hatten kein positives Ergebnis. Der Grund hierfür liegt nicht in der Unlöslichkeit des Halogenids; denn auch lösliche Gold(I)-Verbindungen, wie Olefin · AuCl, Au(CO)Cl oder $(C_6H_5)_3P \cdot AuCl$ reagieren nicht. Es gelang jedoch in einem Fall, einen Komplex des einwertigen Goldes zu erhalten, als man vom weitgehend kovalent gebundenen AuCl zum ionisch aufgebauten Salz $AuClO_4$ überging. Aus $(C_6H_5)_3P \cdot AuCl$ und $AgClO_4$ in Methylenchlorid bildet sich bei Zugabe von 4,4'-Azotoluol ein Komplex $[Azo \cdot Au \cdot P(C_6H_5)_3]^+ClO_4^-$, der analysenrein erhalten werden konnte. Die Existenz dieser Verbindung erinnert an die mehrfach beschriebene Erhöhung der Komplexbildungstendenz einwertiger Metall-Ionen der ersten Nebengruppe durch die Gegenwart von Anionen komplexer Halogeno- und Oxosäuren (z. B. bei Ag^{+4}) und Au^{+3}).

Für die Struktur von 1:1-Komplexen der Azoverbindungen mit einem Acceptor E, z. B. einem Metall-Ion, sind mehr Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen als bei einem Olefin. Ohne Berücksichtigung der *cis/trans*-Isomerie an der Azogruppe sind dies formal:



Mit der Formulierung **1** soll die Bindungsbeziehung des Elektrophils E zum π -Elektronenpaar der Azogruppe, mit **2** zu einem freien Elektronenpaar eines der beiden Azo-N-Atome, mit **3** zu beiden nichtbindenden Elektronenpaaren (entweder gleichzeitig oder sehr rasch hin und her schwingend) angedeutet werden.

Die Schreibweise **1** ist den π -Komplexen der Olefine analog. Sie ist für kürzlich dargestellte Ni^{+0} - und Co^{+0} -Verbindungen zutreffend^{5,6)}. Von der Substanz $Ni(C_6H_5N=NC_6H_5)(tBuNC)_2$ ist die Struktur eines π -Komplexes durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen worden⁷⁾. Die von *Kharasch* und *Ashford*⁸⁾ isolierte und von *Werner*⁹⁾ entsprechend **1** formulierte Verbindung aus 2 mol Azobenzol und 1 mol $PtCl_4$ stellte sich neuerdings als das schon lange bekannte Salz $(Azobenzol)_2H_2PtCl_6$ heraus¹⁰⁾. $PdCl_2$ oder $PtCl_2$ bilden mit aromatischen Azoverbindungen¹¹⁾, Azomethinen¹²⁾ oder aromatischen Aminen¹³⁾ Komplexe, die sich von der Schreibweise **2** ableiten und eine Metall-Kohlenstoff-Bindung zum aromatischen Kern aufweisen können, z. B. **4**.

Die Formulierung **3** konnte bisher noch in keinem Falle in Gestalt eines Komplexes eindeutig realisiert werden.

⁴⁾ H. W. Quinn und D. N. Clew, Can. J. Chem. **40**, 1103 (1962).

⁵⁾ H. F. Klein und J. F. Nixon, Chem. Commun. **1971**, 42.

⁶⁾ S. Otsuka, T. Yoshida und Y. Tatsuno, Chem. Commun. **1971**, 67.

⁷⁾ R. S. Dickson, J. A. Ibers, S. Otsuka und Y. Tatsuno, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4636 (1971).

⁸⁾ M. S. Kharasch und T. A. Ashford, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1733 (1936).

⁹⁾ A. E. A. Werner, Nature (London) **160**, 644 (1947).

¹⁰⁾ R. G. Denning und J. Thatcher, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5917 (1968).

¹¹⁾ A. C. Cope und R. W. Siekman, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3272 (1965).

¹²⁾ S. P. Molnar und M. Orchin, J. Organomet. Chem. **16**, 196 (1969).

¹³⁾ H. Onoue, K. Minami und K. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. **43**, 3480 (1970).

Bei unserem Komplex nun sprechen die Tatsachen für die Formulierung 2. Die Koordination des 4,4'-Azotoluols mit Gold(I) hat eine Verminderung der Elektronendichte im Azomolekül zur Folge, die sich im NMR-Spektrum durch eine Verschiebung aller Signale nach tieferem Feld ausdrückt. Das Spektrum ähnelt sehr dem des Komplexes 4,4'-Azotoluol·AuCl₃, dessen ausführliche Diskussion zusammen mit den Absorptionen weiterer Komplexe eindeutig zum Typ 2 als Konstitutionsformel führt (vgl. Abschnitt 3). Da im vorliegenden Fall die Signale der Phenylprotonen des Azoliganden durch die des Triphenylphosphins teilweise gestört sind und da nur ein Vertreter dieser Komplexspezies überhaupt untersucht werden konnte, ist man bis jetzt auf einen Analogieschluß zu den Azo·Au^{III}-Komplexen angewiesen. Das vorhandene Material reicht allerdings nicht aus, um einen raschen Wechsel des Au⁺ zwischen den beiden N-Atomen der Azogruppe, wie er für das Proton nunmehr feststeht (vgl. S. 2103) mit Sicherheit auszuschließen. Jedenfalls wird die Tatsache, daß es sich nicht um eine π -Beziehung gemäß 1 handelt, untermauert durch die geringe Änderung des Elektronenspektrums im Bereich der π - π^* -Banden, da die Einbeziehung des π -Systems in eine Koordination eine drastische Umordnung der Azoorbitale zur Folge haben sollte. Dagegen vermag die Annahme einer Bindung über ein n-Orbital der Azogruppe und ein leeres 5d_{z2}-6s-6p_z-Hybridorbital von Au¹¹⁴⁾, kurz als Φ_z bezeichnet, alle Beobachtungen widerspruchsfrei zu deuten. Der π -Acceptor (C₆H₅)₃P ist zusätzlich nötig, um durch d _{π} -Wechselwirkung die Elektronendichte am Metall zu erniedrigen und dadurch die n- Φ_z -Bindung zu verstärken. Ein solcher π -Acceptor kann aber nur an das Au^I gebunden werden, wenn das überwiegend kovalent gebundene Cl durch das stark ionische ClO₄ ersetzt wird.

2) Komplexe von Gold(III)

Im Gegensatz zu den Olefinen und Alkinen, wo die Au^{III}-Komplexe äußerst unbeständig sind und nur in wenigen Fällen nachgewiesen werden konnten, bilden in der Azo-Reihe die Au^{III}-Komplexe die Regel und – wie unter 1) besprochen – die Au^I-Addukte die Ausnahme. Setzt man Azoverbindungen mit den Halogeniden AuHal₃ (Hal = Cl, Br) bei Raumtemperatur oder darunter in organischen Lösungsmitteln um, so bilden sich kristalline 1:1-Addukte, sofern keine Gruppen vorhanden sind, die leicht von AuCl₃ chloriert werden. So sind z. B. Azodicarbonylchloride als Reaktionspartner ungeeignet, weil sie an den Alkylgruppen zu leicht oxidiert werden. Als Lösungsmittel haben sich Kohlenstoffdisulfid und Diäthyläther besonders bewährt; Essigester oder Nitrobenzol sind brauchbar, wenn auch weniger gut geeignet.

Bei unvorsichtigem Arbeiten in den letztgenannten Lösungsmitteln, aber auch schon in Äther, kann es vollständig oder teilweise zur Bildung der Salze Azo·HAuCl₄ kommen, die sich durch ihre hellere Farbe von den tieffarbigen AuCl₃-Komplexen unterscheiden. Solche Diazeniumsalze der Goldchlorwasserstoffsäure sind schon vor der Jahrhundertwende beschrieben worden. Neuerdings wurden Diazeniumsalze anderer komplexer Metall-halogenosäuren untersucht^{7,15)}.

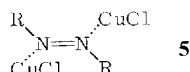
¹⁴⁾ L.E. Orgel, J. Chem. Soc. **1958**, 4186.

¹⁵⁾ D. Nichols und B. A. Warburton, J. Chem. Soc. A **1970**, 346.

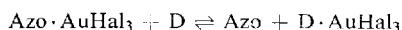
Die folgenden Komplexe wurden analysenrein hergestellt:

Azomethan · AuCl ₃	
Azobenzol · AuCl ₃	Azobenzol · AuBr ₃
2,2'-Azotoluol · AuCl ₃	
3,3'-Azotoluol · AuCl ₃	
4,4'-Azotoluol · AuCl ₃	4,4'-Azotoluol · AuBr ₃
4,4'-Azoanisol · AuCl ₃	
4,4'-Dichlorazobenzol · AuCl ₃	
Benzo[c]cinnolin · AuCl ₃	
1,1'-Azonaphthalin · AuCl ₃	

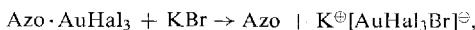
Überblickt man die neuere Literatur der Schwermetall-Komplexe von Azoverbindungen, so wiederholt sich immer wieder die Annahme der unsymmetrischen Struktur **2**, z. B. beim (Azomethan)₂ · PdCl₂¹⁶⁾, (Azobenzol)₂ · PdCl₂ (ohne σ -Bindung des Metalls am aromatischen Ring)^{16,17)}, Azobenzol · SbCl₅¹⁸⁾. Auch *cis*-Azoverbindungen machen keine Ausnahme^{7,19)}. Die Röntgenstrukturanalyse des schon lange bekannten Azomethan · (CuCl)₂ spricht zwar zugunsten einer symmetrischen Beteiligung der beiden N-Atome, doch ist dies durch die Bindung je eines der Atome an ein Cu entsprechend **5** zu deuten²⁰⁾.



Alle unsere Komplexe Azo · AuHal₃ sind nach dem unsymmetrischen Schema **2** aufgebaut, wobei die Azoverbindung ein gefülltes n-Orbital für die Bindung von Au^{III} zur Verfügung stellt. Die unsymmetrische Struktur läßt sich besonders klar aus den NMR-Spektren herleiten: Während Azomethan und 2,2'-Azotoluol jeweils nur ein CH₃-Signal aufweisen, sind in ihren Au^{III}-Addukten deren zwei sichtbar. Die Addukte sind in Lösung monomer, in Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan findet man jedoch nur die halbe Molekülmasse, was auf ein Dissoziationsgleichgewicht

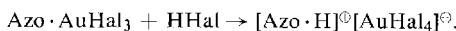


schließen läßt. In ganz ähnlicher Weise vermag Kaliumbromid die Addukte zu spalten,



so daß in den IR-Spektren, die nach der Preßlingmethode aufgenommen sind, die Banden der freien und der komplex gebundenen Azoverbindung nebeneinander erscheinen.

Halogenwasserstoff führt die Komplexe in die schon erwähnten Chloroaurate über:



¹⁶⁾ A. L. Balch und D. Petridis, Inorg. Chem. **8**, 2247 (1969).

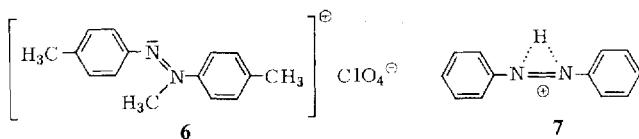
¹⁷⁾ R. Murray, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 811 (1969).

¹⁸⁾ V. Gutmann und A. Steininger, Monatsh. Chem. **96**, 1173 (1965).

¹⁹⁾ M. Herberhold und W. Golla, J. Organomet. Chem. **26**, C 27 (1971).

²⁰⁾ I. D. Brown und J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. **13**, 28 (1960).

Von Interesse ist der Vergleich unserer Au^{III} -Komplexe mit den Salzen von Azo-Verbindungen sowie mit einer von uns neu dargestellten Verbindung, dem *N*-Methyl-*N,N'*-di-*p*-tolyl diazenium-perchlorat (**6**).



Für das protonierte *trans*-Azobenzol wurde die symmetrische Struktur **7** vorgeschlagen²¹⁾, doch ist diese Auffassung gleichzeitig von *Lewis*²²⁾ und von *Heilbronner* und Mitarbb.²³⁾ widerlegt worden.

Die Tatsache, daß die *N*-Methylierung aromatischer Azo-Verbindungen zu Diazeniumsalzen führt, deren UV-Spektren wiederum denen der protonierten Azo-Verbindungen sehr stark ähneln, legt für beide Salztypen die gleiche, **2** entsprechende Struktur nahe. Somit weisen Diazeniumsalze und Gold(III)-Komplexe einen vergleichbaren Bau auf.

3) NMR-Spektren der Komplexe Azo· AuCl_3

Die Methyldiäsignale ihrer NMR-Spektren liefern die wichtigsten Aufschlüsse über die Konstitution der Azo· Au^{III} -Komplexe (Tab.).

Tab. Lage der CH_3 -Signale einiger Azo-Verbindungen, ihrer AuCl_3 -Komplexe und ihrer Salze mit HAuCl_4

Substanz	Lösungsmittel (35 °C)	CH_3 -Signale (τ)	
Azomethan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6.35 (S)	
Azomethan· AuCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (20 °C)	5.40 (Q)	5.60 (Q) $J = 1.8$ Hz
4,4'-Azotoluol	CH_2Cl_2	7.60 (S)	
4,4'-Azotoluol· AuCl_3	CH_2Cl_2	7.49 (S)	
4,4'-Azotoluol· AuBr_3	CH_2Cl_2	7.48 (S)	
4,4'-Azotoluol· HAuCl_4	CH_2Cl_2	7.42 (S)	
Substanz 6	CD_3CN	NCH_3 5.36 (S), Phenyl- CH_3 7.43 (S), 7.50 (S)	
3,3'-Azotoluol	CH_2Cl_2	7.60 (S)	
3,3'-Azotoluol· AuCl_3	CH_2Cl_2	7.44 (S)	
3,3'-Azotoluol· HAuCl_4	CH_2Cl_2	7.42 (S)	
2,2'-Azotoluol	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	7.32 (S)	
2,2'-Azotoluol· AuCl_3	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	7.50 (S)	7.60 (S)
2,2'-Azotoluol· HAuCl_4	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$		7.10 (S)
4,4'-Azoanisol	CH_2Cl_2		6.15 (S)
4,4'-Azoanisol· AuCl_3	CH_2Cl_2	6.01 (S)	6.06 (S)

Beim Azomethan gibt sich die Unsymmetrie des Komplexes am deutlichsten zu erkennen. Durch die magnetische Anisotropie des AuCl_3 werden beide Methyldiäsignale

²¹⁾ H. H. Jaffé und R. W. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 319 (1958).

²²⁾ G. E. Lewis, J. Org. Chem. **25**, 2193 (1960).

²³⁾ F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen und B. M. Wepster, Helv. Chim. Acta **43**, 1889 (1960).

um verschiedene Beträge nach höherem Feld verschoben, es tritt eine Kopplung auf, deren Größenordnung im Bereich bekannter Anordnungen, z. B. dem Homoallylsystem (ca. 1.5 Hz²⁴⁾) liegt.

Die CH₃-Signale der Au^{III}-Komplexe von 3,3'- und 4,4'-Azotoluol sind (ebenso wie die der Phenylprotonen, vgl. exp. Teil) gegenüber den freien Verbindungen nach niedrigerem Feld verschoben, was offenbar eine Folge der Verringerung der Elektronendichte im ganzen Liganden ist. In beiden Komplexen werden zwar die beiden CH₃-Gruppen als Singulets ungetrennt registriert, der Zuwachs der Halbwertsbreite dieser Singulets deutet aber auf eine geringe Unterschiedlichkeit der magnetischen Feldstärken an diesen Gruppen hin. Dagegen sind die beiden Phenylkerne eines jeden Komplexes deutlich in ihren Resonanzen verschieden (Angaben im exp. Teil), wiederum ein Beweis für den unsymmetrischen Bau. Beim 4,4'-Azoanisol führt der Elektronenreichtum des Liganden nicht nur zu einer stärkeren Verschiebung der Resonanzen der Phenylprotonen, sondern auch zu einer Trennung des *p*-OCH₃-Signals (die beiden neuen Signale sind wieder nach tieferem Feld verschoben).

Ganz anders liegen die CH₃-Signale im AuCl₃-Komplex des 2,2'-Azotoluols. Sie sind deutlich verschieden und liegen beide bei *höherem* Feld als in der freien Azoverbindung. Die räumliche Nähe des AuCl₃ ist mit einem magnetischen Anisotropie-Effekt verbunden, so daß zwei Methylsignale gemessen werden. Dieser Anisotropie-Effekt wirkt bei 2,2'-Azotoluol sicher stärker als der elektronische, der — wie man beim Azomethan und auch bei 4,4'-Azoanisol sieht — ebenfalls eine Aufspaltung des Methylsignals, unter gleichzeitiger Verschiebung nach *niedrigerem* Feld, zur Folge hat.

Die Gold(III)-halogenide, die als ungeladene Elektrophile angreifen, sollten in ihrer Wirkung vom Proton übertroffen werden. Tatsächlich erscheinen in den NMR-Spektren der HAuCl₄-Salze von 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Azotoluol *alle* Signale bei tieferem Feld als in den Au^{III}-Komplexen, aber es sind keine Unterschiede in den Signalen der beiden Phenylkerne bzw. der mit ihnen verbundenen CH₃-Gruppen festzustellen, auch wenn bei -80°C gemessen wird. Daß sich in den Spektren der Salze die Signale der beiden Phenylgruppen nicht unterscheiden, könnte auf einer symmetrischen Anlagerung des Protons an die beiden N-Atome der Azogruppe beruhen (wie in 3 formuliert), wahrscheinlicher dagegen ist die Annahme eines sehr rasch sich einstellenden Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichts, wie es schon verschiedentlich nachgewiesen worden ist^{23, 25, 26)}. Im Gegensatz hierzu zeigt das *N*-Methyl-*N,N'*-di-*p*-tolyl diazenium-perchlorat (6) erwartungsgemäß zwei Phenyl-CH₃-Signale.

4) Thermische Zersetzung des Komplexes Azobenzol·AuCl₃

Die Zersetzung dieses Komplexes bei 180–210°C führt zu Gold und Chlorazobenzolen, die sich aber von den Produkten der katalysierten wie unkatalysierten Chlorierung des Azobenzols mit freiem Halogen in charakteristischer Weise unterscheiden. Für die Analyse der Gemische verschiedener Chlorazobenzole wurde ein im exp. Teil beschriebenes gaschromatographisches Verfahren ausgearbeitet.

²⁴⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 163, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1965.

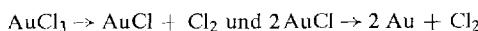
²⁵⁾ H. Rosenberger, M. Pettig, K. Madeja, G. Engelhardt und R. Radeglia, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 662 (1969).

²⁶⁾ J. Gränacher, H. Suhr, A. Zehnhäusern und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 44, 313 (1961).

Über die Einwirkung von Halogen auf Azobenzol ist bisher nur wenig bekannt. In wäßriger Essigsäure bei 25°C reagiert die Azoverbindung fünfmal rascher als Benzol²⁷⁾. Die Autoren vermuten, daß die Halogenierung nur bei Anwesenheit von Halogenwasserstoff, der von der Azogruppe addiert wird, in Gang kommt. Als Produkt der Monobromierung in Essigsäure wurde 4-Bromazobenzol genannt. In eigenen Versuchen haben wir Chlor bei Raumtemperatur in Lösungen von Azobenzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff eingeleitet. Nach Umsatz von 15–20% der Azoverbindung hatte sich im unpolaren Lösungsmittel fast ausschließlich das 2-Chlorazobenzol gebildet, in Eisessig überwog das 4-Chlorderivat. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff reagierte Azobenzol mit Chlor überhaupt nicht mehr.

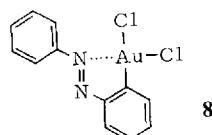
Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß Azobenzol bei niedriger Temperatur mit dem Halogen eine Additionsverbindung bildet, aus der in der Folge die *o*-Halogenierung eintritt. Werigo²⁸⁾ hat bereits 1873 solche Additionsverbindungen mit Brom dargestellt, die bei Raumtemperatur ihr Halogen rasch verloren, bei höherer Temperatur aber in Bromazobenzole übergingen. Bei unseren Versuchen wird der gebildete Halogenwasserstoff durch das strömende Chlor rasch aus dem Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Sammeln sich jedoch größere Mengen davon an, was besonders in Eisessig der Fall sein wird, so nimmt die Chlorierung einen anderen Verlauf und führt überwiegend zu 4-Chlorazobenzol.

Diese Vorversuche waren notwendig, weil mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß durch Dissoziation des Komplexes bei höherer Temperatur AuCl_3 freigesetzt würde, das nach



freies Chlor bilden müßte, letztlich also die Chlorierung durch freies Chlor erfolgen könnte. Die Ergebnisse der folgenden Zersetzungsversuche machen diese These unwahrscheinlich.

Beim Erhitzen von $\text{Azobenzol} \cdot \text{AuCl}_3$ in 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol²⁹⁾ auf 205°C wurden neben metallischem Gold vier chlorhaltige Reaktionsprodukte identifiziert, nämlich 62 Mol-% 2-Chlorazobenzol und 35 Mol-% Dichlorazobenzole (davon ca. 3 Teile 2,4-, 1 Teil 2,4'- und 3 Teile 2,2'-Derivat). Die Bildung dieser Verbindungen läßt sich durch eine stufenweise Zersetzung $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}} \rightarrow \text{Au}^{\text{0}}$ deuten, wie sie auch bei den Umsetzungen von AuCl_3 mit Olefinen³¹⁾ und Acetylenen^{3,30)} nachgewiesen worden ist. Der Schritt $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$ führt beim $\text{Azobenzol} \cdot \text{AuCl}_3$ spezifisch und ausschließlich zum 2-Chlorderivat.



Dabei muß unentschieden bleiben, ob ein direkter Austausch von *o*-Wasserstoff gegen Halogen erfolgt, oder ob ein Zwischenprodukt 8 gebildet wird. Diese Möglichkeit muß jedenfalls wegen der Existenz der entsprechenden Pt- und Pd-Verbindungen¹¹⁾ sowie der leicht erfolgenden Aurierung des Benzols, gefolgt von dessen Chlorierung beim Erwärmen, in Betracht gezogen werden.

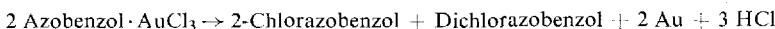
²⁷⁾ P. W. Robertson, T. R. Hitchings und G. M. Will, J. Chem. Soc. **1950**, 808.

²⁸⁾ A. Werigo, Liebigs Ann. Chem. **165**, 189 (1873).

²⁹⁾ Dieses Lösungsmittel wurde wegen seines hohen Siedepunkts, seiner mangelnden Polarität und seiner Reaktionsträgheit gegen AuCl_3 gewählt. Vgl. M. S. Kharasch und H. S. Isbell, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3053 (1931).

³⁰⁾ R. Hütte und H. Forkl, Chem. Ber. **105**, 2913 (1972).

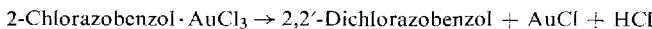
Der zweite Schritt besteht in einer *unspezifischen* Chlorierung des gebildeten 2-Chlorazobenzols durch das Gold(I)-chlorid, das ja nicht komplexiert, in *o*- und *p*- bzw. *o'*- und *p'*-Stellung. Aus den oben angegebenen Mengenverhältnissen der bei der Gesamtreaktion erhaltenen Dichlorazobenzole geht hervor, daß in diesem Schritt die *p*-Chlorierung etwa im Verhältnis 4:3 die *o*-Substitution überwiegt. Durch Summierung der beiden Reaktionsschritte ergibt sich also als Gesamtgleichung der Zersetzung



Demnach sollten Mono- und Dichlorazobenzol im Verhältnis 1:1 entstehen. Daß dies im Experiment nicht beobachtet wurde, geht auf die Bildung höher chlorierter Verbindungen zurück, die mit den Mitteln der Gaschromatographie nicht mehr erfaßt werden konnten.

Als Stütze für unsere Auffassung vom stufenweisen und teilweise stereospezifischen Ablauf der Komplexzersetzung haben wir den zweiten Schritt getrennt zu vollziehen versucht, indem wir 2-Chlorazobenzol und AuCl im Verhältnis 1:2 in Tetrachlorbenzol auf 205°C erhitzten. Neben 32% 2-Chlorazobenzol (was auf Verluste an Chlor bei der heterogenen Reaktion hinweist) erhielten wir 42 Mol-% 2,4-, 3 Mol-% 2,4'-, 15 Mol-% 2,2'-Dichlorazobenzol und 5% höher chlorierte Verbindungen. Wenngleich die isomeren Dichlorderivate in diesem Versuch nicht im gleichen Verhältnis entstanden sind wie im vorher beschriebenen Experiment, so zeigt sich doch auch hier wieder die Bevorzugung der *p*-Chlorierung im zweiten Schritt.

Um auch den ersten Schritt der Komplexzersetzung möglichst isoliert realisieren zu können, haben wir $\text{Azobenzol} \cdot \text{AuCl}_3$ in einer Sublimationsapparatur mit Kühlfinger nur auf eine Temperatur erhitzt, bei der erfahrungsgemäß Gold(I)-chlorid noch nicht zerfällt, dagegen der Schritt $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$ bereits mit merklicher Geschwindigkeit sich vollzieht (185°C). Durch Anlegung von Vakuum wurde versucht, dem Reaktionsgemisch die primären Chlorierungsprodukte möglichst rasch zu entziehen. Das Kondensat am Kühlfinger bestand aus 35 Mol-% Azobenzol, 23 Mol-% 2-Chlorazobenzol und 42 Mol-% 2,2'-Dichlorazobenzol. Es war kein 4-Chlorazobenzol entstanden. Der Rückstand bestand aus Gold(I)-chlorid. Das Ergebnis ist am besten so zu deuten, daß schon vor Erreichen der Chlorierungstemperatur ein Teil des Azobenzols auf Grund des Dissoziationsgleichgewichtes des Komplexes absublimierte, ein Teil des Azobenzols im Komplex in das Monochlorderivat übergeführt wurde, von dem ein Teil absublimierte, ein Teil aber wegen seines geringeren Dampfdrucks Zeit fand, erneut mit dem anfänglich entstandenen AuCl_3 zu komplexieren und bei seiner Zersetzung das 2,2'-Dichlorazobenzol entstehen zu lassen:



Herrn Prof. Dr. F. Wille vom Institut für Anorganische Chemie unserer Universität sind wir für anregende und wertvolle Diskussionen dankbar. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit durch einen Sachkredit.

Experimenteller Teil

1) Darstellung und Reinigung der Azoverbindungen

Von den zahlreichen für die Darstellung von Azoverbindungen vorgeschlagenen Methoden haben sich drei für uns besonders bewährt:

- Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit LiAlH_4 ,
- die Cu^{I} -katalysierte Oxidation aromatischer Aminc mit Luft oder Sauerstoff in Pyridin und
- die Kondensation aromatischer Nitrosoverbindungen mit aromatischen Aminen, die vorzugsweise zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Azoverbindungen herangezogen wird.

Azoverbindungen sind durch Umkristallisieren oder Sublimation meist schwer zu reinigen. Als sicherste Methode erwies sich die Säulenchromatographie an Al_2O_3 aus unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther, Äther, Benzol). Sie ist aber ungeeignet zur Trennung von Azoverbindungen mit ähnlichen Substituenten, z. B. 2- und 4-Chlorazobenzol; dagegen sind solche Substanzen gaschromatographisch gut trennbar³¹⁾. Aber auch die Gaschromatographie hat sich nicht zur Lösung aller Probleme heranziehen lassen, z. B. sind 3- und 4-Chlorazobenzol auf diese Weise nicht trennbar. Alle dargestellten Azoverbindungen wurden verbrennungsanalytisch und spektroskopisch auf Reinheit geprüft; auf die Wiedergabe der erhaltenen Werte wurde im allgemeinen verzichtet.

Nach der chromatographischen Reinigung besitzen die Azoverbindungen im allgemeinen *trans*-Konfiguration, da die stärker polaren *cis*-Verbindungen abgetrennt werden. In Lösung kann jedoch — besonders unter Lichteinwirkung — schon während des Eluierens und Kristallisierens eine partielle Isomerisierung eintreten, was sich in einer Erniedrigung des Schmelzpunktes äußern kann. Eine weitgehende *trans/cis*-Umwandlung wurde beim 2,6-Dichlorazobenzol beobachtet (siehe dort!).

Azomethan: Aus Hydrazinhydrat über *N,N'*-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid³²⁾ und dessen Oxidation mit CuCl_2 nach *Jahn*³³⁾. Es wurden 69% Kupferkomplex isoliert, aus dem sich durch trockenes Erhitzen bei Unterdruck das Azomethan leicht freisetzen ließ. — NMR (Nitrobenzol, Toluol int. Standard, 35°C): τ 6.35 (S), bezogen auf TMS.

Azobenzol: Schmp. 68°C. — NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 4H τ 1.95—2.15 (M), 6H 2.55—2.75 (M).

2,2'-Azotoluol: Aus *o*-Nitrotoluol und LiAlH_4 in Äther bei 0°C. Nach zweimaliger Chromatographie an Al_2O_3 aus Petroläther Schmp. 53.5—55°C. — NMR (Nitrobenzol-D₅, i-TMS, 35°C): 2H τ 2.3—2.5 (M), 6H 2.6—2.8 (M), 6H 7.32 (S).

3,3'-Azotoluol: Aus *m*-Toluidin und CuCl in Pyridin durch 20 h Röhren mit Luft, dann 10 h Durchleiten von Sauerstoff. Chromatographie an Al_2O_3 aus Petroläther. Ausb. 47%, Schmp. 51—52°C. — NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H τ 2.1—2.9 (M), 6H 7.60 (S).

4,4'-Azotoluol: Aus *p*-Toluidin wie vorstehend. Hier genügte mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig bzw. Äthanol bzw. Acetonitril. Schmp. 143—145°C. — NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H τ 2.18—2.67 (AA'BB'-System, scheinbare Kopplungskonstante $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz), 6H 7.60 (S).

³¹⁾ D. P. G. Hamon, G. E. Lewis und R. J. Mayfield, Aust. J. Chem. **21**, 1053 (1968).

³²⁾ Org. Syn. Coll. Vol. **2**, 208 (1948).

³³⁾ F. P. Jahn, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1761 (1937).

2,2'-Azoanisol: 24.6 g (200 mmol) *o*-Anisidin wurden diazotiert und mit einer Cu^I-Lösung umgesetzt³⁴⁾. Man isolierte 2.3 g (13%) orangefarbene Nadeln. Schmp. nach chromatographischer Reinigung 154–156°C. — NMR (CH₂Cl₂, i-TMS, 35°C): 8H τ 1.67–2.84 (M), 2 OCH₃ 6.00 (S).

3,3'-Azoanisol: 7.4 g (60 mmol) *m*-Anisidin und 1.25 g CuCl wurden in 20 ml Pyridin 3 h mit Sauerstoff behandelt. Dann verdünnte man den schwarzen Brei mit 100 ml Methanol, kühlte auf –30°C und saugte die Kristalle ab. Sie wurden mit Äther chromatographisch an Al₂O₃ gereinigt. Ausb. 4.8 g (66%) orangefarbene Blättchen vom Schmp. 77°C.

4,4'-Azoanisol: Wie vorstehend; Reinigung durch dreimaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Methanol. Ausb. 60%, Schmp. 164–165°C. — NMR (CH₂Cl₂, i-TMS, 35°C): 8H τ 2.09–2.97 (AA',BB', J_{AB} = 9.0 Hz), 6H 6.15 (S).

2-Chlorazobenzol: Durch Kondensation von Nitrosobenzol mit 2-Chloranilin in Eisessig bei 20°C³⁵⁾. Ausb. 20%, Schmp. 29–31°C.

3-Chlorazobenzol: Nitrosobenzol und 3-Chloranilin reagieren in Äthanol erst beim Kochen (3 h). Nach Ausfällen mit Wasser, Ausschütteln mit Petroläther und zweimaligem Chromatographieren an Al₂O₃ wurden 4.0 g (90%) orangefarbene Produkt erhalten, Schmp. 66–67.5°C (Lit.³⁶: 67.5°C).

4-Chlorazobenzol: 4-Aminoazobenzol wurde diazotiert und nach Sandmeyer umgesetzt. Ausb. 53%, Schmp. 87–89°C.

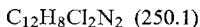
2,2'-Dichlorazobenzol: 2-Chloranilin wurde in Pyridin in Gegenwart von CuCl 24 h mit Sauerstoff behandelt. Dreimalige Chromatographie an Al₂O₃ aus Petroläther lieferte 14% reines Produkt vom Schmp. 128–129°C.

2,4'-Dichlorazobenzol: Aus 1-Chlor-2-nitrosobenzol³⁷⁾ und 4-Chloranilin in Eisessig. Nach chromatographischer Reinigung Schmp. 113–115°C (Lit.³⁸: 112–113°C).

4,4'-Dichlorazobenzol: Aus 1-Chlor-4-nitrobenzol und LiAlH₄ bei –70°C in Äther. Nach Chromatographie an Al₂O₃ aus Petroläther Schmp. 186–188°C (Lit.³⁶: 188°C). Ausb. 57%.

2,4-Dichlorazobenzol: Aus Nitrosobenzol und 2,4-Dichloranilin in Eisessig (12 h bei 20°C, 3 h unter Rückfluß). Nach zweimaliger Chromatographie an Al₂O₃ aus Petroläther Schmp. 104–106°C.

2,6-Dichlorazobenzol: Aus 2,6-Dichlor-1-nitrosobenzol³⁹⁾ und Anilin in Eisessig (27 h bei 30°C, dann 14 h bei 60°C und 2 h bei Siedetemp.). Nach Fällen mit Eiswasser wurde aus Petroläther an Al₂O₃ chromatographiert; dabei erhielt man 2 Substanzen: rotes *trans*-Derivat, Schmp. 22–24°C, und gelbe *cis*-Verbindung vom Schmp. 112–113°C.



Ber. C 57.40 H 3.21 N 11.17

Rote Substanz Gef. C 57.71 H 3.19 N 11.16

gelbe Substanz Gef. C 57.66 H 3.16

³⁴⁾ B. M. Bogoslovskij, J. Gen. Chem. USSR **16**, 193 (1946) [C. A. **41**, 104 i (1947)].

³⁵⁾ G. M. Badger, R. J. Drewer und G. E. Lewis, Aust. J. Chem. **17**, 1036 (1964).

³⁶⁾ J. Burns, H. McCombie und H. Scarborough, J. Chem. Soc. **1928**, 2928.

³⁷⁾ R. E. Lutz und M. R. Lytton, J. Org. Chem. **2**, 68 (1937).

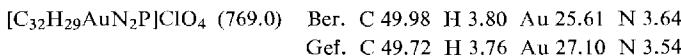
³⁸⁾ G. E. Lewis und R. J. Mayfield, Aust. J. Chem. **21**, 1601 (1968).

³⁹⁾ R. R. Holmes und R. P. Bayer, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3454 (1960).

Die gelöste rote Substanz wandelt sich im Licht in die gelbe Form um. Die Zuordnung der beiden Isomeren geschah durch Vergleich ihrer UV-Spektren mit denen von *trans*- und *cis*-Azobenzol. Das IR-Spektrum der roten Form stimmt überein mit dem von Fahey⁴⁰⁾, für die uns die *trans*-Konfiguration nahegelegt erscheint.

2) Azokomplex von Gold(I)

$[4,4'-\text{Azotoluol}\cdot \text{Au}\cdot P(C_6H_5)_3]^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$: 310 mg (0.63 mmol) $\text{AuCl}\cdot P(C_6H_5)_3$ und 313 mg (0.30 mmol) $(4,4'\text{-Azotoluol})_3\cdot(\text{AgClO}_4)_2$ ⁴¹⁾ werden bei -50°C in 10 ml Methylenchlorid vereinigt. Nach 1 h hat sich das Gemisch auf 20°C erwärmt. Die orangegelbe, grünstichige Lösung wird vom AgCl abzentrifugiert und mit 50 ml absol. Äther versetzt. Es kristallisieren 330 mg (71 %) grünelbe Substanz aus. Beim Erwärmen wird sie ab 120°C braun, ab 160°C schwarz und schmilzt bei 175°C .



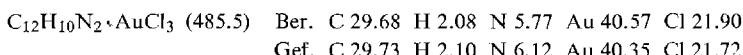
NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): AA',BB'-System Azotoluol mit Zentren bei τ 1.93 und 2.58 (scheinbare Kopplungskonstante $J_{AB} = 8.5$ Hz), CH_3 7.55 (S), $P(C_6H_5)_3$ 2.42 (M).

3) Azokomplexe von Gold(III)

Azomethan· AuCl_3 : Das nach³³⁾ in Freiheit gesetzte Azomethan wird unter Durchleiten von Stickstoff rasch in eine Falle getrieben und dort durch flüssigen Stickstoff eingefroren. Ca. 4 mmol davon werden in 10 ml kaltem Äther gelöst und zu 606 mg (2.0 mmol) AuCl_3 , das bei -70°C in 20 ml Äther suspendiert worden ist, gegeben. Nach 30 min Röhren verdünnt man mit 20 ml Pentan, filtriert bei -40°C den zitronengelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Pentan und trocknet 30 min bei 2 Torr und -20°C . Der kristalline Komplex zerstetzt sich oberhalb -20°C , ist aber überraschenderweise in Nitrobenzollösung bei 20°C einige h haltbar. — NMR: s. Tab.



Azobenzol· AuCl_3 : 910 mg (3.0 mmol) AuCl_3 löst man bei 20°C rasch in 10 ml Äthylacetat und gibt die Lösung sofort zu einer Lösung von 505 mg (3.0 mmol) Azobenzol in 20 ml Essigester. Die Mischung trübt sich rasch, und die Additionsverbindung kann nach 15 min abgesaugt werden. Man erhält 1.25 g dunkelrote Prismen (86 %), die bei 176°C unter geringer Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, dann zu gelben Nadeln erstarren, die sich bis 219°C unter Zurücklassung eines nadelförmigen Goldgerüsts verflüchtigen (Beobachtungen unter dem Monoskop!). Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthylacetat erhöht den Umwandlungspunkt auf $180-181^{\circ}\text{C}$ und den Zers.-P. auf 220°C .



NMR (CD_2Cl_2 , CH_2Cl_2 als int. Standard, 35°C , 100 MHz): 2 H τ 1.84 (M), 2 H 2.04 (M), 6 H 2.37 (M). — Mössbauer-Spektrum⁴²⁾: isomer shift 1.32 ± 0.03 mm/s, quadrupole splitting 1.94 ± 0.06 mm/s.

Azobenzol· AuBr_3 : Zu 1.2 g (6.6 mmol) Azobenzol und 1.0 g (5.1 mmol) Gold werden 1.3 g (16 mmol) in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöstes, mit Molekularsieb (3 Å) getrocknetes Brom gegeben und 8 Wochen geschüttelt. Der braunrote Niederschlag wird auf einer

⁴⁰⁾ D. R. Fahey, J. Organomet. Chem. **27**, 283 (1971).

⁴¹⁾ Vgl. R. H. Nuttall, E. R. Roberts und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. **1962**, 2854.

⁴²⁾ H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mössbauer und G. Kaindl, Z. Phys. **240**, 1 (1970).

G3-Glasfritte gesammelt, mit CCl_4 gewaschen und mit 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Ausb. 2.5 g (81%), Schmp. 177°C (Zers. ab 160°C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{AuBr}_3$ (618.9) Ber. C 23.29 H 1.63 N 4.53 Gef. C 23.29 H 1.60 N 4.39

2,2'-Azotoluol·AuCl₃: Aus 1.43 mmol 2,2'-Azotoluol und 1.0 mmol AuCl_3 in Äther bei -30°C. Nach 15 min können 70% feine rotbraune Kristalle abgesaugt werden. Schmp. 126–132°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ (513.6) Ber. C 32.74 H 2.75 N 5.45 Au 38.35
Gef. C 32.72 H 2.73 N 5.26 Au 39.11

NMR (Nitrobenzol-D₅, i-TMS, 35°C): 2H τ 1.51–1.77 (M), 6H mit Schwerpunkt 2.50 (M), 3H 7.50 (S), 3H 7.60 (S).

Aus der Mutterlauge können durch Zugabe von CCl_4 und Einengen 18% 2,2'-Azotoluol·HAuCl₄ gewonnen werden, Schmp. 147–150°C (Zers.).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2]\text{AuCl}_4$ (550.1) Ber. C 30.57 H 2.75 N 5.09 Au 35.81
Gef. C 30.48 H 2.80 N 5.04 Au 36.21

NMR (Nitrobenzol-D₅, i-TMS, 35°C): 2H τ 1.54–1.65 (M), 6H 2.26–2.37 (M), 6H 7.10 (S).

3,3'-Azotoluol·AuCl₃: Durch Vereinigung von Azoverbindung und AuCl_3 in Äther bei -40°C und langsames Erwärmen auf 20°C. Nach 45 min isoliert man 80% rotes Pulver, das durch Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \div \text{CCl}_4$ gereinigt werden kann. Schmp. 155–157°C (Zers. ab 163°C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ Gef. C 32.47 H 2.71 N 5.27 Au 38.41

NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H τ 1.64–2.50 (M), 6H 7.44 (S).

Beim Einengen der Mutterlauge kristallisieren 14% 3,3'-Azotoluol·HAuCl₄, Schmp. 160–172°C (Zers.).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2]\text{AuCl}_4$ Gef. C 30.38 H 2.70 N 5.23 Au 35.78

NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 4H τ 1.65–1.85 (M), 4H 2.13–2.36 (M), 6H 7.42 (S).

4,4'-Azotoluol·AuCl₃: Darstellung in Äther oder Schwefelkohlenstoff bei -20°C. Rotbraune Stäbchen (aus CS_2) vom Schmp. 154–155°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ Gef. C 32.71 H 2.77 N 5.63

NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H in 2 AA',BB'-Systemen ($J_{AB} = 8.5$ Hz) mit Zentren bei τ 1.74, 1.83, 2.40 und 2.52, 6H 7.49 (S).

Das Salz 4,4'-Azotoluol·HAuCl₄ bildet rotbraune, grobe Stäbchen vom Schmp. 150–152°C.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2]\text{AuCl}_4$ Gef. C 29.80 H 3.02 N 5.23

NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H τ 1.72 und 2.40 (AA',BB', $J_{AB} = 8.5$ Hz), 6H 7.42 (S).

4,4'-Azotoluol·AuBr₃: Darstellung aus AuBr_3 und der Azoverbindung in CS_2 bei 20°C. Ausb. 75%, Schmp. 156°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{AuBr}_3$ (647.0) Ber. C 25.99 H 2.18 N 4.33 Au 30.44
Gef. C 26.16 H 2.26 N 4.24 Au 30.08

NMR (CH_2Cl_2 , i-TMS, 35°C): 8H in 2 AA',BB'-Systemen mit Zentren bei τ 1.79, 1.84, 2.42 und 2.53 ($J_{AB} = 8.5$ Hz), 6H 7.48 (S).

Führt man die Reaktion in Äthylacetat aus, so erhält man auf Zusatz von Pentan das Salz 4,4'-Azotoluol·HAuBr₄. Nach Umlösen aus Äthylacetat Schmp. 174°C (Zers.).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2]\text{AuBr}_4$ (727.9) Ber. C 23.10 H 2.08 N 3.85 Au 27.06
Gef. C 23.80 H 2.19 N 3.57 Au 26.70

NMR (Nitrobenzol-D₅, i-TMS, 35°C): 8H τ 1.62 und 2.32 (AA',BB', $J_{AB} = 8.5$ Hz), 6H 7.44 (S).

4,4'-Azoanisol·AuCl₃: Aus den Komponenten in Äther bei -70°C nach langsamem Erwärmen auf 20°C. Rohausb. 87%. Reinigung durch Umfällen aus CH₂Cl₂ und CCl₄. Schmp. 160-167°C (Zers.).

C₁₄H₁₄N₂O₂·AuCl₃ (545.6) Ber. C 30.82 H 2.59 N 5.13 Au 36.10
Gef. C 30.40 H 2.56 N 5.03 Au 35.87

NMR (CH₂Cl₂, i-TMS, 35°C): 8H in 2 AA',BB'-Systemen (*J*_{AB} = 9.0 Hz) mit Zentren bei δ 1.63, 1.70, 2.73 und 2.87, 3H 6.01 (S), 3H 6.06 (S).

2,2'-Azoanisol·HAuCl₄: Die Umsetzung der Azoverbindung mit AuCl₃ in Äther bei -60°C verläuft außerordentlich langsam. Erhöhung der Reaktionszeit und/oder -temperatur führt zum Salz der Goldchlorwasserstoffsäure. Schmp. 170-177°C (Zers.), Ausb. 60%. [C₁₄H₁₅N₂O₂]AuCl₄ (582.1) Ber. C 28.69 H 2.60 N 4.81 Gef. C 28.39 H 2.54 N 4.89

4,4'-Dichlorazobenzol·AuCl₃: Die Komponenten werden in Essigester bei -60°C vereinigt und die Mischung so lange gerührt, bis sie 20°C angenommen hat. 90% Rohkomplex. Nach Umfällen Schmp. 237°C (Dunkelfärbung ab 190°C). Die Analysendaten weisen auf einen geringen Gehalt an goldchlorwasserstoffsaurem Salz hin.

C₁₂H₈Cl₂N₂·AuCl₃ (554.4) Ber. C 26.00 H 1.45 N 5.05 Au 35.53
Gef. C 25.19 H 1.41 N 5.21 Au 34.36

Benzof[c]cinnolin·AuCl₃: In Äther bei -30°C dargestellt. Ausb. 86%, Schmp. 216-220°C (Zers.).

C₁₂H₈N₂·AuCl₃ (483.5) Ber. C 29.81 H 1.67 N 5.79 Gef. C 30.50 H 1.70 N 5.79

1,1'-Azonaphthalin·AuCl₃: Aus den Komponenten in Essigester bei -20°C hergestellt. Schwarze säulenförmige Kristalle mit goldenem Oberflächenglanz. Schmp. 136°C (ohne Zers!). Ausb. 81%.

C₂₀H₁₄N₂·AuCl₃ (585.6) Ber. C 41.02 H 2.41 N 4.78 Gef. C 40.31 H 2.49 N 4.63

4) Diazeniumsalze

Die beiden folgenden Beispiele geben zwei einfache Wege an, die bei der Darstellung der Azokomplexe häufig als Nebenprodukte anfallenden gold-halogenwasserstoffsäuren Salze *direkt* zu gewinnen. Ihre Reinigung erfolgt zweckmäßig durch Umfällen aus CH₂Cl₂ und CCl₄. Bringt man sie mit Wasser oder Alkoholen zusammen, so werden sofort die Azoverbindungen freigesetzt.

N,N'-Diphenyldiazenium-tetrachloroaurat: 400 mg (2.03 mmol) Goldpulver werden in Äther suspendiert und durch Einleiten von Chlor in HAuCl₄ übergeführt. Man filtriert die gelbe Lösung durch eine G3-Glasfritte direkt in eine Lösung von 400 mg (2.2 mmol) Azobenzol in 5 ml CCl₄. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit CCl₄ und Pentan gewaschen. Ausb. 60%. Löslich in CH₂Cl₂. Das Verhalten beim Erhitzen (Beobachtung im Monoskop) deutet darauf hin, daß zunächst unter Abspaltung von HCl der Komplex Azobenzol·AuCl₃ entsteht: Partielles Schmelzen bei 181-183°C, Wiedererstarren zu gelben Nadeln, die sich bei 219°C unter Abscheidung von Gold zersetzen.

[C₁₂H₁₁N₂]AuCl₄ (522.0) Ber. C 27.61 H 2.12 N 5.37 Gef. C 27.51 H 2.09 N 5.44

N,N'-Di-p-tolyldiazenium-tetrachloroaurat: In eine Lösung von 350 mg (0.68 mmol) 4,4'-Azotoluol·AuCl₃ in 20 ml CH₂Cl₂ wird trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Lösung gelb wird. Man gibt 20 ml CCl₄ zu und engt ein: 56% feine gelbe Nadeln vom Schmp. 160°C (Zers.).

[C₁₄H₁₅N₂]AuCl₄ (550.1) Ber. C 30.57 H 2.75 N 5.09 Au 35.81
Gef. C 30.55 H 2.80 N 4.92 Au 35.35

N-Methyl-N,N'-diphenyldiazenium-perchlorat: 960 mg (1.0 mmol) des Komplexes (Azobenzol)₃·(AgClO₄)₂⁴¹) und 1.5 g (10.6 mmol) Methyljodid werden bei 20°C in CH₂Cl₂ vereinigt. Nach wenigen min beginnt die Abscheidung von AgJ. Nach 10 h wird abgesaugt und die tiefrote Lösung verworfen. Den Niederschlag extrahiert man auf einer Glasfritte mit CH₂Cl₂. Zum tiefroten, eingeengten Extrakt gibt man CCl₄, worauf die Abscheidung von 77 mg (13%) des gelben Salzes beginnt. Schmp. 128–130°C. Verpufft beim raschen Erhitzen. Zersetzt sich bei Anwesenheit von Wasser oder Alkoholen rasch unter Bildung von Azobenzol. Unzersetzt löslich in Acetonitril oder Aceton, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Äther oder CCl₄. Eine gute Reinigungsmethode besteht im Umfällen aus Aceton mit Äther.

[C₁₃H₁₃N₂]ClO₄ (296.7) Ber. C 52.62 H 4.42 N 9.44 Gef. C 52.81 H 4.82 N 8.76

NMR (Aceton-D₆, i-TMS, 35°C): 10 H τ 1.8–2.2 (M), 3 H 4.90 (S).

N-Methyl-N,N'-di-p-tolyldiazenium-perchlorat: Wie vorstehend mit 45% Ausbeute. Gelbe Kristallkörnchen vom Schmp. 127°C (Zers.). Schon bei 20°C langsame Zers. unter Grünfärbung.

[C₁₅H₁₇N₂]ClO₄ (324.6) Ber. C 55.30 H 5.24 N 8.63 Gef. C 54.91 H 5.27 N 8.32

Mol.-Masse (Mechrolab, Aceton, 37°C) Gef. 186

NMR (Acetonitril-D₃, i-TMS, 35°C): 8 H in 2 AA',BB'-Systemen (J = 8.5 Hz) mit Zentren bei τ 1.93, 2.11, 2.31 und 2.46 (M), je 3 H (S) 5.36, 7.43 und 7.49.

5) Thermische Zersetzung von Azobenzol·AuCl₃

a) *Gaschromatographische Trennung der möglichen Chlorierungsprodukte:* Nach dem Versagen der üblichen Trennmethoden wie Kristallisation, Destillation und Säulenchromatographie wurde die gaschromatographische Trennung und Identifizierung an synthetisch gewonnenen Vergleichssubstanzen ausgearbeitet. Auch Azobenzol und das als Lösungsmittel verwendete 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol wurden in die Untersuchung einbezogen, nicht aber Dichlorazobenzole mit einem 3-ständigen Halogen, da deren Entstehung nicht zu erwarten war. Am vielfältigsten geeignet ist die folgende Arbeitsweise, die dann bei fast allen Zersetzungsversuchen zur Analyse der Reaktionsprodukte herangezogen wurde („Standardmethode“): 80-cm-Säule mit Silikonöl XE 60, 160°C, Wasserstoff als Trägergas, 0.75 kg/cm² Druck. Dabei wurden die folgenden Retentionszeiten gemessen:

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	ca.	30 s
Azobenzol	2 min	55 s
4-Chlorazobenzol	5 min	50 s
3-Chlorazobenzol	6 min	
2-Chlorazobenzol	ca.	7 min
2,4-Dichlorazobenzol		10 min 45 s
2,6-Dichlorazobenzol	ca.	11 min
4,4'-Dichlorazobenzol	ca.	11 min
2,4'-Dichlorazobenzol		13 min 40 s
2,2'-Dichlorazobenzol		16 min 15 s

Aus diesen Werten ist zu erkennen, daß Gemische von 3- und 4-Chlorazobenzol sowie von 2,4-, 2,6- und 4,4'-Dichlorazobenzol untrennbar sind. Es haben sich keine Bedingungen finden lassen, bei denen ein Gemisch der letztgenannten drei Substanzen sich hätte trennen lassen. Da die Bildung von 2,6-Dichlorazobenzol aus sterischen Gründen, die von 4,4'-Dichlorazobenzol aus Gründen, die sich beim Studium des Verlaufs der Komplexzersetzung ergeben haben, unwahrscheinlich ist, kann ein Peak der Retentionszeit ca. 11 min mit großer Wahrscheinlichkeit — mindestens überwiegend — dem 2,4-Dichlorazobenzol zugeordnet werden.

Zur quantitativen Erfassung der Peakflächen hat sich die Methode von *Condal-Bosch*⁴³⁾ bewährt. Allerdings ist die Integration umso ungenauer, je größer die Retentionszeit der zu bestimmenden Substanz ist, weil dann die Peaks flacher und breiter werden und sich zum Teil überlappen können.

b) *Zersetzung von Azobenzol-Gold-Komplexen*

α) *Durchführung am AuCl₃-Komplex als Gesamtreaktion* (d.h. bis zur Bildung von Gold): 225 mg (0.46 mmol) des Komplexes und 688 mg (31.9 mmol) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol werden unter Rühren 3 h auf 210°C (Badtemp.) erhitzt. Der Komplex ist auch bei dieser Temperatur nur begrenzt löslich, d.h. die Reaktion findet überwiegend im festen Zustand statt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Ausziehen mit Petroläther, das den größten Teil des Tetrachlorbenzols ungelöst lässt, ergibt im Extrakt 256 mg orangerotes Substanzgemisch. Dieses besteht nach gaschromatographischer Analyse aus 150 mg Tetrachlorbenzol, der Rest teilt sich wie folgt auf:

1 % Azobenzol,
 62 % 2-Chlorazobenzol,
 15 % 2,4-Dichlorazobenzol,
 5 % 2,4'-Dichlorazobenzol,
 15 % 2,2'-Dichlorazobenzol,
 2 – 5 % höher chlorierte Azobenzoole.

Im Rückstand befanden sich 92 mg (0.47 mmol) Gold.

β) *Erste Stufe der Zersetzung von Azobenzol·AuCl₃*: 221 mg Komplex wurden in einer Sublimationsapparatur mit Kühlfinger bei 0.05 Torr erhitzt. Die Sublimation begann oberhalb 140°C. 90 min später waren 190°C Badtemp. erreicht. Am Boden des Kölbchens war eine graue Masse zurückgeblieben, die 81 % Au enthielt, also überwiegend aus Gold(I)-chlorid bestand. Das Sublimat enthielt

35 % Azobenzol,
 23 % 2-Chlorazobenzol
 42 % 2,2'-Dichlorazobenzol.

4-Chlorazobenzol war nicht nachweisbar.

γ) *Zweite Stufe der Zersetzung* (Reaktion von 2-Chlorazobenzol mit AuCl): In 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol wurden 473 mg (2.03 mmol) AuCl und 220 mg (1.02 mmol) 2-Chlorazobenzol auf 210°C Badtemp. erhitzt. Man erhielt 403 mg (2.05 mmol) Gold und

32 % 2-Chlorazobenzol,
 42 % 2,4-Dichlorazobenzol,
 3 % 2,4'-Dichlorazobenzol,
 15 % 2,2'-Dichlorazobenzol sowie
 ca. 5 % höher chlorierte Produkte.

6) *Kryoskopische Mol.-Massebestimmungen am Komplex Azobenzol·AuCl₃*: Die kryoskopischen Konstanten der Lösungsmittel Nitrobenzol, Dimethylsulfoxid und Sulfolan wurden nach intensiver Reinigung mittels 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, Maleinsäureanhydrid oder Azobenzol bestimmt.

⁴³⁾ L. Condal-Bosch, Chem. Educ. **41**, A 235 (1964).

a) *Lösungsmittel Nitrobenzol*: 0.87 mmol Azobenzol·AuCl₃ (Mol.-Masse 486)/mol Lösungsmittel. Die gemessenen Mol.-Massen sind zeitabhängig; dies läßt darauf schließen, daß sich die Substanz in Nitrobenzol langsam zersetzt.

0.5 h	Mol.-Masse gef. 468
4.5 h	452
17 h	296
44 h	207
59 h	184

b) *Lösungsmittel Dimethylsulfoxid*: Konzentration 0.61 mmol/mol, Mol.-Masse gef. 244. Es hat vollständige Dissoziation des eingesetzten Komplexes bzw. Umkomplexierung stattgefunden.

c) *Lösungsmittel Sulfolan*: Konzentration 0.19 mmol/mol, Mol.-Masse gef. 244. Das Resultat läßt auf die gleichen Vorgänge wie bei b) schließen.

[65/73]