

OLEFIN-GOLD-KOMPLEXE IV <sup>1)</sup>

GOLD(I)-GOLD(III)-MISCHKOMPLEXE VON OLEFINEN

Rudolf Hüttel, Horst Reinheimer und Klaus Nowak

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 27 December 1966)

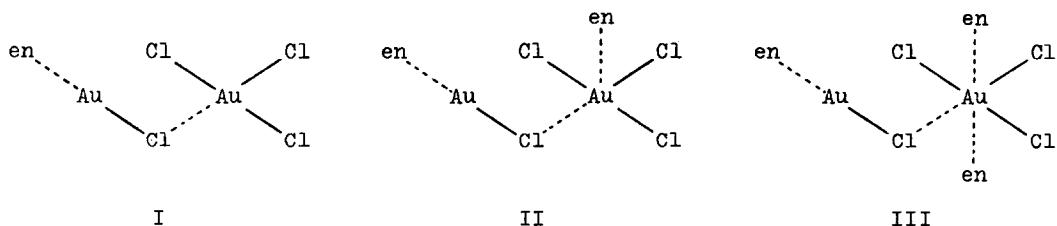
In einer früheren Mitteilung <sup>2)</sup> haben wir berichtet, daß Cyclooctadien-1,5 mit Goldchlorwasserstoffsaure oder deren Natriumsalz in Wasser sofort eine gelbe kristalline Verbindung  $(C_8H_{12}AuCl_2)_n$  liefert. Da der Gedanke nahelag, daß hier ein Vertreter der noch unbekannten Gold(III)-Olefin-Komplexe vorliegt, haben wir eine eingehende Untersuchung solcher gelber Verbindungen begonnen. Dabei hat sich die Verwendung von Gold(III)-chlorid in organischen Lösungsmitteln als vorteilhaft erwiesen. Bei tiefer Temperatur (-10 bis -60°) haben wir aus allen untersuchten Olefinen hellgelbe bis orangefarbene Substanzen erhalten können, die Gold, Chlor und Olefin enthalten, z.B. aus cis-Buten-(2), Decen-(5), Cycloocten, Cyclodecen, Norbornen, Norbornadien und Bicyclopentadien. Die besten Ergebnisse wurden bis jetzt am Norbornadien erzielt.

Zunächst wurden aus diesem Kohlenwasserstoff und  $AuCl_3$  in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nur Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung irgendwo zwischen  $en \cdot Au_2Cl_4$  und  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$  lag. Durch geeignete Reaktionsführung ließen sich dann drei verschiedene kristalline, mikroskopisch einheitliche Substanzen isolieren, nämlich

I	$C_7H_8Au_2Cl_4$	orangefarben	Zers. (Goldabscheidung) ab 50°
II	$(C_7H_8)_2Au_2Cl_4$	zitronengelb	62-65°
III	$(C_7H_8)_3Au_2Cl_4$	hellgelb	78-80°

Analoge Substanzen lassen sich aus den anderen genannten Olefinen gewinnen.

Wir schlagen für die drei Substanzen die folgenden Strukturformeln vor



und stützen uns dabei auf folgende Experimente und Überlegungen:

1. Die NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen des Norbornens (diese sind leichter löslich als die des Norbornadiens und geben daher bessere Aufnahmen) lassen erkennen, daß es sich um  $\pi$ -Olefin-Komplexe handelt.
2. Die Anwesenheit von ein- und dreiwertigem Gold lässt sich erkennen, wenn man I, II oder III mit halbkonzentrierter gekühlter Salzsäure behandelt. Es entsteht dabei ein fast farbloser Niederschlag, der im wesentlichen aus Norbornadien-Gold(I)-Komplex<sup>3)</sup> besteht, und eine gelbe Lösung, die  $\text{HAuCl}_4$  enthält.
3. Reduziert man die Komplexe I-III mit Hydrazin in schwach saurer Lösung und titriert den Überschuß mit  $\text{KBrO}_3$  zurück<sup>4)</sup>, so lässt sich die mittlere Oxydationszahl 2 für das Metall feststellen. Da ESR-Untersuchungen die Anwesenheit von Gold(II) ausschließen, müssen Au(I) und Au(III) im Verhältnis 1:1 vorliegen.
4. Wie wir in einer gesonderten, bisher unveröffentlichten Arbeit festgestellt haben, wirkt  $\text{AuCl}_3$  chlorierend auf Olefine, wobei als erste Reduktionsstufe  $\text{AuCl}$  auftritt. Bei der Umsetzung von Norbornadien und  $\text{AuCl}_3$  zur Darstellung der Substanzen I-III lassen sich auch bei den tiefsten Temperaturen, bei denen diese Substanzen überhaupt entstehen, stets die Chlorierungsprodukte des Norbornadiens in der Mutterlauge gaschromatographisch nachweisen. Es sind dies (neben geringen Mengen anderer Verbindungen)

40-50% cis,exo-2,6-Dichlor-nortricyclen,

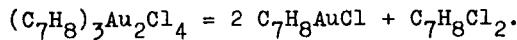
40-50% trans-2,6-Dichlor-nortricyclen und

5-10% 2,7-Dichlor-norbornen.

Diese Substanzen entstehen (unter anderen) auch bei der Umsetzung von Nor-

bornadien mit elementarem Chlor nach der Vorschrift von R.P.Arganbright und W.F.Yates<sup>5)</sup>.

5. Beim vorsichtigen Zersetzen der Verbindungen I-III im Schmelzpunktsröhren oder in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff durchläuft nur III eine einheitlich farblose Phase nach der Gleichung



6. Das Auftreten der Koordinationszahlen 5 und 6 beim Gold(III) mit oktaedrischer Anordnung der Liganden im letzteren Fall ist nachgewiesen und röntgenographisch erhärtet worden<sup>6)</sup>.

Angesichts der großen Empfindlichkeit der bis jetzt von uns erhaltenen Substanzen erscheint es zur Zeit aussichtlos, eine Strukturanalyse an ihnen durchzuführen.

Darstellung der Substanzen I-III (en = Norbornadien):

1.  $AuCl_3$  wird in tiefsiedendem Petroläther suspendiert. Dazu gibt man bei Raumtemperatur das Olefin in etwa dreifachem Überschuß. Nach etwa 30 Stunden hat sich das violettrote  $AuCl_3$  über braun in einen farblosen Bodenkörper umgewandelt. Unterbricht man die Reaktion nach ungefähr 2 Stunden und nimmt den abfiltrierten und ausgewaschenen Festkörper, der sich mikroskopisch als ein Gemisch aus farblosem, kristallisiertem Gold(I)-Komplex und  $AuCl_3$  erweist, in absolutem Äther auf, so läßt sich nach kurzem Schütteln die Substanz I isolieren. Zur Entfernung von überschüssigem  $AuCl_3$  wird sie auf dem Filter solange mit Äther gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft.

$C_7H_8Au_2Cl_4$  (627.9)      Ber.    C 13.39    H 1.28    Au 62.75

                              gef.    C 13.43    H 1.41    Au 64.71

Im Schmelzpunktsröhren zersetzt sich die Substanz ab 50° unter Goldabscheidung.

2.  $AuCl_3$  wird in Chloroform suspendiert. Bei mindestens -20° (höchstens -60°) fügt man langsam etwas mehr als die doppelte äquimolare Menge Olefin zu. Ist das Reaktionsprodukt einheitlich gelb (nach etwa 20 Minuten), so wird in der Kälte filtriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und kalt im Vakuum getrocknet. Man erhält die Substanz III.

$(C_7H_8)_3Au_2Cl_4$	(812.2)	Ber.	C 31.05	H 2.98	Au 48.51
		Gef.	C 30.03	H 3.20	Au 48.27

Beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhren tritt zwischen 60 und 70° Farbaufhellung nach hellgrau bis farblos, bei 78-80° Goldabscheidung ein.

3. Durch Eintragen von feingepulvertem  $AuCl_3$  in absoluten Äther unter Rühren bei -20° stellt man sich eine orangefarbene Lösung her. Gibt man nun bei -20° tropfenweise das Olefin zu, so können durch seine entsprechende Dosierung die Substanzen I, II oder III gezielt dargestellt werden.

- a) Bei Olefinunterschluß entsteht Substanz I. Filtrat ist gelb.
- b) Gibt man solange Olefin zu, als noch eine Fällung entsteht, so erhält man Verbindung II. Das Filtrat ist nur sehr schwach gelb.

$(C_7H_8)_2Au_2Cl_4$	(720.1)	Ber.	C 23.35	H 2.24	Au 54.72
		Gef.	C 22.63	H 2.38	Au 52.15

Erwärmt man die Substanz im Schmelzpunktsröhren, so beginnt sie sich ab 54° dunkler zu färben, bei 62-65° tritt Abscheidung von Gold ein.

- c) Bei Olefinüberschluß entsteht die Verbindung III. Das Filtrat ist farblos.

---

Herrn H.Schulz vom Mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts danken wir für seine große Sorgfalt und Geduld bei der Analyse der Substanzen, die manchmal zur Selbstentzündung neigen.

#### Literatur

- 1) III.Mitteilung: R.Hüttel und H.Reinheimer, Chem.Ber. 99, 2778 (1966)
- 2) R.Hüttel und H.Dietl, Angew.Chemie 77, 456 (1965)
- 3) R.Hüttel, H.Reinheimer und H.Dietl, Chem.Ber. 99, 462 (1966)
- 4) I.M.Kolthoff, J.Amer.chem.Soc. 46, 2009 (1924)
- 5) R.P.Arganbright und W.F.Yates, J.org.Chemistry 27, 1205 (1962)
- 6) N.Elliott und L.Pauling, J.Amer.chem.Soc. 60, 1846 (1938)  
R.E.Rundle, J.Amer.chem.Soc. 76, 3101 (1954)
- C.M.Harris, R.S.Nyholm und N.A.Stephenson, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 75, 687 (1956)