

Rudolf Hüttel, Horst Reinheimer¹⁾ und Hans Diel²⁾

Olefin-Gold-Komplexe, II³⁾

Gold(I)-chlorid-Komplexe cyclischer Mono-, Di- und Triolefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Juli 1965)

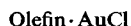


Darstellung und Eigenschaften der Gold(I)-chlorid-Komplexe von Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, *cis*-Cycloocten, *trans*-Cyclodecen, Cyclooctadien-(1.5), *cis.trans*-Cyclodecadien-(1.5), Norbornadien, Dicyclopentadien, *cis.cis.trans*- und *trans.trans.trans*-Cyclododecatrien-(1.5.9) werden beschrieben.



I. Monoolefine

Vor kurzem haben wir in einer vorläufigen Mitteilung³⁾ bekanntgegeben, daß cyclische Monoolefine vom Cyclopenten bis Cyclodecen mit Goldchlorwasserstoffsäure oder ihren Salzen Komplexverbindungen des einwertigen Goldes vom Typ



liefern. Die vorliegende Arbeit enthält die experimentellen Angaben hierzu sowie eine weitere Darstellungsmethode der gleichen Komplexe, die von Gold(I)-chlorid ausgeht. Letztere Methode dient uns auch dazu, Gold(I)-Komplexe von cyclischen Dienen und Trienen darzustellen.

Die Gewinnung der Monoolefin-Gold(I)-Addukte verläuft so einfach, daß es schwer verständlich ist, warum sie so lange unbekannt geblieben sind⁴⁾. Man braucht nur eine wäßrige Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure oder ihren Salzen oder auch die Säure ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Olefin bei Raumtemperatur zu schütteln und erhält die farblosen, schön kristallisierten Gold(I)-Komplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten. Es ist dabei nicht nötig, mit kurzwelligem Licht zu bestrahlen, wie *Chalk*⁵⁾ beim Cyclooctadien-(1.5) empfiehlt. Ebenso einfach gestaltet sich die Darstellung der gleichen Verbindungen aus Gold(I)-chlorid. Wenn man das Olefin in zwei- bis dreifachem Überschuß in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise absolutem Äther, mit dem Gold(I)-salz bei Raumtemperatur oder (bei den instabileren Komplexen) bei 0 bis -30° einige Zeit rührt, so scheiden sich die farblosen Kristalle der Addukte nahezu quantitativ ab.

¹⁾ Diplomarb. Univ. München 1965.

²⁾ Dissertat. Univ. München 1965.

³⁾ I. Mitteil.: R. Hüttel und H. Diel, *Angew. Chem.* **77**, 456 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 438 (1965).

⁴⁾ M. A. Bennett, *Chem. Reviews* **62**, 611 (1962).

⁵⁾ A. J. Chalk, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4733 (1964).

Die Eigenschaften der Komplexverbindungen Olefin·AuCl ähneln denen der Silber- und Kupfer(I)-Addukte. Die Bindung der Liganden an das Metall-Ion ist so schwach, daß man auf der Waage das langsame Abdunsten der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe Cyclopenten und -hexen verfolgen kann. Nur vom Siebenring ab haben wir richtige Analysenwerte erhalten können. Molekulargewichtsbestimmungen an den beständigeren Komplexen des Acht- und Zehnrings zeigen, daß die Verbindungen in Lösung einfachmolekular vorliegen.

Die IR-Spektren können erst vom Cyclohepten-Komplex ab erhalten werden und zeigen die charakteristische Verschiebung der C=C-Valenzschwingung bei ca. 1650/cm um 120 bis 140/cm nach niedrigeren Werten.

Tab. 1. C=C-Valenzschwingung in Cyclenen und ihren Au(I)-Komplexen (letztere als KBr-Preßlinge)

	Olefin (cm ⁻¹)	Komplex (cm ⁻¹)
Cyclohepten	1651 ⁶⁾	1526
<i>cis</i> -Cycloocten	1648 ⁷⁾	1512
<i>trans</i> -Cyclodecen ⁸⁾	1657	1532

Vergleicht man die NMR-Spektren der neuen Komplexverbindungen (die des Cyclopentens war zur Aufnahme nicht beständig genug), so fällt auf, daß die Signale der Olefinprotonen durch die Komplexbildung bei den kleineren Ringen nach tieferer Feldstärke, bei den größeren nach höherer Feldstärke verschoben werden.

Tab. 2. NMR-Spektren von Cyclenen mit 6 bis 10 Ringgliedern und ihren Au(I)-Komplexen (60 MHz, Lösungsmittel CDCl₃, chemische Verschiebung in τ , TMS als innerer Standard)

	Olefin	Komplex
Cyclohexen ⁹⁾	4.32 S (2)	4.02 S (2)
	8.15 M (4)	7.65 M (4)
	8.37 M (4)	8.30 M (4)
Cyclohepten	4.19 M (2)	4.08 M (2)
	7.90 M (4)	7.55 M (4)
	8.38 M (6)	8.30 M (6)
<i>cis</i> -Cycloocten	4.38 M (2)	4.44 M (2)
	7.84 M (4)	7.61 M (4)
	8.50 M (8)	8.47 M (8)
<i>trans</i> -Cyclodecen	4.52 M (2)	4.75 M (2)
	7.95 M (4)	7.64 M (4)
	8.62 M (12)	8.57 M (12)

II. Oligoolefine

Cyclooctadien-(1.5) liefert mit Gold(I)-chlorid in Äther einen 1:2-Komplex C₈H₁₂Au₂Cl₂, selbst wenn der Kohlenwasserstoff im Überschuß zur Anwendung kommt. Damit unterscheidet sich das Gold vom Silber, von dem nur ein 1:1-Komplex

⁶⁾ R. C. Lord und R. W. Walker, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2518 (1954).

⁷⁾ K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1226 (1961).

⁸⁾ A. T. Blomquist, R. E. Burge jr. und A. C. Sucsy, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3636 (1952).

⁹⁾ Vgl. dazu das NMR-Spektrum des AgNO₃-Komplexes: D. B. Powell und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2519.

beschrieben ist¹⁰⁾. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem IR-Spektrum stimmt unsere Substanz gut mit der Verbindung II von Chalk⁵⁾ überein, nicht jedoch mit der von ihm angenommenen Formel $C_8H_{12}AuCl_3$. Charakteristisch ist wieder die Verschiebung der $C=C$ -Bande des Liganden von $1665/cm^{11)}$ nach $1520/cm$.

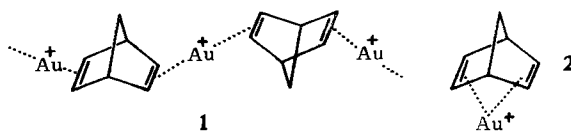
Im Gegensatz zum doppelt ungesättigten Achtring läßt sich aus *cis.trans*-Cyclo-decadien-(1.5) und Gold(I)-chlorid nur ein 1:1-Addukt isolieren, das gut löslich ist. In seinem IR-Spektrum ist von den beiden Doppelbindungsbanden des Liganden bei $1674/cm$ (*trans*) und $1644/cm$ (*cis*)¹²⁾ nur die erste nahezu völlig verschwunden und durch eine neue bei $1544/cm$ ersetzt. Da auch die *cis*-CH-Wagging-Schwingung bei $703/cm$ des Liganden bei der Komplexbildung bestehen bleibt, kann man schließen, daß bevorzugt die *trans*-Doppelbindung mit dem Metall in Beziehung getreten ist.

Das NMR-Spektrum des Liganden zeigt im Olefinbereich ein kompliziertes Signal, das sich von 4.45 bis 4.94τ erstreckt, mit einem Maximum bei 4.72τ . Im Komplex sind 2 Signale gleicher Intensität zu beobachten, das eine von 4.48 bis 4.72τ , das offenbar von der freien Doppelbindung herrührt, und ein Signal von 4.89 bis 5.12τ mit Maximum bei 4.98τ , das wir der Komplexdoppelbindung zuordnen.

Norbornadien ergibt bei Behandlung mit Gold(I)-chlorid in Äther eine farblose Fällung, deren in ziemlich engen Grenzen wechselnde Zusammensetzung ungefähr auf $(C_7H_8)_2(AuCl)_3$ stimmt. Es handelt sich sicher um ein Gemisch der Substanzen C_7H_8AuCl und $C_7H_8Au_2Cl_2$, von denen wir bisher aber nur das leichter lösliche 1:1-Addukt rein gewinnen und untersuchen konnten. Auch Silbernitrat verbindet sich mit Norbornadien im Verhältnis 1:1 und 2:1¹³⁾.

Im IR-Spektrum des Norbornadiens liegt die scharfe Doppelbindungsbande außergewöhnlich tief, nämlich bei $1550/cm^{14)}$. Sie ist beim Komplex C_7H_8AuCl nahezu völlig verschwunden, dafür erscheint eine neue Bande bei $1434/cm$. Der sich daraus ergebende Schluß, daß beide Doppelbindungen des Norbornadiens sich mit dem Metall in Beziehung setzen, wird durch das NMR-Spektrum bestätigt, das in Ligand und Komplex die gleichen Symmetrieverhältnisse erkennen läßt (Tab. 3).

Für die Verbindung kommt also eine der beiden folgenden Strukturen in Betracht:



Da eine Molekulargewichtsbestimmung wegen der begrenzten Löslichkeit bis jetzt noch nicht möglich war, ist eine Entscheidung zwischen **1** und **2** nicht möglich.

¹⁰⁾ A. C. Cope, C. L. Stevens und F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2510 (1950).

¹¹⁾ K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **589**, 122 (1954).

¹²⁾ N. Sheppard und D. M. Simpson, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **6**, 1 (1952).

¹³⁾ J. G. Travnham, J. org. Chemistry **26**, 4694 (1961).

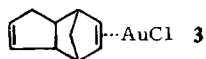
¹⁴⁾ E. O. Fischer und H. Werner, Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, S. 56, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1963.

Tab. 3. NMR-Spektrum von Norbornadien und seinem Komplex C_7H_8AuCl in $CDCl_3$; chemische Verschiebungen in τ

Olefin ¹⁵⁾	Komplex
3.25 Tr (4)	3.40 Tr (4)
6.42 M (2)	6.15 M (2)
8.00 Tr (2)	8.03 Tr (2)

Vom Dicyclopentadien sind bis jetzt nur 1:1-Addukte des Silbers und Kupfers(1) beschrieben^{16,17)}. Während diese Verbindungen aber recht wenig beständig sind und leicht in die Komponenten zerfallen, gehört das $C_{10}H_{12}AuCl$ zu den beständigsten Substanzen der vorliegenden Arbeit.

Das IR-Spektrum der Komplexverbindung besitzt noch eine Doppelbindungsbande (bei 1610/cm), so daß eine Struktur mit nur einer metallbindenden C=C-Valenz in Frage kommt:



Diese Auffassung bestätigen wieder die NMR-Spektren. Im Kohlenwasserstoff sind 2 olefinische Protonensignale gleicher Intensität vorhanden, von denen nur das bei niedrigerer Feldstärke im Komplex merklich nach höherer Feldstärke verschoben ist und teilweise mit dem zweiten Signal zusammenfällt. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren von Cyclopenten und Norbornen kann das verschobene Signal dem Norbornen-Teil des Dicyclopentadiens zugeordnet werden, so daß die Komplexbildung wie in **3** zu formulieren ist.

Tab. 4. Olefinprotonensignale von Dicyclopentadien und seinem Komplex $C_{10}H_{12}AuCl$ sowie von Norbornen und Cyclopenten in $CDCl_3$; chemische Verschiebungen in τ

Dicyclopentadien	Komplex	Norbornen	Cyclopenten
4.07 M (2)	4.35 M } (4)	4.02 Tr (2)	
4.54 S (2)	4.44 S }		4.27 S (2)

Das Signal für die an den tertiären C-Atomen des Norbornens gebundenen Protonen liegt bei 7.17 τ und im Dicyclopentadien bei 7.16 τ und ist im Komplex des Dicyclopentadiens um 0.42 τ nach niedrigerer Feldstärke verschoben; auch dies spricht für Formel **3**.

cis.cis.trans- und *all-trans*-Cyclododecatrien-(1.5.9) bilden je einen Komplex der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}Au_2Cl_2$ von ähnlich geringer Löslichkeit und ähnlichem Zersetzungspunkt, die sich aber durch ihr verschiedenes IR-Spektrum eindeutig als zwei verschiedene Substanzen zu erkennen geben. Das der ersten Verbindung zeigt eine (breite) neue Bande bei 1525/cm; die *trans*-CH-Wagging-Bande des Kohlenwasserstoffes bei 950/cm ist im Komplex verschwunden, die *cis*-Wagging-Bande bei

¹⁵⁾ NMR-Spectra Catalog, Vol. II, Nr. 487, Varian Ass., 1963.

¹⁶⁾ S. Winstein und H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. **60**, 836 (1938).

¹⁷⁾ G. N. Schrauzer und S. Eichler, Chem. Ber. **95**, 260 (1962).

705/cm sehr stark geschwächt. Es werden also im Komplex eine *cis*- und eine *trans*-Doppelbindung zum Metall eine Beziehung aufgenommen haben. Der *all-trans*-Komplex zeigt eine C=C-Valenzschwingung bei 1622/cm und eine C=C-Komplex-Bande bei 1528/cm.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir sehr für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem haben uns diese Firma sowie die *Chemischen Werke Hüls AG* durch Überlassung von Chemikalien geholfen. Herrn *H. Schulz*, dem Leiter unseres Mikroanalytischen Laboratoriums, danken wir besonders herzlich für die große Mühe und Sorgfalt, die ihm bei der Analyse unserer Substanzen abverlangt wurden.

Beschreibung der Versuche

I. Monoolefine

1. *Umsetzung mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser (H. Dietl)*: 1.00 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in etwa 5 ccm Wasser mit 1–2 g *Cycloolefin* 1 Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt und dann in den Kühlschrank gestellt. Nach einiger Zeit wird die erste Fraktion der Komplexverbindung abgesaugt. Das noch gelbe Filtrat läßt man bis zu 5 Tagen weiter im Kühlschrank stehen, bis die Lösung farblos geworden ist. Die ausgefallene Substanz, die mit der ersten Fraktion identisch ist, wird abgesaugt. Die abfiltrierten Niederschläge werden mit Wasser und wenig Äther gewaschen und dann bei 4° je nach Beständigkeit ohne oder mit Anwendung von Vakuum (beim Cyclodecen-Gold(I)-chlorid bis zu 4 Std.) getrocknet.

Der Goldgehalt wird gewöhnlich als Verbrennungsrückstand bestimmt. Die mit *) gekennzeichneten Werte sind durch Reduktion des Komplexes mit NaBH_4 in THF/Wasser (10:1) und anschließende potentiometrische Titration des Cl^\ominus mit AgNO_3 , bzw. Wägung des ausgeschiedenen Goldes nach Glühen, bestimmt.

Cyclopenten-Gold(I)-chlorid: Farblose Nadeln, Zersetzung unter Goldabscheidung bei 55–60°. Keine richtige Analyse erhältlich.

Cyclohexen-Gold(I)-chlorid: Wetzsteinförmige Kristalle, Zers. ab 55°. Keine richtige Analyse.

cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid: Farblose rechtwinkelige Prismen, Zers. 81–85°. Ausb. 73.5%.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{AuCl}$ (342.8) Ber. C 28.02 H 4.12 Au 57.51 Cl 10.35
 Gef. C 28.26 H 4.22 Au 57.96, 58.50 *) Cl 11.08 *)
 Mol.-Gew. 308 (kryoskop. in Bromoform)

trans-Cyclodecen-Gold(I)-chlorid: Farblose Nadeln, Zers. 75–80°. Ausb. 77.5%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuCl}$ (370.9) Ber. C 32.40 H 4.86 Au 53.20
 Gef. C 31.76 H 4.85 Au 53.51
 Mol.-Gew. 386 (osmometr. in Chloroform)

Alle diese Substanzen sind gut löslich in Tetrahydrofuran, Chloroform und Bromoform, sehr schwer löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther, Benzol und Petroläther.

Die Komplexverbindungen des Cyclooctens und -decens sind in Trockeneis etwa eine Woche ohne Verfärbung haltbar.

2. In ähnlicher Weise können die gleichen Verbindungen auch mit NaAuCl_4 in Wasser dargestellt werden. Reaktionsdauer und Ausbeuten wie bei Verfahren 1.

3. Übergießt man $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ mit überschüss. *Olefin*, so wandelt sich die gelbe Substanz binnen 15–30 Min. in die farblosen Kristalle der *Komplexverbindung* um. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ, doch ist die Reinheit der Produkte nicht so gut wie bei Verfahren 1.

4. *Umsetzung mit Gold(I)-chlorid in Äther (H. Reinheimer)*: Die *Cycloolefine* werden mit $AuCl^{18)}$ in wenig absol. Äther gerührt. Bei Cyclopenten arbeitet man bei -25° , bei den übrigen C_6 - und C_7 -Kohlenwasserstoffen bei 0° , sonst bei Raumtemperatur. Die Reaktion ist nach 15 Min. bis 2 Stdn. beendet. Man saugt unter Kühlung ab, wäscht mit sehr wenig vorgekühltem Äther und trocknet die C_5 - und C_6 -Komplexe im Stickstoffstrom bei 0° , die übrigen bei 5–6 Torr 5–15 Min. bei Raumtemperatur.

Das Verfahren 4. liefert reinere Verbindungen als die vorhergehenden und fast quantitative Ausbeuten.

Cyclopenten-Gold(I)-chlorid: Farblose Kristalle, Zers. $55-60^\circ$.

C_5H_8AuCl (300.7) Ber. C 19.97 H 2.68 Au 65.58 Gef. C 18.41 H 2.35 Au 66.76

Cyclohexen-Gold(I)-chlorid: Farblose Kristalle, Zers. bei ca. 60° .

$C_6H_{10}AuCl$ (314.8) Ber. C 22.88 H 3.20 Au 62.46 Gef. C 20.63 H 2.96 Au 64.34

Cyclohepten-Gold(I)-chlorid: Rechtwinkelige Stäbchen, Zers. $93-98^\circ$.

$C_7H_{12}AuCl$ (328.8) Ber. C 25.57 H 3.67 Au 59.97 Gef. C 24.82 H 3.63 Au 60.99

cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid: Rechtwinkelige Plättchen, Zers. $93-96^\circ$.

$C_8H_{14}AuCl$ (342.8) Gef. C 27.46 H 3.98 Au 58.10

trans-Cyclodecen-Gold(I)-chlorid: Diese Verbindung kann aus absol. Äther umkristallisiert werden, indem man sie auf der Nutsche mit wenig dieses Lösungsmittels übergießt. Sie löst sich unter Hinterlassung von Verunreinigungen und kristallisiert im Filtrat spontan wieder aus. Die Kristalle bilden lange Stäbchen und zersetzen sich bei $90-93^\circ$.

$C_{10}H_{18}AuCl$ (370.9) Gef. C 32.27 H 4.98 Au 53.06

II. Oligoolefine

Die *Kohlenwasserstoffe* werden in wenig absol. Äther mit $AuCl^{18)}$ im Molverhältnis 2:1 oder 3:1 gerührt. Man arbeitet nur beim Norbornadien bei 0° , in allen anderen Fällen bei Raumtemperatur. Zeit $\frac{1}{2}$ –2 Stdn. Nach dem Absaugen der Niederschläge werden diese 5–20 Min. bei 5–6 Torr getrocknet. Ausbeuten nahezu quantitativ.

Cyclooctadien-(1.5)-Gold(I)-chlorid: Farblose Kristalle, Zers. $110-114^\circ$. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Das IR-Spektrum entspricht weitgehend dem Komplex II von *Chalk*⁵⁾.

$C_8H_{12}Au_2Cl_2$ (573.5) Ber. C 16.76 H 2.11 Au 68.78 Gef. C 16.53 H 2.18 Au 68.88

cis.trans-Cyclodecadien-(1.5)-Gold(I)-chlorid: Farblose, rechtwinkelige Prismen. Zers. $73-74^\circ$. Gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Dioxan und Tetrahydrofuran, weniger gut in Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{10}H_{16}AuCl$ (368.8) Ber. C 32.56 H 4.37 Au 53.46 Gef. C 32.90 H 4.35 Au 53.04

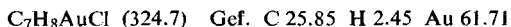
Norbornadien-Gold(I)-chlorid: Der wie beschrieben gewonnene Niederschlag zeigt wechselnde Zusammensetzung, die etwa in der Mitte zwischen dem 1:1- und dem 1:2-Addukt liegt.

C_7H_8AuCl (324.7) Ber. C 25.90 H 2.47 Au 60.61

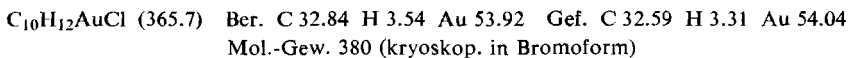
$C_7H_8Au_2Cl_2$ (557.4) Ber. C 15.08 H 1.41 Au 70.76 Gef. C 19.96 H 1.95 Au 65.20

¹⁸⁾ M. E. Diemer, J. Amer. chem. Soc. **35**, 552 (1913).

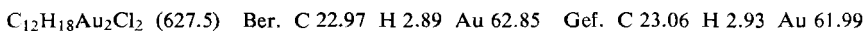
Aus dem Filtrat kristallisiert eine einheitliche Verbindung in schuppenförmigen Blättchen aus, die sich bei 75–78° zersetzt. Mäßig bis schlecht löslich in Methylenchlorid und Chloroform.



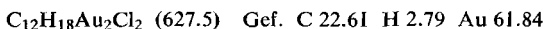
Dicyclopentadien-Gold(I)-chlorid: Farblose Kristalle von relativ großer Beständigkeit. Sie färben sich erst nach zweitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur violett. Zers. bei 90–95°. Löslich in Chloroform und Methylenchlorid.



cis.cis.trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)-Gold(I)-chlorid: Kristallkörner, Zers. bei 102–103°. Wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.



all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)-Gold(I)-chlorid: Zers. bei 98–100°. Schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln.



IR-Spektren der beiden Substanzen $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Au}_2\text{Cl}_2$:

<i>cis.cis.trans</i> -Verbindung (cm^{-1})		<i>all-trans</i> -Verbindung (cm^{-1})	
3490 w	1030 m	3420 m	1026 m
2900 w	978 s	2880 w	982 m
1630 w	966 m	1622 m	961 m
1525 w		1528 w	954 w
1440 m	923 m		932 m
1430 m		1420 m	924 w
1416 m	882 m		
1210 m	875 m	1228 w	
	854 m	1205 w	846 w
1197 w	816 m	1197 w	818 m
1135 w	775 w		774 w
1044 w	705 w	1036 m	

[418/65]