

Rudolf Hüttel und Horst Reinheimer

Olefin-Gold-Komplexe, III<sup>1)</sup>

## Gold(I)-chlorid-Komplexe offenkettiger Olefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. März 1966)



1-Olefine bilden mit Gold(I)-chlorid lockere Additionsverbindungen, von denen nur die höheren Glieder (ab C<sub>12</sub>) isoliert und untersucht werden können. Auch Olefine mit innenständiger Doppelbindung scheinen Gold(I)-chlorid-Komplexe bilden zu können, wenn auch nicht in allen Fällen. Hexadien-(1.4), Hexadien-(1.5) und Decatrien-(1.4.9) vereinigen sich mit Gold(I)-chlorid zu relativ beständigen Komplexen der Zusammensetzung Oligoolefin · (AuCl)<sub>2</sub>.



Als wir vor kurzem<sup>1)</sup> über die Darstellung der Gold(I)-chlorid-Komplexe cyclischer Olefine berichteten, war uns diejenige aus offenkettigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch nicht gelungen. Seitdem haben wir festgestellt, daß auch solche Olefine mit Gold(I)-chlorid Komplexe zu bilden vermögen. Die Bindung zwischen Kohlenwasserstoff und Metall ist aber so locker, daß nur die Komplexverbindungen der höheren Olefine — vermutlich wegen der geringeren Flüchtigkeit des Liganden — bei Raumtemperatur isoliert und untersucht werden können.

In der Reihe der 1-Olefine vom Octen bis zum Octadecen, die wir hauptsächlich untersucht haben, sind die AuCl-Komplexe des Octens und Decens bei 20° flüssig und so instabil, daß — wenn man sie bei tiefer Temperatur kristallisiert und durch Absaugen gewonnen hat — sie beim Erwärmen schmelzen und sich innerhalb weniger Minuten unter Goldabscheidung zersetzen. Vom Dodecen-(1) ab, dessen Komplex sich bei 23–24° unter Schmelzen zersetzt, konnte die einfache Formel Olefin · AuCl durch Elementaranalyse bestätigt werden. Zur Durchführung einer Molekulargewichtsbestimmung reicht die Beständigkeit der Substanzen in keinem Falle aus, doch darf nach den Ergebnissen der vorangegangenen Mitteilung angenommen werden, daß auch sie in Lösung monomolekular vorliegen, entsprechend der Koordinationszahl 2 des Gold(I)-Ions.

Vom Hexadecen-(1) · AuCl und Octadecen-(1) · AuCl konnten wir die NMR-Spektren erhalten. Durch die Komplexbildung werden die Signale der olefinischen Protonen an C-1 geringfügig nach höherem Feld, die an C-2 sehr wenig nach niedrigerer Feldstärke verschoben. In den IR-Spektren ist die Verschiebung der C=C-Valenzschwingung bei 1640/cm um 115/cm nach unten charakteristisch.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Dietl, Chem. Ber. **99**, 462 (1966).

Zur Beantwortung der Frage, ob auch Olefine mit innenständiger Doppelbindung Gold(I)-chlorid koordinativ aufnehmen können, standen uns bisher nur Octen-(2) (vorwiegend *trans*-Form) und *trans*-Octadecen-(9)<sup>2)</sup> zur Verfügung. Octen-(2) bildet einen Komplex, der jedoch aus den gleichen Gründen wie beim 1-Isomeren nicht isoliert werden konnte. Beim Octadecen-(9) trat keine Umsetzung ein. Die Frage der Komplexbildungstendenz innenständiger Olefine bedarf also weiterer Untersuchung.

Als mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben wir Hexadien-(1.4)<sup>3)</sup>, Hexadien-(1.5) und Decatrien-(1.4.9)<sup>3)</sup> untersucht. Diese Substanzen binden 2 Moleküle Gold(I)-chlorid, die entstehenden Komplexe sind wegen der zweifachen koordinativen Bindung an das Metallchlorid wesentlich beständiger als die Verbindungen gleich großer Monoolefine. Im IR-Spektrum zeigen sie wieder die Verschiebung der C=C-Valenzbande um 117–130/cm gegenüber dem freien Kohlenwasserstoff. Nur das Decatrien·(AuCl)<sub>2</sub> besitzt die zur Aufnahme eines NMR-Spektrums nötige Löslichkeit. Die im Versuchsteil aufgeführte Analyse der Signale macht sehr wahrscheinlich, daß die beiden endständigen Doppelbindungen die Koordination an das Metall vollziehen.

Auch exocyclische Methylenverbindungen (untersucht wurden Methylenecyclobutan und Methylenhydrindan<sup>3)</sup>) bilden AuCl-Komplexe, deren Beständigkeit zur Isolierung jedoch nicht ausreicht.

Der *Chemische Werke Hüls AG*, Marl, verdanken wir die freundliche Überlassung von Olefinen, dem *Fonds der Chemischen Industrie* einen Sachkredit. Herrn *H. Schulz* danken wir wieder für seine große Geduld bei der Ausführung der C,H-Analysen, Herrn *H. Huber*, Leiter des Physikalischen Laboratoriums unseres Instituts, für die sorgfältige Aufnahme der NMR- und IR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Darstellungsmethode der Olefin-Gold(I)-chlorid-Komplexe:* Die Suspension von 0.50 g Gold(I)-chlorid<sup>4)</sup> in 30 ccm absol. Äther wird auf die in Tab. I angegebene Reaktionstemperatur gebracht und unter Rühren das Olefin in 3–4-fachem Überschuß zugegeben. Im Verlauf von meist etwa 15 Min. geht das Goldchlorid in Lösung. Nach einigen weiteren Min., besonders rasch bei weiterem Abkühlen, fällt der farblose Komplex kristallisiert oder pulverig aus.

Nun wird auf die Filtriertemperatur eingestellt und der Niederschlag auf einer Glasfritte unter Durchleiten von Stickstoff gesammelt. Er wird 3–4 mal mit kleinen Mengen gekühltem, absol. Äther gewaschen. Übertriebenes Auswaschen führt zur teilweisen Zerlegung des Komplexes! Die Substanz wird bei 2–3 Torr nach den Angaben der Tab. I getrocknet. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

Das Verhalten von Octen-(2) (*cis/trans*-Gemisch mit überwiegendem *trans*-Gehalt) ist etwa das gleiche wie von Octen-(1), ebenso das von Methylenecyclobutan und Methylenhydrindan<sup>3)</sup>. Beim Versuch mit *trans*-Octadecen-(9)<sup>2)</sup> tritt in Äther weder bei –20 noch bei 0° Auflösung des Goldchlorids nach Zugabe des Olefins ein. Auch ein Versuch ohne Lösungsmittel bei 0° war erfolglos. In diesen drei Versuchen schied sich nach einiger Zeit Gold ab.

<sup>2)</sup> *J. Böeseken* und *A. H. Belinfante*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 914 (1926).

<sup>3)</sup> Zur Verfügung gestellt von *Chemische Werke Hüls AG*.

<sup>4)</sup> *M. E. Diemer*, *J. Amer. chem. Soc.* **35**, 552 (1913).

Tab. 1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Gold(I)-chlorid-Komplexe kettenförmiger Mono- und Oligoolefine

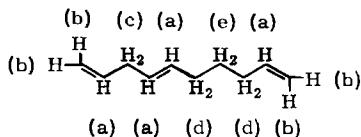
Olefin	Reaktion		Trocknung		Formel (Mol.-Gew.)	Analyse			Zer- setzung	Bestän- digkeit bei 20°
	a) Temp.	b) Zeit	a) Temp.	b) Zeit		C	H	Au		
Octen-(1)	-20°	20 Min.	-70°	—					0°	—
Decen-(1)	-20°	20 Min.	-40 bis -50°	—					ca. 0°	—
Dodecen-(1)	-20°	20 Min.	-20 bis -30°	0°	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ·AuCl (400.8)	Ber. 35.94	6.03	49.14	23—24°	einige Stdn.
Tetradecen-(1)	0°	30 Min.	0°	0°	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ·AuCl (428.8)	Ber. 39.19	6.58	49.98	33—35°	einige Stdn.
Hexadecen-(1)	0°	30 Min.	0°	20°	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ·AuCl (456.9)	Ber. 42.04	7.05	43.14	43—45°	ca. 12 Stdn.
Octadecen-(1)	20°	30 Min.	20°	20°	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> ·AuCl (482.9)	Ber. 44.77	7.51	42.31	49—51°	etwa 2 Tage
Hexadien- (1.4) <sup>3)</sup>	0°	30 Min.	20°	20°	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ·(AuCl) <sub>2</sub> (547.0)	Ber. 13.16	1.84	72.05	ab 50°*)	einige Stdn.
Hexadien- (1.5)	0°	120 Min.	20°	20°	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ·(AuCl) <sub>2</sub> (547.0)	Ber. 13.16	1.84	72.05	ab 50°*)	einige Stdn.
<i>trans</i> -Deca- trien-(1.4.9) <sup>3)</sup>	0°	30 Min.	20°	20°	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ·(AuCl) <sub>2</sub> (601.1)	Ber. 19.97	2.68	65.57	58—60°	einige Tage

\*) Im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Komplexverbindungen, die während des Zersetzungsvorganges schmelzen, bleibt hier die Substanz völlig trocken.

Tab. 2. NMR-Spektren von Hexadecen-(1), Octadecen-(1) und Decatrien-(1.4.9) und ihrer Gold(I)-chlorid-Komplexe (CDCl<sub>3</sub>, chemische Verschiebungen in  $\tau$ , TMS als innerer Standard)

Hexadecen-(1)	$\Delta \tau$	Hexadecen-(1)·AuCl
8.72 S (27)	0.0	8.72 S (27)
8.0 M (2)	-0.1	7.9 M (2)
5.1 M (2)	+0.1	5.2 M (2)
4.3 M (1)	0.0	4.3 M (1)
Octadecen-(1)		Octadecen-(1)·AuCl
8.73 S (31)	0.0	8.73 S (31)
8.0 M (2)	-0.1	7.9 M (2)
5.1 M (2)	+0.1	5.2 M (2)
4.4 M (1)	-0.1	4.3 M (1)
<i>trans</i> -Decatrien-(1.4.9)		Decatrien-(1.4.9)·(AuCl) <sub>2</sub>
8.5 M (2) (e)	-0.2	8.3 M (2) (e)
8.0 M (4) (d)	-0.2	7.8 M (4) (d)
7.3 M (2) (c)	-0.3	7.0 M (2) (c)
5.0 M (4) (b)	+0.2	5.2 M (4) (b)
4.5 M (4) (a)	-0.1	4.4 M (4) (a)

Zuordnung der Signale des *trans*-Decatriens-(1.4.9):



Aus der Tatsache, daß im Komplex das Signal der Protonen **b** nach höherem Feld verschoben ist (Tab. 2), d. h. die gleiche Verschiebungsrichtung wie bei der Komplexbildung der endständigen Doppelbindung im Hexadecen-(1) und Octadecen-(1) vorliegt, kann man schließen, daß im Decatrien überwiegend die beiden endständigen Doppelbindungen dem Metall koordiniert sind.

Tab. 3. Wichtige Banden im IR-Spektrum von Hexadecen-(1), Octadecen-(1), Hexadien-(1.4), Hexadien-(1.5) und *trans*-Decatrien-(1.4.9) und ihren Gold(I)-chlorid-Komplexen (KBr-Preßlinge<sup>5)</sup>) (1/cm)

	C=C-Valenz	[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> Gerüst	H <sub>2</sub> C=C wagg.	<i>trans</i> HC=CH wagg.	HC=C wagg.
Hexadecen-(1)	1640 m	720 m	909 s		987 m
Hexadecen-(1)·AuCl	1640 w, 1525 m	716 s	908 w		984 s
Octadecen-(1)	1640 m	718 m	908 s		987 m
Octadecen-(1)·AuCl	1640 w, 1525 m	716 s	907 m		982 s
Hexadien-(1.4)	1636 m		912 s	966 s	991 m
Hexadien-(1.4)·(AuCl) <sub>2</sub>	1630 w, 1519 m		904 w	932 s	982 s
Hexadien-(1.5)	1645 m		909 s		988 s
Hexadien-(1.5)·(AuCl) <sub>2</sub>	1515 m	765 s?	906 m		985 s
Decatrien-(1.4.9)	1640 s		910 s	967 m	989 m
Decatrien-(1.4.9)·(AuCl) <sub>2</sub>	1638 m, 1517 m	734 m?	915 m	966 s	992 s

<sup>5)</sup> Die Preßlinge der Komplexverbindungen werden hergestellt, indem man KBr im Achatmörser sehr fein verreibt, dann die Substanz gut einmischt, ohne zu reiben, und das Gemisch in der üblichen Weise preßt.