

Rudolf Hüttel, Horst Reinheimer<sup>1)</sup> und Klaus Nowak<sup>2)</sup>

Olefin-Gold-Komplexe, VI<sup>3)</sup>

## Gold(I)-Gold(III)-Mischkomplexe von Olefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Mai 1968)

Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogold(III)-säure setzen sich mit Olefinen unter Chloraddition um. Dabei wird das Gold(III) stufenweise über  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{AuCl}$  bis zum Metall reduziert. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich diese Zwischenstufen in Form ihrer Olefinkomplexe isolieren. Die auch aus Olefin und Gold(I)-chlorid erhältlichen  $\text{AuCl}$ -Olefin-Komplexe sind schon früher beschrieben worden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der Darstellung und den Eigenschaften der  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplexe, für die ein Strukturvorschlag entwickelt wird.

### 1. Das System Olefin/Gold(III)

Gold(III)-chlorid bzw. Tetrachlorogold(III)-säure sind für Olefine Chlorierungs- bzw. Oxydationsmittel. Im zweiten Fall, in dem als Lösungsmittel in der Regel Wasser verwendet wird, überwiegen meist die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte (Tab. 1).

Tab. 1. Umsetzung von Olefinen (im Überschuß) mit 0.1 *m*  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung in Wasser bei 20°

Olefin	Reakt.-Zeit *)	Reaktionsprodukte	Anteile (%) **)
Propen	12–15 Stdn.	Aceton <sup>4)</sup>	63
		1-Chlor-propanol-(2)	18
		2-Chlor-propanol-(1)	9
		Propandiol-(1.2)	3
<i>cis</i> -Buten-(2)	6–8 Stdn.	Methyl-äthyl-keton	>90
Cyclohexen	1–2 Tage	Carbonylverbindungen	23
		1-Chlor-cyclohexen	45
		<i>trans</i> -1.2-Dichlor-cyclohexan	13
		<i>trans</i> -1.2-Chlor-cyclohexanol	20

\*) Bis nur noch metallisches Gold vorhanden ist.

\*\*) Bezogen auf die Summe der im Gaschromatogramm erfäßbaren Komponenten; Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. München 1967.

<sup>2)</sup> Dissertat. Univ. München 1967.

<sup>3)</sup> V. Mitteil.: R. Hüttel, U. Raffay und H. Reinheimer, Angew. Chem. **79**, 859 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 862 (1967).

<sup>4)</sup> E. P. 879 197 (1961); Erf. F. Dean; C. A. **56**, 12744e (1962).

Läßt man bei 20° gasförmige oder flüssige Olefine auf festes Gold(III)-chlorid einwirken, so läuft unter Goldabscheidung sofort eine heftige exotherme Reaktion ab. Zur Mäßigung muß deshalb in einem gegen Goldchlorid inerten Solvens gearbeitet werden, z.B. Cyclohexan. Unter diesen Bedingungen verstreichen bei 20° einige Stunden bis zur völligen Reduktion des Gold(III)-chlorids.

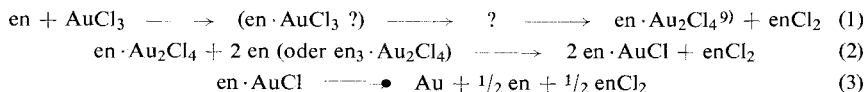
Tab. 2. Umsetzung von Olefinen (im Überschuß) mit AuCl<sub>3</sub> in Cyclohexan bei 20°

Olefin	Reaktionsprodukte	Anteile (%)*
Propen	1.2-Dichlor-propan	>90
<i>cis</i> -Buten-(2)	<i>meso</i> -2.3-Dichlor-butan	48
	<i>d,l</i> -2.3-Dichlor-butan	49
<i>trans</i> -Buten-(2)	<i>meso</i> -2.3-Dichlor-butan	53
	<i>d,l</i> -2.3-Dichlor-butan	43
Isobuten	2.3-Dichlor-2-methyl-propan	81
	Methallylchlorid	19
Cyclohexen	<i>trans</i> -1.2-Dichlor-cyclohexan	85
Norbornen	2- <i>exo</i> -7- <i>syn</i> -Dichlor-norbornan <sup>5)</sup>	26
	3 weitere Dichlor-norbornane in etwa gleichen Anteilen	51

\* Bezogen auf die Summe der im Gaschromatogramm erfassbaren Komponenten; Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

In vielen dieser Reaktionen und auch bei anderen Olefinen treten vorübergehend farblose, schwerlösliche Substanzen auf, bei tieferen Temperaturen kann man häufig auch gelbe Verbindungen beobachten und manchmal auch isolieren<sup>6-8)</sup>. Bei den gelben Substanzen handelt es sich um Mischkomplexe, die AuCl, AuCl<sub>3</sub> und Olefin enthalten, und die mehr oder weniger rasch in die farblosen Olefin·AuCl-Komplexe übergehen, deren Zersetzung bis zum Metall meist längere Zeit in Anspruch nimmt. Olefinkomplexe von AuCl<sub>3</sub> (ohne AuCl) wurden bisher nicht beobachtet.

Nichts spricht dagegen, daß Komplexverbindungen die Zwischenstufen der Reaktion sind, aber nur in einzelnen Fällen, abhängig von Lösungsmittel und Temperatur, gefaßt werden können. Sie läßt sich dann in der folgenden Weise schematisch formulieren, wobei die Chloratome von AuCl<sub>3</sub> (bzw. HAuCl<sub>4</sub>) stufenweise auf das Olefin übertragen werden (en = Olefin):



<sup>5)</sup> J. D. Roberts, F. O. Johnson und R. A. Carboni, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5692 (1954), hier als „*syn*-7-*exo*-2-dichloronorbornane“ bezeichnet.

<sup>6)</sup> A. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4733 (1964).

<sup>7)</sup> R. Hüttel und H. Diel, Angew. Chem. **77**, 456 (1965).

<sup>8)</sup> R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Nowak, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1019.

<sup>9)</sup> Die Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Olefin-Komplexe enthalten je nach Darstellung 1–3 Molekeln Olefin: en<sub>1-3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

Die Bildung der Chlorierungsprodukte ( $\text{enCl}_2$ ) der Olefine haben wir getrennt in allen 3 Reaktionsstufen nachweisen können, ebenso die Bildung bzw. die Zersetzung der in den einzelnen Stufen genannten Komplexe.

Die Verwirklichung der Reaktion (1) gelingt z. B., wenn man  $\text{AuCl}_3$  mit überschüssigem Norbornen in Chloroform bei  $-60^\circ$  umsetzt. Unter diesen Bedingungen fällt der Komplex  $(\text{Norbornen})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  aus. Stoppt man die weitere Umsetzung durch Zugabe von Pyridin, wodurch alles Goldsalz als stabile Verbindung  $(\text{Pyridin})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  entfernt wird, so lassen sich im Filtrat Chlorierungsprodukte, in der Hauptsache 2-*exo-7-syn*-Dichlor-norbornan, gaschromatographisch nachweisen. Auch die Umsetzung von  $\text{AuCl}_3$  mit *cis*-Buten-(2) läßt sich in gleicher Weise bei  $-60^\circ$  in Chloroform nach Bildung des gelben  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplexes unterbrechen, und im Filtrat können 96% des Chlorierungsprodukts als *trans*-Addukt, nämlich *d,l*-2.3-Dichlor-butan, identifiziert werden.

Die Reaktionsstufe (2) sei am Beispiel *cis*- und *trans*-Buten-(2) erläutert. Stellt man in Chloroform bei  $-60^\circ$  die  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplexe dieser beiden Alkene her, isoliert sie bei dieser Temperatur, um sie dann in Chloroform bei  $-30^\circ$  bis zur Bildung des Komplexes  $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{AuCl}$  zu zersetzen, und unterbricht dann die Reaktion mit Pyridin, so findet man wieder eine Bevorzugung der *trans*-Addition des aufgenommenen Chlors (Tab. 3).

Tab. 3. Zersetzung von  $(\text{C}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  aus *cis*- und *trans*-Buten-(2) bei  $-30^\circ$  in Chloroform

Komplex aus	Reaktionsprodukte	Anteile (%)
<i>cis</i> -Buten-(2)	<i>meso</i> -2.3-Dichlor-butan	22
	<i>d,l</i> -2.3-Dichlor-butan	78
<i>trans</i> -Buten-(2)	<i>meso</i> -2.3-Dichlor-butan	73
	<i>d,l</i> -2.3-Dichlor-butan	27

Auch die Reaktion (3) verläuft deutlich stereoselektiv. So entsteht z. B. bei der Zersetzung des Komplexes  $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{AuCl}$  aus *cis*-Buten-(2) in Chloroform bei  $20^\circ$  zu 75% das *d,l*-2.3-Dichlor-butan.

Ein Vergleich der eben beschriebenen stufenweisen Zersetzungsversuche mit den in Tab. 2 wiedergegebenen Ergebnissen zeigt, daß bei dieser Bruttoreaktion praktisch keine Stereoselektivität vorhanden ist. Um dies zu verstehen, muß darauf hingewiesen werden, daß bei der Bruttoreaktion bei höherer Temperatur als bei einem Teil der Stufenreaktionen gearbeitet worden ist. Wichtig ist aber vor allem, daß bei der Bruttoreaktion ein nichtpolares Lösungsmittel (Cyclohexan), bei den Stufenreaktionen dagegen Chloroform verwendet worden ist. Die Bevorzugung der *trans*-Addition im polaren Solvens macht einen ionischen Mechanismus wahrscheinlich.

Die Umsetzung der Olefine mit  $\text{AuCl}_3$  in Wasser in ihrer stufenweisen Folge zu studieren war uns aus begrifflichen Gründen unmöglich. Es sei daher nur *eine* interessante Beobachtung erwähnt: Stellt man unter den beschriebenen Bedingungen den gelben  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex aus *cis*-Buten-(2) dar und läßt ihn in  $\text{D}_2\text{O}$  langsam auf Raumtemperatur kommen, so tritt zwischen 0 und  $20^\circ$  eine spontane Zersetzung ein,

die in der Hauptsache zu Methyl-äthyl-keton führt. Nach dem NMR-Spektrum ist kein Deuterium in das Keton eingetreten; der Mechanismus seiner Bildung muß also eine Hydridwanderung enthalten, wie sie ähnlich auch für die Umsetzung der Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe mit Wasser nachgewiesen worden ist<sup>10)</sup>.

Im Gegensatz zu mehreren ausführlichen Arbeiten über Gold(I)-Olefin-Komplexe<sup>11,12)</sup> liegen über die  $Au_2Cl_4$ -Mischkomplexe bis jetzt nur vorläufige Veröffentlichungen vor<sup>7,8)</sup>. Es ist daher angebracht, einmal eingehend über Darstellung und Eigenschaften dieses Komplextyps zu berichten.

## 2. Darstellung der $Au_2Cl_4$ -Olefin-Komplexe

a) Mit wäßriger Tetrachlorogold(III)-säure läßt sich der genannte Komplex typ aus einigen Diolefinen gewinnen, nämlich aus Cyclooctadien-(1.5)<sup>7)</sup>, Norbornadien und Dicyclopentadien<sup>8)</sup>. Die gelben Substanzen haben — bei Anwendung eines ausreichenden Überschusses an Olefin — die Zusammensetzung  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$  oder  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$ . Monoolefine, gleich ob cyclisch oder offenkettig, reagieren sehr rasch und — mit Ausnahme des Norbornens, wo eine gelbe Zwischenstufe isoliert werden kann — sofort zu den farblosen Olefin  $\cdot AuCl$ -Komplexen.

b) Beim Gold(III)-chlorid hängen Bildungsgeschwindigkeit und Art der Reaktionsprodukte stark vom Lösungsmittel ab.

$\alpha$ ) In unpolaren Solventien ist  $AuCl_3$  unlöslich. Läßt man überschüssiges Olefin bei Raumtemperatur lange genug einwirken (1–2 Tage), so entsteht ausschließlich der farblose Gold(I)-Komplex. Unterbricht man jedoch nach 2–3 Stdn. und filtriert, so erweist sich das Unlösliche als ein Gemenge von  $AuCl_3$  und  $en \cdot AuCl$ . Versetzt man dieses mit gekühltem Äther, in dem  $AuCl_3$  löslich ist, so entsteht bald ein einheitlicher orangefarbener Körper der Zusammensetzung  $en \cdot Au_2Cl_4$ . Den gleichen Komplex erhält man auch, wenn man die auf andere Weise hergestellte Substanz  $en \cdot AuCl$  mit  $AuCl_3$  in Äther verreibt.

$\beta$ ) In Chloroform erfolgen die Umsetzungen von  $AuCl_3$  mit Olefinen schon bei  $-70$  bis  $-60^\circ$  rasch; es bilden sich bevorzugt die Komplex typen  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$  und  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$ . Die Methode ist wegen der tiefen Temperatur besonders zur Darstellung sehr instabiler Komplexe geeignet, z. B. der der Butene.

$\gamma$ ) In Äther ist  $AuCl_3$  bei  $-20^\circ$  löslich, die Lösung ist einige Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur fällt ein grüngelbes Ätherat des  $AuCl_3$  aus<sup>13)</sup>. Durch Zugabe der Olefine zu dieser Lösung lassen sich je nach den Mengenverhältnissen die Komplexverbindungen  $en \cdot Au_2Cl_4$ ,  $en_2 \cdot Au_2Cl_4$  oder  $en_3 \cdot Au_2Cl_4$  ausfällen.

## 3. Eigenschaften der Mischkomplexe

Bis jetzt ist es nur beim Norbornadien gelungen, die genannte Reihe von Komplexen mit steigendem Olefingehalt vollständig und reproduzierbar zu erhalten. Die Farbe

10) R. Jira, J. Sedlmeier und J. Smidt, Liebigs Ann. Chem. **693**, 99 (1966).

11) R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Diel, Chem. Ber. **99**, 462 (1966).

12) R. Hüttel und H. Reinheimer, Chem. Ber. **99**, 2778 (1966).

13) H. Funk und H. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 233 (1958).

der Substanzen hängt deutlich vom Olefingehalt ab und geht von Orangefarben über Zitronengelb bis Hellgelb. Bei den anderen Olefinen war es unmöglich, jeweils die vollständige Reihe der Verbindungen zu erhalten; häufig entstehen auch Substanzen mit nicht ganzzahligem Verhältnis von Olefin zu Gold. Am leichtesten werden Niederschläge erhalten, die 2–3 Mol Olefin pro  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  enthalten. Doch gibt es auch Kohlenwasserstoffe, z. B. das Cyclooctadien-(1.5), deren Komplexe die Zusammensetzung  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  nie überschreiten.

Wie mehrfach erwähnt, sind die Gold(I)-Gold(III)-Mischkomplexe sehr instabil. Unter den von uns untersuchten Beispielen sind die Verbindungen des Norbornadiens am beständigsten. Bei Raumtemperatur beobachtet man erst nach einigen Stunden eine allmähliche Umwandlung in den farblosen Gold(I)-Komplex. Auch die Derivate der anderen cyclischen Diolefine (Cyclooctadien-(1.5) und Dicyclopentadien) sind von ähnlicher, etwas geringerer Stabilität, die der cyclischen und nichtcyclischen Monoolefine sind um so unbeständiger, je kleiner das Molekulargewicht des Alkens ist. Monoolefin- $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplexe können spontan verpuffen, wenn man sie auf Raumtemperatur bringt.

Die im Versuchsteil angegebenen Zersetzungspunkte bzw. -bereiche sind mit frisch hergestellten Proben im Schmelzpunktsröhrchen ermittelt. Dabei beobachtet man zunächst ein Hellerwerden der Substanz (Übergang in den Gold(I)-Komplex), dann die Bildung von metallischem Gold und einer Flüssigkeit.

Im Falle von  $(\text{Norbornadien})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  wurden die Substanzen, die sich beim Stehenlassen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° bilden, isoliert und identifiziert. Unabhängig davon, ob die Reaktion beim Komplex Norbornadien  $\cdot \text{AuCl}$  abgebrochen oder bis zur quantitativen Goldabscheidung getrieben wurde, bestand das Reaktionsgemisch aus

- 35–40% *trans*-3.5-Dichlor-nortricyclen
- 45–50% 3.5-*cis.exo*-Dichlor-nortricyclen
- 5–10% 5.7-Dichlor-norbornen und
- ca. 5% eines Gemisches aus 2 unbekanntenen Substanzen.

Die Produkte wurden präparativ gaschromatographisch isoliert, zur Identifizierung dienten Vergleichspräparate, die durch Chlorierung von Norbornadien nach *Arganbright* und *Yates*<sup>14)</sup> erhalten worden waren, außerdem das bereits bekannte NMR-Spektrum des 5.6-*cis.exo*-Dibrom-norbornens<sup>15)</sup> (Einzelheiten siehe Versuchsteil).

Durch halbkonzentrierte gekühlte Salzsäure werden die gelben Mischkomplexe in die farblosen  $\text{en} \cdot \text{AuCl}$ -Komplexe und  $\text{HAuCl}_4$  zerlegt. Bei den Verbindungen  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  tritt außerdem der Geruch des freien Olefins auf.

Pyridin zerlegt die Mischkomplexe in Olefin, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, und in die bisher unbekanntenen Verbindungen  $\text{Pyridin} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $(\text{Pyridin})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ . Dimethylsulfoxid löst die Mischkomplexe mit gelber Farbe.

<sup>14)</sup> R. P. Arganbright und W. F. Yates, J. org. Chemistry **27**, 1205 (1962).

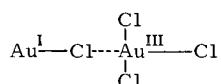
<sup>15)</sup> P. M. Subramanian, M. T. Emerson und N. A. LeBel, J. org. Chemistry **30**, 2624 (1965).

In den Lösungen zeichnen sich immer nur die NMR-Spektren der freien Olefine ab. Vermutlich liegen hier lösliche DMSO-Gold-Komplexe vor.

Die IR- und NMR-Spektren des größeren Teils der Mischkomplexe können wegen ihrer Instabilität bzw. zu geringen Löslichkeit nicht aufgenommen werden. In den Fällen, wo Aufnahmen der NMR-Spektren möglich waren, ergaben sich nur geringe Verschiebungen der Olefinprotonenresonanzen, und zwar sowohl nach höherem als zum Teil auch nach tieferem Feld. Bei den Protonen der der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatome ruft die Komplexbildung immer eine Verschiebung der Resonanz nach tieferem Feld (um  $\tau$  0.3 bis 0.8) hervor.

#### 4. Zur Struktur der Mischkomplexe

Es besteht kein Zweifel, daß der  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Teil des Komplexes eine Einheit darstellt und als



formuliert werden muß. Die Anwesenheit von Gold(II), dessen Existenz vor kurzem durch ESR nachgewiesen wurde<sup>16)</sup>, scheidet aus, weil unsere Verbindungen keine Elektronenspinresonanz zeigen. Mischkomplexe, die  $\text{Au}^{\text{I}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  in stöchiometrischem Verhältnis enthalten, sind seit langem bekannt<sup>17)</sup>. Die röntgenographische Untersuchung ihrer Kristalle hat ergeben, daß in ihnen  $\text{Au}^{\text{I}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  regelmäßig abwechseln; zwischen den Gold-Ionen liegt jeweils ein Chlor-Ion.

Die erste Olefinmolekel in den Komplexen  $\text{en}_{1-3} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  ist mit Sicherheit an das  $\text{Au}^{\text{I}}$  gebunden, da diese Bindung die festeste aller in Frage kommenden Gold-Olefin-Bindungen ist. Auch die schon erwähnte Bildungsweise gemäß



spricht dafür.

Für unsere Annahme, daß in den Komplextypen  $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  die weiteren Olefinmoleküle an das Gold(III) gebunden sind, stehen uns zwei Argumente zur Verfügung:

- 1) Olefinkomplexe von  $\text{AuCl}$  mit mehr als 1 Molekel Alken sind nicht bekannt.
- 2) Beim Gold(III) sind die Koordinationszahlen 5 und 6 bekannt<sup>18)</sup>.

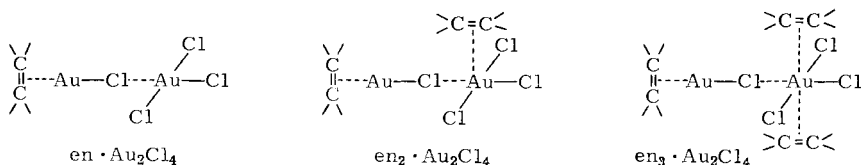
Die Liganden von vierfach koordiniertem  $\text{Au}^{\text{III}}$  sind planar, die des sechsfach koordinierten octaedrisch angeordnet. Nach unserer Ansicht beruht die relative Beständigkeit des in den Mischkomplexen an  $\text{Au}^{\text{III}}$  gebundenen Olefins gegenüber

<sup>16)</sup> J. H. Waters und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3534 (1965).

<sup>17)</sup> N. Elliott und L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1846 (1938); F. H. Brain, C. S. Gibson, J. A. J. Jarvis, R. F. Phillips, H. M. Powell und A. Tyabji, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3686

<sup>18)</sup> Z. B. C. M. Harris, R. S. Nyholm und N. A. Stephenson, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 687 (1956).

den nicht isolierbaren Komplexen  $\text{en} \cdot \text{AuCl}_3$  auf diesem Unterschied der räumlichen Anordnung.



Wegen der großen Empfindlichkeit der bis jetzt bekannten Verbindungen scheint es aussichtslos, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen; der beste Weg, exaktere Aufschlüsse über den Bau der Olefin-Mischkomplexe des Goldes zu gewinnen, dürfte in der Untersuchung von Modellsubstanzen, z. B.  $\text{Pyridin} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $(\text{Pyridin})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , bestehen.

Wir danken Herrn Dr. K. Schwarzhans (Technische Hochschule München) für die Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren, dem Leiter unseres Mikroanalytischen Laboratoriums, Herrn H. Schulz, für die geduldige und opfervolle Mitarbeit bei den Verbrennungen und dem Leiter unseres Physikalischen Laboratoriums, Herrn H. Huber, für die Mühe, die die spektroskopischen Arbeiten verursacht haben. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte die Arbeit durch einen Sachkredit.

## Beschreibung der Versuche

*Gold(III)-chlorid*<sup>19)</sup>: *Tetrachlorogold(III)-säure* wird in einem Dreihalskolben mit Gas-einleitungsrohr, Rührer und Thermometer im Chlor-Strom auf 190–200° erhitzt. Die Schmelze wird im Verlauf von 2–3 Tagen fest. Der erstarrte Kristallkuchen wird im Stickstoffstrom gepulvert und von Chlor sorgfältig befreit. Aufbewahrung unter Stickstoff.

### Umsetzung der Olefine mit Tetrachlorogold(III)-säure

25 ccm einer 0.1 m  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung in Wasser werden mit dem 2–3fachen Überschuß an flüssigem oder festem *Olefin* bei Raumtemp. geschüttelt; gasförmige Olefine werden durch die Lösung geleitet. Hinter dem Reaktionsgefäß befindet sich eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Falle und ein Quecksilberventil, mit dem ein leichter Überdruck aufrecht erhalten wird. Nach Beendigung der Reaktion saugt man vom *Gold* ab, schüttelt das Filtrat zwei- bis dreimal mit je 2–3 ccm Äther aus und vereinigt den Ätherextrakt mit dem Inhalt der Kühlfalle.

Gewöhnlich wurde die erhaltene Lösung direkt zur analytischen Gaschromatographie eingesetzt. In der Regel wurde eine 3-m-Säule aus Polyäthylenglykol 4000 verwendet. Zur Identifizierung stand synthetisches oder käufliches Vergleichsmaterial zur Verfügung. Die Hauptprodukte jeder Umsetzung wurden im präparativen Gaschromatographen abgetrennt und durch Aufnahme der IR- und NMR-Spektren bzw. — wenn genügend Material vorhanden war — durch CH-Analyse identifiziert. Die gebildeten *Carbonylverbindungen* wurden meist gleich in der wäßrigen Reaktionslösung als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone bestimmt.

Bei der Umsetzung des *Propens* mit konzentrierter, nämlich 0.4 oder 0.7 m,  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung, fand man außer den in Tab. 1 genannten Reaktionsprodukten noch ca. 8% 1,2-Dichlor-propan.

<sup>19)</sup> M. E. Diemer, J. Amer. chem. Soc. 35, 552 (1913).

Bei der Umsetzung des *Cyclohexens* wurden außer dem *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* des *Cyclohexanons* vom Schmp.  $160^{\circ}$  noch 2 weitere, unbekannte Dinitrophenylhydrazone gefaßt. Das eine ist rot und schmilzt bei  $210-212^{\circ}$ , seine Analyse stimmt auf  $C_{12}H_{10}N_4O_4$ ; es enthält also 2 H weniger als *Cyclohexanon-dinitrophenylhydrazon*. Das andere ist rotbraun und schmilzt bei  $155^{\circ}$ , gibt aber mit dem des *Cyclohexanons* eine Schmelzpunktsdepression.

Verwendet man statt der 0.1 *m*  $H AuCl_4$ -Lösung eine konzentriertere, so wird wieder die Bildung des Dichloradduktes gegenüber der der sauerstoffhaltigen Substanzen bevorzugt. z. B. entstehen mit einer 1.1 *m*  $H AuCl_4$ -Lösung

- 0.3% einer unbekanntes *Carbonylverbindung*,
- 6% *Cyclohexanon*,
- 16% *1-Chlor-cyclohexen*,
- 58% *trans-1,2-Dichlor-cyclohexan*,
- 5% *trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1)*.

*Darstellung der Vergleichssubstanzen:* *1-Chlor-cyclohexen*<sup>20</sup>), *trans-1,2-Dichlor-cyclohexan*<sup>21</sup>), *cis-1,2-Dichlor-cyclohexan*<sup>22</sup>), *trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1)*<sup>23</sup>).

#### *Umsetzung der Olefine mit $AuCl_3$ in Cyclohexan*

Unter Stickstoff werden 1–1.5 g feinerzerriebenes  $AuCl_3$  in einem 25-ccm-Zweihalskolben in 5–10 ccm *Cyclohexan* aufgeschlämmt. Gasförmige *Olefine* werden so eingeleitet, daß durch ein Quecksilberventil ein geringer Überdruck aufrecht erhalten wird. Die zugeführte Gasmenge wird so geregelt, daß alles verbraucht wird und nichts entweicht. Dies wird durch einen nachgeschalteten Blasenähler kontrolliert. Während der Reaktion wird bei  $20^{\circ}$  gerührt. Flüssige oder feste *Olefine* fügt man in 2–3fachem Überschuß zu. Die Gewinnung und Identifizierung der Reaktionsprodukte geschieht wie beim vorhergehenden Versuch.

*Vergleichssubstanzen:* *meso-* bzw. *d,l-2,3-Dichlor-butan*<sup>24</sup>).

*Isolierung und Identifizierung der Produkte aus der Umsetzung von Norbornen mit  $AuCl_3$ :* Die gaschromatographische Analyse an einer 3-m-Polyäthylenglykol-Säule bei  $150^{\circ}$  (3.5 l  $H_2$ /Stde.) zeigte 4 Substanzen mit den folgenden Retentionszeiten:

I	20.5 Min.	II	26.5 Min.
III	29.0 Min.	IV	55.5 Min.

Mehrere Ansätze wurden vereinigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels zerlegte man den Rückstand durch präparative Gaschromatographie in die gleichen 4 Fraktionen. Nur eine davon — IV — konnte auf Grund ihres IR-Spektrums mit dem schon bekannten *2-exo-7-syn-Dichlor-norbornan*<sup>5</sup>) identifiziert werden. Die übrigen Substanzen (I–III) sind nicht identisch mit *Dichlor-norbornanen*, deren IR- oder NMR-Spektren bekannt sind, also z. B. *trans-2,3-Dichlor-norbornan* oder *2,3-cis.exo-Dichlor-norbornan*<sup>25</sup>).

Für eine der neuen Substanzen (III) kann man aus dem sehr einfachen NMR-Spektrum in  $CCl_4$  (Abbild. 1) die Konstitution des *2-exo-5-cis-Dichlor-norbornans* ableiten. Da das Spektrum nur 3 Signale enthält, müssen die zum Chlor geminalen Protonen ( $H_a$ ) identisch sein, ebenso die Brückenkopfprotonen ( $H_b$ ), während die Signale aller Methylenprotonen

<sup>20</sup>) H. C. Stevens und C. Grummet, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4876 (1952).

<sup>21</sup>) M. S. Kharasch und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3432 (1939).

<sup>22</sup>) Ben Carroll, D. G. Kubler, H. W. Davis und A. M. Whaley, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5382 (1951).

<sup>23</sup>) M. S. Newman und C. A. van der Werf, J. Amer. chem. Soc. **67**, 233 (1945).

<sup>24</sup>) H. J. Lucas und C. W. Gould jr., J. Amer. chem. Soc. **63**, 2541 (1941).

<sup>25</sup>) M. L. Poutsma, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4293 (1965).

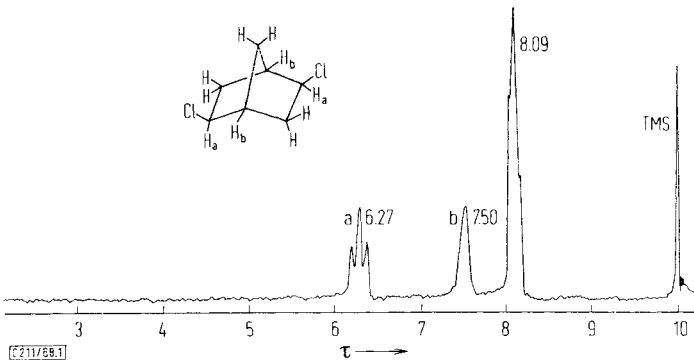


zusammenfallen. Zum Chlor geminale *exo*- und *endo*-Protonen absorbieren bei verschiedenem Feld, das Signal der *endo*-Protonen liegt bei höherer Feldstärke, z. B. <sup>25)</sup>

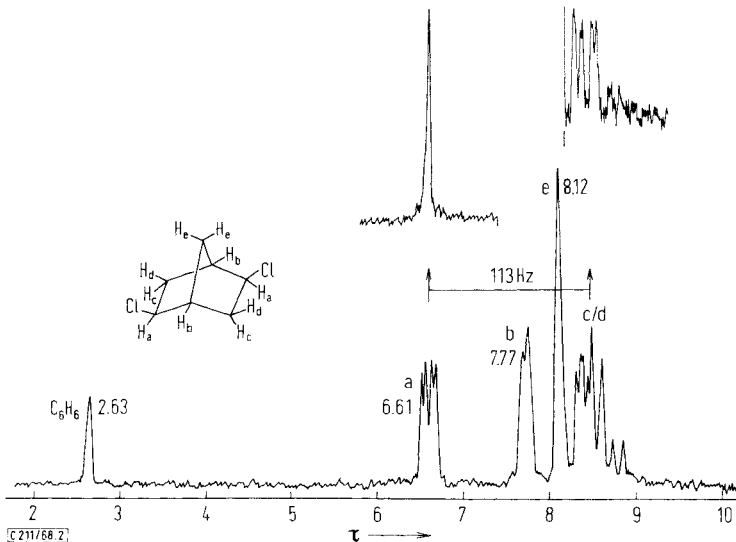
2- <i>exo</i> -Chlor-norbornan	$\tau$ 6.22
2- <i>endo</i> -Chlor-norbornan	$\tau$ 5.85
2,3- <i>cis</i> - <i>exo</i> -Dichlor-norbornan	$\tau$ 5.97
2,3- <i>cis</i> - <i>endo</i> -Dichlor-norbornan	$\tau$ 5.68.

Die Lage des H<sub>a</sub>-Signals unserer Verbindung ( $\tau$  6.27) weist also darauf hin, daß es sich um ein *exo*-Chlorderivat handelt.

Damit in Einklang steht auch die Triplett-Aufspaltung der a-Protonen ( $J = 5.2$  Hz), die man z. B. beim *endo*-Proton des 2-*exo*-Chlor-norbornans ebenfalls findet ( $J = 5$  Hz)<sup>25)</sup>.



Abbild. 1. NMR-Spektrum der Fraktion III (2,5-*cis*-*exo*-Dichlor-norbornan) in CCl<sub>4</sub>

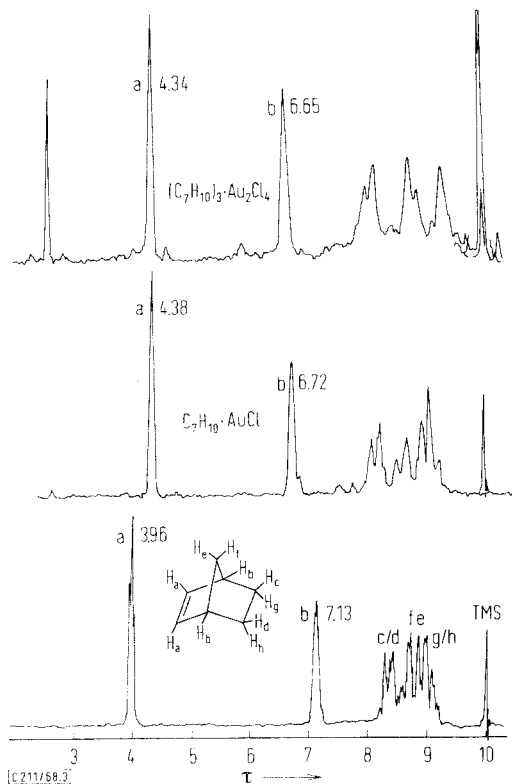
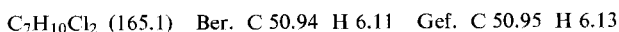


Abbild. 2. NMR-Spektrum der Fraktion III (2,5-*cis*-*exo*-Dichlor-norbornan) in Hexadeuterobenzol; darüber das entkoppelte Spektrum

Nimmt man die gleiche Substanz nicht in  $\text{CCl}_4$ , sondern in Hexadeuterobenzol auf, so erhält man ein linienreicheres Spektrum (Abbild. 2). Die Entkoppelung mittels der Seitenbandmethode zeigt, daß die Aufspaltung der  $\text{H}_a$ -Protonen durch die c,d-Protonen der benachbarten Methylengruppe bewirkt wird.

*Darstellung von Vergleichssubstanzen durch Addition von Chlorwasserstoff an Norbornadien:* In eine Lösung von 42.3 g Norbornadien in 120 ccm Pentan wurde bei  $-78^\circ$  unter Rühren Chlorwasserstoff eingeleitet<sup>26)</sup>. Nach 6 Stdn. wurden Lösungsmittel und unumgesetztes Ausgangsmaterial abdestilliert. Der Rückstand wurde bei  $65-68^\circ/44$  Torr destilliert: 20.5 g Reaktionsprodukt, das zu etwa 75% aus 5-exo-Chlor-norbornen-(2) und 25% Nortricycylchlorid bestand. Dieses Gemisch wurde 2 Stdn. mit 35 ccm konz. Salzsäure bei  $120^\circ$  gekocht, das schwarze Reaktionsprodukt abgetrennt, mit Wasser gewaschen und fraktioniert destilliert. Nach Abtrennung eines hauptsächlich aus Nortricycylchlorid bestehenden Vorlaufs destillierte man bei 12 Torr solange, bis nur noch eine schwarze, teerige Masse zurückblieb. Das farblose Destillat wog 7.2 g.

Ein Teil davon wurde durch präparative Gaschromatographie aufgeteilt, im wesentlichen zu den Substanzen I, II und III, wovon III in farblosen Kristallen vom Schmp.  $68-70^\circ$  erhalten wurde: 2.5-cis.exo-Dichlor-norbornan.



Abbild. 3. NMR-Spektren von  $(\text{Norbornen})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , Norbornen  $\cdot \text{AuCl}$  und Norbornen in  $\text{CDCl}_3$

26) L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2819 (1956).

*Norbornen und AuCl<sub>3</sub>*: (*Norbornen*)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und 2-*exo-7-syn-Dichlor-norbornan* (Reaktion (1)): Zu 500 mg AuCl<sub>3</sub>, suspendiert in 10 ccm gefrorenem Chloroform, gibt man bei -78° etwa 500 mg *Norbornen*, das in vorgekühltem Chloroform gelöst ist. Beim langsamen Erwärmen auf -60° verflüssigt sich das Lösungsmittel. Man rührt 1 Stde. bei dieser Temperatur, wobei das dunkelrote AuCl<sub>3</sub> in den hellgelben *Komplex* übergeht, der zum Teil in Lösung geht. Dann wird bei -60° unter Stickstoff filtriert, mehrmals mit vorgekühltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die hellgelbe, kristalline Substanz ist bei Raumtemp. 1-2 Stdn. beständig. Zersetzung im Schmelzpunktsröhrchen bei 65-70°. Die Substanz ist in Chloroform oder Aceton gut löslich.

(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (818.3) Ber. C 30.82 H 3.70 Au 48.15  
Gef. C 30.45, 30.33 H 3.60, 3.68 Au 49.26, 47.81

Verzichtet man auf die Isolierung des Olefinkomplexes und gibt im geeigneten Augenblick *Pyridin* zu, so läßt sich bei der Aufarbeitung gaschromatographisch 2-*exo-7-syn-Dichlor-norbornan* als hauptsächliches Chlorierungsprodukt nachweisen.

(*Norbornen*)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und *Pyridin*: (*Pyridin*)<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: Den bei -60° isolierten *Olefinkomplex* versetzt man bei dieser Temp. mit vorgekühltem, dest. *Pyridin*. Läßt man nun langsam auf Raumtemp. kommen, so geht die Farbe des Niederschlags von Gelb nach Orange über, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Nach 1 Stde. wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle, die sich bei 230-235° zersetzen.

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (694.0) Ber. C 17.31 H 1.45 Au 56.77 N 4.04  
Gef. C 17.38 H 1.52 Au 59.61 N 4.27

*cis-Buten-(2) und AuCl<sub>3</sub>*: *Gelber Komplex* (Reaktion (1)): Setzt man *cis-Buten*, das zuvor verflüssigt wurde, im Überschuß bei -60° in Chloroform mit AuCl<sub>3</sub> um, so bildet sich im Verlauf von 1 Stde. eine hellgelbe Substanz, der wir aus Analogiegründen und wegen ihrer Farbe die Formel (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> zuordnen, obwohl sie aus begrifflichen Gründen nicht analysiert werden konnte. Sie ist etwas in Chloroform löslich, doch läßt sich der größere Teil absaugen und isolieren. Man wäscht mehrmals mit vorgekühltem Pentan und trocknet i. Wasserstrahlvak. bei -60°. Die gelbe, etwas schmierige Substanz schmilzt bei -20 bis -10° und zersetzt sich dann sofort unter Abscheidung von Gold.

Das Filtrat, das bei der Darstellung des Komplexes anfällt, wird in vorgekühltem *Pyridin* aufgefangen. Das Gaschromatogramm zeigt, daß fast ausschließlich *d,l-2,3-Dichlor-butan* (96% der Reaktionsprodukte) entstanden ist.

Die Umsetzung des *Komplexes* mit *Pyridin* bei -60° gibt wieder den Komplex (*Pyridin*)<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> vom Zers.-P. 231-233°.

Auf die gleiche Weise kann auch aus *trans-Buten-(2)* ein gelber Komplex dargestellt werden.

*Zersetzung der Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Komplexe aus cis- und trans-Buten-(2): meso- bzw. d,l-2,3-Dichlor-butan* (Reaktion (2)): Suspendiert man die *Komplexverbindung* bei -60° in wenig Chloroform und erhöht langsam die Temperatur, so tritt bei -30° eine Aufhellung und Zusammenballung des Produkts, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>·AuCl, ein. Dessen Umsetzung mit *Pyridin* liefert *Pyridin·AuCl* vom Zers.-P. 146-148°<sup>27)</sup>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·AuCl (311.6) Ber. C 19.28 H 1.62 Au 63.23 N 4.50  
Gef. C 19.32 H 1.70 Au 63.23 N 4.52

Die gaschromatographische Bestimmung der Chlorierungsprodukte der beiden Umsetzungen liefert die in Tab. 3 wiedergegebenen Werte.

<sup>27)</sup> M. S. Kharasch und H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2919 (1930).

*cis*-Buten-(2) und  $AuCl$ : Komplex  $C_4H_8 \cdot AuCl$  und seine Zersetzung (Gleichung (3)): In eine Aufschlammung von  $AuCl$  in Chloroform leitet man bei  $-25^\circ$  *cis*-Buten-(2) ein. Das  $AuCl$  geht in Lösung. Es gelingt jedoch nicht, den zweifellos entstandenen Komplex mit einem Lösungsmittel auszufällen. Verdampft man das Chloroform bei  $-30^\circ/10$  Torr, so hinterbleibt reines  $AuCl$ . Die Komplexlösung beginnt sich ab  $0^\circ$  unter Goldabscheidung zu zersetzen. Führt man die Zersetzung bei  $20^\circ$  durch, so findet man im Gaschromatogramm *meso*- und *d,l*-2,3-Dichlor-butan im Verhältnis 1 : 4.

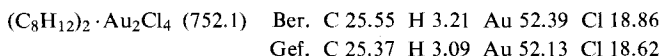
Zersetzung des *cis*-Buten-(2)- $Au_2Cl_4$ -Komplexes mit  $D_2O$ : Die wie beschrieben hergestellte Komplexverbindung wird bei  $-60^\circ$  mit 2 ccm  $D_2O$  versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen. Zwischen  $0$  und  $20^\circ$  setzt eine spontane Reaktion unter Goldabscheidung ein. Anschließend werden einige Tropfen abdestilliert. Das NMR-Spektrum des Destillats zeigt die drei Signale des *Methyl-äthyl-ketons* im Verhältnis 3 : 3 : 2.

#### Darstellung weiterer Olefin- $Au_2Cl_4$ -Komplexe

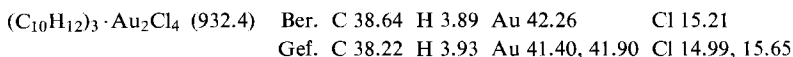
##### a) In Wasser mit Tetrachlorogold(III)-säure

1.0 g  $H AuCl_4 \cdot 4 H_2O$  (2.43 mMol) werden in 20 ccm Wasser gelöst und in einer hochtourigen Rotationsschüttelmaschine 30 Sek. mit 7–11 mMol *Olefin* bei Raumtemp. geschüttelt. Der entstehende Niederschlag wird abzentrifugiert. Durch dreimaliges Waschen mit Äther befreit man die Substanz von anhaftendem Olefin und trocknet sie anschließend 15–20 Min. bei 5–6 Torr/ $20^\circ$ .

*Cyclooctadien*-(1.5): Ausb. 71%. Kräftig gelbes, feinkristallines Pulver, das bei  $65-75^\circ$  grün wird und bei  $98-102^\circ$  Gold abscheidet.

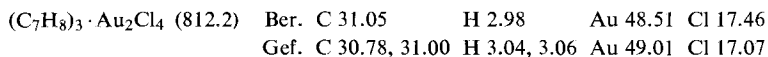


*Dicyclopentadien*: Ausb. 63%. Hellgelbe Kristalle. Bei  $65-70^\circ$  beginnt die Substanz sich nach Hellgrün zu verfärben, bei  $80-85^\circ$  Zersetzung unter Goldabscheidung.



Beim Versuch, die Substanz aus Methanol umzufällen, entsteht eine farblose Goldverbindung,  $C_{10}H_{12} \cdot AuCl$ , vom Zers.-P.  $90-93^\circ$ <sup>11)</sup>.

*Norbornadien*: Ausb. 93%. Die hellgelbe, feinkristalline Substanz wird bei  $60-70^\circ$  nahezu farblos und zersetzt sich bei  $78-80^\circ$  unter Bildung von Gold und einer farblosen Flüssigkeit.



Beim Versuch, die Verbindung aus Methanol oder Äthanol umzukristallisieren, wurde eine farblose, in Blättchen kristallisierende Substanz vom Zers.-P.  $77-80^\circ$  gewonnen, deren Analyse auf ein 1:1-Gemisch von  $C_7H_8 \cdot AuCl$  und  $C_7H_8 \cdot Au_2Cl_2$  stimmte. Vgl. l. c.<sup>11)</sup>.



##### b) In Chloroform

1.0 g  $AuCl_3$  (3.3 mMol) werden in 20 ccm Chloroform suspendiert und auf die gewünschte Temp. (0 bis  $-78^\circ$ ) abgekühlt. Dann fügt man 6.6 oder 10 mMol *Olefin* zu, je nachdem, welchen Komplex man darzustellen beabsichtigt. Wenn die Umwandlung von  $AuCl_3$  in die gelbe Komplexverbindung nicht bald einsetzt, wird die Temp. langsam gesteigert, bis die Reaktion beginnt. Dann wird bis zu ihrer Beendigung bei gleichbleibender Temp. weiter-

gerührt. Das Ende der Umsetzung kann man durch Unterbrechen des Rührens leicht feststellen, weil sich dann etwa noch vorhandenes rotes  $\text{AuCl}_3$  sehr rasch absetzt. Ist alles umgesetzt, so wird bei tiefer Temp. filtriert, der Niederschlag mit gekühltem Äther gewaschen und wie unter a) getrocknet.

*Norbornadien*: Ausb. 87%  $(\text{C}_7\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , vgl. l. c. <sup>8)</sup>.

*Norbornen*: Ausb. 83%  $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , vgl. S. 3771.

*trans-Cyclodecen*: Aus 3.3 mMol  $\text{AuCl}_3$  und 7.2 mMol *Olefin* entsteht bei  $-30^\circ$  in etwa 30 Min. der Komplex  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ . Er wird 30 Min. bei  $0/5$  Torr getrocknet.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{18})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  (802.1) Ber. C 29.57 H 4.47 Au 48.51  
Gef. C 29.73 H 4.65 Au 50.32

Bringt man die Substanz auf Raumtemp., so schmilzt sie nach etwa 5 Min. zu einer breiigen Masse, im Schmelzpunktsröhrchen tritt bei etwa  $30^\circ$  Zersetzung ein.

### c) In Äther

Etwa 200 ccm frisch über Natrium dest. Äther werden unter trockenem Stickstoff auf  $-10$  bis  $-20^\circ$  vorgekühlt. Dann trägt man unter Rühren in kleinen Anteilen bis zu 2 g  $\text{AuCl}_3$  ein. Löst sich die Substanz nicht vollständig auf, so wird das Kühlbad kurz entfernt und auf etwa  $0^\circ$  erwärmt. Läßt man die Temp. zu hoch ansteigen, so kann sich die Lösung unter Bildung eines  $\text{AuCl}_3$ -Ätherats<sup>13)</sup> trüben. Die orangefarbene Lösung muß zur weiteren Verwendung noch klar sein.

Nun wird bei  $-40$  bis  $-50^\circ$  tropfenweise das *Olefin* unter Rühren zugegeben. Es fällt augenblicklich ein kräftig gelber Niederschlag aus, dessen Vermehrung beim weiteren Zutropfen deutlich verfolgt werden kann. Stellt man das Rühren gelegentlich ein und läßt den Niederschlag absitzen, so kann relativ genau bis zur Fällungsgrenze „titriert“ werden. Man erhält so Verbindungen der Zusammensetzung  $en_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  und  $en_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ . Arbeitete man jedoch mit einem Unterschuß an *Olefin*, so wurde beim *Norbornadien* auch der Komplex  $en \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  analysenrein isoliert.

Die Niederschläge werden bei unter  $0^\circ$  filtriert, mit vorgekühltem Pentan gewaschen und bei 5–6 Torr und je nach Stabilität bei Temperaturen zwischen  $0$  und  $20^\circ$  getrocknet.

*Cyclooctadien-(1.5)*: Aus 1.0 g *Olefin* (9.2 mMol) und 1.0 g  $\text{AuCl}_3$  in 100 ccm Äther erhält man 1.14 g (92%) des zitronengelben Niederschlags  $en_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  vom Schmp.  $89-99^\circ$  (Zers.).

$(\text{C}_8\text{H}_{12})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  Gef. C 25.60 H 3.35 Au 51.16

*Norbornadien*: Aus 2.0 g  $\text{AuCl}_3$  (6.6 mMol) und 0.5 g *Olefin* (5.4 mMol) bei  $-30^\circ$  erhält man 1.83 g (88%)  $en \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  als orangefarbene, feine Kristalle, die bei  $5/5$  Torr getrocknet werden und sich bei  $50^\circ$  zersetzen.

$\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  (627.9) Ber. C 13.39 H 1.28 Au 62.75 Gef. C 12.17 H 1.65 Au 62.14

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für diese Verbindung findet man in l. c. <sup>8)</sup>.

Darstellung des Komplexes  $(\text{C}_7\text{H}_8)_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  siehe l. c. <sup>8)</sup>.

$(\text{C}_7\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  erhält man, wenn man 2.0 g  $\text{AuCl}_3$  mit 2.0 g *Norbornadien* umsetzt. Ausb. 92%.

$(\text{C}_7\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  Gef. C 29.95 H 2.87 Au 48.48

Den gleichen Komplex erhält man auch, wenn man 1.0 g  $\text{AuCl}_3$  mit 1.3 g *Norbornadien* bei  $-30^\circ$  in Methanol umsetzt und vorübergehend kurz auf  $0^\circ$  erwärmt.

$(\text{C}_7\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  Gef. C 31.17 H 3.01 Au 48.60

*Bestimmung der Oxydationszahl des Goldes:* 200–300 mg *Komplexverbindung* werden in eine abgemessene Menge einer Lösung von *Hydrazinsulfat* in Wasser 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Das ausgefallene *Gold* wird abfiltriert, bei 800° gegläht und gewogen.

Das Filtrat wird eingeeengt, bis kein Olefengeruch mehr wahrnehmbar ist. Man setzt dann etwa 20 ccm dest. Wasser und die gleiche Menge konz. Salzsäure zu und titriert das Hydrazin mit 0.1 n  $KBrO_3$ -Lösung bis zur Entfärbung von zugesetztem Methylrot<sup>28)</sup>. Durch Vergleich der ausgewogenen Menge Goldes mit der durch Titration bestimmten findet man, daß das Metall in den Mischkomplexen formal zweiwertig ist.

*Thermische Zersetzung des Komplexes (Norbornadien)<sub>3</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>:* Man läßt die Substanz, aufgeschlämmt in Tetrachlorkohlenstoff, bei Raumtemp. entweder 1–2 Stdn. (Zersetzung bis zum Komplex *Norbornadien·AuCl*) (a) oder bis zur vollständigen Goldabscheidung (b) stehen und untersucht die filtrierte und eingeengte Lösung im analytischen Gaschromatographen.

a) 3 m Polyäthylenglykol/Kieselgur, 161°, 2.2 l H<sub>2</sub>/Stde.

b) 3 m Polyäthylenglykol/Kieselgur, 180°, 3.1 l H<sub>2</sub>/Stde.

Man erhält in beiden Fällen 3 Fraktionen (A–C) und 2 Nebenfraktionen:

	a		b	
	Menge (%)	Ret.-Zeit (Min.)	Menge (%)	Ret.-Zeit (Min.)
A	35–40	17.5	39	14.9
B	45–50	20.7	48	18.4
C	5–10	25.9	7	23.7
Sonstiges	5		6	

Zur präparativen Darstellung der Fraktionen A–C wurden 12.3 g *Komplex* in 50 ccm  $CCl_4$  bis zu *Gold* zersetzt. Das Filtrat wurde auf 10 ccm eingeeengt und im Autoprep A 700 an einer 6-m-Säule Polyglykol 4000 bei 150° (19 l H<sub>2</sub>/Stde.) getrennt. Retentionszeiten: A 18.2 Min., B 21.9, C 27.0.

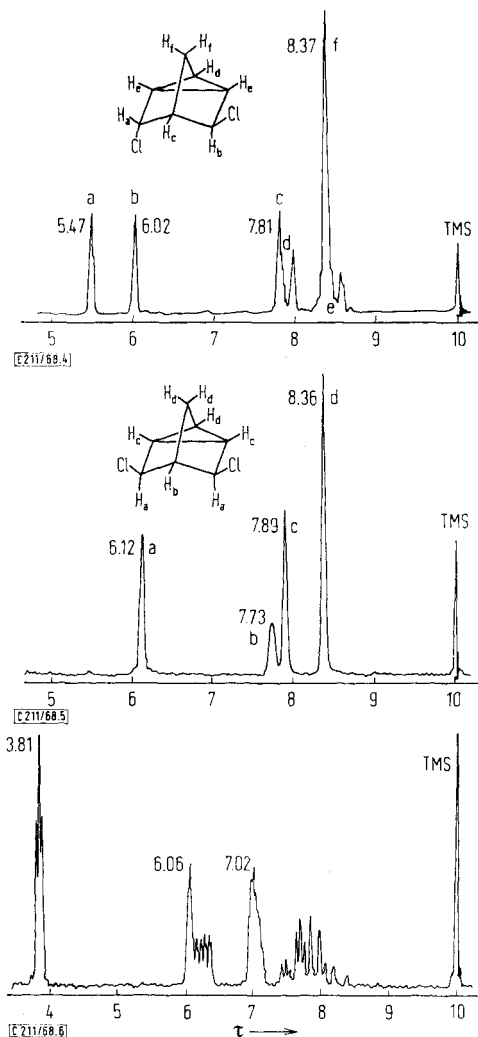
Von den 3 Fraktionen wurden die NMR-Spektren (Abbild. 4–6) und die IR-Spektren aufgenommen.

*Chlorierung von Norbornadien:* Zur Darstellung von Vergleichsmaterial wurde *Norbornadien* in  $CCl_4$  bei 15° im Dunkeln<sup>14)</sup> chloriert. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsprodukts erhielt man 3 Fraktionen:

1	47°/17 Torr
2	90–91°/17 Torr
3	101–108°/17 Torr,

die nach gaschromatographischer Analyse an 3 m Polyäthylenglykol/Kieselgur bei 161° (2.2 l H<sub>2</sub>/Stde.) insgesamt 7 verschiedene Produkte mit den Retentionszeiten (Min.) 3.2, 4.9, 17.4 (A), 20.8 (B), 21.6, 25.7 (C) und 35.2 enthielten. Im Autoprep ließen sich die in Frage kommenden Fraktionen A und C rein gewinnen, während B noch mit der Substanz der Ret.-Zeit 21.6 verunreinigt war. Letztere tritt bei der Komplexzersetzung nicht auf.

<sup>28)</sup> I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2009 (1924).



Abbild. 4—6. NMR-Spektren der Fraktion A (*trans*-3,5-Dichlor-nortricyclen) (oben), der Fraktion B (3,5-*cis*-*exo*-Dichlor-nortricyclen) (Mitte) und der Fraktion C (vermutlich ein 5,7-Dichlor-norbornen) (unten), alle in  $\text{CCl}_4$

*Identifizierung der Fraktionen A—C:* Alle 3 Substanzen haben auf Grund ihrer CH-Analysen die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2$ . A und B sind wegen ihrer charakteristischen IR-Bande bei  $800/\text{cm}$  ( $12.4\text{--}12.5\mu$ ) als Nortricyclen-Derivate ausgewiesen<sup>29)</sup>. Dabei muß nach dem NMR-Spektrum A die Struktur des *trans*-3,5-Dichlor-nortricyclens, B wegen seiner Signalarmut die des 3,5-*cis*-*exo*-Dichlor-nortricyclens besitzen. Letztere Verbindung ist auch ein Bestandteil des im Autoprep untrennbaren Gemisches aus der Chlorierung des Norbornadiens (vgl. S. 3774).

<sup>29)</sup> J. D. Roberts, E. R. Trumbull jr., W. Bennett und R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 72, 3116 (1950).

Zieht man von dessen NMR-Spektrum die Signale der Abbild. 5 ab, so verbleibt ein Spektrum, das nahezu mit dem des 5.6-*cis.exo*-Dibrom-norbornens übereinstimmt<sup>15)</sup>. Es handelt sich also bei diesem Chlorierungsprodukt des Norbornadiens, das, wie erwähnt, bei der Komplexzersetzung nicht auftritt, um 5.6-*cis.exo*-Dichlor-norbornen. Auch von C läßt das NMR-Spektrum erkennen, daß es sich um ein Norbornen-Derivat handeln muß. Es ist mit keinem der bisher beschriebenen Spektren von Dichlor-norbornenen<sup>13,30)</sup> identisch; sehr wahrscheinlich handelt es sich um ein 5.7-Dichlor-norbornen.

---

<sup>30)</sup> P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2709 (1963); **86**, 1171 (1964).