

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 1

S. 1—362

*Rudolf Hüttel, Paul Tauchner*<sup>1)</sup> und *Hans Forkl*<sup>2)</sup>

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

## Hexamethyl-Dewarbenzol und Gold(III)-chlorid; Carboniumionen als Zwischenstufen der Chlorierung von Olefinen mit Gold(III)-chlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Juni 1971)

Bei der Reaktion von Hexamethyl-Dewarbenzol (HMDB) mit Gold(III)-chlorid bei tiefer Temperatur bildet sich *exo*(CH<sub>3</sub>)-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat (1) als kristallisierbare, bis etwa  $-20^{\circ}$  haltbare Substanz, sowie der Gold(I)-chlorid-Komplex des HMDB (2). Mit Tetrachlorogoldsäure entsteht aus HMDB unter den gleichen Bedingungen kristallines 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat 4a/b als (CH<sub>3</sub>)*endo/exo*-Gemisch, welches ebenso bis etwa  $-20^{\circ}$  beständig ist.

Olefine Gold Complexes, VII<sup>3)</sup>

### Hexamethyl Dewarbenzene and Gold(III)-chloride; Carbonium Ions as Intermediates in the Chlorination of Olefines with Gold(III)-chloride

Cristalline *exo*(CH<sub>3</sub>)-6-chloro-1.2.3.4.5.6-hexamethylbicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurate (1) is formed as a stable compound up to about  $-20^{\circ}$ , as well as the gold(I) complex 2 of hexamethyl dewarbenzene (HMDB) by the reaction of HMDB with gold(III)-chloride at low temperature. Under the same conditions tetrachloro-auric acid forms with HMDB cristalline 1.2.3.4.5.6-hexamethylbicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurate 4a/b as a (CH<sub>3</sub>)*endo/exo* mixture, which as well is stable up to about  $-20^{\circ}$ .

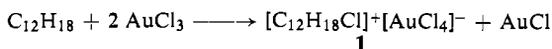
Läßt man Gold(III)-chlorid auf überschüssiges HMDB in Methylenchlorid bei  $-78^{\circ}$  unter Stickstoff einwirken, so erhält man nicht den erwarteten HMDB  $\cdot Au_2Cl_4$ -Komplex<sup>3)</sup>, sondern in einer Ausbeute von 40–50% des eingesetzten Goldsalzes eine gelbe, kristalline Verbindung 1 mit der überraschenden Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Diplomarbeit, Univ. München, 1971.

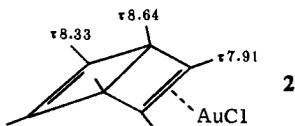
<sup>2)</sup> Diplomarbeit, Univ. München, 1970.

<sup>3)</sup> VI. Mitteil.: R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Nowak, Chem. Ber. **101**, 3761 (1968).

$C_{12}H_{18}Cl_3Au$ . Das NMR-Spektrum (Abbild.,  $CH_2Cl_2$ ), das 4 verschiedene  $CH_3$ -Signale im Verhältnis 2:2:1:1 zeigt, ist mit der naheliegenden Annahme, daß eine Doppelbindung des HMDB chloriert, die andere mit  $AuCl_3$  komplexiert, d.h. die Substanz als  $C_{12}H_{18}Cl_2 \cdot AuCl_3$  zu formulieren sei, nicht zu vereinbaren. Aufklärung brachte das  $^{197}Au$ -Mössbauer-Spektrum, das wir Herrn *Bartunik*<sup>4)</sup> verdanken. Die Werte der Isomerieverschiebung IS und der elektrischen Quadrupolaufspaltung QS fallen in den Bereich, in dem die Goldchlorwasserstoffsäure und ihre Salze absorbieren<sup>5, 6)</sup>. **1** ist demnach als ein Salz der Tetrachlor-goldsäure —  $[C_{12}H_{18}Cl]^+ [AuCl_4]^-$  — zu formulieren und seine Bildung muß nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Das entstandene Gold(I)-chlorid bildet mit dem überschüssigen HMDB einen  $\pi$ -Komplex, der allerdings bisher nicht rein isoliert werden konnte. Sein NMR-Spektrum, das 3  $CH_3$ -Signale gleicher Intensität (s. Formelbild **2**) aufweist, sowie die Tatsache, daß er bei der Zerlegung mit Pyridin neben dem bekannten Pyridin-AuCl-Komplex unverändertes HMDB liefert, beweisen, daß ihm die unsymmetrische Struktur **2** zukommen muß. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der direkten Umsetzung von HMDB mit  $AuCl$  bei tiefer Temperatur. Es handelt sich hier um den bisher einzigen Fall eines Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexes von HMDB, in dem das Metall nicht gleichmäßig von beiden Doppelbindungen beansprucht wird.



Zur Aufklärung der Struktur des Kations  $[C_{12}H_{18}Cl]^+$  in **1**, das formal durch Aufnahme eines  $Cl^+$  in HMDB entstanden ist, hat man von der Struktur des durch Protonierung von HMDB gebildeten Ions  $[C_{12}H_{19}]^+$  auszugehen. Bei Einwirkung sehr starker Säuren, wie  $FSO_3H/SbF_5/SO_2$ <sup>7)</sup> oder  $HF/BF_3$ <sup>8, 9)</sup>, lassen sich je nach Temperatur in Lösung die Ionen **4** oder **6** erkennen, die aus einem primär entstandenen Additionsprodukt **3** durch rasche Umlagerung entstanden sind.

Bei  $-80^\circ$  bis  $-90^\circ$  liegen in den Lösungen die Kationen **4a** und **4b** etwa im Verhältnis 3:1 vor; zwischen  $-60^\circ$  und  $0^\circ$  zeigt das NMR-Spektrum einen zunehmend raschen Übergang  $4a \rightleftharpoons 4b$  an, bei etwas höheren Temperaturen bildet sich das Hexamethyl-phenonium-Ion **6**; vermutlich verläuft diese Umlagerung über das Ion **5**, das zwar in diesem Zusammenhang nicht nachgewiesen, dessen Existenz und rascher Übergang in **6** aber in anderen Versuchen beschrieben wurde<sup>10, 11)</sup>.

4) Herr *H. D. Bartunik*, Physik-Department der Technischen Universität München, wird darüber an anderer Stelle berichten.

5) *J. S. Charlton* und *D. I. Nichols*, *J. chem. Soc. [London] A* **1970**, 1484.

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

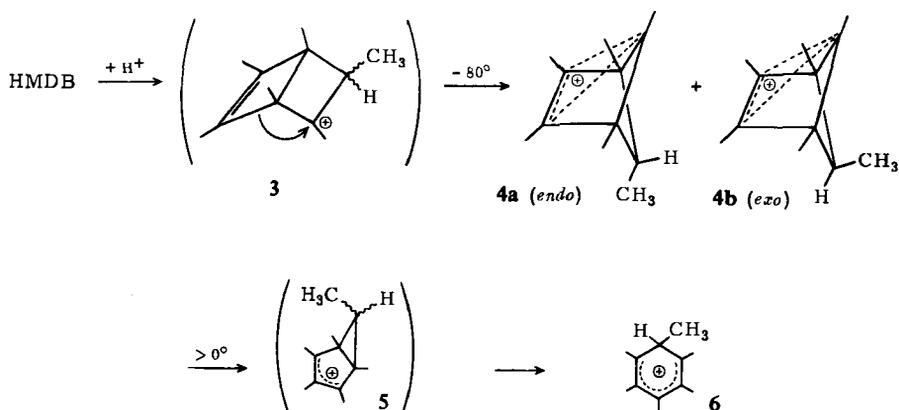
7) *L. A. Paquette*, *G. R. Krow*, *J. M. Bollinger* und *G. A. Olah*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7147 (1968).

8) *H. Hogeveen* und *H. C. Volger*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 385 (1968).

9) *H. Hogeveen* und *H. C. Volger*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **88**, 353 (1969).

10) *V. F. Childs* und *S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7146 (1968).

11) *R. A. Koptuyg*, *L. I. Kuzubova*, *I. S. Isaev* und *V. I. Mamatyuk*, *Chem. Commun.* **1969**, 389.



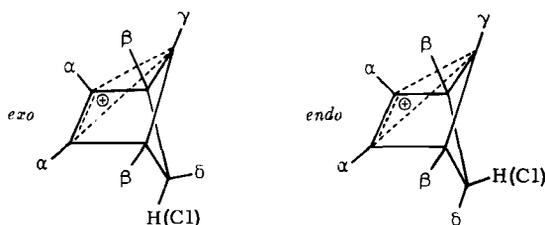
Für die Frage der Konstitution von **1** ist es interessant, daß man aus HMDB die Ionen **4a** und **4b** auch erhält, wenn man es mit Goldchlorwasserstoffsäure bei tiefer Temperatur umsetzt. Arbeitet man in Äther bei  $-78^\circ$ , so läßt sich das Ion **4a/b** erstmalig als kristallisiertes Salz  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  in etwa 70proz. Ausbeute gewinnen. Durch ihr Mössbauer-Spektrum ist auch diese Substanz als ein Tetrachloroaurat charakterisiert. Das NMR-Spektrum ist praktisch identisch mit den bekannten Spektren von **4a** und **4b**<sup>7,9)</sup>. Das *endo/exo*-Verhältnis (in Methylenechlorid bei  $-80^\circ$ ) beträgt etwa 2.5 : 1. Steigert man die Temperatur, so findet man ebenfalls eine immer raschere Einstellung des Gleichgewichts **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b**; allerdings kann die in l. c.<sup>7)</sup> und <sup>9)</sup> beschriebene Bildung von **6** nicht beobachtet werden, weil sich unsere Substanz ab etwa  $-20^\circ$  unter Goldabscheidung zu zersetzen beginnt.

Das NMR-Spektrum von **1** entspricht nach Intensitätsverteilung und chemischen Verschiebungen weitgehend den Spektren von **4a** und **4b**, wie Tab. 1 zeigt. Wir schließen daraus auf einen analogen Bau von **1** und **4a** bzw. **b**.

Tab. 1. NMR-Signale der Salze  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  und  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  ( $\tau$ -Werte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-80^\circ$ , TMS als innerer Standard, Intensitäten in Klammern)

	$\alpha$ (s)	$\beta$ (s)	$\gamma$ (s)	$\delta$
<i>endo</i> - $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+[\text{AuCl}_4]^-$	7.88 (6)	8.33 (6)	8.57 (3)	9.27 (3) (d)
<i>exo</i> - $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+[\text{AuCl}_4]^-$	7.85 (6)	8.48 (6)	8.55 (3)	8.61 (3) (d)
$[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}]^+[\text{AuCl}_4]^-$	7.73 (6)	8.32 (6)	8.42 (3)	8.05 (3) (s)

Zuordnung der Signale:



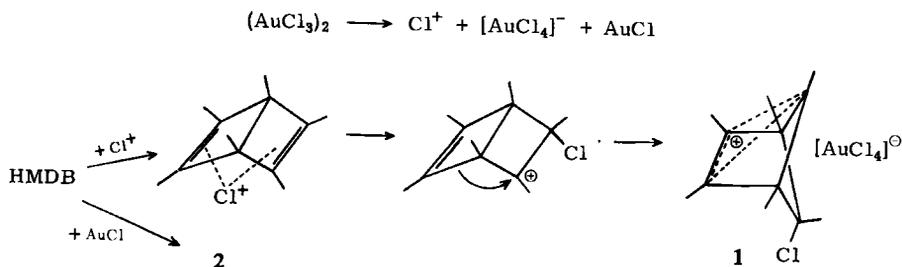
Abweichend von den Ionen **4a** und **b** zeigt das NMR-Spektrum von **1** an, daß dessen Kation in nur einer der beiden möglichen Konfigurationen vorliegt. Damit übereinstimmend ändern sich die Signale bei Temperatursteigerung nicht. Ab  $-20^\circ$  tritt allmählich Zersetzung unter Abscheidung von Gold ein.

Auf der Basis der Zuordnung, die Hogeveen und Volger<sup>9)</sup> zwischen den Stereoisomeren von **4** und den NMR-Resonanzen getroffen haben, halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß **1** das *exo*-Kation enthält; beim Übergang  $\text{HC}^+-\text{CH}_3 \rightarrow \text{ClC}^+-\text{CH}_3$  wird das Methylsignal in aller Regel um 0.6–0.7 ppm nach niedrigerem Feld verschoben; dies trifft in unserem Fall bei Annahme der *exo*-Konfiguration zu, während im anderen Falle diese Verschiebung etwa 1.2 ppm betragen würde.

Auch eine dem Ion **5** (Cl statt H) analoge Struktur besäße die gleiche Intensitätsverteilung der NMR-Signale wie **1**; die NMR-Spektren von *exo*- und *endo*-**5** sind bekannt<sup>10, 11)</sup>, stimmen aber mit dem von **1** weniger gut überein als die von **4a/b**. Das Hexamethyl-phenonium-Ion **6** besitzt ein grundsätzlich andersartiges NMR-Spektrum<sup>12, 13)</sup> und kommt deshalb als Grundlage für unsere Substanz **1** nicht in Betracht.

Ein ESCA-Spektrum\*) der C-1s-Niveaus von **1** zeigt erwartungsgemäß nicht die bei lokalisierten Carboniumionen (tert.-Butyl-Kation) gefundene, um 3.4 eV höhere C-1s-Bindungsenergie gegenüber den ungeladenen C-Atomen<sup>14)</sup>, sondern ein breites Signal, ähnlich wie es bei neuesten Messungen am Norbornyl-Kation gefunden und dort als Doppelsignal unterschiedlicher Intensität aufgelöst wurde<sup>15)</sup>.

Das Gesamtgeschehen von HMDB mit  $\text{AuCl}_3$  läßt sich also in der folgenden Weise darstellen:



Die relative Stabilität des delokalisierten Kations von **1**, wozu sicher auch die Anwesenheit des koordinativ abgesättigten Anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  beiträgt, läßt im Spezialfall des HMDB die Reaktion auf dieser Stufe zum Stillstand kommen. In den früher beschriebenen Umsetzungen von Olefinen (oder Diolefinen) mit  $\text{AuCl}_3$ <sup>3)</sup> stabilisiert sich die kationische Zwischenstufe durch Aufnahme eines  $\text{Cl}^-$ . Das Chlorierungsprodukt des Olefins scheidet dann aus dem Reaktionsgeschehen aus und über-

\*) Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, siehe K. Siegbahn und Mitarb., ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist and Wiksells Boktryckeri, Uppsala, 1967.

12) G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1103 (1965).

13) H. M. Buck, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **89**, 794 (1970).

14) G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson und M. H. Gross, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7231 (1970).

15) Untersuchungen im Arbeitskreis G. A. Olah, nach freundlicher Mitteilung von P. von R. Schleyer.

schüssiges Olefin vereinigt sich mit  $\text{AuCl}_3$  und dem entstandenen  $\text{AuCl}$  zu dem Gesamtkomplex  $(\text{Olefin})_n \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ . Nach bisher unveröffentlichten Ergebnissen *Bartuniks* aus den Mössbauer-Spektren dieses Verbindungstyps sind solche Substanzen als



zu formulieren, d.h. die Komplexbindung des Olefins erfolgt – entgegen unserer bisherigen Annahme<sup>3)</sup> – ausschließlich am Gold(I). Die Erhöhung der Koordinationszahl des Gold(I) über 1 hinaus bei Anwesenheit eines komplexen Anions hat z.B. beim Silber ihre schon lange bekannten Analoga<sup>16)</sup>.

In jüngster Zeit hat man eine dem  $\text{AuCl}_3$  entsprechende Reaktionsweise beim  $\text{SbCl}_5$  nachgewiesen<sup>17)</sup>, das dabei formal zu  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $[\text{SbCl}_6]^-$  reagiert. Wir fanden daraufhin, daß  $\text{SbCl}_5$  auch mit HMDB bei  $-40^\circ$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  oder Methylenchlorid das Kation **1** als Hexachloroantimonat liefert, das durch sein mit dem Tetrachloroaurat identisches NMR-Spektrum nachgewiesen wurde.

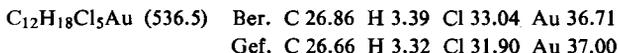
Dank sagen wir vor allem Herrn *H. D. Bartunik* vom Physik-Department der Technischen Universität München (Lehrstuhl *Mössbauer*) für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren, Herrn Dr. *W. Bremser* (Varian GmbH, Darmstadt) für das ESCA-Spektrum von **1**, Herrn *H. Huber* für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn *H. Schulz* für die Durchführung der schwierigen Mikroanalysen; der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit durch Sachmittel, den *Chemischen Werken Hüls AG* (Herrn Prof. *H. Hellmann*) danken wir für die Überlassung von HMDB.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Operationen wurden in geschlossenen Schlenk-Apparaturen unter Stickstoff und unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. An Stelle von Metallspateln verwendeten wir solche aus Glas.

*exo*( $\text{CH}_3$ )-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloraurat (**1**): 1.80 g  $\text{AuCl}_3$  (6.0 mMol) wurden bei  $-78^\circ$  in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert. Innerhalb von 10 Min. wurden unter Rühren 4.7 g HMDB (29 mMol) in 20 ccm Methylenchlorid zuge tropft. Sobald sich alles  $\text{AuCl}_3$  gelöst hatte (etwa 15 Min.), wurde auf einer Kühlfritte das gebildete Hexamethylbenzol abgetrennt (2.2 g farblose Kristalle, umkristallisiert aus Äthanol/Benzol 4:1).

Das orangegelbe Filtrat zeigt im NMR-Spektrum bei  $-40^\circ$  die Anwesenheit von HMDB, Hexamethylbenzol und der Substanzen **1** und **2** an. Zu ihm wurden 100 ccm auf  $-78^\circ$  vorgekühltes n-Pentan langsam und unter starkem Rühren zugefügt. Der zunächst etwas schmierige, gelbe Niederschlag wurde 45 Min. bei  $-78^\circ$  gerührt, wobei er in ein kristallines Pulver überging. Dieses saugte man auf einer Kühlfritte ab und reinigte es durch Waschen mit 20 ccm vorgekühltem Pentan. Nach Trocknen bei  $-45^\circ$ , je 30 Min. zunächst i. Wasserstrahlvak. und dann bei 0.02 Torr, Ausb. 1.35 g (42%, bez. auf  $\text{AuCl}_3$ ).



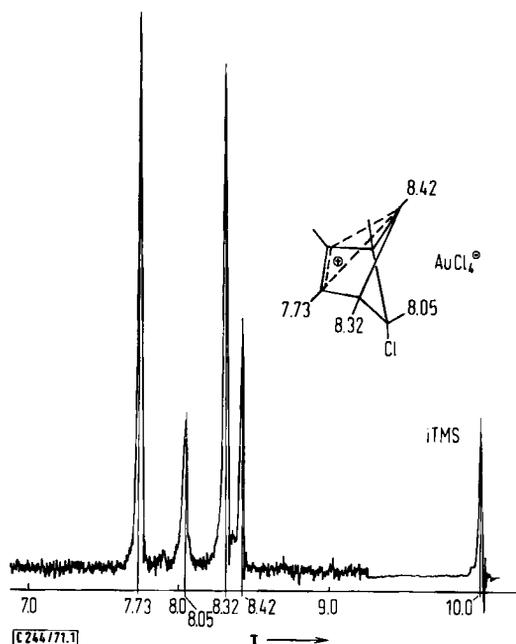
1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloraurat (( $\text{CH}_3$ )endo/exo-Gemisch) (entspr. **4a/b**): In eine Suspension von 2.20 g  $\text{AuCl}_3$  (7.27 mMol) in 50 ccm absol. Äther

<sup>16)</sup> *H. W. Quinn* und *D. N. Glew*, *Canad. J. Chem.* **40**, 1103 (1962).

<sup>17)</sup> *J. Gasteiger*, Dissertation, Univ. München, 1971.

wurde bei  $-78^\circ$  10 Min. lang trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet, dann unter Rühren solange bei  $-35^\circ$  gehalten, bis alles in Lösung gegangen war. Anschließend entfernte man durch Einleiten von Stickstoff (2 Stdn.) den überschüss. Chlorwasserstoff.

Diese äther.  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung wurde auf  $-78^\circ$  abgekühlt und — ohne Rücksicht auf den ausfallenden Niederschlag — in sie unter Rühren 4.80 g *HMDB* (29.6 mMol) in 20 ccm Methylenchlorid im Verlauf von 10 Min. eingetropf. Dabei entstand zunächst eine klare



Abbild. NMR-Spektrum von **1** im Temperaturbereich zwischen  $-80^\circ$  und  $-20^\circ$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit TMS als innerem Standard, aufgenommen mit einem Varian-Gerät HA-60-IL)

gelbe Lösung, gegen Ende der Zugabe aber fiel ein Teil des Reaktionsprodukts kristallisiert aus. Die Fällung wurde durch Zugabe von 80 ccm vorgekühltem *n*-Pentan vervollständigt und dann durch eine Kühlfritte abgesaugt. Nach dem Waschen mit 10 ccm vorgekühltem Pentan wurde das Reaktionsprodukt getrocknet, zunächst 20 Min. bei  $-50^\circ$  i. Wasserstrahlvak., dann 20 Min. bei  $-45^\circ$  und 0.02 Torr. Ausb. 2.55 g gelbe Kristalle (70%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{Au}$  (502.1) Ber. C 28.80 H 3.82 Cl 28.08 Au 39.30

Gef. C 28.62 H 3.87 Cl 29.21 Au 38.00

NMR-Spektrum s. Tab. 1. Das *endo/exo*-Verhältnis beträgt bei  $-80^\circ$  etwa 2.5:1. Bei Temperatursteigerung verschiebt sich dieses Verhältnis wie in l. c.<sup>9)</sup> beschrieben. Bei etwa  $-20^\circ$  beginnt der Zerfall unter Abscheidung von Gold.

Tab. 2. Mössbauer-Spektren für den 77 keV  $\gamma$ -Übergang von  $^{197}\text{Au}$ . IS und QS relativ zu  $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$  in  $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ; Temperatur  $4^\circ$  K

Substanz	IS	QS
<b>1</b>	$0.98 \pm 0.05$	$1.40 \pm 0.10$
Tetrachloroaurat von <b>4a/b</b>	$1.14 \pm 0.03$	$1.61 \pm 0.06$

*Hexamethyl-Dewarbenzol-Gold(I)-chlorid-Komplex (2)*: Zu einer Suspension von 0.50 g (2.2 mMol) *AuCl* in 10 ccm Methylenchlorid ließ man bei  $-40^{\circ}$  in 2 Min. 2.0 g *HMDB* (12 mMol) in 5 ccm Methylenchlorid tropfen. Nachdem man 3 Std. bei dieser Temperatur gerührt hatte, wurde ausgefallenes Hexamethylbenzol bei  $-78^{\circ}$  abgesaugt.

Wegen seiner Löslichkeit auch in Pentan konnte der Komplex **2** nicht isoliert werden. Seine Anwesenheit wurde in folgender Weise bewiesen: Bei  $-40^{\circ}$  zeigt das NMR-Spektrum des oben erhaltenen Filtrats neben den Signalen des im Überschuß vorhandenen *HMDB* ( $\tau$  8.43 (s), 8.93 (s), 2:1) und Hexamethylbenzols ( $\tau$  7.89) 3 Singulets im Verhältnis 1:1:1 ( $\tau$  7.91, 8.33 und 8.64), die der Substanz **2** zuzuschreiben sind und zwar aus folgendem Grund: Versetzte man die Lösung mit 0.40 g *Pyridin* (5.06 mMol), so fiel der bekannte *Pyridin · AuCl-Komplex*<sup>18)</sup> aus. Er wurde abgesaugt (farblose Kristalle vom Zers.-P.  $139-145^{\circ}$ ) und durch sein IR-Spektrum<sup>19)</sup> identifiziert. Im NMR-Spektrum des Filtrats fehlten jetzt die Signale von **2**, aber erwartungsgemäß war nun das Mengenverhältnis von *HMDB* zu Hexamethylbenzol gleich dem Verhältnis (*HMDB* + **2**) zu Hexamethylbenzol in der Lösung vor Zugabe des Pyridins.

<sup>18)</sup> M. S. Kharasch und H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2919 (1930).

<sup>19)</sup> K. Nowak, Dissertation, Univ. München, 1967.