

Rudolf Hüttel und Hans Forkl¹⁾

Acetylen-Gold-Komplexe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

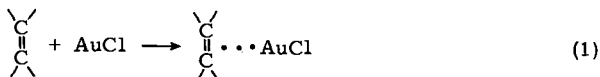
(Eingegangen am 21. Dezember 1971)

Disubstituierte Acetylene $R-C\equiv C-R$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) bilden bei Temperaturen unter 0° mit Gold(I)-chlorid Komplexe des Typs $(R-C\equiv C-R) \cdot AuCl$, mit Gold(III)-chlorid solche des Typs $(R-C\equiv C-R)_n \cdot Au_2Cl_4$ ($n = 1$ oder 2). Der „Mischkomplex“ $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ wurde mit Hilfe seines ^{197}Au -Möbbauser-Spektrums als komplexiertes Gold(I)-Salz der Tetrachlor-goldsäure $[(DMA)_2 \cdot Au]^+ [AuCl_4]^-$ erkannt. Die bei der Darstellung dieses Komplexes aus überschüssigem Dimethylacetylen (DMA) eintretende hälftige Reduktion des Gold(III)-chlorids zu Gold(I) wird durch DMA bewirkt; dabei entsteht *trans*-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten. Die neue Formulierung der „Mischkomplexe“ wird durch die Überführung von $Tolan \cdot AuCl$ in $[Tolan \cdot Au]^+ [AuCl_4]^-$ durch Umsetzung mit Gold(III)-chlorid bestätigt. Die beim „Erwärmen“ von $DMA \cdot AuCl$ und $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ auftretenden 4 Chlorierungsprodukte des DMA wurden identifiziert.

Acetylene-Gold Complexes

Disubstituted acetylenes $R-C\equiv C-R$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) form complexes of the type $(R-C\equiv C-R) \cdot AuCl$ with gold(I)-chloride and complexes of the type $(R-C\equiv C-R)_n \cdot Au_2Cl_4$ ($n = 1$ or 2) with gold(III)-chloride at temperatures below $0^\circ C$. On the basis of its ^{197}Au -Möbbauser-spectrum the „mixed complex“ $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ was shown to be a coordinated gold(I) salt of tetrachloro-auric acid $[(DMA)_2 \cdot Au]^+ [AuCl_4]^-$. In the preparation of this complex with an excess of dimethylacetylene (DMA), half of the auric chloride is reduced to gold(I) by DMA and *trans*-3.4-dichloro-tetramethylcyclobutene is formed. The four chlorinated products of DMA which are generated by „warming“ the substances $DMA \cdot AuCl$ and $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ were identified.

Vor einigen Jahren haben Chalk²⁾ und wir³⁻⁵⁾ unabhängig voneinander gefunden, daß Olefine mit Gold(I)-chlorid, Gold(III)-chlorid oder Goldchlorwasserstoffsäure π -Komplexe bilden. Wir haben bisher zwei Typen von Olefin-Gold-Komplexen unterschieden: solche, die sich vom Gold(I)-chlorid ableiten^{3,4)} und die am besten durch Vereinigung der Komponenten bei tiefer Temperatur nach Gl. (1) entstehen.



¹⁾ Dissertation Univ. München 1972.

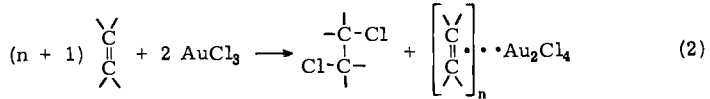
²⁾ A. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4733 (1964).

³⁾ R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Diel, Chem. Ber. **99**, 462 (1966).

⁴⁾ R. Hüttel und H. Reinheimer, Chem. Ber. **99**, 2778 (1966).

⁵⁾ R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Nowak, Chem. Ber. **101**, 3761 (1968).

Den zweiten Typ stellen die „Mischkomplexe“ dar, die aus Olefin und Gold(III)-chlorid bei tiefer Temperatur entstehen. Sie enthalten Gold(I) und Gold(III) nebeneinander und entstehen durch Reduktion der halben Menge des vorhandenen Gold(III)-chlorids durch überschüssiges Olefin gemäß Gl. (2).



Inzwischen haben wir gefunden, daß disubstituierte Acetylene ebenfalls die beiden aus der Olefinreihe bekannten Komplextypen bilden⁶⁾.

I. Acetylen · AuCl-Komplexe

Sie entstehen durch Vereinigung der Komponenten bei Temperaturen von -50 bis -10° in Methylchlorid als lösliche Substanzen, die mit Pentan als farblose Kristalle gefällt werden können. Die folgenden Verbindungen wurden analysenrein isoliert:

	Zersetzung
Dimethylacetylen · AuCl	um 0°
Diäthylacetylen · AuCl	um 0°
Diphenylacetylen · AuCl	$75-78^\circ$ ⁷⁾

Diese Substanzen lassen sich mit Pyridin unter Freisetzung des Liganden und Bildung von Pyridin · AuCl zerlegen. Vom Tolan-Komplex konnte man dank seiner auffallend hohen Beständigkeit ein IR-Spektrum (in Nujol) erhalten, dessen intensive Bande bei $1905-1910/\text{cm}$ für das Vorliegen eines π -Komplexes der Dreifachbindung charakteristisch ist⁸⁾. Das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum von DMA · AuCl, das wir Herrn *H. D. Bartunik* verdanken, stimmt weitgehend mit denjenigen der Olefin · AuCl-Komplexe überein und läßt sich wie diese mit den gesicherten Anschauungen über den Bindungszustand in π -Komplexen deuten⁹⁾.

Tab. 1. ^{197}Au -Mößbauer-Spektren von AuCl und einigen seiner π -Komplexe ($T = 4^\circ \text{K}$)

Verbindung	Chem. Verschiebung IS $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$	El. Quadrupolaufspaltung QS $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$
AuCl ⁹⁾	-1.37 ± 0.02	4.47 ± 0.04
Hexadecen-(1) · AuCl ⁹⁾	1.03 ± 0.03	6.29 ± 0.04
Octadecen-(1) · AuCl ⁹⁾	0.91 ± 0.03	6.41 ± 0.06
DMA · AuCl	0.79 ± 0.02	6.38 ± 0.04

⁶⁾ Vorläufige Mitteil. in einem Vortrag am 20. August 1971 auf dem V. Internat. Kongreß für Organometalchemie in Moskau.

⁷⁾ Bei raschem Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen; in Lösung beginnt die sichtbare Zersetzung schon bei viel tieferer Temperatur.

⁸⁾ *F. L. Bowden* und *A. B. P. Lever*, *J. Organomet. Chem. Rev.* **3**, 227 (1968).

⁹⁾ *H. D. Bartunik*, *W. Potzel*, *R. L. Mößbauer* und *G. Kaindl*, *Z. Physik* **240**, 1 (1970).

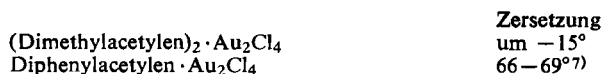
Die NMR-Spektren des Butin- und des Hexin-Komplexes zeigen wie die der beiden freien Alkine nur je 1 Methyl- bzw. Äthyl-Signal. Erwartungsgemäß sind die Resonanzen der Komplexliganden nach tieferem Feld verschoben. Fügt man den Lösungen der Komplexe das betreffende Alkin zu, so verschmelzen die Signale des Komplexes und des Alkins (auch bei -80°) zu *einem* neuen Signal, das zwischen den beiden Signalen der reinen Verbindungen liegt. Diese Erscheinung deutet auf ein sich rasch einstellendes Dissoziationsgleichgewicht hin und gestattet die Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_S sowie der wahren Lagen der Ligandenresonanzen des Komplexes¹⁰⁾.

Tab. 2. NMR-Signale (in CH_2Cl_2 bei -40°) von Alkinen und ihren AuCl -Komplexen, wahre Lage der Ligandensignale und Stabilitätskonstante K_S der Komplexe

	Alkin		Komplex		$K_S = \frac{[\text{Alkin} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{Alkin}] \cdot [\text{AuCl}]}$ l · Mol ⁻¹
	τ_{CH_3}	τ_{CH_2}	$\tau_{\text{beob.}}$	$\tau_{\text{ber.}}$	
Butin-(2)	8.32	—	7.76	7.66	6.3
Hexin-(3)	8.89	7.85	7.34 (CH_2)	7.17 (CH_2)	5.9

II. Acetylen- Au_2Cl_4 -Komplexe

Verbindungen dieses Typs entstehen aus überschüssigem Alkin und Gold(III)-chlorid in Methylenchlorid bei -70 bis -30° als schwerlösliche, gelbe bis braune Kristalle. Analysenrein wurden isoliert:



Auch hier handelt es sich um π -Komplexe. Mit Pyridin werden die Alkin-Liganden wieder in Freiheit gesetzt.

Viele Metallverbindungen lösen eine cyclisierende Di- oder Oligomerisierung von Alkinen aus. Speziell für Gold(III)-chlorid und Acetylen wurde die Bildung eines Komplexes $[\text{Cyclobutadien} \cdot \text{AuCl}_2]^+$ für wahrscheinlich gehalten¹¹⁾. Das Ergebnis der Zersetzung mit Pyridin spricht dagegen, daß es sich bei unserer Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{12} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ um einen Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens handelt.

Das NMR-Spektrum weist nur 1 Signal auf, das im Methylbereich liegt. Es gestattet also zunächst keine Entscheidung, ob Tetramethyl-cyclobutadien oder Butin-(2) als Komplexligand vorliegt. Aber abgesehen davon, daß das Signal unserer Verbindung um mehr als 1 τ bei tieferem Feld liegt als das Signal methylierter Cyclobutadien-Metallkomplexe (vgl. z. B.¹²⁾), verschmilzt dieses Signal wie bei der Substanz $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ mit zugefügtem DMA zu *einer* neuen Resonanz. Damit scheint uns das Vorliegen von Butin-(2) als Ligand gesichert.

Auch hier haben wir nach dem schon genannten Verfahren¹⁰⁾ die Stabilitätskonstante K_S und die wahre Lage des Ligandensignals bestimmt.

¹⁰⁾ M. Nakamo, N. J. Nakamo und T. Higuchi, J. physic. Chem. 71, 3954 (1967).

¹¹⁾ H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

¹²⁾ H. A. Brune, H. P. Wolff, W. Schwab und H. Hüther, Tetrahedron [London] 27, 4361 (1971).

Tab. 3. NMR-Signal und Stabilitätskonstante K_S von Butin-(2) und seinem Au_2Cl_4 -Komplex (in CH_2Cl_2 bei -40°)

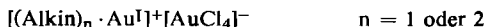
Butin-(2) τ_{CH_3}	$(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$		K_S
	$\tau_{beob.}$	$\tau_{ber.}$	
8.32	7.32	6.97	369

Die ^{197}Au -Mößbauer-Spektren von bisher drei untersuchten Olefin- Au_2Cl_4 -Komplexen konnten bislang nicht ausgewertet werden, weil die Signale nicht genügend aufgelöst werden konnten¹³⁾. Glücklicherweise gelang dies jetzt bei dem ebenfalls von *Bartunik* vermessenen Komplex $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$. Aus Reduktionsversuchen war uns bereits bekannt, daß die Verbindung neben Gold(I) auch Gold(III) im Verhältnis 1 : 1 enthalten mußte. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, sind die beiden Mößbauer-Signale von $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ eindeutig dem Au^+ und dem Anion $[AuCl_4]^-$ zuzuordnen.

Tab. 4. ^{197}Au -Mößbauer-Spektren von $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ und von Vergleichssubstanzen ($T = 4^\circ K$)

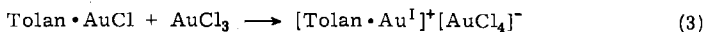
Verbindung	IS (mm · sec ⁻¹)	QS (mm · sec ⁻¹)
$(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ { Au^+	1.46 ± 0.03	6.74 ± 0.06
{ $[AuCl_4]^-$	0.97 ± 0.02	1.37 ± 0.04
$DMA \cdot AuCl$	0.79 ± 0.02	6.38 ± 0.04
$[(C_4H_9)_4N]^+[AuCl_4]^-$ 9)	1.02 ± 0.06	1.31 ± 0.14

Daraus ergibt sich, daß die Komplexverbindungen Alkin · Au_2Cl_4 als



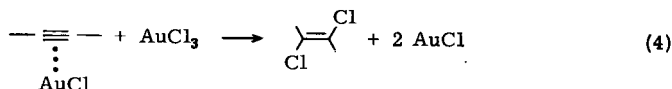
zu formulieren sind. Die verhältnismäßig große Differenz zwischen den IS -Werten von Au^I in $DMA \cdot AuCl$ und $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ ergibt sich aus der Substitution des Cl -Liganden durch DMA . Wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, bewirkt der Ersatz einer $Au \cdots Cl$ -Bindung im festen $AuCl$ durch eine $DMA \cdots Au$ -Koordination eine Verschiebung von IS um mehr als $2 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$. Wird im $DMA \cdot AuCl$ die (überwiegend kovalente) $Au-Cl$ -Bindung durch einen weiteren DMA -Liganden unter Bildung von $[(DMA)_2 \cdot Au^I]^+$ gelöst, so bewirkt dies nochmals eine Verschiebung in der gleichen Richtung.

Eine Bestätigung dieser neuen Auffassung von der Konstitution der „Mischkomplexe“ sehen wir in folgendem Versuchsergebnis: Rührt man fein verteiltes Gold(III)-chlorid mit der äquivalenten Menge der Substanz Tolan · $AuCl$ in Methylenchlorid bei -60° , so wandelt sich das rotviolette Goldsalz in ein graubraunes Kristallpulver um, das nach dem Umkristallisieren die Eigenschaften des Komplexes Tolan · Au_2Cl_4 besitzt. Es ist also Reaktion gemäß Gl. (3) eingetreten.



13) *H. D. Bartunik*, unveröffentlicht.

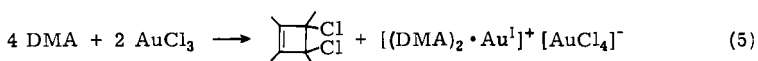
Bei den Verbindungen $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ und $\text{Hexin} \cdot \text{AuCl}$ ist uns die analoge Überführung in die „Mischkomplexe“ nicht gelungen. Grund dafür scheint die größere Reaktionsfähigkeit der Dialkylacetylene zu sein, die zu ihrer raschen Chlorierung führt, bevor noch das Gold(III)-Salz dem Gold(I) sein Chloridion entziehen kann. Als praktisch einziges organisches Reaktionsprodukt von $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ und AuCl_3 wurde *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2) nachgewiesen:



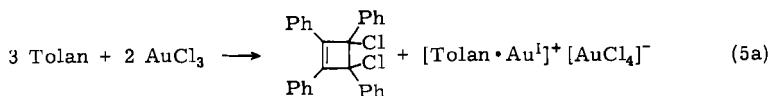
Nichts spricht dagegen, daß auch die in Gl. (2) genannten Komplexverbindungen $(\text{Olefin})_n \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ in gleicher Weise aufgebaut sind, abweichend von der von uns früher⁵⁾ dargelegten Auffassung. Die Erhöhung der Koordinationszahl von Gold(I) durch ein die Dissoziation stark förderndes komplexes Gegenion $[\text{AuCl}_4]^-$ hat z.B. beim Silber ihr schon lange bekanntes Analogon¹⁴⁾.

Bei der Darstellung der Olefin-Mischkomplexe haben wir⁵⁾ nachgewiesen, daß im Normalfall eine Molekel Olefin als Akzeptor für das Chlor wirkt, das vom Gold(III)-chlorid beim Übergang in die Gold(I)-Stufe abgegeben wird, wobei — wie in Gl. (2) ausgedrückt — bei tiefer Temperatur die *trans*-Addition des Halogens überwiegt. In den hier beschriebenen Versuchen mit DMA fanden wir als einziges Chlorierungsprodukt das *trans*-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten, das NMR-spektroskopisch¹⁵⁾ erkannt und durch Vergleich mit der synthetisch leicht herstellbaren Substanz¹⁶⁾ gesichert wurde.

Die Gesamtumsetzung von überschüssigem DMA mit Gold(III)-chlorid verläuft also nach⁴⁾ Gl. (5):



Bei der Bildung des Komplexes $\text{Tolan} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ wirkt das überschüssige Tolan als Chlor-Akzeptor und bildet praktisch quantitativ *trans*-3.4-Dichlor-tetraphenyl-cyclobuten¹⁷⁾ entsprechend Gl. (5a):



Dies ist deswegen interessant, weil wir festgestellt haben, daß dieses Tetraphenyl-derivat nach der von *Criegee* und Mitarb.¹⁶⁾ angegebenen Methode zur Darstellung des Tetramethylderivats (Umsetzung von DMA mit Chlor in Gegenwart von BF_3 bei -20°) nicht entsteht. In den Reaktionen (5) und (5a) scheint das Gold(III)-chlorid nicht die gleiche Rolle (als Lewis-Säure) zu spielen wie das Bortrifluorid im Verfahren von *Criegee*.

14) *W. Quinn* und *D. N. Glew*, *Canad. J. Chem.* **40**, 1103 (1962).

15) *T. J. Katz* und *E. H. Gold*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1601 (1964).

16) *R. Criegee* und *A. Moschel*, *Chem. Ber.* **92**, 2181 (1959).

17) *H. H. Freedman* und *A. M. Frantz jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4165 (1962).

In Versuchen mit stöchiometrischen Mengen DMA sind wir gegenwärtig damit beschäftigt, die Bildung des viergliedrigen Ringes, die — soviel wissen wir schon — ebenfalls über Goldkomplexe verläuft, mechanistisch abzuklären.

III. Thermische Zersetzung der Dimethylacetylen-Gold-Komplexe

Wir haben früher⁵⁾ festgestellt, daß die Olefin-Gold-Komplexe bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur unter Abscheidung von Gold zerfallen, wobei das Halogen auf das Olefin übertragen wird. Ganz entsprechend verhalten sich die Acetylen-Gold-Komplexe, wenn man sie z. B. in Deuteriochloroform auftaut. Im Falle des DMA-Liganden haben wir die Reaktion genauer untersucht und die Produkte identifiziert.

Aus $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ entstehen in der Regel vier chlorhaltige Verbindungen (neben DMA und etwas Chlorwasserstoff). Aber es ist uns nicht gelungen, Reaktionsbedingungen zu finden und einzuhalten, bei denen die vier Substanzen immer in reproduzierbaren Mengenteilen entstehen. Die Tab. 5 gibt deshalb die Mittelwerte aus 5 Versuchen wieder. Sie zeigt deutlich, daß das 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) stets das Hauptprodukt darstellt, gefolgt von *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2), während die beiden anderen Substanzen nur in untergeordneten Mengen anfallen und in 2 Versuchen ganz fehlen. Ein erheblicher Teil des komplex gebundenen DMA entweicht, nur 54% werden als Chlorierungsprodukte wiedergefunden.

Tab. 5. Reaktionsprodukte aus $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ beim langsamen Erwärmen von -30 auf $+20^\circ$ in Deuteriochloroform

Produkt	Menge (%)*)	NMR (τ_{CH_3} **)	Lit.
2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4)***)	61	8.02 } 8.13 } (<i>qu</i> , $J = 1.6$ Hz)	18)
<i>trans</i> -2.3-Dichlor-buten-(2)	24	7.80 (s)	19)
<i>trans</i> -3.4-Dichlor-tetra-methyl-cyclobuten	9	8.24 (s) 8.35 (s)	15)
<i>cis</i> -2.3-Dichlor-buten-(2)	6	7.85 (s)	19)

*) Bezogen auf die in den chlorhaltigen Produkten enthaltenen C_4 -Einheiten.

**) Signale, die nach den in der Spalte „Lit.“ genannten Angaben zur Identifizierung verwendet wurden.

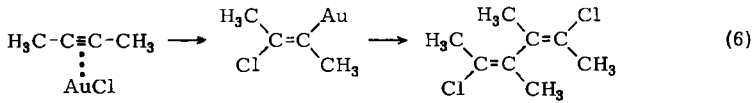
***) Es handelt sich um die gleiche Substanz, die Criegee und Mitarbb.¹⁸⁾ beschrieben haben; bezüglich ihrer Konfiguration darf man aus der Einfachheit des NMR-Spektrums auf einen symmetrischen Bau schließen.

Einfacher gestaltet sich die Zersetzung von $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$, das in 2 Versuchen fast übereinstimmend neben ca. 10% *trans*- + *cis*-2.3-Dichlor-buten-(2) etwa je 45% *trans*-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten und 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) lieferte, wobei allerdings die Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten nur 45% des DMA-Liganden betrug. Der Rest ist als freies Alkin nachgewiesen worden. Zersetzt man $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ in Gegenwart eines etwa zehnfachen Überschusses von DMA, so resultiert in 85proz. Ausbeute (bezogen auf den AuCl -Gehalt des Komplexes)

18) R. Criegee, J. Decker, W. Engel, P. Ludwig und K. Noll, Chem. Ber. 96, 2362 (1963).

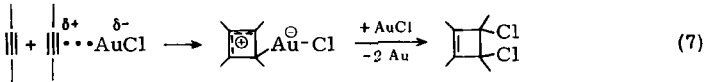
19) Diese Angaben verdanken wir Herrn Doz. Dr. Griesbaum, Univ. Karlsruhe, mitgeteilt durch Herrn Prof. R. Criegee.

3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten als praktisch alleiniges Reaktionsprodukt. Wahrscheinlich verläuft die Zersetzung von $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ über eine Vinyl-Gold(I)- σ -Verbindung:



Der Übergang dieser Gold- σ -Verbindung in 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) hat sein Vorbild im Verhalten der ein- oder zweifach methylierten Vinyl-Silber(I)-²⁰⁻²²) oder Vinyl-Kupfer(I)-Verbindungen²²), die in die entsprechenden Hexadiene bei Temperaturen um -20° übergehen.

Bei der Bildung des Dichlor-cyclobuten-Ringes muß freies DMA beteiligt sein. Da in diesem Fall nach unserer Beobachtung die Goldabscheidung deutlich langsamer verläuft als bei der Zersetzung des reinen $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ nach Gl. 6, muß die Reaktion (7) zwar einen raschen Primärschritt enthalten (da sonst (6) bevorzugt wäre), der aber (vor Abspaltung des metallischen Goldes) zu einer relativ stabilen Zwischenstufe führt. Diesen Forderungen wird der folgende mechanistische Vorschlag gerecht (Gl. 7):



In erster Linie haben wir Herrn Dipl.-Phys. *H. D. Bartunik* vom Physik-Department der Technischen Universität München für die Aufnahme und Diskussion von Mößbauer-Spektren zu danken, ferner der *Chemische Werke Hüls AG* (Herrn Prof. *H. Hellmann*) für die freundliche Überlassung von Dimethylacetylen. Herr *H. Huber* hat den größten Teil der NMR-Spektren aufgenommen, Herr *H. Schulz* die oft schwierigen Mikroanalysen sehr sorgfältig ausgeführt. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit durch Sachmittel.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Komplexverbindungen benutzten wir geschlossene Schlenk-Rohre und arbeiteten unter Feuchtigkeitsausschluß, Durchleiten von Stickstoff und Kühlung mit Äthanol/Trockeneis. Die gebildeten Niederschläge wurden unter Stickstoff auf Glasfritten G 3 abfiltriert, die so konstruiert waren, daß auch sie mit Äthanol/Trockeneis gekühlt werden konnten. Durch Anlegen von Vakuum wurden die Substanzen direkt auf der Fritte unter Kühlung getrocknet.

Da die Bestimmung des Goldes als Rückstand bei der C,H-Verbrennungsanalyse häufig schwankende Werte lieferte, wurde in solchen Fällen der Gehalt durch Reduktion mit Natriumboranat, Auswaschen und Glühen des Metalls bestimmt.

Ein wichtiger Faktor zur Darstellung reiner Komplexverbindungen und zur Erzielung guter Ausbeuten ist die Verwendung reiner Goldchloride.

Gold(III)-chlorid: Das in üblicher Weise erhaltene *Hydrat der Goldchlorwasserstoffsäure* wurde im langsamen *Chlorstrom* auf maximal 160° erhitzt. Dabei mußte durch sorgfältiges Röhren mit einem Glasstab eine Überhitzung der Substanz an der Gefäßwand vermieden

²⁰) *F. Glockling*, J. chem. Soc. [London] 1955, 716.

²¹) *F. Glockling* und *D. Kingston*, J. chem. Soc. [London] 1959, 3001.

²²) *G. M. Whitesides* und *Ch. P. Casey*, J. Amer. chem. Soc. 88, 4541 (1966).

werden wegen der Gefahr von $AuCl$ -Bildung. Zur Prüfung auf Freiheit von Wasser wurde das Produkt mit trockenem Methylenchlorid geschüttelt, wobei nur eine ganz schwache Gelbfärbung auftreten durfte. Einen Gehalt an $AuCl$ erkannte man durch Auflösen in Wasser, das völlig rückstandsfrei erfolgen mußte.

Gold(I)-chlorid wurde durch Erhitzen von trockenem $AuCl_3$ im Chlorwasserstoffstrom auf $170-180^\circ$ unter fortwährendem Umrühren dargestellt. Das Ende der Reaktion erkannte man daran, daß der abziehende Chlorwasserstoff kein Chlor mehr enthielt.

Dimethylacetylen · AuCl: 940 mg (4.0 mMol) $AuCl$ wurden auf einmal zu einer auf -40° gekühlten Lösung von 690 mg (12.5 mMol) *DMA* in 10 ccm absol. Methylenchlorid gegeben. Nach 40 Min. war alles $AuCl$ in Lösung gegangen. Eine geringe Menge eines grünlich-weißen Niederschlags hatte sich gebildet. Nach Kühlen auf -78° wurde mit Pentan von -78° versetzt. Die ausfallenden farblosen Nadeln wurden abfiltriert, mit Pentan bei -40° gewaschen und bei der gleichen Temperatur und 0.1 Torr 20 Min. getrocknet. Ausb. 90%.

$C_4H_6 \cdot AuCl$ (286.5) Ber. C 16.75 H 2.09 Au 68.80 Gef. C 15.79 H 2.04 Au 68.83

Die Substanz beginnt sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 0 bis 5° unter Grünfärbung zu zersetzen. Sie ist in Methylenchlorid oder Chloroform auch bei -30 bis -50° relativ gut löslich. Als bestes Lösungsmittel hat sich ein Gemisch Nitrobenzol/Chloroform (1:1) bewährt.

Zur Zerlegung der Komplexverbindung wurden etwa 100 mg in 1 ccm kaltem Chloroform teils gelöst, teils suspendiert und mit reinstem vorgekühltem *Pyridin* versetzt. Sofort bildete sich ein Niederschlag von *Pyridin · AuCl*, das Filtrat davon enthielt im NMR-Spektrum nur das Butin-(2)-Signal bei τ 8.32.

Diäthylacetylen · AuCl: Darstellung analog der vorstehenden Vorschrift. Man erhielt farblose Nadeln, deren Löslichkeit etwas besser ist als die des Butin-Komplexes.

$C_6H_{10} \cdot AuCl$ (314.5) Ber. C 22.90 H 3.18 Au 62.75 Gef. C 20.72 H 2.93 Au 63.55

Die Umsetzung mit Pyridin in Deuteriochloroform hatte das dem Butin-Komplex entsprechende Ergebnis.

Diphenylacetylen · AuCl: 745 mg (3.2 mMol) $AuCl$, in 10 ccm absol. Methylenchlorid bei -30° durch starkes Rühren verteilt, wurden mit 2.0 g (11 mMol) *Tolan* versetzt und 3 Tage bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich eine grünlich-weiße Substanz über einer kleinen Menge metallischen Goldes gebildet. Bei -70° wurde filtriert und der Niederschlag mit 50 ccm kaltem Pentan gewaschen. Nun löste man ihn bei -10° in Methylenchlorid und versetzte die filtrierte Lösung bei -78° mit kaltem Pentan. Die entstandenen Nadeln wurden bei -40° abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei $-25^\circ/0.1$ Torr 1 Stde. getrocknet. Ausb. 76%. Bei raschem Aufheizen im Schmelzpunktsröhrchen begann sich die Substanz ab 72° braun zu färben und zersetzte sich unter Sintern bei $75-78^\circ$.

$C_{14}H_{10} \cdot AuCl$ (400.5) Ber. C 40.90 H 2.44 Au 47.90 Gef. C 41.39 H 2.56 Au 48.05

Die gleiche Substanz kann rascher aus $DMA \cdot AuCl$ oder $Hexin \cdot AuCl$ durch Umsetzung mit überschüss. *Tolan* erhalten werden. Dazu wurden z. B. 500 mg (1.75 mMol) $DMA \cdot AuCl$ in 10 ccm absol. Methylenchlorid bei -30° mit 520 mg (3.5 mMol) *Tolan* 20 Min. gerührt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Pentan gefällt und filtriert. Ausb. 95%.

$(Dimethylacetylen)_2 \cdot Au_2Cl_4$: 810 mg (15.0 mMol) *Butin-(2)* wurden bei -65° zu einer Suspension von 985 mg (3.25 mMol) $AuCl_3$ in 10 ccm absol. Methylenchlorid gegeben. Man rührte bei dieser Temperatur, bis das rotviolette Gold(III)-Salz verschwunden und ein kräftig gelber, flockiger Niederschlag entstanden war. Sobald beim Absitzen des Niederschlags kein $AuCl_3$ mehr erkennbar war (meist nach etwa 70 Min.), wurde bei -78° filtriert,

der Niederschlag mit 30 ccm kaltem Pentan gewaschen und bei $-30^{\circ}/0.1$ Torr 30 Min. getrocknet. Ausb. 77%. Zitronengelbe Nadeln, die sich ab etwa -15° zersetzen.

$C_8H_{12} \cdot Au_2Cl_4$ (643.9) Ber. C 14.92 H 1.86 Au 61.19 Gef. C 14.70 H 1.93 Au 60.62

Die Substanz ist völlig unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. In Chloroform oder Methylenchlorid ist sie bei tiefen Temperaturen ein wenig löslich, ab -20° aber beginnt bereits die Zersetzung der gelösten Substanz. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums eignet sich am besten das Gemisch Nitrobenzol/Chloroform (3:1), das bis etwa -40° flüssig bleibt.

Zur Zersetzung mit Pyridin wurde die Substanz unter Stickstoff bei -40° in Deuteriochloroform durch Rühren fein verteilt und dann tropfenweise mit einem kleinen Überschuß an reinstem Pyridin (1.1 Mol Pyridin/g-Atom Au) versetzt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, den man abfiltrierte, nachdem man das Gemisch langsam auf Raumtemperatur sich hatte erwärmen lassen. Im NMR-Spektrum des Filtrats war nur ein Singulett bei τ 8.32, das von DMA herrührt, zu beobachten.

Der gelbe Niederschlag wurde aus absol. Äthanol umkristallisiert und 3 Stdn. bei $20^{\circ}/0.1$ Torr getrocknet. Analyse, Zersetzungstemperatur und IR-Spektrum stimmten mit den beschriebenen Eigenschaften⁵⁾ von $(Pyridin)_2 \cdot Au_2Cl_4$ überein.

Die Mutterlauge aus der Darstellung von $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ wurde zur Zerlegung evtl. noch gelösten Komplexes mit Pyridin versetzt und dann bei Raumtemperatur i. Vak. eingedampft. Das NMR-Spektrum des in CCl_4 gelösten Rückstandes zeigt nur die beiden CH_3 -Singuletts des 3,4-Dichlor-tetramethyl-cyclobutens bei τ 8.24 und 8.35. Identifizierung und Mengenbestimmung durch Zugabe einer synthetischen Vergleichsprobe.

Diphenylacetylen $\cdot Au_2Cl_4$

a) In Methylenchlorid: 1.16 g (3.83 mMol) $AuCl_3$ wurden in 40 ccm Methylenchlorid bei -40° fein verteilt. Dann gab man 710 mg (3.99 mMol) Tolan zu und rührte bei -40° etwa 1 Stde., bis alles $AuCl_3$ reagiert hatte. Der entstandene dicke graubraune Niederschlag wurde bei -78° abfiltriert, mit 20 ccm kaltem Pentan gewaschen und schließlich bei $-25^{\circ}/0.1$ Torr getrocknet. Diese, in 70proz. Ausbeute gebildete Rohsubstanz schmolz bei $61-64^{\circ}$ (Zers.). Zur Reinigung wurde sie in Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst und diese Lösung sofort (!) in eine auf -78° gekühlte Vorlage filtriert. Dabei fallen die feinen, graubraunen Nadeln der reinen Substanz aus. Ausb. beim Umfällen 60%.

$C_{14}H_{10} \cdot Au_2Cl_4$ (714.0) Ber. C 23.55 H 1.41 Au 55.18 Gef. C 23.19 H 1.42 Au 54.79

Versetzt man das Filtrat des rohen Komplexes mit Pyridin und dampft es i. Vak. ein, so erhält man bei Behandlung des schmierigen Rückstandes mit Eisessig das darin schwerlösliche *trans*-3,4-Dichlor-tetraphenyl-cyclobuten, dessen Schmp. durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig auf $192-193^{\circ}$ (Lit.¹⁷⁾: $193-195^{\circ}$) gesteigert wurde. Ausb. 10%.

Da zu erkennen war, daß in Wahrheit viel mehr des Cyclobutenderivats vorhanden war, als sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit isolieren ließ, wurde in einem zweiten Ansatz das Filtrat des rohen Komplexes nach Zusatz von Pyridin an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. V) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 ließ sich zunächst das überschüss. Tolan eluieren, dann mit Äthanol das Cyclobutenderivat. Es wurde ohne weitere Reinigung mit heißer 50proz. Schwefelsäure²³⁾ in Tetraphenylfuran vom Schmp. $170-171^{\circ}$ übergeführt. Da diese Überführung literaturgemäß mit 75% Ausbeute verläuft, ließ sich errechnen, daß das Cyclobutenderivat praktisch quantitativ entstanden sein mußte.

b) Stellte man die gleiche Substanz in Nitrobenzol/Methylenchlorid (4:3) her, so fiel sie sofort rein an. Ausb. 55%.

Gef. C 23.15 H 1.42 Au 55.65

²³⁾ A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2329 (1962).

c) Aus Diphenylacetylen·AuCl und AuCl₃: 432.4 mg (1.054 mMol) Tolan·AuCl wurden bei -60° in 15 ccm Methylchlorid/Nitrobenzol (2:1) mit 317.1 mg (1.048 mMol) AuCl₃ versetzt und 14 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Es entstand ein einheitliches gelbbraunes Kristallisat, das bei -40° unter Stickstoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei -30°/0.1 Torr 2 Stdn. getrocknet wurde. Ausb. 90%. Zers. (im Röhrchen) um 68°.

Gef. C 24.01 H 1.48 Au 54.88

Thermische Zersetzung von (DMA)₂·Au₂Cl₄: Die bei -60° bereitete Suspension von 1 g Substanz in 1 ccm Deuteriochloroform ließ man unter Umrühren innerhalb von 3 Stdn. auf +20° kommen, dann wurde nochmals 3 Stdn. gerührt. Zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs wurde ein langsamer Strom von Stickstoff über das Gemisch geleitet. Eventuell vorhandene leichtflüchtige organische Stoffe (DMA) wurden in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei -78° kondensiert. Das Gemisch begann sich ab etwa -20° grün zu färben und wurde dann allmählich schwarz. Nach Beendigung des Versuches wurde durch eine Fritte G 4 filtriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht. Ergebnis der Analyse und Lage der Signale s. Tab. 5.

Die thermische Zersetzung von DMA·AuCl wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt.

Von den zur Identifizierung der Reaktionsprodukte nötigen Vergleichssubstanzen wurden 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) und trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten nach l. c.¹⁸⁾ und ¹⁶⁾ dargestellt. trans- und cis-2.3-Dichlor-buten-(2) erhielten wir durch langsames Einleiten von Chlor in flüssiges DMA bei 0°. Sobald 2.2.3.3-Tetrachlor-butan auszukristallisieren begann, wurde filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf, der hauptsächlich aus DMA bestand, wurden zuerst das trans- dann das cis-2.3-Dichlor-buten-(2) aufgefangen und durch ihre NMR-Signale¹⁹⁾ identifiziert.

Ein Versuch zur Chlorierung von Tolan in Äther in Gegenwart von BF₃-Ätherat bei -20°, analog der eben zitierten Vorschrift zur Darstellung von 3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten, lieferte in 60% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Chlor) das bekannte, als schwerlösliches Kristallisat ausfallende trans-Dichlor-stilben vom Schmp. 140–141°. In der Mutterlauge ließen sich keine Anzeichen für die Anwesenheit von trans-3.4-Dichlor-tetraphenyl-cyclobuten finden.

[492/71]