

Rudolf Hüttel und Hans Forkl<sup>1)</sup>

## $\pi$ - und $\sigma$ -Komplexe aus Dimethylacetylen und Gold(III)-chlorid als Vorstufen der Bildung von 3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

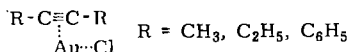
(Eingegangen am 10. Mai 1972)

Gold(III)-chlorid tritt mit unterschüssigen bzw. äquivalenten Mengen Dimethylacetylen bei tiefen Temperaturen zu roten  $\pi$ -Komplexen (**3** bzw. **4**) zusammen, die sich in kurzer Zeit spontan in Gold(III)- $\sigma$ -Verbindungen (**5** bzw. **6**) mit der Anordnung 2-Chlor-1-methylpropenylgold-dichlorid umlagern. Diese Gruppe liefert mit weiterem, überschüssigen Dimethylacetylen das 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (**2**), wobei das  $\sigma$ -gebundene Gold zur einwertigen Stufe reduziert wird. Das andere isolierbare Endprodukt dieser Umsetzung ist der schon bekannte  $\pi$ -Komplex Bis(dimethylacetylen)-gold(I)-tetrachloroaurat (**1**).

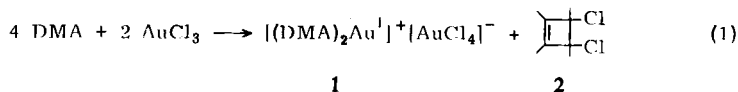
### $\pi$ - and $\sigma$ -Complexes from Dimethylacetylene and Gold(III) Chloride as Intermediates for the Formation of 3.4-Dichlorotetramethylcyclobutene

At low temperatures gold(III) chloride with deficient or equivalent amounts of dimethylacetylene forms red  $\pi$ -complexes (**3** or **4**) which, after a short time, spontaneously rearrange to gold(III)  $\sigma$ -compounds (**5** or **6**), containing the 2-chloro-1-methylpropenylgold dichloride group. With an excess of dimethylacetylene this group reacts to give 3.4-dichloro-1.2.3.4-tetramethyl-1-cyclobutene (**2**). In the course of this reaction the  $\sigma$ -bonded gold is reduced to gold(I), which can be isolated as the known  $\pi$ -complex bis(dimethylacetylene)gold(I) tetrachloroaurate (**1**).

Vor kurzem konnten wir über die Darstellung von Goldkomplexen disubstituierter Acetylene berichten<sup>2)</sup>. Während Gold(I)-chlorid bei unter 0° in einfacher Addition  $\pi$ -Komplexe des Typs



bildet, reagieren die gleichen Acetylene, bei  $-70$  bis  $-30^\circ$  im Überschub angewendet, mit Gold(III)-chlorid unter häftiger Reduktion des dreiwertigen Goldes, so daß Acetylenkomplexe wiederum des einwertigen Goldes entstehen, ein Teil des Alkins aber in Dichlorcyclobutenderivate übergeführt wird. Für Dimethylacetylen (DMA) ließ sich die folgende Bruttoreaktionsgleichung aufstellen<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> Dissertation, Univ. München 1972.

<sup>2)</sup> R. Hüttel und H. Forkl, Chem. Ber. 105, 1664 (1972).

Um die vermuteten Zwischenstufen dieser Reaktion fassen zu können, ließen wir  $\text{AuCl}_3$  bei möglichst tiefer Temperatur ( $-78^\circ$ ) und begrenzte Mengen DMA, nämlich  $1/2$  und 1 Mol, in Methylchlorid aufeinander einwirken. Tatsächlich genügte bereits  $1/2$  Mol DMA, um das sonst fast unlösliche  $\text{AuCl}_3$  zu einer tiefroten Flüssigkeit aufzulösen. Die Reaktionstemperatur kann bis auf maximal  $-30^\circ$  erhöht werden.

Beide Lösungen (mit  $1/2$  und 1 Mol DMA) zeigen nur je ein NMR-Signal, nämlich je ein Singulett im Methylbereich bei  $\tau$  7.56 bzw. 7.36. Beide Signale lassen sich  $\pi$ -gebundenem DMA zuordnen.

Tab. 1. NMR-Spektren von Dimethylacetylen (DMA) und seinen Gold-Komplexen (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ$ )

| Substanz  | $\tau$ |
|---|--------|
| DMA   | 8.32   |
| $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$                      | 7.76   |
| $[(\text{DMA})_2\text{AuI}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ (1) | 7.32   |
| $\text{DMA} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$ (3)       | 7.56   |
| $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$ (4)   | 7.36   |

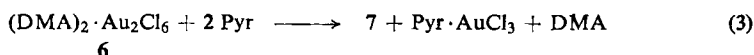
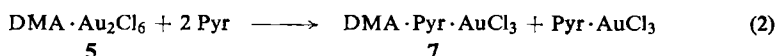
Auf Zugabe von kaltem Pentan bei  $-78^\circ$  fallen aus beiden Lösungen ziegelrote, feinkristalline Substanzen aus, deren Analysen gut auf die Zusammensetzungen  $\text{DMA} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$  (3) und  $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$  (4) stimmen. Beim Wiederauflösen in Methylchlorid treten in den Lösungen die bereits bezeichneten NMR-Signale des komplex gebundenen DMA wieder auf. Auf Zugabe von Pyridin verschwinden diese Absorptionen, dafür erscheint das Singulett des freien DMA bei  $\tau$  8.32, und die bekannte<sup>3)</sup> gelbe Pyridinverbindung von  $\text{AuCl}_3$  kristallisiert aus.

Nach alledem muß angenommen werden, daß die beiden Substanzen 3 und 4 die bisher unbekanntenen  $\pi$ -Komplexe des dreiwertigen Goldes mit dem Alkin darstellen.

Die roten Lösungen von 3 und 4 sind unbeständig. Nach einigen Minuten bereits fällt (bei  $-30$  bis  $-40^\circ$ ) ein orange- bis ockergelber feinkristalliner Niederschlag aus. Der aus der Lösung von 3 entstandene Niederschlag 5 hat die gleiche Bruttozusammensetzung wie 3, die aus der Lösung von 4 fallende Substanz 6 hat entsprechend die Zusammensetzung ihrer Muttersubstanz 4.

Beide Substanzpaare (3 und 5 bzw. 4 und 6) sind nicht identisch. Wegen der Unlöslichkeit von 5 und 6 in allen Lösungsmitteln können keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Jedoch führt die Umsetzung mit Pyridin zu löslichen Substanzen. Die wichtigste Verbindung, die sowohl aus 5 wie auch aus 6 erhalten wird, ist ein löslicher, gelber, kristalliner Komplex der Bruttoformel  $\text{DMA} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$  (7). Aus 5 bildet sich außerdem  $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$ , 6 liefert äquivalente Mengen von  $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$  und DMA.

Die Bruttogleichungen für die Zerlegung von 5 und 6 mittels Pyridin lauten also:



<sup>3)</sup> M. S. Kharasch und H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. 52, 2919 (1932).

Die verhältnismäßig gute Beständigkeit von **7** im Verein mit der günstigen Löslichkeit erlauben die Anwendung von Untersuchungsmethoden, denen die Verbindungen **3–6** verschlossen sind, und die Aufstellung einer dementsprechend sicheren Strukturformel.

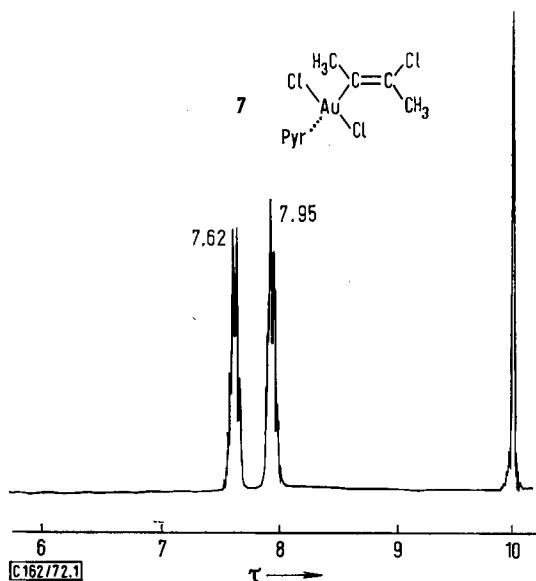
Diese experimentellen Einzelergebnisse sind neben den Analysenwerten:

1. Das Molgewicht entspricht ziemlich exakt dem der einfachen Grundformel, d.h. es liegt sicherlich keine Assoziation, sondern im Gegenteil wahrscheinlich eine sehr geringe Dissoziation der Komplexbestandteile vor.

2. Das ESCA-Spektrum<sup>4)</sup> stellt eindeutig die Anwesenheit ausschließlich von dreiwertigem Gold in der Verbindung fest.

3. Das IR-Spektrum (in Nujol) zeigt eine charakteristische Bande bei 1620/cm, in einem Gebiet also, in dem den Alkin-Gold-Komplexen, soweit sie untersucht werden konnten, jede Absorption fehlt, und die auch im Pyridin nicht vorkommt. Die Bande ist einer unsymmetrisch substituierten Doppelbindung zuzuordnen.

4. Im NMR-Spektrum von **7** (Abbild. 1) treten statt des einfachen Singulets des freien oder  $\pi$ -gebundenen DMA 2 Quartetts bei  $\tau$  7.62 und 7.95 auf, d.h. die beiden



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Methylbereichs von „DMA·Pyr·AuCl<sub>3</sub>“ **7** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –40°)

CH<sub>3</sub> des DMA sind nicht mehr äquivalent. Die Kopplungskonstante  $J = 1.6$  Hz liegt im Bereich der Homoallylkopplung<sup>5)</sup>. Der Schwerpunkt der Pyridinsignale ist in **7** gegenüber dem freien Heterocyclus um etwa 0.35 ppm nach tieferem Feld ver-

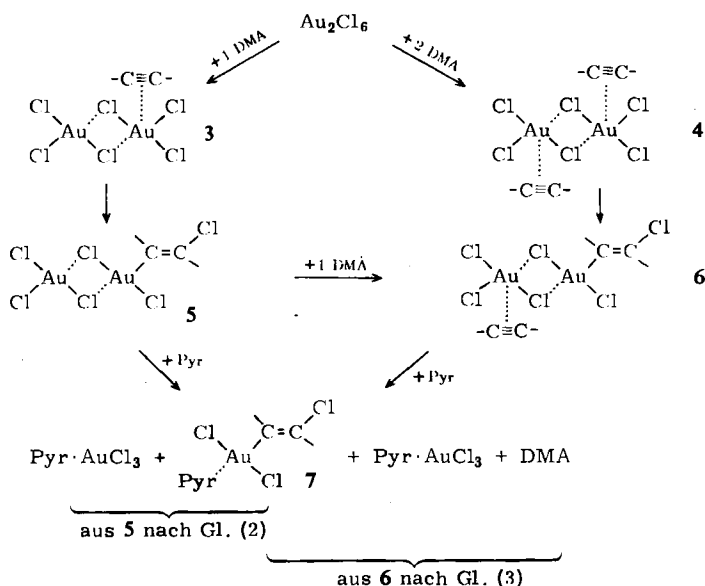
<sup>4)</sup> Wir verdanken es dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dipl.-Chem. F. Holsboer, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Lehrstuhl Prof. W. Beck.

<sup>5)</sup> H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 163, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

schoben, was auf eine komplexe Bindung hindeutet. Die Tatsache, daß in **7** der „Alkin-Ligand“ zusammen mit Pyridin neben Gold(III) vorliegt, schließt aus, daß es sich um einen  $\pi$ -Komplex des „Liganden“ handelt, weil ein solcher durch das Amin zerlegt und das Alkin in Freiheit gesetzt würde. Das gleiche gilt natürlich auch für die Vorstufen **5** und **6**, aus denen **7** durch Einwirkung von Pyridin hervorgeht.

Nach all diesen Ergebnissen kommt für **7** nur die Struktur eines mit Pyridin komplexierten und dadurch stabilisierten 2-Chlor-1-methyl-propenylgold(III)-dichlorids in Betracht. Als Argument für die von uns bevorzugte *trans*-Anordnung mag die Tatsache dienen, daß beim Erhitzen auf 150–170° ausschließlich das *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2) entsteht.

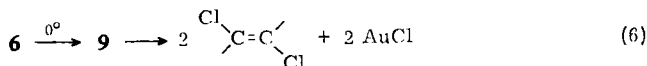
Die bisherigen Ergebnisse sind im folgenden Schema zusammengefaßt:



Es handelt sich also um die primäre Bildung eines  $\pi$ -Komplexes aus Alkin und  $\text{AuCl}_3$ , gefolgt von einem Sekundärschritt, in dem ein  $\pi$ -gebundenes Alkin in eine  $\sigma$ -Gold(III)-Kohlenstoff-Verbindung übergeht. Daß in **4** bzw. **6** die beiden Liganden auf die beiden  $\text{AuCl}_3$  einer  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Einheit verteilt sind, ist eine willkürliche, aber plausible Annahme. Auffallend jedenfalls bleibt — und darauf gründen wir angesichts der Unmöglichkeit von Molekulargewichtsbestimmungen die Verdoppelung der einfachen Molekularformel — daß unter den von uns gewählten Bedingungen in **6** reproduzierbar nur jeweils die *Hälfte* des Gold(III)  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -gebunden vorliegt. Dies wird durch Abbild. 2 bewiesen, die eine Aufnahme des NMR-Spektrums einer mit Pyridin versetzten Lösung von **6** wiedergibt, nachdem das unlösliche  $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$  abgetrennt worden ist. DMA und Chlor-methyl-propenylgold(III)-dichlorid-pyridin **7** liegen genau im Verhältnis 1 : 1 vor.



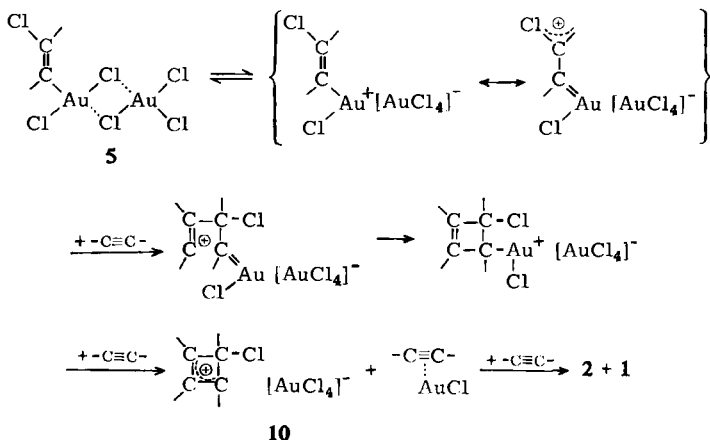
Geht man mit der Temperatur, bei der **6** sich umsetzen soll, von  $-40^\circ$  sofort auf  $0^\circ$ , so erhält man ein Gemenge von Gold und AuCl als schwarzen Niederschlag, während die Methylenchloridlösung ausschließlich *trans*-2,3-Dichlor-buten-(2) in praktisch quantitativer Ausbeute enthält:



Um die  $\sigma\pi$ -Verbindung **6** rasch und quantitativ in **1** + **2** überzuführen, ist es nötig, sie mit *freiem* DMA umzusetzen. Schon bei  $-78^\circ$  entsteht dann schnell ein zitronengelber Niederschlag, der aus reinem **1** besteht, im Filtrat ist nur **2** enthalten. Also ist die folgende Reaktion eingetreten:



Über den Mechanismus der eigentlichen Ringschlußreaktion des DMA zu **2** geben die geschilderten Ergebnisse keinen Aufschluß. Gesichert erscheint uns nur, daß eine Chlorolefin-gold- $\sigma$ -Verbindung **5** oder **6** und freies DMA als die eigentlichen Reaktionspartner zu gelten haben, etwa in folgender Weise:



Unserem Bemühen, mehr Licht in diese Reaktionsfolge dadurch zu bringen, daß wir den einen, nachträglich zugesetzten Reaktionspartner durch Hexin(3) oder Tolan ersetzen, war kein Erfolg vergönnt. Wohl trat auch in diesen Fällen Reaktion ein. In Übereinstimmung mit dem vorstehenden Schema wurden statt **1** die reinen Komplexe (Hexin)<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bzw. Tolan·Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> isoliert. Aber die NMR-Spektren der Filtrate dieser Komplexe, die gemischt substituierte Dichlor-cyclobuten-Derivate enthalten sollten, waren so kompliziert, daß neben der Bildung der über das Carboonium-Ion **10** in diesen Fällen zu erwartenden verschiedenen Isomeren Nebenreaktionen eingetreten sein mußten, die das Bild bis zur Unkenntlichkeit verwischten.

Den *Chemischen Werken Hüls AG* (Herrn Prof. H. Hellmann) danken wir für Überlassung von Dimethylacetylen, Herrn Dipl.-Chem. F. Holsboer für die Aufnahme und Interpretation eines ESCA-Spektrums. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit durch einen Sachkredit.

## Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorbemerkungen zum Arbeiten mit Gold-Komplexen vgl. I. c. 2).

1.  $\pi$ -DMA·Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (3): 814 mg (2.68 mMol) AuCl<sub>3</sub> werden in 10 ccm absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-40^\circ$  mit 85 mg (1.61 mMol) Dimethylacetylen (DMA) in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> *langsam* im Verlauf von etwa 5 Min. versetzt. Nach wenigen Min. hat sich alles AuCl<sub>3</sub> gelöst. Es ist eine tiefrote Lösung entstanden, die sofort mit 20 ccm Pentan von  $-78^\circ$  versetzt wird. Beim Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ$  scheidet sich ein ziegelroter, feinkristalliner Niederschlag aus. Er wird bei  $-78^\circ$  abfiltriert, mit gekühltem Pentan gewaschen und bei  $-40^\circ$  und 0.1 Torr 10 Min. lang getrocknet.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (661.0) Ber. C 7.23 H 0.91 Au 59.6 Gef. C 7.89 H 1.21 Au 60.1

Das NMR-Spektrum einer bei  $-40^\circ$  frisch bereiteten Lösung der Substanz in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CDCl<sub>3</sub> zeigt ein Singulett bei  $\tau$  7.56.

*Umsetzung mit Pyridin:* 420 mg 3 (0.64 mMol) werden bei  $-78^\circ$  in 1 ccm CDCl<sub>3</sub> gelöst und sofort mit einem Überschuß an reinem Pyridin versetzt. Der sich bildende Niederschlag von Pyr·AuCl<sub>3</sub> wird abfiltriert: 485 mg (98% des eingesetzten Au<sup>III</sup>). Schmp. 223–225° (Lit.<sup>3)</sup>: 225°). Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem eines authentischen Präparats, die Analyse beweist die Summenformel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·AuCl<sub>3</sub>.

Das Filtrat des Niederschlags zeigt im NMR ausschließlich das Singulett des freien DMA bei  $\tau$  8.32.

*Umsetzung mit DMA:* Gibt man zu einer Lösung von 3 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-40^\circ$  überschüssiges DMA, so entsteht rasch ein gelber Niederschlag von 1. Man filtriert ab und findet im Filtrat NMR-spektroskopisch ausschließlich 2 (2 Singulett bei  $\tau$  8.24 und 8.35<sup>7)</sup>).

2.  $\pi$ -(DMA)<sub>2</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (4): 110 mg (2.0 mMol) DMA werden *auf einmal* zu einer Suspension von 540 mg (1.75 mMol) AuCl<sub>3</sub> in 5 ccm absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Nach 5 Min. ist eine intensiv rote Lösung entstanden. Die Temperatur kann zwischen  $-35$  und  $-60^\circ$  liegen. Auf Zugabe von 15 ccm kaltem Pentan ( $-78^\circ$ ) fällt ein ziegelroter Niederschlag aus. Unter Rühren wird auf  $-78^\circ$  abgekühlt und dann bei dieser Temp. abfiltriert. Nach Waschen mit gekühltem Pentan wird das rotorangefarbene, feinkristalline Pulver bei  $-40^\circ$  und 0.1 Torr 1 Stde. getrocknet. Ausb. 500 mg (80% des eingesetzten Au<sup>III</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (715.0) Ber. C 13.45 H 1.68 Au 55.20 Gef. C 13.48 H 1.89 Au 55.45

Das NMR-Spektrum muß wie im Falle von 3 sehr rasch aufgenommen werden, da sonst ein bald ausfallender Niederschlag sehr stört. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CDCl<sub>3</sub> bei  $-40^\circ$  wird ein Singulett bei  $\tau$  7.36 gefunden.

*Umsetzung mit Pyridin:* Der wie bei 3 durchgeführte Versuch liefert 96% des eingesetzten Au<sup>III</sup> als Pyr·AuCl<sub>3</sub>. Das Filtrat des Niederschlags enthält nur DMA, kenntlich an seinem Singulett bei  $\tau$  8.32.

3. 2-Chlor-1-methyl-propenylgold-dichlorid-gold(III)-chlorid (5): Lösungen von 3 scheiden zwischen  $-30$  und  $-78^\circ$  schnell und quantitativ einen orangegeilen Niederschlag aus. Durch Waschen mit gekühltem Pentan und Trocknen bei  $-40^\circ$  und 0.1 Torr wird ein fein kristallines Pulver der gleichen Bruttozusammensetzung wie das Ausgangsmaterial erhalten.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>·Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (661.0) Ber. C 7.23 H 0.91 Au 59.6 Gef. C 6.93 H 1.13 Au 59.9

<sup>7)</sup> R. Criegee und A. Moschel, Chem. Ber. 92, 2181 (1959).

**Umsetzung mit Pyridin:** 680 mg (1.04 mMol) **5** werden in 5 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ$  suspendiert und mit einem kleinen Überschuß (1.05 Pyr/Au) Pyridin versetzt. Dann wird unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht und das ausfallende  $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$  abgesaugt. Ausb. 190 mg (0.498 mMol, entsprechend der Hälfte des eingesetzten  $\text{Au}^{\text{III}}$ ).

Das Filtrat wird eingedampft und hinterläßt dabei 210 mg (0.482 mMol) **7**. Analyse und Charakterisierung dieser Verbindung siehe Abschnitt 5b). Der Goldgehalt entspricht der anderen Hälfte des in diesem Versuch eingesetzten  $\text{Au}^{\text{III}}$ .

**Umsetzung mit DMA:** 620 mg (0.94 mMol) **5**, in 10 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, werden unter Rühren mit 50 mg (0.92 mMol) DMA versetzt. Nach 20 Min. Rühren bei  $-78^\circ$  wird das Unlösliche abfiltriert und in der üblichen Weise gewaschen und getrocknet. Es sind 650 mg **6** entstanden.

$\text{C}_8\text{H}_{12} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$  (715.0) Ber. C 13.45 H 1.68 Au 55.20 Gef. C 13.13 H 1.63 Au 54.90

**4. 2-Chlor-1-methyl-propenylgold-dichlorid-dimethylacetylen-gold(III)-chlorid (6):** Darstellung analog Substanz **5** durch Stehenlassen der Lösung von **4** bei Temperaturen zwischen  $-30$  und  $-78^\circ$ . Orangegelbes, feinkristallines Pulver.

$\text{C}_8\text{H}_{12} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_6$  (715.0) Ber. C 13.45 H 1.68 Au 55.20 Gef. C 13.08 H 2.08 Au 55.28

**Umsetzung mit Pyridin:** 670 mg (0.94 mMol) **6** werden bei  $-78^\circ$  in 5 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit einem kleinen Überschuß reinsten Pyridins versetzt. Dann wird langsam auf Raumtemp. aufgetaut. Der entstandene Niederschlag,  $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}_3$ , wird abgesaugt; Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Ausb. 350 mg (0.92 mMol).

Das Filtrat enthält **7** und DMA im Molverhältnis 1 : 1 (Abbild. 2). Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. führt zu 420 mg (0.96 mMol) **7**.

**Umsetzung mit überschüssigem DMA:** Suspensionen von **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergeben, mit überschüssigem DMA bei  $-40$  bis  $-78^\circ$  versetzt, im Verlauf von 1 Stde. den gelben Komplex **1**, Ausb. 70%. In der Mutterlauge wird nur *trans*-3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (**2**) durch seine NMR-Signale bei  $\tau$  8.24 und 8.35 festgestellt.

**Umsetzung von 6 mit Tolan:** 515 mg (0.72 mMol) **6** suspendiert man bei  $-70^\circ$  in 10 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und versetzt mit einem fünffachen Überschuß an Tolan. Nach 2stdg. Rühren hat sich das Gemisch graubraun gefärbt. Der graugelbe, feinkristalline Niederschlag wird bei  $-40^\circ$  abfiltriert und mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Pentan gewaschen. Nach Trocknen werden 420 mg (0.59 mMol)  $[\text{Tolan} \cdot \text{Au}^{\text{I}}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  erhalten. Ausb. 81% des eingesetzten  $\text{Au}^{\text{III}}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  (714.0) Ber. C 23.55 H 1.41 Au 55.18 Gef. C 24.01 H 1.48 Au 54.88

Das Filtrat enthält keine einheitliche Substanz, sein NMR-Spektrum ist nicht deutbar.

#### 5. Verhalten von **6** bei verschiedenen Temperaturen

a) Bei  $-40^\circ$ : In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 5 Stdn. langem Rühren keine Veränderung. Das Ausgangsmaterial wird wiedergewonnen.

b) Bei  $-20^\circ$ : *Bis*(2-chlor-1-methyl-propenylgold-dichlorid) (**9**) bzw. 2-Chlor-1-methyl-propenylgold-dichlorid-pyridin (**7**): 816 mg **6** werden, in 5 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, bei  $-20^\circ$  5 Stdn. lang gerührt. Dabei wird die Substanz ein wenig heller und mehr ockerfarben. Sie wird dann bei  $-40^\circ$  abfiltriert, in 5 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von  $-40^\circ$  wiederum aufgenommen und mit 190 mg Pyridin (2.40 mMol) versetzt. Nach Auftauen auf  $-20^\circ$  wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit  $\text{CCl}_4$  und Pentan gewaschen und dann 1 Stde. bei  $20^\circ$  und 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 125 mg  $\text{Pyr}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  (0.18 mMol, entsprechend 12% des eingesetzten Goldes). Identifizierung durch IR-Spektrum und Schmp. ( $230-232^\circ$ , Lit.<sup>6)</sup>:  $230-234^\circ$ ).



Zum Filtrat des obigen Niederschlags gibt man Cyclohexan als Tracer und nimmt dann ein NMR-Spektrum auf. Es zeigt praktisch nur die Singulets von **2** bei  $\tau$  8.24 und 8.35. Durch Intensitätsvergleich mit dem zugegebenen Cyclohexan wird die Menge von **2** zu 34 mg (0.19 mMol) bestimmt.

Das Filtrat der Pyridin-Zerlegung von **9** wird mit den Waschlösungen des  $\text{Pyr}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  vereinigt. Beim Verdampfen der Lösungsmittel i. Vak. bei  $20^\circ$  hinterbleiben 820 mg (1.88 mMol) **7**, entsprechend 88 % des eingesetzten  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Gelbes Pulver vom Schmp.  $63-67^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{AuCl}_3$  (436.5) Ber. C 24.72 H 2.52 N 3.19 Au 45.20

Gef. C 24.84 H 2.60 N 2.91 Au 44.80

Mol.-Gew. 396 (osmometrisch in Benzol, Mechrolab)

NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  oder Benzol): Quartetts bei  $\tau$  7.62 und 7.95;  $J = 1.6$  Hz (Abbild. 1).

IR (Nujol): Scharfe, mittelstarke Bande bei 1620/cm.

c) Bei  $0^\circ$ : 620 mg (0.82 mMol) **6** werden bei  $0^\circ$  in 5 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 Stdn. gerührt. Es tritt rasch Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Nach Filtrieren zeigt das NMR-Spektrum des Filtrats nur *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2) an (Singulett bei  $\tau$  7.80<sup>8)</sup>).

<sup>8)</sup> K. Griesbaum, Privatmitteil. von Herrn Prof. R. Criegee.