

Olefin-Gold-Komplexe, VIII¹⁾

Cyclooctatetraen-Goldchlorid-Komplexe

Paul Tauchner²⁾ und Rudolf Hüttel*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Karlstr. 23

Eingegangen am 28. Mai 1974

Zwei Goldkomplexe des Cyclooctatetraens (COT), COT·AuCl und COT·Au₂Cl₄, werden dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Die Erwartung, daß COT mit AuCl₃ in gleicher Weise wie mit SbCl₅ zum 8-Chlorhomotropylium-Salz reagieren würde, hat sich nicht bestätigt.

Olefin Gold Complexes, VIII¹⁾

Cyclooctatetraene Gold Chloride Complexes

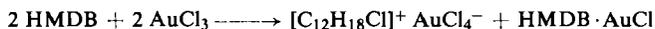
Two complexes of COT with gold, COT·AuCl and COT·Au₂Cl₄, were synthesized and their properties are described. The reaction of COT with AuCl₃ did not deliver the expected 8-chlorohomotropylium salt.

Die Umsetzung von Olefinen mit Gold(III)-chlorid erfolgt nach unseren bisherigen Feststellungen stets unter häftiger Reduktion des dreiwertigen Metalls zu Gold(I). Die Reaktion kann zu zwei verschiedenen Typen von Endprodukten führen:

1) Chlorierung des (überschüssigen) Olefins zum Dichlorid, Komplexierung des gebildeten Au⁺ mit Olefin und Vereinigung des Gold(I)-Komplexes mit AuCl₃³⁾:



2) Bisher nur beim Hexamethyl-Dewar-Benzol (HMDB) wurde beobachtet, daß die Chlorierungsreaktion auch bei einem Chlorcarbenium-Ion stehenbleiben kann, das mit AuCl₄⁻ zu einem stabilen Salz zusammentritt, während das entstandene AuCl sich mit (überschüssigem) HMDB zum Komplex Olefin·AuCl vereinigt¹⁾:



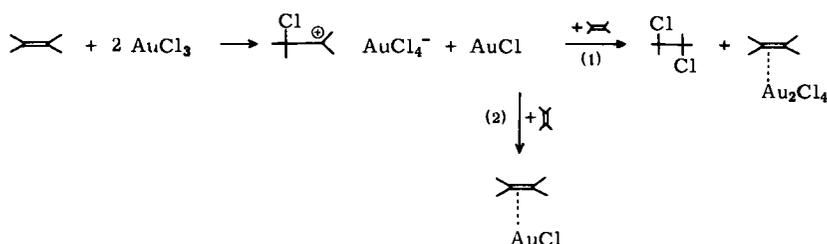
Es ist sehr wahrscheinlich, daß beide Reaktionsweisen mit dem gleichen Primärschritt beginnen: Addition eines Cl⁺ an eine olefinische Doppelbindung. Danach erst tritt durch unterschiedliche Kombination der vorhandenen Reaktionspartner die Verzweigung der Reaktionswege ein (s. S. 3762).

Es ist klar, daß der zweite Weg nur bei solchen Olefinen erwartet werden kann, die zur Bildung eines stabilen Kations durch Aufnahme eines Cl⁺ imstande sind. Im vorliegenden Fall ist dies das resonanzstabilisierte *exo*(CH₃)-6-Chlor-1,2,3,4,5,6-hexamethylbicyclo[2.1.1]-hexenyl-Ion.

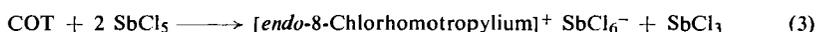
1) VII. Mitteil.: R. Hüttel, P. Tauchner und H. Forkl, Chem. Ber. 105, 1 (1972).

2) Dissertation, Univ. München 1974.

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



Auf der Suche nach weiteren Beispielen für diese Umsetzungsweise haben wir uns dem Cyclooctatetraen (COT) zugewandt, für das *Huisgen* und *Gasteiger*⁴⁾ vor kurzem eine dem ersten Teil unserer Reaktion genau entsprechende Umsetzung mit Antimonpentachlorid nachgewiesen haben:



I. COT und AuCl

Entsprechend den zwei Oxidationsstufen des Goldes haben wir — wie auch in früheren Fällen — das Verhalten unseres Liganden sowohl gegen Gold(I)- als auch gegen Gold(III)-chlorid untersucht. Obwohl schon *Reppe* und Mitarbb.⁵⁾ erwähnt hatten, daß COT mit wäßriger Silbernitrat- bzw. ammoniakalischer Kupfer(I)-Ammoniumchlorid-Lösung kristalline Additionsverbindungen bildet, und diese Komplexe später genauer untersucht wurden⁶⁾, war bis jetzt über Gold-COT-Verbindungen nichts bekannt.

Aus der an sich schon sehr beschränkten Auswahl von Lösungsmitteln hat sich Methylenchlorid für die direkte Umsetzung von COT und AuCl am besten bewährt. Bei -45°C entsteht ein blaßgelber kristalliner Komplex der Formel $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$. Sein NMR-Spektrum — in vier verschiedenen Lösungsmitteln bei -30 bis -60°C — zeigt immer nur ein Signal (Tab. 1), genau wie das COT selbst⁷⁾ und auch seine Cu^{I} - bzw. Ag-Komplexe^{8,9)}.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signal von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ (1) und COT in verschiedenen Lösungsmitteln. τ -Werte gegen *i*-TMS

Lösungsmittel	τ_{Komplex}	τ_{COT}	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Löslichkeit des Komplexes
SO_2 flüss.	3.98	4.20	-40	gut
CDCl_3	4.03	4.17	-40	mittel
CD_3CN	4.08	4.19	-30	mittel
Diäthyläther	4.22	4.25	-30	mittel

4) *R. Huisgen* und *J. Gasteiger*, *Angew. Chem.* **84**, 1187 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1105 (1972).

5) *W. Reppe*, *O. Schlichting*, *K. Klager* und *T. Toepel*, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).

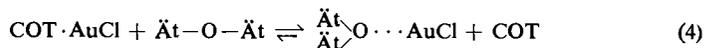
6) *A. C. Cope* und *F. A. Hochstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2515 (1950); *N. C. Baenziger*, *G. F. Richards* und *J. R. Doyle*, *Inorg. Chem.* **3**, 1529 (1964).

7) *J. D. Roberts*, *Angew. Chem.* **75**, 20 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 53 (1963).

8) *R. G. Salomon* und *J. K. Kochi*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1889 (1973).

9) *H. P. Fritz* und *H. Keller*, *Chem. Ber.* **95**, 158 (1962).

Aus der annähernd gleichen Lage der Signale von Komplex und COT in Diäthyläther schließen wir, daß in diesem Lösungsmittel der Komplex ganz oder nahezu ganz nach (4) zerfallen ist. In den anderen Lösungsmitteln kann die Zerlegung des Komplexes durch Zusatz von Pyridin bewirkt werden. Es tritt das Signal des freien COT im NMR-Spektrum auf, und nach einiger Zeit fällt Pyridin·AuCl aus. Das sowie die Tatsache, daß die Komplexlösungen auf Zusatz von COT nur ein Signal zeigen, das



zwischen dem ursprünglichen und der Absorption des freien COT liegt, lassen ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht (5) erkennen. Nach dem Verfahren von *Nakano* und Mitarbb.¹⁰⁾ haben wir die Stabilitätskonstante in flüss. SO₂ bei -41,5°C und die „wahre“ Lage des Komplexsignals bei $\tau = 3.90$ bestimmt. Das gemessene Komplexsignal verschiebt sich bei Temperaturenniedrigung nach tieferem Feld. In flüss. SO₂ liegt es z. B. bei -69°C bei $\tau = 3.92$. Die Dissoziation des Komplexes geht also bei sinkender Temperatur – wie erwartet – zurück.

$$k_s = \frac{[\text{COT} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{COT}] \cdot [\text{AuCl}]} = 9.1 \left[\frac{\text{Liter}}{\text{mol}} \right]$$

Wegen der großen Zersetzlichkeit des Komplexes ab -20°C, die eine Röntgenstrukturanalyse bis jetzt verhindert hat, sowie wegen des Fehlens jeglichen Anzeichens einer Signalverbreiterung im NMR bis -127°C kann die Ursache für das Auftreten nur eines Komplexsignals nicht eindeutig festgestellt werden. In Frage kommen: Valenztautomerie und Ringinversion des Liganden über das im Dissoziationsgleichgewicht stehende freie COT, ferner 1,2-Verschiebung des AuCl am Liganden unter gleichzeitiger Umlagerung des Doppelbindungssystems. Ein solcher Fall stereochemischer Dynamik wurde für COT-Komplexe der Art COT·M(CO)₃ (M = Fe, Ru) beschrieben^{11, 12)}.

Dagegen beobachtet man eine *temperaturabhängige* Aufspaltung des NMR-Signals, wenn man zu einer Lösung von COT·AuCl in flüss. SO₂ Fluorsulfonsäure gibt. Läßt man die Temperatur auf -10°C ansteigen und kühlt dann zur Messung wieder auf -30°C, so erhält man ein Singulett bei $\tau = 3.50$, das bei weiterem Abkühlen auf -70°C reversibel in drei Singulettts bei $\tau = 3.21, 3.57$ und 3.90 aufspaltet. Davon sind die beiden erstgenannten intensitätsgleich. Gibt man zu einer solchen Lösung soviel Pyridin, daß die Fluorsulfonsäure gerade neutralisiert wird, was am Verschwinden des Säureprotonensignals bei $\tau = 0$ bis -1 erkennbar ist, so tritt auch bei -70°C nur noch das Einzelsignal des Komplexes bei $\tau = 3.90$ auf. Gibt man überschüssiges Pyridin zu, so erscheint das Signal des COT bei $\tau = 4.23$, intensitätsgleich mit der Summe der drei Absorptionen bei -70°C in der ursprünglichen Lösung.

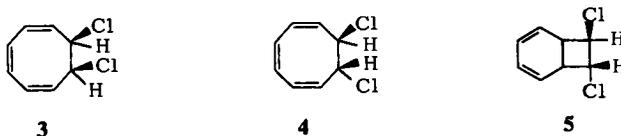
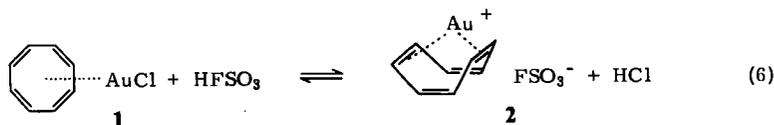
Man interpretiert diese Beobachtungen am besten mit der Annahme eines Gleichgewichts zwischen COT·AuCl (1), in dem das Metall eine Koordinationsstelle des

¹⁰⁾ *M. Nakano, N. I. Nakano und T. Higuchi*, J. Phys. Chem. **71**, 3954 (1967).

¹¹⁾ *F. A. Cotton, A. Davison und A. Musco*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6796 (1967).

¹²⁾ *W. K. Bratton, F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco und J. W. Faller*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **58**, 1324 (1967) [C. A. **68**, 29083u (1968)].

COT kurzzeitig abwechselnd besetzt hält, und einem weiteren Komplex **2** mit mehrfach koordiniertem Liganden, von dem man aus Beispielen mit anderen Metallen weiß^{13,14}), daß seine Koaleszenz- bzw. Einfriertemperatur höher liegt.



Den Resonanzen gleicher Intensität bei niedrigerem Feld ist die Struktur **2**, der Absorption bei $\tau = 3.90$ die Formel **1** zuzuordnen.

Im *Mössbauer*-Spektrum¹⁵) von **1** liegen die

$$\text{Isomerieverschiebung IS} = 0.45 \pm 0.08 \text{ mm/s und}$$

$$\text{Quadrupolaufspaltung QS} = 6.10 \pm 0.16 \text{ mm/s}$$

im Bereich anderer Gold(I)-Verbindungen und entsprechen der früher gefundenen linearen Beziehung zwischen IS und QS¹⁶).

Wie alle Olefin- und Acetylen-Goldchlorid-Komplexe zersetzt sich auch COT·AuCl bei höherer Temperatur; im vorliegenden Fall beginnt die Zersetzung bereits bei -20°C unter Abscheidung von Gold, Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Chlorierungsprodukten des Liganden. Unerwartet hoch allerdings ist der Anteil des entstehenden freien COT (85–90%). Kurz nach Beginn der Zersetzung kann man NMR-spektrographisch ein wenig *cis*-7,8-Dichlor-1,3,5-cyclooctatrien (**3**) finden, daneben etwas mehr des *trans*-Isomeren **4**. Läßt man jedoch ausreagieren, dann ist nach 2 Tagen nur noch das *trans*-7,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**5**) erkennbar. Insgesamt machen bei vollständiger Zersetzung diese Chlorierungsprodukte nur 6–7% des eingesetzten Liganden aus. Daneben erscheinen etwa 5% einer unbekannt Substanz, die ein Multiplett im Phenylprotonenbereich aufweist. Dabei ist es bezüglich Art und Menge der Reaktionsprodukte unerheblich, ob man in Lösung (CDCl_3 oder CD_3CN) oder ohne Lösungsmittel die Zersetzung bei Raumtemperatur sich vollziehen läßt.

II. COT und AuCl_3

Als das geeignetste Lösungsmittel für die Umsetzung von COT mit AuCl_3 hat sich flüssiges SO_2 erwiesen, Gleichung (7). Den gleichen Komplex erhält man auch auf Antrieb analysenrein, wenn man COT·AuCl mit einer äquivalenten Menge AuCl_3

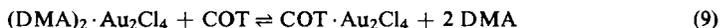
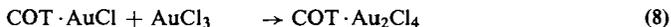
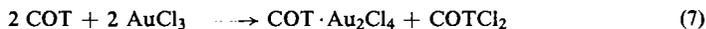
¹³) C. G. Kreiter, A. Maasbol, F. A. L. Anet, H. D. Kaesz und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3444 (1966).

¹⁴) R. B. King, J. Organomet. Chem. **8**, 129 (1967).

¹⁵) Herrn H. D. Bartunik, Physik-Department der Techn. Univ. München, Lehrstuhl Prof. Mössbauer, verdanken wir wiederum die Aufnahme und Analyse des Spektrums.

¹⁶) H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mössbauer und G. Kaindl, Z. Phys. **240**, 1 (1970).

in flüss. SO₂ bei -45°C reagieren läßt, Gleichung (8). Eine dritte Möglichkeit zur Darstellung beruht auf dem Ligandenaustausch zwischen dem Addukt aus Dimethylacetylen (DMA) und Au₂Cl₄ mit COT, Gleichung (9).



Der rein gelbe, nur unterhalb -20°C haltbare Komplex ist in allen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich, so daß NMR-Spektren nur mit erheblicher Mühe aufgenommen werden konnten. Immerhin steht fest, daß bis -35°C nur ein Einzelsignal auftritt, das bei etwas höherem Feld liegt als das von COT · AuCl (Tab. 2). Zu weiteren Versuchen, z. B. zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten oder der Einfriertemperatur, reichte die Löslichkeit nicht aus. Ebenso wenig konnte der Versuch mit Fluorsulfonsäure, deren Zusatz beim COT · AuCl zur Aufspaltung des Einzelsignals führte, verwirklicht werden.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von COT · Au₂Cl₄ und COT in verschiedenen Lösungsmitteln (τ-Werte gegen i-TMS)

Lösungsmittel	τ _{Komplex}	τ _{COT}	Temp. (°C)
SO ₂ flüss.	4.08	4.20	-35
SO ₂ /C ₆ H ₅ NO ₂ (1:1)	4.13	4.22	-35
CD ₃ NO ₂	4.15	4.19	-30

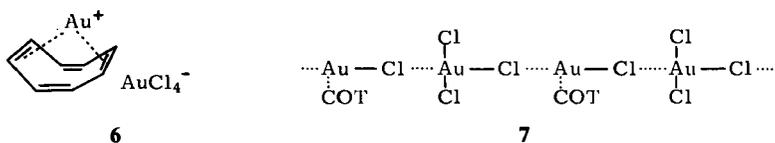
Durch Pyridin wird die neue Verbindung augenblicklich in COT und Pyridin · Au₂Cl₄ zerlegt.

Das *Mössbauer*-Spektrum zeigt deutlich trennbare Signale für Au^I und Au^{III} (*Bartunik*¹⁵⁾):

Oxidationsstufe	IS (mm/s)	QS (mm/s)
Au ^I	-0.78 ± 0.04	+5.18 ± 0.08
Au ^{III}	+0.69 ± 0.03	+0.94 ± 0.06

Beide Wertepaare erfüllen wiederum die bekannte¹⁶⁾ lineare Beziehung zwischen IS und QS. Beim Vergleich der *Mössbauer*-Spektren von COT · AuCl und COT · Au₂Cl₄ mit denjenigen von AuCl, DMA · AuCl und (DMA)₂ · Au₂Cl₄¹⁷⁾ fällt auf, daß die Zunahme der IS für Au^I, die beim Übergang von DMA · AuCl zu (DMA)₂ · Au₂Cl₄ den Wert 0.67 beträgt, für den Übergang von COT · AuCl zu COT · Au₂Cl₄ nicht beobachtet wird, sondern im Gegenteil negativ ist (-1.23 mm/s). Da eine Zunahme der IS auf einer Zunahme der Elektronendichte am Goldkern beruht, kommt eine

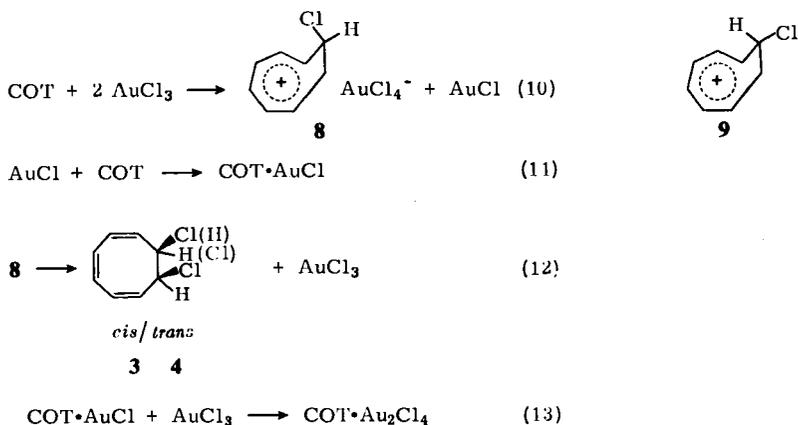
¹⁷⁾ R. Hüttel und H. Forkl, Chem. Ber. **105**, 1664 (1972).



zweifache π -Komplexierung wie im $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ für das $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (etwa wie in **6**) zumindest für den festen Zustand nicht in Frage. Vielmehr könnte die Struktur **7** für den Kristall eine Erklärung liefern.

Das Au^{III} -Signal unseres Komplexes ist sowohl mit dem Ion AuCl_4^- als auch mit Au_2Cl_6 verträglich. Die Kette $\cdots \text{Au}-\text{Cl} \cdots$ in **7** ähnelt der im AuCl vorliegenden, was die geringe Erhöhung der IS gegenüber dem AuCl erklären würde. Beim Lösen von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ wäre eine Polarisierung, gegebenenfalls bis hin zur vollständig ionisierten Formel **6**, denkbar; die geringe Löslichkeit und — soweit ersichtlich — das Vorliegen von nur einem Ligandensignal im NMR macht dies jedoch unwahrscheinlich.

Nach dem von *Huisgen* und *Gasteiger*⁴⁾ formulierten Mechanismus der Chlorierung von COT mittels SbCl_5 und auf Grund der Feststellung, daß HMDB sich gleich verhält gegenüber AuCl_3 und SbCl_5 ²⁾, läßt sich für die direkte Umsetzung von COT mit AuCl_3 zu $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ versuchsweise der folgende Mechanismus aufstellen:



Tatsächlich kann man bei NMR-spektroskopischer Untersuchung des Reaktionsverlaufs in flüss. SO_2 bei tiefer Temperatur ein Gemisch von **3** und **4** nachweisen, in dem je nach Temperatur das *trans*-Isomere **4** überwiegt. Wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und bei 20°C untersucht, so findet man nur noch das bicyclische *trans*-Dichlorderivat **5**. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von *Huisgen*, der ein Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ nachgewiesen hat mit Bevorzugung von **4** bei höherer Temperatur, sowie dessen irreversiblen Übergang in **5**¹⁸⁾. Allerdings ist es uns nicht gelungen, die Primärstufe der Reaktion, das *endo*-8-Chlorhomotropylum-Salz **8**, zu erkennen. Wir glauben jedoch, daß dies nur seiner zu geringen Lebensdauer

¹⁸⁾ *R. Huisgen, G. Boche, W. Hechtel und H. Huber, Angew. Chem.* **78**, 595 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 585 (1966).

zuzuschreiben ist, sei es, daß die Chlorierung des Kations in **8** durch AuCl_4^- rascher erfolgt als durch SbCl_6^- , sei es, daß die Reaktion (12) dadurch beschleunigt wird, daß das gebildete AuCl_3 nach Gleichung (13) abgefangen wird.

Jedenfalls konnten wir bei der Reaktion von COT mit überschüssigem AuCl_3 in SO_2 bei tiefer Temperatur die 8-Chlorhomotropylium-Stufe NMR-spektrographisch nachweisen, allerdings nur als *exo*-Form **9**. Wenn dies auch den Gedanken nahelegt, daß es sich bei seiner Bildung nur um eine sekundäre Reaktion des *trans*-7,8-Dichlor-1,3,5-cyclooctatriens (**4**) handelt (da man weiß, daß das *cis*-Isomere **3** mit SbCl_5 ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Form **8** + **9** liefert¹⁹⁾), so gibt es doch einen Hinweis für das Auftreten des 8-Chlorhomotropylium-tetrachloroaurats bei tiefer Temperatur.

Erwärmt man $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ auf Raumtemperatur, so erhält man 80–90% des Liganden als freies COT, daneben Chlorwasserstoff, Gold, *trans*-7,8-Dichlorcyclooctatrien **4** und die schon bei der Zersetzung von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ erwähnte unbekannte Substanz mit dem NMR-Multiplett im Phenylprotonenbereich.

Außer Herrn *H. D. Bartunik*¹⁵⁾ schulden wir Dank Herrn Dr. *W. Bremser* (Varian GmbH, Darmstadt) für Aufnahme und Deutung eines ESCA-Spektrums, Herrn Dr. *F. Holsboer* (Institut für Anorganische Chemie unserer Universität, Lehrstuhl Prof. *W. Beck*) für Diskussionen im Zusammenhang mit ESCA-Spektren. Herrn *H. Schulz* danken wir für die Sorgfalt bei der Analyse unserer sehr empfindlichen Verbindungen, Fräulein *K. Schifter* für wertvolle experimentelle Mitarbeit. Die *BASF AG*, Ludwigshafen, unterstützte die Arbeit durch Überlassung von COT und Geldmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* verdanken wir einen Sachkredit.

Experimenteller Teil

Cyclooctatetraen (COT): Das von der BASF gelieferte Material war mit Hydrochinon stabilisiert. Es wurde zur Reinigung über eine Drehbandkolonne von 1 m Länge bei 28°C/10 Torr destilliert und konnte bei –30°C unter N_2 mehrere Monate ohne Polymerisation aufbewahrt werden.

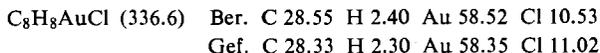
Zur Analytik der Goldkomplexe: Da die Bestimmung des Goldes als Rückstand bei der Verbrennung im Rohr unsicher ist, haben wir den Metallgehalt fast immer gesondert festgestellt. Dazu wurde eine abgewogene Menge Substanz im geglähten und gewogenen Porzellaniegel mit CCl_4 befeuchtet, dann mit einigen Tropfen reinsten Pyridins übergossen und diese Mischung zunächst mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners zur Trockne gebracht und zersetzt, dann wurde das Gold 3–5 min mit voller Flamme erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen.

Zur Chlorbestimmung wurde die eingewogene Probe im Becherglas mit wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und eine Lösung von NaBH_4 in wenig Wasser zutropft. Nach beendeter Reaktion wurde auf dem Dampfbad das THF verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt und das Gold in einem Filtertiegel entfernt und ausgewaschen. Im Filtrat bestimmte man Cl^- potentiometrisch durch Titration mit 0.1 N AgNO_3 -Lösung.

I. (*Cyclooctatetraen*)gold(I)-chlorid (**1**): Zu einer Suspension von 1.8 g AuCl (7.75 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 gab man bei –45°C unter N_2 4.5 ml COT (3.8 g, 36.5 mmol). Der ausfallende grünlich-gelbe Niederschlag wurde 2 h bei –40 bis –45°C gerührt und dann über eine Kühlfritte abgesaugt. Nach Waschen mit 50 ml vorgekühltem Pentan trocknete man die Substanz

¹⁹⁾ *J. Gasteiger* und *R. Huisgen*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3665.

zunächst 10 min bei -35°C i. Wasserstrahlvak., füllte sie dann in ein Schlenkrohr und trocknete weitere 15 min bei 0.1 Torr und -40°C . Versetzte man das Filtrat mit 100 ml vorgekühltem Pentan, so fiel eine weitere, reine Fraktion in hellgelben Nadeln aus. Ausb. 2.19 g (84%).



Die Substanz kann in mit N_2 gefüllten Schlenkrohren in Trockeneis 3–4 Wochen unzeretzt aufbewahrt werden. Bei -20°C beginnt sie sich dunkel zu färben, und bei Raumtemp. zersetzt sie sich rasch. Fügt man Pyridin zu einer Lösung des Komplexes, so fällt $\text{Pyr}\cdot\text{AuCl}$ aus und das Filtrat zeigt das NMR-Signal des freien COT.

Das Mössbauer-Spektrum wurde bei $T = 4.0 \text{ K}$, relativ zu einer Au/Pt -Quelle für den 77-keV- γ -Übergang von ^{197}Au gemessen¹⁵⁾.

Stabilitätskonstante: Die ursprünglich für charge-transfer-Komplexe entwickelte Methode¹⁰⁾ beruht darauf, daß zu einer Komplexlösung steigende Mengen von COT gegeben werden und die Verschiebung des sich ergebenden NMR-Mischsignals gegenüber einem Standard gemessen wird. Im vorliegenden Fall ist AuCl der „Acceptor“ und COT der „Donor“ des Komplexes $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$.

Die Notwendigkeit, in flüss. SO_2 zu arbeiten, und die Unmöglichkeit, das empfindliche $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ in normaler Weise einzuwiegen, zwangen im vorliegenden Fall zu einem modifizierten Verfahren: In 10 NMR-Röhrchen gleichen Fabrikats (und daher gleichen lichten Durchmessers) wurden je 0.75 ml einer gesättigten Komplexlösung in flüss. SO_2 bei -50°C mit einer Spritze eingefüllt. In diese Lösungen wurden mittels einer Mikrospritze injiziert:

1) je 0.05 ml einer 40-Vol.-proz. Lösung von CH_2Cl_2 in CDCl_3 (als Standard für die chem. Verschiebung und gleichzeitig für die Bestimmung der Gesamtkonzentration des freien und gebundenen COT),

2) ansteigende Mengen (0.005–0.1 ml) einer Lösung von 20 Vol.-% COT in CDCl_3 .

Aus einer Eichkurve ließ sich aus der Flüssigkeitshöhe in den Röhrchen das Volumen jeder Lösung ablesen.

Das Integralverhältnis der Protonensignale von CH_2Cl_2 und COT lieferte die Gesamtkonzentration $[\text{COT}]$. Durch Subtraktion der zugegebenen bekannten Menge COT erhielt man die anfängliche Menge $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ und damit $[\text{AuCl}]$. In einem Diagramm wurde nach dem beschriebenen Näherungsverfahren¹⁰⁾ auf der Ordinate der Wert

$$\frac{[\text{AuCl}]}{\Delta\delta_{\text{beob.}}} \cdot 10 \left[\frac{\text{mol/Liter}}{\text{cm}} \right]$$

und auf der Abszisse die Summe $[\text{AuCl}] + [\text{COT}] + [\text{COT}\cdot\text{AuCl}]$ [mol/Liter] aufgetragen. Dabei wurde das zunächst unbekannte Glied $[\text{COT}\cdot\text{AuCl}]$ im ersten Schritt vernachlässigt, es wirkt sich erst beim zweiten (endgültigen) Schritt aus. Aus der Steigung der so erhaltenen Geraden $\tan \alpha = 0.576$ und ihrem Ordinatenabschnitt $t = 6.33 \cdot 10^{-2}$ ergab sich

$$k_S = \frac{\tan \alpha}{t} = 9.10 \text{ [Liter/mol]}$$

und $\delta_{\text{COT}\cdot\text{AuCl}} = \frac{1}{\tan \alpha} + \delta_{\text{COT}} = 4.13 \text{ cm}$ (entsprechend $\tau = 0.69$ gegenüber dem als Standard benützten Signal von $i\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ bei $\tau = 4.59$). Wahre chem. Verschiebung des $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ gegen TMS also $\tau = 3.90$.

Umsetzung mit HFSO₃: Die Reaktionen wurden stets in flüss. SO₂ in den NMR-Röhrchen durchgeführt. Da TMS von HFSO₃ angegriffen wird, wurde CH₂Cl₂ als interner Standard verwendet, die auf S. 3763 beschriebenen Ergebnisse sind auf TMS umgerechnet.

Thermische Zersetzung

a) *In Lösungsmitteln*: 500 mg COT·AuCl wurden bei -30°C in 10 ml DCCl₃ bzw. CD₃CN suspendiert. Das verschlossene, mit einem Magnetrührer versehene Kölbchen ließ man langsam auf Raumtemp. kommen. Ab -20°C trat Abscheidung von Gold ein. Um den entstehenden Überdruck auszugleichen, wurde das Kölbchen von Zeit zu Zeit unter Spülung mit N₂ kurz geöffnet. Das entweichende Gas enthielt stets HCl; es wurde nicht quantitativ erfaßt. Nach dem Filtrieren bestimmte man die aufgetretenen Reaktionsprodukte mit Hilfe ihrer NMR-Signale, die der Lit.^{7,18)} entnommen wurden:

COT: $\tau = 4.22$ (s, 8 Vinyl-H).

cis-7,8-Dichlor-1,3,5-cyclooctatrien (3): $\tau = 4.09$ (s, 6 Vinyl-H), 4.88 (s, 2 tert. H).

trans-7,8-Dichlor-1,3,5-cyclooctatrien (4): $\tau = 3.83$ u. 4.03 (s, 6 Vinyl-H), 5.37 (s, 2 tert. H).

trans-7,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (5): $\tau = 3.9-4.4$ (m, 4 Vinyl-H), 6.2-7.3 (m, 2 tert. Brückenkopf-H), 5.36 u. 5.58 (t, 2 tert. H in 7,8-Stellung).

Die unbekannte Substanz (etwa 5%) weist ein Multiplett bei $\tau = 2.5-2.7$ auf.

Die Ergebnisse der annähernd quantitativen Auswertung s. S. 3764.

b) *Ohne Lösungsmittel*: In einem Schlenkrohr ließ man 500 mg COT·AuCl langsam auf Raumtemp. kommen. Auch hier wurde in gewissen Zeitabständen mit N₂ belüftet und dabei HCl nachgewiesen. Zurück blieb ein goldhaltiges Pulver, das mit DCCl₃ bzw. CD₃CN extrahiert wurde. Die NMR-Signale dieser Lösungen entsprachen in etwa denen des Versuches a).

II. (*Cyclooctatetraen*)digold-tetrachlorid, COT·Au₂Cl₄: a) COT + AuCl₃: Zu einer in einem Schlenkrohr befindlichen Suspension von 2.14 g AuCl₃ (7.06 mmol) in 4 ml SO₂ bei -78°C unter N₂ gab man mit Hilfe einer Spritze innerhalb von 1 min 0.8 ml COT (745 mg, 7.14 mmol). Nach wenigen min begann die Abscheidung der gelben Verbindung COT·Au₂Cl₄. Man rührte noch 2 h bei -40°C, dann wurde bei -60°C abgesaugt und der Niederschlag dreimal mit kleinen Portionen flüss. SO₂ gewaschen. Zur Reinigung suspendierte man in einem Schlenkrohr bei -35°C in Nitrobenzol/flüss. SO₂ (1:1) und saugte nach kurzem Rühren unter Kühlung wieder ab. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, dann die Substanz mit flüss. SO₂ gewaschen und zunächst 1/2 h bei -40°C/11 Torr und anschließend — nach Umfüllen in ein Schlenkrohr — noch einmal 1/2 h bei -40°C/0.1 Torr getrocknet. Ausb. an reiner, kristalliner Substanz: 1.7 g (75%).

C₈H₈Au₂Cl₄ (639.9) Ber. C 15.02 H 1.26 Au 61.60 Cl 22.18

a) Gef. C 15.07 H 1.55 Au 60.20 Cl 23.02

b) Gef. C 14.81 H 1.29 Au 60.87

c) Gef. C 15.42 H 1.35 Au 60.20

Die Substanz zersetzt sich ab -20°C bei Raumtemp. innerhalb von 1 min; sie ist unter N₂ im Schlenkrohr bei -78°C 3-4 Wochen haltbar. — ¹H-NMR s. Tab. 2, S. 3765. — Mössbauer-Spektrum s. S. 3765. Aufnahmebedingungen wie bei COT·AuCl.

b) COT·AuCl + AuCl₃: Eine Lösung von 1.05 g COT·AuCl (3.12 mmol) in 10 ml flüss. SO₂ versetzte man im Schlenkrohr unter N₂ bei -50°C mit 900.6 mg AuCl₃ (2.97 mmol). Nach 8 h Rühren bei -45°C konnte man unter Kühlung 1.87 g (94%) Kristalle absaugen, die mit flüss. SO₂ gewaschen und wie oben getrocknet wurden.

c) (Dimethylacetylen)₂·Au₂Cl₄ + COT: Aus 1.9 g (DMA)₂·Au₂Cl₄¹⁷⁾ (2.95 mmol), suspendiert in 5 ml CH₂Cl₂, und 3.3 ml COT (3.05 g, 29.2 mmol) bei -40°C unter N₂ im Schlenk-

rohr. Nach 12 h Rühren bei $-40^{\circ}\text{C}/12$ Torr wurde mit N_2 belüftet, der entstandene Niederschlag unter Kühlung abgesaugt und wie beschrieben gewaschen und getrocknet. Ausb. 76%.

Zerlegung mit Pyridin: Eine Suspension von 320 mg $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (0.5 mmol) in 5 ml DCCl_3 wurde bei -40°C mit 348 mg Pyridin (2.2 mmol) versetzt. Unter Rühren ließ man auf Raumtemp. kommen, wobei keine Abscheidung von Gold eintrat, die suspendierte Substanz jedoch ockerfarben wurde. Nach 24 h saugte man ab. Der Niederschlag erwies sich als $(\text{Pyr})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4^{3)}$, im Filtrat fand man das NMR-Signal des COT bei $\tau = 4.22$.

Thermische Zersetzung: Sie wurde in gleicher Weise durchgeführt, wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ beschrieben, und hatte im wesentlichen das gleiche Ergebnis wie dort.

Umsetzung von COT mit überschüssigem AuCl_3 : 0.56 ml (517 mg, 4.95 mmol) COT wurden in 2 ml flüss. SO_2 mit 2.15 g AuCl_3 (7.1 mmol) bei -40°C in einem Schlenkrohr 2 h stehen gelassen. Nach Absaugen des gebildeten $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ wurde das Filtrat bei -40°C NMR-spektrographisch untersucht. Als Hauptbestandteil der Lösung wurde das *exo*-8-Chlorhomotropylium-Ion (9) mit Hilfe seines bekannten Spektrums²⁰⁾ nachgewiesen.

²⁰⁾ G. Boche, W. Hechtl, H. Huber und R. Huisgen, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3344 (1967).