

## Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

# Autoxidation von Cu<sup>I</sup>-Komplexen V<sup>1</sup>: Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit Chlorid

### Summary

A kinetic study on the autoxidation of cuprous copper in aqueous CH<sub>3</sub>CN or Cl<sup>-</sup> allows the determination of the hitherto unknown 1:1-complexes CuCH<sub>3</sub>CN<sup>+</sup> and CuCl<sub>aq</sub><sup>+</sup>. Their existence is difficult to prove by equilibrium measurements because of the wellknown tendency of Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup> to disproportionation. Use is made of the fact that Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup> only is active towards oxygen whereas all the other species present in solution have no significant autoxidation rate. This kinetic method should be applicable to many other systems.

Cl<sup>-</sup> und CH<sub>3</sub>CN bilden Cu<sup>I</sup>-Komplexe analoger Zusammensetzung und ähnlicher Stabilität. Die Dissoziationskonstanten β<sub>2</sub> und β<sub>3</sub> [(1), L = CH<sub>3</sub>CN oder Cl<sup>-</sup>] sind seit längerer Zeit bekannt<sup>2,3,4</sup>.

$$\beta_2 = [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] \cdot [\text{L}]^2 / [\text{CuL}_2] \quad \beta_3 = [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] \cdot [\text{L}]^3 / [\text{CuL}_3] \quad (1)$$

Prinzipielle Schwierigkeiten bietet jedoch der Nachweis der bei niedriger Ligandkonzentration sicher ebenfalls auftretenden 1:1-Komplexe. Arbeitet man mit hohen [Cu<sup>I</sup>]- und kleinen [L]-Werten, dann disproportioniert das einwertige Kupfer zu Kupfermetall und Cu<sup>2+</sup>; bei sehr kleiner [Cu<sup>I</sup>] (etwa 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-6</sup> M) läßt sich eine teilweise Autoxidation zur zweiwertigen Stufe kaum vermeiden. So ist es auch kürzlich AHRLAND und RAWSTHORNE<sup>5</sup> in einer detaillierten Studie nicht gelungen, einen brauchbaren Wert der Dissoziationskonstanten K<sub>1</sub> (2) für CuCl<sub>aq</sub><sup>+</sup>



zu erhalten. Wie im folgenden gezeigt werden soll, können jedoch die gesuchten Konstanten in vielen Fällen auf kinetischem Wege bestimmt werden:

In wäßrigem CH<sub>3</sub>CN ohne zusätzliche Liganden autoxydiert das mit kleinen Konzentrationsanteilen vorliegende Aquoion mit einer zu [O<sub>2</sub>] und [Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup>] proportionalen Geschwindigkeit. Die pH-Abhängigkeit und der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus sind an anderer Stelle beschrieben, ferner liefern die Komplexpartikeln

CuL, CuL<sub>2</sub> und CuL<sub>3</sub> keinen Beitrag zum O<sub>2</sub>-Verbrauch<sup>3,6</sup>. Damit kann die Autoxidationsgeschwindigkeit als Funktion von [CH<sub>3</sub>CN] bei konstantem pH durch die Beziehung (3) (L = CH<sub>3</sub>CN) dargestellt

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{\text{I}}] &= [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] + [\text{CuL}] + [\text{CuL}_2] + [\text{CuL}_3] \\ &= [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] \cdot (1 + [\text{L}] / K_1 + [\text{L}]^2 / \beta_2 + [\text{L}]^3 / \beta_3) \\ -d[\text{O}_2] / dt &= k_2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] \\ &= \frac{k_2}{1 + \frac{[\text{L}]}{K_1} + \frac{[\text{L}]^2}{\beta_2} + \frac{[\text{L}]^3}{\beta_3}} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}] \quad (3) \\ &= k_2^* \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}] \end{aligned}$$

werden. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten K<sub>1</sub>, β<sub>2</sub> und β<sub>3</sub> ist möglich unter Bedingungen, bei welchen die entsprechenden Terme einen maßgebenden Beitrag zum Gesamtwert des Nenners in Gl. (3) liefern.

### Experimentelles

Wie in den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe wurde in Lösungen der Ionenstärke I = 0,2 (NaNO<sub>3</sub>) bei 20 ± 0,02 °C gemessen. Alle Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Stammlösungen für Cu<sup>I</sup> waren 0,015 M Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN bzw. 0,02 M CuCl in 4 M NaCl. Das pH wurde mit 0,05 M Acetat- (pH 3,5 bis 5,0) oder Monochloracetat-Puffer (pH 2,4 bis 3,6) konstant gehalten.

Der O<sub>2</sub>-Verbrauch wurde an einem Fieldlab Oxygen Analyzer (BECKMAN) verfolgt. Der Anschluß eines hochempfindlichen Schreibers 4011 (Walz & Walz) mit bis zu 20 cm Ausschlag pro mV erlaubte, Lösungen mit O<sub>2</sub>-Partialdrucken von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup> Atm. (10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-5</sup> M O<sub>2</sub>) zu untersuchen. Der bisher verwendete Oxygraph (Gilson Medical Electronics) ist demgegenüber etwa 20 mal weniger empfindlich und verlangte Totkonzentrationen an O<sub>2</sub> und Cu<sup>I</sup> von etwa 10<sup>-4</sup> M.

Die Autoxidation wurde jeweils gestartet durch Zugabe von etwa 0,01 ml Cu<sup>I</sup> zu 10 ml Meßlösung in dem mit einem durchbohrten Glasstopfen verschlossenen Reaktionsgefäß. Weitere Einzelheiten s.<sup>7</sup> Die Auswertung der Reaktionskurven erfolgte nach der Methode der Anfangssteigungen. Die Geschwindigkeits- und die Dissoziationskonstanten wurden an einer Programma 101 oder einer IBM 1620 berechnet.

### Resultate

Die Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k<sub>2</sub><sup>\*</sup> von der Acetonitrilkonzen-

<sup>1</sup> IV: A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 669.

<sup>2</sup> P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia* 19 (1963) 488.

<sup>3</sup> A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 473.

<sup>4</sup> *Stability constants of metal ion complexes*, The Chemical Society, London 1964, S. 285.

<sup>5</sup> S. AHRLAND und J. RAWSTHORNE, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 157.

<sup>6</sup> R. D. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 56.

<sup>7</sup> A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466.

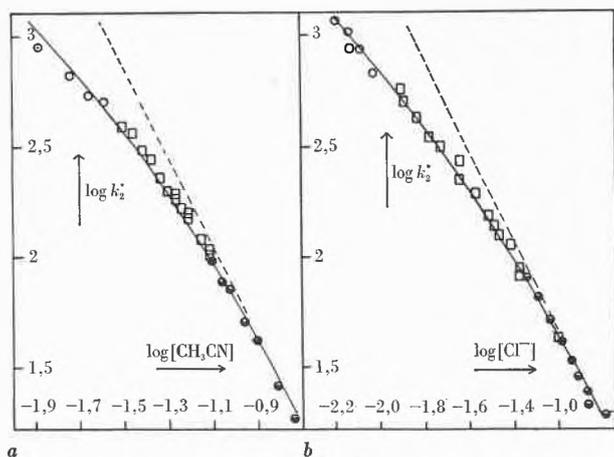


Abb. 1. Autoxidationsgeschwindigkeit als Funktion von  $[\text{CH}_3\text{CN}]$  (a) bzw.  $[\text{Cl}^-]$  (b). --- Theoretische Kurven ohne Berücksichtigung von 1:1-Komplexen; — Theoretische Kurven nach Gl. (3):

a:  $k_2 = 4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_1 = 5,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_2 = 4,45 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta_3 = 4,1 \cdot 10^{-5}$ ;  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = \odot 0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\circ 1,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $\square 1,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $\ominus 6,5 \cdot 10^{-5}$ ;  
b:  $k_2 = 4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_1 = 2,34 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_2 = 6,45 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_3 = 6,45 \cdot 10^{-6}$ ;  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = \circ 0,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $\square 1,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $\ominus 2,8 \cdot 10^{-5}$

tration ist in Abb. 1a dargestellt.  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}}$  wurde von  $(0,5\text{--}6,5) \cdot 10^{-5}$  variiert. Das pH der Lösung wurde mit Acetatpuffer bei 4,12 gehalten, es hat in diesem Gebiet keinen Einfluß auf die Reaktion<sup>3</sup>. Mit Hilfe der bereits bekannten Größen  $\beta_2 = 10^{-4,35}$  und  $\beta_3 = 10^{-4,39}$  (vgl. 2,3) allein (unterbrochene Kurve) kann das experimentelle Material nicht erklärt werden. Die ausgezogene Linie entsteht durch Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen unter Einbezug der Dissoziationskonstanten  $K_1$ . Diese erhält einen Wert von  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  berechnet sich zu  $4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die Standardabweichung der Kurve beträgt 0,03 logarithmische Einheiten.

Das System  $\text{Cu}^+/\text{Cl}^-$  verhält sich zu demjenigen mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Ligand völlig analog. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu  $[\text{Cu}^{\text{I}}]$  und  $[\text{O}_2]$ , wie schon NORD<sup>8</sup> in der ersten detaillierten Studie der Autoxidation des einwertigen Kupfers festgestellt hatte. Da in<sup>8</sup> der Einfluß von  $[\text{Cl}^-]$  nicht quantitativ untersucht wurde, gelang es damals jedoch nicht, die gegen  $\text{O}_2$  reaktive Partikel zu bestimmen. Abb. 1b zeigt  $k_2^*$  als Funktion von  $[\text{Cl}^-]$  bei pH 4 und  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = (0,7\text{--}2,8) \cdot 10^{-5}$ . Für  $[\text{Cl}^-] > 5 \cdot 10^{-2}$  ist  $k_2^*$  umgekehrt proportional zu  $[\text{Cl}^-]^2$ , d.h. die doppelt logarithmisch aufgetragenen Daten lassen sich durch eine Gerade mit  $m = -2$  (gestrichelte Kurve) annähern. In diesem Gebiet liegt das einwertige Kupfer praktisch ausschließlich als 1:2-Komplex ( $\text{CuCl}_2$ ) vor<sup>5</sup>, und damit folgt, daß wiederum nur das  $\text{Cu}_{\text{aq}}^+$ -Ion zum  $\text{O}_2$ -Verbrauch beiträgt und wir in beiden Systemen dieselbe Reaktion messen. Bei  $[\text{Cl}^-] < 5 \cdot 10^{-2}$  geht die Steigung der Kurve in  $-1$  über. Mit Hilfe der in Lösungen mit  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 = 4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurden die Dis-

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten der Acetonitril- und Chlorokomplexe mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$

Ligand	$K_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
$\text{CH}_3\text{CN}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$ <sup>2</sup>	$4,1 \cdot 10^{-5}$ <sup>3</sup>
$\text{Cl}^-$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$ <sup>4</sup>

<sup>a</sup> vgl.<sup>5</sup>:  $K_3 = \beta_3/\beta_2 = 1,0$

soziationskonstanten  $K_1$  und  $\beta_2$  zu  $2,34 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $6,45 \cdot 10^{-6}$  berechnet. Sie sind mit denjenigen für  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Literaturwerte für  $p\beta_2$  variieren von 4,7 bis 6,0<sup>4,5</sup>. Unser Resultat  $p\beta_2 = 5,19$  stimmt gut mit dem unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Wert  $p\beta_2 = 5,5^9$  überein.

Abb. 2. Pufferabhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit.

$\circ$   $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  ( $3,92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ),  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = 1,62 \cdot 10^{-5}$ ;  $\ominus$   $\text{L} = \text{Cl}^-$  ( $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ),  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = 1,40 \cdot 10^{-5}$ ; — theoretische Kurve mit  $k_2 = 4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

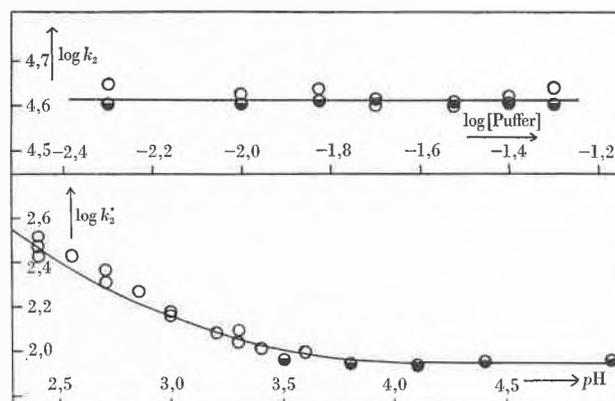


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit.

$[\text{Cl}^-] = 4,57 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{I}}]_{\text{tot}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $\ominus$  Acetatpuffer 0,05 M,  $\circ$  Monochloracetatpuffer 0,05 M; — theoretische Kurve nach (4) mit  $k_2 = 4,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k' = 600 \text{ M}^{-1}$

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit von der Pufferkonzentration. Übereinstimmend ist für beide Liganden keine allgemeine Säure- oder Basenkatalyse festzustellen. Für  $\text{pH} < 3$  nimmt die Autoxidationsgeschwindigkeit mit  $[\text{H}^+]$  zu, wie dies für  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  in<sup>3</sup> beschrieben und für  $\text{L} = \text{Cl}^-$  in Abb. 3 dargestellt ist. In beiden Fällen kann das Datenmaterial zwischen pH 2,5 und 5 durch die Beziehung (4)

$$k_2^* = k_2 \cdot (1 + k' \cdot [\text{H}^+]) \quad (4)$$

erklärt werden. Für  $k'$  wurden die Werte 410 bzw.  $600 \text{ M}^{-1}$  erhalten.

## Diskussion

Wie erwähnt, ist bei der stufenweisen Komplexbildung eines Liganden  $\text{L}$  mit einwertigem Kupfer die Bestim-

<sup>8</sup> H. NORD, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 430.

<sup>9</sup> T. HURLEN, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 1231, zit. in<sup>4</sup>.

mung der bei kleinen [L]-Werten maßgebenden Dissoziationskonstanten von  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$  ( $K_1$ ) auf Grund von Gleichgewichtsmessungen oft nicht möglich. Die hier für  $\text{L} = \text{Cl}^-$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  beschriebene kinetische Methode beruht darauf, daß in Lösungen mit diesen Liganden nur  $\text{Cu}_{\text{aq}}^+$  rasch autoxydiziert, während alle übrigen Partikeln um viele Größenordnungen langsamer reagieren. Für die Chloro- bzw. Acetonitril-Komplexe ist die Kenntnis der Dissoziationskonstanten besonders wichtig, da  $\text{CuCl}$  und  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$  zu den gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für Studien der Chemie des  $\text{Cu}^{\text{I}}$  gehören und nur mit ihrer Hilfe die Stabilität von in Lö-

sungen dieser Salze häufig auftretenden Mischkomplexen (5) bestimmt werden kann (vgl.<sup>10</sup>).



Das Verfahren sollte auch auf verschiedene andere Systeme anwendbar sein, wenn nur ein hinreichend großer Unterschied zwischen der Reaktivität der einzelnen Komplex-Partikeln einerseits und des Aquoions andererseits besteht.

A. GÜNTER und A. ZUBERBÜHLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

<sup>10</sup> T. KADEN und A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2189.

## Eine neue Fulvensynthese\*

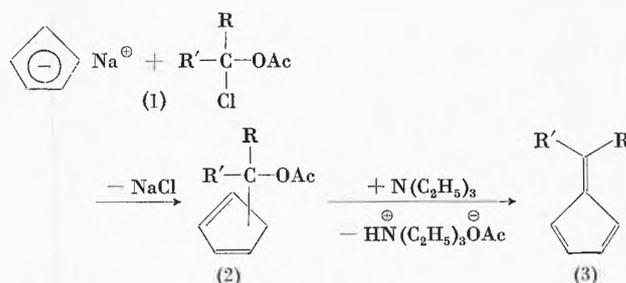
### Summary

Fulvenes may generally be prepared by reaction of sodium cyclopentadienide with acetoxychloromethanes (1), followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The method gives good yields (approximately 60%) with 6-alkylfulvenes, while with 6,6-polymethylenefulvenes the yields are similar to those of the classic syntheses. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the reaction products is simple.

### Einleitung

Nach der klassischen Synthese von J. THIELE<sup>2</sup> lassen sich Fulvene durch Kondensation von Cyclopentadienen mit Carbonylverbindungen unter Baseneinwirkung darstellen. Die Methode ergibt gute bis mittlere Ausbeuten bei offenkettigen oder cyclischen<sup>3</sup> aliphatischen Ketonen, mäßige Ausbeuten bei sterisch gehinderten Diarylketonen<sup>4</sup>; sie verläuft dagegen beim Einsatz von aliphatischen Aldehyden<sup>5</sup> unbefriedigend: So kann Fulven (3a,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ )<sup>6</sup> nur unter Schwierigkeiten<sup>7</sup> in Ausbeuten von etwa 0,6% spektroskopisch rein dargestellt werden<sup>8</sup>. – Ergiebige Synthesen des reaktiven Grundkörpers (3a) entwickelten unabhängig E. STURM und K. HAFNER<sup>9</sup> (etwa 60% [3a]), sowie H. SCHALT-

EGGER und M. NEUENSCHWANDER<sup>10</sup> (74% [3a]). Im folgenden sollen Untersuchungen über die Anwendungsbreite des von uns entwickelten Verfahrens kurz mitgeteilt werden.



### Synthese der Acetoxychloromethane (1)

Seit der Synthese von Chlormethylacetat durch M. DESCUDE<sup>13</sup> sind einige Methoden zur Darstellung von Acetoxy-halogenmethanen des Typs (1) bekannt geworden, doch hat die von E. K. EURANTO<sup>14</sup> weiterentwickelte Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acylchlorid und Lewis-Säuren ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ) den weitesten Anwendungsbereich gefunden. – Nach diesem Verfahren erhielten wir aus Aldehyden bzw. gespannten Ringketonen außer den in der Literatur beschriebenen (1b) bis (1e) auch die bisher unbekanntenen (1i) bis (1l) mit Ausbeuten von über 90% bzw. etwa 75% (1l). Dagegen wurde das Verfahren beim Umsatz der Ketone (1f) bis

\* Eingegangen am 28. Juli 1970. 3. vorläufige Mitteilung<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> 2. Mitteilung: H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246.

<sup>2</sup> J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 33 (1900) 666; J. THIELE und H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* 348 (1906) 1.

<sup>3</sup> E. P. KOHLER und J. KABLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 917; J. H. DAY und J. C. LUKMAN, *Ohio J. Sci.* 52 (1952) 335; D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1278.

<sup>4</sup> G. KRESZE und H. GÖTZ, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2161; G. KRESZE, S. RAU, G. SABELUS und H. GÖTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 648 (1961) 51.

<sup>5</sup> J. THIEC und J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 366; G. ALBERS-SCHÖNBERG, W. V. PHILIPSBORN, L. M. JACKMAN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1406.

<sup>6</sup> J. THIEC und J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 1956, 177; *ibid.* 1960, 1066.

<sup>7</sup> H. J. F. ANCUS und D. BRYCE-SMITH, *J. Chem. Soc.* 1960, 1409.

<sup>8</sup> D. MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER und H. U. SCHLUNEGGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1211.

<sup>9</sup> E. STURM und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 76 (1964) 862.

<sup>10</sup> H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955.

<sup>11</sup> Die intensive kurzwellige Bande zeigt in Cyclohexan Schwingungsfeinstruktur; in der Tabelle werden nur die wichtigsten Absorptionen berücksichtigt.

<sup>12</sup> Ausbeuten bezogen auf eingesetztes (1).

<sup>13</sup> M. DESCUDE, *Compt. Rend.* 132 (1901) 1567; *Bull. Soc. Chim. France* 1902, 867.

<sup>14</sup> Übersicht: E. K. EURANTO, A. NOPONEN und T. KUJANPÄÄ, *Acta Chem. Scand* 20 (1966) 1273; E. K. EURANTO und O. LEPPÄNEN, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 2765.

Tabelle 1. Daten der Acetoxylormethane (1) und Fulvene (3)

R	R'	(1)	NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	Ausb. %	(3)	NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	uv (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ) <sup>11</sup> λ <sub>max</sub> (nm); ε	Ausb. <sup>12</sup> %
CH <sub>3</sub>	H	(1b)	6,52/Q (J = 6)/1 H 2,07/S/3 H 1,77/D (J = 6)/3 H	92	(3b)	6,7-5,9/M/5 H 2,15/D (J = 7,5)/3 H	253 14 450 254,5 14 450 356 266	60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1c)	6,37/T (J = 6)/1 H 2,07/S/3 H ca. 2,0/M/2 H 1,03/T (J = 7)/3 H	91	(3c)	6,6-6,0/M/5 H 2,50/P/2 H 1,11/T (J = 7)/3 H	254,5 18 860 260,5 17 600 357 314	61
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	(1d)	6,41/T (J = 6)/1 H 2,05/S/3 H 2,2-1,2/M/4 H 0,97/«T»/3 H	95	(3d)	6,7-6,0/M/5 H 2,47/Q/2 H 1,5/M/2 H 0,95/M/3 H	255,5 18 950 262 17 800 357 270	60
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	(1e)	6,42/T (J = 6)/1 H 2,10/S/3 H 2,1-1,2/M/ca. 6 H 0,92/M/3 H	92	(3e)	6,7-6,0/M/5 H ca. 2,5/M/2 H ca. 1,5/M/4 H ca. 0,95/M/3 H	256 16 750 262,5 15 600 357 271	56
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(1f)	2,00/S 1,96/S	50	(3f)	6,45/S/4 H 2,14/S/6 H	264,5 18 100 271,5 17 850 356 361	32
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		(1g)	2,4-2,1/M/4 H 2,05/S/3 H 1,9-1,1/M/6 H	70	(3g)	6,50/S/4 H 2,6/M/4 H 1,7/M/6 H	268 21 650 276,5 21 250 356 352	50
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		(1h)	2,7-1,6/M/darin 2,00/S	55	(3h)	6,37/S/4 H 2,78/M/4 H 1,79/M/4 H	267 17 000 275 20 650 283,5 18 000 364 380	45
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		(1i)	2,75/M/4 H 2,07/S } total ca. 2,0/M } 5 H	93	(3i)	6,40/M/4 H 3,12/«T»/4 H 2,15/M/2 H	268 21 900 276,5 21 950 360 388	noch nicht optimiert
-C≡C-H	H	(1k)	6,92/D (J = 2,0)/1 H 2,95/D (J = 2,0)/1 H 2,17/S/3 H	94	(3k)	6,7-6,1/M/5 H 3,56/D (J = 2,6)/1 H	285,5 22 400 296 23 600 395 144	62
-CH=CH-Cl	H	(1l)	6,88/2D (J = 6,5)/1 H (J' = 0,4) 6,61/2D (J = 13,3)/1 H (J' = 0,4) 6,20/2D (J = 13,3)/1 H (J' = 6,5) 2,13/S/3 H	ca. 75				

(1h) erheblich verbessert<sup>15</sup>, was zu Ausbeutesteigerungen von 5 bis 17 auf 50 bis 70% führte.

### Synthese der Fulvene (3)

Die Acetoxylormethane (1) setzen sich mit Cyclopentadienyl-Natrium bei schonenden Bedingungen (-20 bis 0°) zu den Acetoxymethylcyclopentadienen (2) um, wobei infolge teilweise eintretender Eliminierung ein geringer Überschuss (meist 0,3 Äquivalente) des Anions empfehlenswert ist. Die als Tautomerengemische<sup>10</sup> vorliegenden Cyclopentadiene (2) können ohne Isolierung zu den Fulvenen (3) eliminiert werden, die nach schonender Aufarbeitung (Chromatographie, Kugelrohrdestillation) in reiner Form anfallen.

<sup>15</sup> Als günstig erwies sich die Zerstörung des Katalysators mit Triäthylamin (nach Einstellung des Gleichgewichts), sowie ein erneuter Umsatz des aus Keton und Acetylchlorid bestehenden Destillationsvorlaufs mit Lewis-Säure.

Nach der neuen Fulvensynthese konnte außer dem Grundkörper (3a)<sup>10</sup> eine beträchtliche Zahl von Fulvenen mit guter Ausbeute gewonnen werden (vgl. Tabelle 1). Die Synthese ist dem klassischen Verfahren von J. THIELE bei 6-Alkylfulvenen weit überlegen, bei 6,6-Polymethylenfulvenen ebenbürtig, bei 6,6-Dialkylfulvenen unterlegen. Tiefe Reaktionstemperaturen, wasserfreie Bedingungen und schonende Aufarbeitung lassen die Methode vor allem zur Synthese von instabilen Verbindungen besonders geeignet erscheinen. Dies belegt die Isolierung von 6-Äthynylfulven (3k) (Abb. 1.), welches thermisch wesentlich instabiler ist als der Grundkörper (3a) oder 6-Vinylfulven<sup>16</sup>. Von großem Interesse ist die Möglichkeit einer Ausdehnung des Anwendungsbereichs auf weitere nichtbenzoide mono- und bicyclisch konjugierte Systeme; mit entsprechenden Untersuchungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

<sup>16</sup> M. NEUENSCHWANDER, D. MEUCHE und H. SCHALTEGGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1760; *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1022.

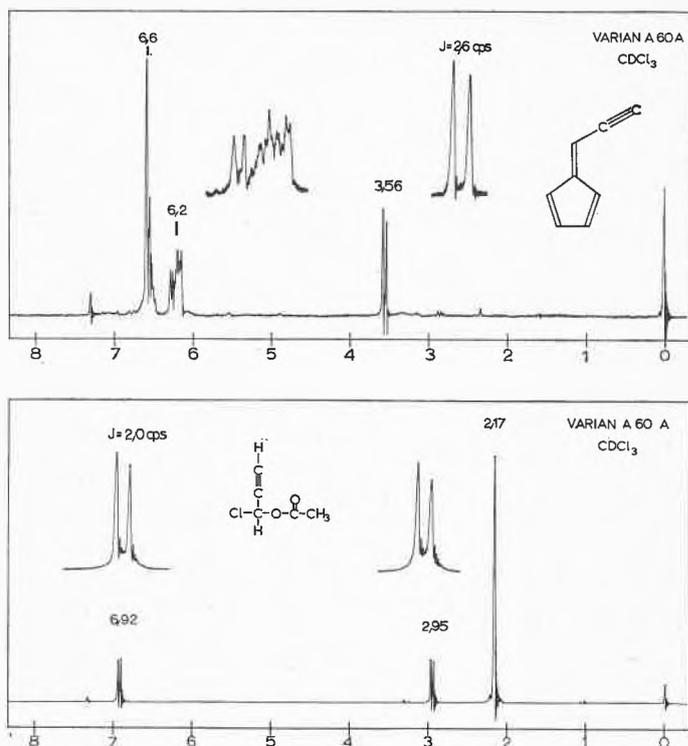


Abb. 1. NMR-Spektren von 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-in (1k) und 6-Äthynylfulven (3k)

M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI  
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

## A New Kind of Hydroxoaluminate Anion\*

### Abstract

The investigation of the structure of  $\alpha$ -Ba<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>(OH)<sub>16</sub>] by X-rays has established a new kind of hydroxoaluminate anion consisting of a cluster of four edge-sharing octahedra. This is compared with the ions found in Ba<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and Ba<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>(OH)<sub>10</sub>], which are isolated octahedra and pairs of edge-sharing octahedra, respectively. Since all these products have been precipitated from solution, the structure of these anions might give some hints as to species present in aqueous solution.

### Introduction

The structures of several of the barium aluminate hydrates (barium hydroxoaluminates) have already been investigated, including Ba<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub><sup>1</sup>, which was found to contain isolated [Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> octahedra, and Ba<sub>2</sub>[Al(OH)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, which is more properly formulated as Ba<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>(OH)<sub>10</sub>] since it was found to contain pairs of [Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> octahedra sharing an edge<sup>2,3</sup>. A third member of this series,  $\alpha$ -Ba [Al(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, has now been shown to contain a yet more condensed hydroxoaluminate ion,

a cluster of four edge-sharing octahedra of formula [Al<sub>4</sub>(OH)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>.

### Experimental

Single crystals of  $\alpha$ -Ba<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>(OH)<sub>16</sub>] were prepared by A. H. M. AHMED<sup>4</sup> in the course of an investigation of the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Crystal data are given in table 1. The crystal structure was determined by standard methods using 696 reflections collected by a counter technique.

Table 1. Crystal Data of  $\alpha$ -Ba<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>(OH)<sub>16</sub>]

$a_0 = 5.65 \text{ \AA}$	$\alpha = 99^\circ 2'$	Space Group: $P \bar{1}$
$b_0 = 6.82 \text{ \AA}$	$\beta = 92^\circ 34'$	Density, measured: 3.32 g/cm <sup>3</sup>
$c_0 = 8.94 \text{ \AA}$	$\gamma = 106^\circ 1'$	Density, calc.: 3.338 g/cm <sup>3</sup>
$z = 2$		

### Results

The form of the hydroxoaluminate anion is as shown in fig. 1. Approximate Al to O bond lengths are shown in fig. 2; only half of the anion is shown in fig. 2, the other half being related by a centre of symmetry situated half-

\* Received August 17, 1970.

<sup>1</sup> A. H. MOINUDDIN AHMED and L. S. DENT GLASSER, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 2169.

<sup>2</sup> R. LOUIS and D. MORAS, *Bull. Soc. Chim. France* 1969, 3471.

<sup>3</sup> A. H. MOINUDDIN AHMED and L. S. DENT GLASSER, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 867.

<sup>4</sup> A. H. MOINUDDIN AHMED, PhD Thesis, University of Aberdeen, 1969.

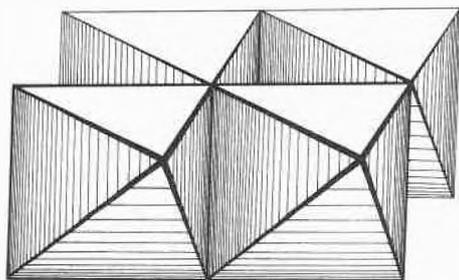


Fig. 1. General view of the  $[Al_4(OH)_{16}]^{4-}$  ion. The  $[Al_2(OH)_{10}]^{4-}$  ion could be represented by half of the figure

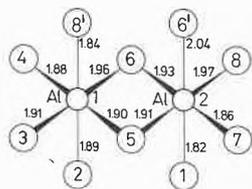
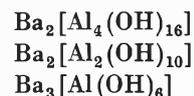


Fig. 2. Approximate Al to O bond lengths in Å. Symmetry produced oxygens are denoted 6' and 8'

way between O(6) and O(6'). The octahedra are somewhat distorted, so that O to O distances along shared edges are significantly less than those along unshared edges. The anions are linked through the barium ions, which have very irregular polyhedra, and also through a system of hydrogen bonding.

The form of the anion is of great interest; the empirical formula could have been equally well satisfied through the formation of, for example, infinite chains of octahedra sharing edges, or infinite sheets of octahedra sharing corners. A similar observation could be made concerning the previously investigated compound  $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$ . In the solid state it might even be expected that such extended arrays should be energetically favoured, since Al to Al repulsions (which manifest themselves in the distortion of the octahedra to shorten the length of shared edges) would thereby be minimised.

Such extended entities are not however found, and we must perhaps seek the reason in the structures of the ions in the solutions from which these compounds crystallise. In the series



the pH of formation rises in the given order. It thus appears that in more alkaline solution the single  $[Al(OH)_6]^{3-}$  species is prevalent whereas with falling pH (and, hence, less  $OH^-$  ion available) the Al ions tend to form clusters. Apparently chains or other extended entities are not favoured in solution.

Whether or not still larger clusters exist on either side of  $pH = 7$  is still controversial but may well be the case since from either side an amorphous hydroxide is eventually precipitated.

The behaviour may be compared with that of  $Cr^{3+}$  near  $pH = 7$ . Here the formation of polynuclear complexes favours the production of an amorphous hydroxide when precipitation is slow. However, sufficiently rapid precipitation from fairly acid solution produces a fully crystalline hydroxide  $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ <sup>5,6</sup>.

A full account of this structure determination will be submitted to *Acta Cryst.*

We thank Prof. H. F. W. TAYLOR for helpful discussions, Mr. J. S. KNOWLES for assistance with computer programming, and the Royal Society for providing a grant for one of us (R. G.).

LESLEY S. DENT GLASSER and R. GIOVANOLI\*\*

Department of Chemistry, University of Aberdeen,  
Meston Walk, Old Aberdeen, AB9 2UE, Scotland

\*\* On leave from: Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3012 Bern 9.

<sup>5</sup> J. C. P. BROEKHOFF, PhD Thesis, Technische Hogeschool, Delft, 1969.

<sup>6</sup> W. STADELMANN, Lizentiatsarbeit, Universität Bern, 1969.