

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. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Chelatometrische Titration von komplexbildenden Azofarbstoffen mit Cu^{II} -, Co^{II} - und Ni^{II} -Ionen *

Professor G. SCHWARZENBACH zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The complex formation of azo dyes with Cu^{II} -, Co^{II} - or Ni^{II} -ions can be carried out as a titration, preferably with Cu^{II} and voltametric endpoint indication. It is also possible to determine the above ions with a suitable azo dye. Further analytical possibilities, e.g. the determination of Cr^{III} , are outlined.

Azofarbstoffe werden üblicherweise durch Reduktion mit Ti-III-sulfat titriert¹. Diese Methode ist ziemlich aufwendig, und je nach Farbstoff können bekannte und unbekannte Fehlerquellen die Genauigkeit der Resultate in Frage stellen. So können z.B. weitere reduzierbare funktionelle Gruppen oder Verunreinigungen durch Nitroverbindungen, die wie die Azogruppe durch Ti-III-sulfat bzw. -chlorid reduziert werden, das Resultat der Titration verfälschen.

Diese Titration läßt sich im allgemeinen umgehen bei der Reihe der Azofarbstoffe, die eine Aminogruppe enthalten, da hier eine Nitrittitration ausgeführt werden kann. Dies betrifft in erster Linie Zwischenstufen der Polyazo- und Reaktivfarbstoffe.

Auf dem Gebiet der Metallkomplexfarbstoffe dagegen war man bisher auf die Titan titration allein angewiesen, wenn man von der allzu aufwendigen Cr^{II} -Reduktion absieht.

Wir haben deshalb vor einiger Zeit² begonnen, die Komplexbildung selbst als Bestimmungsmethode auszuwerten.

Als Komplexbildner kommen Cu^{II} -, Co^{II} - und Ni^{II} -Salze in Betracht. Die Metallierungsbedingungen lehnen sich an die aus der präparativen Komplexchemie bekannten Methoden an. Mit Kupfer und Nickel erhält man die 1:1-Komplexe, mit Kobalt den 1:2-Komplex.

Im Prinzip wird der Farbstoff in wäßrig alkalischem Milieu durch Zugabe von Metallsalzlösung in den Komplex übergeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion sowie zur Verbesserung der Löslichkeit wird wenn nötig bei erhöhter Temperatur titriert. Für sulfongruppenfreie in Wasser schwerlösliche Farbstoffe sind Zusätze von Lösungsmitteln wie Dimethylformamid geeignet.

Die Metallisierung bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Es ist aber entscheidend, daß der Endpunkt deutlich und genau indiziert wird. Hier haben sich drei Wege als geeignet erwiesen:

1. Der Nachweis überschüssiger Metallionen mit Metallindikatoren
2. Kupfertitration mit voltametrischer Indikation³
3. Chromatographische Schnellmethoden⁴

Prinzipiell läßt sich mit allen 3 Indikationsmethoden wie mit allen 3 Metallionen die gleiche Genauigkeit erreichen. Für die praktische Auswertung der Titration muß von Fall zu Fall entschieden werden, welche Methode am einfachsten anzuwenden ist.

Die *Kupfertitration* läßt sich am vielseitigsten indizieren. Weil hier die voltametrische Endpunktanzeige benutzt werden kann und das Aussalzen des Farbstoffs entfällt, dürfte diese meistens die Methode der Wahl darstellen.

Der Zeitbedarf einer Titration richtet sich nach der Geschwindigkeit der Komplexbildung. Üblicherweise kann man die Bedingungen so anpassen, daß sich die eigentliche Titration in etwa 15 Minuten durchführen läßt.

Es drängt sich die Frage auf, warum diese sehr einfache und nützliche Methode erst in letzter Zeit entwickelt wurde. Dazu ist zu sagen, daß die Vorstellungen über die Komplexbildungsreaktionen einer gewissen Klärung bedurften. Es mag nicht immer als gesichert gegolten haben, daß die Metallierungsreaktion wirklich meist in genau quantitativen Verhältnissen abläuft⁵. Es existieren bekanntlich auch Fälle, bei denen die Komplexstöchiometrie schwierig einzusehen ist ($\text{Cr-III-Co-III-Komplexe}$)⁶. Im weiteren hat man die Geschwindigkeit der Komplexbildung nicht gekannt und wohl als ungenügend eingeschätzt. Die zur Titration eingesetzten Metallionen scheinen durchaus zur raschen Substitution von H_2O durch neue Liganden befähigt zu sein⁷. Betrachten wir schließlich noch die Stabilität der Metallkomplexe von Azofarbstoffen. Es wurde ermittelt, daß die Stabilitätskonstanten von Azokomplexen mit zweiwertigen Kationen ein deutliches Maximum für das (für chelatometrische Titrations meistens eingesetzte) Cupri-Ion aufweisen⁸.

Ein zusätzlicher Grund dafür, daß diese Methode noch nicht weiter verbreitet ist, besteht sicher darin, daß die Endpunktindikation gewisse spezielle Anforderungen stellt.

* Eingegangen am 7. November 1973.

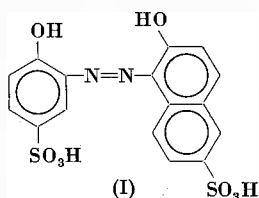
Die Vorteile der beschriebenen Methode liegen aber klar auf der Hand:

1. Sie ist in jedem Labor ausführbar, ohne aufwendige Spezialeinrichtungen.
2. Die Interpretation der Resultate ist trivial.
3. Die Resultate sind so rasch verfügbar, daß auch eine Fabrikationskontrolle durchführbar ist.
4. Sie ist genau und selektiv.

Damit steht die beschriebene Methode im Gegensatz zu den bisher angewendeten oder vorgeschlagenen. So erfordert z. B. eine polarographische Erfassung von Metallkomplexen⁹, metallkomplexbildenden Azofarbstoffen¹⁰ oder nicht komplexgebundenen Metallionen¹¹ ein aufwendiges, wartungsintensives Instrumentarium, und die Interpretation von Polarogrammen sowie die Erarbeitung von Eichkurven verlangt ausgedehnte Spezialkenntnisse¹².

Die *voltametrische Titration*, die in unseren Laboratorien bevorzugt zur Anwendung kommt, ist eine Abwandlung der «Polarographie bei konstanter Stromstärke». Man mißt die Änderung der Spannung mit fortschreitendem Verbrauch des zu titrierenden Stoffes durch das Reagens. Für unsere Zwecke erwies sich die Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden als geeignet, da bei dieser Methode charakteristische Kurven mit scharfem Endpunkt, die keine Fehldeutung zulassen, erhalten werden. Die voltametrische Titration verlangt nur einfache Geräte, die zum Teil ohnehin in chemischen Laboratorien vorhanden sind, und die Auswertung der Titrationskurven ist trivial. Die Aufzeichnung der Titrationskurven kann von Hand oder mit automatischen Registriervorrichtungen erfolgen. Da die Stromstärke bzw. das Potential nur als Indikator dient und die verbrauchte Maßlösung genauer und einfacher bestimmt werden kann als die Stufenhöhe, sind die Resultate genauer als jene der Polarographie.

Am Beispiel der chelatometrischen Titration von



mit Cu^{II} soll Prinzipielles kurz gezeigt werden.

(I) ist wasserlöslich und bildet mit Cu^{II} -Ion rasch und quantitativ den 1:1-Komplex.

Die Titration erfolgt in gepuffertem Medium. Es ergeben sich bei polarovoltischer Endpunktanzeige folgende Titrationskurven:

Der Endpunkt der Titration (Kupferüberschuß) wird angezeigt durch einen deutlichen Potentialabfall.

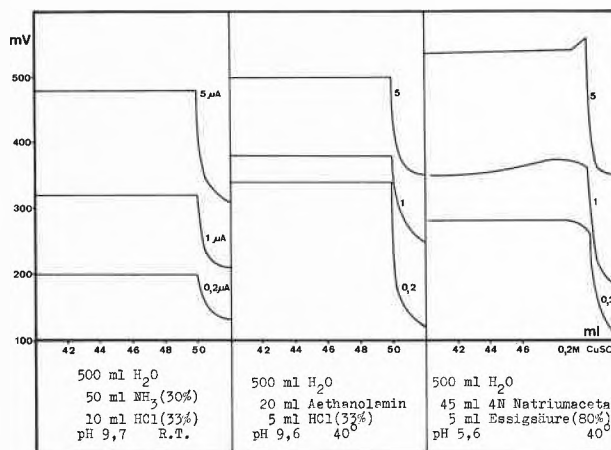


Abb. 1. Titration von 0,01 Mol (I) in 3 verschiedenen Pufferlösungen. Die Kurven wurden bei 0,2, 1 und 5 μA Stromstärke von Hand aufgenommen. Pro Meßpunkt 1 Minute Einstellzeit. Im Umschlagsbereich wurde pro 0,1 ml Maßlösung ein Meßpunkt gewählt. Platin-Doppelstiftelektroden (Details vgl. experimentellen Teil)

Bei der Rücktitration des der Titrationslösung überschüssig zugesetzten Kupfers mit (I) oder mit Äthylen-diamin-tetraessigsäure (Komplexon III) durchläuft die Titration einen umgekehrten Kurvenzug.

Welches sind nun die Probleme, die sich mit Hilfe dieser neuen Analysenmethode bearbeiten lassen? Wie oben ausgeführt, haben wir die Metalltitrationen entwickelt, um die umständliche Titantitration zu umgehen. Unsere Methode läßt sich deshalb überall dort mit Erfolg einsetzen, wo man bei komplexbildenden Azofarbstoffen bisher die Ti^{III} -Reduktion angewendet hat. Das Einsatzgebiet ist daher sehr weit und reicht von der Grundlagenforschung bis zur Produktionskontrolle.

Anwendungssystematik

1. Azofarbstoff-Titration

- 1.1. Sulfogruppenhaltige Azofarbstoffe
- 1.2. Wasserunlösliche Azofarbstoffe

Prinzip: Komplexbildender Azofarbstoff wird in schwach alkalisch gepufferter Lösung mit CuSO_4 -Maßlösung titriert.

2. 1:1-Cr-Komplexe

Prinzip: Man stellt dem 1:1-Cr-Komplex einen Überschuß an reaktivem Azofarbstoff (z. B. I) zur Verfügung und titriert den nicht komplex gebundenen Azofarbstoff mit Cu^{II} zurück.

3. Titration von Cu^{II} , Co^{II} und Ni^{II}

Prinzip: Man titriert mit geeignetem Chelatbildner (z. B. I) als Maßlösung (und umgekehrt).

4. Bestimmungsmethode für Diazoxydsäuren (z. B. 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure)

Prinzip: Diazoxydsäure wird vorerst auf Resorcin gekuppelt, dann wird chelatometrisch titriert mit Cu^{II} .

5. Bestimmungsmethode für Cr^{III}

Prinzip: Bildung des 1:2-Azokomplexes und voltametrisch-chelatometrische Titration des überschüssigen Dioxazofarbstoffes mit Cu^{2+} . Die langsame Komplexbildung des Chroms erlaubt eine Bestimmung neben schnell reagierenden Ionen wie Kupfer, Kobalt und Nickel.

Experimentelles

1. Produkte

Die Azofarbstoffe und Azofarbstoffkomplexe wurden nach den üblichen Methoden hergestellt.

Zur Herstellung von Pufferlösungen und Maßlösungen wurden Chemikalien von analytischer Reinheit eingesetzt.

2. Indikation

2.1. Metallindikatoren

Prinzip: Eine Probe der Titrationslösung (5 Tropfen) wird, falls notwendig unter gleichzeitigem Ansäuern mit einem Tropfen 5 N Essigsäure, ausgesalzen. Die farblose Lösung wird auf Filterpapier aufgesogen. Im farblosen Auslauf kann das Metallion mit geeigneten Indikatoren nachgewiesen werden.

Man verwendet für:

Kupfer^{II}: Diäthylthiocarbamat, mit welchem Cu^{II} -Ion eine Gelbfärbung erzeugt. Für eine sichere Bestimmung des Gelbumschlages ist die Verwendung von besonders reinem Filterpapier ausschlaggebend, da die meisten Filterpapiere beim Auftupfen der Reagenslösung auch ohne Kupfer oder Indikatorlösung schmutzgelbe Blindanzeigen ergeben. Wir verwendeten durchwegs Whatman-Papier Nr. 41.

Kobalt^{II}: läßt sich ohne Schwierigkeiten mit Sulfid nachweisen.

Nickel^{II}: mit Dimethylglyoxim.

2.2. Voltametrische Endpunktanzeige für Kupfertitration

Prinzip: Die Titrationslösungen werden in der Regel in alkalisch gepufferten Lösungen durchgeführt. Man arbeitet mit einem Polarisationsstrom von 0,2 bis 5 μA und einer Platinstab-doppелеlektrode. Der Endpunkt zeigt sich durch einen ausgeprägten Potentialabfall an. Die Qualität der Anzeige wird vom Zustand dieser Elektrodenkombination bestimmt. Einwandfrei arbeiten die Elektroden des unten genannten Lieferanten. Die Potentialänderung wird bei Verwendung von Kupferionen als Reagens zuverlässig reproduziert. Bei umgekehrter Ausführung der Titration bleibt mitunter ein Potentialsprung aus.

Apparatives:

Platinelektrode: Pt-Stift-Doppелеlektrode Typ Pt 140 von Schott, Mainz.

mV-Meter: z. B. pH-Meter Polymetron Typ 55B, mV-Bereich.

Konstantstrom-Gerät: für Polarovolttrie nach Dr. W. BÜCHLER, Typ BOVO, 0,2 bis 5 μA , Rotax, Albert Balzer AG, Basel (Schweiz).

2.3. Dünnschichtchromatographische «Schnellmethode»

Der nicht metallisierte Azofarbstoff wird vom Metallkomplex getrennt. Diese Endpunktindikation kann bei allen 3 Metalltitrationen angewendet werden. Man verwendet z. B. ein Eluiermittel aus 3 Volumenteilen Pyridin, 2 Volumenteilen Isoamylalkohol, 4 Volumenteilen Diäthylamin und 3 Volumenteilen Ammoniak (30%). Als Trägermaterial können DC-Karten von Riedel de Haën benutzt werden.

3. Titrationsbeispiele

3.1. Wasserlöslicher Azofarbstoff

Prinzip: etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Zusatz von 0,01 Mol Weinsäure in 300 bis 500 ml Wasser bei 20 bis 90°C mit Na_2CO_3 auf pH 10 bis 10,5 gebracht. Man titriert mit 0,2M Kupfersulfat und voltametrischer Endpunktanzeige.

3.2. Schwerlösliche sulfogruppenfreie Azofarbstoffe

Etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Rühren in 300 ml DMF gelöst. Man versetzt mit 30 ml Monoäthanolamin und 10 ml 10N Salzsäure. Es wird bei 50°C mit 0,2M Kupfersulfat mittels voltametrischer Endpunktindikation titriert.

Oder etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Rühren in 300 ml DMF gelöst und mit 3 ml 80prozentiger Essigsäure und 50 ml 4N Natriumacetat versetzt. Titration bei 60°C mit 0,2M Kupfersulfat und voltametrischer Endpunktindikation.

3.3. 1:1-Cr-Komplexe

Angenähert 0,01 Mol 1:1-Cr-Komplex und genau 0,01 Mol 2-Aminophenol-4-sulfosäure \rightarrow 2-Naphthol-6-sulfosäure (I) werden in 400 ml ionenfreiem Wasser aufgerührt. Man versetzt mit 5 g Natriumhydrogencarbonat und rührt während 30 Minuten bei 70 bis 100°C. Anschließend werden 5 ml 80prozentige Essigsäure und 50 ml 4M Natriumacetat zugegeben. Titration des nicht zum 1:2-Cr-Komplex umgesetzten Azofarbstoffs (I) mit 0,2M Kupfersulfat bei 60°C mit voltametrischer Endpunktanzeige.

3.4. Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} 3.4.1. Cu^{II}

Cu^{II} wird mit einer 0,01M Lösung von Chelatbildner (z. B. I) in geeigneter Verdünnung titriert. Vgl. 3.1.

3.4.2. Co^{II}

Co^{II} -Ion wird mit einer 0,01M Lösung von Chelatbildner (z. B. I) bei 60 bis 80°C in geeigneter starker Verdünnung titriert. Die Titrationslösung wird mit 50 ml 0,2M Weinsäure und 25 g Borax gepuffert.

Indikation: 5 Tropfen Titrationslösung werden auf einem Uhrglas mit 1 Tropfen 5 N Essigsäure versetzt. Es wird Kochsalz zugefügt, und man läßt auf Filterpapier auslaufen. Der Auslauf ergibt mit 2N Natriumsulfid bei Anwesenheit von Co^{II} eine schwach graue Färbung. 1 Mol Chelatbildner entspricht 0,5 Mol Kobalt.

3.4.3. Ni^{II}

Wie 3.4.1. Cu^{II} .

Indikation wie unter 3.4.2. beschrieben, Indikator = Dimethylglyoxim.

3.5. Diazoxydsäuren

Etwa 0,02 Mol Diazoxydsäure werden mit 200 ml Eiswasser verrührt. Man versetzt mit einer Lösung von 0,045 Mol Resorcin in 50 ml Wasser. Es werden 10 ml 10N Natronlauge zugegeben. Man rührt 15 Minuten bei RT. Danach wird mit 40 ml 12N Ammoniak und 20 ml 10N Salzsäure versetzt und mit Wasser ein Volumen von 400 ml eingestellt. Es wird mit 0,2M Kupfersulfatlösung titriert. Die Endpunktanzeige erfolgt voltametrisch mit Doppel-PT-Elektroden bei 5 μA Polarisationsstrom.

3.6. Cr^{III}

Etwa 0,01 Mol Chrom-III (Acetat, Chlorid oder Oxalat) als Lösung wird mit genau 0,022 Mol 2-Aminophenol-4-sulfosäure \rightarrow 2-Naphthol-6-sulfosäure (I) und mit 50 ml Triäthanolamin versetzt und mit 300 ml Wasser verdünnt.

Es wird während 1 Stunde unter Rückfluß gerührt. Es stellt sich ein pH von 7,5 ein. Anschließend wird bei 20°C mit Wasser auf 500 ml Volumen eingestellt. 250 ml dieser Lösung werden bei 60°C mit 20 ml 10 N Salzsäure und 50 ml Äthanolamin versetzt und mit 0,2 M Kupfersulfat titriert. Voltametrische Endpunktanzeige.

Dres. B. BRUTTEL, E. RUHLMANN und C. WITTEW
CIBA-GEIGY AG, Basel

Literaturverzeichnis

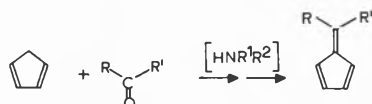
- 1 K. HOLZACH, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, Verlag Enke, Stuttgart 1947, S. 196.
E. KNECHT und E. HIBBERT, *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*, Longmans, Green & Co., London, 2. Auflage 1925.
- 2 C. WITTEW, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1691.
- 3 G. KRAFT und H. DOSCH, *Z. anal. Chem.* 260 (1972) 261-7.
E. R. NIGHTINGALE, *Anal. Chim. Acta* 19 (1958) 587.
- 4 J. JARKOVSKY und Z. J. ALLAN, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 1178.
- 5 G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Stuttgart 1955.
- 6 H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel 1958, S. 186 ff.
K. HOLZACH, *l. c.* S. 194.
- 7 G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 27 (1973) 1.
- 8 H. ZOLLINGER, *l. c.* S. 240 ff.
G. SCHWARZENBACH, *l. c.* 5.
- 9 F. WOLF, U. KOCH und S. KEIL, *Melliand Textilber.* 1 (1973) 61.
- 10 H. H. WILLARD und J. A. DEAN, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1264.
- 11 G. W. LATIMER jr., *Talanta* 55 (1968) 1.
- 12 G. H. AYLWARD und N. TANAKA, *Rev. Polarogr. (Kyoto)* 11 (1963) 204.

Notiz zur Synthese von Fulvenen nach Freiesleben*¹

Summary

Attempts to reproduce the synthesis of fulvenes claimed by FREIESLEBEN (condensation of cyclopentadiene and carbonyl compounds in the presence of primary and secondary amines) are not successful, as far as the yields are concerned. The best yields (25% instead of 99,8%) are obtained with 6,6-dimethylfulvene, while in other cases the yields are often lower than 10%.

Fulvene sind nach J. THIELE durch Kondensation von Cyclopentadien², Inden und Fluoren³ mit Carbonylverbindungen zugänglich. Als Katalysatoren finden vor allem Natrium-äthanolat und Natrium-methanolat, aber auch Kalium-hydroxid und Kalium-*t*-butylat Verwendung. Die Ausbeuten sind meist gut bei aliphatischen und alizyklischen Ketonen⁴, mittelmäßig bis schlecht bei sterisch gehinderten Diarylketonen⁵, dagegen sehr schlecht ausgehend von aliphatischen Aldehyden: So läßt sich der Grundkörper nur mit Ausbeuten von etwa 0,6% spektroskopisch rein erhalten⁶, und von den Homologen waren bis vor kurzem nur 6-Methylfulven (Ausbeute 3,5%⁷) und 6-Äthylfulven (Ausbeute klein⁸) bekannt.



Nachdem einige Autoren bei der Verwendung von alkoholischem Ammoniak oder Piperidin in Einzelfällen Verbesserungen erzielt hatten⁹, schlug W. FREIESLEBEN¹⁰ 1963 anstelle von Alkoholat primäre und sekundäre Amine als Katalysatoren vor; zudem verzichtete er auf Alkohol als Lösungsmittel. Nach der Patent-Auslegungsschrift¹¹ erzielt man hervorragende Ausbeuten (vgl. Tabelle), doch fällt auf, daß die Verbindungen nur destil-


lativ gereinigt und keiner spektroskopischen Reinheitsprüfung unterzogen werden.

Trotz seiner Eleganz fand das Verfahren in den vergangenen zehn Jahren nur wenig Beachtung: In allen bekannten Fällen kamen außer der Thiele-Synthese vor allem neuere Methoden zur Anwendung^{12,13}. Eigene Versuche zur Verbesserung der Synthese von 6-(1-Me-

- 1 8. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 7. Mitteilung: R. HOLLENSTEIN, W. VON PHILIPSBORN, R. VÖGELI und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847.
- 2 J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 33 (1900) 666; J. THIELE und H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* 348 (1906) 1.
- 3 J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 33 (1900) 851; *ibid.* 33 (1900) 3395; J. THIELE und A. BÜHNER, *Liebigs Ann. Chem.* 347 (1906) 249; J. THIELE und M. RÜDIGER, *ibid.* 347 (1906) 275; J. THIELE und F. HENLE, *ibid.* 347 (1906) 290; J. THIELE und K. MERCK, *ibid.* 415 (1918) 257; W. BERNTHSEN, *ibid.* 415 (1918) 274.
- 4 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; S. I. KHROMOV, E. S. BALENKOVA und E. G. TRESHCHOVA, *Vestnik Moskov. Univ., Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz. i Khim* 14 (1959) 143; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 9798e; D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1278.
- 5 G. KRESZE und H. GOETZ, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2161; G. KRESZE, S. RAU, G. SABELUS und H. GOETZ, *Liebigs Ann. Chem.* 648 (1961) 51.
- 6 D. MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER und U. P. SCHLUNEGGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1211.
- 7 J. THIELE und J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 366.
- 8 G. ALBERS-SCHÖNBERG, W. VON PHILIPSBORN, L. M. JACKMAN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1406.
- 9 C. CANDEA und E. MACOVSKI, *Bull. Soc. Chim. France* 1935, 1703; *ibid.* 1936, 1761; G. CRANE, C. E. BOORD und A. L. HENNE, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1237.
- 10 W. FREIESLEBEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 576.
- 11 D. B. Pat. 1146050 (Erfinder: W. FREIESLEBEN).
- 12 E. STURM und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 76 (1964) 862; K. HAFNER, W. BAUER und G. SCHULZ, *Angew. Chem.* 80 (1968) 800.
- 13 H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246; M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.

* Eingegangen am 7. Dezember 1973.

Tabelle 1. Fulvenausbeuten nach W.FREIESLEBEN¹¹ sowie nach eigenen Kontrollexperimenten

R	R'	Ausbeuten nach FREIESLEBEN ¹¹	Ausbeuten Kontrollexperimente	Reaktionsbedingungen Katalysatorkonzentration *	Reaktionszeit/ Reaktionstemperatur
CH ₃	CH ₃	99,8	20 bis 25	1,6	0,5 Std./20°
CH ₃	C ₂ H ₅	97,8	20	1,6	0,75 Std./20°
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	97,1	2	1,2	1,25 Std./20°
CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	98,5	Spuren	1,6	1,0 Std./20°
CH ₃	H	95,6	etwa 10	1,6	2,0 Std./20°
C ₂ H ₅	H	96,3	< 5	1,6	2,1 Std./20°
C ₆ H ₅	H	62,4	5	1,0**	5,0 Std./55°
	H	87,4	etwa 1	1,4***	5 bis 10 min/110°

* Mol Katalysator pro Mol Edukt.

** Versuche mit Phenylhydrazin waren nicht erfolgreich. In Abweichung von¹¹ wurde *n*-Butylamin verwendet, wobei man 5 Std. auf 55° erhitzte. Das nach mehrfacher Chromatographie anfallende Produkt war noch unrein.

*** Das von W. FREIESLEBEN beschriebene Reaktionsrohr wurde in den Semimikromaßstab übertragen. Die Reaktionszeit entspricht der Kontaktzeit im Reaktionsrohr (¹¹, Beispiel 2).

thyl-vinyl)-fulven führten zu Zweifeln an der Reproduzierbarkeit der Fulvensynthese nach FREIESLEBEN und veranlaßten uns, das Verfahren in einigen ausgewählten Fällen zu überprüfen. Dabei zeigte sich, daß die Rohausbeute an fulvenhaltigem Destillat wohl oft annähernd quantitativ ist – was bei leichtflüchtigen Edukten und Produkten nicht weiter verwundert –, daß aber der Fulvengehalt der Lösungen meist recht klein ist.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Kontrollversuche, wobei die anfallenden Fulvene durch Tieftemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation gereinigt und spektroskopisch kontrolliert wurden: Trotz Variation der Katalysatorkonzentration und Erhöhung der Reaktionszeiten konnten die von FREIESLEBEN angegebenen Ausbeuten auch nicht annähernd erreicht werden. Das

Verfahren ist der Thiele-Synthese im Falle von Aldehyden einigermaßen ebenbürtig, ausgehend von Ketonen dagegen weit unterlegen.

Zusammenfassend war es uns nicht möglich, die Synthese-Variante von FREIESLEBEN nach den in der Patent-Auslegeschrift¹¹ angegebenen Vorschriften zu reproduzieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER und B. GRANWEHR *

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

* Teil der Lizentiatsarbeit, Bern 1973.

Synthese von Fulvenen über Acetoxychloralkane*¹

Summary

A series of fulvenes is prepared by reaction of sodium cyclopentadienide with acetoxychloromethanes, followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the reaction products is simple.

Acetoxychlormethane (3) können aus Carbonylverbindungen und Acetylchlorid unter Einwirkung von Lewis-Säuren bereitet werden^{2,3}. Sie lassen sich mit Natrium-cyclopentadienid unter schonenden Bedingungen

zu Acetoxy-alkyl-cyclopentadienen (4) umsetzen. Bei rascher 1,5-H-Verschiebung erhält man Tautomerengemische, die meist nicht isoliert, sondern mit Triäthylamin zum Fulven weiterverarbeitet werden³. Die Methode ist dem klassischen Verfahren von J. THIELE⁴ bei der Synthese von 6-Alkyl-, Vinyl- und -Äthinyfulvenen weit überlegen, indem Ausbeuteverbesserungen um Faktor 10 bis 50 erzielt werden³. Ebenso ist der Grundkörper (R = R' = H) in reiner Form zugänglich⁵. Für die Synthese von 6,6-Dialkylfulvenen eignet sich jedoch die basenkatalysierte Kondensation von Carbonylverbindungen mit Cyclopentadien besser: Einmal liegt das

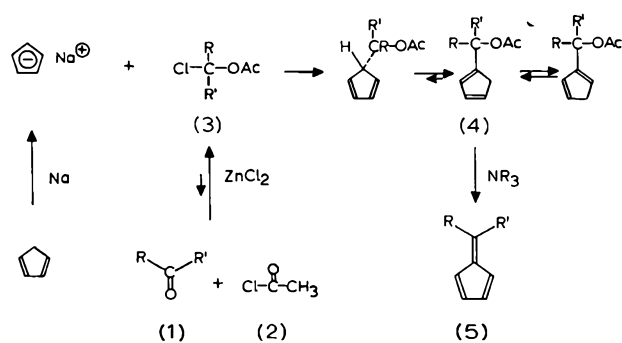
* Eingegangen am 7. Dezember 1973.

Tabelle 1. Daten der Acetoxychlormethane (3) und Fulvene (5)

Acetoxychlor-methan	NMR (ppm)	Ausbeute %	Fulven	NMR (ppm)	Ausbeute* %
	6,28/D ($J = 4,7$)/1H ca. 2,1/M/total 4H, darin 2,12/S 1,06/D ($J = 6,8$)/6H	88		6,6 bis 6,05/M/5H 3,0/M/1H 1,10/D ($J = 6,6$)/6H	45
	6,47/T ($J = 6,4$)/1H 2,10/S/3H ca. 1,9/M/3H ca. 0,95/M/6H	94		6,6 bis 6,05/M/5H 2,40/M/2H ca. 1,75/M/1H 0,95/D ($J = 7,4$)/6H	48
	6,20/S/1H 2,12/S/3H 1,05/S/9H	86		vgl. ⁶	31
	6,17/S/1H 5,4 bis 5,0/M/2H 2,3 bis 0,6/M/16H, darin 2,06/S/3H 1,13/S/6H	90		6,7 bis 6,15/M/4H ca. 6,0/M/1H 5,4 bis 5,0/M/2H 2,3 bis 0,8/M/13H, darin 1,33/S/6H	36
	ca. 7,45/M/6H 2,15/S/3H	90		7,7 bis 7,0/M/7H 6,8 bis 6,1/M/4H	65
	7,47/2D ($J = 1,8; 0,9$)/1H 7,36/bS/1H 6,55/D von M ($J = 3,4$)/1H 6,38/2D ($J = 3,4; 1,8$)/1H 2,14/S/3H	75		7,43/bD/1H 6,87/M/1H 6,75 bis 6,0/M/6H	49
	6,88/2D ($J = 6,5; 0,45$)/1H 6,61/2D ($J = 13,3; 0,45$)/1H 6,2/2D ($J = 13,3; 6,5$)/1H 2,14/S/3H	80		7,05/M/1H 6,8 bis 6,0/M/6H	32
	E: 7,56/2D ($J = 12,5; 1$) 6,88/2D ($J = 7; 1$) 5,70/2D ($J = 12,5; 7$) Z: 7,28/2D ($J = 9; 1$) 7,17/2D ($J = 6; 1$) 5,30/2D ($J = 9; 6$) Z/E 2,20/S 2,15/S 2,12/S	80		vgl. ⁶	20

* Ausbeuten über alle Stufen, bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung

Gleichgewicht (1) + (2) \rightleftharpoons (3) in diesem Falle meist auf der Seite der Edukte**, zum andern bereitet die Eliminierung von Essigsäure aus den entsprechenden Acetoxy-alkyl-cyclopentadienen (4) ($R = R' = \text{Alkyl}$) Schwierigkeiten.



** Ausnahmen sind in der Reihe der Cycloalkanone bei gespannten Ringketonen zu beobachten. So kann 1-Acetoxy-1-chlor-cyclobutan mit 93% Ausbeute isoliert werden.

Im Rahmen von spektroskopischen Untersuchungen^{6,7} waren einige 6-Alkyl-, Aryl- und Vinylfulvene von Interesse, die nach unserem Verfahren bereitet wurden.

Die erzielten Ergebnisse bestätigen die früheren Erfahrungen³: Acetoxychloralkane sind aus aliphatischen

¹ 9. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 8. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER und B. GRANWEHR, *Chimia* 28 (1974) 59, voranstehend.

² M. DESCUDÉ, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 132 (1901) 1567; *Bull. Soc. Chim. France* 1902, 867. E. K. EURANTO, A. NOPONEN und T. KUJANPÄÄ, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1273; E. K. EURANTO und O. LEPPÄNEN, *ibid.* 17 (1963) 2765.

³ M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.

⁴ J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 33 (1900) 666; J. THIELE und H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* 348 (1906) 1.

⁵ H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955.

⁶ R. HOLLENSTEIN, W. VON PHILIPSBORN, R. VÖGELI und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847.

⁷ F. BROGLI, P. A. CLARK, E. HEILBRONNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 85 (1973) 414.

und aromatischen Aldehyden mit sehr guten Ausbeuten zugänglich; bei geeigneter Arbeitsweise (allmähliche Zugabe des Aldehyds zu vorgelegtem Acetylchlorid und ZnCl_2 bei -15 bis $+10^\circ$) können sogar die reaktiven Aldehyde Furfurol und 3-Chlor- bzw. 3-Acetoxyacrolein mit nur geringen Verlusten zu den bifunktionellen Carbonylderivaten (3f, g, h) umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen (3) mit Natriumcyclopentadienid bereitet keine Schwierigkeiten und erfolgt in abs. Tetrahydrofuran bei Temperaturen von -20 bis -5° (3a, b, f bis h) bzw. $+20^\circ$ (3c, d, e). Da Natriumcyclopentadienid nicht nur als Nukleophil, sondern auch als Base fungiert, empfiehlt es sich, nach Zugabe eines Äquivalents Cyclopentadienid eine Probe zu entnehmen und den Restgehalt an (3) zu bestimmen. Auf diese Weise kann ein vollständiger Umsatz des Acetoxychloralkans (3) erreicht werden.

Die reaktiven Acetoxy-alkyl-cyclopentadiene (4) werden nicht isoliert, sondern sogleich bei -15 bis -5° (4a, b, f bis h) bzw. $+20^\circ$ (4c, d, e) mit Triäthylamin zu den Fulvenen (5) umgesetzt, die sich durch Tieftemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation reinigen lassen.

Die Ausbeuten an 6-Isopropylfulven (5a), 6-Isobutylfulven (5b), 6-Phenylfulven (5e) und 6-Furylfulven (5f) sind – bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung – gut und liegen mit 45 bis 65% in dem früher³ für 6-Alkylfulvene gefundenen Bereich. Bei (5c) und (5d) werden dagegen mittlere Ausbeuten erzielt, vermutlich deshalb, weil die Geschwindigkeit der Substitution (3) \rightarrow (4) sowie der Eliminierung (4) \rightarrow (5) auf Grund sterischer Effekte erheblich herabgesetzt ist. Wie Tabelle 1 zeigt, sind auch die bisher in der Literatur nicht beschriebenen reaktiven ω -Chlor-vinylfulven (5g) und ω -Acetoxyvinylfulven (5h) zugänglich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER, R. ISELI*
und P. SCHMOKER**

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

* Teil der Dissertation, Bern 1972.

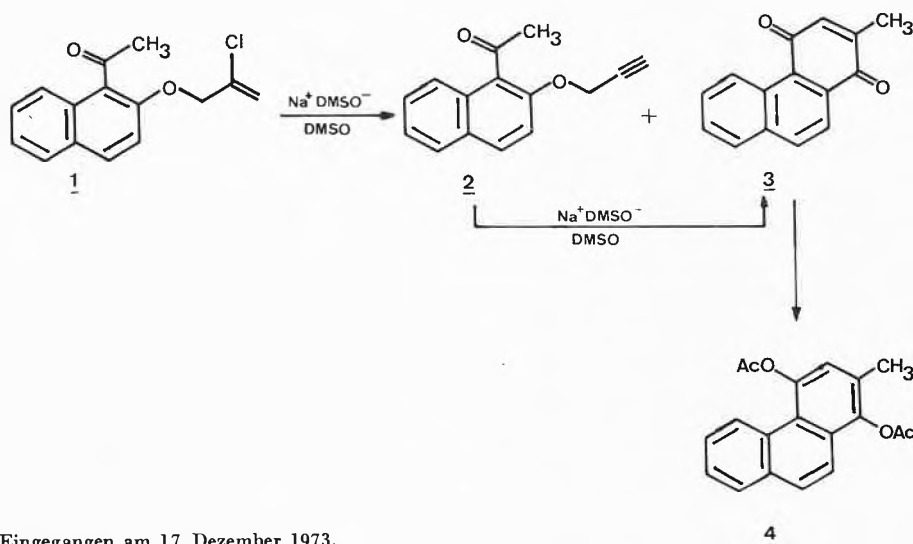
** Lizentiatsarbeit, Bern 1971.

Eine neue Synthese von 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon *

Summary

2-Methyl-1,4-phenanthrenequinone (3) is formed by treatment of (1-acetylnaphth-2-yl)-2'-chloro-allylether (1) or better (in about 60% yield) (1-acetylnaphth-2-yl)-propargylether (2) with sodium methylsulfinylmethide in dimethyl sulfoxide. 3-Methyl-2,5-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-5-one (5) is proposed as an intermediate in this multistep reaction.

Beim Behandeln von (1-Acetylnaphth-2-yl)-2'-chloroallyläther (1) mit Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxid unter Stickstoff bei 20° resultierten in je etwa 30% Ausbeute (1-Acetylnaphth-2-yl)-propargyläther (2) (Smp. $65,3$ bis $65,8^\circ$) und 2-Methyl-1,4-phen-



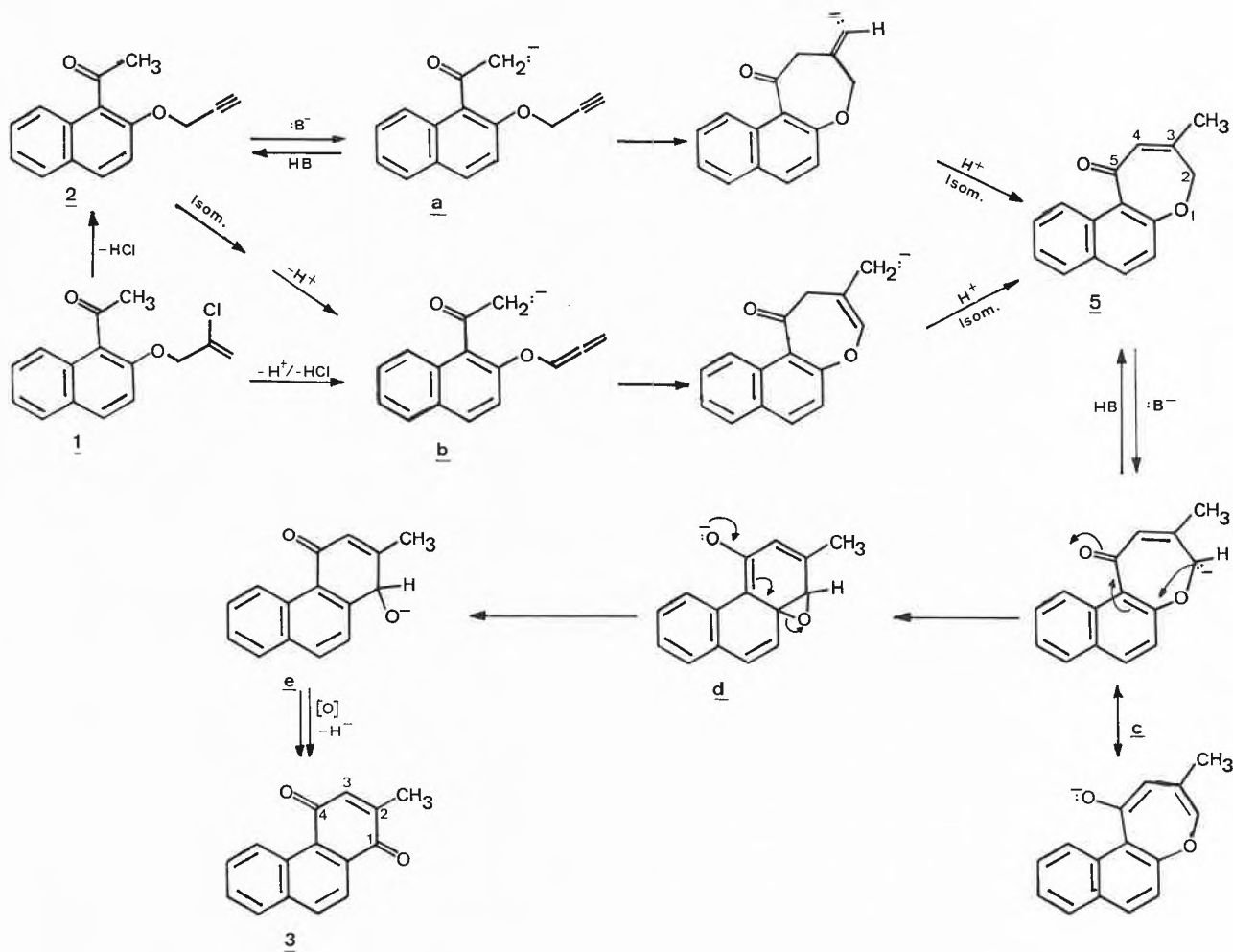
Eingegangen am 17. Dezember 1973.

anthrenchinon (**3**) (gelbe Nadeln vom Smp. 153,5 bis 154,3°).

Die Konstitution von **3** folgt aus der Bruttoformel $C_{15}H_{10}O_2$ (Analysen, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung) und dem M^+ -Pik bei m/e 222 (100%) mit den Fragmentationepiken m/e 207 ($M^+ - CH_3$) und m/e 194 ($M^+ - CO$). Im IR-Spektrum (CCl_4) werden intensive «Chinon»-Banden bei 1663 und 1260 cm^{-1} fest-

Es konnte vermutet werden, daß der Propargyläther **2** ein Vorläufer für das Chinon **3** darstellt. Tatsächlich gab dieser sehr leicht herstellbare Äther (vgl. experimenteller Teil) mit Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxid bei 20° das Chinon **3** in 55 bis 60% präparativer Ausbeute.

Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus für das Chinon **3** ist nachstehend wiedergegeben:



gestellt. Im NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) beobachtet man folgende Signale: 9,55 ppm [dxd , $J_{5,6} \approx 7$ Hz, $J_{5,7} \approx 3$ Hz, H(5)], 8,10 ppm [s für H(9) und H(10)], 7,95 bis 7,50 ppm [m , H(6), H(7) und H(8)], 6,78 ppm [q , $J_{3,CH_3} = 2$ Hz, H(3)] und 2,17 ppm [d , $J_{CH_3,3} = 2$ Hz, CH_3 an C(2)]. Diese Daten stehen mit der Lage der Methylgruppe an C(2) oder an C(3) im Einklang. Da das von uns gewonnene Chinon **3** ebenso wie dessen Hydrochinondiäacetat **4** dieselben Schmelzpunkte aufweisen wie die in der Literatur angegebenen Präparate¹, ist die alternative Formel für das Phenanthrenchinon mit der Methylgruppe an C(3) auszuschließen.

Wichtigstes Zwischenprodukt ist das Dihydro-oxepinonderivat **5**, das durch basenkatalysierten Ringschluß aus **2** bzw. **1** via **a** oder **b** entsteht. Deprotonierung an C(2) führt zu **c**, das Ringverengung zu **d** einght, welches schließlich via **e**, gefolgt von Dehydrierung mittels Luftsauerstoff, 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon (**3**) liefert. Eine dem Übergang **5** \rightarrow **3** entsprechende Reaktionsfolge wurde kürzlich von H. HOFMANN und P. HOFMANN² beschrieben.

¹ P. HILL und W. F. SHORT, *J. Chem. Soc.* 1937, 260.

² H. HOFMANN und P. HOFMANN, *Chem. Ber.* 106 (1973) 3571 und dort zitierte Literatur.

Versuche, das als Zwischenprodukt postulierte Dihydro-oxepinonderivat **5** oder dessen Analoga zu isolieren, sind im Gange. Ebenfalls wird die mögliche Ausdehnung der oben angeführten Chinonsynthese auf andere Systeme studiert.

Experimenteller Teil

Smp. auf Mettler FP-2. UV-Spektren in Äthanol, Angaben der Extremwerte in nm ($\log \epsilon$). IR-Spektren in CHCl_3 oder CCl_4 , Angaben in cm^{-1} . NMR-Spektren bei 100 MHz in CDCl_3 oder CCl_4 , chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem TMS. Angaben der Massenspektren in m/e (%). DC = Dünnschichtchromatographie.

(1-Acetylnaphth-2-yl)-2'-chlorallyläther (**1**): 6,4 g (35 mmol) 1-Acetyl-2-naphthol³, 4,0 g (40 mmol) 2,3-Dichlorpropen und 4,6 g (40 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat wurden in 100 ml trockenem Aceton 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurde von Unlöslichem abgutscht, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt 5,8 g (68%) **1** als farblose Kristalle vom Smp. 100,7 bis 101,6°, nach weiterer Umkristallisation Smp. 101,5 bis 102,6°. UV λ_{max} : 225 (4,74), 279 (3,62), 289 (3,62), 330,5 (3,43); λ_{min} : 263,5 (3,53), 283,5 (3,61), 312 (3,36); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 317,5 (3,39). IR (CCl_4): 1708, 1515, 1285, 1220, 1080. NMR (60 MHz, CCl_4): 7,85 bis 6,95 [m; 6 aromatische H], 5,60 bis 5,30 [m; 2H(3')], 4,65 [t; $J_{1',3'} = 1$ Hz, 2H(1')], 2,55 (s; CH_3CO). MS: 262 (M^+ , 20), 260 (M^+ , 56), 245 (36), 225 (22), 218 (16), 185 (37), 171 (51), 157 (33), 129 (56), 43 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ (260, 72) Ber. C 69,10 H 5,02 Cl 13,59%
Gef. C 69,28 H 5,10 Cl 13,82%

(1-Acetylnaphth-2-yl)-propargyläther (**2**): Der Äther **2** wurde wie voranstehend beschrieben hergestellt. Umkristallisation aus Hexan lieferte 92% **2** als farblose Kristalle vom Smp. 65,3 bis 65,8°. IR (CCl_4): 3320, 2125, 1708, 1517, 1280, 1220, 1070. NMR (100 MHz, CCl_4): 7,75 bis 7,05 [m; 6 aromatische H], 4,65 [d; $J_{1',3'} = 2$ Hz, 2H(1')], 2,50 [s; CH_3CO], 2,40 [t; $J_{3',1'} = 2$ Hz, H(3')]. MS: 224 (M^+ , 74), 209 (35), 195 (4), 181 (100), 171 (14), 152 (15), 142 (8), 129 (34), 114 (33), 43 (61).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224, 25) Ber. C 80,33 H 5,39%
Gef. C 80,52 H 5,79%

Äther-2 und 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon (**3**) aus **1**: Etwa 25 mg (1 mmol) NaH wurden bei 60 bis 70° unter Stickstoff in 5 ml wasserfreiem DMSO aufgelöst. Nach dem Abkühlen wurden 75 mg (0,3 mmol) **1** zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung tief dunkelrot färbte. Anschließend wurde bei 20° gerührt. Nach dem Verschwinden des Edukts (DC) wurde mit Pentan überschichtet, mit Wasser unter Kühlung verdünnt und mehrmals mit Pentan extrahiert. Bei Luftzutritt trat ein Farbumschlag von Dunkelrot über Graublau nach Braun auf. Der Rückstand der eingedampften Pentanphase wurde aus Äthanol umkristallisiert und lieferte **3** als gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 153,5 bis 154,3°. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand durch präparative DC (Kieselgel, Pentan/10% Äther) weiter aufgetrennt. Als rascher wandernde Verbindung erhielt man etwa 3 mg des

Chinons **3**; Gesamtausbeute etwa 30%. Die langsamer wandernde Komponente gab aus Hexan den Äther **2** als farblose Kristalle vom Smp. 65,7 bis 65,9°; Ausbeute etwa 30%. Das erhaltene 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon **3** zeigte folgende Daten: Smp. 153,5 bis 154,3° (Lit.: 153 bis 154°¹). UV λ_{max} : 221,5 (4,67), 274 (4,27), 356 (3,45); λ_{min} : 241 (3,95), 313 (2,47); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 283,5 (4,16), 400 (3,24). IR (CCl_4): 1663, 1640, 1260. NMR (100 MHz, CDCl_3): 9,55 [dxd; $J_{5,6} \approx 7$ Hz, $J_{5,7} \approx 3$ Hz, H(5)], 8,10 [s; H(9) und H(10)], 7,95 bis 7,50 [m: H(6), H(7) und H(8)], 6,78 [q; $J_{3,\text{CH}_3} = 2$ Hz, H(3)], 2,17 [d; $J_{\text{CH}_3,3} = 2$ Hz, $\text{CH}_3(2)$]. MS: 222 (M^+ , 100), 207 (27), 194 (25), 165 (37), 155 (13), 139 (4), 126 (46), 111 (5), 82,5 (8), 82 (7), 69,5 (3), 63 (11).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (222, 24) Ber. C 81,06 H 4,53%
Gef. C 80,87 H 4,80%

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: 246.

Reduzierende Acetylierung von **3** zu 1,4-Diacetoxy-2-methylphenanthren (**4**): Das Chinon **3** wurde nach ⁴ mit Essigsäure/Zinkstaub reduziert und mit Essigsäureanhydrid in **4** übergeführt. Umkristallisation aus Äthanol ergab in 81% Ausbeute farblose Nadeln vom Smp. 166,4 bis 166,7° (Lit.: 165 bis 165,5°, Benzol/Petroläther)¹. UV λ_{max} : 252,5 (5,87), 277,5 (4,05), 288,5 (4,07), 300,5 (4,14), 334 (2,81), 349,5 (2,69); λ_{min} : 228 (4,08), 274 (4,02), 283,5 (3,92), 294,5 (3,89), 325 (2,55), 340 (2,55); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 220,5 (5,23), 263 (5,39), 319 (2,69). IR (CHCl_3): 1770, 1370, 1190, 1165, 1145. NMR (100 MHz, CDCl_3): 9,15 bis 9,00 [m mit dxd-Struktur; H(5)], 7,95 bis 7,50 [m; 5 aromatische H], 7,22 [br. s; H(3)], 2,53, 2,50 und 2,37 [je br. s; 2 CH_3CO und $\text{CH}_3(2)$]. MS: 308 (M^+ , 15), 266 (16), 224 (100), 165 (9), 155 (5), 126 (7), 43 (25).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (308, 33) Ber. C 74,01 H 5,23%
Gef. C 74,05 H 4,93%

Umwandlung von **2** in **3**: 89,2 mg (0,4 mmol) des Propargyläthers **2** wurden mit 2,5 Moläquivalenten Natrium-methylsulfonmethid (aus 25 mg [1 mmol] NaH) in derselben Weise wie **1** umgesetzt und der Ansatz aufgearbeitet. Man erhielt nach Umkristallisation aus Äthanol 52,5 mg (58%) des Chinons **3**, das wie üblich mit dem früher erhaltenen Präparat identifiziert wurde. Die Gesamtausbeute ist reproduzierbar und beträgt 55 bis 60%.

M.M. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde ferner in großzügiger Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

MARTHA MÜLLY, JANOS ZSINDELY
und HANS SCHMID

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

³ K. FRIES, Ber. *dtsh. chem. Ges.* 54 (1921) 711.

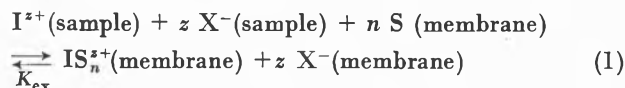
⁴ *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

Elimination of the Anion Interference in Neutral Carrier Cation-Selective Membrane Electrodes*

Summary

On the basis of a theoretical treatment, methods are described for eliminating the interference in carrier-based, cation-selective electrodes by lipid-soluble anions originating from the sample.

Electrically neutral organic ligands are attractive components for highly cation-selective liquid-membrane electrodes^{1,2}. Although these sensors have become widely accepted in routine analysis^{3,4}, their potential applications have not yet been fully exploited. It has been pointed out repeatedly^{5,6,7} that the interference in the cation response by lipid-soluble sample anions is still a severe limitation of the membrane type in question. A theoretical treatment^{8,9} shows, however, that there are means to eliminate or at least reduce such an anion interference by influencing the extraction equilibrium involved:



Thus, the permanent incorporation of lipophilic anions R^{-} , e.g. tetraphenylborate, into the membrane prevents to a large extent the uptake of anions from the sample solution and therefore drastically reduces their interference⁸.

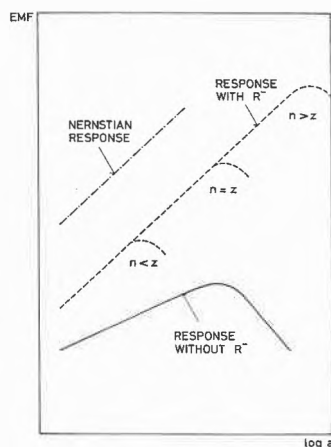


Fig. 1. Theoretically predicted effects of the membrane component R^{-} on the EMF-response of neutral carrier liquid-membrane electrodes. For a given combination of cation, I^{z+} , and interfering anion, X^{-} , the complex-stoichiometry (number n of ligand molecules per complex) is varied

Results of earlier calculations are schematically presented in fig. 1⁸. Accordingly, the slope of the EMF-response in the analytically useful range (at small sample activities) becomes close to Nernstian if the component R^{-} is added to conventional membrane systems. Depending on the stoichiometry and charge of the complex between the ion to be measured and the ion-selective ligand, this linear range of the sensor is extended ($n > z$), remains nearly unchanged ($n = z$), or is reduced ($n < z$) relative to the case without R^{-} . Obviously, the addition of R^{-} is attractive for membrane systems with $n = z$ ⁸ and especially for $n > z$, where the anion interference can be eliminated completely.

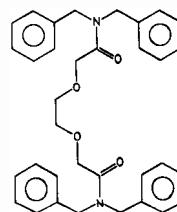


Fig. 2. Synthetic carrier for Na^{+} and Ca^{2+} , used as component for liquid-membrane electrodes¹⁰

The predicted effects have been verified quantitatively for a K^{+} -selective⁸ as well as a Ca^{2+} -selective liquid-membrane electrode⁸, both based on carrier complexes with $n = z$. Here we report on an extraction system with $n > z$ using the ligand shown in fig. 2¹⁰. Evidence from ¹³C-NMR spectroscopy indicates that this ligand forms 1:2 complexes with Na^{+} ¹¹, i.e. $z = 1$ and $n = 2$. The theoretical treatment^{8,9} of such a system leads to the following expression for the EMF of the membrane electrode assembly:

- 1 W. E. MORF, D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, *Pure Appl. Chem.* 36 (1973), in press.
- 2 W. SIMON, W. E. MORF and P. CH. MEIER, *Structure and Bonding*, Vol. 16, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- 3 K. CAMMANN, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- 4 G. J. MOODY and J. D. R. THOMAS, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow Publ. Co., Watford (Herts., England) 1971.
- 5 S. LAL and G. D. CHRISTIAN, *Anal. Letters* 3 (1970) 11.
- 6 R. SCHOLER, Dissertation ETH-z Nr. 4940, Zürich 1972.
- 7 J. H. BOLES and R. P. BUCK, *Anal. Chem.* 45 (1973) 2057.
- 8 W. E. MORF, G. KAHR and W. SIMON, *Anal. Letters*, in press.
- 9 W. SIMON and W. E. MORF, *Ion-Selective Electrodes* (M. S. FRANT and J. W. ROSS, eds.), in preparation.
- 10 D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, *Anal. Letters*, in press.
- 11 E. PRETSCH and R. BÜCHI, private communication.

* Received December 20, 1973.

$$\begin{aligned} \text{EMF} = \text{const} + & \\ & + \frac{u_{is} - u_x}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \ln \frac{a^2}{\sqrt{K_{ex} a^2 c_s^{\text{tot}} (c_s^{\text{tot}} - 2\bar{c}_r) + \frac{1}{4}\bar{c}_r^2 - \frac{1}{2}\bar{c}_r + 2K_{ex} a^2 c_s^{\text{tot}}}} + \\ & + \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{\sqrt{K_{ex} a^2 c_s^{\text{tot}} (c_s^{\text{tot}} - 2\bar{c}_r) + \frac{1}{4}\bar{c}_r^2 + \frac{1}{2}\bar{c}_r + 2K_{ex} a^2 (c_s^{\text{tot}} - 2\bar{c}_r)}} \end{aligned} \quad (2)$$

where a = sample activity
 c_s^{tot} = total concentration of all forms of ligand S within the membrane
 \bar{c}_r = mean concentration of lipophilic anions R^- (averaged over membrane)
 K_{ex} = equilibrium constant for the extraction reaction (1)
 u_{is}, u_x = mobility of cationic complexes respectively sample anions within the membrane
 RT/F = NERNST factor

For the limiting case $\bar{c}_r \rightarrow 0$ we obtain in similarity to BOLES and BUCK⁷:

$$\begin{aligned} \text{EMF} = \text{const} + \frac{u_{is} - u_x}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \ln a - \frac{2u_{is}}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \\ \ln \left[1 + \sqrt{4K_{ex} a^2} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

It is evident from eq. (3) that conventional membrane electrodes without the component R^- are of analytical significance only if $u_{is} \gg u_x$. In this case the upper limit of the useful range (maximum in EMF-response) is located at the sample activity

$$a_{\text{max}} \approx 1/\sqrt{4K_{ex}}. \quad (4)$$

For the other limiting case as given by $\bar{c}_r \rightarrow \frac{1}{2} c_s^{\text{tot}}$ (highest concentration of R^- consistent with nearly

complete complexation of the cations), the general EMF expression (2) clearly reduces to a Nernstian function:

$$\text{EMF} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a \quad (5)$$

with

$$a_{\text{max}} \rightarrow \infty, \quad (6)$$

which is in agreement with the trend schematically shown in fig. 1. The experimental results in fig. 3, obtained by using the ligand presented above, confirm these expectations entirely. On the other hand, the observed behaviour may be used as a rigorous check for the stoichiometry of the complexes within the membrane.

In contrast to the sensor systems investigated earlier⁸, here the preference of divalent relative to monovalent cations of the same size (and same complex-stoichiometry) is highly influenced by the addition of R^- (see fig. 4). Thus, if it is the aim to preserve the highest pos-

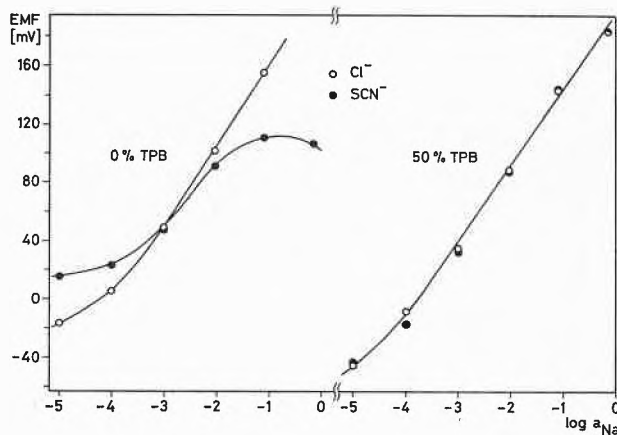


Fig. 3. Response of PVC-membrane electrodes, incorporating a solution of the ligand (fig. 2) in *o*-nitrophenyl octyl ether, to Na^+ in samples with different anions (25°C). Left: conventionally prepared membrane. Right: membrane with tetraphenylborate added

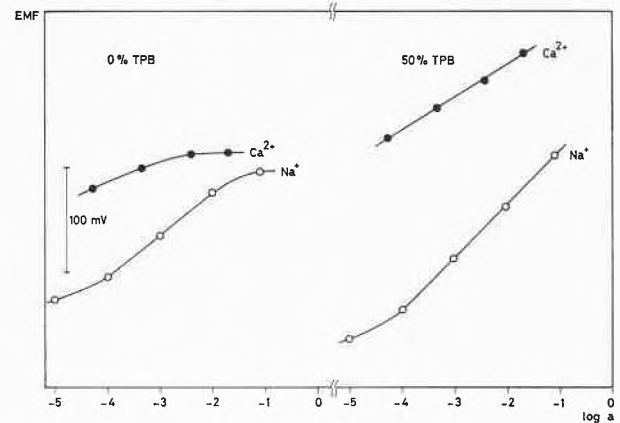


Fig. 4. Response of PVC-membrane electrodes (ligand [fig. 2] in *o*-nitrophenyl octyl ether) to Na^+ and Ca^{2+} in thiocyanate solutions (25°C). Left: conventional membrane. Right: membrane with tetraphenylborate

sible selectivity for monovalent relative to divalent cations¹⁰, such a treatment of the membrane is not adequate. Equation (4), however, leads to an additional method for eliminating the interference by lipid-soluble sample anions. Through the use of membrane media of low dielectric constant, the parameter K_{ex} in (4) can be reduced and therefore the analytically useful range of the sensor is drastically extended (see experimental evidence in fig. 5). This is one of the reasons why K^+ -selective silicone-rubber membrane electrodes¹² are found to

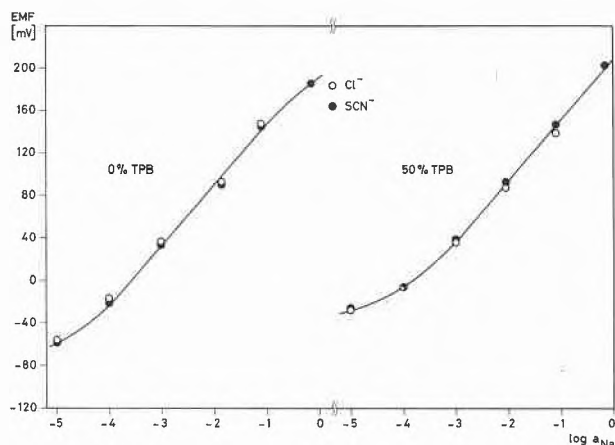


Fig. 5. Response of PVC-membrane electrodes (ligand [fig. 2] in dibenzyl ether) to Na^+ in samples containing different anions (25°C). Left: conventional membrane. Right: membrane with tetraphenylborate

have practically no anion interference, whereas polar membrane solvents, such as nitrobenzene and the higher homologues, which are used in some commercially available electrodes¹³, are a rather poor choice in this respect⁷.

Since the selectivity for monovalent cations (relative to divalent cations of the same size) is also improved with decreasing dielectric constant of the membrane phase², the anion interference in sensors for monovalent cations is preferably eliminated by the proper choice of a nonpolar membrane solvent. In sensors for polyvalent cations, however, such an interference can be eliminated or reduced only by the permanent incorporation of negative charges such as lipophilic anions into the membrane phase.

Acknowledgment

The present work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

W. E. MORF, D. AMMANN and W. SIMON

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
CH-8006 Zürich

¹² J. PICK, K. TÓTH, E. PUNGOR, M. VAŠÁK and W. SIMON, *Anal. Chim. Acta* 64 (1973) 477.

¹³ M. S. FRANT and J. W. ROSS, *Science* 167 (1970) 987.

Autoxidation von Cu^I -Komplexen, VI¹: Kinetischer Nachweis instabiler Sauerstoffaddukte bei der Oxidation von solvatisiertem Cu^+ in Dimethylsulfoxid*

Summary

The interaction between Cu^+ and O_2 has been studied in DMSO. The experimental rate law is given by $-d[O_2]/dt = k_{ter} [Cu^+]^2 [O_2] (1 + k_H [H^+])$ with $k_{ter} = (7.1 \pm 0.4) \cdot 10^3 M^{-2} s^{-1}$ and $k_H = 190 \pm 12 M^{-1}$ at 25°C and $I = 0.1$. The redox-stoichiometry $O_2 : Cu^+$ is strictly 1:2 but less than one third of the metal ion was present as ESR active Cu^{2+} in fully reacted aprotic mixtures. Neither H_2O_2 nor $\cdot O_2^-$ could be identified in such solutions. Full amounts of Cu^{2+} and H_2O_2 are found in DMSO acidified by H_2SO_4 or $HClO_4$, however. The results have to be explained by the formation of at least two different unstable dioxygen adducts, one probably being binuclear $Cu_2O_2^{2+}$, and spin coupled Cu^{2+} dimers or polymers with the reaction product of O_2^- and DMSO as ligand.

Studien in wässrigem Milieu zeigten, daß leichtes Erreichen eines « Cu^{II} -ähnlichen», vierfach koordinierten Übergangszustandes und ein niedriges Redoxpotential Cu^{II}/Cu^I gleichermaßen für eine rasche Autoxidation

einfacher Cu^I -Komplexe wichtig sind^{2,3,4}. Instabile 1:1- O_2 -Addukte wurden für das Aquoion Cu_{aq}^{+2} und den 1:2-Komplex mit N-Methylimidazol³ kinetisch belegt. Direkt faßbare Reaktionsprodukte waren jedoch stets nur die normalen Cu^{II} -Komplexe und H_2O_2 oder H_2O . Ferner war die Autoxidationsgeschwindigkeit bei allen Arbeiten in Wasser strikt proportional zu den Konzentrationen an Cu^I und O_2 . Die experimentellen Daten ließen sich mit der stufenweisen Einelektronenreduktion der O_2 -Molekel und dem Zerfall eines 1:1- O_2 -Adduktes als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt erklären.

Die verschiedenen Elementarschritte der O_2 -Reduktion zur Oxidationsstufe von H_2O_2 sind im folgenden Schema dargestellt.

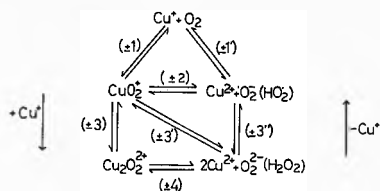
¹ V: A. GÜNTER und A. ZUBERBÜHLER, *Chimia* 24 (1970) 340.

² A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 473.

³ A. ZUBERBÜHLER, *Chimia* 23 (1969) 416.

⁴ A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466, 53 (1970) 669.

* Eingegangen am 22. Dezember 1973.



Aprotische organische Lösungsmittel scheinen weit eher als Wasser zur Stabilisierung der im Schema aufgeführten Zwischenprodukte CuO_2^\bullet und $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ geeignet. Die Bildung von HO_2 und H_2O_2 kann weitgehend unterdrückt werden, und auch die mit Ladungstrennung verbundenen Schritte (+2), (+3') und (+4) werden durch Erniedrigung der DK ungünstiger. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Kinetik der Autoxidation von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ in DMSO .

Experimentelles

Temperatur: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Ionenstärke 0,1 (LiClO_4). $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{ClO}_4$ wurde nach HEMMERICH⁵ hergestellt und wahlweise als Festkörper oder als Lösung in CH_3CN eingesetzt. Auf eine Synthese des wasserfreien $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ nach COTTON⁶ wurde verzichtet, nachdem ein Ansatz von etwa 3 g während der Kristallisation ohne erkennbaren Anlaß äußerst heftig explodiert war. DMSO und CH_3CN wurden nach PRICE und CARMELITE⁷ bzw. nach WALTER und RAMALEY⁸ gereinigt. Die übrigen Reagenzien (Qualität puriss. oder besser) wurden direkt verwendet.

Zur Bestimmung der Stabilitäten der Cu^{I} -Komplexe mit CH_3CN diente ein Potentiometer E 510 (Methrom) mit einer Kupfer-, Kupferamalgam- oder Pt-Elektrode und einer Ag/AgCl -Elektrode, gefüllt mit 0,1 M LiClO_4 in DMSO , als Referenz. Die Kinetik der O_2 -Reduktion wurde mit einem Sauerstoffsensoren (Beckman, Nr. 39 065) gemessen. Der polarographische Strom des Sensors wurde über einen einfachen Spannungsteiler direkt auf einen Millivolt-Schreiber (W + W 2102) gegeben. Die Löslichkeit von O_2 in DMSO wurde durch Einspritzen von wenig luftgesättigtem DMSO in O_2 -freies Wasser und Messen der Partialdruckzunahme sowie mit einem Polarographen E 354 bestimmt. H_2O_2 wurde mit Titanylsulfat in 1,5 M H_2SO_4 gemessen ($\epsilon_{410} = 730 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Methode war in Lösungen mit bis zu 10 % DMSO brauchbar.

Optische und ESR-Spektren wurden an einem Cary 14 bzw. Varian E9 aufgenommen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen wurden mit Hilfe eines Digitalcomputers PDP9 und des Programmes Variat⁹, die kinetischen Reaktionskurven nach der Methode der Anfangssteigungen ausgewertet.

Resultate

Die Löslichkeit von O_2 in DMSO wurde zu $(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bei Luft sättigung bestimmt.

Die Stabilitätskonstanten der CH_3CN -Komplexe erhielten wir durch Titration von 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ (Cu - oder Cu/Hg -Elektrode) bzw. eines Gemisches von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ und $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (beide 10^{-3} M , Pt-Elektrode) mit CH_3CN . Die Messung war unter N_2 einfach durchzuführen, da Cu^+ in DMSO praktisch nicht disproportioniert¹⁰: $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 0,5$. Die mit Cu^+ alleine bzw. einem Gemisch $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ erhaltenen Kurven waren exakt spiegelbildlich zueinander, Cu^{2+} wird also in DMSO durch CH_3CN nicht komplexiert. Die Komplexbildung zwischen Cu^+ und CH_3CN ist in DMSO wesent-

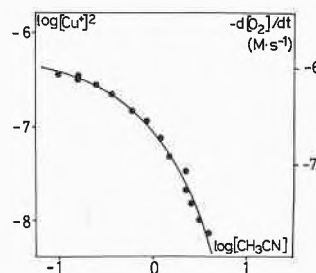


Abb. 1. Änderung der Cu^+ -Konzentration und der Autoxidationsgeschwindigkeit mit $[\text{CH}_3\text{CN}]$. — Potentiometrische Titrationskurve $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 10^{-3}$; ● kinetische Messungen, $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 6,61 \cdot 10^{-4}$, $[\text{O}_2]_{\text{tot}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$

lich schwächer als in H_2O ; die Logarithmen der nach¹¹ definierten Stabilitätskonstanten K_1 und β_2 betragen $-0,08$ und $-0,54$ gegenüber $3,28$ und $4,35$ in H_2O ¹². Ein 1:3-Komplex wurde selbst in 3 M CH_3CN nicht beobachtet. Die Autoxidationsgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit folgender Parameter studiert: $[\text{Cu}^+]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{CN}]$, $[\text{Cu}^{2+}]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$. In Abb. 1 ist die Geschwindigkeit der O_2 -Reduktion $-d[\text{O}_2]/dt$ gegen $[\text{CH}_3\text{CN}]$ doppelt logarithmisch aufgetragen. Im Gegensatz zur Situation in H_2O hängt sie nicht linear, sondern quadratisch von der potentiometrisch bestimmten Konzentration an solvatisiertem Cu^+ ab. Die CH_3CN -Komplexe sind gegen O_2 nicht reaktiv.

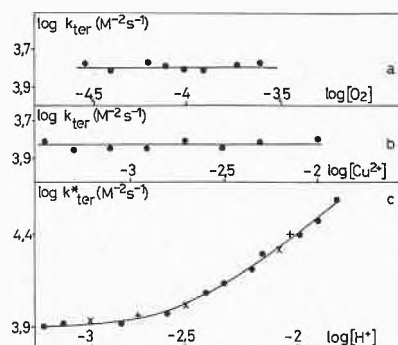


Abb. 2. Abhängigkeit der O_2 -Reduktion von $[\text{O}_2]$ (a), $[\text{Cu}^{2+}]$ (b) bzw. $[\text{H}^+]$ (c). 2a: $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 5,43 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,032$, — $k_{\text{ter}} = 6,55 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ● exp. Punkte; 2b: $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 3,69 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,032$, $[\text{O}_2] = 4,2 \cdot 10^{-4}$, — $k_{\text{ter}} = 6,85 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ● exp. Punkte; 2c: $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 6,39 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,032$, $[\text{O}_2] = 4,2 \cdot 10^{-4}$, ● *p*-Toluolsulfosäure, X HClO_4 , + H_2SO_4 , — $k_{\text{ter}} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{H}} = 190 \text{ M}^{-1}$, $k_{\text{ter}} = \frac{-d[\text{O}_2]/dt}{[\text{O}_2][\text{Cu}^+]^2}$

In Abb. 2 sind die Abhängigkeiten von $[\text{O}_2]$ (2a), $[\text{Cu}^{2+}]$ (2b) und $[\text{H}^+]$ (2c) dargestellt. Die Autoxidationsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Sauerstoffkonzentration, wird durch $> 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}^+]$ beschleunigt und durch Cu^{2+} sowie $< 0,1 \text{ M}$ $[\text{H}_2\text{O}]$ nicht beeinflusst. HClO_4 , H_2SO_4 und *p*-Toluolsulfosäure haben auf molarer Basis dieselbe Wirkung. Die Bedingungen und Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_{\text{ter}}[\text{Cu}^+]^2[\text{O}_2](1 + k_{\text{H}}[\text{H}^+]) \quad (5)$$

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten und Resultate der kinetischen Messungen

Komplexbildungskonstanten: $\log K_1 = 0,08$, $\log \beta_2 = 0,54$

Kinetische Messungen:

Parameter	Variationsbereich	$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}$	$[\text{CH}_3\text{CN}]$	$[\text{H}^+]^a$	$k_{\text{ter}} (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$
$[\text{CH}_3\text{CN}]^d$	0–4 M	$6,39 \cdot 10^{-4}$	var.	—	$(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$
$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	0,032	—	$(7,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$
$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	0,96	—	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$
$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	1,90	—	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^3$
$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}^c$	0,12– 0,80 mM	var.	0,032	0,003	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^{3b}$
$[\text{Cu}^+]_{\text{tot}}^d$	0,12– 0,76 mM	var.	0,032	0,01	$(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{3b}$
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}^c$	0,30–10,0 mM	$3,69 \cdot 10^{-4}$	0,032	—	$(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^3$
$[\text{O}_2]_{\text{tot}}$	0,03– 0,42 mM	$5,43 \cdot 10^{-4}$	0,032	—	$(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^3$
$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^d$	0,10–50,0 mM	$6,39 \cdot 10^{-4}$	0,032	var.	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^{3b}$

a: zugegeben als HClO_4 , H_2SO_4 oder *p*-Toluolsulfosäure; b: mit $k_{\text{H}} = 190 \text{ M}^{-1}$; c: $[\text{O}_2] = 4,2 \cdot 10^{-4}$ (Luftsättigung); d: $[\text{O}_2]$ variabel (1,0 bis $4,2) \cdot 10^{-4}$

Das gesamte Datenmaterial läßt sich nach (5) durch eine Geschwindigkeitskonstante 3. Ordnung $k_{\text{ter}} = (7,1 \pm 0,4) 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einen protonenabhängigen Term $k_{\text{H}} = 190 \pm 12 \text{ M}^{-1}$ darstellen.

Die Redoxstöchiometrie wurde aufgrund des Sauerstoffverbrauchs in Lösungen mit O_2 -Überschuß bestimmt. Aus Messungen mit und ohne H^+ -Zusatz ergab sich ein Mittelwert von $2,08 \pm 0,2 \text{ Cu}^+/\text{O}_2$, was bedeutet, daß O_2 durch Cu^+ jeweils nur bis zur Stufe von H_2O_2 bzw. O_2^{2-} reduziert wird. In sauren Reaktionsgemischen konnten wir nach Verdünnen mit H_2O quantitative Bildung von H_2O_2 nachweisen ($0,94 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$).

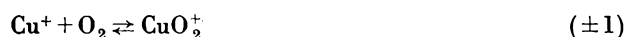
Ohne H^+ -Zusatz entstehen bei der Autoxidation intensiv gelbe Lösungen, deren Absorption bis zum Extinktionsmaximum von DMSO kontinuierlich zunimmt. Die gelbe Farbe ist säurelabil, doch gelang es weder in solchen Lösungen H_2O_2 nachzuweisen noch mit Hilfe Cu^+ -stabilisierender Reagenzien wie CN^- oder Bathocuproindisulfonat wieder Sauerstoff freizusetzen. Das im aprotischen Milieu gebildete O_2^{2-} -Ion muß mit DMSO oder CH_3CN eine irreversible Sekundärreaktion eingehen.

Höchstens ein Drittel des oxidierten Kupfers erscheint in ESR-aktiver Form. Die Hauptmenge bildet einen di- oder polynuklearen Komplex, wahrscheinlich mit dem aus O_2^{2-} entstandenen Folgeprodukt als Ligand. Dieser noch nicht näher charakterisierten Partikel ist wohl auch die gelbe Farbe zuzuordnen.

Diskussion

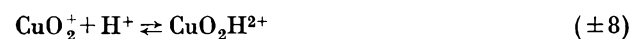
Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz (5) verlangt die Bildung eines 1:1- O_2 -Adduktes nach (± 1). Ein über $\cdot\text{O}_2^-$ führender Weg ($\pm 1'$, vgl. Reaktionsschema) würde Hemmung durch Cu^{2+} oder dann lineare Abhängigkeit von der $[\text{Cu}^+]$ bedingen. Am einfachsten wird die Gesamtreaktion durch die weiteren Schritte (± 3), (+4) und (+6) beschrieben. Durch Steady-State-Näherung für CuO_2^+ und $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ erhält man das theoretische Geschwindigkeitsgesetz (7), welches für

$(k_4 + k_6[\text{H}^+])(k_{-1} + k_3[\text{Cu}^+]) \ll k_{-1}k_{-3}$ in den experimentellen Ausdruck (5) übergeht.



$$-d[\text{O}_2]/dt = \frac{k_1 k_3 [\text{Cu}^+]^2 [\text{O}_2] (k_4 + k_6 [\text{H}^+])}{k_{-1} k_{-3} + (k_4 + k_6 [\text{H}^+])(k_{-1} + k_3 [\text{Cu}^+])} \quad (7)$$

Theoretisch kann man auf das binukleare Sauerstoffaddukt $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ verzichten und die direkte bimolekulare Umsetzung von CuO_2^+ mit Cu^+ postulieren (+3'). Der protonenabhängige Schritt (+6) müßte dann aber durch (± 8) und (+9) sowie ein zumindest ebenso hypothetisches Addukt $\text{CuO}_2\text{H}^{2+}$ ersetzt werden.



Nach beiden Reaktionsschemata verläuft die Autoxidation des solvatisierten Cu^+ -Ions in DMSO über mindestens zwei Addukte, die allerdings nur in Steady-State-Konzentrationen auftreten.

In Analogie zur sehr viel genauer untersuchten Situation mit Co^{2+} ^{12,13} und zum Hämocyanin, welches rever-

⁵ P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia* 19 (1963) 488.

⁶ F. A. COTTON und R. FRANCIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2986.

⁷ C. C. PRICE und D. D. CARMELITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4039.

⁸ M. WALTER und L. RAMALEY, *Anal. Chem.* 45 (1973) 165.

⁹ TH. KADEN und A. ZUBERBÜHLER, *Talanta* 18 (1971) 61.

¹⁰ A. FOLL und M. DEMEZEZ, *J. Electroanal. Chem.* 35 (1972) 41.

¹¹ *Stability Constants*, The Chemical Society, London 1964.

¹² S. FALLAB, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 6 (1967) 496.

¹³ R. C. WILKINS, *Adv. Chem. Ser.* 100, «Bioinorganic Chemistry», Amer. Chem. Soc., Washington (1971) 111.

sibel 1O_2 pro 2Cu^{I} bindet¹⁴, geben wir der binuklearen Partikel $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ gegenüber $\text{CuO}_2\text{H}^{2+}$ den Vorzug. Durch weitere Experimente soll versucht werden, die hier nur kinetisch belegten Addukte auch direkt nachzuweisen.

Wir danken Herrn Professor R. HEILBRONNER und Herrn Professor F. GERSON (beide Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel) für Computerzeit an einer PDP 9 bzw. das Zur-Verfügung-Stellen der ESR-Apparatur sowie Herrn Dr. J. FÜNFSCHILLING für den Bau des Spannungsteilers für die

O_2 -Messungen. Diese Arbeit ist Teil des Projektes Nr. 2.253.71 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

G. RAINONI und A. D. ZUBERBÜHLER

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

¹⁴ R. LONTIE und R. WITTEES, in *Inorganic Biochemistry* (ed. G. L. EICHHORN), Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, Vol. 1 (1973) 344.

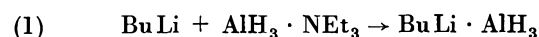
Complexes of Aluminium Hydride-Triethylamine with Alkyl Lithium in Benzene*

An aluminum hydride triethylamine complex¹ in hydrocarbon solution recently has become available in commerce². A forthcoming publication will deal with its reactivity in reductions³. The present note describes its interaction with *n*-butyl, *sec*-butyl and *tert*-butyllithium in benzene solutions as well as with a difunctional lithium compound formed from *meta*-diisopropenyl benzene with *sec*-butyllithium⁴.

When *n*-butyllithium is added to the aluminum hydride triethylamine solution in benzene a white precipitate appears only after a 1:1 ratio has been surpassed. Up to the 1:1 ratio at room temperature the solution remains clear for several hours.

Conductivity measurements with a platinized platinum electrode at 1 Kc (General Radio Co. Impedance Bridge Type 1650-A) show a steady decrease in conductivity up to a ratio of 1:1 and then a sudden increase in conductivity with the appearance of a precipitate. The minimum of conductivity is very sharp and can be used as an endpoint for a conductimetric titration of either the carbon-lithium bond with an aluminum hydride solution of known titer or, in reverse, of the aluminum hydride solution with a butyllithium solution of known titer. The endpoint is preferably obtained by adding the alkyl lithium solution to the aluminum hydride and not in the reverse order.

The conductimetric titration curve with alkyl lithium solutions shows further abrupt discontinuities at ratios of 1.5:1 and 2:1. The precipitate formed was analyzed and corresponded very closely to the formula Li_3AlH_6 . We attribute the minimum of conductivity at the 1:1 composition to the formation of the LiAlH_3 complex, according to

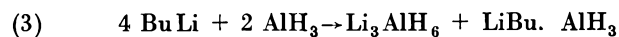


The precise role of the triethylamine in this reaction has not been determined as yet.

The discontinuity at the 1.5:1 ratio can be explained by the following mechanism which is supported by the observation of precipitation:



and at the 2:1 ratio equation (3) will account for another discontinuity in conductivity:



The conductivity observed at that latter point ($\pm 10^{-5}$ reciprocal Ohm) has been reproduced by adding BuLi to AlBu_3 in a benzene solution in the presence of an equimolar amount of NEt_3 , thus giving added weight to the likelihood of reaction (3).

The conductivities of the $\text{RLi} \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ complexes in benzene show a difference between *n*-butyl and *sec*-butyl on the one hand and *tert*-butyl on the other. The *n*-butyl complex at .93 molarity shows 2.5×10^{-7} reciprocal Ohm, *sec*-butyl at .56 molarity shows 1×10^{-7} , whereas *tert*-butyl at .50 molarity shows an estimated conductivity of 10^{-8} reciprocal Ohm. The endpoint could not be ascertained with our instrument. Thus, the tertiary butyl group confers more hydrocarbon character to the complex.

The difunctional compound obtained from *meta*-diisopropenyl benzene also exhibits a strong minimum at a ratio of 1:1 between C-Li bond and AlH_3 and discontinuities are observed at 1.5:1 and at 2:1 thus proving that the two C-Li bonds in the molecule have equal tendencies of complexation.

RICARDO O. BACH* and DOYT K. HOFFMAN

Lithium Corporation of America
Bessemer City, N. C. 28016 (U. S. A.)

* The senior author (RICARDO O. BACH) dedicates this note to Professor GEROLD SCHWARZENBACH on the occasion of his 70th birthday.

¹ J. K. RUFF and M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 535.

² R. O. BACH, in *Annual Reports in Inorganic and General Syntheses, 1972* (ed. K. NIEDENZU and H. ZIMMER), Academic Press, New York, p. 280.

³ R. O. BACH, D. K. HOFFMAN, C. W. KAMIENSKI, K. SHAW and H. ZIMMER, paper presented at the 25th Southeastern Regional ACS Meeting on November 7, 1973, publication forthcoming.

⁴ R. C. MORRISON and C. W. KAMIENSKI, U.S. Patent Application S. N. 361, 462, May 18, 1973.