

NOTIZEN

Über Einkristalle von Goldoxid Au₂O₃On Single Crystals of Gold Oxide Au₂O₃EINHARD SCHWARZMANN, JÜRGEN MOHN
und HORST RUMPELAnorganisch-Chemisches Institut der Universität
Göttingen(Z. Naturforsch. **31b**, 135 [1976]; eingegangen am 19. September 1975)

Oxides, Hydrothermal Synthesis

Amorphous Au₂O₃, aq can be transformed in perchloric acid solution (1,6–1,9 n; quartz tube, filling grade 30%; 275 → 235 °C) to single crystals of ruby orthorhombic Au₂O₃. Space group Fdd 2.

Rubinrote Einkristalle von Au₂O₃ können aus perchlorsauren Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen gewonnen werden¹.

Von allen Metallen hat anscheinend Gold die geringste Tendenz wasserfreie Oxide zu bilden. Bei dem Versuch Au₂O₃ durch Erhitzen von röntgenamorphem Au₂O₃, aq an der Luft zum Kristallisieren zu bringen, zerfällt das Oxid und es bildet sich unter Abgabe von H₂O (bis ≈ 200 °C) und O₂ (260–300 °C) metallisches Gold². Zur Züchtung von Au₂O₃-Kristallen müssen daher *ziemlich* milde Temperaturen angewandt werden. Hier ist die Technik der hydrothermalen Synthese die Methode der Wahl.

Polykristallines Au₂O₃ kann durch hydrothermale Behandlung (300 °C; 3000 bar) von amorphem Gold(III)-oxidaquat erhalten werden³. Die Züchtung von Au₂O₃-Kristallen gelingt wie folgt: 200 mg Au₂O₃, aq (dargestellt durch Neutralisation von HAuCl₄ mit Na₂CO₃, anschließend gereinigt) wird in einem an beiden Enden abgeschmolzenen Quarzrohr (∅ innen = 15 mm; Wanddicke 1,2 mm; Länge 15–16 cm) in einer bei 25 °C an KClO₄ gesättigten Lösung, die 1,6–1,9 normal an HClO₄ ist, erhitzt. Der Füllungsgrad beträgt 30%. Das Quarzrohr befindet sich in einem Autoklaven und ist ca. 10° gegen die Horizontale geneigt. Die exakten Versuchstem-

peraturen werden in Parallelversuchen durch druckfest in den Autoklavenraum eingeführte Thermoelemente direkt gemessen. Um einem Zerplatzen der Quarzrohre, verursacht durch die beim Erhitzen im Innern entstehenden Drücke, zu begegnen, wird während des Versuchs ein Außendruck im Autoklaven von 300 bar über einen Verdichter eingestellt. Während einer Versuchsdauer von 4–6 Wochen löst sich im unteren Teil des Quarzrohrs bei 290 bis 260 °C Goldoxidaquat auf und kristallisiert im oberen Drittel der Ampulle bei 250–220 °C an der Wand in Form von Kristallen aus. Ausbeute bis 50 mg Au₂O₃-Kristalle. Gelegentlich treten daneben auch Kristalle von AuOCl auf⁴. In schwächer sauren Lösungen bildet sich polykristallines Au₂O₃, in stärker saurem Medium geht alles in Lösung. Höhere Temperaturen führen zur Bildung von einige mm großen Goldkristallen, bei niedrigeren Temperaturen entsteht polykristallines Au₂O₃.

Die Au₂O₃-Kristalle sind in der Aufsicht braun, in der Durchsicht rubinrot. Sie erreichen eine Größe von 0,5 × 0,4 × 0,4 mm und besitzen wohlausgebildete Flächen. Chemische Analyse: 89,08% Au (Rückstand beim Erhitzen von Goldoxid auf 1000 °C); 10,67% O (beim Erhitzen von Goldoxid auf 1000 °C entstehendes Gas über C geleitet: C + 1/2 O₂ → CO; CO + J₂O₅ → J₂; J₂ mit S₂O₃²⁻ titriert); 0,05% C; 0,06% H; 0,26% Cl; < 0,05% Na und < 0,03% K (flammenphotometrisch). Theoretische Werte für Au₂O₃: 89,14% Au; 10,86% O. Bruttozusammensetzung: Au_{2,00} O_{2,95} Cl_{0,03} C_{0,02} H_{0,26} Na_{0,01} K_{<0,01}.

Nach Weissenberg(Cu-K_α)-, Präzessions(Mo-K_α)- und Guinier(Cu-K_α)-Aufnahmen liegt eine orthorhombische Elementarzelle mit a₀ = 12,84 Å; b₀ = 10,53 Å, c₀ = 3,83₈ Å vor. Raumgruppe Fdd 2. Z = 8. Dichte d_{r0} = 11,31, d_{pyk} = 10,58 g cm⁻³. Mit der Strukturaufklärung sind wir beschäftigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für ihre Unterstützung.

¹ J. MOHN, Dissertation, Universität Göttingen 1974.

² E. SCHWARZMANN u. E. FELLWOCK, Z. Naturforsch. **26b**, 1369 [1971].

³ E. SCHWARZMANN u. G. GRAMANN, Z. Naturforsch. **25b**, 1308 [1970]; G. GRAMANN, Staatsexamensarbeit, Universität Göttingen 1969.

⁴ E. SCHWARZMANN, J. MOHN u. H. RUMPEL, Publikation in Vorbereitung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. SCHWARZMANN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4, BRD.

Über die Reaktionen metallierter Cyclothioalkane und n-Thioalkane mit Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff

The Reactions of Metallated Cyclothioalkanes and Thioalkanes with Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Disulfide

MAX SCHMIDT und ECKHARD WEISSFLOG

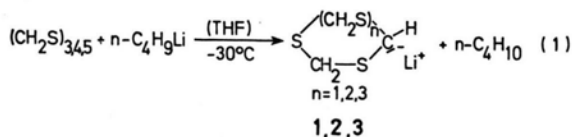
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 136–139 [1976]; eingegangen am 4. August 1975)

Carboxylic Acids, Sulfinic Acids, Dithiocarboxylic Acids, Metallation of Thioalkanes, Cyclothioalkanes

The lithium salts of thioalkyl- and cyclothioalkylsubstituted Carboxylic acids, sulfinic acids and dithiocarboxylic acids are prepared by treatment of the monometallated s-trithiane, tetrathioecane, pentathieane, 2,4-dithiapentane and trithioacetaldehyde with carbon dioxide, sulfur dioxide and carbon disulfide.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Thioaldehyde und die damit verwandten Thioalkane beschäftigen wir uns auch mit deren Metallierung mit *n*-Butyllithium. Diese schwefelhaltigen Ringe und Ketten interessieren uns wegen der Möglichkeit, sie als Modellsubstanzen für Schwefelringe und Ketten ohne Schwefel-Schwefel-Bindungen zu verwenden. In vorhergehenden Arbeiten^{1,2} haben wir die Möglichkeit zur Darstellung von Anionen der Thioformaldehyde beschrieben. So konnten wir z. B. von allen drei bekannten oligomeren Thioformaldehyden s-Trithian, Tetrathioecan und Pentathiecan durch Einwirkung äquimolarer Mengen *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel die Lithiumsalze der entsprechenden Monoanionen (1–3) darstellen:

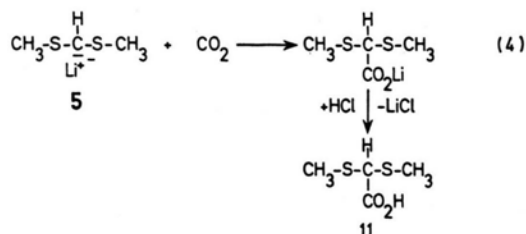
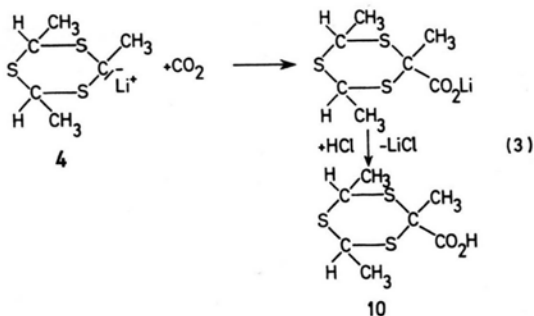
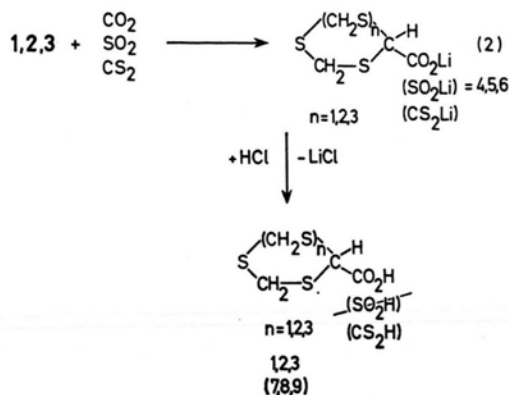


Ähnlich gelang auch die Synthese des Monoanions des Trithioacetaldehyds (Anion 4) und bei etwas modifizierten Bedingungen auch die des Monoanions des 2,4-Dithiapentans (Anion 5).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. SCHMIDT, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8700 Würzburg, Am Hubland, BRD.

Neben der Umsetzung mit halogenfunktionellen Verbindungen, die unter Lithiumhalogenidabspaltung zu den substituierten Cyclothioalkanen und Thioalkanen führt, interessieren wir uns für die Reaktionen mit Kohlendioxid und Schwefeldioxid, die von anderen lithiumorganischen Verbindungen schon ausreichend bekannt sind³. Wir wollten darüber hinaus auch prüfen, ob sich auch mit Schwefelkohlenstoff ähnliche Produkte ergeben würden wie mit Kohlendioxid.

Diese Umsetzungen, die in den Gleichungen (2)–(4) dargestellt sind, führten unter Einschubung von CO₂, SO₂ und CS₂ in die Li–C-Bindung zu Lithiumsalzen von entsprechenden Carbonsäuren, Sulfinensäuren und Dithiocarbonsäuren.



Die freien Carbonsäuren lassen sich nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure isolieren und aus Wasser umkristallisieren (Verbindung 1–3, 10, 11).

Die Löslichkeit der farblosen, meist nadelig anfallenden Verbindungen in Wasser ist deutlich abhängig von der Größe des an der Carboxylgruppe gebundenen Restes und nimmt z. B. von 1 nach 3 ab.

Die freien Sulfinensäuren sind so unbeständig, daß schon beim Austausch der Lithiumionen durch Protonen über einen Kationenaustauscher Zersetzung eintritt, besonders aber bei dem Versuch, die dabei resultierenden wäßrigen Lösungen im Vakuum einzuzengen (Geruch nach SO₂!). Wir beschränkten uns deshalb auf die Isolierung der Lithiumsalze (Tab. I, Verbindung 4–6), die allerdings auch nur in leicht verunreinigter Form erhalten wurden.

Die Synthese der freien Dithiocarbonsäuren (Verbindung 7–9) gelingt ohne Schwierigkeiten, allerdings macht die Unlöslichkeit dieser Verbindungen eine weitere Reinigung unmöglich. Die Tab. I faßt die obengenannten Verbindungen zusammen.

Besondere Eigenschaften

Carbonsäuren: Die in farblosen Nadeln oder rautenförmigen Plättchen anfallenden wasserlöslichen Carbonsäuren lassen sich durch Analysen und Massenspektren eindeutig identifizieren. Weiter zeigen die Infrarotspektren, die von KBr-Preßlingen vermessen wurden, die für dimerisierte Carbonsäuren typischen Absorptionsbanden. Von beson-

derem Interesse waren für uns die Salze dieser Säuren.

Die Ammoniumsalze, die sich durch Reaktion mit überschüssigem Ammoniak sehr leicht aus den freien Säuren herstellen lassen, dienen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der schwerlöslichen Silber-, Kupfer-, Eisen- und Chromsalze. Diese sind, wie auch die entsprechenden Salze der Sulfin- und Dithiocarbonsäuren, wegen zusätzlicher koordinativer Metall-Schwefel-Wechselwirkungen polymer und deshalb sehr schwer löslich. Allerdings fallen bei ihrer Darstellung nur unstöchiometrische Gemische an, die teilweise noch freie Säure und Kristallwasser enthalten. Nur das Silbersalz der s-Trithiancarbonsäure konnte in analysenreiner Form isoliert werden⁴. Eine umfassende Beschreibung dieser Ergebnisse soll in Kürze veröffentlicht werden.

Während die s-Trithian-2-carbonsäure (1) eine beachtliche thermische Stabilität aufweist, konnten wir beim Erhitzen der Tetrathioan-2-carbonsäure (2) in trockenem Zustand wie auch in wäßriger Lösung eine Zersetzung in s-Trithian und CO₂ beobachten. Eigenartigerweise unterbleibt diese Zersetzung bei der Anwesenheit einer starken Mineralsäure (verd. HCl). Die Pentathioan-2-carbonsäure ist wegen der Labilität des Zehnrings schon so unbeständig, daß beim Erhitzen über den Schmelz-

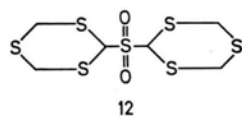
Tab. I. Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen.

Anion	Reagens	Verb.	Summenformel	Schmp. [°C]	Analysen			Mol.-Gew. massenspekt.	Ausbeute/ Aussehen [%]	
					C	H	S			
1	CO ₂	1	C ₄ H ₆ S ₃ O ₂	185–186	Gef.	26,82	3,56	53,30	182	70 farblos
					Ber.	26,40	3,30	52,70		
2	CO ₂	2	C ₅ H ₈ S ₄ O ₂	149–151	Gef.	26,23	3,61	56,20	228	70 farblos
					Ber.	26,30	3,51	56,20		
3	CO ₂	3	C ₆ H ₁₀ S ₅ O ₂	160–162	Gef.	25,85	3,86	57,95	274	85 farblos
					Ber.	26,25	3,65	58,30		
1	SO ₂	4	C ₃ H ₅ S ₄ O ₂ Li	240 (Zers.)	Gef.	18,47	3,47	44,10*	214	63 gelblich
					Ber.	17,30	2,40	61,68		
2	SO ₂	5	C ₄ H ₇ S ₅ O ₂ Li	220–250 (Zers.)	Gef.	23,53	3,87	52,80*	260	95 gelblich
					Ber.	18,90	2,76	63,00		
3	SO ₂	6	C ₅ H ₉ S ₆ O ₂ Li	235–245	Gef.	19,94	3,63	54,62*	272	79 gelblich
					Ber.	20,00	3,00	64,00		
1	CS ₂	7	C ₄ H ₆ S ₅	82–84	Gef.	21,82	2,34	74,01	214	80 orangefarbenes Pulver
					Ber.	22,40	2,80	74,80		
2	CS ₂	8	C ₅ H ₈ S ₆	150 (Zers.)	Gef.	23,40	3,32	73,40	260	95 orangefarbenes Glas
					Ber.	23,10	3,07	73,90		
3	CS ₂	9	C ₆ H ₁₀ S ₇	ab 80 Zers.	Gef.	24,88	3,74	72,51	272	30 orangefarbenes Öl
					Ber.	23,53	3,27	72,25		
4	CO ₂	10	C ₇ H ₁₂ S ₃ O ₂	132–133** 139–140	Gef.	37,29	5,20	42,31	224	60 farblose Nadeln
					Ber.	37,50	5,36	42,86		
5	CO ₂	11	C ₄ H ₈ S ₂ O ₂	76–77	Gef.	31,79	5,70	41,76	152	75 farblose Nadeln
					Ber.	31,57	5,26	42,10		

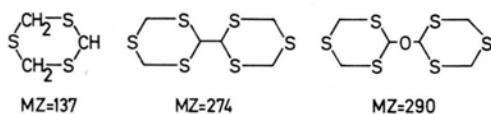
* Die S-Werte liegen um 1 Schwefelatom pro Molekül zu niedrig; ** 2 Isomere (methodisch bedingt).

punkt Polymerisation eintritt. Dabei entsteht ein carboxylgruppenhaltiges Polymethylensulfid.

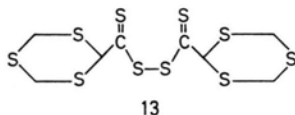
Sulfinsäuren: Oben wurde schon erwähnt, daß beim Ansäuern wäßriger Lösungen von Lithiumsalzen der Sulfinsäuren der oligomeren Thioformaldehyde eine Isolierung der freien Sulfinsäuren nicht gelang. Allerdings konnten wir hierbei im Falle der von *s*-Trithian abgeleiteten Verbindung das Sulfon **12** isolieren, dessen Struktur sich durch Analysen, Infrarot- und NMR-Spektroskopie eindeutig aufklären ließ.



Die in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz ist in Benzol soweit löslich, daß die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums an einem 100 MHz-Gerät bei Verwendung eines 10 \varnothing mm-Proberöhrchens möglich war. Das Spektrum besteht aus fünf gleich großen Signalen. Davon ist ein Singulett bei $= +1,94$ ppm (gegen Benzol) den beiden magnetisch äquivalenten Methinprotonen zuzuordnen. Die beiden Doublets ($= +2,34$ und $+4,66$ ppm) entstehen durch Kopplung der geminalen Ringprotonen (insgesamt acht Methylenprotonen). Ähnliche Spektren vom AB-Typ wurden von uns auch bei anderen monosubstituierten *s*-Trithianen beobachtet². Auch die Kopplungskonstante von 15 Hz ist typisch. Massenspektroskopisch ließen sich nur Fragmente der in nachstehender Abbildung gezeigten Art nachweisen, die die vorgeschlagene Struktur untermauern.



Dithiocarbonsäuren: Diese Verbindungen fallen durch ihre intensive orangerote Farbe auf. Sie sind in praktisch allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Dagegen bilden die zunächst anfallenden Lithiumsalze in Tetrahydrofuran und Wasser orangerote Lösungen. Vorversuche zeigten, daß eine Oxidation der S-H-Gruppen möglich ist, die zu disulfidartig verbrückten Verbindungen, z. B. **13**, führt.



Die in den Infrarotspektren der freien Dithiocarbonsäuren deutlich sichtbare S-H-Valenzschwingungsbande ist bei den Spektren der Oxidationsprodukte verschwunden.

Experimentelles

Darstellung der Monoanionen **1–4**: je 0,01 Mol der Thioaldehyde werden in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter Schutzgasatmosphäre bei -30°C mit 0,01 Mol (0,64 g) *n*-Butyllithium tropfenweise und unter Rühren versetzt. Dabei entstehen im Verlauf von ein bis zwei Stunden farblose bis schwach gelb gefärbte, klare Lösungen der Lithiumsalze der Monoanionen.

Darstellung des Monoanions **5**: 0,01 Mol (1,08 g = 1,02 ml) 2,4-Dithiapentane werden in 150 ml absolutem Diäthyläther unter Zusatz von 0,01 Mol (1,16 g = 1,50 ml) N.N.N'.N'-Tetramethyläthylen-diamin (wegen der geringeren C,H-Acidität der Thioalkane verglichen mit den Thioaldehyden nötig) bei oben genannten Bedingungen mit 0,01 Mol (0,64 g) *n*-Butyllithium zur Umsetzung gebracht. Dabei kann es evtl. zum Ausfallen des Lithiumsalzes des entsprechenden Monoanions kommen (weiße Suspension).

Darstellung der Carbonsäuren (Verbindungen **1–3**, **10**, **11**): Die Lösungen bzw. Suspensionen der Lithiumsalze der Monoanionen werden auf überschüssiges Trockeneis gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, dabei wird gelegentlich geschüttelt. Die gelatinösen Mischungen werden mit 50 ml Wasser versetzt und vom organischen Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden wäßrigen Lösungen werden mit Salzsäure angesäuert. Dabei fallen die freien Säuren aus, die dann noch aus Wasser umkristallisiert werden. Verbindung **11** wird am besten durch Ionenaustausch dargestellt, da sie in Wasser zu gut löslich ist.

Darstellung der Dithiocarbonsäuren (Verbindung **7–9**): die Lösungen der Lithiumsalze der Monoanionen werden bei -30°C mit 5 ml Schwefelkohlenstoff versetzt und nach 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Die dabei gebildeten roten Lösungen der Lithiumsalze werden mit je 100 ml Wasser versetzt, die organischen Lösungsmittel werden abgezogen und anschließend wird angesäuert. Verbindung **7** kann als Feststoff abgesaugt und getrocknet werden, die Verbindungen **8** und **9** fallen als orangerote Öle an, die mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Sie erstarren nach einigen Tagen harzartig.

Darstellung von Lithiumsalzen der Sulfinsäuren (Verbindung **4–6**): Man setzt die Lösungen der Anionen **1–3** bei -30°C mit je 5 ml flüssigem Schwefeldioxid um und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die entstehenden Lithiumsalze sind in THF schwer löslich und fallen als gelbstichige Pulver an.

Darstellung des Bis-(1.3.5-trithiacyclohexyl)-sulfons

Die Lösung des Lithiumsalzes des *s*-Trithianmonoanions wird bei -30°C mit 5 ml flüssigem Schwefeldioxid versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und säuert mit 50 ml 4 N HCl an. Dann wird das Tetrahydrofuran im Vakuum

entfernt und die wäßrige Lösung einige Tage aufbewahrt. Es fällt ein farblos bis schwach gelblicher Feststoff aus, der aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wird. Das Sulfon bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp.: 141–143 °C (Zers.).

Ausbeute: 0,845 g = 0,025 Mol = 50% d. Th. bezogen auf eingesetztes s-Trithianmonolithiumsalz.

Analysen: $C_6H_{10}S_7O_2$ (MG = 338) massenspektroskopisch höchster Peak = 274.

Ber. C 21,30 H 2,96 S 66,30,
Gef. C 22,15 H 3,12 S 66,10.

Die C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt; die Schwefelbestimmungen wurden nach Schöniger bestimmt; IR-Spek-

tren: Perkin-Elmer Nr. 457; das 1H -NMR-Spektrum wurde am Gerät Varian A-100 und die Massenspektren am Varian MAT-CH 7 aufgenommen.

Dem „Fonds der Chemischen Industrie“ danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ M. SCHMIDT u. E. WEISSFLOG, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 271 [1974].

² M. SCHMIDT u. E. WEISSFLOG, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³ HOUBEN-WEYL, Metallorganische Verbindungen, Band XIII/1; H. SCHÖLLKOPF, Lithiumorganische Verbindungen.

⁴ M. SCHMIDT, M. E. PEACH und E. WEISSFLOG, Canad. J. Chem., in Vorbereitung.