

Eggelte und Bickelhaupt<sup>[1,2]</sup> gelang jüngst die Synthese von offensichtlich nichtaromatischem 1,4-Dithiocin-6-yl-acetat, das oberhalb 50°C – über sein noch nicht nachgewiesenes syn-Benzolbisepisulfid-Valenztautomeres – in Phenylacetat und Schwefel fragmentiert.

Eingegangen am 2. August 1974 [Z 86]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 53111-69-6 / (3): 39078-08-5 / (4): 53111-70-9 / (5): 53111-71-0 / (7): 53111-72-1 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion: 4233-33-4 / p-Toluolsulfonsäurechlorid: 98-59-9 / Thioessigsäure: 507-09-5.

- [1] W. Schroth, F. Billig u. A. Zschunke, Z. Chem. 9, 184 (1969).  
[2] D. L. Coffen, Y. C. Poon u. M. L. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4627 (1971).  
[3] A. T. Balaban u. Z. Simon, Rev. Roum. Chim. 10, 1059 (1965).  
[4] B. A. Hess, Jr. u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973).  
[5] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 935 (1972).  
[6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).  
[7] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).  
[8] R. J. Abraham, H. Gottschalck, H. Paulsen u. W. A. Thomas, J. Chem. Soc. 1965, 6268.  
[9] K. Tori, T. Komeno u. T. Nakagawa, J. Org. Chem. 29, 1136 (1964).  
[10] Das NMR-Spektrum von (7) ist dem des Benzoloxid-4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion-Addukts völlig analog.  
[11] In letzter Zeit bekanntgewordene Derivate des Thiopins gestatten keine Rückschlüsse auf das bislang hypothetische Thiopin-Benzolepisulfid-Gleichgewicht; J. M. Hoffman, Jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5263 (1970); D. N. Reinholdt u. C. G. Kouwenhoven, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1233; Tetrahedron 30, 2093 (1974).  
[12] H. J. Eggelte u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 86, 381 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 345 (1974).

## Das erste Oxoniobat(III): LiNbO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>

Von Gerd Meyer und Rudolf Hoppe<sup>[1]</sup>

Unerwartet erhielten wir bei Versuchen zur Darstellung von Li<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, dessen Existenz unzureichend belegt erscheint<sup>[2]</sup>, inhomogene, weinrote Präparate [2Li<sub>2</sub>O + 3NbO<sub>2</sub>; 900°C, 35d, Ni-Bömbchen, unter Argon], die neben hexagonalen Plättchen von blauschwarzem Glanz (Durchsicht: granatrot) noch LiNbO<sub>3</sub><sup>[3]</sup> und etwas Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>, beide farblos, enthielten.

tät der Einkristalle mit dem Pulver an, das zusätzlich wenig LiNbO<sub>3</sub> enthielt.

Nb-Gehalt [70,4% gef.; ber. 70,4<sub>6</sub> (LiNbO<sub>2</sub>) bzw. 60,0<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>) bzw. 64,1<sub>5</sub>% (Li<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)] und Gewichtszunahme bei vorsichtiger Oxidation [O<sub>2</sub>, 700°C, 12h: Δ = +11,3% gef.; ber. +12,1<sub>4</sub> (LiNbO<sub>2</sub>) bzw. +5,1<sub>7</sub> (Li<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>) bzw. +5,5<sub>2</sub>% (Li<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)] sowie die Strukturaufklärung bestätigen das Vorliegen von LiNbO<sub>2</sub>.

Drehkristall- (nach [10.0]), Weissenberg- (0k.l–2k.l) und Präzessionsaufnahmen (hk.0, hk.1 sowie h0.l und h1.l) zeigen, daß eine hexagonale Elementarzelle mit a = 2,90<sub>5</sub> Å, c = 10,46 Å; c/a = 3,60; Z = 2 vorliegt.

Die Strukturbestimmung [128 0k.l–2k.l, I<sub>0</sub>-Daten mittels Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 (Fa. Stoe, Darmstadt), Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung] schloß die nach den Auslöschungen ebenfalls möglichen Raumgruppen P6<sub>3</sub>mc und P6<sub>2</sub>c aus und bestätigte die Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc. Nach Deutung der Patterson-Synthese führten anschließende Differenz-Fourier-Synthesen sowie Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf die in Tabelle 1 angegebenen Parameter: R = R' = 5,2<sub>3</sub> %.

Tabelle 1. Atomparameter von LiNbO<sub>2</sub> (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Teilchen	Punkt-lage	x	y	z	B [Å <sup>-2</sup> ]
Li	2a	0	0	0	1,4(7)
Nb	2d	0,6	0,3	0,25	0,33(2)
O	4f	0,3	0,6	0,1263(4)	0,13(11)

Demnach liegt eine „aufgefüllte“ Schichtstruktur vom MoS<sub>2</sub>-Typ, der auch bei NbS<sub>2</sub><sup>[5]</sup> auftritt, vor. Nb<sup>3+</sup> ist trigonal-prismatisch von 6 O<sup>2-</sup> (Abstand 2,11<sub>8</sub> Å, 6 ×) umgeben, was angesichts der „Schrägbeziehung“ zu Ti<sup>2+</sup> überrascht. Li<sup>+</sup> besetzt (mit Li–O = 2,13<sub>5</sub> Å, 6 ×) Oktaederlücken zwischen den NbO<sub>2</sub>-Schichten. Nach den I<sub>0</sub>-Daten scheidet eine Besetzung der korrespondierenden Tetraederlücken aus, wie R- und vor allem B-Werte bei entsprechenden Proberechnungen zeigten. LiNbO<sub>2</sub> zeigt im Bereich 3–300 K temperaturunabhängigen Magnetismus mit starker Feldstärkenabhängigkeit und verhält sich dem NbO<sub>2</sub><sup>[6]</sup> so ähnlich, daß wie bei VO<sub>2</sub> vermutlich Antiferromagnetismus<sup>[7]</sup> (mit T<sub>N</sub> > 300 K) vorliegt.

Tabelle 2. Zum Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von LiNbO<sub>2</sub> [kcal/mol].

aus		binär	x	ternär		Δ	Σ Δ
Li <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> O	146,2	1	146,2	215,1	+ 68,9	+ 68,9
Nb <sup>5+</sup>	NbO	1067,0	0,5	533,5	985,7	– 81,3	– 40,7
Nb <sup>3+</sup>	α'-NbO <sub>2</sub>	1112,2	0,5	556,1		– 126,5	– 63,3
O <sup>2-</sup>	Li <sub>2</sub> O	543,5	0,5	271,8		0	
O <sup>2-</sup>	NbO	474,2	0,75	355,7	543,5 (2 ×)	+ 69,3	+ 51,9
O <sup>2-</sup>	α'-NbO <sub>2</sub>	575,9	0,75	431,9		– 32,4	– 24,3
				Σ: 2295,2	2287,8		– 7,5 (0,3 %)

Die gleiche Substanz erhielten wir nahezu rein aus entsprechenden Gemengen von Li<sub>2</sub>O + NbO + NbO<sub>2</sub> [700°C, 3d, Ni-Bömbchen, unter Argon] als schwarzes Pulver (Strich: weinrot). Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer zeigen Identi-

Die Übereinstimmung des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE<sup>[8]</sup>) von LiNbO<sub>2</sub> mit der Summe entsprechender binärer Oxide (vgl. Tabelle 2) ist sehr gut.

Eingegangen am 25. Juni 1974 [Z 95]

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. G. Meyer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
63 Gießen, Südanlage 6

[1] Teil der Dissertation G. Meyer, Universität Gießen D 26. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Farbwerke Hoechst AG unterstützt.

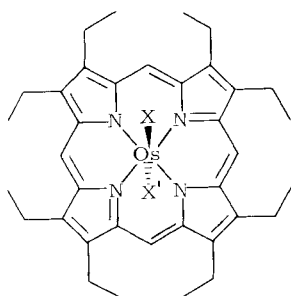
- [2] D. E. Fornwalt, U. S. At. Energy Comm., T1M-696, 7 (1961).  
 [3] P. Bailey, Thesis, Bristol 1952, zit. nach H. D. Megaw, Acta Crystallogr. 7, 187 (1954).  
 [4] G. Blasse, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 44 (1963).  
 [5] F. Jellinek, Ark. Kemi 20, 447 (1963).  
 [6] G. Meyer u. R. Hoppe, noch unveröffentlicht.  
 [7] W. Rüdorff, G. Walter u. J. Stadler, Z. Anorg. Allg. Chem. 297, 1 (1958).  
 [8] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Advan. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

## Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II): ein stickstoff-tragendes Metallporphin<sup>[\*\*]</sup>

Von Johann Walter Buchler und Paul David Smith<sup>[\*]</sup>

Eisen(II)-Porphine sind zur Bindung verschiedener kleiner Moleküle (z. B. O<sub>2</sub>, CO, NO, CH<sub>3</sub>NC) befähigt<sup>[1]</sup>. Bisher ist jedoch nur ein einziger N<sub>2</sub>-Komplex, nämlich Distickstoff(protoporphyrin-IX-diäthylesterato)pyridineisen(II), erwähnt worden<sup>[2]</sup>. Bildung und chemisches Verhalten dieser Verbindung sind nach unserer Kenntnis<sup>[3]</sup> recht überraschend im Hinblick auf die allgemein anerkannten Experimentalbefunde in der Koordinationschemie der Distickstoffkomplexe. Daher erscheint die Darstellung sowie chemische Charakterisierung weiterer Porphinatometall-Distickstoff-Komplexe – nicht zuletzt unter dem Aspekt der durch Hämoglobin bewirkten Sauerstoffaufnahme aus der N<sub>2</sub>-haltigen Atemluft – wünschenswert.

Das erst kürzlich beschriebene Carbonyl(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (1)<sup>[4]</sup> hat eine relativ niedrige IR-Wellenzahl der Carbonyl-Streckschwingung ( $\tilde{\nu}$  = 1897 cm<sup>-1</sup>). Somit ist nach einer Regel von Chatt<sup>[5]</sup> die Existenz des isosteren Distickstoff-Derivates zu erwarten.



Verb.	Os <sup>II</sup>	X	X'
(1)	Os <sup>II</sup>	CO	THF
(2)	Os <sup>VI</sup>	O	O
(3)	Os <sup>II</sup>	N <sub>2</sub>	THF
(4)	Os <sup>IV</sup>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
(5)	Os <sup>II</sup>	py	py
(6)	Os <sup>II</sup>	THF	THF

Gibt man zur unter N<sub>2</sub> siedenden Lösung von 0.13 mmol Octaäthylporphinatodioxosmium(VI) (2)<sup>[6]</sup> in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) einen Tropfen Hydrazinhydrat, so schlägt ihre Farbe innerhalb 1 min von olivgrün nach rotviolett um ( $\lambda_{\max}$  = 525.

[\*] Prof. Dr. J. W. Buchler und P. D. Smith, M. S.  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 51 Aachen, Templergraben 55

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

498 und 391 nm). Abkühlen und Abziehen der flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck bei 20°C ergibt einen kristallinen, tiefvioletten Rückstand. IR-Spektrum [Abb. 1:  $\nu(\text{N}_2)$  = 2030 cm<sup>-1</sup> (KBr)] und Elementaranalyse weisen ihn als das gesuchte Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) aus. Ebenso wie [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> [ $\nu(\text{N}_2)$  = 2028 cm<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>] ist (3) im festen Zustand an Luft einige Zeit haltbar, aber thermolabil und in Lösung sehr luftempfindlich.

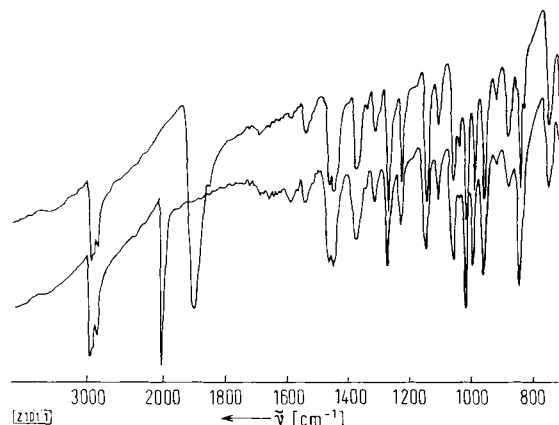


Abb. 1. Vergleich der IR-Spektren von Carbonyl- (1) und Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) (untere Spur); Perkin-Elmer 157, KBr.

(3) spaltet beim Erhitzen zwischen 50 und 180°C N<sub>2</sub> und THF ab. Dies zeigen die thermogravimetrische<sup>[8]</sup> und IR-spektroskopische Untersuchung der zurückbleibenden festen Phase sowie die massenspektrometrische und gaschromatographische Analyse der so erzeugten Gasphase.

(3) zeigt bei 20°C in THF folgende Reaktionen: 1. Durch Autoxidation bildet sich größtenteils (2) zurück, in Gegenwart von CH<sub>3</sub>OH entsteht das Methoxid (4)<sup>[6]</sup>. – 2. Einleiten von CO liefert den Carbonylkomplex (1). – 3. Einwirkung von Pyridin gibt den Komplex (5)<sup>[6]</sup> unter Verdrängung des THF- und des N<sub>2</sub>-Liganden; in (1) hingegen substituiert Pyridin bei 20°C nur den THF-Liganden<sup>[4]</sup>.

Reduziert man den Dioxokomplex (2) unter Argon mit Diisobutylaluminiumhydrid in THF, so entsteht zunächst eine rote Lösung ( $\lambda_{\max}$  ≈ 510 nm). Das darin vermutete Solvat (6) geht unter N<sub>2</sub> langsam in (3) über. (3) kann in dieser Lösung entsprechend den vorher genannten Reaktionen in (1), (4) oder (5) umgewandelt werden.

Eingegangen am 17. Mai,  
 in veränderter Form am 26. August 1974 [Z 101]

[1] E. Antonini u. M. Brunori: Hemoglobin and myoglobin in their reaction with ligands. North Holland, Amsterdam 1971.

[2] S. McCoy u. W. S. Caughey, Biochemistry 9, 2387 (1970).

[3] W. S. Caughey, persönliche Mitteilung. – Wir danken Herrn Professor Caughey für die Übermittlung unpublishierter Befunde.

[4] J. W. Buchler u. K. Rohbock, J. Organometal. Chem. 65, 223 (1974).

[5] J. Chatt, J. R. Dilworth u. G. J. Leigh, Chem. Commun. 1969, 687.

[6] J. W. Buchler u. P. D. Smith, Angew. Chem. 86, 378 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 341 (1974).

[7] A. D. Allen u. J. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 1147.

[8] Für die thermogravimetrische Analyse danken wir der BASF (Hauptlaboratorium), Ludwigshafen.