

Eggelte und Bickelhaupt^[1,2] 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 Thiepins gestatten keine Rückschlüsse auf das bislang hypothetische Thiepin-Benzolepisulfid-Gleichgewicht; J. M. Hoffman, Jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5263 (1970); D. N. Reinhoudt 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): LiNbO₂^[1]

Von Gerd Meyer und Rudolf Hoppe^[1]

Unerwartet erhielten wir bei Versuchen zur Darstellung von Li₄Nb₃^{IV}O₈, dessen Existenz unzureichend belegt erscheint^[2], inhomogene, weinrote Präparate [2Li₂O + 3NbO₂; 900°C, 3d, Ni-Bömbchen, unter Argon], die neben hexagonalen Plättchen von blauschwarzem Glanz (Durchsicht: granatrot) noch LiNbO₃^[3] und etwas Li₃NbO₄^[4], beide farblos, enthielten.

tät der Einkristalle mit dem Pulver an, das zusätzlich wenig LiNbO₃ enthielt.

Nb-Gehalt [70.4% gef.; ber. 70.4% (LiNbO₂) bzw. 60.0% (Li₂NbO₃) bzw. 64.1% (Li₄Nb₃O₈)] und Gewichtszunahme bei vorsichtiger Oxidation [O₂, 700°C, 12h: Δ = +11.3% gef.; ber. +12.1% (LiNbO₂) bzw. +5.1% (Li₂NbO₃) bzw. +5.5% (Li₄Nb₃O₈)] sowie die Strukturaufklärung bestätigen das Vorliegen von LiNbO₂.

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 $a = 2.905 \text{ Å}$, $c = 10.46 \text{ Å}$, $c/a = 3.60$; $Z = 2$ vorliegt.

Die Strukturbestimmung [128 0k.l–2k.l, I₀-Daten mittels Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 (Fa. Stoe, Darmstadt), Mo-K_α-Strahlung] schloß die nach den Auslösungen ebenfalls möglichen Raumgruppen P6₃mc und P6₂c aus und bestätigte die Raumgruppe P6₃/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: $R = R' = 5.2\%$.

Tabelle 1. Atomparameter von LiNbO₂ (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Teilchen	Punkt-lage	x	y	z	B [Å ²]
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 MoS₂-Typ, der auch bei NbS₂^[5] auftritt, vor. Nb³⁺ ist trigonal-prismatisch von 6 O²⁻ (Abstand 2.118 Å, 6×) umgeben, was angesichts der „Schrägbeziehung“ zu Ti²⁺ überrascht. Li⁺ besetzt (mit Li—O = 2.135 Å, 6×) Oktaederlücken zwischen den NbO₂-Schichten. Nach den I₀-Daten scheidet eine Besetzung der korrespondierenden Tetraederlücken aus, wie R- und vor allem B-Werte bei entsprechenden Proberechnungen zeigten. LiNbO₂ zeigt im Bereich 3–300 K temperaturunabhängigen Magnetismus mit starker Feldstärkenabhängigkeit und verhält sich dem NbO₂^[6] so ähnlich, daß wie bei VO₂ vermutlich Antiferromagnetismus^[7] (mit $T_N > 300 \text{ K}$) vorliegt.

Tabelle 2. Zum Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von LiNbO₂ [kcal/mol].

aus	binär	ternär	Δ	ΣΔ
	x			
Li ⁺	Li ₂ O	146.2	1	+ 68.9
Nb ³⁺	NbO	1067.0	0.5	- 81.3
Nb ³⁺	z'-NbO ₂	1112.2	0.5	- 126.5
O ²⁻	Li ₂ O	543.5	0.5	0
O ²⁻	NbO	474.2	0.75	+ 69.3
O ²⁻	z'-NbO ₂	575.9	0.75	- 32.4
				- 7.5 (0.3%)
		Σ: 2295.2	2287.8	

Die gleiche Substanz erhielten wir nahezu rein aus entsprechenden Gemengen von Li₂O + NbO + NbO₂ [700°C, 3d, Ni-Bömbchen, unter Argon] als schwarzes Pulver (Strich: weinrot). Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer zeigen Identit-

Die Übereinstimmung des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE^[8]) von LiNbO₂ mit der Summe entsprechender binärer Oxide (vgl. Tabelle 2) ist sehr gut.

Eingegangen am 25. Juni 1974 [Z 95]

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

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

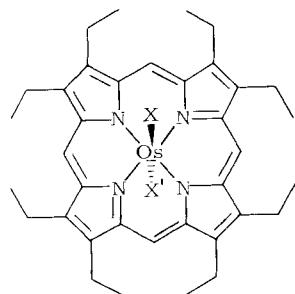
- [2] D. E. Fornwalt, U. S. At. Energy Comm., *TM-696*, 7 (1961).
[3] P. Bailey, Thesis, Bristol 1952, zit. nach H. D. Megaw, Acta Crystallogr. 7, 187 (1954).
[4] G. Blasse, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 44 (1963).
[5] F. Jellinek, Ark. Kemi 20, 447 (1963).
[6] G. Meyer u. R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
[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^{**}

Von Johann Walter Buchler und Paul David Smith[†]

Eisen(II)-Porphine sind zur Bindung verschiedener kleiner Moleküle (z. B. O₂, CO, NO, CH₃NC) befähigt^[1]. Bisher ist jedoch nur ein einziger N₂-Komplex, nämlich Distickstoff(protoporphyrin-IX-diäthylesterato)pyridineisen(II), erwähnt worden^[2]. Bildung und chemisches Verhalten dieser Verbindung sind nach unserer Kenntnis^[3] 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 Sauerstoffsaueraufnahme aus der N₂-haltigen Atemluft – wünschenswert.

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



Verb.	Os ^{II}	X	X'
(1)	Os ^{II}	CO	THF
(2)	Os ^{VII}	O	O
(3)	Os ^{II}	N ₂	THF
(4)	Os ^{IV}	OCH ₃	OCH ₃
(5)	Os ^{II}	py	py
(6)	Os ^{II}	THF	THF

Gibt man zur unter N₂ siedenden Lösung von 0.13 mmol Octaäthylporphinatodioxoosmium(vi) (2)^[6] 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 verminderter Druck bei 20°C ergibt einen kristallinen, tiefvioletten Rückstand. IR-Spektrum [Abb. 1; $\nu(N_2) = 2030 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)] und Elementaranalyse weisen ihn als das gesuchte Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) aus. Ebenso wie [Os(NH₃)₅N₂]Br₂ [$\nu(N_2) = 2028 \text{ cm}^{-1}$ ^[7]] ist (3) im festen Zustand an Luft einige Zeit haltbar, aber thermolabil und in Lösung sehr lösungsfestlich.

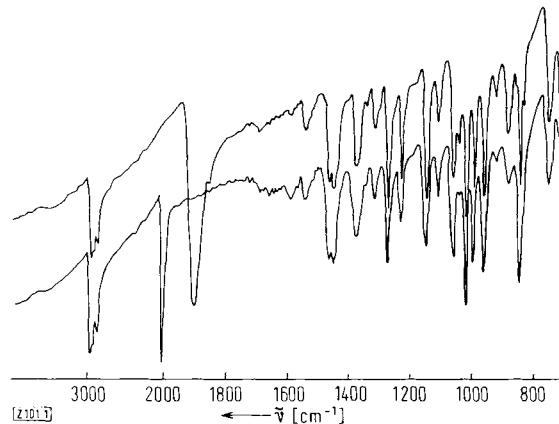


Abb. 1. Vergleich der IR-Spektren von Carbonyl- (1) und Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) (untere Spur): Perkin-Elmer 157, KBr.

(3) spaltet beim Erhitzen zwischen 50 und 180°C N₂ und THF ab. Dies zeigen die thermogravimetrische^[8] 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 CH₃OH entsteht das Methoxid (4)^[6]. – 2. Einleiten von CO liefert den Carbonylkomplex (1). – 3. Einwirkung von Pyridin gibt den Komplex (5)^[6] unter Verdrängung des THF- und des N₂-Liganden; in (1) hingegen substituiert Pyridin bei 20°C nur den THF-Liganden^[4].

Reduziert man den Dioxokomplex (2) unter Argon mit Diisobutylaluminiumhydrid in THF, so entsteht zunächst eine rote Lösung ($\lambda_{\max} \approx 510 \text{ nm}$). Das darin vermutete Solvat (6) geht unter N₂ 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 unpublizierter Befunde.

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

[5] J. Chat, 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.