

Vierkernkomplex (2) um. Die Zusammensetzung von (2) ist durch Elementaranalyse und ein EI-Massenspektrum gesichert. Sein IR-Spektrum im CO-Bereich (in Cyclohexan: 2108 w, 2071 m, 2059 s, 2040 m, 2033 w, 1989 m, 1963 cm⁻¹ s) läßt sich aus dem Spektrum für (1)^[3] und den typischen zwei Banden für einen (CO)₅CrL-Komplex komponieren. Die daher nahegelegte Struktur wurde röntgenographisch bestätigt^[4] (vgl. Abb. 1). (2) ist der erste uns bekannte Komplex, in dem ein Schwefelatom drei verschiedene Metallatome miteinander verknüpft.

Wie bei der Struktur von (1)^[5a] sind bei (2) die Eisen- und Cobaltatome kristallographisch ununterscheidbar. Darüber hinaus liegt der Donorkomplex (1) in (2) fast unverändert vor: die Metall-Metall-Bindungslängen sind gleich, und die Metall-Schwefel-Bindungen sind nur um 1 pm geschrumpft. Andererseits ist die Cr—S-Bindung in (2) deutlich kürzer als bei anderen (CO)₅CrL-Komplexen mit Schwefel-Liganden^[6]. Beide Befunde lassen sich damit interpretieren, daß die S→Cr-σ-Donorfunktion eine ebenso starke S←Cr-π-Acceptorfunktion hervorruft, was die Cr—S-Bindung verstärkt und den Elektronenhaushalt des „Liganden“ (1) ausgleicht.

Die metallorganische Lewis-Base (1) ist viel weniger reaktiv als die isoelektronische Verbindung PCO₃(CO)₉^[7], die bei Raumtemperatur schon selbst angreift. Der Grund dafür dürfte sein, daß das HOMO in (1) nicht dem freien Elektronenpaar am Schwefel entspricht^[5b]. Dies und der Bindungsausgleich, der sich in der Struktur und dem IR-Spektrum von (2) zeigt, lassen den Schluß zu, daß der Cluster (1) ein Elektronenreservoir mit ähnlichen Qualitäten wie RCCO₃(CO)₉^[8] ist.

Arbeitsvorschrift

Zu einer durch Bestrahlung erzeugten Lösung von 0.6 mmol (CO)₅Cr in 8 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 280 mg (0.6 mmol) (1) in 25 ml *n*-Hexan gegeben. Das Gemisch wird sofort auf -20°C und dann langsam auf -40°C abgekühlt, wobei 190 mg (46 %) schwarzes, im festen Zustand luftbeständiges (2) ausfallen, Fp=107–109°C (Zers.); in Lösung ist der Donor-Acceptor-Komplex hingegen schon bei Raumtemperatur instabil.

Eingegangen am 10. März 1978 [Z 958]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22364-22-3 / (2): 66523-73-7 / Cr(CO)₅: 26319-33-5.

- [1] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [2] T. J. Meyer, Prog. Inorg. Chem. 19, 1 (1975).
- [3] S. A. Khattab, L. Marko, G. Bor, B. Marko, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- [4] Monoklin, Cc, Z=4; a=1394.8(5), b=1239.5(4), c=1273.6(3) pm, β=97.67(3)°; 1406 Reflexe, R=0.073.
- [5] a) D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 93, 6027 (1971); b) C. E. Strouse, L. F. Dahl, ibid. 93, 6032 (1971).
- [6] E. N. Baker, B. R. Reay, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2205; H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens, S. Lotz, J. Organomet. Chem. 112, 145 (1976).
- [7] A. Vizi-Orosz, J. Organomet. Chem. 111, 61 (1976).
- [8] B. R. Penfold, B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973); D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).

Das erste Oxostannat(II): K₂Sn₂O₃^[*]

Von Rolf Michael Braun und Rudolf Hoppe^[*]

Die Amphoterie von Sn(OH)₂ ist seit langem bekannt; dennoch wurde bisher kein definiertes Hydroxo- oder Oxostannat(II) beschrieben. Wir haben nun, nach 25jähriger Suche, erst-

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. R. M. Braun
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

mals Einkristalle von K₂Sn₂O₃ erhalten [1.1 KO_{0.48}+SnO; durch Stopfen verschlossene Al₂O₃-Bömbchen, 550°C, 24 h (Pulver) oder 7 d (Einkristalle), unter Argon].

K₂Sn₂O₃ sieht als Pulver tiefgelb aus, die plättchenförmigen Einkristalle mit hexagonalem Habitus sind dagegen bräunlich-gelb. An der Luft tritt sofort Hydrolyse ein, wobei schwarzes SnO entsteht. Verdünnte Mineralsäuren lösen glatt und ohne Rückstand.

K₂Sn₂O₃ kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe R3-C₃ mit a=6.001, c=14.33 Å; c/a=2.39, Z=3. Für c/a=√6=2.45 läge kubische Metrik vor, wie es dem K₂Pb₂O₃-Typ entspräche^[2]. Es ist R=4.72 % [Vierkreisdiffraktometerdaten, Philips PW 1100, 348 hkl, 4°≤θ≤32°, Mo-Kα; K⁺ und Sn²⁺ anisotrop verfeinert, Absorption nicht berücksichtigt (vgl. Tabelle 1)].

Tabelle 1. Lageparameter [·10⁴] und anisotrope Temperaturfaktoren [Å²·10⁴] von K₂Sn₂O₃ (Standardabweichungen in Klammern).

| Atom | x | y | z | U ₁₁ =U ₂₂ =2U ₁₂ | U ₃₃ | U ₂₃ =U ₁₃ |
|-----------------|----------|----------|----------|--|-----------------|----------------------------------|
| K ¹ | 0 | 0 | 7445(20) | 183(10) | 160(50) | 0 |
| K ² | 0 | 0 | 2380(20) | 220(10) | 120(20) | 0 |
| Sn ¹ | 0 | 0 | 0 | 106(5) | 135(20) | 0 |
| Sn ² | 0 | 0 | 4802(1) | 79(4) | 80(20) | 0 |
| O | 1685(20) | 3380(20) | 618(10) | 380(4) | | |

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: exp[-2π²(U₁₁h²a*² + U₂₂k²b*² + U₃₃l²c*² + 2U₂₃klb*c* + 2U₁₃hla*c* + 2U₁₂hka*b*)]

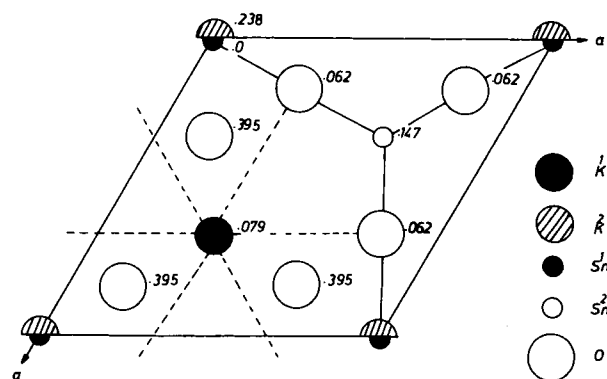


Abb. 1. Teilprojektion der Kristallstruktur von K₂Sn₂O₃ nach [001]; Höhenangaben in Bruchteilen von c.

Gemäß KSnO_{3/2} liegt eine Perowskit-Variante vor, bei der die Hälfte der Anionen gesetzmäßig fehlt. Anders jedoch als bei KPbO_{3/2}, wo der dreidimensionale Verbund des Gerüsts PbO_{3/2} erhalten bleibt, findet man hier unerwartet eine Schichtstruktur, in der parallel zur Basis Schichten Sn²⁺-O²⁻-Sn²⁺ in rhomboedrischer Abfolge gestapelt sind (vgl. Abb. 1). Daher hat K⁺ teils verzerrt-oktaedrische (K²-O: 2.82₅, 3.07₇ Å, je 3 ×), teils fast hexagonal-planare (K¹-O: 3.00₆, 3.01₂ Å, je 3 ×) Umgebung. Die Abstände Sn—O betragen 1.96₆ (Sn¹) bzw. 2.09₉ Å (Sn²), je 3 ×. Die einsamen Elektronenpaare von Sn¹ und Sn² sind auf K¹ gerichtet und ergänzen zur Koordinationszahl 8 (hexagonale Bipyramide).

Die Primärstruktur ist also durch zwei Sorten von SnO₃-Gruppen der Symmetrie C_{3v}, die Sekundärstruktur dadurch bestimmt, daß diese im Verbund Doppelschichten Sn¹O₃Sn² bilden, die Tertiärstruktur schließlich durch Stapelung dieser Schichten längs [001]. Dabei ist K², das die Schichten über O²⁻, wie K¹, das diese über die einsamen Elektronenpaare von Sn²⁺ verknüpft, zwischen den Schichten eingelagert.

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 965]

CAS-Registry-Nummern:
K₂Sn₂O₃: 66523-66-8.

- [1] Teil der Dissertation R. M. Braun, Universität Gießen; Teil des Plenarvortrages R. Hoppe: Advances in preparative chemistry of oxides and fluorides, Solid State Chem. Eur. Meet., Straßburg 1978.
 [2] K.-P. Martens, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 116 (1977).

Ce₄O₄S₃, ein gemischtvalentes Ceroxidsulfid

Von Winfried Wichelhaus^[*]

Nach Marcon^[1] existieren Oxidsulfide M₄O₄S₃ für M = Ce, Np und Pu. Diese Verbindungen sollen die Metalle als M³⁺- und M⁴⁺-Ionen enthalten und in einer pseudohexagonalen Überstruktur von Ce₂O₂S kristallisieren. Die Synthesebedingungen und die Kristallstruktur blieben bisher unbekannt.

Eigene systematische Untersuchungen an Oxidsulfiden der Seltenerdmetalle ergaben, daß Einkristalle von Ce₄O₄S₃ durch Reaktion von CeO₂ mit Ce₂S₃ in einer NaCl/KI-Schmelze dargestellt werden können. Die Kristallstruktur wurde aus Vierkreis-Diffraktometerdaten (499 Reflexe mit I > 2σ(I)) ermittelt und bis zu R = 0.031 für isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Ce₄O₄S₃ kristallisiert orthorhombisch in Pbam (Nr. 55) mit a = 6.856, b = 14.558, c = 3.948 Å; Z = 2; d_{ber} = 6.073, d_{exp} = 6.04 g/cm³. Die Atome besetzen die in Tabelle 1 angegebenen Positionen.

Tabelle 1. Ortsparameter und Temperaturfaktoren von Ce₄O₄S₃.

| Atom | Lage | x | y | z | B [Å ²] |
|-------|------|--------|--------|-----|---------------------|
| Ce(1) | 4g | 0.2180 | 0.1618 | 0 | 0.39 |
| Ce(2) | 4h | 0.2880 | 0.4225 | 1/2 | 0.32 |
| S(1) | 2c | 0 | 1/2 | 0 | 0.48 |
| S(2) | 4h | 0.0126 | 0.2812 | 1/2 | 0.39 |
| O(1) | 4g | 0.3746 | 0.3762 | 0 | 0.69 |
| O(2) | 4h | 0.1351 | 0.0694 | 1/2 | 0.48 |

Die Struktur von Ce₄O₄S₃ enthält längs [001] eindimensional verknüpfte [Ce₄O₄]⁶⁺-Einheiten, die über S²⁻-Ionen verbunden sind. Sie ist nicht als Überstruktur von Ce₂O₂S^[2] zu beschreiben, da dort Schichten von [Ce₂O₂]²⁺ und S²⁻ vorliegen.

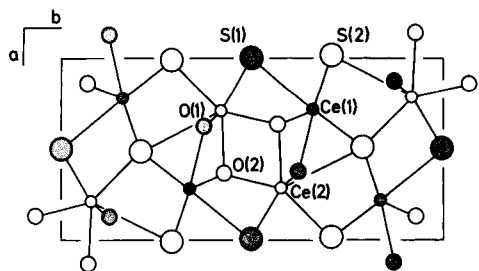


Abb. 1. Kristallstruktur von Ce₄O₄S₃; gefüllte Kreise für z = 0, offene Kreise für z = 1/2.

Ce₄O₄S₃ besitzt zwei kristallographisch verschiedene Positionen für Ce. Diese unterscheiden sich signifikant in der Koordination durch die Anionen; Abstände {Anzahl} sind: Ce(1)—O = 2.42–2.46 Å {3}, Ce(1)—S = 2.98–3.05 Å {5}; Ce(2)—O = 2.17–2.38 Å {4}, Ce(2)—S = 2.79–3.34 Å {4}. Aufgrund der jeweils kürzesten Abstände ist eine Zuordnung der Wertigkeit möglich. Ce₄O₄S₃ ist mit Ce³⁺ [Ce(1)] und Ce⁴⁺ [Ce(2)] das erste gemischtvalente Oxidsulfid der Seltenerdmetalle. In Übereinstimmung mit der Formulierung Ce₂^{III}Ce₂^{IV}O₄S₃ findet man paramagnetisches Verhalten (θ = 42 K;

[*] Dr. W. Wichelhaus
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

μ_{exp}/μ_{ber} = 2.48, bezogen auf Ce³⁺). Die Verbindung ist ein Halbleiter. Isotype Oxidsulfide Ln^{III}M^{IV}O₄S₃ konnten durch Ersatz von Ce³⁺ durch Ln³⁺ (Ln = Gd – Lu, Y) und von Ce⁴⁺ durch M⁴⁺ (M = Zr, Hf) erhalten werden: z. B. Y₂Zr₂O₄S₃ mit a = 6.520, b = 14.196, c = 3.680 Å^[3].

Experimentelles

860.6 mg CeO₂ (5 mmol), 940.6 mg Ce₂S₃ (2.5 mmol) und 80 mg S werden zusammen mit 5 g eines eutektischen Gemenges aus NaCl/KI in einer evakuierten Quarzampulle (Innendurchmesser 15 mm, Länge 100 mm) eingeschmolzen. Die Ampulle wird bei waagerechter Lage in einem Zweizonenofen (600–550°C) erhitzt; die Reaktanden befinden sich dabei im Bereich der höheren Temperatur. Nach mehrtägigem Tempern bilden sich schwarze Nadeln von Ce₄O₄S₃. Größere Einkristalle findet man im kälteren Teil der Ampulle. Die erstarrte Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert und das zurückbleibende Ceroxidsulfid durch Waschen mit CS₂ von überschüssigem S befreit. Im Vakuum zersetzt sich Ce₄O₄S₃ oberhalb 730°C unter Abgabe von S; es bildet sich sehr reines Ce₂O₂S. Die Reaktion ist reversibel.

Eingegangen am 23. März 1978 [Z 970]

CAS-Registry-Nummern:

Ce₄O₄S₃: 12442-50-1 / CeO₂: 1306-38-3 / Ce₂S₃: 12014-93-6.

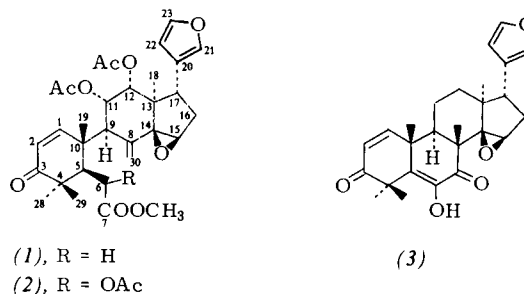
- [1] J. P. Marcon, C. R. Acad. Sci. C 264, 1475 (1967); Commis. Energ. At. [Fr.], Rapp. 1969, CEA-R-3919.
 [2] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2, 60 (1949).
 [3] W. Wichelhaus, noch unveröffentlicht.

Toonacilin und 6-Acetoxy-toonacilin, zwei neue B-seco-Tetranortriterpenoide mit fraßhemmender Wirkung^[**]

Von Wolfgang Kraus, Wolf Grimminger und Gisela Sawitzki^[*]

Mehrere Arten aus der Familie der Meliaceen werden kaum von Insekten befallen; Extrakte aus Blättern oder Früchten dieser Pflanzen vermögen andere Pflanzen vor deren Schädlingen zu schützen^[1]. Bisher sind als fraßhemmende Prinzipien Azadirachtin^[2] aus *Azadirachta indica* A. Juss und Meliantriol^[3] aus *Melia azederach* L. bekannt geworden. Extrakte aus Blättern von *Toona ciliata* M. J. Roem. var. *australis* zeigen eine starke fraßhemmende und insektizide Wirkung auf den Zünsler *Hypsipyla grandella* Zeller (Lep. Pyralidae)^[4] und den mexikanischen Bohnenkäfer *Epilachna varivestis* Muls. (Coleoptera, Coccinellidae)^[1]. Letzterer ist als starker Schädling in Sojabohnenpflanzungen in Amerika bekannt. Wir berichten hier über die Isolierung und Strukturaufklärung zweier neuer Verbindungen aus der Rinde von *Toona ciliata* mit fraßhemmender Wirkung auf *Epilachna varivestis*^[5].

Die beiden Verbindungen, für die wir die Namen Toonacilin (1) und 6-Acetoxy-toonacilin (2) vorschlagen, sind die ersten



[*] Prof. Dr. W. Kraus, Dipl.-Chem. W. Grimminger, Dr. G. Sawitzki
 Institut für Chemie der Universität Hohenheim
 Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit (Teil der geplanten Dissertation von W. Grimminger) wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.