

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  $\text{cm}^{-1}$  s) läßt sich aus dem Spektrum für (1)<sup>[3]</sup> und den typischen zwei Banden für einen  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplex komponieren. Die daher nahegelegte Struktur wurde röntgenographisch bestätigt<sup>[4]</sup> (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)<sup>[5a]</sup> 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  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen mit Schwefel-Liganden<sup>[6]</sup>. Beide Befunde lassen sich damit interpretieren, daß die S→Cr- $\sigma$ -Donorfunktion eine ebenso starke S←Cr- $\pi$ -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  $\text{PCo}_3(\text{CO})_9$ <sup>[7]</sup>, die bei Raumtemperatur schon sich selbst angreift. Der Grund dafür sein, daß das HOMO in (1) nicht dem freien Elektronenpaar am Schwefel entspricht<sup>[5b]</sup>. 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  $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ <sup>[8]</sup> ist.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer durch Bestrahlung erzeugten Lösung von 0.6 mmol  $(\text{CO})_5\text{Cr}$  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  $-20^\circ\text{C}$  und dann langsam auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei 190 mg (46 %) schwarzes, im festen Zustand luftbeständiges (2) ausfallen,  $\text{Fp}=107\text{--}109^\circ\text{C}$  (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 /  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ : 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,  $\beta=97.67(3)^\circ$ ; 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. Seyforth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).

#### Das erste Oxostannat(II): $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>

Von Rolf Michael Braun und Rudolf Hoppe<sup>[\*</sup>

Die Amphoterie von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  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  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  erhalten [ $1.1 \text{ KO}_{0.48} + \text{SnO}$ ; durch Stopfen verschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bömbchen,  $550^\circ\text{C}$ , 24 h (Pulver) oder 7 d (Einkristalle), unter Argon].

$\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  sieht als Pulver tiefgelb aus, die plättchenförmigen Einkristalle mit hexagonalem Habitus sind dagegen bräunlich-gelb. An der Luft tritt sofort Hydrolyse ein, wobei schwarzes  $\text{SnO}$  entsteht. Verdünnte Mineralsäuren lösen glatt und ohne Rückstand.

$\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe  $\text{R}3\text{-C}_3^4$  mit  $a=6.001$ ,  $c=14.33 \text{ \AA}$ ;  $c/a=2.39$ ,  $Z=3$ . Für  $c/a=\sqrt{6}=2.45$  läge kubische Metrik vor, wie es dem  $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ -Typ entspräche<sup>[2]</sup>. Es ist  $R=4.72\%$  [Vierkreisdiffraktometerdaten, Philips PW 1100, 348 hkl,  $4^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$ , Mo-K $\alpha$ ;  $\text{K}^+$  und  $\text{Sn}^{2+}$  anisotrop verfeinert, Absorption nicht berücksichtigt (vgl. Tabelle 1)].

Tabelle 1. Lageparameter [ $\cdot 10^4$ ] und anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ] von  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U_{11}=U_{22}=2U_{12}$	$U_{33}$	$U_{23}=U_{13}$
$\text{K}^1$	0	0	7445(20)	183(10)	160(50)	0
$\text{K}^2$	0	0	2380(20)	220(10)	120(20)	0
$\text{Sn}^1$	0	0	0	106(5)	135(20)	0
$\text{Sn}^2$	0	0	4802(1)	79(4)	80(20)	0
O	1685(20)	3380(20)	618(10)	380(2)		

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}hkb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

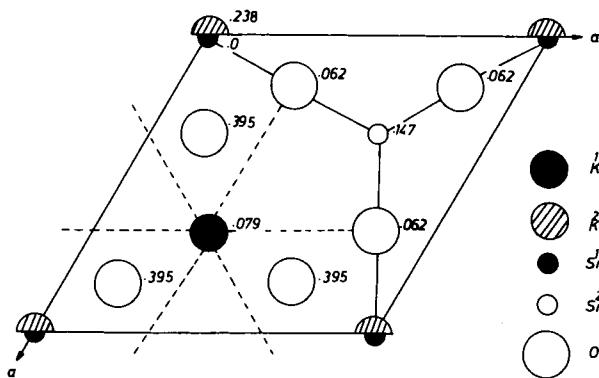


Abb. 1. Teilprojektion der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  nach [001]; Höhenangaben in Bruchteilen von  $c$ .

Gemäß  $\text{KSnO}_{3/2}$  liegt eine Perowskit-Variante vor, bei der die Hälfte der Anionen gesetzmäßig fehlt. Anders jedoch als bei  $\text{K}\text{PbO}_{3/2}$ , wo der dreidimensionale Verbund des Gerüstes  $\text{PbO}_{3/2}$  erhalten bleibt, findet man hier unerwartet eine Schichtstruktur, in der parallel zur Basis Schichten  $\text{Sn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{2+}$  in rhomboedrischer Abfolge gestapelt sind (vgl. Abb. 1). Daher hat  $\text{K}^+$  teils verzerrt-oktaedrische ( $\text{K}^2-\text{O}$ : 2.825, 3.07,  $\text{\AA}$ , je 3 ×), teils fast hexagonal-planare ( $\text{K}^1-\text{O}$ : 3.006, 3.012,  $\text{\AA}$ , je 3 ×) Umgebung. Die Abstände Sn—O betragen 1.96<sub>6</sub> ( $\text{Sn}^1$ ) bzw. 2.09<sub>9</sub>  $\text{\AA}$  ( $\text{Sn}^2$ ), je 3 ×. Die einsamen Elektronenpaare von  $\text{Sn}^1$  und  $\text{Sn}^2$  sind auf  $\text{K}^1$  gerichtet und ergänzen zur Koordinationszahl 8 (hexagonale Bipyramide).

Die Primärstruktur ist also durch zwei Sorten von  $\text{SnO}_3$ -Gruppen der Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ , die Sekundärstruktur dadurch bestimmt, daß diese im Verbund Doppelschichten  $\text{Sn}^1\text{O}_3\text{Sn}^2$  bilden, die Tertiärstruktur schließlich durch Stapelung dieser Schichten längs [001]. Dabei ist  $\text{K}^2$ , das die Schichten über  $\text{O}^{2-}$ , wie  $\text{K}^1$ , das diese über die einsamen Elektronenpaare von  $\text{Sn}^{2+}$  verknüpft, zwischen den Schichten eingelagert.

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 965]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ : 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).

## Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, ein gemischvalentes Ceroxidsulfid

Von Winfried Wichelhaus<sup>\*</sup>

Nach Marcon<sup>[1]</sup> existieren Oxsulfide M<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> für M=Ce, Np und Pu. Diese Verbindungen sollen die Metalle als M<sup>3+</sup>- und M<sup>4+</sup>-Ionen enthalten und in einer pseudohexagonalen Überstruktur von Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S kristallisieren. Die Synthesebedingungen und die Kristallstruktur blieben bisher unbekannt.

Eigene systematische Untersuchungen an Oxsulfiden der Seltenerdmetalle ergaben, daß Einkristalle von Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> durch Reaktion von CeO<sub>2</sub> mit Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in einer NaCl/KI-Schmelze dargestellt werden können. Die Kristallstruktur wurde aus Vierkris-Diffraktometerdaten (499 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ) ermittelt und bis zu  $R = 0.031$  für isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> kristallisiert orthorhombisch in Pbam (Nr. 55) mit  $a = 6.856$ ,  $b = 14.558$ ,  $c = 3.948 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 6.073$ ,  $d_{\text{exp}} = 6.04 \text{ g/cm}^3$ . Die Atome besetzen die in Tabelle 1 angegebenen Positionen.

Tabelle 1. Ortsparameter und Temperaturfaktoren von Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>.

Atom	Lage	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
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 Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> enthält längs [001] eindimensionale verknüpfte [Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>6+</sup>-Einheiten, die über S<sup>2-</sup>-Ionen verbunden sind. Sie ist nicht als Überstruktur von Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>[2]</sup> zu beschreiben, da dort Schichten von [Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und S<sup>2-</sup> vorliegen.

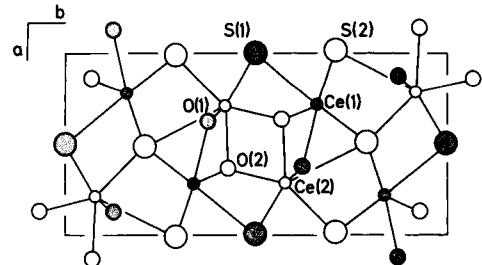


Abb. 1. Kristallstruktur von Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>; gefüllte Kreise für  $z = 0$ , offene Kreise für  $z = 1/2$ .

Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> 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. Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> ist mit Ce<sup>3+</sup> [Ce(1)] und Ce<sup>4+</sup> [Ce(2)] das erste gemischvalente Oxsulfid der Seltenerdmetalle. In Übereinstimmung mit der Formulierung Ce<sub>2</sub><sup>III</sup>Ce<sub>2</sub><sup>IV</sup>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> findet man paramagnetisches Verhalten ( $\theta = 42 \text{ K}$ ;

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

$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{ber}} = 2.48$ , bezogen auf Ce<sup>3+</sup>). Die Verbindung ist ein Halbleiter. Isotope Oxsulfide Ln<sup>III</sup>M<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> konnten durch Ersatz von Ce<sup>3+</sup> durch Ln<sup>3+</sup> (Ln=Gd – Lu, Y) und von Ce<sup>4+</sup> durch M<sup>4+</sup> (M=Zr, Hf) erhalten werden: z. B. Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> mit  $a = 6.520$ ,  $b = 14.196$ ,  $c = 3.680 \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>.

### Experimentelles

860.6 mg CeO<sub>2</sub> (5 mmol), 940.6 mg Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (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 Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Größere Einkristalle findet man im kälteren Teil der Ampulle. Die erstarrte Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert und das zurückbleibende Ceroxidsulfid durch Waschen mit CS<sub>2</sub> von überschüssigem S befreit. Im Vakuum zersetzt sich Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> oberhalb 730°C unter Abgabe von S; es bildet sich sehr reines Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Die Reaktion ist reversibel.

Eingegangen am 23. März 1978 [Z 970]

CAS-Registry-Nummern:

Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: 12442-50-1 / CeO<sub>2</sub>: 1306-38-3 / Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang Kraus, Wolf Grimminger und Gisela Sawitzki<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Bisher sind als fraßhemmende Prinzipien Azadirachtin<sup>[2]</sup> aus *Azadirachta indica* A. Juss und Meliantriol<sup>[3]</sup> 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)<sup>[4]</sup> und den mexikanischen Bohnenkäfer *Epilachna varivestis* Muls. (Coleoptera, Coccinellidae)<sup>[1]</sup>. 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*<sup>[5]</sup>.

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

