

- [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 gemischvalentes 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 $I > 2\sigma(I)$) ermittelt und bis zu $R = 0.031$ für isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Ce₄O₄S₃ kristallisiert orthorhombisch in Pbam (Nr. 55) mit $a = 6.856$, $b = 14.558$, $c = 3.948 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 6.073$, $d_{\text{exp}} = 6.04 \text{ g/cm}^3$. Die Atome besetzen die in Tabelle 1 angegebenen Positionen.

Tabelle 1. Ortsparameter und Temperaturfaktoren von 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] eindimensionale 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.

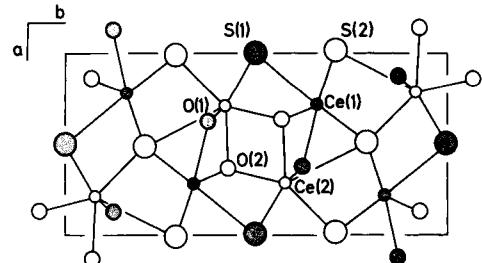


Abb. 1. Kristallstruktur von Ce₄O₄S₃; gefüllte Kreise für $z = 0$, offene Kreise für $z = 1/2$.

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 gemischvalente Oxidsulfid der Seltenerdmetalle. In Übereinstimmung mit der Formulierung Ce₂^{III}Ce₂^{IV}O₄S₃ 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 Ce³⁺). Die Verbindung ist ein Halbleiter. Isotope 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 $a = 6.520$, $b = 14.196$, $c = 3.680 \text{ \AA}$ ^[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.

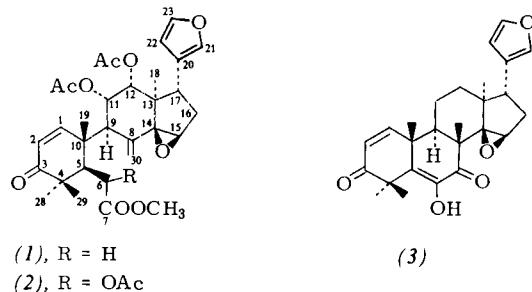
- [1] *J. P. Marcon, C. R. Acad. Sci. C* 264, 1475 (1967); *Commis. Energ. At. [Fr.]*, Rapp. 1969, CEA-R-3919.
 [2] *W. H. Zachariasen*, *Acta Crystallogr.* 2, 60 (1949).
 [3] *W. Wichelhaus*, noch unveröffentlicht.

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.

B-*seco*-Tetranortriterpenoide mit intaktem Ring A, die sich vom Cedrelon (3) herleiten lassen.

Isolierung: Der Etherextrakt von 20.8 kg fein pulverisierter Rinde^[6] ergab nach wiederholter Säulenchromatographie an Kieselgel 12 g Toonacilin-Fraktion. Aus methanolischer Lösung schieden sich zunächst 1 g 1:1-Mischkristalle von (1) und (2) ab (Prismen, $F_p = 151\text{--}152^\circ\text{C}$). Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen 7 g reines (1) (Nadeln, $F_p = 118\text{--}119^\circ\text{C}$, $\alpha_D^{20} = +69^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$)). Aus den Mischkristallen wurden durch präparative Hochdruckflüssigchromatographie an Lichroprep SI 60 und Kristallisation aus Methanol 335 mg (2) rein erhalten (Prismen, $F_p = 215^\circ\text{C}$, $\alpha_D^{20} = +42.5^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$)).

Struktur von Toonacilin (1): Hochauflösung des M^+ -Signals ergab die Masse 554.25097. Daraus folgt die Summenformel $C_{31}H_{38}O_9$ (ber. 554.25159); R-Wert 13. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3 , δ bezogen auf TMS = 0) zeigt vier anguläre Methylgruppen (0.97, 3H; 1.01, 3H; 1.09, 6H), zwei Acetoxygruppen (1.79 und 1.99), eine Methylestergruppe (3.65), eine *exo*-Methylengruppe (5.21 und 5.39, d, $J_{\text{gem.}} = 1.0 \text{ Hz}$), ein isoliertes Sechsring-Enonsystem (6.18 und 7.24, d, $J_{\text{AB}} = 10.4 \text{ Hz}$) und einen Furanrest (6.16, 7.12 und 7.31). Aus Signalen bei $\delta = 5.34$ und 5.36 ($J_{\text{AB}} = 4.3 \text{ Hz}$) geht hervor, daß die beiden Acetoxygruppen an sek. C-Atome gebunden sind und vicinal *cis* stehen. Das breite Singulett bei $\delta = 3.94$ deutet auf eine Etherfunktion hin. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) erkennt man drei quart. C-Atome ($\delta = 41.9, 44.7, 46.0$). Die übrigen $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale wurden durch selektive $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Entkopplung vollständig zugeordnet (IR- und Massenspektrum siehe Tabelle 2).

Tabelle 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen (1) und (2) (23 MHz, CDCl_3 , δ bez. auf TMS = 0).

C-Atom	(1)	(2)	C-Atom	(1)	(2)
1	151.8 d	150.2 d	18	14.3 q	14.2 q
2	126.7 d	127.0 d	19	20.0 q	19.5 q
3	202.5 s	202.0 s	20	122.9 s	122.8 s
4	46.0 s [a]	46.7 s [a]	21	140.1 d	140.1 d
5	44.3 d	47.2 d	22	111.5 d	111.5 d
6	31.9 t	71.1 d	23	142.3 d	142.3 d
7	174.0 s	170.8 s	28	23.0 q [b]	25.2 q
8	135.7 s	135.2 s	29	22.7 q [b]	21.5 q
9	57.2 d	57.6 d	30	120.7 t	121.2 t
10	44.7 s [a]	44.7 s [a]	—	51.9 q	52.5 q
11	74.6 d	74.6 d	—	—	20.6 q
12	70.3 d	70.0 d	—	—	20.8 q
13	41.9 s	42.7 s	—	—	20.7 q
14	72.4 s	72.3 s	—	—	20.9 q
15	60.3 d	60.2 d	—	168.9 s	168.6 s
16	32.8 t	32.8 t	—	169.7 s	169.5 s
17	38.6 d	38.7 d	—	—	170.0 s

[a, b] Die Zuordnungen müssen eventuell vertauscht werden.

Aus diesen Strukturelementen und der Annahme der Biogenese durch oxidative Ringöffnung eines 14,15-Epoxymeriacans^[7] [(3) oder Vorläufer] wurde die Struktur (1) für Toonacilin aufgestellt. Eine isomere C-*seco*-Struktur scheidet aus,

Tabelle 2. IR- und MS-Daten der Verbindungen (1) und (2).

(1), IR (KBr): 3165, 3145 (Furan), 3082 (=CH ₂), 3037 (=C—H), 1766, 1745 (Estercarbonyl), 1688 (α, β -ungesättigtes Sechsringketon), 1504 (Furan), 1247 (C—O), 881 und 874 cm^{-1} (Furan und =CH ₂)
(1), MS: $m/e = 554$ (3.8 %, M^+), 494 (7.6 %), 476 (2.2 %), 434 (9.2 %), 346 (9.8 %), 345 (8.7 %, Ring-C-D-Fragment), 225 (39 %), 209 (100 %, Ring-A-Fragment), 208 (78 %), 177 (40 %), 121 (52 %)
(2), IR: Kein wesentlicher Unterschied zum Spektrum von (1)
(2), MS: $m/e = 612$ (2 %, M^+), 552 (2.6 %), 492 (2.5 %), 432 (1.5 %), 345 (5.9 %, Ring-C-D-Fragment), 267 (74 %, Ring-A-Fragment), 225 (32 %), 207 (100 %, Ring-A-Fragment), 60, 175 (18 %), 137 (34 %), 121 (15 %)

da das $^1\text{H-NMR}$ -Signal für H¹⁷ in (1) ($\delta = 2.94$) im Vergleich mit (3) kaum verschoben ist. Desgleichen weist das Basisfragment ($m/e = 209$), das durch Bruch der Bindung C⁹—C¹⁰ entsteht, auf Struktur (1). Die Konfiguration an C⁵, C⁹, C¹¹ und C¹² wurde durch Entkopplungsexperimente im 360-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugeordnet^[8].

Struktur von 6-Acetoxy-toonacilin (2): Aus der um $m/e = 58$ höheren Masse von (2) gegenüber (1), einem zusätzlichen

Acetoxy-Signal bei $\delta = 2.21$, einem —CH—O-Signal bei $\delta = 5.31$ sowie der Vereinfachung des H⁵-Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei sonst kaum verändertem Bild des Spektrums wurde geschlossen, daß (2) das 6-Acetoxy-Derivat von (1) sein muß. Struktur und Stereochemie von (2) wurden durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Abb. 1).

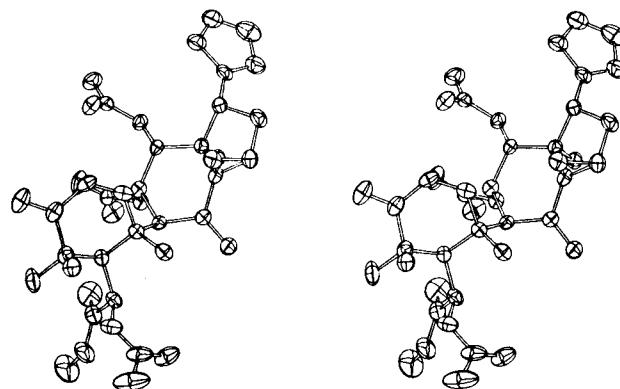


Abb. 1. Kristallstruktur von 6-Acetoxy-toonacilin (2) (ORTEP-Darstellung). (2) kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P_{2_1}2_1-D_{2h}^5$, $a = 1327.5(6)$, $b = 989.1(3)$, $c = 2478.2(10) \text{ pm}$, $Z = 4$. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem Syntax-P₂1-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω -Scan, $T \approx 130 \text{ K}$). Am Ende der Verfeinerung (alle H-Atome einbezogen) betrug der konventionelle R-Wert $R = 0.050$ für 2976 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

Eingegangen am 6. März 1978,
in veränderter Form am 28. März 1978 [Z 973]

- [1] R. Steets, Dissertation, Universität Gießen 1976; dort weitere Literaturhinweise.
- [2] P. R. Zanno, I. Miura, K. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc. 97, 1975 (1975), zit. Lit.
- [3] D. Lavie, M. K. Jain, S. R. Shpan-Gabrielith, Chem. Commun. 1967, 910.
- [4] P. Grijpma, R. Ramalho, Turrialba 19, 531 (1969); P. Grijpma, ibid. 20, 85 (1970); P. Grijpma, S. C. Roberts, ibid. 25, 152 (1975); G. G. Allan, R. J. Gara, S. C. Roberts, ibid. 25, 255 (1975).
- [5] Für Unterstützung bei den biologischen Tests danken wir Prof. Dr. H. Schmutzler, Institut für Phytopathologie der Universität Gießen, und seinen Mitarbeitern, sowie Prof. Dr. F. Mechelke, Institut für Genetik der Universität Hohenheim.
- [6] Dem Department of Forestry, Brisbane, Queensland (Australien) danken wir für das Material.
- [7] D. Lavie, E. C. Levy, R. Zelnik, Bioorg. Chem. 2, 59 (1972).
- [8] Wir danken Dr. W. E. Hull, Fa. Bruker, Karlsruhe, für die Aufnahme der 360 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

$[\text{Fe}_2(\text{NO})_6]^{2+}$, ein binäres Nitrosyleisen-Kation^[**]

Von Max Herberhold und Reinhard Klein^[*]

In der isoelektronischen Reihe der tetraedrischen Carbonyl(nitrosyl)eisen-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_{4-n}(\text{NO})_n]^{n-2}$ ($n = 0\text{--}4$) sind die kationischen Glieder (2) und (3) nicht bekannt.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. R. Klein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Lothstraße 17, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.