

batterien. Wir fanden, daß die beschriebene Titanphase bei Raumtemperatur hochbewegliche K^+ -Ionen enthält und ähnlich zu reagieren vermag:



Die anodische Oxidation von polykristallinen $K_{0.3}Ti_3S_4$ -Elektroden in H_2O/K^+ -Elektrolyt ergibt Ti_3S_4 , während bei der kathodischen Reduktion als Grenzphase $K_{1/3}Ti_3S_4$ auftritt. Die Reduktion von Ti_3S_4 im organischen Elektrolytsystem $Li^+/Propylencarbonat$ führt zur reversiblen Bildung von $Li_{0.8}Ti_3S_4$; die Potentialstufen in der Potential/Ladungstransfer-Kurve (Abb. 2) lassen auf die Existenz von Interme-

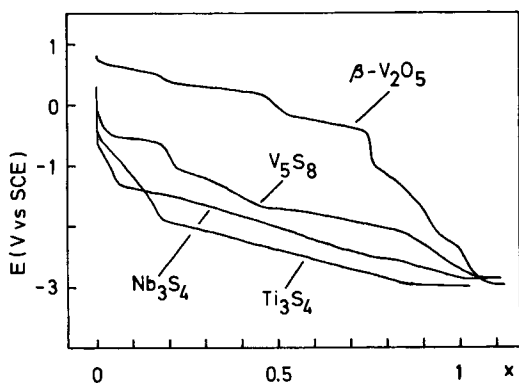


Abb. 2. Potential/Ladungstransfer-Kurven für die topotaktische kathodische Reduktion von Ti_3S_4 , Nb_3S_4 , V_5S_8 und $\beta-V_2O_5$ in 1 M $Li^+/Propylencarbonat$ bei 298 K; Ladungstransfer $x = e^-/Formeleinheit$.

diärphasen schließen. Aufgrund der starren Struktur der Wirtgittermatrix ändern sich die Gitterparameter in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad sehr wenig.

Die ternären Phasen TiV_5S_8 und $\beta-Cu_xV_2O_5$, die beide charakteristische Kanalstrukturen besitzen^[7], ergaben ein topotaktisches Redoxverhalten, das dem von $K_xTi_3S_4$ grundsätzlich ähnlich ist. Die Gitterkanäle sind in diesen Verbindungen mit Ti - bzw. Cu -Atomen besetzt, die nach unseren Ergebnissen bei Raumtemperatur beweglich sind. Durch Oxidation von TiV_5S_8 entsteht V_5S_8 (Restgehalt an Ti entsprechend $Ti_{0.07}V_5S_8$) mit den monoklinen Gitterparametern $a = 1139.9$, $b = 664.5$, $c = 1129.3$ pm, $\beta = 91.49^\circ$. Bei kathodischer Reduktion in organischen oder wäßrigen Elektrolyten kann V_5S_8 ein- und zweiwertige Kationen mit einem Ionenradius bis zu 140 pm aufnehmen; in $Li^+/Propylencarbonat$ wurde ein maximaler Reduktionsgrad entsprechend $Li_1V_5S_8$ erreicht (Abb. 2).

Die anodische Oxidation von $\beta-Cu_{0.5}V_2O_5$ führt nach einem Ladungstransfer von $1.0e^-/Cu_{0.5}V_2O_5$ zur Bildung einer metastabilen binären Phase $\beta-V_2O_5$; als obere Phasengrenze konnte bei der Reduktion in Cu^{2+}/H_2O -Elektrolyt $Cu_{0.65}V_2O_5$ nachgewiesen werden. Für $Li_xV_2O_5$ -Phasen, die z. B. durch kathodische Reduktion in $Li^+/Propylencarbonat$ erhalten werden können, entspricht der maximale Gastionengehalt $Li_{1.1}V_2O_5$ (Abb. 2). Die Vanadiumsulfid- und -oxidphasen zeigen im Gegensatz zu den $A_xM_3X_4$ -Phasen deutliche Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Gastionengehalt. Dies ist auf die niedrigere Symmetrie, den geringeren Vernetzungsgrad und die damit erhöhte Flexibilität des Wirtgitters zurückzuführen.

Eingegangen am 20. Dezember 1979 [Z 483]

- [1] R. Schöllhorn, M. Kumpers, D. Plorin, J. Less-Common Metals 58, 55 (1978); R. Schöllhorn, A. Lerf, *ibid.* 42, 89 (1975).
[2] K. Klepp, H. Boller, Abstracts of the 6th Int. Conf. on Solid Compounds of the Transition Elements 66 (1979).
[3] R. Schöllhorn, W. Schramm, Z. Naturforsch. B 34, 697 (1979).

- [4] R. Huisman, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, Acta Crystallogr. B 24, 1614 (1968); K. Seltz, A. Kjekshus, *ibid.* 17, 1568 (1964).
[5] R. Schöllhorn, M. Kumpers, A. Lerf, E. Umlauf, W. Schmidt, Mater. Res. Bull. 14, 1039 (1979); R. Schöllhorn, M. Kumpers, J. O. Besenhard, *ibid.* 12, 781 (1977).
[6] M. S. Whittingham, Prog. Solid State Chem. 12, 41 (1978); J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, J. Power Sources 1, 267 (1977).
[7] L. Fournès, M. Vlasse, M. Saux, Mater. Res. Bull. 12, 1 (1977); J. Galy, D. Lavaud, A. Casalat, P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 2, 531 (1970).

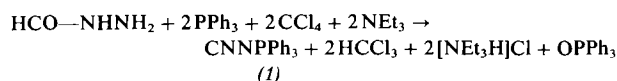
N-Isocyanimino-triphenylphosphoran: Synthese, Metallkoordination und Reaktionen am Komplex^[**]

Von Bernd Weinberger und Wolf Peter Fehlhammer^[*]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

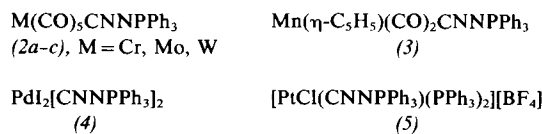
Freies Isodiazomethan ($CNNH_2$) ist in Substanz nicht faßbar^[1], läßt sich dagegen durch Komplexierung gut stabilisieren. Die für die Synthese von $Cr(CO)_5CNNH_2$ ^[2] verwendete Vorstufe $CNN[Si(CH_3)_3]_2$ ist jedoch nicht ohne weiteres zugänglich^[3].

Auf der Suche nach einer geeigneteren „Lagerform“ für Isodiazomethan bekamen wir jetzt nach



N-Isocyanimino-triphenylphosphoran (1) in die Hand^[4]. Seine überraschende Stabilität ($Z_p = 159-160^\circ C$) verdankt dieses mehrfunktionelle N-Isocyanid offenbar der Maskierung der primären Aminfunktion.

Neben Syntheseweg und IR-Spektrum [(KBr): 2067 w ($\nu(CN)$), 1117 s, 1099 sh ($\nu(P \rightarrow N)$) cm^{-1}] weist vor allem die starke Komplexbildungstendenz (1) als Isocyanid aus. So bilden sich die stabilen^[5] Komplexe (2a-c) und (3) glatt aus den Tetrahydrofuran- bzw. Bromderivaten und (1). Ähnlich problemlos gestalten sich die Synthesen von (4) und (5) durch Addition von (1) an PdI_2 bzw. Brückenspaltung in

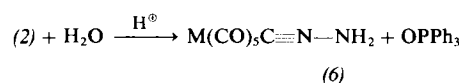


$[PtCl(PPh_3)_2][BF_4]_2$. Die Komplexbildung ist dabei von einem Frequenzanstieg $\Delta\nu(CN)$ der CN-Absorption begleitet, der bei N-Isocyaniden Werte bis zu $130 cm^{-1}$ (Pt^{II} -Komplexe) erreicht^[6]. Nach den auch hier hohen $\Delta\nu(CN)$ -Werten und den sehr langwelligen CO-Banden des Pentacarbonylmetallrestes [(2a): KBr: 2055 s [A_1], 1924 vs [E] cm^{-1}] ist (1) in erster Linie ein Donorligand, d. h. die Resonanzformel



dürfte den Bindungszustand in Metallkomplexen von (1) am besten wiedergeben.

Wie erwartet läßt sich die Iminophosphoran-Bindung in (2) hydrolytisch unter Bedingungen spalten, bei denen der Rest des Moleküls intakt bleibt. Die nach

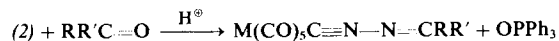


[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. B. Weinberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [2].

in Ausbeuten >70% erhaltenen Isodiazomethankomplexe (6)^[2] sind so stabil, daß sie nach chromatographischer Abtrennung vom Phosphanoxid sublimiert werden können.

Mit Aldehyden und Ketonen setzt sich (2) in einer Wittig-analogen Reaktion zu Komplexen (7) mit *N*-Isocyaniminoalkanliganden um:

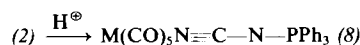


(7)

z. B. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$

Auf diese Weise wird eine Verbindungsklasse am Komplex bequem zugänglich, von der nur ein Mitglied – $\text{CNN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ – in freier Form charakterisiert werden konnte^[7].

Daß die Reaktionsmöglichkeiten von (1) in Pentacarbonylnmetall(6A)-Komplexen damit noch keineswegs erschöpft sind, zeigt die säurekatalysierte Isomerisierung zu den komplexen Cyanamidderivaten (8), die bei Raumtemperatur in 2–3 d abgeschlossen ist^[8]. Besonders glatt und quantitativ verläuft diese Reaktion in Gegenwart von Palladium(II)-Verbindungen in CO-Atmosphäre.



Arbeitsvorschriften

Alle Lösungsmittel und Reagentien müssen wasserfrei und ggf. N_2 -gesättigt sein.

(1): 157.4 g (0.6 mol) PPh_3 werden in 600 ml CH_2Cl_2 suspendiert, mit 50.6 g (0.5 mol) NEt_3 und 15.3 g (0.25 mol) Formylhydrazin versetzt und auf 50–60 °C erwärmt. Hierzu tropft man langsam 77.0 g (0.5 mol) CCl_4 , beläßt 4–5 h auf dieser Temperatur und zieht dann die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur ab. Der im Hochvakuum getrocknete, pulverisierte Rückstand wird mit 200 ml Ethanol/Wasser (1:1.5) digeriert, abgesaugt und aus heißem Ethanol umkristallisiert; Ausbeute 31.7 g (42%) (1) als orange-braune Kristalle.

(2c): 1.76 g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 100 ml Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von ≈ 110 ml CO bestrahlt. Zu der auf –30 °C gekühlten Lösung gibt man 1.39 g (4.6 mmol) (1), rührt 2 h bei –30 °C und 1 h bei 0 °C und zieht das Solvens ab (0 °C, Hochvakuum). Nach Absublimieren von $\text{W}(\text{CO})_6$ extrahiert man 6mal mit je 50 ml siedendem Petrolether (40–60 °C), filtriert rasch durch Filtercellulose und engt auf ca. 1/3 des Volumens ein. Im Kühlschrank kristallisiert blaßgelbes (2c) (2.91 g, 93%) aus.

(7), $\text{M}=\text{W}$, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$: In die Lösung von 0.63 g (1 mmol) (2c) in 30 ml Aceton wird ca. 1/2 min lang trockenes HCl -Gas geleitet. Man rührt noch 2 h, entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand an Silicagel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (4:1). Nach Abziehen des Solvens hinterbleiben 0.20 g eines blaßgelben Feststoffs (50%, $\text{Fp}=86.5^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 484]

[1] E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, Justus Liebig's Ann. Chem. 713, 87 (1968).

[2] W. P. Fehlhammer, P. Buračas, K. Bartel, Angew. Chem. 89, 752 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 707 (1977).

[3] N. Wiberg, G. Hübner, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976).

[4] Praktisch gleiche Resultate werden mit $\text{Br}_2\text{PPh}_3/\text{NEt}_3$ [L. Horner, H. Oediger, Justus Liebig's Ann. Chem. 627, 142 (1959); H. J. Bestmann, J. Lienert, L. Mott, ibid. 718, 24 (1968)] anstelle des Appelschen Dreikomponentenreagens [R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975)] erzielt.

[5] $\text{Ph}_3\text{PN}-\text{NCO}$ und $\text{Ph}_3\text{PN}-\text{NCS}$, die wegen der „6-Elektronen-Chalkogenatom/16-Elektronen-Metallfragment“-Analogie Metallkomplexen von (1) vergleichbar sein sollten, wurden dagegen nur als labile Zwischenstufen formuliert: R. Appel, G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 183 (1968).

[6] W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München 1976.

[7] I. Hagedorn, U. Eholzer, Angew. Chem. 74, 499 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 75 (1962).

[8] $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCNPPH}_3$ wurde bereits früher durch Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Gegenwart von NCNPPH_3 synthetisiert und IR-spektroskopisch vermessen: H. Bock, H. tom Dieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 9 (1966).

B_8S_{16} – ein „anorganisches Porphin“^[**]

Von Bernt Krebs und Hans-Ulrich Hürter^[*]

Die Präparation und Charakterisierung von Borsulfiden ist schwierig. Im festen Zustand eindeutig nachgewiesen wurde lediglich B_2S_3 , das eine polymere, aus B_3S_3 -Sechsringen und B_2S_2 -Vierringen aufgebaute Schichtstruktur bildet^[1]. Die Existenz von B_{12}S , B_4S , BS und B_2S_5 ^[2] als definierte Phasen ist noch nicht gesichert. Für eine Verbindung der Zusammensetzung BS_2 gibt es bisher nur massenspektroskopische sowie thermoanalytische Hinweise^[2,3].

Bei der Untersuchung binärer und ternärer Borsulfide^[1,4a,b] erhielten wir jetzt auf zwei verschiedenen Wegen ein neues Borsulfid der Molekularformel B_8S_{16} . Erhitzt man in einem graphitierten oder durch eine Bornitrid-Schicht geschützten geschlossenen Quarzglasrohr^[4c] ein $\text{B}_2\text{S}_3/\text{S}$ -Gemisch (Molverhältnis 1:1.5) bei ca. 10^{-4} bar in einem Zweizonenofen mit scharfem Temperaturprofil (300/100 °C) schnell auf ca. 300 °C, so scheidet sich innerhalb eines schmalen Bereichs in der kälteren Zone des Reaktionsrohres ein kristallines Produkt ab. Die farblosen, bis 2 mm langen Nadeln sind extrem hydrolyseempfindlich und zersetzen sich im geschlossenen Gefäß unter Normaldruck (N_2) oberhalb 115 °C. Die Verbindung [Elementaranalyse $\text{B}:\text{S}=1:2.01(2)$] kristallisiert monoklin (Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$), $a=12.158(3)$, $b=4.089(1)$, $c=21.961(4)$ Å, $\beta=107.65(3)^\circ$, $Z=16$ BS_2 , $V=1040.4$ Å³, $\rho_{\text{ber}}=1.913$, $\rho_{\text{exp}}=1.90(2)$ g·cm⁻³. Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse (1349 Diffraktometerdaten, $R=5.5\%$) zeigt, besteht festes Borsulfid aus diskreten, exakt planaren B_8S_{16} -Molekülen, deren porphinatartiges Gerüst vier über Schwefelbrücken verknüpfte 1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Ringe enthält. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur mit den über chemisch äquivalente Bindungsparameter gemittelten Abständen und Winkeln wiedergegeben. Das Molekül hat innerhalb der Fehlergrenzen D_{4h} -Symmetrie (exakte Symmetrie im Kri-

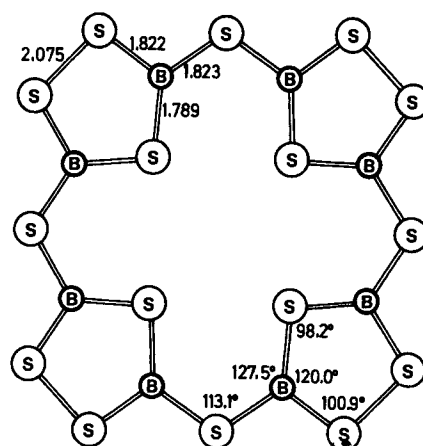


Abb. 1. B_8S_{16} -Molekül mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln ($\sigma=0.003$ Å bzw. 0.1°).

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. H.-U. Hürter
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung NRW und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.