

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



Die anodische Oxidation von polykristallinen K_{0,5}Ti₃S₄-Elektroden in H₂O/K⁺-Elektrolyt ergibt Ti₃S₄, während bei der kathodischen Reduktion als Grenzphase K_{1/3}Ti₃S₄ auftritt. Die Reduktion von Ti₃S₄ im organischen Elektrolytsystem Li⁺/Propylencarbonat führt zur reversiblen Bildung von Li_{0,8}Ti₃S₄; die Potentialstufen in der Potential/Ladungstransfer-Kurve (Abb. 2) lassen auf die Existenz von Interme-

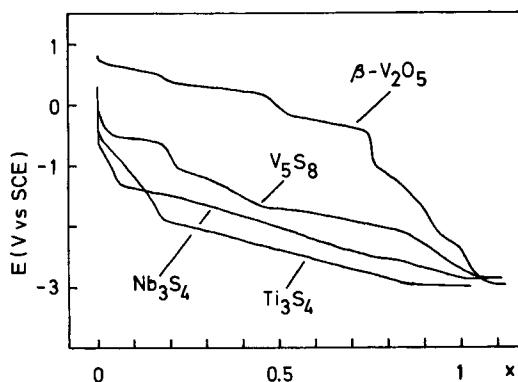


Abb. 2. Potential/Ladungstransfer-Kurven für die topotaktische kathodische Reduktion von Ti₃S₄, Nb₃S₄, V₅S₈ und β-V₂O₅ in 1 M Li⁺/Propylencarbonat bei 298 K; Ladungstransfer x = e[−]/Formeleinheit.

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

Die ternären Phasen TlV₅S₈ und β-Cu_xV₂O₅, die beide charakteristische Kanalstrukturen besitzen^[7], ergaben ein topotaktisches Redoxverhalten, das dem von K_xTi₃S₄ grundsätzlich ähnlich ist. Die Gitterkanäle sind in diesen Verbindungen mit Tl- bzw. Cu-Atomen besetzt, die nach unseren Ergebnissen bei Raumtemperatur beweglich sind. Durch Oxidation von TlV₅S₈ entsteht V₅S₈ (Restgehalt an Tl entsprechend Tl_{0,07}V₅S₈) 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 V₅S₈ ein- und zweiwertige Kationen mit einem Ionenradius bis zu 140 pm aufnehmen; in Li⁺/Propylencarbonat wurde ein maximaler Reduktionsgrad entsprechend Li₁V₅S₈ erreicht (Abb. 2).

Die anodische Oxidation von β-Cu_{0,5}V₂O₅ führt nach einem Ladungstransfer von 1.0e[−]/Cu_{0,5}V₂O₅ zur Bildung einer metastabilen binären Phase β-V₂O₅; als obere Phasengrenze konnte bei der Reduktion in Cu²⁺/H₂O-Elektrolyt Cu_{0,65}V₂O₅ nachgewiesen werden. Für Li_xV₂O₅-Phasen, die z. B. durch kathodische Reduktion in Li⁺/Propylencarbonat erhalten werden können, entspricht der maximale Gasteionengehalt Li_{1,1}V₂O₅ (Abb. 2). Die Vanadiumsulfid- und -oxidphasen zeigen im Gegensatz zu den A_xM₃X₄-Phasen deutliche Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Gasteionengehalt. Dies ist auf die niedrigere Vernetzungsgrad und die damit erhöhte Flexibilität des Wirtgitters zurückzuführen.

Eingegangen am 20. Dezember 1979 [Z 483]

- [1] R. Schöllhorn, M. Küppers, D. Plorin, J. Less-Common Metals 58, 55 (1978); R. Schöllhorn, A. Lerv, 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).

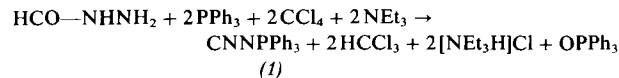
- [4] R. Huisman, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, Acta Crystallogr. B 24, 1614 (1968); K. Seltz, A. Kjekshus, ibid. 17, 1568 (1964).
- [5] R. Schöllhorn, M. Küppers, A. Lerv, E. Umlauf, W. Schmidt, Mater. Res. Bull. 14, 1039 (1979); R. Schöllhorn, M. Küppers, J. O. Besenhard, ibid. 12, 781 (1977).
- [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. Casalot, 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

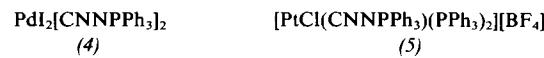
Freies Isodiazomethan (CNNH₂) ist in Substanz nicht faßbar^[1], läßt sich dagegen durch Komplexierung gut stabilisieren. Die für die Synthese von Cr(CO)₅CNNH₂^[2] verwendete Vorstufe CNN[Si(CH₃)₃]₂ ist jedoch nicht ohne weiteres zugänglich^[3].

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



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

Neben Syntheseweg und IR-Spektrum [(KBr): 2067 w ($\nu(\text{CN})$), 1117 s, 1099 sh ($\nu(\text{P}=\text{N})$)] 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. Bromoderivaten und (1). Ähnlich problemlos gestalten sich die Synthesen von (4) und (5) durch Addition von (1) an PdI₂ bzw. Brückenspaltung in

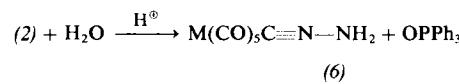


[(PtCl(PPh₃)₂)₂][BF₄]₂. Die Komplexbildung ist dabei von einem Frequenzanstieg $\Delta\nu(\text{CN})$ der CN-Absorption begleitet, der bei N-Isocyaniden Werte bis zu 130 cm^{−1} (Pt^{II}-Komplexe) erreicht^[6]. Nach den auch hier hohen $\Delta\nu(\text{CN})$ -Werten und den sehr langwelligen CO-Banden des Pentacarbonylmethylrestes [(2a): KBr: 2055 s [A₁], 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

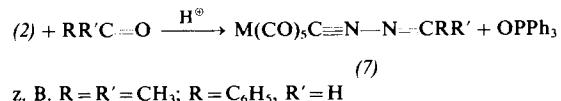


[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. B. Weinberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

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

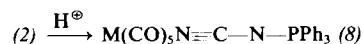
in Ausbeuten >70% erhaltenen Isodiazomethankomplexe (6)^[2] sind so stabil, daß sie nach chromatographischer Abtrennung vom Phosphinoxid sublimiert werden können.

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



Auf diese Weise wird eine Verbindungsklasse am Komplex bequem zugänglich, von der nur ein Mitglied – CNN=C(CH₃)C₆H₄-*p*-OCH₃ – in freier Form charakterisiert werden konnte^[7].

Daß die Reaktionsmöglichkeiten von (1) in Pentacarbonylmetall(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 Reagenzien müssen wasserfrei und ggf. N₂-gesättigt sein.

(1): 157.4 g (0.6 mol) PPh₃ werden in 600 ml CH₂Cl₂ suspendiert, mit 50.6 g (0.5 mol) NEt₃ 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) CCl₄, 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) W(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), röhrt 2 h bei –30 °C und 1 h bei 0 °C und zieht das Solvens ab (0 °C, Hochvakuum). Nach Absublimieren von W(CO)₆ extrahiert man 6 mal 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), M=W, R=R'=CH₃: 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 röhrt noch 2 h, entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand an Silicagel mit CH₂Cl₂/n-Hexan (4:1). Nach Abziehen des Solvens hinterbleiben 0.20 g eines blaßgelben Feststoffs (50%, Fp=86.5 °C).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 484]

- [1] E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 87 (1968).
- [2] W. P. Fehlhammer, P. Buracas, K. Bartel, Angew. Chem. 89, 752 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 707 (1977).
- [3] N. Wiberg, G. Hübler, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976).
- [4] Praktisch gleiche Resultate werden mit Br₂PPh₃/NET₃ [L. Horner, H. Oediger, Justus Liebigs 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] Ph₃PN—NCO und Ph₃PN—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] Cr(CO)₅NCNPPh₃ wurde bereits früher durch Photolyse von Cr(CO)₅ in Gegenwart von NCNPPh₃ synthetisiert und IR-spektroskopisch vermessen: H. Bock, H. tom Dieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 9 (1966).

B₈S₁₆ – ein „anorganisches Porphin“^[**]

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

Die Präparation und Charakterisierung von Borsulfiden ist schwierig. Im festen Zustand eindeutig nachgewiesen wurde lediglich B₂S₃, das eine polymere, aus B₃S₅-Sechsringen und B₂S₂-Vierringen aufgebaute Schichtstruktur bildet^[1]. Die Existenz von B₁₂S, B₄S, BS und B₂S₅^[2] als definierte Phasen ist noch nicht gesichert. Für eine Verbindung der Zusammensetzung BS₂ 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 Bordisulfid der Molekularformel B₈S₁₆. Erhitzt man in einem graphitierten oder durch eine Bornitrid-Schicht geschützten geschlossenen Quarzglasrohr^[4c] ein B₂S₃/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 (N₂) oberhalb 115 °C. Die Verbindung [Elementaranalyse B:S=1:2.01(2)] kristallisiert monoklin (Raumgruppe P2₁/c), a=12.158(3), b=4.089(1), c=21.961(4) Å, β=107.65(3)°, Z=16 BS₂, V=1040.4 Å³, ρ_{ber}=1.913, ρ_{exp}=1.90(2) g·cm^{–3}. Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse (1349 Diffraktometerdaten, R=5.5%) zeigt, besteht festes Bordisulfid aus diskreten, exakt planaren B₈S₁₆-Molekülen, deren porphinartiges Gerüst vier über Schwefelbrücken verknüpfte 1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Ringe enthält. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur mit den über chemisch äquivalenten Bindungsparametern gemittelten Abständen und Winkeln wiedergegeben. Das Molekül hat innerhalb der Fehlergrenzen D_{4h}-Symmetrie (exakte Symmetrie im Kri-

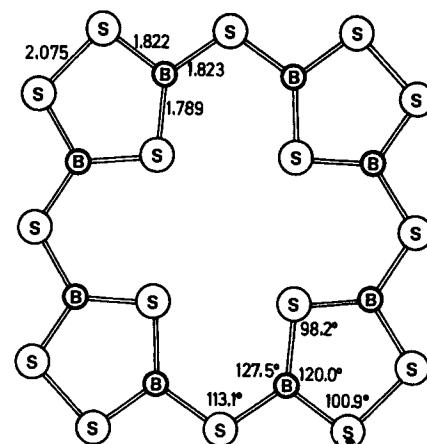


Abb. 1. B₈S₁₆-Molekül mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln ($\sigma=0.003$ Å bzw. 0.1°).

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

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