

line, die zumindest in Wasser durch die  $\sigma_p^-$ -Konstanten am besten wiedergegeben wird<sup>[14]</sup>.

Es gelingt also, mit zwei Methoden übereinstimmend die Thermodynamik der Wechselwirkung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+ 2$  mit Anilinen **3** zu charakterisieren. Die Verdrängung von dmf durch **3** entsprechend den hier gefundenen Gleichgewichtskonstanten ist Bestandteil des Leiterschemas, das für die Redoxreaktionen von  $[\text{Co}(\text{salen})] 1$  in dmf in Gegenwart von Anilinen maßgeblich ist. Der Ligandenaustausch verändert das Redoxpotential der Komplexe erheblich. Obwohl in den hier diskutierten Untersuchungen Sauerstoff zumindest bei den elektrochemischen Experimenten ausgeschlossen worden war, sind die Resultate auch grundlegend für das Verständnis von Oxygenierungsreaktionen mit Co-Schiff-Base-Katalysatoren. Redoxreaktionen am Co-Zentrum sind an der Oxygenierung beteiligt<sup>[15]</sup>. Basische axiale Liganden begünstigen die Komplexbildung von Sauerstoff thermodynamisch<sup>[14, 16]</sup>. Weiterhin steigern axiale gebundene Basen die Geschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Aufnahme durch Co-Tetrahydrosalen-Komplexe unter Dehydrierung<sup>[17]</sup>. Schließlich verläuft die Leichtigkeit, mit der die Aniline an  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+ 2$  in dmf koordinieren, parallel zur Leichtigkeit und Ausbeute ihrer präparativen Oxygenierung<sup>[18]</sup>, so daß es sich bei den hier charakterisierten Reaktionsschritten um zentrale Bestandteile des Oxygenierungsmechanismus handeln muß.

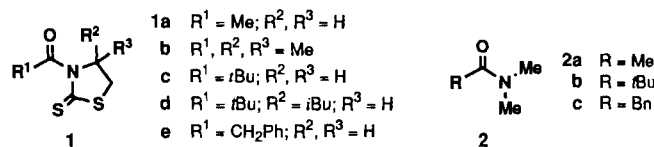
Eingegangen am 17. November 1994,  
veränderte Fassung am 27. Februar 1995 [Z 7480]

**Stichworte:** Aniline · Cobaltverbindungen · Oxygenierungen · Schiff-Base-Komplexe

## Beziehung zwischen C(O)-N-Verdrillungswinkel und chemischer Verschiebung der $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale bei verdrehten Amiden\*\*

Shinji Yamada\*

Die Struktur und die spektroskopischen Eigenschaften verdrehter Amide<sup>[1]</sup> haben in der Organischen Chemie und in der Biochemie beträchtliche Aufmerksamkeit erregt<sup>[2]</sup>. Der Einfluß der Rotation um die C(O)-N-Bindung auf IR-<sup>[3]</sup>, UV-<sup>[4]</sup>,  $^1\text{H}$ -<sup>[5]</sup>,  $^{13}\text{C}$ -<sup>[6]</sup> und  $^{15}\text{N}$ -NMR-<sup>[7]</sup> sowie ESCA<sup>[8, 9]</sup>-spektroskopische Daten wurde beschrieben. Es gibt jedoch keine Untersuchung über die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signals vom C(O)-N-Verdrillungswinkel, obwohl die chemische Verschiebung des  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signals von Strukturänderungen stärker beeinflusst wird als die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale<sup>[10]</sup>. Wir beschreiben hier die Beziehungen zwischen den C(O)-N-Verdrillungswinkeln<sup>[11]</sup> und den chemischen Verschiebungen der  $^{17}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die 3-Acyl-1,3-thiazolidin-2-thione **1a–e** (Schema 1). Ferner wird der Zusammenhang zur Amidresonanz diskutiert, der unlängst durch eine Arbeit über berechnete Elektronenbesetzungen in Frage gestellt wurde<sup>[12]</sup>.



Schema 1. Strukturformeln der verdrehten Amide **1a–e** und der Dimethylamide **2a–c**.

Wie wir bereits berichteten<sup>[13]</sup>, haben Röntgenstrukturanalysen bestätigt, daß die C(O)-N-Bindung in 3-Pivaloyl-1,3-thiazolidin-2-thion **1c** stark verdreht, im 3-Acetylderivat **1a** hingegen nahezu planar ist. Um unterschiedliche Verdrillungswinkel zwischen 0 und 90° zu erhalten, wurde eine Reihe von Derivaten synthetisiert, die am C-4-Atom und dem Acylkohlenstoffatom substituiert sind. Die Amide **1b**, **1d** und **1e** wurden erstmals durch Acylierung der entsprechenden 1,3-Thiazolidin-2-thione mit Acetyl-, Pivaloyl- bzw. Phenylacetylchlorid hergestellt. In Tabelle 1 sind als Strukturparameter von **1a–e** der C(O)-N-Verdrillungswinkel  $\tau$  sowie die Bindungslängen  $r(\text{C}=\text{O})$  und  $r(\text{C}(\text{O})-\text{N})$  zusammengefaßt. Die Werte für die Verdrillungswinkel  $\tau$  liegen im Bereich von 10 bis 75°. In **1a** und **1e** sind die Carbonylgruppen und der Thiazolidin-2-thionring in einer Ebene angeordnet, in **1c** und **1d** stehen sie dagegen aufgrund der steri-

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von **1a–e**.

Verb.	$\tau$ [°]	$r(\text{C}(\text{O})-\text{N})$ [Å]	$r(\text{C}=\text{O})$ [Å]	Lit.
<b>1a</b>	20.1	1.413(9)	1.21(1)	[13]
<b>1b</b>	36.5	1.432(3)	1.210(3)	[17]
<b>1c</b>	74.3	1.448(4)	1.196(4)	[13]
<b>1d</b>	65.5	1.466(5)	1.195(5)	[17]
<b>1e</b>	10.2	1.415(6)	1.203(7)	[17]

[\*] Dr. S. Yamada  
Department of Chemistry  
Faculty of Science, Ochanomizu University  
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/3942-2815

[\*\*] Der Autor dankt Frau Haruka Yamada an der Kanagawa University für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren.

- [1] E. Eichhorn, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1994**, *365*, 207–212.
- [2] T. Matsuura, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2869–2905.
- [3] A. E. Martell, D. T. Sawyer, Jr., *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum, New York, **1988**.
- [4] A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9520–9523.
- [5] A. Nishinaga, S. Förster, E. Eichhorn, B. Speiser, A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4425–4428.
- [6] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1246–1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1215–1217.
- [7] Alle Potentiale sind auf das Standardredoxpaar Ferrocen/Ferrocenium-Ion [19] in dmf bezogen. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer Vollglaszelle unter Argon mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt [Arbeits-elektrode: Pt-Elektrodenring der Fa. Metrohm mit einer elektroaktiven Fläche  $A = 0.076 \text{ cm}^2$ ; Gegenelektrode: Pt-Draht; Bezugselektrode:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.01 M) in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ , über eine Haber-Luggin-Kapillare an die Arbeitselektrode herangeführt; parallel geschalteter Pt-Draht [20] zur Verringerung von Störungen]. dmf wurde über aktiviertem Molekularsieb (3 Å) getrocknet und viermal fraktionierend destilliert.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]\text{ClO}_4$  wurde in Form seines Dihydrats oder als Bis(dmf)-Komplex hergestellt [1]. Aniline wurden durch Destillation oder Sublimation gereinigt.
- [8] Der hochgestellte Index gibt die Oxidationsstufe des Komplexes an, auf der der Austausch verläuft, im tiefgestellten Index steht zunächst der fest am Zentralatom verbleibende axiale Ligand, dann – in der Reihenfolge steigender Basizität – die beiden austauschenden Liganden.
- [9] Lösungsmittel:  $[\text{D}_6]\text{dmf}$ ; Spektrometer: Bruker AMX 400; Bezugspunkt der chemischen Verschiebung: Tetramethylsilan.
- [10] C. Floriani, M. Puppis, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 209–223.
- [11] H. A. O. Hill, K. G. Morallee, G. Pellizer, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2096–2101.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie – eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1974**, S. 687.
- [13] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum, New York, **1988**.
- [14] Lit. [13], S. 71.
- [15] F. Basolo in *Facets of Coordination Chemistry* (Hrsg.: B. V. Agarvala, K. N. Munshi), World Scientific, Singapore, **1993**, Kap. 3, S. 24–45.
- [16] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 392–400.
- [17] A. Böttcher, H. Elias, E.-G. Jäger, H. Langfelderova, M. Mazur, L. Müller, H. Paulus, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4131–4138.
- [18] S. Förster, A. Rieker, Tübingen, persönliche Mitteilung.
- [19] G. Gritzner, J. Küta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [20] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.

schen Abstoßung zwischen der anspruchsvollen *t*Bu- und der C=S-Gruppe nahezu senkrecht zueinander. Im Amid **1b** verdrehen die zwei *gem*-Methylgruppen am C-4-Atom die C(O)–N-Bindung so, daß ein Verdrehungswinkel entsteht, der mit 36.5° fast halb so groß ist wie der in **1c**. Mit steigendem Verdrehungswinkel nimmt die Länge der C(O)–N-Bindung zu, während die C=O-Bindungslängen nahezu unverändert bleiben. Die Unabhängigkeit der C=O-Bindungslängen von den Verdrehungswinkeln wurde auch bei bicyclischen Amiden beobachtet<sup>[7]</sup>.

Um den Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen der <sup>17</sup>O- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale und den Verdrehungswinkeln zu untersuchen, wurden die <sup>17</sup>O-NMR-Spektren der Verbindungen in natürlicher Isotopenzusammensetzung in CD<sub>3</sub>CN (2–3 M) bei 54.1 MHz und 23 °C aufgenommen; die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf H<sub>2</sub>O als externer Standard. Tabelle 2 zeigt die chemischen Verschiebungen der <sup>17</sup>O-NMR-Signale<sup>[14]</sup> von **1a–e** und die ihrer Teilstrukturen **2a–c**. Um

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der <sup>17</sup>O-NMR-Signale für **1a–e** und **2a–c**.

Verb.	$\delta(^{17}\text{O})$ [a]	Verb.	$\delta(^{17}\text{O})$ [a]	$\Delta\delta(^{17}\text{O})$
<b>1a</b>	438.4	<b>2a</b>	338.1	100.3
<b>1b</b>	475.6	<b>2a</b>	338.1	137.5
<b>1c</b>	506.1	<b>2b</b>	340.2	165.9
<b>1d</b>	513.0	<b>2b</b>	340.2	172.8
<b>1e</b>	436.1	<b>2c</b>	335.3	100.8

[a] Aufgenommen beim 54.1 MHz in CD<sub>3</sub>CN. Chemische Verschiebungen beziehen sich auf H<sub>2</sub>O als externen Standard.

Substituenteneffekte in der Umgebung der Carbonylgruppen auszugleichen, sind die  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ -Werte als Differenzen der  $\delta(^{17}\text{O})$ -Werte der Verbindungen **1a–e** und der entsprechenden Dimethylamide **2a–c** angegeben. Diese Werte liegen im Bereich von 100–173 ppm. Wie Abbildung 1a zeigt, besteht zwischen

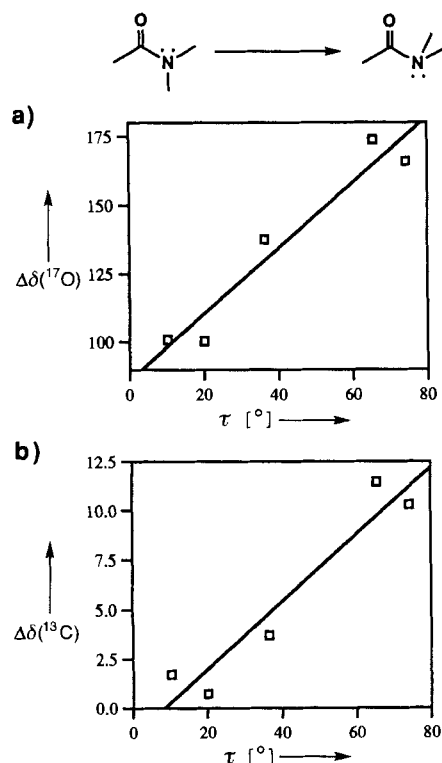


Abb. 1. Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ - und den  $\tau$ -Werten (a) sowie zwischen den  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ - und den  $\tau$ -Werten (b).

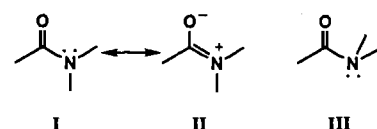
den  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ - und den  $\tau$ -Werten eine lineare Beziehung: mit zunehmendem Verdrehungswinkel nimmt auch der  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ -Wert zu. Die Struktur der NC(S)S-Ringseinheit scheint auf die chemische Verschiebung der Carbonylgruppen nur einen geringen Einfluß zu haben, da beide Gruppen räumlich nicht nahe beieinander sind. Da die hier behandelten Amide eine ähnliche Struktur haben, ist der Einfluß von Strukturunterschieden auf die chemische Verschiebung ebenfalls vernachlässigbar. Im allgemeinen wird angenommen, daß die chemischen Verschiebungen der <sup>17</sup>O-NMR-Signale im wesentlichen vom paramagnetischen Term abhängen, der der Ladungsdichte proportional ist. Daher sind Änderungen der  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ -Werte hauptsächlich auf unterschiedliche Ladungsdichten am Sauerstoffatom während der Rotation der C(O)–N-Bindung zurückzuführen. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale für **1a–e** und **2a–c**.

Verb.	$\delta(^{13}\text{C})$ [a]	Verb.	$\delta(^{13}\text{C})$ [a]	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$
<b>1a</b>	171.34	<b>2a</b>	170.61	0.73
<b>1b</b>	174.29	<b>2a</b>	170.61	3.68
<b>1c</b>	187.80	<b>2b</b>	177.50	10.30
<b>1d</b>	188.95	<b>2b</b>	177.50	11.45
<b>1e</b>	172.75	<b>2c</b>	171.03	1.72

[a] Aufgenommen bei 100.4 MHz in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard.

für das Carbonylkohlenstoffatom von **1a–e** und **2a–c** sowie ihre Differenzwerte  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$  aufgeführt. Wie Abbildung 1b zeigt, ergibt auch die graphische Darstellung der  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ - gegen die  $\tau$ -Werte nahezu eine Gerade. Diese Beziehung kann mit dem klassischen Modell der Amidresonanz erklärt werden (Schema 2). Der Beitrag der Struktur **II** führt bei kleinem Verdrehungswinkel zur Abschirmung des Sauerstoffatoms. Durch die Rotation der C(O)–N-Bindung wird dieser Beitrag gestört und der Abschirmeffekt schwächer. Eine ähnliche Erklärung kann für die Ergebnisse im Fall der chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale angenommen werden.



Schema 2. Strukturen des planaren Amids **I**, der Form **II** und des verdrehten Amids **III**.

Wiberg und Laidig haben bezüglich der Amidresonanz eine Vorhersage gemacht<sup>[12]</sup>, die auf einem Vergleich der mit der Bader-Methode<sup>[15]</sup> berechneten C-, N- und O-Elektronenbesetzung in planarem **I** und in den verdrehten Amiden **III** (Schema 2) beruht<sup>[15]</sup>. Sie geben für Kohlenstoff und Stickstoff eine völlig andere Elektronenbesetzung an als nach dem Resonanzmodell zu erwarten wäre, und daß die von Sauerstoff unabhängig von der Rotation der C(O)–N-Bindung sei. Daraufhin wurden zahlreiche theoretische Arbeiten<sup>[16]</sup>, jedoch nur wenige experimentelle Untersuchungen durchgeführt<sup>[7, 9]</sup>. Die hier vorgestellten Ergebnisse scheinen mit den Berechnungen nicht vereinbar zu sein, da der  $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ -Wert, der in enger Beziehung zur Elektronenbesetzung des Sauerstoffatoms steht, vom C(O)-N-Verdrehungswinkel, wie in Abbildung 1a gezeigt, abhängt. Auch die in Abbildung 1b dargestellte Beziehung zwischen den  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werten und den Verdrehungswinkeln steht im Gegen-

satz zu derjenigen, die in der genannten Untersuchung vorhergesagt wird. Unklar bleibt jedoch weiter die – verglichen mit der C(O)–N-Bindung – relative Unabhängigkeit der C=O-Bindungslänge vom Verdrehungswinkel.

Weitere Untersuchungen über den C(O)–N-Rotationseffekt auf andere Spektren sowie über die Zusammenhänge mit der Amidresonanz werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 27. August,  
veränderte Fassung am 8. Dezember 1994 [Z 7274]

**Stichworte:** Amide · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung · Thione

- [1] Übersicht: A. Greenberg, *Mol. Struct. Energ.* **1988**, 7, 139.
- [2] M. K. Rosen, R. F. Standaert, A. Galat, M. Nakatsuka, S. L. Schreiber, *Science* **1990**, 248, 863; M. W. Albers, C. T. Walsh, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4984; M. K. Rosen, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 384.
- [3] M. Tichy, E. Duskova, K. Blaha, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 237; A. Greenberg, Y.-Y. Chiu, J. L. Johnson, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **1991**, 2, 117.
- [4] H. Pracejus, M. Kehlen, H. Kehlen, H. Matschiner, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2257.
- [5] F. Bernardi, L. Lunazzi, P. Zanirato, G. Cerioni, *Tetrahedron* **1977**, 33, 1337.
- [6] C. W. Fong, H. G. Grant, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 2307.
- [7] A. J. Bennet, V. Somayaji, R. S. Brown, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7563.
- [8] L. Treschanke, P. Rodemacher, *J. Mol. Struct.* **1985**, 122, 47.
- [9] A. Greenberg, T. D. Thomas, C. R. Bevilacqua, M. Coville, D. Ji, J.-C. Tsai, G. Wu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 7093.
- [10] W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 246; D. W. Boykin, A. L. Baumstark, *Tetrahedron* **1989**, 45, 3613; D. W. Boykin, A. L. Baumstark in *<sup>17</sup>O NMR Spectroscopy in Organic Chemistry* (Hrsg.: D. W. Boykin), CRC, Boca Raton, **1991**, S. 39–94.
- [11] Die Verdrehungswinkel der C(O)–N-Bindungen wurden röntgenkristallographisch gemäß der Definition von Winkler und Dunitz bestimmt. Siehe: F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.* **1971**, 59, 169.
- [12] K. B. Wiberg, K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5935.
- [13] S. Yamada, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1083.
- [14] Halbwertsbreiten der Resonanzsignale: **1a**, 270 Hz; **1b**, 260 Hz; **1c**, 540 Hz; **1d**, 780 Hz; **1e**, 490 Hz; **2a**, 87 Hz; **2b**, 180 Hz; **2c**, 360 Hz.
- [15] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.* **1981**, 14, 63.
- [16] R. F. W. Bader, K. E. Cheeseman, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6530; C. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 361; C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2865; A. Greenberg, Y.-Y. Chiu, J. L. Johnson, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **1991**, 2, 117; K. E. Laidig, R. F. W. Bader, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6312; K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *ibid.* **1992**, 114, 831; A. Greenberg, C. A. Venanzi, *ibid.* **1993**, 115, 6951; K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *ibid.* **1993**, 115, 9234; R. D. Bach, I. Mintcheva, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6135; F. J. Luque, M. Orozco, *ibid.* **1993**, 58, 6397.
- [17] Diese Arbeit. Vollständige Einzelheiten zur Struktur im Kristall werden an anderer Stelle veröffentlicht.

## (Nb,Ta)<sub>9</sub>(S,Te)<sub>5</sub>, ein metallreiches Chalkogenid mit mikroporöser Metallteilstruktur\*\*

Thomas Degen und Bernd Harbrecht\*

Niob und Tantal bilden mehrere komplex strukturierte, metallreiche Chalkogenide. Verbindungen wie Nb<sub>2</sub>S<sub>8</sub><sup>[1]</sup>, Nb<sub>5</sub>Se<sub>4</sub><sup>[2]</sup> oder Ta<sub>6</sub>S<sup>[3]</sup> sind schon länger bekannt, andere wie Ta<sub>6</sub>S (triklin)<sup>[4]</sup>, Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, Ta<sub>2</sub>Se<sup>[6]</sup>, Nb<sub>4</sub>Te<sub>4</sub><sup>[7]</sup>, Ta<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>[8]</sup> und Ta<sub>6</sub>Te<sub>5</sub><sup>[9]</sup> wurden erst kürzlich beschrieben. Auffälliges Merkmal dieser metallreichen Chalkogenide ist die ausgeprägte Strukturvielfalt. Sie ist nicht allein in unterschiedlichen Zusammensetzungen begründet, sondern auch dadurch bedingt, daß sich die Sulfide von den Seleniden und diese wiederum von den Telluriden, aber auch die niobreichen von den tantalreichen Chalkogeniden in ihrem Aufbau signifikant unterscheiden. So haben selbst Verbindungen gleicher Valenzelektronenzahl, beispielsweise Ta<sub>2</sub>S<sup>[10]</sup>, Ta<sub>2</sub>Se<sup>[6]</sup> und Nb<sub>2</sub>Se<sup>[11]</sup>, völlig verschiedene Strukturen: Während die Metallteilstruktur des Sulfids aus sich durchdringenden und verknüpften Ta<sub>13</sub>-Ikosaedern besteht, enthalten die Strukturen der Selenide Fragmente der kubisch-innenzentrierten (bcc) Elementstruktur, die in Nb<sub>2</sub>Se räumlich verknüpft, in Ta<sub>2</sub>Se dagegen auf zwei Dimensionen beschränkt sind.

Die strukturelle Diversifizierung sowohl durch das Metall als auch durch das Chalkogen birgt erwiesenermaßen ein beachtliches Synthesepotential: So sind durch partielle Substitution strukturell modifizierte Phasen bekannten Metallgehaltes wie Ta<sub>6-x</sub>V<sub>x</sub>S<sup>[12]</sup>, AuTa<sub>5</sub>S<sup>[13]</sup> oder Ta<sub>2</sub>S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub><sup>[14]</sup> zugänglich, aber auch ternäre Phasen wie Au<sub>x</sub>Ta<sub>15-x</sub>S<sub>2</sub><sup>[15]</sup>, Ta<sub>n</sub>(S,Se)<sub>4</sub> (*n* = 9, 10)<sup>[14b]</sup> und (Nb,Ta)<sub>n</sub>S<sub>4</sub> (*n* = 10–12)<sup>[15]</sup>, die mitunter nur kleine, inselartige Homogenitätsbereiche im jeweiligen Dreistoffsystem aufweisen. Hier berichten wir über eine neue Phase<sup>[16]</sup>, deren Existenzgebiet im quaternären System Nb/Ta/S/Te liegt. Sie ist durch Reduktion eines Gemenges aus Niobdichalkogeniden durch die Metalle in zugeschweißten Tantalampullen in Gegenwart von Iod als Mineralisator (*T* = 1873–1473 K, 12 h) zugänglich. Die Phase fällt in Form eines watteartigen Bauschens an, in dem sich auch einzelne, bis zu 50 µm dicke Kristallnadeln befinden. EDX-Analysen zufolge unterscheiden sich das faserige Produkt und die nadelförmigen Kristalle einer Charge nicht merklich in ihrer Zusammensetzung. Phasen unterschiedlicher Chargen weisen ein nahezu konstantes Stoffmengenverhältnis *n*<sub>S</sub>/*n*<sub>Te</sub> (ca. 2) auf, selbst wenn von äquimolaren Mengen der Dichalkogenide ausgegangen wird. Dagegen kann das Stoffmengenverhältnis *n*<sub>Nb</sub>/*n*<sub>Ta</sub> erheblich schwanken, bisherigen Untersuchungen nach von etwa 1 bis 3.

Die Struktur von (Nb,Ta)<sub>9</sub>(S,Te)<sub>5</sub><sup>[17]</sup> (Abb. 1) enthält, wie zahlreiche andere Strukturen niobreicher Chalkogenide und Pniktide, Fragmente der bcc-Struktur des Elements. Neuartig ist allerdings, daß so komplexe, kolumnare bcc-Fragmente (Abb. 2) über räumlich ausgedehnte Metall-Metall-Bindungsgebiete – dafür sprechen zahlreiche M-M-Abstände im Bereich 283–342 pm – zu einer auffällig weitmaschigen Metallteilstruktur vernetzt sind. Die verbleibenden Valenzen auf den inneren Oberflächen der Poren sind von Chalkogenatomen abgesättigt. Ihrer oberflächenbedeckenden Funktion gemäß sind sie einsei-

[\*] Prof. Dr. B. Harbrecht, Dipl.-Chem. T. Degen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5660

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. M. Nieger für die Messung der Beugungsintensitäten eines Einkristalls.