

Trimethyloxiran **2** ($R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$) der Konfiguration *R* werden ebenfalls schneller konjugiert als die *S*-Antipoden (50% Umsatz für *trans*-(2*R*,3*R*)-2,3-Dimethyloxiran in 85 min und für *trans*-(2*R*,3*R*)-2-Ethyl-3-methyloxiran in 10 min bei weniger als 10% Umsatz in 90 min für die 2*S*,3*S*-Enantiomere sowie 10% Umsatz in 20 min für (*R*)-Trimethyloxiran und in 80 min für den *S*-Antipoden).

Das Auftreten von Substrat-Enantioselektivität, bedingt durch die Chiralität der Glutathion-S-Transferasen und/oder die Konfiguration des Konjugationspartners (L,L)-Glutathion, wird auch bei der Konjugation von Phenylloxiran^[10] und Arenoxiden^[11] beobachtet.

Die hier bei aliphatischen Oxiranen gefundenen Phänomene der Chiralitäts-Erkennung sind bedeutsam für die Verallgemeinerung von Modellvorstellungen über das aktive Zentrum der Epoxid-Hydrolasen^[7b], für weiterführende mechanistische Untersuchungen bei der Konjugation an Glutathion und für die Ableitung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, die über die summarische Behandlung der Antipoden racemischer Substrate^[12] hinausgehen. Die kinetische Racematspaltung erweist sich außerdem als wirksamer Metabolisierungsschritt zur Bildung enantiomeren-angereicherter Folgeprodukte.

Eingegangen am 28. April,
ergänzt am 21. August 1986 [Z 1752/1862]

- [1] J. Rétey, J. A. Robinson: *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 236.
- [2] V. Schurig, D. Wistuba, *Angew. Chem.* 96 (1984) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 796.
- [3] Bei **2**, $R^1 = R^3 \neq R^2 = R^4$, kann Produkt-Enantioselektivität durch Differenzierung enantiotoper Gruppen des achiralen *meso*-Substrates bewirkt werden.
- [4] Hohe Regioselektivität und unbedeutende Enantioselektivität wurden bei *cis*-2-Methyl-3-pentylloxiran gefunden; R. P. Hanzlik, S. Heideman, D. Smith, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 82 (1978) 310.
- [5] Zu beachten ist der formale Unterschied der Bezifferung der C-Atome in der Oxiran- und Epoxyalkan-Nomenklatur (z. B. *cis*-(2*R*,3*S*)-2-Ethyl-3-methyloxiran \cong *cis*-(2*S*,3*R*)-Epoxy-pentane).
- [6] a) V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573; b) V. Schurig, B. Koppenhoefer, W. Bürkle, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 538, dort Zitat [12]; c) K. Hintzer, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983; d) V. Schurig, D. Wistuba, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5633.
- [7] a) G. Bellucci, G. Berti, R. Bianchini, P. Cetera, E. Mastroianni, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3105; b) G. Bellucci, G. Berti, M. Ferretti, E. Mastroianni, L. Silvestri, *ibid.* 50 (1985) 1471.
- [8] Bei *trans*-2,3-Dimethyloxiran wird ebenfalls das (2*S*,3*S*)-Enantiomer durch Epoxid-Hydrolasen schneller hydrolysiert als der (2*R*,3*R*)-Antipode.
- [9] H. M. Bolt, G. Schmiedel, J. G. Filser, H. P. Rolzhäuser, K. Lieser, D. Wistuba, V. Schurig, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 106 (1983) 112.
- [10] T. Watabe, N. Ozawa, A. Hiratsuka, *Biochem. Pharmacol.* 32 (1983) 777; vgl. auch T. Watabe, A. Hiratsuka, T. Tsurumori, *ibid.* 33 (1984) 4051; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 130 (1985) 65.
- [11] O. Hernandez, M. Walker, R. H. Cox, G. L. Foureman, B. R. Smith, J. R. Bend, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 96 (1980) 1494; C. Boehlert, R. N. Armstrong, *ibid.* 121 (1984) 980.
- [12] F. Oesch, N. Kaubisch, D. M. Jerina, J. W. Daly, *Biochemistry* 10 (1971) 4858.

NaNb₃O₅F – eine Niob-Niob-Dreifachbindung mit „side-on“-Koordination durch Nb-Atome

Von Jürgen Köhler und Arndt Simon*

Bei Halogeniden und Chalkogeniden der Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen treten häufig Metall-Metall-Bindungen auf, die sich im Vorliegen isolierter oder kondensierter Cluster äußern^[1]. Die Zahl derartiger Clu-

sterverbindungen ist bei Oxiden und Fluoriden noch leicht überschaubar. Sie treten gehäuft mit Molybdän auf (z. B. LiZn₂Mo₃O₈, Ba_{1,14}Mo₈O₁₆, NaMo₄O₆, Ca_{5,45}Mo₁₈O₃₂, Sc_{0,5}Zn_{1,25}Mo₄O₈^[2], In₁₁Mo₄₀O₆₂^[3a,b], In₃Mo₁₁O₁₇^[3c], wurden jedoch nur vereinzelt mit den benachbarten Elementen beobachtet (Mg₃Nb₆O₁₁^[4], La₂ReO₅^[5], La₄Re₆O₁₉^[6], Nd₄Re₂O₁₁^[7], Mn₃Nb₆O₁₁^[8], BaRuO₃^[9]). In den Alkalimetalloxonibaten LiNbO₂^[10a] und NaNbO₂^[10b] liegen innerhalb der NbO₂⁻-Schichten (isostrukturell mit MoS₂) kurze Nb-Nb-Abstände vor, für welche M-M-Bindungen diskutiert werden^[11].

Das Auftreten diskreter Nb₆X₁₂-Cluster in Nb₆F₁₅^[12] und in Mg₃Nb₆O₁₁ regt zur Suche nach vergleichbaren Verbindungen bei Nioboxidfluoriden an. Bislang sind davon nur ANbO₂F (A = Li, Na, K)^[13] sowie das stets Sauerstoff enthaltende „NbF₃“^[14] beschrieben worden.

Durch Zugabe von NaF zu dem bereits mehrfach untersuchten System Na₂O-Nb-Nb₂O₅^[10b,15] erreicht man unter anderem, daß über das O/F-Verhältnis die für die Nb-Nb-Bindungen verfügbare Elektronenzahl variiert wird. Auf diesem Wege wird ein neues Oxidfluorid als einkristalliner Anteil eines stets heterogenen Reaktionsproduktes erhalten (siehe Arbeitsvorschrift). Höchste Ausbeuten hat das Produkt mit der angestrebten Zusammensetzung NaNb₃O₅F. Ein reines Oxid NaNb₃O₆ läßt sich auch bei vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht einmal spurenweise synthetisieren.

Eine Differenzierung zwischen O- und F-Atomen ist weder durch Kristallstrukturanalyse^[16] noch durch MAPLE-Rechnungen^[17] oder Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen^[18] anhand der gefundenen Ortsparameter möglich. Der Einfachheit halber wird daher der Diskussion der Kristallstruktur die Formel „NaNb₃X₆“ mit X = O, F zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung [a] in NaNb₃O₅F (NaNb(1)Nb(2)₂X(1)X(2)X(3)₄). C.N. = Koordinationszahl.

	X(1)	X(2)	4X(3)	C.N.
Na	2/2	2/2	4/1	8
Nb(1)	—	—	4/1	4 + Nb(1) (261.4 pm)
2 Nb(2)	1/2	1/2	4/2	6
C.N.	4	4	4	

[a] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 110.

Das Prinzip der Struktur geht aus Abbildung 1 hervor: *trans*-kantenverknüpfte NbX₆-Oktaeder sind über die freien Spitzen (X(1) und X(2)) zu gewellten Schichten

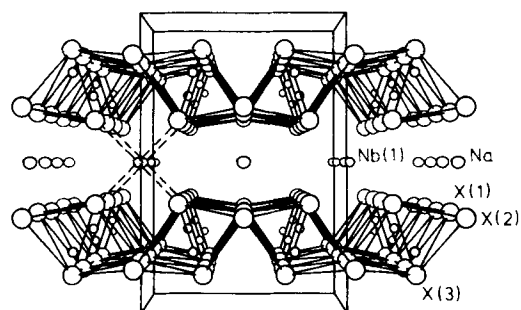


Abb. 1. NaNb₃O₅F, perspektivische Darstellung der Kristallstruktur längs [100]. Die Schichten aus verknüpften Nb(2)₂X₆-Oktaedern sowie eine Nb(1)₂X₆-Anordnung sind graphisch hervorgehoben.

* Prof. Dr. A. Simon, Dr. J. Köhler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

$\infty[\text{NbX}_{1/2}\text{X}_{1/2}\text{X}_{4/2}] = \text{NbX}_3$ verbunden, zwischen denen Reihen von Nb(1)- und Na-Atomen liegen. Die Nb-Atome sind paarweise auf den (bislang kürzesten) Abstand $d(\text{Nb-Nb}) = 261.4 \text{ pm}$ zusammengerückt. Mit den umgebenden X(3)-Atomen entsteht eine $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Gruppe (Abb. 2, links), wie man sie für molekulare Spezies, z.B. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, aber auch in der Kristallstruktur des ternären Oxides $\text{La}_2\text{ReO}_5 = \text{La}_4\text{O}_2[\text{Re}_2\text{O}_8]$ findet. Kurze Nb-Nb-Abstände in (allerdings durch μ -Liganden koordinierten) Nb_2 -Paaren sind von $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ (270 pm, Doppelbindung)^[19] oder $[\text{Nb}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\text{C}_2\text{R}_2)]$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{COO}$) (273 pm, Einfachbindung)^[20] bekannt.

Durch vergleichende Bindungslänge-Bindungsstärke-Rechnungen^[18] für NbO_2 und $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ folgt, daß die Atome Nb(2) in der Oxidationsstufe +4 vorliegen; damit erhält man für die $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Einheit die formale Ladung -12 mit Nb(1) in der Oxidationsstufe +2. In Analogie zu molekularen Spezies, z.B. $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ ^[21], läßt sich eine $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung für die Nb-Nb-Bindungen diskutieren. Allerdings deutet Abbildung 2, rechts, an, daß das Nb_2 -Paar in der Struktur von $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ „side-on“ durch vier Nb^{4+} -Ionen koordiniert ist. Die Nb^{4+} -Ionen sind um ca. 15 pm aus dem Schwerpunkt des (verzerrten) Koordinationsoktaeders in Richtung einer Kante X(3)-X(3) auf die Nb_2 -Hantel zu verschoben [$d(\text{Nb}(1)\text{-Nb}(2)) = 309 \text{ pm}$, Abstand zum Hantelschwerpunkt 281 pm]. Das d^1 -Ion Nb^{4+} tendiert offenbar wie in den Strukturen der Tetrahalogenide NbX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[1a,22] zur Metall-Metall-Bindung. Diese Bindungen könnten für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ als Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zwischen $\text{Nb}^{4+}(d_{x^2-y^2})$ und π -Orbitalen der Nb_2 -Hantel diskutiert werden; andere Konfigurationen sind denkbar. Der für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ gefundene Diamagnetismus steht mit der Annahme einer Spinpaarung aller zehn Valenzelektronen im resultierenden [1.1.1.1]-Propellan- Nb_6 -Cluster im Einklang, ist aber kein Beweis für diese Bindungsvorstellung, da auch NaNbO_2F ^[13] nicht den Magnetismus für eine d^1 -Konfiguration zeigt.

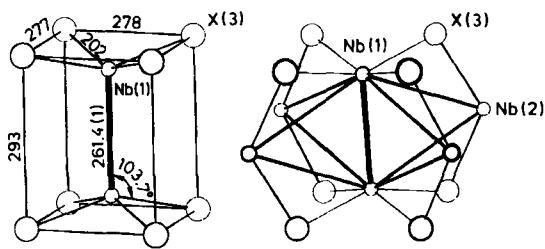


Abb. 2. Links: $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Baueinheit in $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$. Interatomare Abstände sind in pm angegeben. Rechts: $[\text{Nb}_2\text{Nb}_4\text{X}_8]$ -Einheit in $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ mit der $\text{Nb}(1)_2$ -Hantel [$d(\text{Nb}(1)\text{-Nb}(1)) = 261.4 \text{ pm}$] und den „side-on“ gebundenen $\text{Nb}(2)$ -Atomen [$d(\text{Nb}(2)\text{-Nb}(1)) = 309 \text{ pm}$, $d(\text{Nb}(2)\text{-Nb}(2)) = 327 \text{ pm}$ und 456 pm].

Die Gruppierung $\text{M}_2\text{M}_4\text{X}_8$ (Abb. 2, rechts) findet sich überraschenderweise auch in der Struktur von Gd_2Cl_3 ^[23], allerdings als Teilstück einer unendlichen Kette. Die für die Kette berechnete Elektronenbandstruktur kann gleichfalls mit dem Vorliegen $\sigma^2\pi^4$ -gebundener Gd_2 -Paare interpretiert werden, die über die π -Systeme Gd-Gd-Bindungen in Kettenrichtung aufbauen^[24].

Arbeitsvorschrift

Getrocknetes NaF (p.A. Merck) wurde mit Nb-Pulver (LAB, Merck) und Nb_2O_5 (Merck, Patinal®) zu einem Gemenge verrieben und in einen Korundtiegel gefüllt. Dieser wurde unter Ar in eine Quarzampulle eingeschmolzen

und 3 d bei 800°C getempert. Neben NbO , NbO_2 und Oxidfluoriden (z. B. NaNbO_2F) entstehen dabei schwarze, metallisch glänzende, quaderförmige Einkristalle von $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$. Durch wiederholtes Verreiben, Pressen und Tempern einer Tablette aus NaF, Nb und Nb_2O_5 (Molverhältnis 1.2:1:1; jeweils 1 d bei 750°C) wurde $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ in ca. 80% Ausbeute erhalten. Ein solches mit Salzsäure gewaschenes Produkt enthielt 5.6% F. Dieser Wert liegt um nur 0.9% über dem für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ errechneten (4.7%) und läßt sich durch den höheren F-Gehalt der Nebenprodukte, z. B. NaNbO_2F (11.4% F), erklären.

Eingegangen am 27. Juni,
veränderte Fassung am 21. August 1986 [Z 1833]

- [1] a) H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833; b) A. Simon, *ibid.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [3] a) A. Simon, H. Mattausch, E.-M. Peters, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 188; b) H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, im Druck; c) A. Simon, M. Mertin, H. Mattausch, R. Gruhn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.
- [4] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 11 (1977) 97.
- [5] K. Waltersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1485.
- [6] N. L. Morrow, L. Katz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 1466.
- [7] K.-A. Wilhelm, E. Lagerwall, O. Müller, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3406.
- [8] R. E. McCarley, persönliche Mitteilung, 1985.
- [9] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 306.
- [10] a) G. Meyer, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* 46 (1976) 55; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 128.
- [11] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1741.
- [12] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehaus, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [13] W. Rüdorff, D. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329 (1964) 211.
- [14] O. Ruff, E. Schiller, *Z. Anorg. Chem.* 72 (1911) 329; P. Ehrlich, F. Pfeilger, G. Pietzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 19.
- [15] C. C. Addison, M. G. Barker, R. M. Lintonbon, R. J. Pulham, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 22 (1967) 460.
- [16] Raumgruppe *Immm* (Nr. 71), $a = 649.7(1)$, $b = 1030.5(1)$, $c = 711.8 \text{ pm}$, $Z = 4$, Syntex-R3-Diffraktometer; $\text{MoK}\alpha$: 338 Reflexe, davon 322 Reflexe mit $|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$, $R(\text{aniso}) = 0.0193$, $R(w) = 0.0197$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.58 \text{ g/cm}^3$. Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten ist anzunehmen, daß die durch Elektronenbeugung charakterisierte Phase $\text{Ca}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ (orthorhombisch, $a = 711.2$, $b = 1028.9$, $c = 656.1 \text{ pm}$) mit $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ isotyp ist (S. J. Hibble, A. K. Cheetham: *IIIrd European Conference on Solid State Chemistry, Book of Abstracts, Vol. 1*, Regensburg 1986, S. 136). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 25.
- [18] I. D. Brown in M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II*, Academic Press, New York 1981.
- [19] A. Broll, H. G. Schnering, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 22 (1970) 243.
- [20] A. I. Gusev, N. I. Kirillova, Ya. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 11 (1970) 62.
- [21] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [22] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 946; R. E. McCarley, B. A. Torp, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 540.
- [23] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 88.
- [24] P. W. Bullett, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1780.

O₂-Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit zwei- und dreikernigen Rutheniumkomplexen als Homogen- und Heterogenkatalysatoren

Von Ramasamy Ramaraj, Akira Kira und Masao Kaneko*

Die Wasseroxidation unter O₂-Erzeugung ist in den letzten Jahren realisiert worden^[1]: Das starke 1e-Oxidations-

* Prof. Dr. M. Kaneko, Dr. R. Ramaraj, Prof. Dr. A. Kira
Solar Energy Science Research Group
The Institute of Physical and Chemical Research
Wako, Saitama, 351-01 (Japan)