

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*-(*2R,3R*)-2,3-Dimethyloxiran in 85 min und für *trans*-(*2R,3R*)-2-Ethyl-3-methyloxiran in 10 min bei weniger als 10% Umsatz in 90 min für die *2S,3S*-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 Phenyloxiran<sup>[10]</sup> und Arenoxiden<sup>[11]</sup> 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<sup>[7b]</sup>, 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<sup>[12]</sup> 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-pentyloxiran gefunden; R. P. Hanzlik, S. Heideman, D. Smith, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 82 (1978) 310.
- [5] Zu beachten ist der formale Unterschied der Bezeichnung der C-Atome in der Oxiran- und Epoxyalkan-Nomenklatur (z. B. *cis*-(*2R,3S*)-2-Ethyl-3-methyloxiran  $\triangleq$  *cis*-(*2S,3R*)-Epoxyptan).
- [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. Mastrolilli, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3105; b) G. Bellucci, G. Berti, M. Ferretti, E. Mastrolilli, L. Silvestri, *ibid.* 50 (1985) 1471.
- [8] Bei *trans*-2,3-Dimethyloxiran wird ebenfalls das (*2S,3S*)-Enantiomer durch Epoxid-Hydrolasen schneller hydrolysiert als der (*2R,3R*)-Antipode.
- [9] H. M. Bolt, G. Schmiedel, J. G. Filsler, 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. Fouerman, 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.

sterverbindungen ist bei Oxiden und Fluoriden noch leicht überschaubar. Sie treten gehäuft mit Molybdän auf (z. B.  $LiZn_2Mo_3O_8$ ,  $Ba_{1.14}Mo_8O_{16}$ ,  $NaMo_4O_6$ ,  $Ca_{5.45}Mo_{18}O_{32}$ ,  $Sc_{0.5}Zn_{1.25}Mo_4O_8$ <sup>[2]</sup>,  $In_{11}Mo_{40}O_{62}$ <sup>[3a,b]</sup>,  $In_3Mo_{11}O_{17}$ <sup>[3c]</sup>), wurden jedoch nur vereinzelt mit den benachbarten Elementen beobachtet ( $Mg_3Nb_6O_{11}$ <sup>[4]</sup>,  $La_2ReO_5$ <sup>[5]</sup>,  $La_4Re_6O_{19}$ <sup>[6]</sup>,  $Nd_4Re_2O_{11}$ <sup>[7]</sup>,  $Mn_3Nb_6O_{11}$ <sup>[8]</sup>,  $BaRuO_3$ <sup>[9]</sup>). In den Alkalimetallocionenoxiden  $LiNbO_2$ <sup>[10a]</sup> und  $NaNbO_2$ <sup>[10b]</sup> liegen innerhalb der  $NbO_2$ -Schichten (isostrukturell mit  $MoS_2$ ) kurze Nb-Nb-Abstände vor, für welche M-M-Bindungen diskutiert werden<sup>[11]</sup>.

Das Auftreten diskreter  $Nb_6X_{12}$ -Cluster in  $Nb_6F_{15}$ <sup>[12]</sup> und in  $Mg_3Nb_6O_{11}$  regt zur Suche nach vergleichbaren Verbindungen bei Nioboxidfluoriden an. Bislang sind davon nur  $ANb_2O_2F$  ( $A = Li, Na, K$ )<sup>[13]</sup> sowie das stets Sauerstoff enthaltende „ $NbF_3$ “<sup>[14]</sup> beschrieben worden.

Durch Zugabe von  $NaF$  zu dem bereits mehrfach untersuchten System  $Na_2O-Nb-Nb_2O_5$ <sup>[10b, 15]</sup> 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  $NaNb_3O_5F$ . Ein reines Oxid  $NaNb_3O_6$  läßt sich auch bei vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht einmal spurenweise synthetisieren.

Eine Differenzierung zwischen O- und F-Atomen ist weder durch Kristallstrukturanalyse<sup>[16]</sup> noch durch MAPLE-Rechnungen<sup>[17]</sup> oder Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen<sup>[18]</sup> anhand der gefundenen Ortsparameter möglich. Der Einfachheit halber wird daher der Diskussion der Kristallstruktur die Formel „ $NaNb_3X_6$ “ mit  $X = O, F$  zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung [a] in  $NaNb_3O_5F$  ( $NaNb(1)Nb(2)_2X(1)X(2)X(3)_4$ ). 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 I hervor: *trans*-kantenverknüpfte  $NbX_6$ -Oktaeder sind über die freien Spitzen (X(1) und X(2)) zu gewellten Schichten

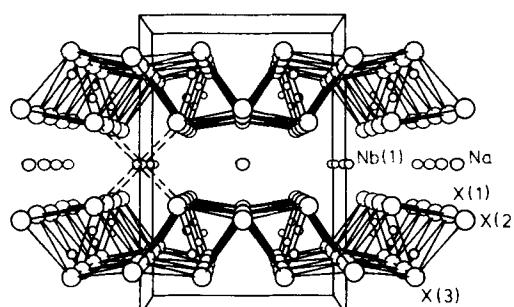


Abb. 1.  $NaNb_3O_5F$ , perspektivische Darstellung der Kristallstruktur längs [100]. Die Schichten aus verknüpften  $Nb(2)X_6$ -Oktaedern sowie eine  $Nb(1)_2X_6$ -Anordnung sind graphisch hervorgehoben.

## $NaNb_3O_5F$ – 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<sup>[1]</sup>. Die Zahl derartiger Clu-

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

$\frac{2}{3}[\text{NbX}_{1/2}\text{X}_{1/2}\text{X}_{4/2}] = \text{NbX}_3$  verbunden, zwischen denen Reihen von Nb(1)- und Na-Atomen liegen. Die Nb-Atome sind paarweise auf den (bislang kürzesten) Abstand  $d(\text{Nb-Nb}) = 261.4 \text{ pm}$  zusammengedrückt. 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  $\mu$ -Liganden koordinierten)  $\text{Nb}_2$ -Paaren sind von  $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$  (270 pm, Doppelbindung)<sup>[19]</sup> 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)<sup>[20]</sup> bekannt.

Durch vergleichende Bindungslänge-Bindungsstärke-Rechnungen<sup>[18]</sup> für  $\text{NbO}_2$  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.  $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ <sup>[21]</sup>, läßt sich eine  $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung für die Nb-Nb-Hanteln diskutieren. Allerdings deutet Abbildung 2, rechts, an, daß das  $\text{Nb}_2$ -Paar in der Struktur von  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$  „side-on“ durch vier  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen koordiniert ist. Die  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen sind um ca. 15 pm aus dem Schwerpunkt des (verzerrten) Koordinationsoktaeders in Richtung einer Kante X(3)-X(3) auf die  $\text{Nb}_2$ -Hantel zu verschoben [ $d(\text{Nb}(1)-\text{Nb}(2)) = 309 \text{ pm}$ , Abstand zum Hantelschwerpunkt 281 pm]. Das  $d^1$ -Ion  $\text{Nb}^{4+}$  tendiert offenbar wie in den Strukturen der Tetrahalogenide  $\text{NbX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[1a, 22]</sup> zur Metall-Metall-Bindung. Diese Bindungen könnten für  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$  als Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zwischen  $\text{Nb}^{4+}(\text{d}_{x^2-y^2})$  und  $\pi$ -Orbitalen der  $\text{Nb}_2$ -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<sub>6</sub>-Cluster im Einklang, ist aber kein Beweis für diese Bindungsvorstellung, da auch  $\text{NaNbO}_2\text{F}$ <sup>[13]</sup> nicht den Magnetismus für eine  $d^1$ -Konfiguration zeigt.

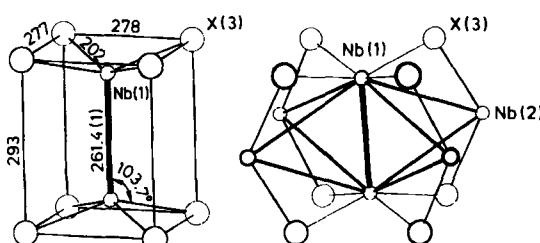


Abb. 2. Links:  $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Baueinheit in  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ . Interatomare Abstände sind in pm angegeben. Rechts:  $[\text{Nb}_2\text{Nb}_4\text{X}_8]$ -Einheit in  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$  mit der  $\text{Nb}(1)_2$ -Hantel [ $d(\text{Nb}(1)-\text{Nb}(1)) = 261.4 \text{ pm}$ ] 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  $456 \text{ pm}$ ].

Die Gruppierung  $\text{M}_2\text{M}_4\text{X}_8$  (Abb. 2, rechts) findet sich überraschenderweise auch in der Struktur von  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$ <sup>[23]</sup>, allerdings als Teilstück einer unendlichen Kette. Die für die Kette berechnete Elektronenbandstruktur kann ebenfalls mit dem Vorliegen  $\sigma^2\pi^4$ -gebundener  $\text{Gd}_2$ -Paare interpretiert werden, die über die  $\pi$ -Systeme  $\text{Gd-Gd}$ -Bindungen in Kettenrichtung aufbauen<sup>[24]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Getrocknetes  $\text{NaF}$  (p.A. Merck) wurde mit Nb-Pulver (LAB, Merck) und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Merck, Patinal<sup>®</sup>) zu einem Gemenge verrieben und in einen Korundtiegel gefüllt. Dieser wurde unter Ar in eine Quarzampulle eingeschmolzen

und 3 d bei  $800^\circ\text{C}$  getempert. Neben  $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  und Oxidfluoriden (z. B.  $\text{NaNbO}_2\text{F}$ ) entstehen dabei schwarze, metallisch glänzende, quaderförmige Einkristalle von  $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ . Durch wiederholtes Verreiben, Pressen und Temperiern einer Tablette aus  $\text{NaF}$ , Nb und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Molverhältnis 1.2:1:1; jeweils 1 d bei  $750^\circ\text{C}$ ) 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.  $\text{NaNbO}_2\text{F}$  (11.4% F), erklären.

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

- [1] a) H. Schäfer, H. G. Schnerring, *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. Gruehn, *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. Lagervall, O. Muller, *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. Schnerring, 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. Pfleiderer, 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),  $a = 649.7(1)$ ,  $b = 1030.5(1)$ ,  $c = 711.8 \text{ pm}$ ,  $Z = 4$ , Syntax-R3-Diffraktometer; Mo $K\alpha$ ; 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  $\text{Ca}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_6$  (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. Schnerring, 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.

### O<sub>2</sub>-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 O<sub>2</sub>-Erzeugung ist in den letzten Jahren realisiert worden<sup>[1]</sup>: 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)