

## $\sigma$ -DIPHENYLTETRAKIS(PHENYLLITHIUM)NIOB(II)

BRIGITTE SARRY UND VIKTOR DOBRUSSKIN UNTER EXPERIMENTELLER MITARBEIT VON HELGA SINGH

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Januar 1968)

### SUMMARY

In ethereal solution niobium(V) bromide and phenyllithium yield—when air and moisture are excluded—a  $\sigma$ -phenyl compound of niobium(II) containing phenyllithium:  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . The black compound shows an abnormally low magnetic moment of 1.81 B.M. It is pyrophoric, thermally unstable, and easily protolysed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aus Niob(V)-bromid und Phenyllithium entsteht in ätherischer Lösung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine phenyllithiumhaltige  $\sigma$ -Phenyl-Verbindung von Niob(II):  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Die schwarze Verbindung besitzt ein anomal niedriges magnetisches Moment von 1.81 Bohrschen Magnetonen. Sie ist pyrophor, thermisch instabil und außerordentlich protolyseempfindlich.

### EINLEITUNG

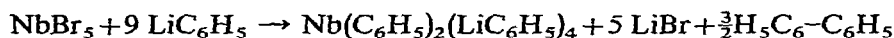
Phenyllithium ist in der Lage, mit wasserfreien Halogeniden einiger Übergangsmetalle unter Bildung von metallorganischen Verbindungen zu reagieren. Die dabei entstehenden Phenyle dieser Metalle werden durch überschüssiges Phenyllithium stabilisiert, so daß Komplexe erhalten werden, die bei Zimmertemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabil sind. Auf diese Weise wurden aus der sechsten Nebengruppe von Chrom und Wolfram die Verbindungen  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{LiC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^1$  und  $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^2$  dargestellt. Von Molybdän konnte eine entsprechende Verbindung allerdings bisher noch nicht isoliert werden<sup>3</sup>. Aus der fünften Nebengruppe ist bis jetzt die Vanadinverbindung  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^4$  bekannt geworden. Inzwischen konnte auch die Tantalverbindung  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^5$  isoliert werden.

Das zwischen diesen beiden Metallen stehende Niob nimmt nun im Gegensatz zu seinem Nachbarn Molybdän keine Sonderstellung ein, sondern bildet gleichfalls eine metallorganische Komplexverbindung, die wir als Endprodukt der Umsetzung von festem Niob(V)-bromid mit Phenyllithium in Äther isolieren konnten.

## UMSETZUNG VON NIOB(V)-BROMID MIT PHENYLLITHIUM

Wird oxidbromidfreies, sublimiertes, sehr feinkristallines Niob(V)-bromid unter absolutem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit aus einem Schlenkrohr zu einer ätherischen Phenyllithiumlösung gegeben, so setzt sofort eine Reaktion ein. Die ersten Niobbromidkriställchen lösen sich mit rötlich-brauner Farbe, bei weiterer Bromidzugabe wird die Lösung rasch undurchsichtig dunkelbraun. Im Laufe einiger Stunden ändert sich die Farbe in blauschwarz, während ein schwarzer, feinkristalliner Niederschlag ausfällt, was in der undurchsichtigen Lösung nur an der Bildung eines Randes aus feinsten Kriställchen an der Gefäßwand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels zu erkennen ist. Nach gründlichem Auswaschen mit absolutem Äther und Trocknen im Ölpumpenvakuum mit vorgeschalteter Falle ( $-196^{\circ}$ ) besitzt die Substanz die Zusammensetzung  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Da die Reaktion:



außerordentlich stark exotherm ist, die entstehende Verbindung aber bereits knapp oberhalb Zimmertemperatur thermisch instabil wird, läßt sich nur bei intensiver Kühlung, die die Reaktionswärme weitgehend abführt, eine gute Ausbeute erzielen. Doch kann selbst im Eisbad die Siedetemperatur des Äthers erreicht werden, falls das Niobbromid nicht langsam und gleichmäßig genug, sondern in etwas größeren Anteilen auf einmal zugegeben wird.

Die Komplexbildung erfordert einen Überschuß an Phenyllithium. Bei Anwendung von 12–15 Phenyllithium pro Niobbromid erhält man das Reaktionsendprodukt in einer Ausbeute von 30–40%. Kleinere Molverhältnisse führen nur zu geringen Mengen uneinheitlicher Produkte. Das gleichzeitig entstehende Lithiumbromid ist in Äther so gut löslich, daß die Niobverbindung sofort halogenfrei ausfällt.

## EIGENSCHAFTEN

Das schwarze bis schwarzviolette, feinkristalline Pulver ist paramagnetisch\* mit einem effektiven magnetischen Moment von 1.81 Bohrschen Magnetonen. Es ist in Benzol gut löslich (etwa 7.5 g bzw. 9 mMol/l). Anfänglich zeigt die Lösung eine tief dunkelviolette Farbe, die aber allmählich in ein intensives Dunkelblau übergeht. In Cyclohexan ist die Löslichkeit merklich geringer. Die Lösung ist violett gefärbt. 1,4-Dioxan löst etwas Substanz zu einer kirschroten, Äther noch weniger zu einer schwarzvioletten Lösung. Die Lösungen zeigen keine meßbare Leitfähigkeit. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung unlöslich. Dadurch besteht die Möglichkeit, sie etwa mit Hexan oder Petroläther aus einer benzolischen Lösung auszufällen und auf diese Weise umzukristallisieren. Die Substanz gibt einen positiven Gilman-Test<sup>6</sup>, was das Vorhandensein reaktiver Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen anzeigt. In Übereinstimmung damit zeigt das IR-Spektrum Absorptionsbanden bei

\* Die Messung wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Wir danken Herrn Professor Dr. H. Schäfer und Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Bronger sehr für ihre Unterstützung.

1553, 1545 und  $1538\text{ cm}^{-1}$ , d.h. im Gebiet, das für  $\sigma$ -gebundene Phenylringe charakteristisch ist\*.

Die auffälligste Eigenschaft der Verbindung ist ihre außerordentlich große Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. In Lösung gibt sich bereits spurenweise Zersetzung durch einen Branton der Lösungsfarbe zu erkennen, unabhängig vom Lösungsmittel. In festem Zustand ist die Substanz pyrophor. Sie verbrennt unter Biphenylbildung. Langsame Einwirkung von Luft führt unter Farbänderung von schwarzviolett über braungelb zu einem gelblichweißen Oxydationsprodukt, das sich ohne Rückstand in Methanol löst. Auf diesem Wege lassen sich leicht zu handhabende luftbeständige Lösungen für die Analysen herstellen.

Durch Wasser oder Alkohol wird die feste Verbindung in sehr heftiger Reaktion protolysiert. Es entstehen zuerst dunkelbraune Lösungen, die sich bei Luftzutritt in wenigen Minuten aufhellen. In Methanol ist dabei unter Umständen kurzzeitig die blaue Farbe mittlerer Oxydationsstufen des Niobs zu beobachten. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich Biphenyl ab, das auf der Lösung schwimmt, sowie Nioboxidhydrat in feinsten Verteilung, das die Lösung trübt.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, zersetzen die Verbindung augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Kohlenstoff.

$\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ist thermisch instabil. Bereits kurz oberhalb Zimmertemperatur erfolgt Ätherabgabe. Bei etwas höheren Temperaturen findet daneben Benzolbildung statt. Die thermische Behandlung ermöglicht leider nicht die Gewinnung der solvatfreien Verbindung  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4$ , da bei den Temperaturen, bei denen die Ätherabspaltung in einer für präparative Zwecke brauchbaren Geschwindigkeit erfolgt, bereits die thermische Zersetzung des eigentlichen Komplexes einsetzt. Beim Auffangen der flüchtigen Zersetzungsprodukte in einer

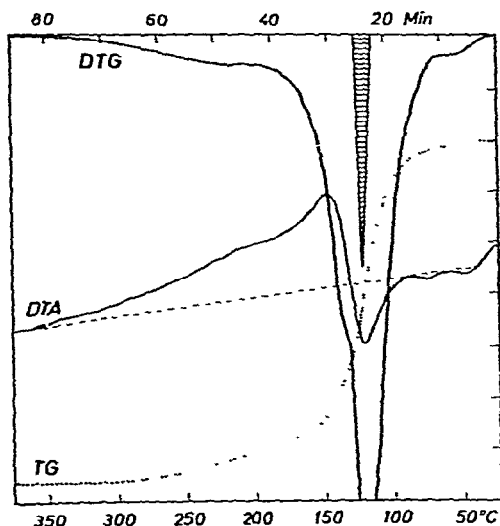


Fig. 1 Thermoanalytische Untersuchung von  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.65(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Ordinate: Der Abstand zwischen 2 Strichen entspricht 10 mg (TG); 0.5 mg/Min (DTG); 10  $\mu\text{V}$  (DTA)

\* Wir danken Herrn Dipl.-Ing. H. Großmann für die Aufnahme der IR-Spektren.

mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle läßt sich an der Kondensationszone beobachten, daß die Kondensatbildung bis etwa  $90^\circ$  relativ gering ist und zwischen  $130^\circ$  und  $140^\circ$  ein Maximum durchläuft. Die Lage der Zone zeigt außerdem, daß das Kondensat oberhalb  $150^\circ$  im wesentlichen aus dem schwerer flüchtigen Benzol besteht. Diese Beobachtung wird bestätigt durch eine Untersuchung der Substanz auf der registrierenden Mettler-Vakuüm-Thermowaage\*, deren Ergebnis in Fig. 1 dargestellt ist.

Die Gewichtsänderung während des Aufheizens von Zimmertemperatur auf  $375^\circ$  (TG-Kurve) zeigt keine Unstetigkeit. Doch ist bei der differentialthermogravimetrischen Untersuchung (DTG-Kurve) deutlich zu erkennen, daß während der thermischen Zersetzung zwei verschiedene Reaktionen ablaufen. Bei  $122^\circ$  wird ein scharf ausgeprägtes Maximum der Kondensatbildung erreicht. Das Auftreten der Schulter bei  $130^\circ$  fällt ziemlich genau mit dem Übergang endotherm-exotherm in der Differentialthermoanalysekurve (DTA) zusammen.

#### DISKUSSION

Von metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle sind bisher zwei Gruppen bekannt, die sich in der Art der Bindung zwischen dem Metall und dem organischen Partner unterscheiden. In der ersten, der Gruppe der " $\pi$ -Verbindungen" sind ungesättigte oder aromatische Liganden durch ihre  $\pi$ -Elektronen, die in unbesetzte  $d$ -Zustände des Metallatoms eingreifen, an das Übergangsmetall gebunden. In der zweiten Gruppe der " $\sigma$ -Verbindungen" dagegen findet die Verknüpfung durch eine normale lokalisierte  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Metall und einem bestimmten Kohlenstoffatom des organischen Restes statt.

Der Unterschied in der Bindung bewirkt einen auffallenden Unterschied der beiden Verbindungsarten in bezug auf ihre thermische Stabilität und ihr Verhalten gegenüber Protonendonatoren. Während  $\pi$ -Verbindungen zum großen Teil unzersetzt sublimiert werden können, erleiden  $\sigma$ -Verbindungen sehr leicht eine thermolytische Spaltung. Sie werden daneben außerordentlich leicht protolytisch zersetzt, im Gegensatz zu  $\pi$ -Verbindungen, die zum großen Teil durch Hydrolyse von  $\sigma$ -Verbindungen entstehen und ohne weiteres in wäßriger Lösung dargestellt werden können.

Auf Grund dieser Tatsache ist bereits aus der thermischen Instabilität und der außergewöhnlichen Protolyseempfindlichkeit der isolierten Niobverbindung zu schließen, daß  $\sigma$ -Metall-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen. Diese Annahme wird nicht nur dadurch gestützt, daß die Substanz einen positiven Gilman-Test gibt, sondern auch durch das Infrarot-Spektrum bewiesen. Während die IR-Absorptionen  $\pi$ -gebundener Ringe in den Metall-Aromaten-Komplexen im Bereich zwischen  $1430$  und  $1410\text{ cm}^{-1}$  liegen, sind die Banden  $\sigma$ -gebundener Phenylreste zwischen  $1570$  und  $1470\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

Das IR-Spektrum der untersuchten Niob-Verbindung ist—zum Teil durch den gebundenen Solvatäther verursacht—so bandenreich, daß eine Zuordnung ohne eingehendere Untersuchungen nicht möglich ist. Eine Diskussion des Spektrums erfolgt gesondert im Zusammenhang mit den IR-Spektren anderer entsprechender Verbindungen. Aus dem Auftreten von Absorptionsbanden bei  $1553$ ,  $1545$  und  $1538$

\* Die Untersuchung wurde auf einer firmeneigenen Waage durchgeführt. Der Firma Mettler, Zürich, danken wir für ihr freundliches Entgegenkommen und ihre Hilfe.

$\text{cm}^{-1}$  ist jedoch eindeutig auf das Vorliegen eines  $\sigma$ -Phenyl-Komplexes zu schließen. Ungebundenes Phenyllithium zeigt nur eine schwache Bande bei  $1551 \text{ cm}^{-1}$  (Ref. 7).

Es liegt nahe, eine Verbindung mit einem Gehalt von 4 Lithiumatomen und 6 Phenylgruppen pro Niobatom als einen Hexaphenyl-Komplex  $\text{Li}_4[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  zu formulieren. Dem widerspricht jedoch die Beobachtung, daß die Verbindung keine elektrolytische Dissoziation zeigt und sich dementsprechend in unpolaren Lösungsmitteln besser löst als in polaren. Daher muß man sie als  $\sigma$ -Diphentyltetrakis(phenyllithium)niob(II),  $[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4]$  ansprechen.

Für ein hexakoordiniertes Niob(II) wären allerdings 3 ungepaarte Elektronen zu erwarten, während ein magnetisches Moment von 1.81 B.M. gemessen wurde, das nur einem ungepaarten Elektron entspricht. Dieser reduzierte Paramagnetismus weist auf die Bildung eines "low-spin"-Komplexes oder aber auf Metall-Metall-Wechselwirkungen hin, wie sie z.B. für  $\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{LiCH}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}^8$  nachgewiesen worden sind (vgl. dazu Ref. 5).

Wie alle bisher bekannten phenyllithium-stabilisierten Übergangsmetall-Phenyl-Verbindungen fällt auch der Niobkomplex bei der Darstellung als Ätherat aus. Die Ätherate können nicht auf thermischem Wege zu den Grundkomplexen abgebaut werden, da diese selber thermisch instabil sind. Auch durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther lassen sich die solvatfreien Verbindungen nicht gewinnen. Man erhält durch Fällung die Ätherate zurück<sup>9</sup>.

Der Solvatgehalt des Reaktionsproduktes ist auch unter völlig gleichen Darstellungsbedingungen nicht reproduzierbar und ist daher am Anfang dieser Arbeit mit "n" angegeben worden. n liegt zwischen 3.5 und 4, im allgemeinen zwischen 3.6 und 3.75. Entsprechende Schwierigkeiten bei der Fixierung des Äthergehaltes bestehen offensichtlich auch bei anderen Verbindungen (vgl. z.B. Ref. 5) So werden für die Chrom(III)-Verbindung von Hein und Weiß<sup>1</sup> 2.5 Äther angegeben, während Glockling, Sneed und Zeiss<sup>10</sup> 4 Äther finden. Und die Vanadinverbindung wird in derselben Arbeit einmal mit 3.5 und einmal mit 4 Äthern formuliert<sup>11</sup>.

Wegen dieser Diskrepanzen haben wir auf die Trocknung der Substanz und die Bestimmung des Äthers besondere Sorgfalt verwandt und den Äthergehalt auf zwei verschiedenen Wegen, einmal gaschromatographisch aus dem durch thermische Zersetzung der Substanz erhaltenen Kondensat, zum anderen indirekt aus den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werten der Verbrennung ermittelt (siehe *Beschreibung der Versuche*).

Es ist nicht zu erwarten, daß der Äther direkt an das Übergangsmetall gebunden ist. Man muß vielmehr eine Ätheratbindung zum Phenyllithium annehmen. Aus diesem Grunde wäre ein Äthergehalt plausibel, der mit dem Gehalt der Substanz an Phenyllithium übereinstimmt, d.h. 4 Äther pro Mol. Da jedoch leichter ein zu hoher Äthergehalt (durch unvollständige Trocknung) als ein zu geringer gefunden wird, müssen wir die niedrigeren Äthergehalte als zutreffend ansehen, die durch Trocknen der Substanz im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz erhalten wurden. Danach ist als—nicht erreichte—Grenzzusammensetzung der isolierten metallorganischen Verbindung des Niobs die Formel  $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  anzusehen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durch-

geführt. Als Schutzgas diente Stickstoff, der mit Hilfe des BASF-Katalysators R 3-11 von Sauerstoff befreit und zur Trocknung über Blaugel und Phosphorpentoxid sowie durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet worden war.

#### *Ausgangsmaterialien*

*Lösungsmittel.* Die benutzten Lösungsmittel wurden mehrfach von Natrium abdestilliert. Die letzte Destillation erfolgte bei Äther von Benzophenonnatrium, bei Benzol und Petroläther (Siedebereich 50–70°) von Lithiumaluminiumhydrid.

*Phenyllithium.* Aus 8.5 g (1.2 g-Atom) Lithiumschnitzeln mit blanker Oberfläche und 50 ml Brombenzol (75 g, 477 mMol) (2.5 Li/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br) in 600 ml Äther unter Stickstoff nach Gilman, Zoellner und Selby<sup>12</sup>. Die Gehaltsbestimmung in der filtrierten Lösung erfolgte nach Gilman und Cartledge<sup>13</sup>.

*Niob(V)-bromid.* Stickstoff wird durch Überleiten (nicht Durchleiten!) über mit wasserfreiem Calciumbromid getrocknetes Brom mit Bromdampf beladen. In diesem Gasstrom wird reines Niobpulver unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit auf 450° erhitzt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß sich keine größeren Kristallflitter bilden, sondern das Niobbromid in feinsten Pulverform absublimiert. Etwa entstandenes Oxidbromid, kenntlich an seiner helleren, gelbroten Farbe, kann wegen seiner größeren Flüchtigkeit durch Fächeln mit einer Gasflamme abgetrieben werden.

#### *Analytisches*

1. *Lithium.* Die Einwaage (10–20 mg) wird in einem Schlenkrohr durch Öffnen des Hahnes der langsamen Einwirkung normal feuchter Luft ausgesetzt. Dauer der Oxydation etwa 2 Stunden. Das resultierende gelbe, trockene Pulver wird mit destilliertem, absolutem Methanol in einen Meßkolben hinübergespült. Die klare Lösung wird bei 20° (Thermostat) auf 100 ml aufgefüllt. Die Lithiumbestimmung erfolgte flammenphotometrisch mit dem Flammenphotometer Eppendorf. Da Methanol einen sehr großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat (rund sechsmal so groß wie der von Wasser), ist die sorgfältige Temperierung der Lösungen unbedingte Voraussetzung für eine genaue Lithiumbestimmung.

2. *Niob.* Die Niobbestimmung erfolgte gravimetrisch. Die zuerst angewandte Methode der Fällung von Niobsäure wurde bald aufgegeben, da sich herausstellte, daß das geglühte Niob(V)-oxid außergewöhnlich hygroskopisch ist. Reproduzierbare Ergebnisse waren nur durch Wägen der Tiegel in Wägegläsern zu erhalten. Dadurch wurde jedoch das Verhältnis zwischen Taragewicht und Netto-Auswaage zu ungünstig. Aus diesem Grunde wurde später Niob indirekt aus der Oxidsumme und dem bekannten Lithiumgehalt bestimmt.

Die wie bei der Lithiumbestimmung vorsichtig oxydierte Einwaage (100–200 mg) wird mit so wenig Methanol wie möglich in einen kleinen Porzellantiegel gespült. Nach dem Verdunsten des Methanols bei 65° im Trockenschrank wird der Tiegel in einem Tiegelofen vorsichtig erhitzt und schließlich bei 900° bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Wägen in Wägegläsern ist in diesem Falle nicht notwendig. Aus dem in einer gesonderten Einwaage bestimmten Lithiumgehalt der Substanz wird das in der Oxidsumme enthaltene Lithiumoxid berechnet. Als Differenz erhält man die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Auswaage. Überraschenderweise ergibt die indirekte Methode nur auf dem Umweg über die methanolische Lösung brauchbare Resultate. Direktes Verglühen

der trockenen, luftoxydierten Substanz führt zu nicht reproduzierbaren Werten.

3. *Kohlenstoff und Wasserstoff*. Die C-H-Bestimmungen haben wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Oxydation, Hydrolyse und Temperaturerhöhung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die Einwaagen müssen in geschlossener Apparatur in gesonderten Verbrennungsröhrchen erfolgen, die anschließend abgeschmolzen werden. Beim Abschmelzen sind Fehlermöglichkeiten dadurch gegeben, daß an der Wand haftende geringe Substanzmengen zersetzt werden oder daß durch thermische Strahlung eine teilweise Zersetzung der Einwaage erfolgt. Diese Fehlermöglichkeiten lassen sich—bei einiger Übung—in folgender Weise umgehen: 4–5 Verbrennungsröhrchen ( $\sim 3$  mm  $\varnothing$ ,  $\sim 90$  mm Länge) befinden sich in einem  $N_2$ -gefüllten Schlenk-Schutzrohr, das mit einer Gummikappe verschlossen ist. Aus einem Schlenk-Vorratsgefäß kann die Substanz (jeweils 6–8 mg) über eine Stahlkanüle, die durch die Kappe in ein Verbrennungsröhrchen geführt wird, direkt auf den Boden des Röhrchens gelangen, ohne daß sie mit der Wand in Berührung kommt. Das Schutzrohr ist so lang, daß die Kanüle von einem Röhrchen in das nächste gebracht werden kann, ohne daß sie aus der Gummikappe herausgezogen wird. Nach Entfernen der Kappe werden die Röhrchen unter Stickstoff mit Stopfen verschlossen und unter Schutz gegen Wärmestrahlung so dicht am oberen Ende wie möglich abgeschmolzen. So abgefüllte Proben zeigen keine Zersetzungserscheinungen und ergeben so gut reproduzierbare Werte (maximale Abweichung vom Mittelwert bei C 0.2 Rel.-%, bei H 0.9 Rel.-%), daß sie zur indirekten Ermittlung des Äthergehaltes benutzt werden können (siehe den folgenden Absatz).

4. *Äther*. Außer durch gaschromatographische Bestimmung (Perkin–Elmer-Fraktometer F 6) im Kondensat der thermischen Zersetzung wurde der Äther indirekt aus den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werten nach folgendem Ansatz ermittelt, durch den gleichzeitig auch die Phenylgruppen erhalten werden. Die Substanz enthält in 100 g die durch Verbrennung als Prozentgehalt ermittelten g Kohlenstoff und g Wasserstoff. Diese stammen aus den in 100 g Substanz enthaltenen  $x$  Molen Äther und  $y$  Molen Phenylgruppen. Daraus ergeben sich die in 100 g enthaltenen  $g$ -Atome Kohlenstoff ( $C'$ ) zu

$$C' \equiv P_C/A_C = 4x + 6y$$

und die entsprechenden  $g$ -Atome Wasserstoff ( $H'$ ) zu

$$H' \equiv P_H/A_H = 10x + 5y$$

( $P$ =Prozentgehalt;  $A$ =Atomgewicht).

Aus diesen Gleichungen erhält man:

$$y = \frac{1}{4} C' - \frac{1}{10} H' \quad \text{sowie} \quad x = \frac{1}{10} (H' - 5y)$$

und daraus durch Multiplikation mit den Molekulargewichten die Prozentgehalte der Substanz an Äther und Phenyl. Diese indirekte Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn beim Einfüllen der Substanz in die Verbrennungsröhrchen und beim Zuschmelzen keine auch nur spurenweise Zersetzung eingetreten ist. Unter dieser Voraussetzung jedoch erhält man gute Übereinstimmung mit der gaschromatographischen Ätherbestimmung.

5. *IR-Aufnahmen*. Diese wurden in frisch destilliertem Nujol und Kel-F durchgeführt (Beckman IR 9).

### Umsetzung von Niob(V)-bromid mit Phenyllithium

Notwendiges Molverhältnis:  $12 \leq \text{LiC}_6\text{H}_5/\text{NbBr}_5 \leq 15$ . Aus einem seitlich an das Reaktionsgefäß angesetzten Schlenkrohr wird sehr langsam und gleichmäßig Niobbromid in die magnetisch intensiv gerührte und im Eisbad gekühlte Phenyllithiumlösung gegeben: 5.3 mg (10.75 mMol)  $\text{NbBr}_5$  in 200 ml 0.83 M  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ -Lösung (166 mMol) in 30 Min. Nach dem Auftauen des Eisbades läßt man bei Zimmertemperatur weiterreagieren. Die Lösung wird am nächsten Tage über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit etwa 20 ml Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum mit vorgeschalteter, auf  $-196^\circ$  gekühlter Falle bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 3 g (35 %)  $\text{Li}_4\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3.7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . [Gef.: C, 70.55; H, 7.81; Li, 3.26; Nb, 10.77; O (aus dem Äthergehalt berechnet), 6.84;  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ , 22.41;  $\text{C}_6\text{H}_5$  (aus den C- und H-Werten nach der oben erläuterten Methode berechnet), 53.6;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (wie  $\text{C}_6\text{H}_5$  berechnet), 31.7;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (gaschromatographisch bestimmt im Kondensat der thermischen Zersetzung), 31.38.  $\text{C}_{50}\text{H}_{67}\text{Li}_4\text{NbO}_{3.7}$  ber.: C, 71.15; H, 7.88; Li, 3.24; Nb, 10.82; O, 6.91;  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ , 22.47;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 53.95;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , 31.98%.]  $\chi_g^{90}$   $3.3 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\chi_g^{195}$   $1.48 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\chi_g^{295}$   $0.83 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\mu_{\text{eff}}$  1.81 B.M.

DANK

Die vorliegende Arbeit wurde ermöglicht durch Beihilfen aus ERP-Mitteln sowie vom Verband der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin. Wir danken allen Stellen für die uns gewährte finanzielle Unterstützung.

### LITERATUR

- 1 F. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 2 H. FUNK UND W. HANKE, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 408; B. SARRY, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 776; B. SARRY UND H. GROSSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 3 B. SARRY UND M. SCHÖN, *Z. Chem.*, im Druck.
- 4 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 109.
- 5 B. SARRY UND M. SCHÖN, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 9.
- 6 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 7 B. SARRY UND J. STEINKE, unveröffentlichte Versuche.
- 8 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 267; *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 114.
- 9 B. SARRY UND A. LANGE, unveröffentlichte Versuche.
- 10 F. GLOCKLING, R. P. A. SNEEDEN UND H. ZEISS, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 109.
- 11 E. KURRAS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 268.
- 12 H. GILMAN, E. A. ZOELLNER UND W. M. SELBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1252.
- 13 H. GILMAN UND K. F. CARTLEDGE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 447.

*J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 1-8