

μ -Oxo-bis[di-8-hydroxychinolino-toluyl- 3,4-dithiolato-Niob(V)]

Von

Bernhard Ilmaier

Aus der Emory University, Atlanta, Ga., U.S.A.

(Eingegangen am 4. März 1975)

Für die Chemie von Niob(V)-Komplexen sind hohe Koordinationszahlen und das Wechselspiel zwischen doppelt und einfach an das Metall gebundenen Sauerstoffliganden charakteristisch.

„Dithiol“-Komplexe (Toluol-3,4-dithiol) des 5wertigen Niobs sind bis jetzt unbekannt. Es war daher von Interesse, wieweit durch die von uns bearbeiteten Methoden¹ die Einführung von „Dithiol“ möglich sei. Dabei hat sich bei der Umsetzung von Tris-8-hydroxychinolino-Niob(V)-oxids (Ox_3NbO) mit „Dithiol“ in Methylenchlorid sowohl die protolytische Abspaltung des doppelt gebundenen „Niobyl“-Sauerstoffs als auch Ligandaustausch beobachten lassen, wobei sich spezifisch nur die Titelverbindung in praktisch quantitativer Ausbeute bildete.

Bemerkenswert ist, daß auch die schwache Säure „Dithiol“ den doppelt gebundenen Sauerstoff eines Niobkomplexes protonieren kann. Die Wasserabspaltung kann dann durch die gleichzeitige Brückenbildung thermodynamisch begünstigt sein. Die Reaktion verläuft nur in Methylenchlorid und Chloroform, was wieder die starke Lösungs-mittelabhängigkeit dieser Reaktionen¹ unterstreicht; die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr günstig.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch Elementaranalyse, Messung des magnetischen Momentes und Interpretation von Infrarotspektren. Für letzteres wurde die einzige ähnliche Verbindung (Diars. Cl_4Nb)₂O² zum Vergleich herangezogen.

Arbeitsvorschrift

Eine gesätt. Lösung von 1 g Ox_3NbO in CH_2Cl_2 färbt sich mit 0,5 g Toluol-3,4-dithiol langsam orange, später tief violett. Nach einigen Tagen Stehen bei Raumtemp. beginnt die Abscheidung dunkelvioletter Kristalle;

nach etwa einer Woche beträgt die Ausb. 80% der ber. Menge. Das Produkt wird filtriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vak. bei 100°C getrocknet; Schmp. 244° .

Charakterisierung der Verbindung

$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_4\text{Nb}_2$. Ber. C 56,3, H 2,9, N 5,1, Nb 16,8, S 11,6, Cl 0.
Gef. C 55,7, H 3,4, N 5,1, Nb 17,0, S 11,3, Cl 0,1.

Magnetische Suszeptibilität

$\chi_g = -0,5 \cdot 10^{-6}$ egs-Einheiten, gemessen auf einer Gouy-Waage.

Infrarotspektrum

C—O = 1105 (s) cm^{-1} , Nb—O—Nb = 685 (s) cm^{-1} .

Keine Leitfähigkeit einer gesätt. Lösung des Komplexes in CH_3NO_2 .

Diese Arbeit wurde durch das Air Force Office of Scientific Research, USAF, Grant AFOSR-68-1355 unterstützt.

Literatur

- ¹ B. Ilmaier und R. C. Johnson, *J. Less-Common Metals* **25**, 323—328 (1971).
- ² R. S. Nyholm et al., *J. Chem. Soc.* **1965**, 2877.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. B. Ilmaier
Treibacher Chemische Werke AG
A-9330 Treibach
Österreich