

die Menge applizierter Substanz für die Pflanze zu groß. Nimmt man an, daß nur eine bestimmte Menge an Cardenoliden synthetisiert werden kann, unabhängig von der Größe des Angebotes an Precursor material, so ist klar, daß etwaiges nicht umgesetztes Ausgangsmaterial bei der Berechnung der Einbauraten berücksichtigt werden muß. Die Applizierung des zehnten Teiles an 14β -Hydroxyprogesteron (0,2 mg) hätte wahrscheinlich auch noch zu einem Überangebot in der Pflanze geführt, aber wohl nicht zu einer Verringerung der Mengen radioaktiver Cardenolide auf den zehnten Teil. Ob also 14β -Hydroxyprogesteron ein Glied im Hauptweg der Cardenolidbiogenese ist, läßt sich für Digitoxigenin nicht eindeutig beantworten. Das Verhältnis der beiden Einbauraten von Digitoxigenin und Gitoxigenin läßt aber den Schluß zu, daß dies für Gitoxigenin möglich ist. Beim Angebot von Pregnan-Derivaten ist das Digitoxigenin-Gitoxigenin-Verhältnis höher.

⁷ Diplomarbeit G. JOSST, Bonn 1968.

Vorläufer	Verhältnis Digitoxigenin—Gitoxigenin	
Progesteron	6,7 ²	2,2 ³
14β -Hydroxyprogesteron	1,5	—
5β H-Pregnan-3,20	8 ⁵	—
5β H-Pregnanol-3 β -on-20	22 ⁵	—
5β H-Pregnantriol-3 β ,14 β ,21-on-20	3,5 ⁶	—

Unsere Ergebnisse lassen daher die Annahme zu, daß die OH-Gruppe an C-16 vielleicht auf der Progesteronstufe eingebaut wird, während an C-12 auf der Pregnanstufe bzw. eher am Digitoxigenin selbst hydroxyliert wird. Die Hydroxylierung an C-14 muß dann auf der Progesteron- und der Pregnanstufe möglich sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und Herrn Professor Dr. M. STEINER, Institut für Pharmakognosie der Universität Bonn, für die Erlaubnis zur Benutzung des Gewächshauses.

Über Verbindungen der Zusammensetzung $Mg_3Li_2X^{+4}O_6$

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **25 b**, 109—110 [1970]; eingeg. am 12. November 1969)

In einer struktursystematischen Betrachtung¹ war festgestellt worden, daß im Li_8SnO_6 -Gitter die Anordnung der Lithiumatome in Tetraeder- und Oktaederlücken der nahezu hexagonal-dichtesten Sauerstoffpackung günstiger ist als in einer kubisch-dichtesten Sauerstoffpackung, wie sie im Li_3ReO_6 vorliegt. Interessant war es nun zu untersuchen, inwieweit die Anordnung der Sauerstoffatome durch die Kationen beeinflusst wird, wenn ein Teil der Lithiumatome ($r =$

$0,68 \text{ \AA}^2$) des $Li_8SnO_6 = Li_6(Li_2Sn)O_6$ durch die etwa gleich großen Magnesiumatome ($r = 0,66 \text{ \AA}^2$) entsprechend der Formel $Mg_3(Li_2Sn)O_6$ ersetzt wird. Hierzu wurden MgO und Li_2SnO_3 im Molverhältnis 3 : 1 zehn Stdn. bei $900^\circ C$ getempert. Nach wiederholtem Mischen und Tempern resultierte ein Produkt, dessen Röntgendiagramm sich kubisch flächenzentriert mit $a = 4,245 \text{ \AA}$ indizieren ließ. Die Gitterkonstante weicht nur wenig von derjenigen des MgO ab ($a = 4,2112 \text{ \AA}$, zit. nach l. c.³). Danach dürften $2/3$ Formeleinheiten $Mg_3Li_2SnO_6 = Mg_2Li_{4/3}Sn_{2/3}O_4$ in der Elementarzelle sein, was nur durch eine statistische Anordnung der Lithium- und Zinnatome auf die Hälfte der Magnesiumplätze des MgO -Gitters erklärt werden kann. Nach Aussage der IR-Diagramme und auf Grund der elektrostatischen Valenzregel von PAULING⁴ sollten jedoch isolierte SnO_6 -Oktaeder vorliegen, so daß jedes Sauer-

Ausgangsstoffe [MgO]	Reaktions- produkte	Farbe	$a[\text{Å}]$	Volumen pro Formel- einheit	XO[Å]	XO bei Li_8XO_6	Volumen des Li_8XO_6	δV
$IrO_2 + 2 LiOH + 3$	$Mg_3Li_2IrO_6$	schwarz	4,18	109,6	2,09	2,08	125,5	15,9
$Pt + 2 LiOH + 3$	$Mg_3Li_2PtO_6$	gelb	4,22	112,7	2,11	2,10	129,6	16,9
$Li_2SnO_3 + 3$	$Mg_3Li_2SnO_6$	farblos	4,245	114,7	2,12	2,12	131,6	16,9
$HfO_2 + 2 LiOH + 3$	$Mg_3Li_2HfO_6$	farblos	4,26	116,0	2,13	2,13	133,8	17,8
$ZrO_2 + 2 LiOH + 3$	$Mg_3Li_2ZrO_6$	farblos	4,28	117,6	2,14	2,14	135,4	17,8
$PbO_2 + 2 LiOH + 3$	$Mg_3Li_2PbO_6$	farblos	4,34	122,6	2,17	2,15	138,9	16,3
$Tb_2O_3 + 4 LiOH + 6$	$Mg_3Li_2TbO_6$	(nicht rein)	4,36	124,3	2,18	2,16	139,8	15,5
$CeO_2 + 2 LiOH + 3$	—	—	—	—	—	2,19	145,5	—
$Pr_6O_{11} + 12 LiOH + 18$	—	—	—	—	—	2,19	146,0	—

Tab. 1. Vergleich der Verbindungen $Mg_3Li_2XO_6$ und Li_8XO_6 .

¹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24 b**, 1347 [1969].

² L. H. AHRENS, Geochim. cosmochim. Acta [London] **2**, 155 [1952].

³ R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures I, John Wiley, New York, London, Sidney 1963.

⁴ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 506.

stoffatom von einem Zinnatom, 3 Magnesiumatomen und 2 Lithiumatomen umgeben wird. Eine Strukturfaktor-Rechnung für die zehn erfaßbaren Reflexe ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) erbrachte einen Zuverlässigkeitsfaktor von $R=0,07$, wobei für die Kationen ein mittlerer Atomformfaktor entsprechend dem Verhältnis $\text{Mg}:\text{Li}:\text{Sn}=3:2:1$ zugrunde gelegt wurde. Somit konnte durch die Darstellung dieser Verbindung gezeigt werden, daß der Unterschied zwischen der Anordnung der SnO_6 -Oktaeder in der Li_8SnO_6 -Struktur und der ReO_6 -Oktaeder in der Li_5ReO_6 -Struktur durch die Anzahl der Lithiumatome bedingt ist. Ungeklärt bleibt hingegen, warum $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{SnO}_6$ nicht wie Li_5ReO_6 eine geordnete Struktur bildet.

Weiterhin wurde versucht, isotype Verbindungen zu $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{SnO}_6$ herzustellen, da die Abstände Schwermetall-Sauerstoff der XO_6 -Oktaeder bei dieser parameterfreien Struktur genauer bestimmbar sind als bei den Verbindungen Li_3XO_6 ⁵. Hierzu wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Ausgangsprodukte mehrmals zehn Std. bei 900 °C im Sauerstoffstrom

⁵ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1067 [1969].

⁶ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leopold Voss, Leipzig 1934, S. 186.

getempert, bis ein einheitliches Produkt resultierte. Ein Vergleich der Bindungsabstände XO zeigt innerhalb der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung mit denjenigen der Lithiumhexaoxometallate. Die mittlere Differenz der Volumina pro Formeleinheit $\Delta V=16,7 \text{ \AA}^3$ ist wesentlich größer als es nach den BILTZschen Volumeninkrementen $\Delta V' \approx 7 \text{ \AA}^3$ zu erwarten wäre, so daß in den Hexaoxometallaten die kubisch-dichteste Sauerstoffpackung dichter als die nahezu hexagonal-dichteste Sauerstoffpackung sein dürfte.

Die Tatsache, daß keine isotypen Cer- und Praseodym-Verbindungen hergestellt werden konnten und die Terbium-Verbindung nicht rein, dürfte durch die gegenüber Li_2O geringere Basizität des MgO zu erklären sein. Damit ist auch verständlich, daß bisher kein Mg_4SnO_6 gefunden wurde, obwohl hier die Struktur des Na_4XeO_6 ⁷ ($a_{\text{hex.}}=5,62$, $c_{\text{hex.}}=16,00 \text{ \AA}$, ähnlich wie Na_5JO_6 bzw. Li_5ReO_6 ⁸) möglich sein sollte.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte.

⁷ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **25b**, im Druck.

⁸ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1064 [1969].

Ligand Redistribution Reactions of some Fluorophosphine-Nickel Carbonyl Complexes

J. F. NIXON

Chemical Laboratory, University of Sussex,
Brighton BN1 9QJ, Sussex, England

and M. MURRAY and R. SCHMUTZLER

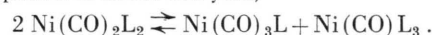
Institut für Anorganische Chemie der Technischen
Universität, 33 Braunschweig, Germany

(Z. Naturforsch. **25b**, 110—111 [1970]; eingeg. am 17. November 1969)

During nuclear magnetic resonance studies¹⁻³ on tetrahedral complexes of zerovalent nickel, NiL_4 (where L is a fluorophosphine, e.g. PF_3 , CF_3PF_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}$, CCl_3PF_2 , ClCH_2PF_2 , Me_2NPF_2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PF}$), in order to evaluate the magnitude of the phosphorus-phosphorus coupling constant $^2J_{\text{PMP}'}$, we had occasion to re-measure the ^{19}F n.m.r. spectra of some structurally related bis(fluorophosphine) dicarbonyl nickel complexes, $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{NPF}_2$, Et_2NPF_2 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2$) whose n.m.r. spectra were previously reported by one of us⁴.

The ^{19}F n.m.r. spectrum, for example, of a solution of the aged complex $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2$) clearly shows the presence of both mono- and trisubstituted nickel carbonyl complexes, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, and $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$, indicating that a slow redistribution reaction had taken place on storing the sample of

$\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ in a closed vessel at room temperature over a period of about one year,



This is illustrated in Figs. 1 and 2.

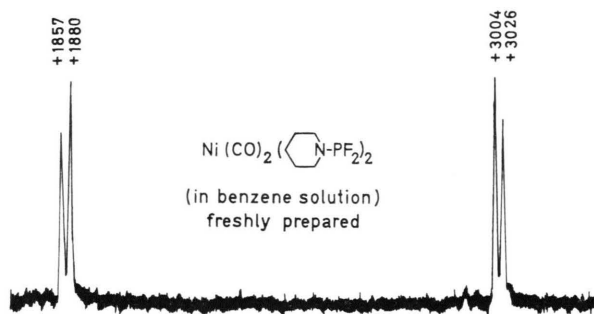


Fig. 1.

^{19}F n.m.r. spectrum at 56.4 MHz/sec of $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2)_2$ (fresh sample). Peak positions are given in Hz, relative to CCl_3F as an internal standard.

A similar redistribution was evident from the ^{19}F n.m.r. spectra of the related dimethylamino- and diethylamino-difluorophosphine complexes.

The identification of the different species (which are $[\text{AX}_2]$, $[\text{AX}_2]_2$, and $[\text{AX}_2]_3$ nuclear spin systems for $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{NPF}_2)$, $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{NPF}_2)_2$, and

¹ R. M. LYNDEN-BELL, Molecular Physics **15**, 523 [1968].

² J. F. NIXON and M. D. SEXTON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1969**, 1089.

³ R. M. LYNDEN-BELL, J. F. NIXON, and R. SCHMUTZLER, J. chem. Soc. [London], Ser. A, in the press.

⁴ G. S. REDDY and R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. **6**, 823 [1967].