

tatsächliche Struktur von **4** läßt sich vermutlich durch Resonanz von vier Strukturen beschreiben, wodurch formal die Vierbindigkeit für Hf erhalten bleibt (Schema 1).

Die Bildung von **4** (wenn auch nur mit 23% Ausbeute) zeigt, daß Methylallylliganden mehrere Protonen abspalten können und daß Hafnium instande ist, kleine Organometall-Cluster zu bilden, die nicht durch Metall-Metall-Bindungen stabilisiert werden.

Experimentelles

3: 19 mL einer 0.63 M $[(1-C_4H_7)MgBr]$ -Lösung in Ether werden bei 0°C zu einer Suspension von 1.679 g (4.00 mmol) $[Cp^*HfCl_3]$ getropft. Nach 2½ h Rühren wird der Ether abgezogen und der Rückstand zweimal mit 50 mL Pentan extrahiert. Nach Abtrennen des Pentans im Vakuum erhält man **3** als orangefarbenes Öl^[1]. Man löst es gemeinsam mit 3.310 g (7.89 mmol) $[Cp^*HfCl_3]$ in 25 mL Toluol und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Aus der gelben Lösung werden nach Einengen, Kühlen und Waschen mit kaltem Pentan 3.740 g (8.51 mmol, 71%) **3** erhalten.

3, $2-C_4H_7$ statt $1-C_4H_7$: Über die gleiche Reaktionsfolge wie **3**, doch mit $[(2-C_4H_7)MgCl]$ in THF als Edukt, kann $[Cp^*Hf(2-C_4H_7)Cl_2]$ hergestellt werden, Ausbeute 74%.

4: 0.390 g (0.887 mmol) **3** werden in 10 mL Toluol gelöst und 24 h auf 90°C erhitzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung mit orangefarbenen Kristallen. Das Toluol wird abgezogen, der Rückstand zunächst mit 5 mL Pentan (um anhaftendes rotes Öl zu entfernen) und dann mehrmals mit je 10 mL Ether gewaschen (um $[Cp^*HfCl_3]$ zu entfernen). 0.060 g (0.051 mmol, 23%) orangefarbenes, kristallines **4** können isoliert werden.

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 18. März 1988 [Z 2668]

Phasenumwandlungen von Lithiumnitrid unter Druck

Von Heinz Jürgen Beister*, Sabine Haag, Rüdiger Kniep, Klaus Strößner und Karl Syassen

Unter den binären Verbindungen A_3B der Alkalimetalle ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) mit einem Element der Stickstoffgruppe ($B = N, P, As, Sb, Bi$) nimmt das Lithiumnitrid Li_3N als bisher einziges bekanntes Nitrid der Alkalimetalle eine Sonderstellung ein. Die aus ebenen Li_2N - und reinen Li-Schichten aufgebaute Verbindung (Abb. 1) ist als schneller Lithium-Ionenleiter bekannt^[1,2]; seine Leitfähigkeit wird durch Lithiumleerstellen innerhalb der Li_2N -Schichten verursacht. Die Struktur von Li_3N ist wegen der

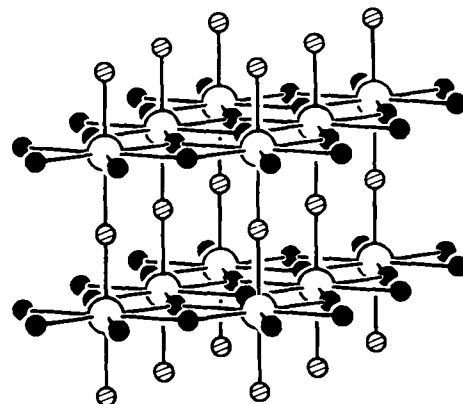


Abb. 1. Die Struktur von α - Li_3N . Große Kreise: Stickstoff; kleine Kreise (schwarz oder schraffiert): Lithium.

ausgedehnten Hohlräume zwischen den Li_2N -Schichten sehr locker, so daß eine Drucktransformation erwartet werden konnte. Erste Hinweise auf eine druckinduziert ablaufende Phasenumwandlung lagen bereits aus einer neueren 7Li -NMR-Untersuchung vor^[3].

Für die Druckexperimente wurden Bruchstücke aus einem nach dem Czochralski-Verfahren gezogenen Li_3N -Einkristall^[4] verwendet. Visuell wurde bei 0.6 ± 0.05 GPa in einer Druckzelle mit Diamantfenster^[5] (Druckmessung mit der Rubin-Lumineszenzmethode^[6]) festgestellt, daß die rote transparente Probe dunkel opak wurde. Optische Absorptionsmessungen im Bereich von 1.85–2.30 eV (Abb. 2)

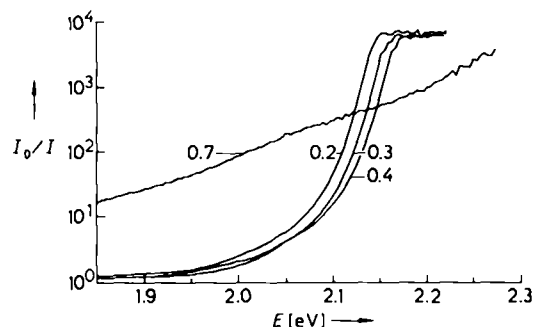


Abb. 2. Absorptionsspektren (unpolarisiertes Licht, Lichteinfall \parallel c-Achse) von Li_3N bei verschiedenen Drücken p . Angegeben ist die inverse Transmission I_0/I für Proben von etwa 30 μm Dicke. p in GPa.

- [1] A. Zwijnenburg, H. O. Van Oven, C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **94** (1975) 23.
- [2] a) G. C. Emerson, K. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2464; b) J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *ibid.* **105** (1983) 2651.
- [3] J. Blenkins, H. J. De Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 383.
- [4] J. Blenkins, B. Hessen, F. Van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **6** (1987) 459.
- [5] **4**: 1H -NMR (300 MHz, $[D_8]THF$, 23°C): $\delta = 2.00$ (s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$), 2.09 (s, 30 H, $C_5(CH_3)_5$), 5.10 (m, 1 H, CH), 6.38 (m, 1 H, CH), 6.9 (m, 2 H, CH). ^{13}C -NMR (75.4 MHz, $[D_8]THF$, 23°C): $\delta = 12.10$ (q, 126.5 Hz, $C_5(CH_3)_5$), 12.16 (q, 127.4 Hz, $C_5(CH_3)_5$), 117.77 (d, 164 Hz, CH), 120.12 (s, $C_5(CH_3)_5$), 122.49 (s, $C_5(CH_3)_5$), 128.29 (d, 164 Hz, CH), 156.00 (d, 138 Hz, CH), 188.30 (d, 143 Hz, CH).
- [6] **4**: Das Thermolysegemisch enthält geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.374(2)$, $b = 21.137(4)$, $c = 15.017(3)$ Å, $\beta = 95.07(2)^\circ$ (100 K), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.162$ g cm $^{-3}$. Daten gesammelt mit Enraf-Nonius-CAD4F-Diffraktometer (MoK α , Zr-Filter, 100 K) und korrigiert für L_p und Absorption ($\mu = 89.6$ cm $^{-1}$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) (SHELX-76) bis $R(R_w) = 0.037$ (0.040) für 4770 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3717; b) *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) 61.
- [8] H. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1239.
- [9] a) E. Weiss, W. Hübel, R. Merényi, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1155; b) G. Dettlaf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 213.
- [10] L. M. Engelhardt, R. L. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **3** (1984) 18.
- [11] N. J. Wells, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) C17.
- [12] Typische Werte für Hf–C-Bindungen liegen im Bereich 2.23–2.29 Å. Beispiele dazu siehe: W. E. Hunter, D. C. Hrnir, R. V. Bynum, R. E. Pentilla, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 399; G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **4** (1985) 2059.
- [13] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. G. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2454.
- [14] M. Booi, J. Blenkins, J. C. M. Sinnema, A. Meetsma, F. Van Bolhuis, J. H. Teuben, *Organometallics* **7** (1988) 1029.

[*] Dr. H. J. Beister, Dipl.-Ing. (FH) S. Haag, Prof. Dr. R. Kniep [*], Dr. K. Strößner, Priv.-Doz. Dr. K. Syassen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[*] Ständige Adresse: Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

an der Normaldruckphase α -Li₃N ($p < 0.6$ GPa) zeigen, daß sich mit wachsendem Druck die Absorptionskante zu höheren Energien verschiebt. In der Hochdruckphase β -Li₃N ($p = 0.7$ GPa) nimmt die Absorption mit der Energie zu, ist jedoch im untersuchten Spektralbereich wenig strukturiert. Raman-Messungen und Röntgenpulveruntersuchungen zeigen, daß β -Li₃N bis mindestens 8 GPa stabil ist.

Größere Mengen (0.3 g) von β -Li₃N wurden in einer Belt-Apparatur in einem Graphittiegel bei Raumtemperatur und 4 GPa in 15 h hergestellt. Nach Druckentlastung blieb die Hochdruckphase metastabil erhalten. Die Ergebnisse von Differenzthermoanalysen (Aufheizen) und nachfolgenden Röntgenpulveruntersuchungen belegen die exotherme Umwandlung von β -Li₃N in α -Li₃N oberhalb von 200°C. Das mit Guinier-Technik ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Filmtechnik, Auswertung mit Mikrometer und Densitometer) von β -Li₃N angefertigte Röntgenpulverdiagramm ließ sich hexagonal indizieren^[7]. Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung genauer bestimmt, und das dabei erhaltene c/a -Verhältnis von 1.78/1 deutete auf eine Struktur vom Na₃As-Typ hin^[8]. Das mit den Atomparametern von Na₃As für β -Li₃N berechnete Röntgenpulverdiagramm^[9] stimmt mit den beobachteten Werten in Reflexlagen und Intensitäten überein. β -Li₃N ist damit isotyp zu Li₃P (Na₃As-Struktur^[8]). In Tabelle 1 sind die kristallographischen Daten von α -Li₃N^[10] und β -Li₃N zusammengestellt.

Tabelle 1. Kristallographische Daten für α -Li₃N [10] und β -Li₃N.

	α -Li ₃ N	β -Li ₃ N
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Gitterparameter [pm]	$a = 364.8(1)$ $c = 387.5(1)$	$a = 355.2(1)$ $c = 631.1(3)$
Z	1	2
V [pm ³]	44.659×10^6	68.956×10^6
ρ_{ber} [mg mm ⁻³]	1.295	1.677
Punktlagen N	1(a) 0, 0, 0	2(c) 1/3, 2/3, 1/4
Li(1)	1(b) 0, 0, 1/2	2(b) 0, 0, 1/4
Li(2)	2(c) 1/3, 2/3, 0	4(f) 1/3, 2/3, 0.583

Die Kristallstruktur von β -Li₃N (Abb. 3) enthält ebene Schichten hexagonaler Symmetrie der Zusammensetzung Li_{3/3}N_{3/3} \equiv LiN (Li-N-Abstände in den Schichten 205.5 pm). In Richtung [001] sind die Schichten in der Abfolge ABAB ... gestapelt. Über und unter den Schichten bindet jedes Stickstoffatom im Abstand von 209.5 pm zwei weitere Lithiumatome und vervollständigt damit seine erste Koordinationssphäre zu einer trigonalen Bipyramide Li₂NLi_{3/3}. Als Folge des Ineinandergreifens der Li₃N-Schichtpakete ist jedes Stickstoffatom in zweiter Sphäre zusätzlich trigonal-prismatisch durch sechs weiter entfernte (231.3 pm) Lithiumatome koordiniert. Insgesamt ist damit jedes Stickstoffatom im Sinne eines allseitig überdachten trigonalen Prismas von Lithiumatomen umgeben.

Abbildung 4 zeigt die Verwandtschaft zwischen den Strukturtypen α -Li₃N und Na₃As. Um von α -Li₃N nach β -Li₃N (Na₃As-Typ) zu gelangen, sind die mit \approx gekennzeichneten Li-N-Bindungen zu öffnen und die Schichtpakete so gegeneinander zu verschieben, daß die Packung der Stickstoffatome von einer hexagonal-primitiven (α -Li₃N) in eine hexagonal dichteste (β -Li₃N) übergeht. Die schwarz gekennzeichneten Lithiumatome müssen dann lediglich noch in Richtung der Stickstoffatome der benachbarten Schicht verschoben werden.

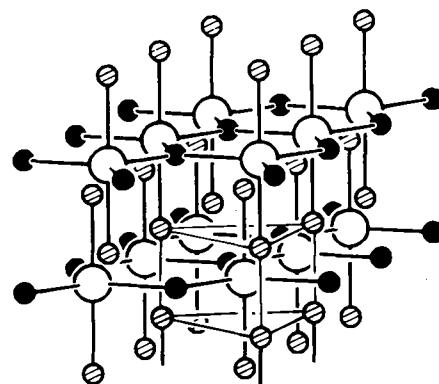


Abb. 3. Die Struktur von β -Li₃N. Große Kreise: Stickstoff; kleine Kreise (schwarz oder schraffiert): Lithium. Für ein Stickstoffatom ist die trigonal-prismatische Koordination in der zweiten Sphäre verdeutlicht.

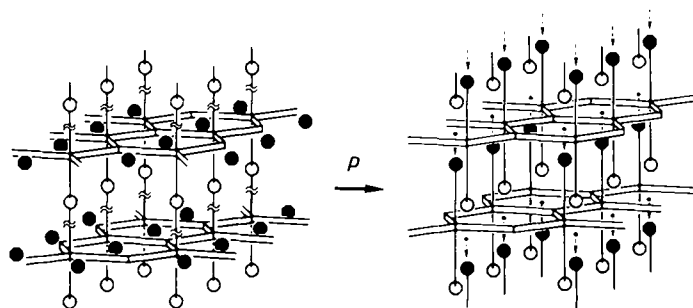


Abb. 4. Strukturbeziehung zwischen α -Li₃N und β -Li₃N. Schematisch und vereinfachend ist das Li₃N₃-Strukturelement als hexagonales Netz dargestellt. Die kleinen Punkte rechts markieren die Positionen der Lithiumatome, aus denen heraus sie in Richtung der Pfeile zu verschieben sind. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

Da der Phasenübergang bei dem relativ niedrigen Druck von 0.6 GPa stattfindet, ist eine zumindest partielle Umwandlung von α -Li₃N in β -Li₃N auch bei der Herstellung von Pulverpräparaten durch Mörsern kaum auszuschließen, so daß Röntgenpulveraufnahmen von α -Li₃N stets auch geringe Anteile von β -Li₃N zeigen. Die Beobachtung von „zusätzlichen Reflexen“ in Li₃N-Pulvern ist schon früher gemacht worden^[11].

Druckentlastete Li₃N-Proben, die Drücken von mehr als 10 GPa ausgesetzt worden waren, wurden mit der Gandolfi-Technik^[12] untersucht. In einem Fall wurde ein Röntgenpulverdiagramm erhalten, dessen Reflexe kubisch zu indizieren waren, mit Auslöschungen, die einem F-zentrierten Gitter entsprechen (beobachtete Reflexe: 111, 200, 220, 311; $a = 427.3(2)$ pm; $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung). Es ist anzunehmen, daß diese Hochdruckphase von Li₃N im Li₃Bi-Typ^[13] kristallisiert. Auch bei einigen höheren Homologen von Li₃N wird Dimorphie zwischen Na₃As- und Li₃Bi-Strukturtypen beobachtet, z. B. bei K₃Bi^[14] und Li₃Sb^[13].

Eingegangen am 22. März 1988 [Z 2672]

- [1] A. Rabenau, *Festkörperprobleme* 18 (1978) 77.
- [2] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 24.
- [3] M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 36 (1987) 3888.
- [4] E. Schönherr, G. Müller, E. Winkler, *J. Cryst. Growth* 43 (1978) 469.
- [5] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 65.
- [6] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774.
- [7] D. Louer (Laboratoire de Cristallochimie, Université des Rennes I): *DICVOL. Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Patterns*, 1982.

- [8] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 37 (1937) 323.
 [9] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé (Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève): *LASY-PULVERIX, A Program to calculate X-Ray and Neutron-Diffraction Powder Patterns*, 1977.
 [10] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* 50 (1976) 155.
 [11] B. A. Boukamp, R. A. Huggins, *Phys. Lett. A* 58 (1976) 231.
 [12] G. Gandolfi, *Mineral. Petrogr. Acta* 13 (1967) 67.
 [13] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 41 (1935) 297.
 [14] D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 316.

β -Mannoside aus β -Glucosiden durch intramolekulare nucleophile Substitution unter Konfigurationsumkehr**

Von Horst Kunz* und Wolfgang Günther

Glycokonjugate finden wegen ihrer immunologischen sowie pharmakokinetischen und -dynamischen Eigenschaften zunehmende Beachtung für Synthesen selektiver Wirkstoffe. Ein zentrales Strukturelement der als Serum- und Membrankomponenten weitverbreiteten *N*-Glycoproteine ist die β -Mannosyl-chitobiose in der Core-Region^[1].

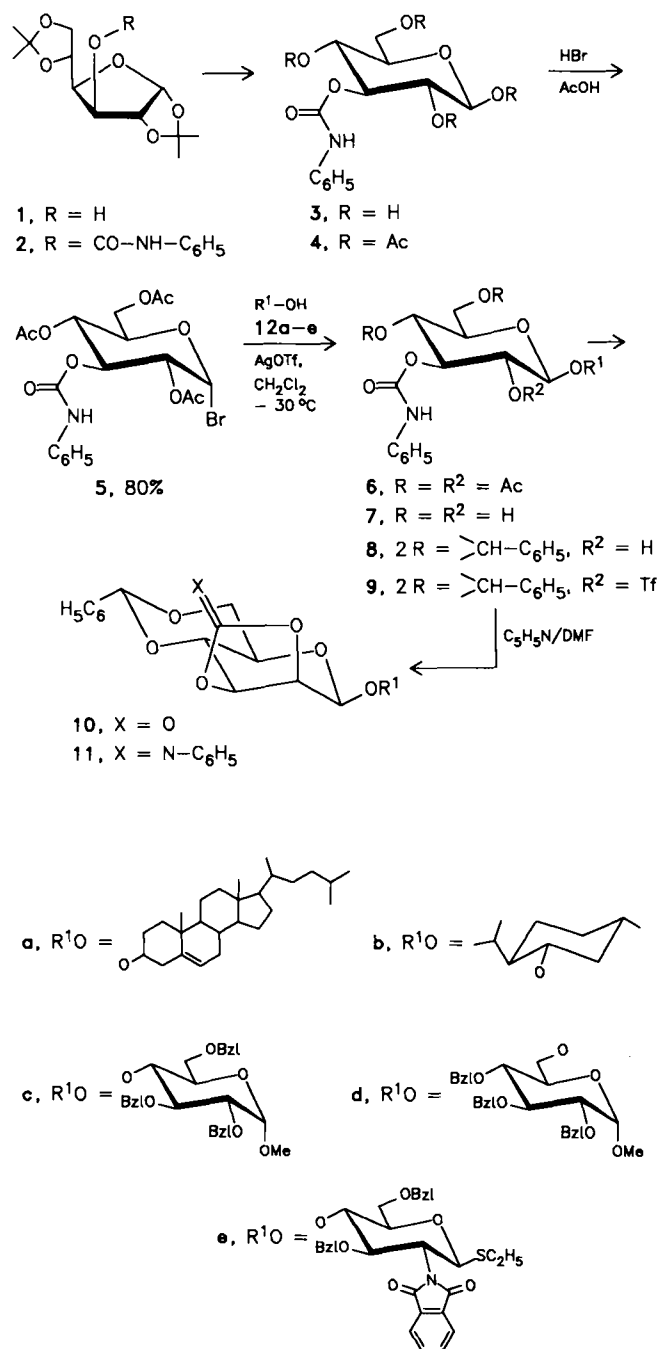
Man β 1-4GlcNAc β 1-4GlcNAc β 1-Asn

Core-Region

Die β -mannosidische Bindung ist unter den glycosidischen Verknüpfungen besonders schwierig herzustellen, da sowohl der anomere Effekt als auch die Nachbargruppeneffekte im Sinne der Koenigs-Knorr-Reaktionen nur die Bildung der α -Mannoside^[2] begünstigen. Die bisher beschriebenen β -Mannosid-Synthesen gehen von 2,3-carbonyl^[3], 2-*O*-mesyl^[4] oder benzylgeschützten Mannosyl-Donoren aus, die mit Silbersilicat^[5] oder -zeolith^[6] aktiviert werden. Mit Silbersilicat als Reagens sind komplexe Oligosaccharide der *N*-Glycoproteine aufgebaut worden. Eine ausreichende Selektivität in der β -mannosidischen Verknüpfung zum Glucosamin wird aber nur erreicht, wenn Glucosamin in Form von reaktiven 1,6-Anhydro-2-azido-Derivaten eingesetzt wird^[2]. Mit 3,6-*O*-benzylgeschützten *N*-Acetylglucosamin-Derivaten entsteht auch nach diesem Verfahren, zum Teil ausschließlich, das α -Mannosid^[7,8]. Eine weitere β -Mannosid-Synthese, nach der benzylgeschützte *N*-Acetylglucosamin-Derivate umgesetzt werden konnten, beruht auf der Epimerisierung von β -Glucosiden durch Oxidation und anschließende Reduktion in 2-Position^[9]. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß neben den gewünschten β -Mannosiden entweder α -Mannoside^[3,8] oder β -Glucoside^[9] entstehen, die abgetrennt werden müssen.

Wir berichten hier über eine Methode, nach der β -Mannoside aus den gezielt zugänglichen β -Glucosiden über eine Konfigurationsumkehr an C-2 durch nucleophile Substitution erhalten werden^[10,11]. Die S_N2 -Reaktion an C-2 der Glycoside gilt als schwierig, weil das coaxial orientierte einsame Elektronenpaar am Ringsauerstoff stört. Wir erreichen diese Reaktion dadurch, daß wir das einzuführende Sauerstoff-Nucleophil intramolekular im Sinne eines Nachbargruppeneffekts anbieten. Die Nachbargruppe wird über das *N*-Phenylurethan 2 der 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose 1 gebildet, aus dem

über Hydrolyse zu 3 und Acetylierung zu 4 durch die übliche Umsetzung mit HBr/Eisessig der Glucosyl-Donor 5 aufgebaut wird (siehe Schema 1).



Schema 1. 1 \rightarrow 2 [12]: H₂C₆-N=C=O; 2 \rightarrow 3: H₂SO₄/H₂O/Dioxan; 3 \rightarrow 4: Ac₂O/Pyridin; 4 \rightarrow 5: K₂CO₃, MeOH; 5 \rightarrow 6: H₂C₆-CH(OMe)₂, HBF₄/Et₂O; 6 \rightarrow 7: (F₃CSO₂)₂O/CH₂Cl₂/Pyridin. - Tf = F₃CSO₂, C₃H₅N = Pyridin.

Die zu 4 führenden Reaktionen laufen nahezu quantitativ ab. 2,4,6-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosylbromid 5 erhält man aus 4 in 80% Ausbeute. Die Synthese der β -Glucoside 6 wird nach dem Silbertriflat-Verfahren^[13] durchgeführt und erbringt, noch nicht optimiert, durchweg Ausbeuten von 65–80%. Verluste entstehen allein durch Orthoesterbildung und damit verbundene Hydrolyse (siehe Tabelle 1). In keinem Falle wird das α -Glucosid beobachtet.

* Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. W. Günther
 Institut für Organische Chemie der Universität
 J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.