

LiSrN – Ein dreidimensionaler Strukturverband aus ecken- und kantenverknüpften rhombischen Bipyramiden, $\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}$ ***

Von Gerhard Cordier, Axel Gudat, Rüdiger Kniep und Albrecht Rabenau*

Im Rahmen unserer an die Arbeiten von Juza et al.^[1] anknüpfenden Untersuchungen zu Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen intermediärer Verbindungen in ternären Systemen Lithium-Metall-Stickstoff^[2] haben wir Lithiumnitrid^[3] mit Strontium im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoff (1 atm) umgesetzt. Dabei erhielten wir durch Abkühlen der Schmelze im Tantal-Tiegel von 700°C auf Raumtemperatur innerhalb 12 h metallisch glänzende Einkristalle der Verbindung LiSrN. „LiSrN“ wurde bereits 1970^[4] hergestellt und nach Indizierung des Röntgenpulverdiagramms als tetragonal ($a = 11.08$, $c = 13.40$ Å) beschrieben. Tatsächlich entspricht das Röntgenpulverdiagramm^[4] jedoch einem Gemisch der Phasen LiSrN und Li_4SrN_2 ^[5]; nach unserer Strukturanalyse am Einkristall ist LiSrN zwar tetragonal, jedoch mit $a = 3.924(3)$ und $c = 7.085(4)$ Å^[6].

LiSrN kristallisiert als stöchiometrische Phase in dem erst 1986 mit Röntgenpulvermethoden bestimmten YCoC-Typ^[7]. Da dieser sehr einfache Strukturtyp somit nicht nur auf ternäre Übergangsmetallcarbide beschränkt bleibt, sondern auch bei Hauptgruppenelementen auftritt, ist es von Interesse, seine strukturbestimmenden Merkmale näher zu betrachten.

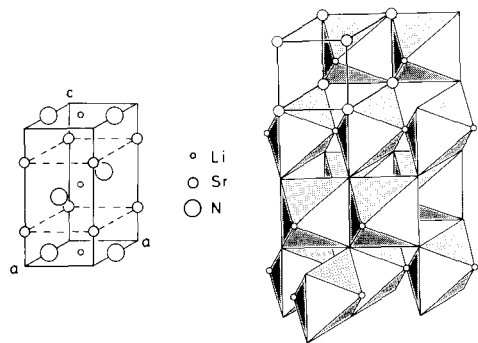


Abb. 1. LiSrN: Elementarzelle (links) und Ausschnitt aus dem Strukturverband (rechts; Polyederdarstellung). Erläuterungen siehe Text.

Die Metall-Kationen (Abb. 1) bilden eine Anordnung, wie sie aus der Cäsiumchlorid-Struktur bekannt ist. Das Anion besetzt zwei gegenüberliegende Flächenmitten des (hier in einer Richtung gestauchten) Würfels; entlang [001] sind alternierend die jeweils um 90° gegeneinander gedrehten Flächenmitten besetzt, woraus auch die längere c-Achse^[6] resultiert. Betrachtet man die Kristallstruktur von LiSrN unter dem Gesichtspunkt von Koordinationspolyedern, so ergibt sich für jedes Stickstoffatom eine rhombisch-bipyramidale Umgebung (*mmm*-Symmetrie). Lithiumatome besetzen die Spitzen der abgeflachten Bipyramiden mit einer Bindungslänge (Li-N 1.962 Å), die vergleichbar mit der Länge der axialen Bindungen (Li-N 1.938(1) Å)

von hexagonal-bipyramidal koordinierten Stickstoffatomen in Li_3N ^[8] ist und in der Größenordnung der Summe der Kovalenzradien für Einfachbindungen (Li-N 1.98 Å) liegt. Auf diese Weise ergeben sich gestreckte $[\text{LiN}]^{2-}$ -Ketten (entsprechend $[\text{CoC}]^{3-}$ in YCoC ^[7]), die in ihrer Abfolge entlang [001] jeweils um 90° gegeneinander gedreht sind. Die Äquatorebene der Koordinationsbipyramiden um die Stickstoffatome wird von Strontiumatomen (diese haben Tetraederkoordination) gebildet (Sr-N 2.643 Å; Sr-N-Sr 95.85 und 84.15°).

Der dreidimensionale Polyederverband (Abb. 1; rechts) besteht aus linearen, über Lithiumatome spitzenverknüpften Pyramidenketten und linearen, über $\text{Sr} \cdots \text{Sr}$ -Kanten verknüpften Pyramidenketten, die über gemeinsame Sr-Ecken unverzerrt miteinander verbunden werden; bei dieser Art der Verknüpfung ($\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}$) entspricht der Abstand zwischen den Lithiumatomen an den Spitzen der Bipyramiden (2×1.962 Å) exakt der Länge von zwei zueinander parallelen Kanten ($\text{Sr} \cdots \text{Sr}$) in der Äquatorebene. Mit regulären Koordinationsoktaedern kann man diesen Strukturverband nicht generieren, da der Abstand zwischen zwei Spitzenatomen um den Faktor $\sqrt{2}$ gegenüber einer Kantenlänge zu groß ist. Ein c/a -Verhältnis von 2.0 führt zu tetragonal-bipyramidaler Koordination (Symmetrie $4/mmm$) der „interstitiellen“ Lage; die c/a -Verhältnisse von 1.880 und 1.804 für YCoC ^[7] bzw. LiSrN kennzeichnen ihre orthorhombische Verzerrung.

Eingegangen am 25. August 1988 [Z 2941]

- [1] R. Juza, K. Langer, K. von Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 360.
- [2] A. Gudat, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1987; A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, 5. Vortragstagung GDCh-Fachgruppe Festkörperringe, Erlangen, 28.–30. Sept. 1988.
- [3] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.
- [4] J.-F. Brice, J.-P. Motte, J. Aubry, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 270 (1970) 1658.
- [5] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, unveröffentlicht; Li_4SrN_2 : tetragonal, I_4/amd , $a = 3.822(2)$, $c = 27.042(9)$ Å.
- [6] Kristallographische Daten: LiSrN; tetragonal, I_4/mmc , $a = 3.924(3)$, $c = 7.085(4)$ Å, $Z = 2$; 729 gemessene, davon 111 unabhängige Reflexe; $R = 0.035$ (Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, 300 K). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. H. Gerst, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 946.
- [8] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less Common Met.* 50 (1976) 155.
- [9] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 139.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Vinylsulfonsäureestern

Von Eva Bovenschulte, Peter Metz* und Gerald Henkel

Die Intramolekularisierung der Diels-Alder-Reaktion hat das Synthesepotential dieser Cycloaddition drastisch erhöht, indem sie Reaktivitäts-, Regio- und Stereoprobleme oft leichter überwindbar machte^[1]. Zudem bietet die intramolekulare Variante die Möglichkeit, die Konfiguration an bis zu vier neuen Chiralitätszentren durch ein vor-

[*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. G. Cordier [*], Dipl.-Chem. A. Gudat, Prof. Dr. R. Kniep [*]
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

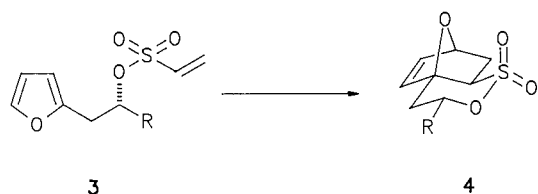
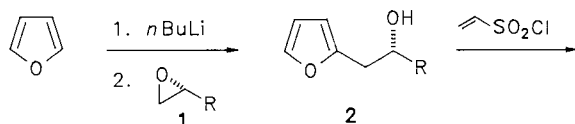
[*] Ständige Adresse:
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Wir danken Frau Dr. L. M. Gelato und Herrn Prof. E. Parthé für die Unterstützung bei der Nutzung des Programms STRUCTURE TIDY [9] sowie Herrn Prof. H. G. von Schnering für wertvolle Diskussionen.

[*] Dr. P. Metz, E. Bovenschulte
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster
Priv.-Doz. Dr. G. Henkel [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster
[*] Kristallstrukturanalyse.

gegebenes Asymmetriezentrum in der Brücke, die Dien- und Dienophilteil verbindet, zu steuern.

Als Teil eines Projekts zur enantioselektiven Synthese beider Enantiomere der Nonactinsäure^[2] sowie ihrer Homologen, der monomeren Bausteine der Macrotetrolid-Antibiotica^[3], haben wir die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der Vinylsulfonsäureester **3** untersucht.



a, R = Me; b, R = Et; c, R = *i*Pr

Die zur Synthese von **3** benötigten Hydroxyalkylfurane **2** sind in guter Ausbeute durch Lithiierung von Furan und anschließende Alkylierung mit den Epoxiden **1** erhältlich^[4]. Mit äquimolaren Mengen Furan, *n*BuLi und **1**^[4] wurde zum Teil doppelte Alkylierung beobachtet; diese Nebenreaktion kann jedoch durch Verwendung eines leichten Überschusses an Furan vollständig unterdrückt werden. **1a** und **1b** wurden als Racemate eingesetzt; mit dem aus L-Valin in drei Stufen zugänglichen (*R*)-**1c**^[5] sollte der einfache Übergang zur enantioselektiven Synthese verdeutlicht werden.

Verestert man die Alkohole **2** mit Vinylsulfonsäurechlorid^[6], so erhält man die Vinylsulfonsäureester **3**, die schon bei Raumtemperatur eine hochdiastereoselektive intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu den Sultonen **4** eingehen. Bereits in den Rohprodukten konnten ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch keine weiteren Diastereomere nachgewiesen werden. Die Reihenfolge der Teilschritte – erstens intermolekulare Veresterung, zweitens intramolekulare Cycloaddition^[7] – wurde für **4a** durch spektroskopische Charakterisierung (¹H-, ¹³C-NMR) des labilen intermediären Sulfonsäureesters **3a** sichergestellt. Die relativen Konfigurationen der Tricyclen **4** (*exo*-Addukt, äquatoriales R) konnten aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet und im Fall von **4a** zweifelsfrei durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen werden^[8].

Daß Vinylsulfonsäureester, wie bereits in einigen intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen beobachtet wurde^[9], sehr dienophil sind, wird durch den Befund unterstrichen, daß der Acrylsäureester von **2a** (**2a** + Acrylsäurechlorid, Et₃N, THF, 12 h, 25°C; 95% Ausbeute) selbst in Toluol unter Rückfluß (3d) nicht cyclisiert.

Ergebnisse von MNDO-^[10,11] und MMPMI-Berechnungen^[10,12] legen eine thermodynamische Kontrolle der relativen Konfigurationen von **4** bei unseren Synthesen nahe (Tabelle 1). Nimmt man an, daß die vier möglichen Diastereomere **4**–**7** durch eine reversible Cycloaddition^[9,13] von **3** miteinander im Gleichgewicht stehen, so folgt aus den relativen Bildungswärmen in Tabelle 1 eine nahezu ausschließliche Bildung des *exo*-Addukts **4** (**4** : **5** ca. 97 : 3).

Tabelle 1. Mit MNDO [10, 11] (a, b) und MMPMI [10, 12] (c) berechnete Bildungswärmen E_{rel} [kcal mol⁻¹] (bezogen auf **4**) der zu **4** diastereomeren Sultone **5**–**7**.

	5	6	7
a	2.1	5.7	6.6
b	2.2	6.1	8.3
c	2.0	4.3	7.2

Die Überführung der Sultone **4** in Actinsäuren sowie die Übertragung der Titelreaktion auf weitere 1,3-Diene ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Arbeitsvorschriften

2: Die Vorschrift aus [4a] wurde dahingehend modifiziert, daß 1.4 Äquivalente Furan eingesetzt wurden.

Aus 1.20 g (*R*)-**1c** [**5**] mit $[\alpha]_D^{20} = +3.38$ (rein) erhält man nach Kugelrohrdestillation bei 60°C/0.5 mbar 1.60 g (75%) (*S*)-**2c** (korrekte MS-Hochauflösung) mit $[\alpha]_D^{20} = -36.5$, $[\alpha]_D^{25} = -125.4$ (jeweils $c = 0.54$ in CHCl₃). Analog erhält man aus *rac*-**1a** 65% *rac*-**2a** [**4**] und aus *rac*-**1b** 74% *rac*-**2b** [**4b**].

4: Eine 0.24 M Lösung des Alkohols **2** in THF versetzt man mit 2 Äquivalenten Et₃N, kühlt die Lösung auf 0°C und tropft 1 Äquivalent frisch destilliertes Vinylsulfonsäurechlorid [**6**] zu. Nach 1.5 h Rühren bei 0°C für *rac*-**2a** und *rac*-**2b** bzw. 12 h Rühren bei Raumtemperatur für den sterisch stärker abgeschirmten Alkohol (*S*)-**2c** gießt man die Reaktionsmischung auf Eis, sättigt mit NaCl und extrahiert dreimal mit Et₂O. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit 2 N HCl- und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum bei 0°C, so kann man die Vinylsulfonsäureester *rac*-**3a** und *rac*-**3b** isolieren; ihre Cyclisierung setzt allerdings bereits bei Raumtemperatur ein und ist nach maximal 3 h vollständig abgelaufen. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum bei 40°C Badtemperatur, so findet die Cycloaddition zu *rac*-**4a** und *rac*-**4b** spontan statt. Bei der Reaktion von (*S*)-**2c** beobachtet man dünn-schichtchromatographisch keine Bildung von (*S*)-**3c**, und man isoliert nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum auch bei 0°C direkt (+)-**4c**. Die rohen Sultone **4** werden aus Ether umkristallisiert. – *rac*-**4a**: 3.69 g (90%) aus 2.40 g *rac*-**2a**, Fp = 124°C; *rac*-**4b**: 2.00 g (92%) aus 1.33 g *rac*-**2b**, Fp = 124°C; (+)-**4c**: 829 mg (87%) aus 600 mg (*S*)-**2c**, Fp = 135°C, $[\alpha]_D^{20} = +17.3$, $[\alpha]_D^{25} = +38.7$ (jeweils $c = 0.30$ in CHCl₃). Von **4a**–**c** wurden korrekte C,H-Analysen erhalten.

Eingegangen am 10. Oktober 1988 [Z 2998]

- [1] D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 187.
- [2] A. Warm, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 690, zit. Lit.
- [3] W. Keller-Schierlein, H. Gerlach, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 26 (1968) 161.
- [4] a) U. Schmidt, J. Gombos, E. Haslinger, H. Zak, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2628; b) M. J. Arco, M. H. Trammell, J. D. White, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2075.
- [5] B. Koppenhoefer, R. Weber, V. Schurig, *Synthesis* 1982, 316.
- [6] E. F. Landau, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1219.
- [7] Diese Abfolge ist nicht trivial, vgl.: A. Pelter, B. Singaram, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1983, 1383.
- [8] **4a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 5.990(2)$, $b = 9.421(3)$, $c = 18.280(5)$ Å, $\beta = 94.27(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1028.7$ Å³, $\rho_{\text{ver}} = 1.396$ g cm⁻³, Kristalldimensionen $0.20 \times 0.15 \times 0.15$ mm³, Die Beugungsdaten wurden mit einem Einkristalldiffraktometer Syntax P₂ (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, MoK α -Strahlung, (θ -2 θ)-Scan, Meßgeschwindigkeit 3–25° min⁻¹) bei 150 K gesammelt. Im Bereich $4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ wurden 1514 Reflexe erhalten, von denen 1406 mit $I > 1.96\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden (SHELXS86); alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL durchgeführt. Die Wasserstoffpositionen wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert. Bei anisotroper Behandlung der Nichtwasserstoffatome ergaben sich $R = 0.031$ und $R_w = 0.033$ für die beobachteten Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53469, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] L. L. Klein, T. M. Deeb, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3935.

- [10] Bei allen Berechnungen wurde eine Sesselkonformation des δ -Sultonfragments als Startgeometrie eingegeben.
- [11] QCPE Nr. 353 in der Modifizierung von J. D. Bowden (Atlanta University) und G. S. Owen (Georgia State University). Die verwendete Version, die zusätzlich aktuelle Parameter für Schwefel enthielt (M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 140), wurde uns freundlicherweise von Professor E. U. Würthwein (Münster) zur Verfügung gestellt.
- [12] MMPMI-Version 1.0 von K. E. Gilbert und J. J. Gajewski (Indiana University), Serena Software.
- [13] L. A. Van Royen, R. Mijingheer, P. J. De Clercq, *Tetrahedron* 41 (1985) 4667.

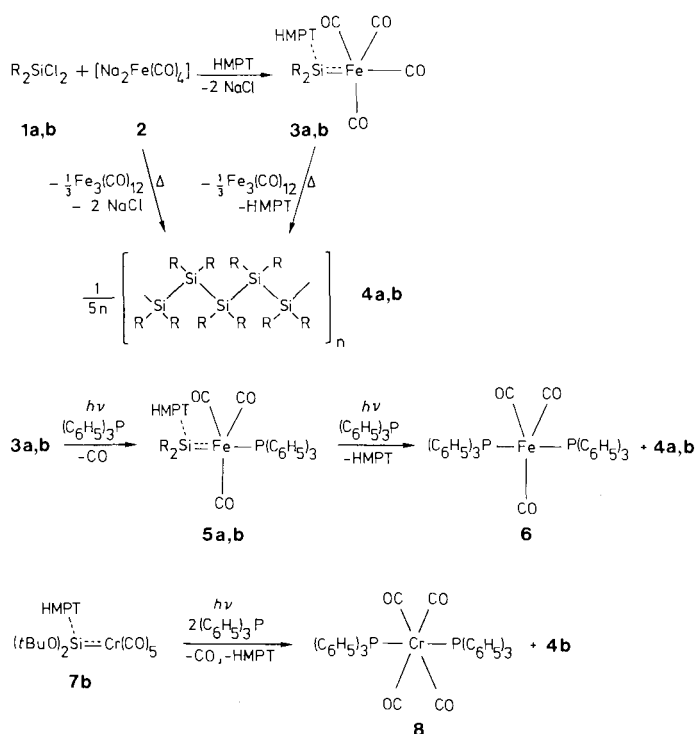
Nachweis von $[(OC)_4Fe=Si(CH_3)_2 \cdot (H_3C)_2N)_3PO]$ als Zwischenstufe der Polysilanbildung aus $(H_3C)_2SiCl_2$ und $[Na_2Fe(CO)_4]^*$

Von Christian Zybll*, Dallas L. Wilkinson, Christian Leis und Gerhard Müller

Polysilane werden in zunehmendem Maße als Vorstufen für Halbleiter in der Elektronik und Optik, aber auch für keramische Werkstoffe eingesetzt^[1]. Für ihre Synthese gewinnt in jüngster Zeit – neben der Kupplung von Dichlorosilanen durch Natrium – vor allem die Umsetzung geeigneter Monomere in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen an Interesse. Beispielsweise läßt sich $C_6H_5SiH_3$ mit $Cp_2Zr(CH_3)_2$ katalytisch in Kettenpolymere mit Molekulargewichten von ca. 1500 umwandeln^[2-4]. Bisher blieb jedoch der Mechanismus der Polymerisationsreaktion umstritten. Dies gilt insbesondere für die Frage, ob koordinierte Silandiyle (Silylene) tatsächlich als reaktive Zwischenstufen eine Rolle spielen^[5].

Es gelang uns nun, im System **1a/2** einerseits Dimethylpolysilan **4a** zu erzeugen, andererseits durch Abfangreaktion mit HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriämid) bei $-45^\circ C$ direkt den Silandiylkomplex **3a** nachzuweisen. **3a** wiederum läßt sich sowohl thermisch zu polymerem Dimethylsilan zersetzen als auch photochemisch schrittweise unter Polysilanbildung zum Bisphosphankomplex **6** umsetzen. Letztere Reaktion gelingt analog auch bei den *tert*-Butoxyverbindungen **3b** und **7b**. Die Polymerisationsprodukte wurden in allen Fällen spektroskopisch charakterisiert. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung einer thermisch aus **3a** erhaltenen Probe von Polydimethylsilan **4a** ergab $M_n = 550 \pm 10$.

3a ist eine Koordinationsverbindung von Dimethylsilandiyl, die vor allem hinsichtlich ihrer Reaktivität interessiert. **3a** wurde spektroskopisch (^{29}Si -NMR: $\delta = 92.4$) eingehend untersucht; die CO-Substituenten fluktuieren bei Raumtemperatur, und die Rotation um die Fe–Si-Bindung ist nicht eingeschränkt. Eine Röntgenstrukturanalyse^[6] an einem Einkristall von **3a** bestätigt die aus den IR-Daten ableitbare axiale Koordination des Silandiyl-Liganden an das $Fe(CO)_4$ -Fragment (Abb. 1). Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die sich in ihrer Molekülstruktur nicht wesentlich unterscheiden. Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei das HMPT-Molekül nur locker (Si–O 1.731(4) bzw. 1.736(4) Å für die beiden kristallographisch unabhängigen



a, R = Me ; b, R = *t*BuO ; HMPT = $(Me_2N)_3PO$

Moleküle) über den Sauerstoff gebunden ist. Die Fe–Si-Bindungslänge beträgt 2.279(2)/2.292(2) Å (zum Vergleich: Si–O 1.730(3), Fe–Si 2.289(2) Å in **3b**^[5a]).

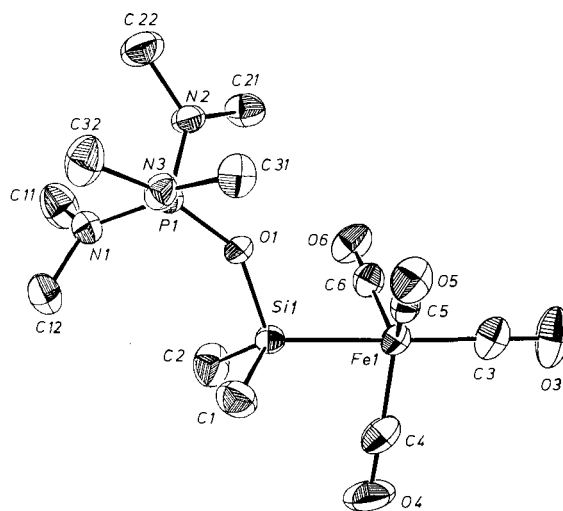


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3a** im Kristall (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] für beide Moleküle: Fe–Si 2.279(2)/2.292(2), Si–O1 1.731(4)/1.736(4), Fe–C3 1.789(7)/1.782(7), Fe–C4 1.775(7)/1.743(7), Fe–C5 1.751(6)/1.762(7), Fe–C6 1.757(6)/1.743(6), Si–C1 1.871(6)/1.852(6), Si–C2 1.875(6)/1.862(6); Fe–Si–O1 110.4(1)/109.6(1), Fe–Si–C1 115.5(2)/116.8(2), Fe–Si–C2 115.4(2)/115.6(2), O1–Si–C1 103.8(2)/101.8(2), O1–Si–C2 102.7(2)/103.8(2), C1–Si–C2 107.7(3)/107.6(3).

[*] Dr. C. Zybll, Dr. D. L. Wilkinson [*], C. Leis, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Ständige Adresse:
Monash University, Clayton, Vic. (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch ein Stipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (D. L. W.) gefördert. Wir danken Prof. H. Schmidbaur für die Unterstützung dieser Arbeit.

Dies bedeutet, daß überraschenderweise der Austausch der Si-ständigen *t*BuO-Substituenten in **3b** gegen die Methylgruppen in **3a** keine wesentlichen strukturellen Unterschiede bei den $Fe(CO)_4$ -komplexierten Silandiyl-Liganden hinsichtlich der Metall–Si-Bindungslänge bewirkt; **3a** weist aber eine deutlich stärkere Pyramidalisierung am Si-Atom auf. Die vorgestellten Ergebnisse belegen, daß Silan-