

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.

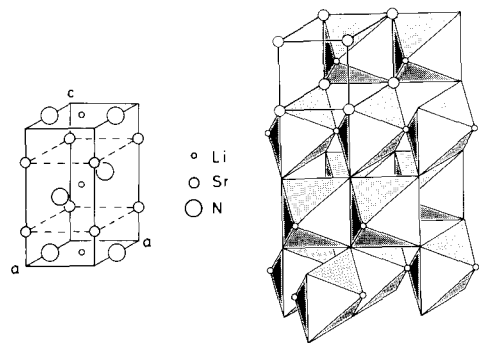


Abb. 1. LiSrN: Elementarzelle (links) und Ausschnitt aus dem Strukturverband (rechts; Polyederdarstellung). Erläuterungen siehe Text.

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, MoK_α , 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.