

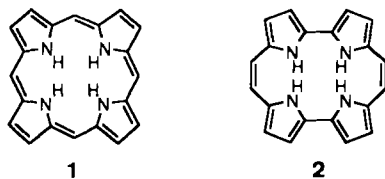
nische Spezies (elektrochemisch) überführen. Demgegenüber lieferte Tetraoxaporphyrinogen **6** bisher mit allen Reagentien, die Oxidation unter Erhalt des Ringgerüsts bewirkten, stets das Dikation **1**. Auch die elektrochemische Oxidation von **6** ergab **1** (persönliche Mitteilung von Prof. E. Steckhan, Universität Bonn).

- [14] $C_{20}H_{12}Cl_2O_8S_4$, Zers. bei 240°C , Kristalle aus HClO_4 ; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$; $a = 5.850(1)$, $b = 8.994(1)$, $c = 10.547(2)$ Å, $\alpha = 78.90(2)$, $\beta = 81.03(2)$, $\gamma = 82.19(2)^\circ$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.800 \text{ g cm}^{-3}$; Meßbedingungen wie für **7**; Verfeinerung (C, Cl, O, S anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1791 Reflexen mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; $R = 0.045$, $R_w = 0.053$ [20].
- [15] Für eine Bindungsbeziehung zwischen Schwefelatomen, die im Porphyrin-Kern einander gegenüberliegen, wie sie im Falle von Tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrin aufgrund des extrem kurzen S...S-Abstands von 3.05 Å angenommen und theoretisch begründet wird [4c, d], ergeben sich bei **2a** keine Anhaltspunkte.
- [16] Zur säurekatalysierten Umwandlung von Furanen in Selenophene siehe C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, A.-B. Hörnfeldt in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 968.
- [17] M. Gosmann, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [18] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10a** stimmt hinsichtlich der δ -Werte für 5-H und N-CH₃ erwartungsgemäß gut mit dem des Octakis(carbomethoxymethyl)-Derivats von **4** (als Bromid) [9a, c] überein.
- [19] $C_{40}H_{18}Cl_2N_4O_8$, Zers. ab 230°C , Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:4); tetragonal, Raumgruppe $P4/n$, $Z = 2$; $a = 14.866(3)$, $c = 9.441(2)$ Å; $\rho_{\text{ver.}} = 1.260 \text{ g cm}^{-3}$; Meßbedingungen wie für **7**, Verfeinerung (C, Cl, N, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1011 Reflexen mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; $R = 0.062$, $R_w = 0.065$. Eines der beiden unabhängigen Perchlorat-Ionen ist fehlgeordnet [20].
- [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein Pyrrolophandien-Porphycen-Redoxsystem

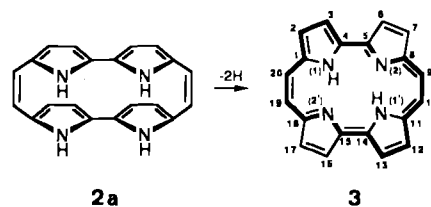
Von Emanuel Vogel*, Ilona Grigat, Matthias Köcher und Johann Lex

Das von Woodward im Zusammenhang mit der Chlorophyll-Synthese diskutierte, nach wie vor unbekannte Iso-phlorin **1**^[1] ist ein vom Standpunkt der Porphyrin- und der Annulenchemie gleichermaßen interessantes Molekül. Die Chance, das als „Cyclobutadien-Homologes“ zu betrachtende **1** – es handelt sich um ein [20]Annulen mit degenerierter, vermutlich sehr rascher π -Bindungsverschiebung – je gewinnen zu können, erscheint gering, da die Verbindung extrem leicht einer Zweielektronen-Oxidation unter Bildung von stabilem diprotonierten Porphyrin unterliegen dürfte.



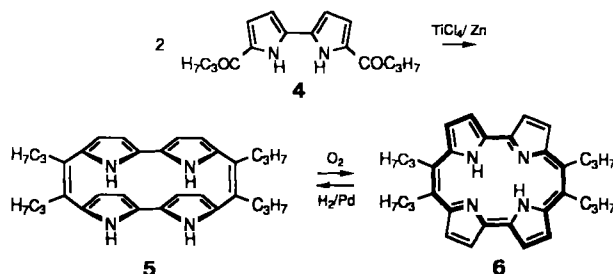
Im Licht der für **1** prognostizierten Oxidationsbereitschaft wird verständlich, weshalb das Analogon von **1** in der Porphycen-Reihe, das *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen **2**, das bei der Porphycen-Synthese^[2] als Zwischenprodukt anzunehmen ist, sich bisher allen Nachweisversuchen zu entziehen vermochte. Anders als bei **1** besteht bei **2** eine erhebliche sterische Hinderung der NH-Wasserstoffatome, derzufolge **2**

aller Wahrscheinlichkeit nach nicht eben ist, sondern als Pyrrolophandien **2a**^[3,4] vorliegt. Wir fanden jetzt, daß *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen in gewissen Fällen isolierbar sind, sich in der Tat als Pyrrolophandien erweisen und, was nicht vorauszusehen war, mit den entsprechenden Porphycenen Redoxsysteme bilden.



Betrachtungen zur Stereochemie am Porphycen **3** lehren, daß periphere Alkylgruppen, insbesondere in 9,10,19,20-sowie in 3,6,13,16-Position, die Geometrie des tetrapyrroli-schen Makrocyclus durch nichtbindende Wechselwirkungen relativ stark zu modulieren vermögen. Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist das 9,10,19,20-Tetrapropylporphycen **6**, das analog der Synthese von **3** durch reduktive Kupplung des Bipyrrol-Derivats **4** mit Titantetrachlorid und Zink erhältlich ist^[5]. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge weist **6** zwar ebenso wie **3** ein planares Ringgerüst auf, doch bewirkt die Abstoßung der Propylgruppen eine Annäherung einander gegenüberliegender Stickstoffatome, so daß der N_4 -Kern mit den Abständen $N(1)\cdots N(2') = 2.528(4)$ Å^[6] und $N(1)\cdots N(2) = 2.898(4)$ Å nunmehr betont rechteckig ist. Diese Strukturveränderung beeinflußt nicht nur die Stärke der N-H...N-Wasserstoffbrücken und die Tendenz zur Metallkomplex-Bildung, sondern gibt nach jüngsten Untersuchungen auch zu unerwarteten chemischen Reaktionen Anlaß.

Mit einer solchen Reaktion hat man es bei der katalytischen Hydrierung von **6** mit Palladium/Kohle in Essigester zu tun. Während **3** unter diesen Hydrierungsbedingungen regioselektiv das als Chlorin-Analogon aufzufassende rot-violette 2,3-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen liefert^[7], ergibt **6** überraschenderweise eine farblose Dihydroverbindung (Quader aus Dichlormethan/Hexan, Zers. ab 180°C , Ausb. 25%, Verluste durch Rückoxidation zu **6**). Der Befund, daß die Absättigung von nur einer formalen Doppelbindung die Konjugation geradezu dramatisch reduziert, legte sogleich den Verdacht nahe, daß es sich bei dem Produkt um das Pyrrolophandien *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen **5** handelt. Die Spektren (Tabelle 1) und die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung bestätigen dies.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt für die Pyrrolprotonen lediglich ein ABX-System bei $\delta = 6.94$ (NH), 6.09 (2,7,12,17-H) und 6.02 (3,6,13,16-H) mit für Pyrrolringe typischen Kopplungskonstanten ($^4J_{2,\text{NH}} = 2.70 \text{ Hz}$, $^4J_{3,\text{NH}} = 2.47 \text{ Hz}$ und $^3J_{2,3} = 3.48 \text{ Hz}$) und für die Propylprotonen ein

[*] Prof. Dr. E. Vogel, I. Grigat, Dr. M. Köcher, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Quartett (α -CH₂), ein Multipllett (β -CH₂) und ein Triplett (CH₃) bei $\delta = 2.44, 1.51$ bzw. $0.95^{[8]}$. In diesen NMR-Daten spiegelt sich eindrucksvoll der Verlust der Porphycen-Aromatizität wider, denn man konstatiert ausgeprägte Hochfeldverschiebungen sowohl für die vinylichen Pyrrolprotonen ($\Delta\delta = 3.3$) als auch (in entsprechender Abstufung) für die α -, β - und CH₃-Propylprotonen ($\Delta\delta = 1.9, 0.9$ bzw. 0.5). Die angenäherte Invarianz ($\Delta\delta = 0.1$) des NH-Resonanzsignals erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in **5** gegenläufige Effekte auftreten, nämlich eine Hochfeldverschiebung aufgrund der Lösung der starken N-H...N-Wasserstoffbrücken^[9] und eine Tieffeldverschiebung infolge Wegfalls des diamagnetischen Ringstroms im Makrocyclus. Komplementär zu dem einfachen, eine hohe Molekülsymmetrie anzeigenden ¹H-NMR-Spektrum finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** acht Signale.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **5** und **7**.

<p>5: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.94$ (br.s, 4H; NH), 6.09 (m, 4H; 2,7,12,17-H), 6.02 (m, 4H; 3,6,13,16-H), 2.44 (q, 8H; α-CH₂), 1.51 (m, 8H; β-CH₂), 0.95 (t, 12H; CH₃); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 133.29, 128.42, 125.61$ (quartäre C-Atome), 108.81 (C-2,7,12,17), 106.29 (C-3,6,13,16), 34.86 (α-CH₂), 22.44 (β-CH₂), 14.25 (CH₃); MS (EI, 70 eV): m/z 480 (M^+, 100%), 451 (14%), 437 (22%), 240 (M^{2+}, 5%); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3434, 3100, 2958, 2933, 2871, 1679, 1553, 1463, 1409, 1363, 1259, 1093, 1043, 772, 707, 586, 539; UV/VIS (Cyclohexan): λ [nm] = 220 ($\epsilon = 23\,700$) sh, 278 (35\,200), 320 (12\,100) sh</p> <p>7: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.20$ (br.s, 1H; NH2), 8.80 (d, 1H; 13-H), 8.74 (dd, 1H; 16-H), 8.70 (dd, 1H; 17-H), 8.62 (d, 1H; 6-H), 8.50 (d, 1H; 12-H), 8.43 (d, 1H; 17-H), 6.77 (br.s, 1H; NH2'), 4.64 (m, 2H; 3-H), 4.33 (m, 2H; 2-H), 4.00 (q, 2H; α-CH₂), 3.96 (q, 2H; α-CH₂), 3.89 (q, 2H; α-CH₂), 3.36 (q, 2H; α-CH₂), 2.25 (m, 2H; β-CH₂), 2.22 (m, 2H; β-CH₂), 2.10 (m, 2H; β-CH₂), 1.95 (m, 2H; β-CH₂), 1.35 (t, 3H; CH₃), 1.34 (t, 3H; CH₃), 1.30 (t, 3H; CH₃), 1.28 (t, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.67, 157.77, 147.17, 143.55, 135.28, 134.32, 133.40, 130.55, 129.70, 127.10, 123.83, 120.31$ (quartäre C-Atome), 126.09 (C-17), 126.04 (C-6), 122.81 (C-7), 121.39 (C-12), 120.41 (C-13), 119.11 (C-16), 38.16, 37.83, 37.68 (α-CH₂), 35.98 (C-2), 31.50 (C-3), 29.27, 28.85, 28.67, 25.34 (β-CH₂), 15.28, 15.19, 15.17, 15.11 (CH₃); MS (EI, 70 eV): m/z 480 (M^+, 100%), 451 (28%), 437 (30%), 240 (M^{2+}, 19%); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3103, 2950, 2859, 1603, 1420, 1381, 1330, 1204, 1167, 1067, 1061, 760; UV/VIS (Dichlormethan) [a]: λ [nm] = 353 ($\epsilon = 60\,000$) sh, 372 (82\,000), 394 (54\,000), 415 (79\,000), 554 (13\,500) sh, 597 (31\,000), 630 (26\,100)</p>	
--	--

[a] Im UV/VIS-Spektrum ist die Gegenwart von 2% **6** rechnerisch korrigiert.

Im UV/VIS-Spektrum von **5** tritt keine Absorption oberhalb 400 nm auf. Das IR-Spektrum ist insofern informativ, als es eine scharfe Bande für die NH-Valenzschwingung enthält und damit das Verschwinden der starken Wasserstoffbrücken bekräftigt (im Spektrum von **3** war bisher keine NH-Bande zuverlässig auszumachen)^[10].

Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[11] kommt der Dihydroverbindung im Kristall eindeutig die aus den Spektren abgeleitete Phandien-Struktur zu (Abb. 1). Die Geometrie der Verbindung leitet sich von der hypothetischen planaren Struktur primär dadurch ab, daß innerhalb der Bipyrrroleinheiten die Pyrrolringe jeweils mit entgegengesetztem Drehsinn aus der Ebene herausgetreten sind. Der Diederwinkel zwischen den Pyrrolringen, der ein Kompositum aus Verdrillung und spannungsbedingter leichter Abbeugung der Ringe in bezug auf die zentrale α - α' -Bindung darstellt, beträgt 64.3°. Die Pyrrolringe als solche zeigen keine Abweichungen von der Planarität. Im Molekül einander gegenüberliegende Pyrrolringe sind in roher Näherung antiparallel angeordnet, was der Erwartung entspricht, da bei dieser Orientierung der Ringe attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bestehen^[12]. Es ist Ausdruck der Verzerrung des Pyrrolophan-dien-Gerüsts, daß die Etheneinheiten, an denen Torsionen

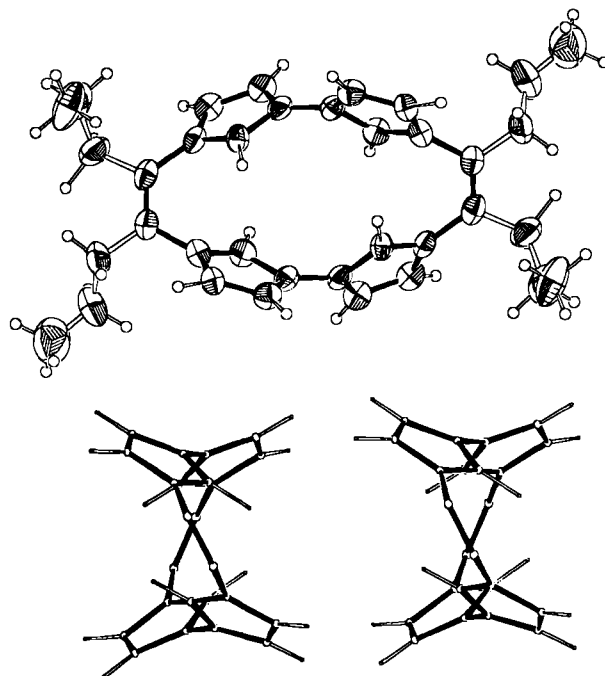
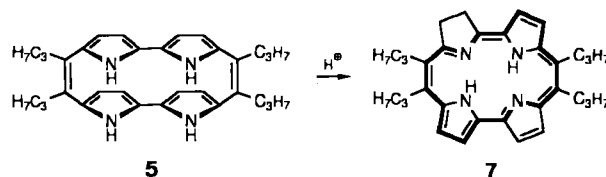


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall bei -20°C . Für die Durchführung der Analyse bei der genannten Temperatur war maßgebend, daß die bei Raumtemperatur festgestellte D_2 -Symmetrie des Moleküls eine dynamische Fehlordnung der Propylgruppen einschließt (hohe Temperaturfaktoren für die endständigen Kohlenstoffatome). Bei -20°C treten die vorher kristallographisch äquivalenten Propylgruppen in zwei unterschiedlichen Konformationen auf, so daß für das Gesamtmolekül eine Erniedrigung der Symmetrie von D_2 nach C_2 resultiert. Das Phangerüst als solches behält demgegenüber die D_2 -Symmetrie bei -20°C angenähert bei. Oben: Blick auf das Molekül in Richtung der C_2 -Achse, Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit). Unten: Stereobild des Gerüsts (ohne Propylgruppen). Blickrichtung senkrecht zur C_2 -Achse entlang den Bipyrrroleinheiten.

von 7° auftreten, nicht parallel ausgerichtet sind, sondern einen Winkel von 47.8° miteinander bilden.

Nachdem sich **5** als isolierbar erwiesen hatte, gelang es, die Verbindung bei strengem Ausschluß von Sauerstoff auch bei der reduktiven Kupplung von **4** zu fassen (stets von geringen Mengen **6** begleitet) und damit die angenommene intermediäre Bildung von N,N' -Dihydroporphycenen bei der Porphycen-Synthese zu bestätigen. Die leicht erfolgende Aromatisierung von **5** zu **6** durch Luftsauerstoff und andere Oxidantien in Verbindung mit der oben beschriebenen Hydrierung machen das Paar **5/6** zu einem außergewöhnlichen Redoxsystem.



Was den Verlauf der Hydrierung von **6** betrifft, so ist denkbar, daß in Parallele zu den Verhältnissen bei **3** zunächst die 2,3-Dihydroverbindung **7** entsteht und **5** daher aus einer nachträglichen Tautomerie von **7** resultiert. Diese Alternative zur unmittelbaren N,N' -Hydrierung konnte jedoch ausgeschlossen werden, da **5** bei Behandlung mit einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure in Dichlormethan umgekehrt zur 2,3-Dihydroverbindung **7** tautomerisiert

(Ausb. 52%)^[13]. Daß 7 unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung stabil ist, wurde durch Kontrollversuche sichergestellt. Die Struktur von 7 ergibt sich aus der Ähnlichkeit seiner Spektren mit denen von 2,3-Dihydroporphycen sowie nicht zuletzt aus einer Röntgenstrukturanalyse^[14].

Die im Vergleich zur noch unbekannten *N,N'*-Dihydroporphycen-Stammverbindung 2 abgeschwächte Oxidationsbereitschaft des 9,10,19,20-Tetrapropyl-Derivats 5, die dessen Isolierung ermöglichte, ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das Einschwenken der Pyrrolringe in die für die Oxidation erforderliche planare oder angenähert planare Konformation durch nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Propylgruppen und den Wasserstoffatomen in 2,7,12,17-Stellung erschwert wird. Die bevorzugte Hydrierung von 6 unter Bildung von 5 anstelle des erwarteten 7 dürfte auf bislang nicht geklärte kinetische Faktoren zurückgehen, denn aufgrund der säurekatalysierten Tautomerisierung von 5 zu 7 erscheint sicher, daß 7 das thermodynamisch stabilere Tautomer ist.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z 3447]

- [1] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 72 (1960) 651; R. B. Woodward, *Ind. Chim. Belge* 27 (1962) 1293.
- [2] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 909 bzw. 26 (1987) 928.
- [3] Pyrrolophane mit gegenüberliegenden Pyrrolringen sind bisher nur in Gestalt des [2.2](2.5)Pyrrolophanes und einiger seiner Derivate bekannt; siehe die Zusammenfassung: W. W. Paudler, M. D. Bezouari in P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld: *Cyclophanes, Vol. II*, Academic Press, New York 1983, S. 359; W. Flitsch, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1895.
- [4] Das Furan-Analogon von 2 liegt im Kristall als planares Molekül vor; E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 411.
- [5] E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, O. Ermer, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 257 (David-Ginsburg-Gedenkheft).
- [6] Vergleichbar kurze Wasserstoffbrücken zwischen zwei N-Atomen wurden unseres Wissens bisher nur bei „Protonenschwämmen“ (in protonierter Form) beobachtet, siehe: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865; T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 98 (1986) 460 bzw. 25 (1986) 451; R. W. Alder, A. Casson, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3652.
- [7] E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmickler, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 931.
- [8] Das ¹H-NMR-Spektrum (von +70 °C bis –80 °C) zeigt unterhalb –30 °C Veränderungen, die sich auf eine beginnende Rotationshinderung der Alkylgruppen zurückführen lassen.
- [9] Über die Entschirmung von Protonen, die an starken Wasserstoffbrücken beteiligt sind, informiert eine Zusammenfassung: J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- [10] Zum Einfluß von starken Wasserstoffbrückenbindungen auf Bandenlage und -form der involvierten Element-Wasserstoff-Schwingungen siehe: C. Sandorfy, *Top. Curr. Chem.* 120 (1984) 41; A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 177; siehe auch Zitat [9].
- [11] 5: C₃₂H₄₀N₄. Zers. ab 180 °C. Quader aus Dichlormethan/Hexan; Messung bei Raumtemperatur: tetragonal, Raumgruppe *P4/ncc*, *Z* = 4; *a* = 16.458(4), *c* = 10.699(3) Å; *ρ*_{ber.} = 1.103 g cm^{–3}; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [*λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{Mg} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 565 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*F*_o); *R* = 0.095; *R*_w = 0.097; die H-Atome der Propylgruppen wurden wegen der Fehlordnung bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Messung bei –20 °C: orthorhombisch, Raumgruppe *Pccn*, *Z* = 4; *a* = 16.099(2), *b* = 16.716(2), *c* = 10.619(1) Å; *ρ*_{ber.} = 1.117 g cm^{–3}; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [*λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{Mg} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 998 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*F*_o); *R* = 0.059, *R*_w = 0.060 [15].
- [12] A. Gossauer: *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974, S. 71.
- [13] Die Umlagerung von 5 in 7 ist unter den genannten Reaktionsbedingungen praktisch irreversibel. Infolge leichter Luftoxidation zum Porphycen 6 enthält 7 auch bei vorsichtiger Aufarbeitung gewöhnlich 1–2 % des Oxidationsproduktes.
- [14] 7: C₃₂H₄₀N₄, *Fp* = 250–252 °C, Rhomben aus Dichlormethan/Hexan; monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *Z* = 4; *a* = 17.507(3), *b* = 9.938(2), *c* = 15.742(3) Å, *β* = 93.59(2)°; *ρ*_{ber.} = 1.168 g cm^{–3}; Intensitätsmessun-

gen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, *λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{Mg} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1893 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*F*_o); *R* = 0.060, *R*_w = 0.062. In Analogie zu den Verhältnissen bei dem Paar Porphycen 3/2, 3-Dihydroporphycen [7] hat der Übergang von 6 zu 7 keinen nennenswerten Einfluß auf die Gesamtkonformation des Ringgerüsts (nach wie vor planar). Eine genauere Analyse der Bindungslängen legt den Schluß nahe, daß 7 im Kristall partiell fehlgeordnet ist [15].

- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen an 5 und 7 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54208, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

LiCaN und Li₄SrN₂, Abkömmlinge der Fluorit- bzw. Lithiumnitrid-Struktur**

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

Professor Robert Juza zum 85. Geburtstag gewidmet

Ternäre Nitride (Li, M)₂N^[1] kristallisieren bei Ionenradienverhältnissen^[2] *r*(Li[⊕])/*r*(M^{n⊕}) ≥ 1 bevorzugt in der Fluorit-Struktur. Die Kationen besetzen statistisch (LiMgN^[3]) oder geordnet (LiZnN^[3], Li₃AlN₂^[4], Li₃GaN₂^[4], Li₅GeN₃^[5], Li₅TiN₃^[5], Li₇VN₄^[6], Li₇MnN₄^[7]) die Tetraederlücken einer in etwa kubisch dichtest gepackten Matrix aus Nitrid-Ionen. Auch die erst kürzlich bestimmten Kristallstrukturen von Li₃FeN₂, Li₁₅Cr₇N₉ und Li₆MnN₄ (M = Cr, Mo, W)^[8] passen in dieses Konzept.

In der Reihe der Erdalkalimetallverbindungen ist neben LiMgN (*r*(Li[⊕])/*r*(Mg^{2⊕}) = 1.0) bisher lediglich die Kristallstruktur von LiSrN^[9] bekannt. LiSrN (*r*(Li[⊕])/*r*(Sr^{2⊕}) < 1) kristallisiert in der YCoC-Struktur^[10], die energetisch günstiger ist als eine hypothetische Fluorit-Struktur^[11]. Die homologe Verbindung LiCaN^[12] bot nun die Möglichkeit, ein kristallchemisches Bindeglied zwischen LiMgN und LiSrN zu untersuchen. Darüber hinaus wurde im ternären System Li-Sr-N eine Li-reichere Phase (Li₄SrN₂) erhalten und ihre Kristallstruktur bestimmt. Sie zeigt eine enge Verwandtschaft zur Li₃N-Struktur^[13]. Von den in den Systemen Li-Be-N und Li-Ba-N beobachteten intermediären Phasen^[14, 15] wurden bisher keine für Strukturuntersuchungen geeigneten Einkristalle erhalten.

LiCaN wird aus den Elementen dargestellt. Um Einkristalle für Strukturuntersuchungen zu erhalten, wird ein Gemisch aus Lithium und Calcium (Molverhältnis 6:1) im Tantaltiegel zunächst unter Argon bei 250 °C aufgeschmolzen und anschließend mit Stickstoff (1 atm) bei 850 °C umgesetzt. LiCaN fällt (neben Li₃N) in Form orangefarbener Einkristalle von plättchenförmigem Habitus an. Einphasige, polykristalline Proben von Li₄SrN₂ (dunkel-metallischer Glanz) werden durch Umsetzung von Lithiumnitrid mit Strontium (Molverhältnis Li:Sr = 4:1) unter Stickstoff (1 atm) dargestellt. Man kühlt die Schmelze hierzu von 700 °C innerhalb 12 h auf Raumtemperatur ab.

Die Kristallstruktur von LiCaN^[16] (Abb. 1) ist unmittelbar aus der Fluorit-Struktur abzuleiten. Die Ca-Atome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken, während die Li-Atome

[*] 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 10, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und den Freunden der TH Darmstadt gefördert.