

- [8] I. D. Kuntz, P. von R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1533.
- [9] talc:  $C_{12}H_{16}N_4$ ,  $a = 8.885(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 110.19^\circ$ ,  $V = 635.5(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.093 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $R\bar{3}$ ;  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung bei  $-105(5)^\circ\text{C}$ ,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; Datenreduktion mit empirischer Absorptionskorrektur (3  $\psi$ -Scans), 842 symmetriunabhängige Reflexe. Lösung mit direkten Methoden (MULTAN), Verfeinerung mit least-squares-Techniken (SDP-Paket);  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.054$  für 461 Struktur-faktoren ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) und 71 verfeinerte Parameter.  $-fac\text{-}[(\text{tarc})W(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}] \cdot 2.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ :  $a = 12.491(4)$ ,  $b = 13.414(4)$ ,  $c = 15.365(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114.73(2)$ ,  $\beta = 105.39(2)$ ,  $\gamma = 101.89(2)^\circ$ ,  $V = 2102(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.60$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung bei  $-105(5)^\circ\text{C}$ ,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; Datenreduktion mit empirischer Absorptionskorrektur (3  $\psi$ -Scans), 5503 symmetriunabhängige Reflexe  $h, \pm k, \pm l$ . Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit least-squares-Techniken (SDP-Paket);  $R = 0.0410$ ,  $R_w = 0.0559$  für 5052 Struktur-faktoren ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) und 475 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4020.
- [11] L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **73** (1978) 494.
- [12] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [13] Typische Synthese der Metallkomplexe am Beispiel von  $[(\text{tarc})W(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}]$ : Man stellt sich Lösungen aus 0.33 g (0.67 mmol)  $\text{tarc}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.24 g (0.67 mmol)  $[(C_6H_5)_3W(CO)_3]$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  her. Diese Lösungen werden gleichzeitig innerhalb einer Stunde unter Argon zu 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Beim Zutropfen entfärbt sich das tiefrote  $[(C_6H_5)_3W(CO)_3]$ . Das Lösungsmittel wird abgezogen, und man wäscht den gelben Rückstand mehrmals mit Hexan (Entfernen von  $C_6H_5$ ). Die Ausbeute beträgt 0.35 g (86%) analysenreines Produkt. Korrekte Elementaranalysen für das solvatfreie  $fac\text{-}[(\text{tarc})W(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}]$ .
- [14] A. R. Bulls, C. P. Pippin, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2627.
- [15] T. J. McMurry, M. W. Hossaini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7196.
- [16] E. B. Dreyer, C. T. Lam, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1904.

## ***syn*-Sesqui- und -Sesterbenzobicyclo[2.2.2]octen, Moleküle mit gestapelten Benzolringen\*\***

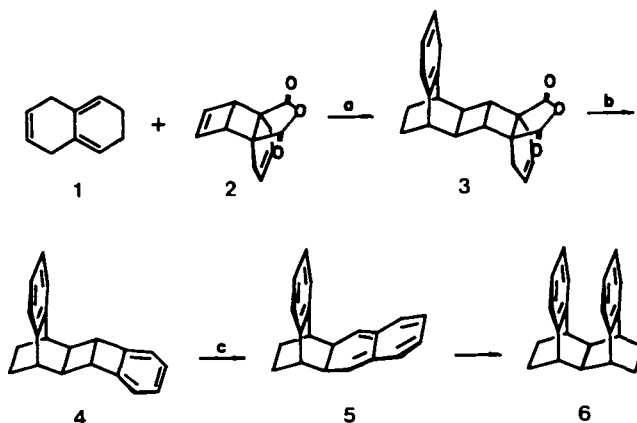
Von Wolfram Grimme\*, Heinz Theo Kämmerling, Johann Lex, Rolf Gleiter\*, Jürgen Heinze\* und Michael Dietrich

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Einheitliche Stapelung planarer  $\pi$ -Systeme ist das Bauprinzip für leitfähige organische Kristalle, die durch Überlappung der molekularen Grenzorbitale Leitungsbänder ausbilden. Moleküle mit gestapelten  $\pi$ -Systemen finden sich wenig und nur mit sehr begrenzter Anzahl von Schichten. Bei den Multidecker-Cyclophanen<sup>[1]</sup> sind die  $\pi$ -Systeme gegeneinander verdreht, um Spannung abzubauen, wodurch sie sich von leitfähigen Molekülkristallen unterscheiden. Ein anderer Typ der Stapelfixierung liegt im *syn*-Sesquibenzonorboren vor; hier hält ein starrer Tetracyclus zwei Benzolringe exakt voreinander, neigt sich jedoch um  $18.6^\circ$  gegen-

einander<sup>[2]</sup>. Wir versuchen, analoge mehrschichtige Stapel durch Aneinandereihen von Benzobicyclo[2.2.2]octen-Einheiten aufzubauen und berichten hier über erste Ergebnisse.

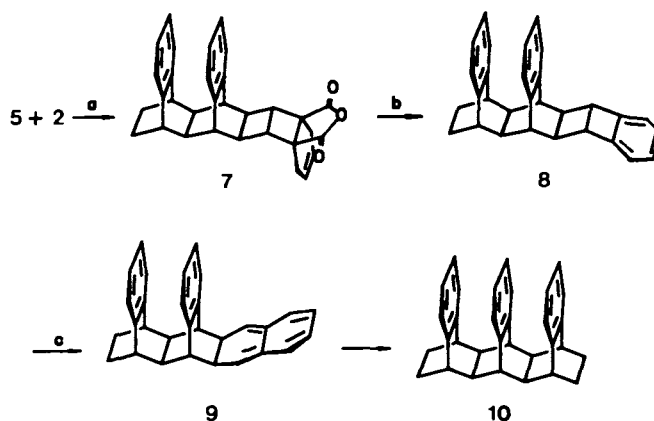
Das Anhydrid **2**, ein maskiertes Naphthalin, reagiert als Dienophil und ist zur Synthese von Diels-Alder-Addukten an die Seite b des Naphthalins eingesetzt worden<sup>[3]</sup>. Mit dem Isotetralin **1** bildet es das *endo*-Addukt **3**, das sich in zwei Schritten zum Dibenzo-Tetracyclus **4** oxidieren läßt (Schema 1). Die thermische Öffnung seiner Benzobicyclo[2.2.0]hexen-



Schema 1. a: Xylol,  $140^\circ\text{C}$ , 19 h, 60%; b) 1)  $\text{NEt}_3$  0.03 M in 90 proz. wäßrigem Pyridin,  $20^\circ\text{C}$ , 3 h,  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 2) DDQ in  $\text{CCl}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 12 h, 53%; c) 1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$  0.8 M in Xylol,  $120^\circ\text{C}$ , 4 h; 2) *N*-Hydroxy-2-thiopyridon 0.8 M in Toluol,  $20^\circ$ , 15 min; 3) *t*BuSH 0.35 M in Toluol, Rückfluß 3.5 h, 62%, 0.51 g.

Einheit führt zum 2,3-Dihydronaphthalin-Derivat **5**, das auf seiner konvexen Seite Dienophile leicht addiert. Mit Acrylsäurechlorid entsteht das *syn*-Sesquibenzobicyclo[2.2.2]octen-5-carbonsäurechlorid, das nach Barton zur Stammverbindung **6** abgebaut wird.

Das 2,3-Dihydronaphthalin **5** addiert auch das Anhydrid **2** auf seiner konvexen Seite zum *syn*-Sesquibenzobicycloocten **7** (Schema 2). Elektrolyse und Nachoxidation mit 2,3-Dichlor-



Schema 2. a: Toluol, Rückfluß, 5 h, 93%; b) 1)  $\text{NEt}_3$  0.02 M in 90 proz. wäßrigem Pyridin,  $20^\circ\text{C}$ , 3 h,  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 2) DDQ in  $\text{CCl}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 12 h, 21%; c) 1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$  0.3 M in Xylol,  $120^\circ\text{C}$ , 3 h; 2) *t*BuOOH 5 M in  $\text{CHCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 2 h; 3) Cumol, Rückfluß, 2 h, 43%, 40 mg.

5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) führen zum Tribenzo-Hexacyclus **8**, der sich wiederum thermisch zum 2,3-Dihydronaphthalin **9** öffnen läßt. Cycloaddition von Acrylsäurechlorid an die freie Seite von **9** und anschließender Ab-

[\*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. H. T. Kämmerling, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41

Prof. Dr. R. Gleiter  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. M. Dietrich  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Nichtkovalente Wechselwirkungen" gefördert.

bau über den *tert*-Butylperester liefern das all-*syn*-Sesterbenzobicyclo[2.2.2]octen **10**. Die wichtigen physikalischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **3**, **4**, **6–8** und **10**.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 90 (**3**, **4**) oder 300 MHz, in  $\text{CCl}_4$  (**4**) oder  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 75.5 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als Standard. Befriedigende Elementaranalysen von **4** und **6**.

<b>3</b> : $F_p = 240^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 5.93$ (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 2.72 (s, 4H), 2.62–2.37 (m, 4H), 2.33 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.37 (AA'BB', $\Delta\nu = 12$ Hz, 4H); MS (70 eV): $m/z$ 334 ( $M^+$ , 3%), 132 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ , 57), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 62), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100)
<b>4</b> : $F_p = 138^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.18$ (s, 4H), 7.00 (AA'BB', $\Delta\nu = 15$ Hz, 4H), 3.10 (m, 2H), 2.90 (s, 2H), 2.50 (m, 2H), 1.55 (AA'BB', $\Delta\nu = 18$ Hz, 4H)
<b>6</b> : $F_p = 125^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 6.59$ (AA'XX', $J + J' = 8.6$ Hz, $\Delta\nu = 46$ Hz, 8H), 2.79 (s, 4H), 2.36 (s, 2H), 1.45 (AA'XX', $\Delta\nu = 184$ Hz, 8H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 140.63$ , 125.35, 124.73, 43.60, 39.33, 27.87; UV ( <i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 252 (640), 259 (910), 273 (380); MS (70 eV): $m/z$ 286 ( $M^+$ , 23%), 130 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ , 100), 128 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ , 55)
<b>7</b> : $F_p = 275^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 6.60$ (AA'XX', $J + J' = 8.5$ Hz, $\Delta\nu = 52$ Hz, 4H), 6.59 (AA'XX', $J + J' = 8.5$ Hz, $\Delta\nu = 44$ Hz, 4H), 5.94 (m, 2H), 2.81 (s, 4H), 2.78 (s, 2H), 2.44 (AB, $^2J = 17$ Hz, $\Delta\nu = 72$ Hz, 4H), 2.27 (s, 2H), 1.44 (AA'XX', $J + J' = 7.1$ Hz, $\Delta\nu = 176$ Hz, 4H), 1.72 (s, 2H); MS (70 eV): $m/z$ 460 ( $M^+$ , 10%), 130 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ , 100%), 128 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ , 45), 115 ( $\text{C}_9\text{H}_7^+$ , 15)
<b>8</b> : $F_p = 148^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.04$ (AA'XX', $J + J' = 8.0$ Hz, $\Delta\nu = 26$ Hz, 4H), 6.67 (AA'XX', $J + J' = 8.6$ Hz, $\Delta\nu = 26$ Hz, 4H), 6.53 (AA'XX', $J + J' = 8.5$ Hz, $\Delta\nu = 38$ Hz, 4H), 2.99 (s, 2H), 2.83 (s, 2H), 2.65 (s, 2H), 2.54 (m, 2H), 2.19 (s, 2H), 1.43 (AA'XX', $J + J' = 7.4$ Hz, $\Delta\nu = 170$ Hz, 4H); MS (70 eV): $m/z$ 386 ( $M^+$ , 4%), 130 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ , 100), 128 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ , 45), 115 ( $\text{C}_9\text{H}_7^+$ , 15)
<b>10</b> : $F_p = 292^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 6.41$ (AA'XX', $J + J' = 8.6$ Hz, $\Delta\nu = 59.2$ Hz, 8H), 5.98 (AA'XX', $J + J' = 8.6$ Hz, $\Delta\nu = 58.4$ Hz, 4H), 2.73 (s, 2H), 2.69 (s, 4H), 2.37 (s, 4H), 1.26 (AA'XX', $\Delta\nu = 200$ Hz, 4H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 140.66$ , 136.60, 126.71, 125.51, 124.92, 124.26, 45.32, 44.68, 38.93, 28.22; UV ( <i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 250 (840, sh), 258 (980) 264 (750, sh), 272 (540, sh); MS (70 eV): $m/z$ 414 ( $M^+$ , 28%), 130 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ , 100), 128 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ , 70), 115 ( $\text{C}_9\text{H}_7^+$ , 22)

Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **6** nahezu  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abb. 1)<sup>[4, 5]</sup>. Die beiden Benzolringe sind um  $21.2^\circ$  voneinander weggeneigt; ihr Abstand beträgt an der Basis 3.04 Å, an der oberen Kante 3.84 Å. Dieser Abstand ist kleiner als derjenige in Graphit (3.7 Å) und vergleichbar mit dem in partiell geladenen Tetrathiafulvalen(TTF)-Stapeln (3.47 Å) im leitenden Tetracyanquinodimethan(TCNQ)-TTF-Kristall<sup>[6]</sup>. Die durch Kraftfeldrechnungen MMX ermittelte Struktur gibt die Neigung der Benzolringe und ihren Basisabstand gut wieder ( $18.6^\circ$ , 3.02 Å); die Spannungsenergie von  $41.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die nur  $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der von zwei getrennten Benzobicycloocten-Einheiten liegt, wird vermutlich zu gering berechnet.

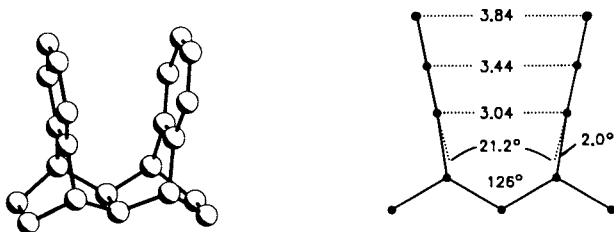


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome) als PLUTO-Zeichnung und Projektion in  $\sigma$ , (Ebenenwinkel  $^\circ$ , Ebenenabstände [Å]).

Auch **10** hat, nach einer Röntgenstrukturanalyse, annähernd  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abb. 2)<sup>[7]</sup>. Die Neigung zwischen den benachbarten Benzolringen erhöht sich hier auf  $21.7^\circ$ , der Basisabstand auf 3.09 Å. Die größere Entfernung der Benzolringe in **10** überrascht auf den ersten Blick, da die Kraftfeldrechnung diese Werte mit  $16.9^\circ$  bzw. 3.01 Å voraussagt.

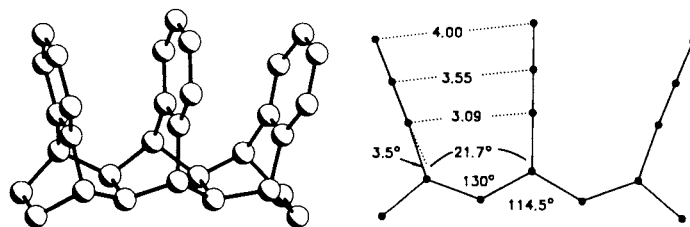


Abb. 2. Struktur von **10** im Kristall (ohne Wasserstoffatome) als PLUTO-Zeichnung und Projektion in  $\sigma$ , (Ebenenwinkel  $^\circ$ , Ebenenabstände [Å]).

Die falsche Tendenz der berechneten Daten erklärt sich daraus, daß bei der Überlappung voll besetzter Orbitale (hier HOMOs von Benzol) die Abstoßung mit der Anzahl der beteiligten Orbitale zunimmt; dieser quantenmechanische Effekt wird vom Kraftfeld jedoch nicht berücksichtigt.

Die Photoelektronen(PE)-Spektren von **6** und **10** zeigen eine starke Aufspaltung der Orbitale der gestapelten Benzolringe an. Die ersten vier bzw. sechs Ionenzustände (Tabelle 2) lassen sich durch Ionisation aus den  $\pi$ -MOs der zwei bzw. drei Benzolringe erklären. Jeder Benzolring steuert dazu zwei nicht mehr entartete MOs ( $e_A$ ,  $e_S$ ) bei (Schema 3).



Schema 3. Benzol- $\pi$ -Molekülorbitale der Symmetrie  $e_A$  und  $e_S$ .

Im Falle von **6** lassen sich die beiden ersten PE-Banden, die 0.4 eV getrennt sind, durch die Ionisation aus der bindenden und der antibindenden Linearkombination der  $e_A$ -MOs zuordnen. Bande 3 und 4 folgen aus den entsprechenden Linearkombinationen von  $e_S$ . Die Zuordnung der PE-Banden von **10** erfolgt analog (Tabelle 2): eine relativ starke Aufspaltung (0.4 eV) der  $e_A$ -, eine kleine der  $e_S$ -Molekülorbitale.

Tabelle 2. Ionisierungsenergien  $E_v$  [eV] von **6** und **10** in der Gasphase (mit Zuordnung).

<b>6</b> : 7.8 (15b <sub>1</sub> ); 8.2 (17a <sub>1</sub> ); 8.8, 8.9 (11a <sub>2</sub> , 12b <sub>2</sub> )
<b>10</b> : 7.4 (20b <sub>1</sub> ); 7.8 (26a <sub>1</sub> ); 8.2 (19b <sub>1</sub> ); 8.5, 8.8 (14a <sub>2</sub> , 19b <sub>2</sub> , 13a <sub>2</sub> )

Die relativ geringe Ionisierungsenergie von **10** regte dazu an, die Verbindung auch in Lösung zu oxidieren. Tatsächlich zeigt das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $-20^\circ\text{C}$  gemessene Cyclovoltammogramm die schrittweise Bildung des Mono- und Dikations bei  $E_1 = 1.280 \text{ V}$  bzw.  $E_2 = 1.738 \text{ V}$  als reversiblen Prozeß (Abb. 3). Das ungewöhnliche Auftreten eines stabilen Mono- und Dikations läßt sich durch die Ionisation

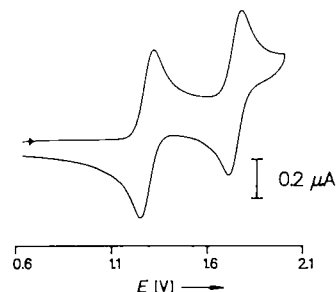


Abb. 3. Cyclovoltammogramm der Oxidation von **10** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ . Meßbedingungen:  $c = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = -20^\circ\text{C}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

aus energiereichen, über das gesamte  $\pi$ -System ausgedehnten MOs erklären, die die positiven Ladungen über drei Benzolringe delokalisieren und damit die Coulomb-Abstoßung herabsetzen können. Die Oxidation von **10** ist gegenüber der von Benzol ( $E^0 > 2.40$  V)<sup>[7]</sup> um mehr als 1.2 V erleichtert. Nach unserer Kenntnis ist **10** der erste reversibel oxidierbare Kohlenwasserstoff, der nur aus Benzol- $\pi$ -Systemen besteht<sup>[8]</sup>.

Das Aneinanderreihen *syn*-ständiger Benzobicycloocten-Einheiten mit Hilfe des Bausteins **2** läßt sich fortsetzen, so daß der Aufbau ausgedehnter MOs aus den HOMOs von Benzol an weiteren Homologen von **6** und **10** studiert werden kann.

Eingegangen am 27. September 1990 [Z. 4211]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131323-95-0; 2, 122999-09-1; 3, 131323-96-1; 4, 131323-97-2; 5, 131352-05-1; 6, 131323-98-3; 7, 131323-99-4; 8, 131324-00-0; 9, 131324-01-1; 10, 131324-02-2; Acrylchlorid, 814-68-6.

- [1] T. Otsubo, S. Mizogami, J. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3519.
- [2] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90** (1978) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 271.
- [3] W. Grimme, P. Höner, H. T. Kämmerling, R. Waldraff, J. Wirz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1353.
- [4] **6** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.258(1)$ ,  $b = 16.295(3)$ ,  $c = 17.995(3)$  Å,  $\alpha = 83.03(2)$ ,  $\beta = 80.86(2)$ ,  $\gamma = 74.76(2)$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.241$  g cm<sup>-3</sup>, Messung bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung bis  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ . Von 8109 gemessenen Reflexen wurden 3767 mit  $I \geq 2\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft. Bei der Verfeinerung wurden die C-Atome anisotrop behandelt. Bedingt durch die große Anzahl von Atomen (66 C- und 66 H-Atome in der asymmetrischen Einheit) wurden im letzten Verfeinerungszyklus die H-Atome pauschal mit dem H-C-Abstand von 0.95 Å und dem isotropen Temperaturfaktor  $B = 4$  Å<sup>2</sup> berücksichtigt; dies führte zu  $R = 0.062$  und  $R_w = 0.068$ .
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30** (1974) 763.
- [7] **10** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.632(1)$ ,  $b = 11.065(3)$ ,  $c = 12.322(3)$  Å,  $\alpha = 107.59(2)$ ,  $\beta = 96.89(2)$ ,  $\gamma = 100.19(2)$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.269$  g cm<sup>-3</sup>, Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ . Von 4717 gemessenen Reflexen wurden 2090 mit  $I \geq 2\sigma(I)$  bei der Verfeinerung (C anisotrop, H isotrop) berücksichtigt.  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.045$  [5].
- [8] M. Dietrich, J. Mortenson, J. Heinze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1131.
- [9] L. Ebersson, J. H. D. Utley in M. M. Baizer, H. Lund (Hrsg): *Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1983, S. 409.

## Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]: Ein Nitridoferrat(II) mit CO<sub>2</sub>-isosteren Anionen [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>, eine Defektvariante des Li<sub>3</sub>N-Strukturtyps\*\*

Von Axel Gudat, Rüdiger Kniep\* und Albrecht Rabenau†

Nitridoferrate sind bisher kaum bekannt. Die Struktur der bereits 1928 von Frankenburger et al.<sup>[1]</sup> durch Reaktion von

Li<sub>3</sub>N mit elementarem Eisen unter Stickstoff erhaltenen Verbindung Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub> wurde erst im Jahre 1990 als Nitridoferrat(III) mit eindimensional unendlichen, SiS<sub>2</sub>-isosteren Tetraederketten aus [FeN<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>-Einheiten ( $\frac{1}{2}[\text{FeN}_2]^{3-}$ ) bestimmt<sup>[2]</sup>. In den ternären Systemen Ca-Fe-N und Ba-Fe-N<sup>[3]</sup> wurden kürzlich Nitridoferrate(III) mit [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-isosteren Anionen [FeN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> gefunden: (Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup>. Mit Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] gelang uns nun die Synthese eines Nitridoferrats(II), das zu CO<sub>2</sub> isostrukturelle [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Einheiten enthält.

Nitridoferrate sind ein „kristallchemisches Bindeglied“ in der Reihe der bis heute untersuchten Lithium- und/oder Erdalkalimetall-Nitridometallate von Übergangsmetallen: Nitridometallate von Übergangsmetallen mit Gruppennummern < 8 enthalten isolierte Tetraeder-Anionen [MN<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> mit den Metallen in ihren höchsten oder zumindest in hohen Oxidationsstufen, z. B. Li<sub>7</sub>[V<sup>V</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[6]</sup>, Li<sub>6</sub>[Cr<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[7]</sup>, Li<sub>7</sub>[Mn<sup>V</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[8]</sup>, Ba<sub>3</sub>[Mo<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>] und Ba<sub>3</sub>[W<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[9]</sup>. Als 32 e<sup>-</sup>-Systeme sind die Tetraeder-Anionen [MN<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> den Orthosäure-Anionen (Oxo-Anionen) verwandt. Die Anionenteilstrukturen der Nitridoferrate genügen ebenfalls Prinzipien der Isosterie, jedoch weist das Übergangselement hier häufig eine kleinere Koordinationszahl (CN) auf: Fe<sup>III</sup> mit CN = 4 in Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>], Fe<sup>III</sup> mit CN = 3 z. B. in Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>] und Fe<sup>II</sup> mit CN = 2 in Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]. Die niedrigere Oxidationsstufe und die lineare Koordination von Eisen in den Anionen [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> stellen eine Verbindung zu den niedervalenten Nitridonickelaten her, die Nickel ebenfalls mit CN = 2 enthalten und Anionenteilstrukturen  $\frac{1}{2}[\text{NiN}_2]^{2-}$  bilden, z. B. Ba[NiN]<sup>[10]</sup>, Sr<sub>3</sub>[Li<sub>3</sub>(NiN)<sub>4</sub>]<sup>[11]</sup> und (Ba<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>[NiN]<sub>6</sub><sup>[12]</sup>.

Das ternäre System Li-Fe-N enthält neben dem thermodynamisch stabilen Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup> auch metastabile Phasen<sup>[13, 14]</sup>, die durch schnelles Abkühlen oder Abschrecken der Schmelzen zugänglich sind. Deshalb schmolzen wir Lithium (99.5%; Ventron; unter Argon geschält) in einem Eisentiegel (ST 37 K) im Vakuum auf und setzten es unter kontinuierlicher Temperaturerhöhung auf 900 °C mit Stickstoff (5.0; Oxyorb;  $p(\text{N}_2) = 100\text{--}800$  mbar) um. Die Schmelze wurde 5 h bei dieser Temperatur belassen und danach in einen wassergekühlten Eisentiegel abgeschreckt. Die so erhaltenen Produkte sind hydrolyseempfindlich, von dunkel-metallischem Glanz und bestehen (neben Li<sub>3</sub>N, Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>] und amorphen Anteilen) bis zu 80% aus metastabilen Mischkristallphasen des Li<sub>3</sub>N-Typs<sup>[15–17]</sup> sowie dessen Überstrukturvarianten. Die Zusammensetzungen der Mischkristallphasen liegen zwischen Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)N] ( $0 \leq x \leq 1$ ) und Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1-3x</sub>Fe<sub>x</sub>)N] ( $0 \leq x \leq 0.33$ ), diejenigen der Überstrukturvarianten bei Li<sub>4</sub>Fe<sub>x</sub>N<sub>2</sub> ( $x = 1.0\text{--}1.04$ ). Aus den grob zerstoßenen Reguli wurden unter wasserfreiem Paraffin Kristalle von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] in Form orthogonaler Prismen isoliert.

Die Kristallstruktur von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[18]</sup> (Abb. 1) kann als Defektvariante des Li<sub>3</sub>N-Typs<sup>[15, 16]</sup> ( $\cong \text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\square_{0.5}\text{N}$ ) beschrieben werden, in der Li<sub>2</sub>N-Schichten über linear koordiniertes Eisen(II) verknüpft werden. Durch die geordnete Fe<sup>II</sup>-Verteilung zwischen den Li<sub>2</sub>N-Schichten resultiert eine orthorhombische Elementarzelle, deren Identitätsperiode entlang [001] doppelt so groß ist wie die von Li<sub>3</sub>N. Die Anionenteilstruktur von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] besteht aus isolierten, CO<sub>2</sub>-isosteren [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Hanteln (16-Valenzelektronensystem) mit Bindungslängen Fe-N von 186(1) pm (Bindungslängen Li-N innerhalb der  $\frac{1}{2}[\text{LiN}_2]$ -Ketten in Li<sub>3</sub>N: 193.8(1) pm<sup>[16]</sup>). Vergleicht man diese Bindungslängen mit Fe<sup>III</sup>-N-Bindungslängen, so sind diese bei CN = 3 ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup>) kürzer (177(2) bzw. 173(1) pm), bei CN = 4 dagegen (Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup>) deutlich länger (195(1) pm). Die kürzeste bisher bekannte Fe-N-Bindung (166.1 (1) pm) liegt im Tetraphenylporphyrinatokom-

\* Prof. Dr. R. Kniep<sup>[1]</sup>, Dipl.-Chem. A. Gudat, Prof. Dr. A. Rabenau<sup>†</sup> Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

† Ständige Adresse: Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert.