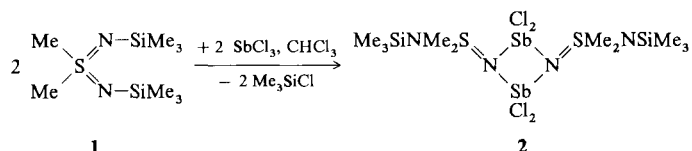


Synthese und Struktur eines N_2Sb_2 -Rings mit unterschiedlich koordinierten Antimonatomen**

Von Herbert W. Roesky*, Kay Hübner, Mathias Noltemeyer und Michael Schäfer

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_3$ reagierte mit TeCl_4 zu einem viergliedrigen Te_2N_2 -Ring und nicht, wie wir erwartet hatten, zum Chlor-verbrückten Heterocyclus^[1]. Es stellte sich daher die Frage, wie sich SbCl_3 , die entsprechende Verbindung des Nachbarelements Antimon, bei der Umsetzung mit einem $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}$ -System verhält. Die Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl) dimethylschwefeldiimid **1**^[2] mit SbCl_3 in Trichlormethan im Molverhältnis 1:1 führt zum Sb_2N_2 -System **2**.



2 ist ein farbloser, an Luft beständiger Feststoff, der aus MeCN kristallisiert werden kann. Die Molekülstruktur von **2** (Abb. 1 oben) überraschte. Wie im Falle der eingangs erwähnten Reaktion mit TeCl_4 war ein viergliedriger Stickstoff-Metall-Ring entstanden, dessen chemisch äquivalente Antimonatome $\text{Sb}(1)$ und $\text{Sb}(2)$ jedoch unterschiedlich koordiniert sind. Beide Antimonatome weisen in erster Näherung eine pseudo-trigonal-bipyramidale Umgebung auf. Im Falle von $\text{Sb}(1)$ nehmen $\text{N}(1)$ und $\text{N}(2)$ äquatoriale [$\text{Sb}(1)-\text{N}(1)$ 209.6(2), $\text{Sb}(1)-\text{N}(2)$ 212.7(2) pm], $\text{Cl}(1)$ und $\text{Cl}(2)$ [$\text{Sb}(1)-\text{Cl}(1)$ 261.8(1), $\text{Sb}(1)-\text{Cl}(2)$ 259.0(1) pm] dagegen axiale Positionen ein. Im Falle von $\text{Sb}(2)$ sind $\text{N}(2)$ und $\text{Cl}(3)$ [$\text{Sb}(2)-\text{N}(2)$ 206.4(2), $\text{Sb}(2)-\text{Cl}(3)$ 239.3(1) pm] in äquatorialen und $\text{N}(1)$ und $\text{Cl}(4)$ [$\text{Sb}(2)-\text{N}(1)$ 223.3(2), $\text{Sb}(2)-\text{Cl}(4)$ 258.0(1) pm] in axialen Stellungen. Eine derartige Betrachtungsweise macht die unterschiedlichen Sb-N- und Sb-Cl-Bindungslängen verständlich.

2 ist im Kristall zu Ketten assoziiert (Abb. 1 unten). Innerhalb einer Kette betragen die Cl-Sb-Abstände 375 pm [$\text{Sb}(2) \cdots \text{Cl}(3a)$, $\text{Cl}(3) \cdots \text{Sb}(2a)$] und 411 pm [$\text{Sb}(2) \cdots \text{Cl}(4b)$, $\text{Cl}(4) \cdots \text{Sb}(2b)$]. Berücksichtigt man die durch die Assoziation hinzugekommenen Atome, so ist $\text{Sb}(2)$ verzerrt oktaedrisch koordiniert. Darüber hinaus nehmen wir an, daß vor allem die *cis*-ständigen $\text{Me}_3\text{SiNSMe}_2$ -Reste die Koordinationssphäre der Antimonatome festlegen. Der viergliedrige Sb_2N_2 -Ring ist nicht eben, sondern gefaltet (ca. 10° um die $\text{Sb}(1) \cdots \text{Sb}(2)$ -Achse). Die Abweichungen von der besten Ebene betragen ca. ± 50 pm^[3]. Der Mittelwert der Sb-N-Abstände (213.0 pm) ist denen in bekannten viergliedrigen Sb_2N_2 -Ringern vergleichbar^[4-6].

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Singulets bei $\delta = 3.6$ (S-Me₂) und $\delta = 0.5$ (Si-Me). Im Massenspektrum entspricht der Peak mit dem höchsten *m/z*-Wert (341) dem Fragment-Ion [*M*/2 - Me]⁺. Im ^{121}Sb -Mößbauer-Spektrum (Abb. 2)^[7] beobachtet man zwei Antimonplätze mit den für Sb^{III}-Verbindungen typischen Isomerievverschiebungen von $-13.5(1)$ ($\text{Sb}(1)$) und

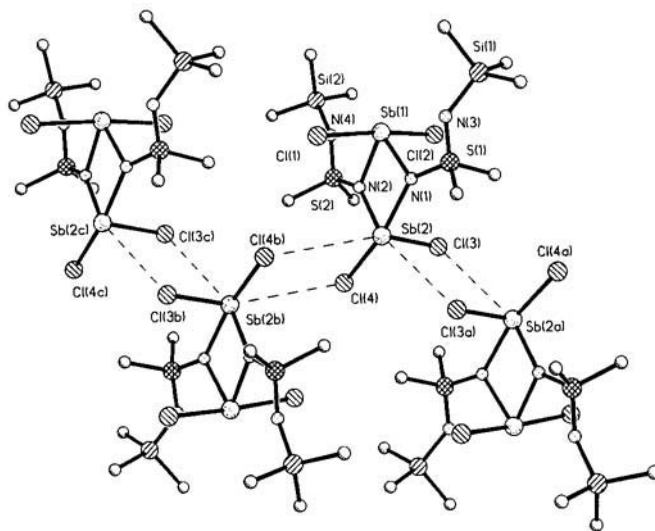
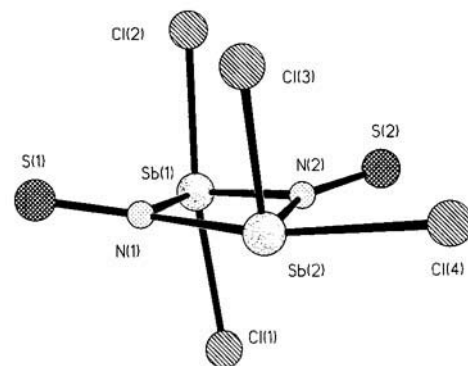


Abb. 1. Oben: Struktur des Sb_2N_2 -Rings von **2** mit unmittelbaren Nachbarn unten: Anordnung von vier Molekülen **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: $\text{Sb}(1)-\text{Cl}(1)$ 261.8(1), $\text{Sb}(1)-\text{Cl}(2)$ 259.0(1), $\text{Sb}(1)-\text{N}(1)$ 209.6(2), $\text{Sb}(1)-\text{N}(2)$ 212.7(2), $\text{Sb}(2)-\text{Cl}(3)$ 239.3(1), $\text{Sb}(2)-\text{Cl}(4)$ 258.0(1), $\text{Sb}(2)-\text{N}(1)$ 223.3(2), $\text{Sb}(2)-\text{N}(2)$ 206.4(2), $\text{S}(1)-\text{N}(1)$ 155.7(3), $\text{S}(1)-\text{N}(3)$ 149.5(3), $\text{S}(2)-\text{N}(2)$ 157.1(3), $\text{S}(2)-\text{N}(4)$ 149.1(3), $\text{Sb}(1)-\text{N}(1)-\text{Sb}(2)$ 105.1(1), $\text{Sb}(1)-\text{N}(2)-\text{Sb}(2)$ 110.2(1), $\text{N}(1)-\text{Sb}(1)-\text{N}(2)$ 72.9(1), $\text{N}(1)-\text{Sb}(2)-\text{N}(2)$ 71.3(1), $\text{Cl}(1)-\text{Sb}(1)-\text{N}(1)$ 91.4(1), $\text{Cl}(3)-\text{Sb}(2)-\text{Cl}(4)$ 87.0(1), $\text{Cl}(2)-\text{Sb}(1)-\text{N}(1)$ 90.1(1), $\text{N}(2)-\text{Sb}(2)-\text{Cl}(3)$ 98.0(1).

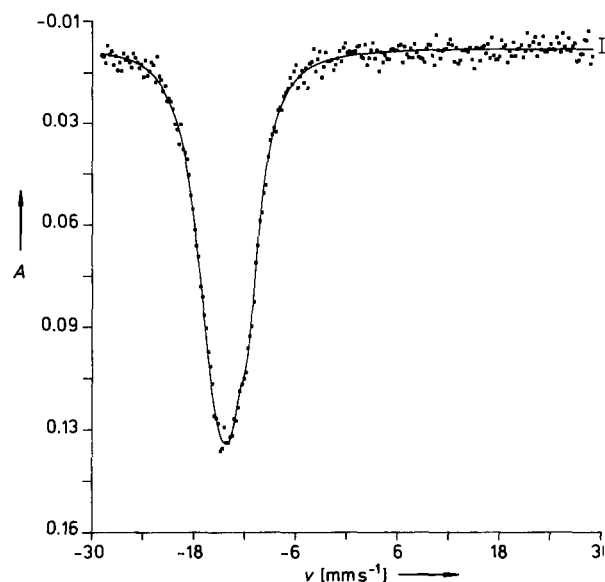


Abb. 2. ^{121}Sb -Mößbauer-Spektrum von **2**. *A* = Resonanzabsorption, *v* = Relativgeschwindigkeit.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K. Hübner, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen
Dipl.-Chem. M. Schäfer
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

– 14.9 mm s⁻¹ (Sb(2)). Aufgrund der 24 einander überlappenden Linien des Spektrums ist die Bestimmung der Quadrupolaufspaltung nicht sicher möglich. Die beste Anpassung ergab Werte von $\Delta E^Q = 21.0(1.0)$ (Sb(1)) und $\Delta E^Q = -13.4(1.5)$ mm s⁻¹ (Sb(2)). Die negative Quadrupolaufspaltung an Sb(2) (einkernige trigonal-bipyramidal koordinierte Sb^{III}-Verbindungen weisen im allgemeinen positive Quadrupolaufspaltungen auf^[9]) kann wahrscheinlich auf die nahezu senkrechte Anordnung der beiden freien Elektronenpaare der Sb-Atome zurückgeführt werden. Unter der Annahme, daß der elektrische Feldgradient nur durch die Lage der freien Elektronenpaare bestimmt wird^[10], führt diese Anordnung nach dem Punktladungsmodell^[11] für ideal trigonal-bipyramidal koordinierte Sb-Atome zu einem Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen von 2:–1. Berücksichtigt man die Näherungen (Einfluß der übrigen Liganden auf den elektrischen Feldgradienten, Abweichungen von der ideal trigonal-bipyramidalen Struktur, Anpassungsfehler aufgrund der zwei übereinanderliegenden Sb-Plätze), ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment überraschend gut.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß die Verbindung **2** das erste viergliedrige Ringsystem ist, welches im festen Zustand bei chemisch äquivalenten Elementen unterschiedliche Umgebungen an zwei Ringatomen aufweist.

Experimentelles

2: 1.2 g (4.9 mmol) **1**, gelöst in CHCl₃ (40 mL) werden innerhalb von 1 h bei Raumtemperatur zu 1.1 g (4.9 mmol) SbCl₃ in CHCl₃ (100 mL) getropft. Schon zu Beginn des Zutropfens beginnt die vorher klare Lösung einzutrüben. Nach dem Zutropfen läßt man 12 h bei Raumtemperatur weiterrühren und filtriert den entstandenen weißen, flockigen Feststoff ab. Man läßt das Filtrat bei Raumtemperatur einen Tag stehen, dabei fällt erneut Feststoff aus, der durch Filtrieren entfernt wird. Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet. Es bleibt ein gelber, körniger Feststoff zurück, der in MeCN gelöst wird. Nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur erhält man für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2**. Ausbeute: 0.3 g, Fp = 165°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1260\text{vs}, 1094\text{vs}, 975\text{vs}, 842\text{vs}, 758\text{vs}, 636\text{vs}, 535\text{s}, 415\text{m}, 313\text{s}$. – Korrekte C, N-Analyse.

Eingegangen am 12. März,
ergänzte Fassung am 12. Juni 1990 [Z 3849]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

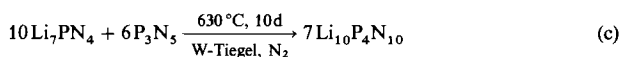
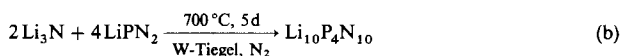
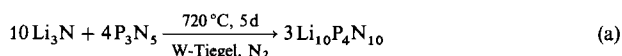
Li₁₀P₄N₁₀ – ein Lithium-phosphor(v)-nitrid mit dem neuen komplexen Anion P₄N₁₀^{10-*}

Von Wolfgang Schnick* und Ute Berger

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphor(v)-nitride sind, ähnlich wie die Nitride anderer leichter Hauptgruppenelemente – Bor, Aluminium, Silicium –, potentielle Ausgangssubstanzen für die Entwicklung neuer keramischer Materialien mit speziellen Eigenschaften^[1]. Ein systematischer Einstieg in die Verbindungsklasse der binären Phosphor(v)-nitride und seiner ternären Verbindungen mit elektropositiven Elementen wurde jedoch in der Vergangenheit dadurch verhindert, daß für die gesamte Substanzklasse Darstellungsmethoden fehlten, die zu definierten, reinen oder einkristallinen Produkten führten. Kürzlich gelang uns über eine neue Methode der präparative Zugang zu definiertem und feinkristallinem P₃N₅^[2]. Durch Umsetzung der binären Nitride P₃N₅ und Li₃N erhielten wir reines Li₇PN₄ sowie LiPN₂, deren genaue strukturelle Charakterisierung erstmals zu detaillierten Kenntnissen über den Aufbau von Phosphor(v)-nitriden im Festkörper führte^[3, 4]. In Li₇PN₄ wurden „isolierte“ PN₄³⁻-Ionen gefunden, während in LiPN₂ mit einer β -Cristobalit-analogen P-N-Teilstruktur der höchste denkbare Vernetzungsgrad allseitig eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder erreicht wird. Beide Verbindungen zeigen eine nennenswerte Beweglichkeit der Kationen im Festkörper und sind neuartige Lithium-Ionenleiter^[5].

Mit Li₁₀P₄N₁₀ haben wir nun ein neues Lithium-phosphor(v)-nitrid entdeckt, welches bezüglich seiner Zusammensetzung zwischen Li₇PN₄ und LiPN₂ liegt und somit das erste Beispiel eines Phosphor(v)-nitrids mit einem mittleren Kondensationsgrad von PN₄-Tetraedern bietet. Li₁₀P₄N₁₀ kann durch Festkörperreaktion der binären Nitride Li₃N und P₃N₅ [Gl. (a)] sowie durch Umsetzung von LiPN₂ mit Li₃N [Gl. (b)] oder von Li₇PN₄ mit P₃N₅ [Gl. (c)] erhalten werden. Die Titelverbindung fällt dabei in Form eines farblosen Pulvers und transparenter oktaedrischer Einkristalle an^[6].



Nach der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen^[7] ist Li₁₀P₄N₁₀ ionisch aufgebaut und enthält das neue komplexe Anion P₄N₁₀¹⁰⁻, welches isoelektronisch zum molekularen Phosphor(v)-oxid P₄O₁₀ ist (Abb. 1). Das Anion hat im Festkörper ideale T_d-Symmetrie. Im IR-Spektrum von Li₁₀P₄N₁₀ werden erwartungsgemäß sechs Schwingungsbanden des komplexen Anions im Bereich von 540 bis 1070 cm⁻¹ beobachtet^[8]. Die P-N-Bindungen zu den terminalen Stickstoffatomen des P₄N₁₀¹⁰⁻-Ions sind deutlich kürzer als die zu verbrückenden N-Atomen (P-N2: 158.1(3) pm, P-N1: 167.6(3) pm). Als Ursache hierfür werden erhöhte Anteile

[1] J. Münzenberg, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1915.
[2] R. Appel, I. Ruppert, F. Knoll, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2492.

[3] **2** (*M_r* = 712.0): Raumgruppe P2₁/c, *a* = 942.9(1), *b* = 1608.3(2), *c* = 1700.1(2) pm, $\beta = 93.63(1)^\circ$, *V* = 2.5730 nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.84 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.7 mm³, Siemens-Stoe AED2-Vierkreisdiffraktometer, 4986 Reflexe von 7.0 bis $2\theta = 45^\circ$ (*M₀K α* ; $\lambda = 71.069 \text{ pm}$), 3339 symmetrieunabhängige Reflexe und 3025 mit $F > 3\sigma(F)$ für die Verfeinerung (SHELXTL Plus): *R* = 0.0207, *R_w* = 0.0261, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54657, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388** (1972) 207.

[5] G. Rajca, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1219.

[6] W. Neubert, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **100** (1988) 298; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 287.

[7] Quelle (Ba¹²¹SnO₃) und Absorber wurden in einem Badkryostaten mit flüssigem He auf 4.2 K gekühlt. Als Detektor wurde ein NaI(Tl)-Szintillationsdetektor verwendet. Für die Messung wurden sowohl der 37.2 keV Mößbauer-Übergang als auch der bei etwa 8 keV liegende escape-peak des NaI-Kristalls benützt. Das Spektrum wurde mit einem 512-Kanal-Analysator im „time-mode“ registriert. Die Anpassung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die Intensitätsverhältnisse der zwölf Übergänge vorgegeben wurden^[8]. Meßwerte relativ zu BaSnO₃.

[8] G. K. Shenoy, B. P. Dunlap, *Nucl. Instrum. Methods* **71** (1969) 285.

[9] M. Alamgio, P. W. C. Barnard, J. D. Donaldson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1542.

[10] M. Schäfer, J. Peblar, B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B45* (1990) 1243.

[11] G. M. Bancroft, R. H. Platt, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15** (1972) 59.

[*] Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. U. Berger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.