

– 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 Cl,N-Analyse.

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

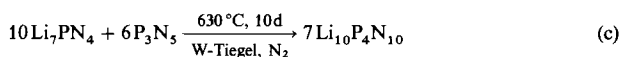
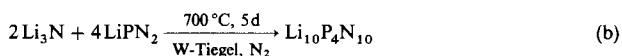
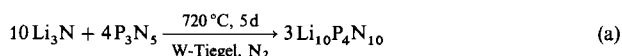
Li₁₀P₄N₁₀ – ein Lithium-phosphor(v)-nitrid mit dem neuen komplexen Anion P₄N₁₀^{10-*}

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, ρ_{ber} = 1.84 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* ; λ = 71.069 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.

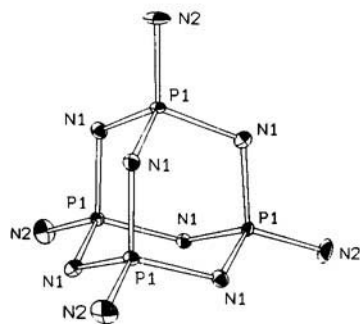


Abb. 1. Struktur des $P_4N_{10}^{10-}$ -Ions im Festkörper (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): P-N2 158.1(3), P-N1 167.6(3); N1-P-N2 112.7(1), N1-P-N1 105.9(1), P-N1-P 116.0(2).

polarer Bindungen zwischen den terminalen Stickstoffatomen und Phosphor vermutet.

Die Packung der $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen im Festkörper entspricht überraschenderweise trotz abweichender Zusammensetzung derjenigen von molekularem As_4O_6 in der kubischen Hochtemperaturphase Arsenolith^[9, 10]. Die $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen sind im Festkörper somit in Zinkblende-analoger Weise angeordnet, was zu einer wesentlich günstigeren Packung der komplexen Anionen führt als beim vergleichbaren molekularen Phosphor(v)-oxid P_4O_{10} (verzerrt innenzentrierte Anordnung^[11]). Offensichtlich ermöglicht die ionische Struktur aus Lithium-Kationen und $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen diese raumsparende Anordnung, die beim topologisch vergleichbaren und isoelektronischen aber ungeladenen P_4O_{10} nicht erreicht werden kann.

Die Arsenolith-analoge Packung der $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen im Festkörper zwingt die Li^+ -Ionen in $Li_{10}P_4N_{10}$ auf bemerkenswert unterschiedliche Positionen: Neben trigonal-planar koordinierten Li^+ -Ionen werden auch solche mit tetraedrischer sowie eine dritte Sorte mit annähernd oktaedrischer Koordination durch Stickstoff gefunden. Ein Zehntel der Li^+ -Ionen in $Li_{10}P_4N_{10}$ verteilt sich schließlich unter Fehlordnung auf eine höherzählige Lage. Die ermittelten Li-N-Kontaktstände (193 bis 220 pm) entsprechen etwa der Summe der Ionenradien^[12, 13] und nehmen wie erwartet mit der Koordinationszahl des Kations ab.

Die hier realisierte dichte Packung der komplexen Anionen wird offensichtlich durch die angestrebte koordinative Absättigung der Li^+ -Ionen bewirkt. Aufgrund der Topologie der komplexen $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen kann die relativ große Anzahl von Li^+ -Ionen ($Li^+ : P_4N_{10}^{10-} = 10:1$) dabei allerdings nicht einheitlich koordiniert werden. Aus diesem Grund verteilen sich die Li^+ -Ionen auf Positionen, welche aus kristallchemischer Sicht ungewöhnlich unterschiedlich von Stickstoff umgeben sind. Analog Li_3PN_4 und $LiPN_2$ sollte auch $Li_{10}P_4N_{10}$ eine nennenswerte Lithium-Ionenleitfähigkeit aufweisen.

Eingegangen am 15. Januar 1991 [Z4387]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

Li_3N , 26134-62-3; P_3N_3 , 12136-91-3; $LiPN_2$, 60883-88-7; Li_7PN_4 , 11118-04-0; $Li_{10}P_4N_{10}$, 133670-95-8.

[1] E. V. Borisov, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 842.

[2] W. Schnick, J. Lücke, unveröffentlicht.

[3] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 101.

[4] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 588 (1990) 19.

[5] W. Schnick, J. Lücke, *Solid State Ionics* 38 (1990) 271.

[6] Die Zusammensetzung $Li_{10}P_4N_{10}$ wurde durch Elementaranalysen (Lithium flammenphotometrisch, Phosphor photometrisch als Molybdovanadatophosphat und Stickstoff photometrisch als Indophenol) bestä-

tigt, die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) IR-spektroskopisch überprüft.

[7] $Li_{10}P_4N_{10}$: $Fd\bar{3}m$, $a = 1230.9(1)$ pm, $Z = 8$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite: 2° , ω -Scan, 958 gemessene Reflexe mit $2^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$, 166 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$, $R_{int} = 0.047$, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.074$, $R_w = 0.042$ mit $w = 10.8/(\sigma^2(F_0))$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55175, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Im IR-Spektrum (KBr und PE-Preßling, Bereich: 4000 bis 150 cm^{-1}) wurden ausschließlich die aufgrund der Lagesymmetrie (T_d) des komplexen $P_4N_{10}^{10-}$ -Ions im Festkörper zu erwartenden Schwingungen beobachtet: $\nu_{as}(P=N_{exo})$: 1067 cm^{-1} , $\delta(P=N_{exo})$: 541 cm^{-1} . Käfigschwingungen: 1000, 839, 778 und 660 cm^{-1} .

[9] K. E. Almin, A. Westgren, *Ark. Kemi B 15* (1942) 1.

[10] Im Bereich von -100 bis $+120^\circ\text{C}$ konnten für $Li_{10}P_4N_{10}$ mit temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen keine Phasenumwandlungen festgestellt werden.

[11] M. Jansen, M. Möbs, *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 283.

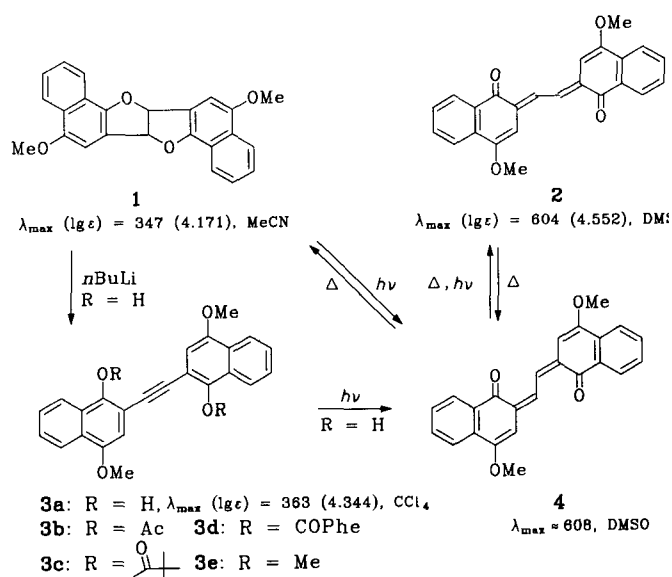
[12] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.

[13] W. H. Baur, *Cryst. Rev.* 1 (1987) 59.

2,2'-(EthindiyI)bis(4-alkoxy-1-naphthole) und Dinaphthofuro[3,2-b]furane – Substanzen mit ungewöhnlicher Photoreaktivität und photochromem Verhalten

Von Andreas Johann Schmidt, Hartmut Laatsch* und Mathias Noltemeyer

Farblose Dialkoxydinaphthofuro[3,2-b]furane vom Typ 1^[1a] werden im UV-Licht augenblicklich blau und dann violett ($\lambda_{\max} = 604\text{ nm}$, Dimethylsulfoxid (DMSO)), wobei als einziges Endprodukt ein dimeres *trans*-Chinonmethid^[1b] vom Typ 2 entsteht. UV-spektroskopisch ist bei der Reaktion eine kurzlebige Zwischenstufe nachweisbar ($\lambda_{\max} = 608\text{ nm}$), die wir als *cis*-Form 4 interpretieren; 4 kann thermisch, wahrscheinlich in einer antarafacialen [$4_s + 4_a$]-



Schema 1 Photochrome Umwandlungen des Furofurans 1.

[*] Prof. Dr. H. Laatsch, A. J. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammanstraße 2, W-3400 Göttingen

Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen