

fluoren-Gerüst ist das Binaphthyl-Gerüst konformativ beweglich und kann sich den Geometrien beider Substrat-Enantiomere anpassen und energetisch ähnliche Komplexe bilden. Durch Kontrolle der 1,1'-Binaphthyl-Geometrie, zum Beispiel über ein weiteres Bindungszentrum in den 2,2'-Stellungen^[16], sollte es aber möglich sein, das spaltenförmige Gerüst zu versteifen und die chirale Erkennung zu verbessern.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5433]

- [1] a) R. Liu, P. E. J. Sanderson, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5184–5186; b) J.-I. Hong, S. K. Namgoong, A. Bernardi, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5111–5112.
- [2] a) T. M. Georgiadis, M. M. Georgiadis, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3362–3369; b) P. P. Castro, F. Diederich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6277–6280.
- [3] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 347–362.
- [4] a) K. S. Jeong, A. V. Muehldorf, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6144–6145; b) M. Famulok, K.-S. Jeong, G. Deslongchamps, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 880–882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 858–860.
- [5] A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1511–1512.
- [6] P. P. Castro, T. M. Georgiadis, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5835–5838.
- [7] a) V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 893–904; b) G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1202–1218; c) V. Prelog, D. Bedekovic, *ibid.* **1979**, *62*, 2285–2302; d) V. Prelog, S. Mutak, *ibid.* **1983**, *66*, 2274–2278; e) M. Dobler, M. Dumić, M. Egli, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 793–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 792–794.
- [8] a) V. Alcazar Montero, L. Tomlinson, K. N. Houk, F. Diederich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5309–5312; b) V. Alcazar, J. R. Moran, F. Diederich, *Ir. J. Chem.*, im Druck.
- [9] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S.-K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7393–7394.
- [10] Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte wie von Prelog et al. beschrieben, siehe Lit. [7c]. Alle neuen Verbindungen wurden durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie Schmelzpunkte und Elementaranalysen charakterisiert.
- [11] Beispiel für komplexierungsbedingte Tieffeldverschiebungen der ¹H-NMR-Signale des Wirts im (*R*)-1·7-Komplex bei Sättigungskomplexbildung: $\Delta\delta_{\text{sa}} = +0.245$ (1-H); $+0.057$ (3-H); $+0.048$ (3'-H); $+0.116$ (4-H); $+0.044$ (5-H); $+2.628$ (NH). Sowohl die Verschiebungen der aromatischen als auch der Amid-Protonen wurden zur Bestimmung der in Tabelle 1 gemittelten Bindungskonstanten ausgewertet.
- [12] L. Tomlinson, K. N. Houk, V. Alcazar, F. Diederich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] C. Vicent, S. C. Hirst, F. Garcia-Tellado, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5466–5467.
- [14] J. L. Dimiceli, M. Ptak, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2013–2016.
- [15] Für unabhängige ähnliche Befunde, siehe: F. Garcia-Tellado, J. Albert, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1761–1763.
- [16] F. Diederich, M. R. Hester, M. A. Uyeki, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1775–1777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1705–1706.

Das neue Subnitrid NaBa_3N – eine Erweiterung der Alkalimetallsuboxid-Chemie**

Von Paul E. Rauch und Arndt Simon*

Die schweren Alkalimetalle Rubidium und Caesium bilden eine Reihe von Suboxiden mit ungewöhnlichen Strukturen, die sich durch eine räumliche Trennung von metalli-

schen und ionischen Bindungen auszeichnen^[11]. Unser Interesse galt der Ausweitung der Chemie der Suboxide auf die Erdalkalimetallsubnitride. Addison et al.^[2] fanden, daß in flüssigem Natrium gelöstes Barium sehr gut mit Stickstoffgas reagiert, wobei letztendlich Ba_2N ausfällt. Bevor allerdings Ba_2N auszufallen beginnt, scheinen sich metallreiche Cluster zu bilden, die in Lösung bleiben. Wir berichten hier über Darstellung und Struktur der neuen Verbindung NaBa_3N .

NaBa_3N konnte in Form harter, schwarzer Nadeln durch langsame Abkühlen einer Lösung von Barium und Stickstoff in flüssigem Natrium erhalten werden^[3]. Die hexagonale Struktur besteht aus einer dichten Packung von Na- und Ba-Atomen, d.h. einer Packung von NaBa_3 -Schichten, zwischen denen die N-Atome die von Ba-Atomen gebildeten trigonal-antiprismatischen Lücken besetzen. Die Ba- und N-Atome bilden Säulen von flächenverknüpften Ba_6N -Oktaedern; die Na-Atome befinden sich zwischen diesen dicht gepackten Säulen (Abb. 1). Die Struktur entspricht der hexagonalen Perowskitstruktur, die man von Verbindungen wie CsNiCl_3 kennt^[4].

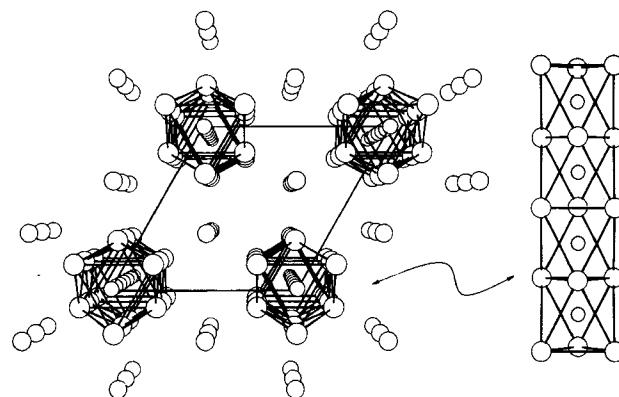


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von NaBa_3N längs [001] und ein Ba_3N -Strang längs [210]. Die Ba_3N -Stränge sind durch Striche zwischen den Ba-Atomen hervorgehoben. Abstände [\AA]: Ba-N 2.734(1), Ba-Ba 3.645(2) (innerhalb der Dreiecke), 4.076(1) (zwischen Dreiecken) und 4.796(2) (zwischen Ketten), Ba-Na 4.234(1) und 4.456(1).

Die Ba-N- und Ba-Ba-Abstände in NaBa_3N (siehe Legende zu Abb. 1) ähneln den entsprechenden Abständen in dem einzigen bekannten Bariumsubnitrid, Ba_2N (2.760(5), 3.788(5), 4.016(1), 4.476(5) \AA)^[5]. Der Ba-Ba-Abstand in Ba-Metall ist 4.341 \AA ^[6]. Der kürzere der Ba-Na-Abstände (4.234(1) \AA) entspricht annähernd der Summe der Radien von Na und Ba jeweils im Metall (4.154 \AA)^[7].

Ein einfaches Modell der chemischen Bindung in NaBa_3N ergibt sich aus der größeren Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Barium und Natrium. Die von N-Atomen zentrierten Säulen der Ba-Atome, $\{[\text{Ba}^{2+}]_3\text{N}^{3-}\}^{3\text{e}^-}$, weisen im Innern ionische, auf der „Haut“ aber sowie zwischen den Strängen und den Na-Atomen metallische Bindung auf, die zu dem insgesamt metallischen Charakter der Verbindung führt. Diese Vorstellung wird durch Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen bestätigt, wonach ein energetisch tiefliegendes, schmales, gefülltes N-2p-Band vorliegt und das Fermi-Niveau in ein breites Band mit Natrium- und Barium-Charakter fällt. Wie erhofft erfolgt also eine Trennung der metallischen und ionischen Bindung in der gleichen Weise wie bei den Alkalimetallsuboxiden^[11]. Tatsächlich existiert auch eine nahe Strukturverwandtschaft von NaBa_3N mit den Alkalimetallsuboxiden sowie eine Verwandtschaft bezüglich der Bindungsverhältnisse. Beispielsweise kommen in

* Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Dr. P. E. Rauch
Harvard University, Department of Chemistry
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

** P. E. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken Dr. H. Borrmann für Hilfe bei der Strukturbestimmung, Dr. N. Perchenek für Diskussionen und Dr. J. Köhler für Bandstrukturrechnungen.

Rb_9O_2 ^[8] und Rb_6O ^[9] Rb_9O_2 -Einheiten vor, die den ersten Schritt der Kondensation von M_6X -Einheiten über Flächen darstellen, die schließlich in den Ketten in NaBa_3N ^[10] endet. Auch in Rb_6O sind Alkalimetallatome gemäß $\text{Rb}_3\text{Rb}_9\text{O}_2$ zwischen die Cluster eingefügt. In einem weiteren Alkalimetallsuboxid, $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ^[14], ist die gleiche Präferenz der Metallatome für die eine oder andere Art der Bindung wie in NaBa_3N zu erkennen, wobei die Cs-Atome zusammen mit den O-Atomen die Cluster bilden und die Rb-Atome zwischen die Cluster eingebettet sind. Die Struktur von NaBa_3N erweitert die Chemie der Alkalimetallsuboxide mit diskreten Clustern in Richtung auf niedrigdimensionale Bruchstücke bis hin zur Schichtstruktur von Ba_2N ^[5, 15].

NaBa_3N kann helfen, ein einheitliches Bild der Metallclusterverbindungen zu vervollständigen^[16]. Metallcluster können in elektronenreiche, elektronenarme oder solche mit einer mittleren Zahl an Elektronen für Metall-Metall-Bindungen eingeteilt werden. Innerhalb jeder dieser Gruppen findet man diskrete Cluster, quasi-zweidimensionale und quasi-eindimensionale Strukturen (Schichten bzw. Ketten). Im elektronenreichen Fall gibt es genug Elektronen, um Bindungen zu den elektronegativen Elementen (Cl, S etc.) außerhalb der Cluster zu bilden und zusätzlich die Cluster zusammenzuhalten. Dazu gehören die Beispiele $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ^[17], $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ^[18] (diskrete Cluster), ZrCl_4 ^[19] (Schichten) und TiMo_3Se_3 ^[20] (Ketten). Auch im Zwischenbereich gibt es genug Elektronen, um Bindungen mit den elektronegativen Elementen außerhalb der Cluster zu bilden, es sind aber interstitielle Atome in den Clustern zur Stabilisierung des gesamten Systems notwendig. Beispiele aus dieser Gruppe sind $\text{HNB}_6\text{I}_{11}$ ^[21] und $\text{Zr}_8\text{Cl}_{14}\text{C}$ ^[22] (diskrete Cluster), GdCH_x ^[23] (Schichten) sowie $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{C}$ ^[24] und Ta_4SiTe_4 ^[25] (Ketten). Schließlich sind im elektronenarmen Fall nicht genug Elektronen für Bindungen mit den außenliegenden elektronegativen Elementen vorhanden, und ein interstitielles Atom ist notwendig. Lange Zeit waren in dieser Kategorie nur Verbindungen mit diskreten Clustern wie Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 oder Schichtverbindungen wie Ba_2N ^[5, 14] bekannt. NaBa_3N vervollständigt diese Kategorie mit einer quasi-eindimensionalen Kettenverbindung.

Arbeitsvorschrift

NaBa_3N : 0.4731 g (3.445 mmol) destilliertes Barium und 0.0696 g (3.02 mmol) filtriertes Natrium wurden in einem Tantaliegel unter Ar (0.0347 MPa) auf 410 °C erhitzt und 27.52 mL Stickstoff (99.99 %, 0.0253 MPa bei 26.5 °C; ca. 0.28 mmol N₂) zugegeben. Der gesamte Druck (Argon und Stickstoff) lag zuerst bei 0.0088 MPa und nahm dann innerhalb einer Stunde bis auf 0.0047 MPa ab. Als nächstes wurde genug Argon zugegeben, um den Druck auf 0.0399 MPa zu bringen. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 400 °C gehalten und dann innerhalb von 15 h auf 100 °C abgekühlt. Dabei bildeten sich viele große (> 1 mm), harte, nadelförmige, schwarze Kristalle, die sich leicht aus dem weichen verfestigten „Flux“ von Ba und Na entnehmen ließen. Die vollständige Entnahme der Kristalle aus dem Flux war nicht möglich, so daß keine Ausbeute angegeben werden kann; NaBa_3N ist jedoch offensichtliches Hauptprodukt.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5417]

CAS-Registry-Nummern:

NaBa_3N , 143968-89-2; Ba, 7440-39-3; N₂, 7727-37-9; Na, 7440-23-5.

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, *36*, 81.
- [2] C. C. Addison, R. J. Pulham, E. A. Trevillion, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2080.
- [3] a) Strukturanalyse von NaBa_3N : Raumgruppe $P\bar{6}_3/mmc$; $a = 8.4414(6)$, $c = 6.9817(8)$ Å; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.461 \text{ g cm}^{-3}$; Ba in 6h ($x = 0.1439(1)$), Na in 2c, N in 2a; $R = 0.0328$, $R_w = 0.0219$; 195 beobachtete Reflexe, $F(000) = 372$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 2θ-Scan, 2θ-Bereich von 4.0°–55.0°, Mo_{Kα}-Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56436, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] G. N. Tishchenko, *Trans. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk. USSR* **1955**, *11*, 93.

- [5] H.-T. Küntzel, *Metallreiche Bariumnitride*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1980.
- [6] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon, London, 1967, S. 80.
- [7] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 151.
- [8] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *43*, 5.
- [9] A. Simon, H. J. Deiseroth, *Rev. Chim. Minér.* **1976**, *13*, 98.
- [10] Die Ba_3N -Säulen entsprechen denen, die in Cs_3O [11] gefunden wurden, aber es gibt einige Zweifel an der Richtigkeit der Cs_3O -Struktur [12]. Kristalle von Cs_3O weisen starke, diffuse Überstrukturreflexe auf, die in der publizierten Struktur nicht berücksichtigt sind [13]. Das Beugungsdigramm von NaBa_3N ist frei von solchen diffusen Reflexen.
- [11] K.-H. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 338.
- [12] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 301.
- [13] F. Okino, A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse, 1985.
- [14] A. Simon, W. Brämer, H. J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 875.
- [15] S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, I. I. Matveeva, *J. Gen. Chem. USSR* **1955**, *26*, 609.
- [16] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159.
- [17] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrl, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281.
- [18] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Wöhrl, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155.
- [19] D. Adolphson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1820.
- [20] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1545.
- [21] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 311.
- [22] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56.
- [23] H. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 43.
- [24] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2; S. M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J. D. Corbett, P. Klavins, R. N. Shelton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1791.
- [25] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3952.

Etherlösliches Ti^0 und Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplexe durch Reduktion von TiCl_4 mit Triethylhydorborat**

Von Helmut Bönnemann* und Barbara Korall

Die Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Alkalimetalltriethylhydorboraten in THF liefert röntgenamorphe Metallpulver in fein verteilter Form^[1]. Die entsprechende Umsetzung von Titan- oder Zirconiumhalogeniden führt überraschenderweise zu etherlöslichen Metallspezies.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ reagieren in THF mit $\text{K[BET}_3\text{H]}$ unter H_2 -Entwicklung binnen 2 h zu schwarzbraunen Lösungen, von denen man ca. 90 % des ausgefallenen KCl abfiltrieren kann. Lösungsmittel und BET_3 (¹¹B-NMR-spektroskopisch identifiziert) werden im Vakuum (10 Pa) abdestilliert, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der mit THF extrahiert wird. Aus der THF-Lösung fällt man durch Zugabe von Pentan einen schwarzbraunen Niederschlag aus, der laut Elementaranalyse aus 23.7 % C, 4.4 % H, 0.3 % B, 8.5 % Cl, 8.8 % K und 46.7 % Ti (Rest: O) besteht und nach Trocknung im Vakuum extrem pyrophor ist. Der K- und Cl-Anteil wurde röntgendiffraktometrisch als KCl identifiziert. Die Substanz ist nahezu borfrei. Sie ist löslich in THF und Ether, unlöslich in Pentan und in Arenen. Beim Lösen in THF erhält man eine ca. 0.5 M Lösung, deren Konzentration durch Abdestillieren von THF ohne Auftreten eines Niederschlages auf ca. 2.5 M erhöht werden kann.

[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr. B. Korall
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Dr. K. Seevogel danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren mit dem Nicolet-FT-IR-Spektrometer 7199 und für deren Interpretation, Dr. G. Block (Krupp Industrietechnik GmbH, Essen) für Röntgendiffraktogramme, Prof. Dr. R. Courths (Universität-Gesamthochschule Duisburg) für XPS-Spektren mit ESCALAB Mark II und Prof. Dr. P. Kleinschmit (Deussa AG, ZN Wolfgang) für die Überlassung der Metallschwämme.