

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, *Isr. 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 Sättigungskomplexierung: $\Delta\delta_{\text{ar}}$ = +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 gemittelt angegebenen 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. Dimicoli, 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 NaBa₃N – 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-

[*] 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. Bormann für Hilfe bei der Strukturbestimmung, Dr. N. Perchenek für Diskussionen und Dr. J. Köhler für Bandstrukturrechnungen.

schen und ionischen Bindungen auszeichnen^[1]. 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 Stickstoff reagiert, wobei letztendlich Ba₂N ausfällt. Bevor allerdings Ba₂N auszufallen beginnt, scheinen sich metallreiche Cluster zu bilden, die in Lösung bleiben. Wir berichten hier über Darstellung und Struktur der neuen Verbindung NaBa₃N.

NaBa₃N konnte in Form harter, schwarzer Nadeln durch langsames 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 NaBa₃-Schichten, zwischen denen die N-Atome die von Ba-Atomen gebildeten trigonal-antiprismatischen Lücken besetzen. Die Ba- und N-Atome bilden Säulen von flächenverknüpften Ba₆N-Oktaedern; die Na-Atome befinden sich zwischen diesen dicht gepackten Säulen (Abb. 1). Die Struktur entspricht der hexagonalen Perowskitstruktur, die man von Verbindungen wie CsNiCl₃ kennt^[4].

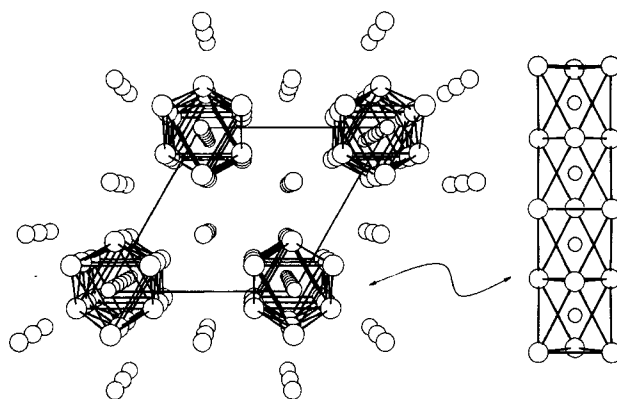


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von NaBa₃N längs [001] und ein Ba₃N-Strang längs [210]. Die Ba₃N-Stränge sind durch Striche zwischen den Ba-Atomen hervorgehoben. Abstände [Å]: Ba-N 2.734(1), Ba-Ba 3.645(2) (innerhalb der Dreiecke), 4.076(1) (zwischen Dreiecken) und 4.796(2) (zwischen Ketten), Ba-Na 4.234(1) und 4.456(1).

Die Ba-N- und Ba-Ba-Abstände in NaBa₃N (siehe Legende zu Abb. 1) ähneln den entsprechenden Abständen in dem einzigen bekannten Bariumsubnitrid, Ba₂N (2.760(5), 3.788(5), 4.016(1), 4.476(5) Å)^[5]. Der Ba-Ba-Abstand in Ba-Metall ist 4.341 Å^[6]. Der kürzere der Ba-Na-Abstände (4.234(1) Å) entspricht annähernd der Summe der Radien von Na und Ba jeweils im Metall (4.154 Å)^[7].

Ein einfaches Modell der chemischen Bindung in NaBa₃N ergibt sich aus der größeren Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Barium und Natrium. Die von N-Atomen zentrierten Säulen der Ba-Atome, {[Ba²⁺]₃N³⁻} 3e⁻, 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^[1]. Tatsächlich existiert auch eine nahe Strukturverwandtschaft von NaBa₃N mit den Alkalimetallsuboxiden sowie eine Verwandtschaft bezüglich der Bindungsverhältnisse. Beispielsweise kommen in

Rb₉O₂^[8] und Rb₆O^[9] Rb₉O₂-Einheiten vor, die den ersten Schritt der Kondensation von M₆X-Einheiten über Flächen darstellen, die schließlich in den Ketten in NaBa₃N^[10] endet. Auch in Rb₆O sind Alkalimetallatome gemäß Rb₃Rb₉O₂ zwischen die Cluster eingefügt. In einem weiteren Alkalimetallsuboxid, Rb₇Cs₁₁O₃^[14], ist die gleiche Präferenz der Metallatome für die eine oder andere Art der Bindung wie in NaBa₃N 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 NaBa₃N erweitert die Chemie der Alkalimetallsuboxide mit diskreten Clustern in Richtung auf niedrigdimensionale Bruchstücke bis hin zur Schichtstruktur von Ba₂N^[15, 16].

NaBa₃N 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 Mo₆Cl₁₂^[17], Nb₆Cl₁₄^[18] (diskrete Cluster), ZrCl₁₄^[19] (Schichten) und TiMo₃Se₃^[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 HNb₆I₁₁^[21] und Zr₆Cl₁₄C^[22] (diskrete Cluster), GdClH_x^[23] (Schichten) sowie Gd₄I₅C^[24] und Ta₄SiTe₄^[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 Rb₉O₂ und Cs₁₁O₃ oder Schichtverbindungen wie Ba₂N^[15, 16] bekannt. NaBa₃N vervollständigt diese Kategorie mit einer quasi-eindimensionalen Kettenverbindung.

Arbeitsvorschrift

NaBa₃N: 0.4731 g (3.445 mmol) destilliertes Barium und 0.0696 g (3.02 mmol) filtriertes Natrium wurden in einem Tantaltiegel 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; NaBa₃N ist jedoch offensichtliches Hauptprodukt.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5417]

CAS-Registry-Nummern:

NaBa₃N, 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 NaBa₃N: Raumgruppe *P6₃/mmc*; *a* = 8.4414(6), *c* = 6.9817(8) Å; *Z* = 2; *ρ*_{ber.} = 3.461 g cm⁻³; Ba in 6*h* (*x* = 0.1439(1)), Na in 2*c*, N in 2*a*; *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°, MoK_α-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. Künzel, *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 Ba₃N-Säulen entsprechen denen, die in Cs₃O [11] gefunden wurden, aber es gibt einige Zweifel an der Richtigkeit der Cs₃O-Struktur [12]. Kristalle von Cs₃O weisen starke, diffuse Überstrukturreflexe auf, die in der publizierten Struktur nicht berücksichtigt sind [13]. Das Beugungsdiagramm von NaBa₃N 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 Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.

[18] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, 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 Ti⁰ und Bis(η⁶-aren)titan(o)-Komplexe durch Reduktion von TiCl₄ mit Triethylhydroborat**

Von Helmut Bönnemann* und Barbara Korall

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

TiCl₄ · 2 THF und TiCl₃ · 3 THF reagieren in THF mit K[BEt₃H] unter H₂-Entwicklung binnen 2 h zu schwarzbraunen Lösungen, von denen man ca. 90 % des ausgefallenen KCl abfiltrieren kann. Lösungsmittel und BEt₃ (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 101533, 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 (Degussa AG, ZN Wolfgang) für die Überlassung der Metallschwämme.