

## **Ca<sub>3</sub>AuN: ein Calciumauridsubnitrid \*\***

Von Jürgen Jäger, Dagmar Stahl, Peter C. Schmidt und Rüdiger Kniep\*

Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit NaBa<sub>3</sub>N<sup>[11]</sup> wurde kürzlich ein neues Subnitrid vorgestellt, das in der hexagonalen Perowskitstruktur (wie z. B. auch CsNiCl<sub>3</sub><sup>[21]</sup>) kristallisiert und durch „räumliche Trennung“ von ionischen und metallischen Bindungsanteilen charakterisiert ist. In Anlehnung an die Kristallchemie der Alkalimetallsuboxide<sup>[3]</sup> und unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten von Stickstoff, Barium und Natrium werden die Bindungsverhältnisse in NaBa<sub>3</sub>N wie folgt beschrieben<sup>[11]</sup>:  $\text{Na}^+ \text{Ba}_3^{2+} \text{N}^{3-} \cdot 4\text{e}^-$ ; Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen sind mit diesen Vorstellungen in Einklang.

Bei unseren Untersuchungen an ternären und quaternären Nitriden mit Elementen der 11. Gruppe des Periodensystems haben wir nun die Verbindung Ca<sub>3</sub>AuN dargestellt. Das nach Röntgenpulveruntersuchungen einphasige Reaktionsprodukt (blauviolett-metallisch glänzende Kristalle mit würfeligem Habitus) wurde wie folgt erhalten: Calcium (Schrot) und Gold (Draht) wurden im Molverhältnis 3:1 in einen Korundiegel eingebbracht, in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas unter Argon mit 200 K h<sup>-1</sup> auf 950 °C erhitzt, bei dieser Temperatur mit strömendem Stickstoff (1 atm) umgesetzt (24 h) und anschließend mit 6 K h<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur abgekühlt. Im System Ca-Ag-N wurde auf diesem Wege eine intermediäre Phase mit messingfarbenem Glanz erhalten<sup>[14]</sup>; die Duktilität und perfekte Schichtenspaltbarkeit der Kristalle verhinderten bisher eine Strukturbestimmung. Die bis heute bekannten Nitridocuprate<sup>[3]</sup> sind dagegen durchweg schwarzglänzend und in dünnen Schichten rot-durchscheinend.

Ca<sub>3</sub>AuN<sup>[6]</sup> kristallisiert in der kubischen Perowskitstruktur (Abb. 1). Dieser Strukturtyp liegt auch bei den ternären

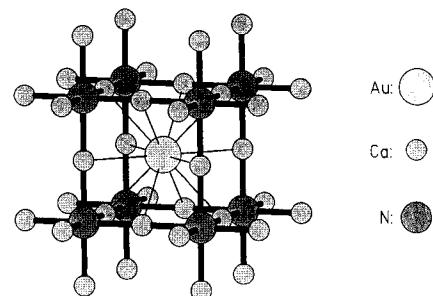


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>AuN.

Nitriden Ca<sub>3</sub>XN (X = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb)<sup>[7]</sup> vor, die in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen<sup>[8]</sup> der Ionen-Formel Ca<sub>3</sub><sup>2+</sup>X<sup>3-</sup>N<sup>3-</sup> entsprechen. Stickstoff ist in diesen Verbindungen oktaedrisch von Calcium umgeben; die NCa<sub>6</sub>-Oktaeder sind über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Verband  $\infty^3[\text{NCa}_{6/2}]$  ver-

[\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. J. Jäger, Dipl.-Ing. D. Stahl  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt  
Fax: Int + 6151/16-4073

Prof. Dr. P. C. Schmidt  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. K. dankt Prof. A. Simon, Stuttgart, für Diskussionen.

knüpft. In der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>AuN bilden Calcium und Gold zusammen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Mit 241.1 pm gleichen die Bindungslängen Ca-N etwa denen in  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (245.1(2)-248.2(2) pm<sup>[19]</sup>). Die Abstände Ca-Ca (340.9 pm) sind kürzer als im Metall (394 pm<sup>[11]</sup>), die Abstände Ca-Au (340.9 pm) entsprechen der Summe der Radien von Ca und Au im Metall (341 pm<sup>[11]</sup>).

Da die Elektronegativitäten<sup>[12]</sup> von Gold (2.54) und Stickstoff (3.04) größer sind als die von Calcium (1.0) ergibt sich in Anlehnung an die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in NaBa<sub>3</sub>N<sup>[11]</sup> das folgende einfache Modell der chemischen Bindung in Ca<sub>3</sub>AuN:  $\text{Ca}_3^{2+} \text{Au}^- \text{N}^{3-} \cdot 2\text{e}^-$ , d.h. insgesamt resultiert ein metallischer Charakter der Verbindung. Die Richtigkeit dieser Vorstellungen werden durch das Ergebnis von Bandstrukturrechnungen nach der ASW-Methode (ASW = Augmented Spherical Wave)<sup>[13]</sup> bestätigt. Die quantenmechanischen Rechnungen blieben dabei nicht nur auf Ca<sub>3</sub>AuN beschränkt, sondern wurden – im Sinne geeigneter Vergleichsmöglichkeiten – auf CsAu<sup>[15]</sup> (ein ionisches Aurid) und Al<sub>2</sub>Au<sup>[16]</sup> (eine Phase mit metallischem Charakter) ausgedehnt. Ca<sub>3</sub>AuN weist danach energetisch tiefliegende, gefüllte N-2p-, Au-6s- und Au-5d-Bänder auf, während das Fermi-Niveau in einem breiten Band mit Au-6p- und Ca-Charakter liegt. In Abbildung 2 sind die Ladungsdichten am Gold in Abhängigkeit vom Radius um den Kernort für die Verbindungen Al<sub>2</sub>Au, Ca<sub>3</sub>AuN und CsAu gezeigt.

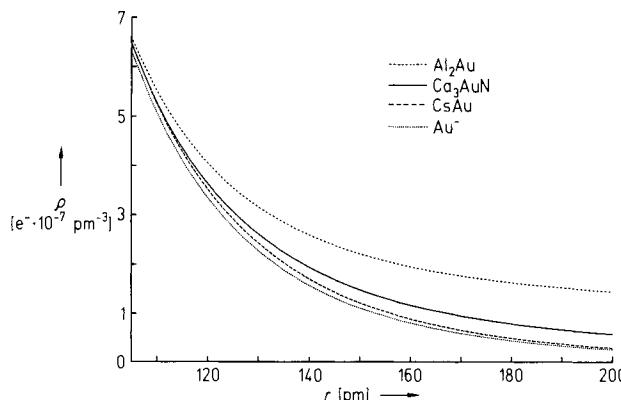


Abb. 2. Ladungsdichten am Gold in Abhängigkeit vom Radius um den Kernort in den Verbindungen Al<sub>2</sub>Au, Ca<sub>3</sub>AuN und CsAu.

Die sphärisch gemittelte Ladungsdichte für Au in CsAu entspricht dabei sehr gut einem „freien Au<sup>-“}. In Al<sub>2</sub>Au mündet die Elektronendichte für große Abstände vom Au-Kern in einen für metallische Bindungen charakteristisch hohen Wert. Der Verlauf der Ladungsdichte am Gold in Ca<sub>3</sub>AuN spricht für das Vorliegen eines Aurids.</sup>

Eingegangen am 16. Januar 1993 [Z 5814]

- [1] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [2] G. N. Tishchenko, *Trans. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk USSR* **1955**, *11*, 93.
- [3] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, *36*, 81.
- [4] Teil der laufenden Dissertation (J. Jäger) an der Technischen Hochschule Darmstadt: Molverhältnis Ca:Ag = 1:1; Indizierung des Röntgenpulverdiagramms: tetragonal ( $a = 487$ ,  $c = 813$  pm) oder hexagonal ( $a = 543$ ,  $c = 813$  pm).
- [5] J. Jäger, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1290.
- [6] Strukturanalyse von Ca<sub>3</sub>AuN: Raumgruppe *Pm3m*;  $a = 482.15(5)$  pm;  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 4.91 \text{ g cm}^{-3}$ ; Ca in 3c (0, 0, 0.5), Au in 1a (0, 0, 0), N in 1b (0.5, 0.5, 0.5);  $R = 0.015$ ; 54 unabhängige beobachtete Reflexe ( $F \geq 2\sigma(F)$ ); Philips-PW-1100-Diffraktometer; 2  $\Theta$ -Bereich von 5–60°; MoK<sub>α</sub>-Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

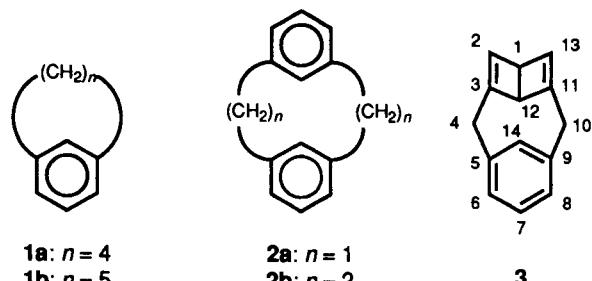
senschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56978, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 415.
- [8] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 4008.
- [9] P. Höhn, *Tertiäre und quaternäre Nitridometallate: Verbindungen in den Systemen Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff*. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**. Neubestimmung der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [10]: Raumgruppe *Ia3*; *a* = 1147.41(2) pm; *Z* = 16, Ca in 48e (0.34606(4), 0.11756(5), 0.10989(5)), N1 in 24d (0.4615(3), 0, 1/4) und N2 in 8b (1/4, 1/4, 1/4); *R* = 0.020; 367 unabhängige, beobachtete Reflexe; STOE-Stadi-4-Diffraktometer; 2 $\theta$ -Bereich von 3–60°; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung.
- [10] Y. Laurent, J. Lang, M. Th. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494.
- [11] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York **1972**, S. 151.
- [12] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [13] A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Glatt, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6094. Die ASW-Methode basiert auf der lokalen Dichtefunktional-Näherung und verwendet die Atomkugel-Näherung (Atomic Sphere Approximation, ASA). Bei der ASA wird der Kristall in sich überlappende Kugeln unterteilt. Die Wahl der benutzten Parameter erfolgte analog zu [14].
- [14] P. C. Schmidt, D. Stahl, B. Eisenmann, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 93.
- [15] M. Kogachi, S. Ishibata, *J. Jpn. Inst. Met.* **1983**, *47*, 912.
- [16] M. E. Straumanis, K. S. Chopra, *Z. Phys. Chem. N.F.* **1964**, *42*, 344.

## Synthese des Mono-Dewar-Benzol-Isomers von [1.1]Metacyclophan\*\*

Von Geerlig W. Wijsman, Daniël S. van Es,  
Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt\*

Kleine, gespannte Cyclophane mit nicht-planaren Benzolringen finden reges Interesse wegen ihrer besonderen Struktur und Reaktivität. Hierbei spielt insbesondere die Frage eine Rolle, inwieweit die Aromatizität bei diesen Verbindungen erhalten bleibt<sup>[1–3]</sup>. In der Reihe der einfachen Metacyclophane liegt die Grenze der Stabilität bei Raumtemperatur zwischen dem [4]Metacyclophan **1a**, das nur als kurzlebiges Intermediat abgefangen werden konnte<sup>[1, 4]</sup>, und dem [5]Metacyclophan **1b**<sup>[1, 5]</sup>. Viel stabiler, und schon fast hundert Jahre lang bekannt, ist dagegen das [2.2]Metacyclophan **2b**<sup>[6, 7]</sup>. Wir wollten deshalb untersuchen, ob das [1.1]Metacyclophan **2a** als kleinste Verbindung dieser Reihe herzustellen ist, da **2a** einerseits als ein [5]Metacyclophanderivat aufgefaßt werden kann, andererseits aber – wegen der zusätzlichen Starrheit durch den aromatischen Ring in der Brücke – unter



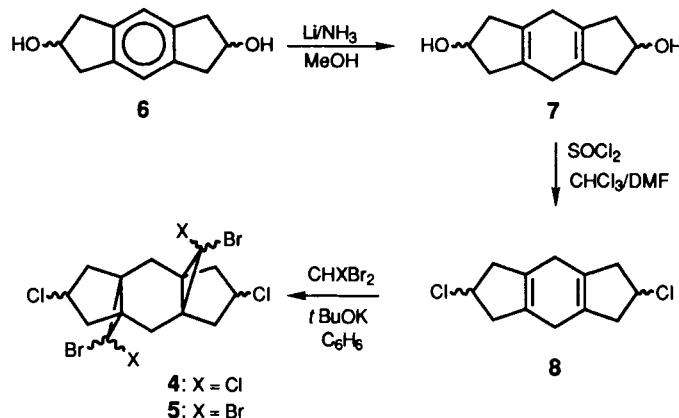
[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. G. W. Wijsman, D. S. van Es,  
Dr. W. H. de Wolf

Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)  
Telefax: Int. +20/646-1479

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit finanziellen Mitteln der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert (G.W.W.).

stärkerer Spannung stehen dürfte. Die Synthese von **2a** ist auch uns bisher noch nicht gelungen; jedoch berichten wir hier über das Erreichen eines wichtigen Etappziels: die Herstellung des ebenfalls sehr gespannten Mono-Dewar-Benzol-Isomers **3**, (systematischer Name: Tetracyclo[9.1.1.1<sup>5,9</sup>.0<sup>3,12</sup>]tetradeca-2,5,7,9(14),11(13)-pentaen) sowie einige seiner Reaktionen.

In Analogie zu der bei den  $[n]$  Metacyclophanen **1** bewährten Strategie<sup>[1, 4, 5]</sup> versuchten wir die Synthese von **2a** durch vierfache Halogenwasserstoff-Eliminierung aus dem Bispropellan **4**, das in drei Stufen erhalten wurde: Birch-Reduktion von **6**<sup>[8]</sup> zu **7**, Umsetzung zum Dichlorid **8** und zweifache Bromchlorcarben-Addition zu **4**.



Die Verbindungen **4–8** sind Gemische von Stereoisomeren. Bei der analogen Umsetzung von **8** mit Dibromcarben zu **5** wurde eines der Stereoisomere in Kristallform isoliert und seine Struktur als **5a** (das Tetrabrom-Analogon von **4a**) röntgenographisch bestimmt<sup>[9]</sup>; dadurch war es möglich, mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Strukturen der übrigen Isomere von **5**, und damit auch von **4**, aufzuklären.

Wird das Isomerengemisch von **4** bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO umgesetzt, entstehen außer einem gelben Polymer die Verbindungen **9a, b** und **3**. Leider erwies sich die Reinigung des nicht sehr stabilen Metacyclophans **3** als äußerst schwierig; trotz Anwendung unterschiedlichster Trennmethoden wurde **3** schließlich durch Säulenchromatographie und Kristallisation nur zu 80% rein

