

Qualitativ hochwertige dünne Filme des reinen Polymers **1** können leicht aus der Lösung gewonnen werden. Die Elektroabsorptionsspektren dieser Filme sind denen von **1** in PMMA ähnlich, aber sie sind leichter in quadratische elektrooptische Suszeptibilitäten umzuwandeln^[16]. Die aus diesen Spektren berechneten Real- und Imaginärteile^[11] von $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Peak resonant zu $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$

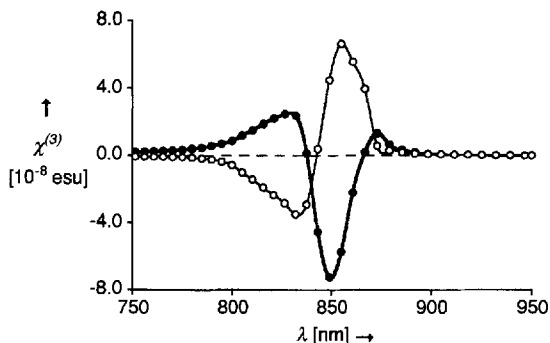


Abb. 3. Reale (fett) und imaginäre $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ -Spektren von reinem **1**, berechnet aus den Absorptionsspektren (35 kV cm^{-1} , 77 K, 800 Å Dicke, aufgebracht auf Spectrosil aus einer 1proz. Lösung in 10% $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}/\text{CHCl}_3$).

von **1** ($7.3 \times 10^{-8} \text{ esu}$) läßt sich mit denen anderer Polymere wie Polyacetylen ($2.5 \times 10^{-8} \text{ esu}$)^[12], Polydiacetylen ($2 \times 10^{-8} \text{ esu}$)^[13] und Polythienylvinyl ($7 \times 10^{-9} \text{ esu}$)^[11, 17] gut vergleichen. Das hohe $\chi^{(3)}$ dieser neuartigen konjugierten Polymere im nahen IR-Bereich eröffnet den Weg für die Entwicklung einer neuen Klasse von Materialien für nichtlineare optische Anwendungen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von **4** (400 mg, 0.3 mmol) in 400 mL Dichlormethan wurde mit CuCl (2.4 g, 24 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (3.4 mL, 22 mmol) unter trockener Luft intensiv verrührt. Die grüne Lösung wurde braun und viskos und nach 5 min konnte dünn-schichtchromatographisch kein unumgesetztes **4** mehr nachgewiesen werden. Nach 30 min wurde die Mischung mit Wasser gewaschen ($3 \times 500 \text{ mL}$), über eine Silicagel-Flashsäule geschickt und mit 1% Pyridin/Dichlormethan eluiert um „Basislinienverunreinigungen“ zu entfernen. Das Eluat wurde zentrifugiert (2.2 kG, $2 \times 20 \text{ min}$), um kolloidale Kupfersalze zu entfernen und dann mit Methanol (20 mL) versetzt um das Polymer auszufällen. Das Produkt wurde durch Zentrifugieren (2.2 kG, 20 min) isoliert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 230 mg (58%) eines zähen, glänzenden, grünen Feststoffs. Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$, 100°C): $\delta = 0.8-1.5$ (7H), 3.3 (8H), 4.1–4.5 (28H), 10.1 (2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$, 100°C): $\delta = 16.6, 19.3, 21.9, 22.2, 24.2, 27.5, 30.0, 35.6, 37.0, 37.2, 39.0, 63.1, 81.2$ (sehr br), 92.8, (sehr br) 99.5 (sehr br), 138.0, 141.3, 145.5, 151.1, 172.6; IR (1% $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}/\text{CCl}_4$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2120$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$); UV/VIS (1% $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (log ϵ) = 505 (4.97), 873 (5.29); korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{80}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$. – Die Elektroabsorptionsspektren wurden, wie früher beschrieben [11], in $\chi^{(3)}$ -Spektren umgewandelt.

Eingegangen am 30. September 1993 [Z 6381]

- [1] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 341–357.
- [2] Crossley und Burn berichteten über die Herstellung eines unlöslichen Porphyrinpolymers und einiger löslicher konjugierter Oligomere: M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39–40; *ibid.* **1991**, 1569–1571.
- [3] Übersichtsartikel zu koordinationsverknüpften Porphyrin- und Phthalocyaninoligomeren: E. Kellogg, J. G. Gaudiello in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 353–396; M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 115–136.
- [4] Die Synthesen von **2**, **3** und **4** werden an erster Stelle veröffentlicht: H. L. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 982–993.
- [5] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1275–1276.
- [6] M. R. Callstrom, T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *Macromolecules* **1988**, 21, 3528–3530; D. R. Rutherford, J. K. Stille, C. M. Elliot, V. R. Reichert, *ibid.* **1992**, 25, 2294–2306.

- [7] Die intrinsische Viskosität wurde bei 25.0°C in 20% Pyridin/1,2,4-Trichlorbenzol (Konzentration $1-6 \text{ mg mL}^{-1}$) durch Extrapolation von sowohl der Viskositätszahl als auch der logarithmischen Viskositätszahl auf unendliche Verdünnung bestimmt.
- [8] Vorläufige Neutronen-Kleinwinkelstreuungen an Lösungen von **1** in $\text{CHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ergaben einen Polymerisationsgrad von $n = 7-15$. Wir danken Dr. A. R. Rennie, Cavendish Laboratory, Cambridge, für die Messungen.
- [9] M. Gouterman in *The Porphyrins Vol. 3* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1–166.
- [10] Übergangsdipolstärken wurden durch Integration des Extinktionskoeffizienten geteilt durch die Wellenzahl $e(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}$ gegen $\tilde{\nu}$ berechnet, mit der Gleichung $\mu^2 = (9.188 \times 10^{-3}/n_0) \int \{e(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}\} d\tilde{\nu}$, wobei n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels (1.42 für CH_2Cl_2) und μ^2 die Dipolstärke in D^2 ($\text{D} = \text{Debye}$) ist.
- [11] O. M. Gelsen, D. D. C. Bradley, H. Murata, N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 1064–1066.
- [12] S. D. Phillips, R. Worland, G. Yu, T. Hagler, R. Freedman, Y. Cao, V. Yoon, J. Chiang, W. C. Walker, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1989**, 40, 9751–9759.
- [13] T. Hasegawa, K. Ishikawa, T. Koda, K. Takeda, H. Kobayashi, K. Kubodera, *Synth. Met.* **1991**, 43, 3151–3156.
- [14] L. Sebastian, G. Weiser, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1981**, 61, 125–135.
- [15] D. J. Lockhart, S. G. Boxer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 107–111.
- [16] Wir haben bis jetzt $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ für die Porphyrin/PMMA-Filme nicht berechnet, da der von uns verwendete Algorithmus zur Berechnung linearer optischer Konstanten durch iterative Kramers-Kronig-Analyse der Transmissionsdaten nicht gut konvergiert, wenn die Absorption pro Einheit der Filmdicke gering ist.
- [17] Die veröffentlichten $\chi^{(3)}$ -Werte sind für die meisten Porphyrine niedriger als 10^{-10} esu ; wenige liefern $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ bis zu 10^{-7} esu , (A. Grund, A. Kaltbeitzel, A. Mathy, R. Schwarz, Ç. Bubeck, P. Vermehren, M. Hanack, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7450–7454), jedoch sind für ein gegebenes Material wesentlich größere Drei-Photonen-Resonanzwerte $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ als für Ein-Photonen-Resonanzwerte $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ zu erwarten (A. Willits, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590–7599).

Diskrete M_6N -Oktaeder in den Subnitriden $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ – eine Überprüfung des Ag_8Ca_3 -Typs**

G. Jeffrey Snyder und Arndt Simon*

Die Suboxide schwerer Alkalimetalle^[1] sind wegen des Auftretens metallisch aneinander gebundener Ionencluster und der resultierenden physikalischen Eigenschaften bemerkenswert. Kürzlich wurde dieses Prinzip mit der Entdeckung der Kettenverbindung NaBa_3N erweitert^[2]. Hier berichten wir über die Struktur von $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$, die diskrete Ba_6N -Oktaeder enthält. Die Existenz des isotypen $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$, das bisher als binäre Verbindung Ag_8Ca_3 angesehen wurde^[3], deutet auf eine umfangreichere Subnitrid-Chemie hin als bisher angenommen.

$\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ wurde in einer Kapillarprobe gefunden, die wie bei der Untersuchung von Na_2Ba ^[4] präpariert war. Eine Spur Stickstoff wurde über Argon eingebracht, das nur von Wasser (Molekularsieb) und Sauerstoff (Oxisorb-Katalysator^[5]) befreit war. Ein $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ -Einkristall^[6] befand sich neben Natrium, polykristallinem NaBa ^[7] und Na_2Ba nahe dem Kapillarende. $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ hat die Metallatomstruktur wie sie für Ag_8Ca_3 beschrieben wird. Der Ba-Ba-Abstand von 3.99 Å ist kurz im Vergleich zu den Abständen 4.54 und 4.52 Å in den binären Verbindungen NaBa und Na_2Ba , dagegen ähnlich dem in NaBa_3N

[*] Prof. Dr. A. Simon, G. J. Snyder
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/689-1642

[**] Wir danken Dr. H. Borrmann und Dr. K. Peters für die Messung von Einkristalldaten, Dr. P. Rauch und T. Gulden für Ausgangsverbindungen und wertvolle Ratschläge sowie der Hertz Foundation für finanzielle Unterstützung.

gefundenen gemittelten Abstand von 3.93 Å. Diese Tatsache in Verbindung mit der beobachteten Restelektronendichte von $3.3 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ im Zentrum des Ba_6N -Oktaeders legte die Anwesenheit eines Leichtatoms in dieser Position nahe. Die Verfeinerung mit einem N-Atom im Oktaederzentrum brachte eine signifikante Erniedrigung von wR_2 von 0.159 ($R_1 = 0.061$) auf 0.119 ($R_1 = 0.051$). Nachdem wir gefolgert hatten, daß das Ba_6N -Oktaeder in $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ besetzt ist, war auch für „ Ag_8Ca_3 “ aufgrund der Ca-Ca-Abstände zu vermuten, daß das Zentrum des Ca_6 -Oktaeders besetzt ist.

Die Struktur von Ag_8Ca_3 war mit Filmmethoden aufgeklärt worden^[3]. Analysen der Ausgangsstoffe ergaben 0.01 % Stickstoff; nach der Legierungsbildung wurde jedoch ein N-Gehalt in der Größenordnung 0.1 % gefunden^[3]. Für die Verbindung $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ werden lediglich 0.7 % N errechnet.

Nach der Herstellungsvorschrift für „ Ag_8Ca_3 “^[3] erhielten wir in Abwesenheit von Stickstoff lediglich Ag_7Ca_2 und kein $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$. Dagegen entstand es als Hauptprodukt bei der Reaktion unter einer N_2/Ar -Atmosphäre^[8]. Die Verbindung bildet goldfarbene, luftunempfindliche, spröde Kristalle. Sie lassen sich durch Aufbrechen der Probe von der duktilen intermetallischen Phase (Ag_7Ca_2 ?) abtrennen und so weitgehend rein isolieren. Die Zellparameter und Atompositionen für „ Ag_8Ca_3 “ entsprechen innerhalb einer Standardabweichung denen von $\text{Ag}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ ^[9]. Die Strukturverfeinerung ohne Stickstoff liefert eine Restelektronendichte von $10 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ in der Position 2a und $wR_2 = 0.052$ ($R_1 = 0.027$), während die Eingabe von N in 2a zu $wR_2 = 0.026$ ($R_1 = 0.017$) führt.

Die Struktur von $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ [und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$] enthält diskrete reguläre Oktaeder aus Ba -[Ca]-Atomen um zentrale N-Atome. Abbildung 1 zeigt ihre Einbettung in die Matrix aus Na -[Ag]-Atomen. Die Na1 -[Ag1]-Atome sind von den Flächen zweier Ba_6N -[Ca_6N]-Oktaeder trigonal-antiprismatisch umgeben. Die Na2 -[Ag2]-Atome liegen vor Flächen der Ba_6N -[Ca_6N]-Oktaeder und bilden untereinander Quadrate. Die Koordinationsverhältnisse für „ Ag_8Ca_3 “ wurden ausführlich von Pearson beschrieben^[10].

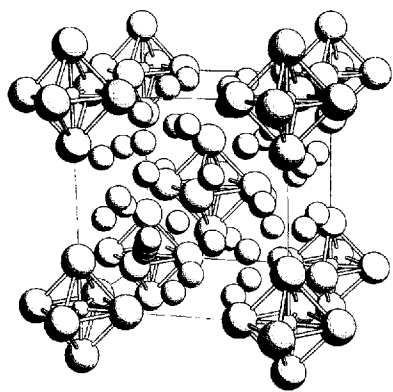


Abb. 1. Struktur von $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ mit Hervorhebung der Ba_6N -Oktaeder durch Verbindungslinien; unverbundene kleine Kugeln bedeuten Na-Atome.

Die Atomabstände in $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ deuten auf ionische Bindung innerhalb der Subnitrid-Einheiten und metallische Bindung nach außen. Für $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ sind die Ba-Na- und Na-Na-Abstände (4.48 bzw. 3.62 Å) ähnlich denen in den intermetallischen Phasen NaBa (4.27, 3.72 Å) und Na_2Ba (4.32, 3.70 Å). Sie entsprechen weitgehend der Summe der metallischen Radien (4.15, 3.82 Å)^[10]. Wie schon bemerkt, folgen die Ba-Ba-Abstände denen in Subnitriden und nicht denen in binä-

ren intermetallischen Phasen von Ba. Der Ba-N-Abstand ist mit 2.83 Å etwas länger als die Abstände in NaBa_3N (2.73 Å) oder Ba_2N (2.76 Å)^[11].

Die mittleren Ca-Ag- und Ag-Ag-Abstände in $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ (3.38 bzw. 2.89 Å) entsprechen weitgehend denen in den intermetallischen Phasen Ag_7Ca_2 (3.27, 2.92 Å) und AgCa (3.20, 2.88 Å)^[12] sowie der Summe der metallischen Radien (3.42, 2.89 Å). Der Ca-Ca-Abstand in $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ ist wieder erheblich kürzer (3.55 Å) als im Element (3.95 Å) oder in den intermetallischen Phasen Ag_7Ca_2 (3.80 Å) und AgCa (3.99 Å), dagegen vergleichbar kurz wie in Ca_3XN ^[13, 14], wo er Werte zwischen 3.4 und 3.5 Å annimmt. Der Ca-N-Abstand in $\text{Ag}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ ist mit 2.51 Å etwas länger als die entsprechenden Abstände in den höher oxidierten Phasen Ca_3XN , wo sie zwischen 2.41 und 2.48 Å liegen.

Das molare Volumen von $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ läßt sich mit reinem Na und partiell oxidiertem Ba als Modell gut beschreiben. Durch Subtraktion des Volumenanteils des Natriums erhält man

$$V_m(\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}) - 16 V_m(\text{Na}) = V_m(\text{Ba}_6\text{N}) = 211 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

während die Summierung der entsprechenden Volumeninkremente^[15] der Ionen und Atome

$$\frac{2}{3} V_m(\text{Ba}^{2+}) + V_m(\text{N}^{3-}) + \frac{9}{2} V_m(\text{Ba}) = 209.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

ergibt. Im Gegensatz zum Na/Ba-System führt die Heteropolarität der Bindung zwischen Ag und Ca zu einer Volumenkontraktion in den intermetallischen Verbindungen von etwa 11 %, so daß Volumenvergleiche für $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ Probleme bereiten.

$\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ müssen Metalle sein. Das erwartete Verhalten wird durch Vierpunktmessungen^[16] an $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ bestätigt (vgl. Abb. 2). Zum Vergleich: Der spezifische Widerstand von Silber bei Raumtemperatur beträgt $1.51 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$.

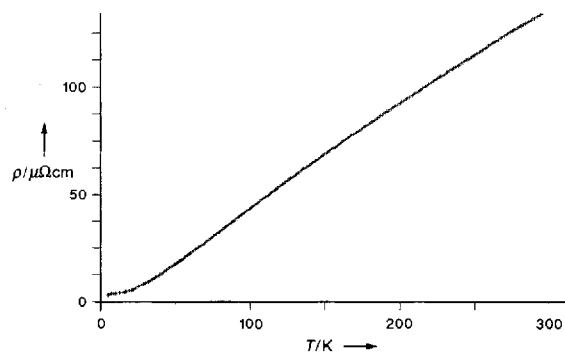


Abb. 2. Spezifischer Widerstand von $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ als Funktion der Temperatur (Vierpunktmessung an einem $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ großen Einkristall).

In der Literatur werden zahlreiche Phasen mit Ag_8Ca_3 -Struktur beschrieben, $\text{Ni}_6\text{Si}_2(\text{RE})_3$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)^[17], $\text{Ni}_6\text{Ga}_2(\text{RE})_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)^[18] und $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{RE})_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$)^[19]. Die Frage liegt nahe, ob die $(\text{RE})_6$ -Oktaeder leer sind. Bislang wurde lediglich für die Verbindungsserie $(\text{RE})_6\text{Fe}_{16}\text{O}_x$ ($x \leq 1$; $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) mit Ag_8Ca_3 -Gerüst die Besetzung des Zentrums des $(\text{RE})_6$ -Oktaeders durch Sauerstoff- oder andere Nichtmetallatome nachgewiesen^[20]. Neutronen-Pulveruntersuchungen an $\text{Ho}_6\text{Fe}_{16}\text{O}$ waren mit voller Besetzung durch Sauerstoff vereinbar^[21].

$\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ erweitert die Möglichkeiten der Chemie von Bariumsubnitriden. Schichten von über Kanten kondensierten

Ba₆N-Oktaedern sind von Ba₂N bekannt^[11], über Flächen zu Ketten kondensierte Einheiten liegen in NaBa₃N und Na₅Ba₃N vor, und in Na₁₆Ba₆N wurden diskrete Ba₆N-Einheiten gefunden. Die Suche nach oligomeren Clustern, die aus einer begrenzten Zahl von Ba₆N-Oktaedern bestehen, wie sie vielfältig mit Übergangsmetallen gefunden wurden, liegt nahe^[22].

Die diskrete Ba₆N-Einheit ergänzt auch die Strukturprinzipien, wie man sie von Alkalimetallsuboxiden kennt. In den Strukturen Rb₉O₂ und Rb₆O liegen Cluster aus zwei flächenverknüpften M₆O-Einheiten vor. In den Cs-Verbindungen Cs₁₁O₃, Cs₇O und Cs₄O führt die Kondensation von drei M₆O-Einheiten über Flächen zu Cs₁₁O₃-Clustern. Die Segregation der Na-Atome zwischen einzelnen Subnitridclustern in Na₁₆Ba₆N erinnert unmittelbar an die Verteilung der Rb-Atome zwischen Cs₁₁O₃-Clustern in Rb₄Cs₁₁O₃ (x = 1,2,7).

Hypermetallisierte Spezies wie Li₆C wurden in der Gasphase studiert^[23]. Na₁₆Ba₆N und Ag₁₆Ca₆N sind Beispiele für Verbindungen, in denen derartige hypermetallisierte Spezies im Feststoff durch Einbau in eine rein metallische Matrix stabilisiert sind.

Es gibt Andeutungen für die Existenz weiterer Nitride im Ag-Ca-N-System^[24] mit möglicherweise ähnlicher Variationsbreite der Strukturen wie im Na-Ba-N-System. Mit den luftunempfindlichen Kristallen von Ag₁₆Ca₆N werden eingehende Untersuchungen an einem System zugänglich, das als „void metal“ bezeichnet werden kann. Die Verbindung ist ein Metall, in das ein periodisches Untergitter von N³⁻-Ionen im Abstand von 8.5 Å eingefügt ist, die auf die Leitungselektronen abstoßend wirken. Als Konsequenz sind Quantengrößeneffekte zu erwarten, die für vergleichbare Systeme wie Cs₁₁O₃ nachgewiesen wurden^[25].

Eingegangen am 2. Dezember 1993 [Z 6531]

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding* **1979**, 36, 81.
- [2] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1519.
- [3] L. D. Calvert, C. Rand, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1175.
- [4] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [5] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Chem.* **1969**, 366, 34.
- [6] a) Kristalldaten für Na₁₆Ba₆N: *Im*3̄m; a = 12.5266(5); Z = 2; ρ_c = 2.037 g cm⁻³; Na1 in 8c, Na2 in 24h (y = 0.3480(9)), Ba in 12e (x = 0.2255(3)), N in 2a; R₁ = 0.051, wR₂ = 0.119 [I > 4σ(I)]; R₁ = 0.067, wR₂ = 0.143; 134 Reflexe, gemittelt aus 631 gemessenen (R_{int} = 0.106); Extinktionskoeffizient 0.0006(3); CAD4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, 2θ-Bereich 4.6 bis 43.4°; SHELX-93. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57937 angefordert werden.
- [7] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [8] Destilliertes Calcium (0.0897 g) und Silbergranulat (0.7125 g) wurden im Ta-Tiegel bei 780 °C unter 1 atm gereinigtem Argon verschmolzen. Nach Abkühlen auf 700 °C wurde der Druck auf 1 mbar erniedrigt und durch Einlaß von 0.0052 g N₂ auf 15 mbar gebracht. Nach vier Tagen wurde ein Enddruck von 11 mbar gemessen.
- [9] Kristalldaten für Ag₁₆Ca₆N: *Im*3̄m; a = 9.7845(2); Z = 2; ρ_c = 7.021 g cm⁻³; Ag1 in 8c, Ag2 in 24h (y = 0.3467(1)), Ca in 12e (x = 0.2565(2)), N in 2a; R₁ = 0.017, wR₂ = 0.026 [I > 4σ(I)]; R₁ = 0.021, wR₂ = 0.026 (alle Reflexe); 162 Reflexe, gemittelt aus 792 gemessenen (R_{int} = 0.034); Extinktionskoeffizient 0.0043(2); CAD4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, 2θ-Bereich 6 bis 60°; SHELX-93 [6b].
- [10] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, London, **1972**.
- [11] H.-T. Künzel, Dissertation, Universität Stuttgart, **1980**.
- [12] F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1982**, 86, 241.
- [13] X = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb: M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 415.
- [14] X = Au: J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 709.
- [15] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [16] Gleichstrom 10 mA mit Silber-Epoxid-Kontakten.
- [17] E. I. Hladyschewskij, P. I. Krypiakewytsch, O. I. Bodak, *Z. Anorg. Chem.* **1966**, 344, 95.

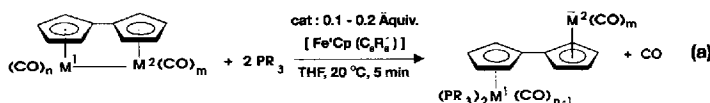
- [18] J. P. Jarmoljuk, J. N. Gryn', E. I. Hladyshevskij, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A: Fiz. Mat. Tekh. Nauki* **1978**, 40, 759.
- [19] R. M. Rykhal', O. S. Zarenchnjuk, V. M. Mandzyn, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A: Fiz.-Mat. Tekh. Nauki* **1980**, 42, 77; O. S. Zarenchnjuk, R. M. Rykhal', V. A. Romaka, O. K. Koval'skaja, A. I. Sharabura, *ibid.* **1982**, 44, 81; R. M. Rykhal', O. S. Zarenchnjuk, O. M. Marich, *ibid.* **1978**, 40, 853; R. M. Rykhal', O. S. Zarenchnjuk, *ibid.* **1977**, 39, 375; R. M. Rykhal', O. S. Zarenchnjuk, V. S. Protasov, V. A. Romaka, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B: Geol. Khim. Biol. Nauki* **1982**, 43.
- [20] M. P. Dariel, M. R. Pickus, *J. Less-Common Met.* **1976**, 50, 125.
- [21] M. Melamud, M. P. Dariel, H. Shaked, *J. Appl. Phys.* **1979**, 50, 1978.
- [22] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159.
- [23] P. von R. Schleyer in *New Horizons of Quantum Chemistry* (Hrsg.: P.-O. Löwdin, B. Pullman), Reidel, Dordrecht, **1983**, S. 95.
- [24] Siehe [15], Fußnote 4.
- [25] M. G. Burt, V. Heine, *J. Phys. C* **1978**, 11, 961.

Elektronenreservoirkomplexe [Fe^ICp(Aren)] als selektive Initiatoren für eine neue Elektrokatalysereaktion: Synthese fulvalenverbrückter homo- und heterozweikerniger Zwitterionen**

David S. Brown, Marie-Hélène Delville-Desbois, Roland Boese, K. Peter C. Vollhardt* und Didier Astruc*

Professor Henri Bouas-Laurent zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele Reaktionen, die nach dem Elektronentransferkettenmechanismus (electron transfer chain, ETC) verlaufen, sind keine Redoxreaktionen^[1, 2]. Wir berichten nun über eine ETC-katalysierte Redoxreaktion, die intramolekulare Disproportionierung zweikerniger Carbonylfulvalenkomplexe in Gegenwart von PR₃ (R = Me, OMe)^[3]. Das Endresultat ist die Spaltung der Metall-Metall-Bindung und der Ersatz eines CO-Liganden an einem der beiden Metallzentren unter Bildung eines Diphosphankomplexes sowie ein intramolekularer Elektronentransfer [Gl. (a)]. Die Edukte und Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



[*] Prof. K. P. C. Vollhardt, Dr. D. S. Brown
Department of Chemistry, University of California
und

Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/6435208

Prof. D. Astruc, Dr. M.-H. Delville-Desbois
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
URA CNRS n° 35, Université Bordeaux I
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56846646

Priv.-Doz. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2535

[**] Diese Arbeit wurde von der University of California at Berkeley und der Université Bordeaux I, dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), der Région Aquitaine, der National Science Foundation (NSF), der NATO (CRG 900479) und dem Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science Division des US Department of Energy (DE-AC-03 76SF00098) gefördert.