

Synthese der ersten kristallinen Feststoffe im ternären Si-C-N-System**

Ralf Riedel,* Axel Greiner, Gerhard Miehe,
Wolfgang Dreßler, Hartmut Fueß, Joachim Bill und
Fritz Aldinger

Professor Ekkehard Fluck zum 66. Geburtstag gewidmet

Moderne nichttoxische Keramiken und Keramikkomposite des ternären Si-C-N-Systems (Abb. 1) sind Materialien von hoher technischer Bedeutung. Kohlenstoff wird industriell in Form

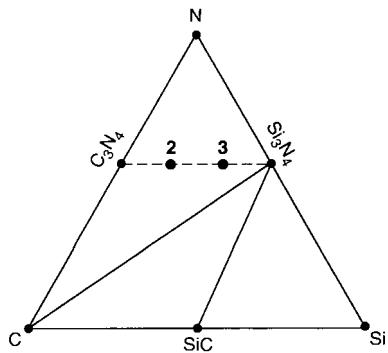


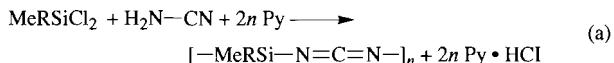
Abb. 1. Isothermer Teil des Si-C-N-Phasendiagramms für Temperaturen unterhalb 1440 °C und einem N₂-Druck von 0.1 MPa [30]. Durchgezogene Linien: Si₃N₄/C und Si₃N₄/SiC-Konode. Gestrichelte Linie: hypothetische Si₃N₄/C₃N₄-Konode.

stuiert, dessen Existenz immer noch kontrovers diskutiert wird.^[2] Vor kurzem wurde über polykristalline Si₃N₄/SiC-Komposite mit superelastischem Verhalten,^[3] verbesserten mechanischen Eigenschaften^[4] und ultrahoher Oxidationsbeständigkeit^[5] verglichen mit monolithischem Si₃N₄ und SiC berichtet. Kompositkeramiken, die aus polykristallinem Si₃N₄ und SiC bestehen, werden derzeit auf folgende Weisen hergestellt: 1) Sintern von Si₃N₄/SiC-Pulvermischungen. 2) Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) mit Hexamethyl-disilazan als Reaktionsgas.^[4] 3) Thermische Umwandlung von Polyorganosilazanen in Argon, Stickstoff oder NH₃/N₂-Atmosphären bei Reaktionstemperaturen von 1000 bis 1100 °C.^[6, 7] Nach den unter Punkt 2 und 3 beschriebenen Verfahren erhält man amorphe Feststoffe im ternären Si-C-N-System mit der allgemeinen Zusammensetzung Si_{3x+y}C_{1-x}N_{4x} mit 0 ≤ x ≤ 1 und 0 ≤ y ≤ 1. Nachfolgende In-situ-Kristallisation der amorphen Phase führt zur Bildung von α,β-Si₃N₄ und α,β-SiC-

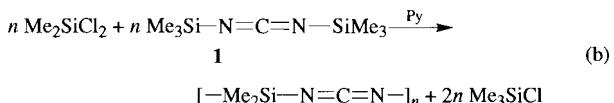
von Graphit und Diamant als Elektrodenmaterial bzw. Schleifmittel verwendet. Den binären Verbindungen Siliciumcarbid (SiC) und Siliciumnitrid (Si₃N₄) galt während der letzten beiden Jahrzehnte hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Schneidwerkstoff und Konstruktionsmaterial für Motorenenteile hohe Aufmerksamkeit.^[1] 1989 wurde das Kohlenstoffnitrid C₃N₄ mit β-Si₃N₄-Struktur po-

ternäre Feststoffe mit kovalent verknüpfter Si-C-N-Netzwerkstruktur sind bisher nicht beschrieben worden.^[8b] Für die weitere Entwicklung von Einkomponenten-Si₃N₄/SiC-Vorstufen mit definierten Struktureigenschaften und Zusammensetzungen sind kristalline ternäre Si-C-N-Feststoffe sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen von Interesse.

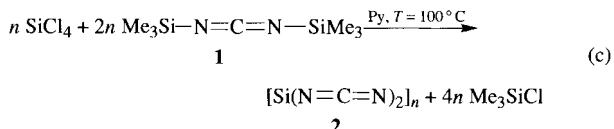
Bei unseren Arbeiten zur Synthese alternativer Si₃N₄/SiC-Vorstufen fanden wir kürzlich den Zugang zu einer neuartigen Klasse von Organosiliciumpolymeren, den Polyorganosilylcarbodiimiden. Diese werden durch Umsetzen von Dichlororganosilanen mit Cyanamid bzw. Bis(trimethylsilyl)carbodiimid **1** hergestellt [Gl. (a) und (b)].^[9, 10] Die Polyorganosilylcarbo-



Py = Pyridin; R = H, Me, CH=CH₂



diimide lassen sich anschließend durch thermische Zersetzung bei 1100 °C in Argon mit Ausbeuten von 30 bis 64 Gew.-% zu amorphen Si-C-N-Feststoffen umsetzen. Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit **1** zwischen Raumtemperatur und 100 °C führt nun direkt zu Siliciumdicarbodiimid, SiC₂N₄, **2**, das eine dreidimensional vernetzte polymere Struktur aufweist [Gl. (c)].



Die nach Gleichung (c) verlaufende Reaktion wird von Pyridin katalysiert, und **2** wird quantitativ als farbloses, röntgenamorphes Pulver erhalten, das Trimethylsilylengruppen enthält, wie FT-IR- und ²⁹Si-MAS-NMR-spektroskopisch (MAS = Magic Angle Spinning) festgestellt werden konnte. Die nachfolgende Calcinationierung im Vakuum bei 350 °C vervollständigt die Polykondensation [Gl. (c)] und verringert die Zahl der Trimethylsilylgruppen durch Bildung von Me₃Si-N=C=N-SiMe₃. Die Elementaranalyse des feuchtigkeitsempfindlichen Produkts, das bei 600 °C ausgelagert worden war, ergab die Stöchiometrie SiC₂N₄ und bestätigt die Bildung von **2** nach Gleichung (c). In-situ-Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogrammen zufolge beginnt die Kristallisation des amorphen Materials oberhalb 400 °C unter Bildung von polykristallinem Siliciumdicarbodiimid **2a**. Nachdem sich die Verbindung bei 400 °C gebildet hat, durchläuft sie bei 150 °C einen reversiblen Phasenübergang mit kleiner Hysterese. Das Röntgenpulverdiagramm der Raumtemperaturphase, deren Kristallstruktur noch nicht bestimmt ist, enthält sehr breite Reflexe. Führt man die Verbreiterungen auf den Einfluß der Teilchengrößen zurück, so läßt sich der mittlere Teilchendurchmesser auf 10 bis 20 nm schätzen. Die Hochtemperaturphase **2a** ist kubisch, und die Struktur konnte aus den Röntgenpulverdaten bestimmt werden.^[11] Sie hat die

[*] Prof. Dr. R. Riedel, Dipl.-Chem. A. Greiner, Dr. W. Dreßler
Fachgebiet Disperse Feststoffe, Fachbereich Materialwissenschaft
Technische Hochschule Darmstadt
Peterstraße 23, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 61 51/16 6346
E-mail: dg9b@hrzpub.th-darmstadt.de

Prof. Dr. H. Fueß, Dr. G. Miehe
Fachgebiet Strukturforschung, Fachbereich Materialwissenschaft
Technische Hochschule Darmstadt

Dr. J. Bill, Prof. Dr. F. Aldinger
Max-Planck-Institut für Metallforschung
Institut für Werkstoffwissenschaft, Pulvermetallurgisches Laboratorium,
Stuttgart

[**] Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die National Energy Development Organization (Japan) und den Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Dr. N. Egger (Hoechst AG) und Dr. G. Simon (Varian GmbH) für ²⁹Si- und ¹³C-MAS-NMR-Untersuchungen.

a)

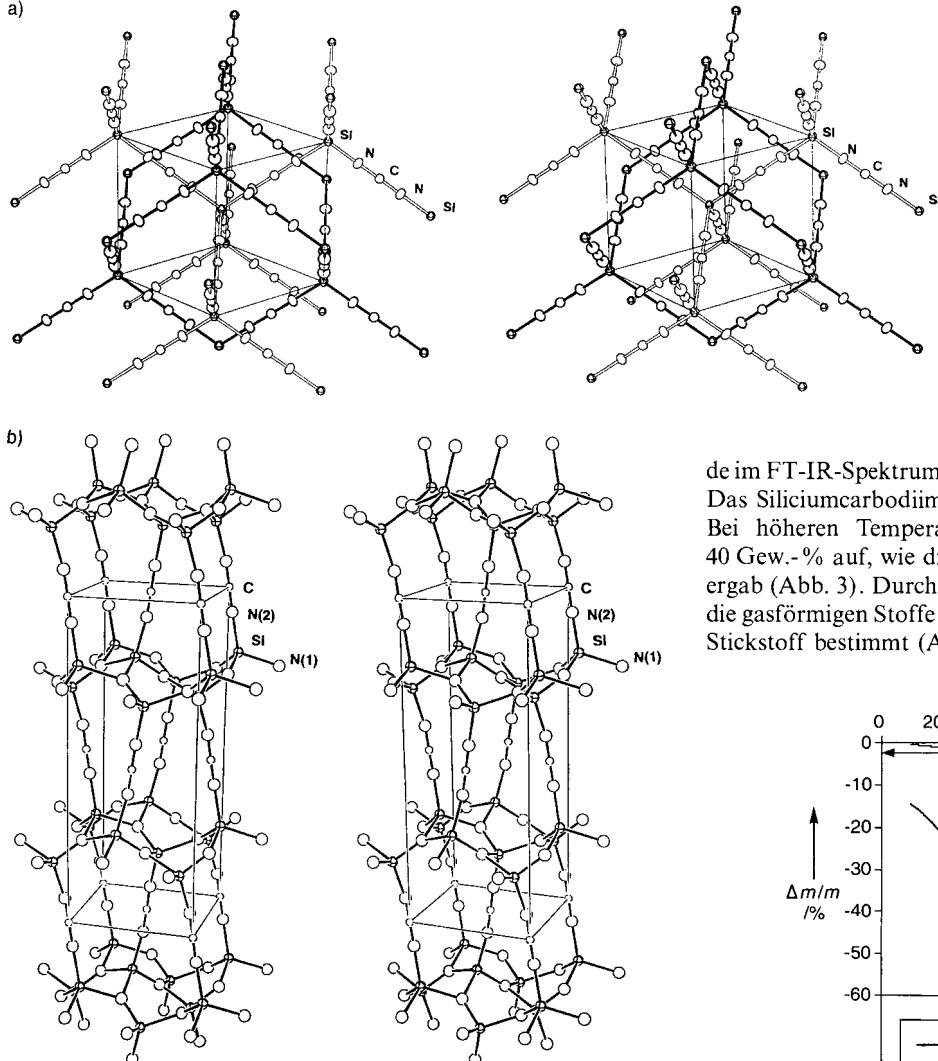


Abb. 2. Stereodarstellungen der Kristallstrukturen von a) **2a** (die *anti-cupritartige* Struktur ist in Form zweier sich durchdringender β -Cristobalitstrukturen (helle und dunkle Bindungen) dargestellt; der Ursprung der Zelle liegt auf Si (0.25, 0.25, 0.25) (Schwingungsellipsoide für 1.2% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und b) **3**.

Topologie einer *anti*-Cupritstruktur (Abb. 2a), die als aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Netzwerken^[12] des Hochcristobalittyps (SiO_2) bestehend angesehen werden kann. Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist scharfe Reflexe und mit abnehmenden d -Werten extrem abnehmende Reflexintensitäten auf. Die Rietveld-Verfeinerung^[13] des einzigen freien Lageparameters ($x(\text{N})$) und der individuellen Temperaturfaktoren der drei unabhängigen Atome führt zu quadratischen Mittelwerten der Atomauslenkungen von ca. 50 pm für alle Atome. Dies weist auf das Vorliegen einer beträchtlichen statischen Fehlordnung weniger auf eine dynamische Fehlordnung hin. Die gemittelte Struktur, in der die Si-N-C-Bindungswinkel aus Symmetriegründen 180° sind, hat sehr kurze berechnete interatomare Abstände: Si-N 158 pm, C-N: 110 pm. Da alle Lagen vom x,x,x -Typ sind, die tatsächlichen Si-N-C-Winkel aber sicher nicht 180° betragen, können diese Abstände als Projektion der wahren Abstände auf die Raumdiagonale der Elementarzelle angesehen werden. Die vergleichsweise schmalen Linienprofile machen deutlich, daß die Fernordnung beibehalten wird.

Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (59.6 MHz, 25°C, TMS) von **2a** enthält ein einziges Signal bei $\delta = -103$. Diese außergewöhnliche Hochfeldverschiebung eines an vier Stickstoffatome

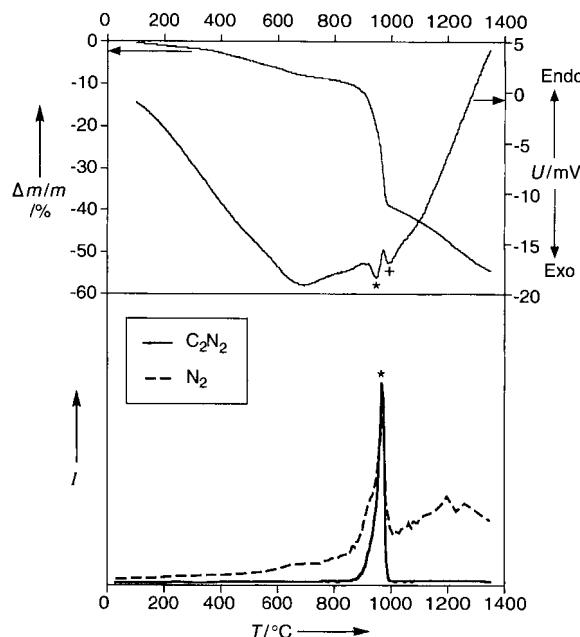
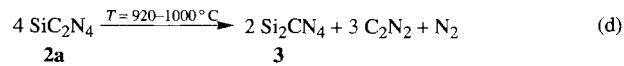


Abb. 3. Simultane TGA/MS-Analyse von amorphem **2**. Aufheizgeschwindigkeit 2 K min^{-1} im Heliumstrom. * = exothermes DTA-Signal der Zersetzung von **2** bei gleichzeitiger Bildung von C_2N_2 und N_2 , + = exothermes DTA-Signal der Kristallisation von **3**. $\Delta m/m$ = Massenverlust, I = Intensität (willkürliche Einheiten)

ein farbloses Produkt der Zusammensetzung Si_2CN_4 , wie die Elementaranalyse ergab. Mit den TGA-, MS- und Elementaranalyse-Ergebnissen kann die Reaktion nach Gleichung (d) formuliert werden.



Im Gegensatz zu **2** und **2a** ist die Verbindung **3** in Luft recht stabil. In der Differenzthermoanalyse(DTA) treten zwei exotherme Signale bei 945 und 990 °C auf, die sich der Zersetzung der SiC_2N_4 -Phase bzw. der Kristallisation von Si_3CN_4 zuordnen.

nen lassen (Abb. 3). FT-IR- und ^{13}C -MAS-NMR-Untersuchungen belegen zweifelsfrei das Vorliegen von Carbodiimideinheiten in **3** (FT-IR (KBr): $\nu = 2170 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$); ^{13}C -MAS-NMR (100.55 MHz, 25 °C, TMS): $\delta = 116$). Die Verbreiterung der Reflexe im Röntgenpulverdiagramm von **3** weist auf die Bildung von Nanokristallen hin, was mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt werden konnte (Abb. 4). Die Nanokristallite von Si_2CN_4 sind von plättchenförmiger Gestalt, 4 bis 10 nm dick und haben eine laterale Ausdehnung von 20 bis 70 nm. Das Röntgenpulverdiffraktogramm enthält breite Reflexe von unterschiedlicher Form und Halbwertsbreite, wobei die hkl -Abhängigkeit der Halbwertsbreiten gut mit den TEM-Ergebnissen übereinstimmt (Abb. 4).

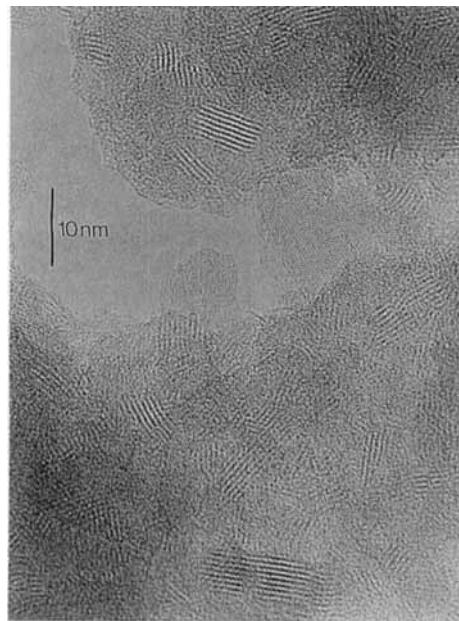


Abb. 4. HRTEM-Abbildung von nanokristallinem **3**.

Die Kristallstruktur von **3**^[17] wurde aus den Röntgenpulverdaten und den Ergebnissen der HRTEM-Untersuchungen (HR = Hochauflösung) bestimmt. Diese lassen eine Konzentration der Streudichte in ca. 0.7 nm voneinander entfernten Ebenen erkennen. Das Beugungssymbol ist $mmm\bar{A}ba^*$. Während sich in der Raumgruppe $\bar{A}bam$ keine sinnvolle Struktur beschreiben lässt, die mit den FT-IR-spektroskopischen und den HRTEM-Ergebnissen in Einklang steht, ist dies auf eindeutige Weise in der Raumgruppe $Aba2$ möglich.

Die Gestalt der Röntgenpulverreflexe behindert eine konventionelle Rietveld-Verfeinerung. Die Verfeinerung ist jedoch numerisch stabil. Sie behält die Topologie des Startmodells bei und führt auf die in [17] angegebenen Parameter. Diese Parameter sind lediglich als Beschreibung der Topologie anzusehen. Berechnete interatomare Abstände ($\text{Si}-\text{N}$: 151–189 pm) und Winkel (103.5–117.2° innerhalb des SiN_4 -Tetraeders) sind stark verfälscht, da die Ursache der komplexen Linienformen im verfeinerten Modell nicht berücksichtigt wird.

Verbindung **3** besteht aus Schichten kondensierter SiN_4 -Tetraeder. Die apikalen N-Atome gehören zu Carbodiimidgruppen, die die Schichten entlang der *b*-Achse verbinden (Abb. 2b, Schichtabstand: 0.679 nm). Trennt man die $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Verbindungen zwischen den Schichten und verschiebt jede zweite

Schicht um den Vektor $[1/2, 0, 1/2]$, ändert sich die Topologie der Struktur von **3** zu der des Siliciumoxynitrids $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$,^[18] wobei die Sauerstoffatome die Rolle der Carbodiimidgruppen spielen. Weiterhin spiegelt sich die Ähnlichkeit der Strukturen im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum wider, welches ein einzelnes Signal bei $\delta = -67$ enthält ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$: $\delta = -64$). Die Kristallstrukturen von **2a** und **3** unterscheiden sich erheblich von denen der α - und β - Si_3N_4 -Polymorphen und lassen sich nicht durch sukzessiven Ersatz der Silicium- durch Kohlenstoffatome in Si_3N_4 erklären. Im Gegensatz zu den ternären Kohlenstoff(IV)-Nitriden $\text{M}^{\text{I}}\text{CN}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$,^[19] Na ,^[20] K ,^[21] Tl ,^[21] Ag ,^[22] In ,^[23] NaIn ,^[23]) und $\text{M}^{\text{II}}\text{CN}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$,^[24] Ca ,^[25] Sr ,^[24] Ba ,^[24] Zn ,^[19] Pb ,^[23]), die die linearen Cyanamidionen CN_2^- enthalten,^[23, 24] sind **2a** und **3** neuartige Kohlenstoffnitride mit isomeren NCN-Gruppen, welche kovalent an Silicium gebunden sind. Bezüglich der Zusammensetzung liegen die Titelverbindungen auf einer hypothetischen Konode zwischen Si_3N_4 und C_3N_4 im Phasendiagramm des ternären Si-C-N-Systems (Abb. 1).

Zukünftig sollten daher Reaktionsbedingungen gefunden werden (hohe Temperatur und N_2 -Druck), unter denen SiC_2N_4 und/oder Si_2CN_4 eine Phasenseparation zu C_3N_4 und Si_3N_4 eingehen.

In Übereinstimmung mit den in Abbildung 1 gezeigten Phasendiagramm führt die Auslagerung von Si_2CN_4 oberhalb von 1000 °C zu einem kontinuierlichen Verlust von Stickstoff (Abb. 3). Diese Hochtemperaturzersetzung von **3** liefert ein amorphes Si-C-N-Material, das oberhalb von 1500 °C zu einem polykristallinen α - Si_3N_4 / α -SiC-Kompositpulver in 74 Gew.-% Ausbeute kristallisiert (Theoretische Ausbeute: 70 Gew.-%).

Die vorliegenden Ergebnisse ermutigen uns, sowohl nach neuartigen, kristallinen ternären Si-C-N-Festkörpern als auch nach dem Kohlenstoffnitrid C_3N_4 zu suchen. Darüber hinaus lassen sich die Carbodiimidgruppen, wie sie in **2** und **3** vorliegen, für Hydrosilylierungen und Hydroborierungen einsetzen, wobei Phasen mit neuartigen Si-C-N- bzw. Si-B-C-N-Stöchiometrien gebildet werden.^[9, 26, 27]

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter reinem und getrocknetem Argon oder Stickstoff durchgeführt [28]. Die Synthese von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid **1** wurde nach Lit. [29] durchgeführt.

2: 21 mL (0.183 mol) SiCl_4 wurden mit 25 mL getrocknetem Toluol gemischt und unter Röhren bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus 85 mL (0.375 mol) **1**, 25 mL Toluol und 8.2 mL Pyridin (0.1 mol) zugetroffen. Die Reaktion wurde durch 1 h Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Nach der destillativen Abtrennung von Lösungsmittel und entstandenem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde das erhaltene weiße Pulver im Vakuum bei 350 °C calciniert, um verbliebene Trimethylsilylendgruppen zu entfernen. Danach erhielt man 18.8 g (0.174 mol, 95.1%) farbloses Siliciumcarbodiimid **2**. Getemperte Proben wurden durch Aufheizen des Materials auf die gewünschte Temperatur in einem Quarzkolben unter Argon hergestellt, wobei die Temperatur 4 h konstant gehalten wurde. Elementaranalyse von bei 350 °C calciniertem **2** [Gew.-%] (berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-[\text{Si}(\text{NC}=\text{C}=\text{N})_2]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $n = 4$): Si 27.8 (27.18), N 41.8 (40.78), C 29.9 (29.13), O 0.5 (0.0), H nicht bestimmt (2.91). Elementaranalyse von bei 600 °C ausgelagertem **2a** [Gew.-%] (berechnet für SiC_2N_4): Si 28.8 (25.93), N 47.7 (51.85), C 20.3 (22.22), O 0.52 (0.0).

3: SiC_2N_4 wurde unter Argon auf 970 °C aufgeheizt, wobei 56.5% (berechnet: 57.4%) nanokristallines Si_2CN_4 entstand. Kristallisationsexperimente bei Temperaturen über 1000 °C wurden in Graphitöfen unter Stickstoff durchgeführt, wobei sich die Proben in Bornitritidteigeln befanden. Elementaranalyse von bei 1050 °C getempertem **3** [Gew.-%] (berechnet für Si_2CN_4): Si 46.3 (45.16), N nicht bestimmt (45.16), C 9.9 (9.68).

Eingegangen am 23. August,
veränderte Fassung am 2. Dezember 1996 [Z 9485]

Stichworte: Carbide · Festkörperstrukturen · Keramiken · Nitride · Silicium

- [1] K. Komeya, M. Matsui in *Materials Science and Technology Vol. 11* (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, 1994, S. 517–565.
- [2] a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841–842; b) C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *ibid.* **1993**, *261*, 334–337; c) P. H. Fang, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 536–538.
- [3] F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki, K. Niihara, *Nature* **1990**, *344*, 421–423.
- [4] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Jpn. Ed.)* **1988–91**, *99*, 974–982.
- [5] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, *Nature* **1995**, *374*, 526–528.
- [6] a) R. Riedel, *Nicht-oxidische Keramiken aus anorganischen Vorstufen*, Materialkundlich-Technische Reihe 12, Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin–Stuttgart, 1993; b) R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, *Nature* **1992**, *355*, 714–717.
- [7] D. Seyerth, G. H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, C132–C133.
- [8] a) T. Kawamura, *Mineral. J.* **1965**, *4*, 333–355; b) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [9] A. Kienzle, A. Obermeyer, R. Riedel, F. Aldinger, A. Simon, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2569–2571.
- [10] A. Obermeyer, A. Kienzle, J. Weidlein, R. Riedel, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1357–1363.
- [11] $\beta\text{-SiC}_2\text{N}_4$: $Pn\bar{3}m$, $a_0 = 618.85(1)$ pm, innerhalb des experimentellen Fehlers lag die thermische Ausdehnung bei 0. Atomlagen x, y, z (Wyckoff-Positionen): Si 0.25, 0.25, 0.25 (2a). C 0, 0, 0 (4b). N 0.103(2), 0.103(2), 0.103(2) = (8e). $Z = 2$. STOE-Stadi-P-Transmissionspulverdiffraktometer mit Graphitofen, $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung, Temperaturbereich 250–650 °C, $\rho_{\text{ber.}} = 1.513 \text{ g cm}^{-3}$, 18 verfeinerte Parameter (5 Strukturparameter). Rietveld-Verfeinerung: $R_{(\text{p})} = 0.0257$, $R_{w(\text{p})} = 0.0339$, GOF = 1.08, $R_{(\text{Bragg})} = 0.0178$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59342 angefordert werden.
- [12] M. J. Zawarotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283–288.
- [13] Rietveld-Verfeinerungsprogramm LHPM 7: a) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149; b) C. J. Howard, R. J. Hill, *Aust. J. E. C. Res. Estab. Rep. AAEC M112*, 1986.
- [14] H.-D. Schädler, L. Jäger, I. Senf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1115–1120.
- [15] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4676–4679.
- [16] Die lineare Carbodiimidgruppe mit D_{nh} -Symmetrie bedingt im IR-Spektrum ausschließlich asymmetrische Streck- und Deformationsschwingungen, während bei der Cyanamidgruppe mit niedrigerer Symmetrie (C_{s}) die Bande der symmetrischen Streckschwingung nicht verboten ist. Deshalb ist das Fehlen der symmetrischen Streckschwingung in SiC_2N_4 und Si_2CN_4 ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen der Carbodiimidstruktur und nicht der Cyanamidstruktur (siehe auch Lit. [24]).
- [17] Si_2CN_4 : $Aba2$; $a = 544$, $b = 1358$, $c = 481$ pm. Atomlagen x, y, z (Wyckoff-Positionen): Si 0.101, 0.197, −0.061 (8b). N(1) −0.093, 0.260, 0.067 (8b). N(2) 0.029, 0.076, 0 (8b). C 0, 0, 0 (4a). $Z = 4$ (Man beachte, daß diese Parameter lediglich zur Beschreibung der Topologie dienen). Siemens-D500-Pulverdiffraktometer mit Reflexionsgeometrie, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, $T = \text{ca. } 25^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.318 \text{ g cm}^{-3}$, 24 Parameter verfeinert (10 Strukturparameter). Rietveld-Verfeinerung: $R_{(\text{p})} = 0.117$, $R_{w(\text{p})} = 0.154$, GOF = 9.6, $R_{(\text{Bragg})} = 0.067$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59342 angefordert werden.
- [18] J. Sjoeberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 2438–2441.
- [19] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1407–1411.
- [20] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. Synop.* **1989**, 194–195.
- [21] M. J. Sole, A. D. Yoffe, *Proc. R. Soc. A* **1964**, *227*, 498–522.
- [22] K. M. Adams, M. J. Cooper, M. J. Sole, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1449–1451.
- [23] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1245–1251.
- [24] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Comp.* **1994**, *206*, 179–184.
- [25] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263–2266.
- [26] A. Kienzle, K. Wurm, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *From Molecules to Materials, in Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, 1996, S. 725–731.
- [27] a) J. Bill, A. Kienzle, F. Aldinger, R. Riedel, DE 4447534 A1, 1996; b) D. Seyerth, C. Strohmann, A. J. Perotta, J. P. Gardner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *327*, 191–199.
- [28] Zur simultan durchgeföhrten TGA/MS-Analyse wurde eine Netzsch STA 429 verwendet, an die ein Balzers QMG 420 gekoppelt war. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem mit einem HP-Ge-Detektor (NORAN, System Voyager) ausgestatteten Philips-CM20-Mikroskop bei 200 kV Beschleunigungsspannung erhalten. FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-1750-Spektrometer aufgenommen, und MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Varian-Unity +400- und einem Bruker-MSL-300-Spektrometer erhalten, die mit einem Standardprobenkopf ausgerüstet waren. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, D-53424 Remagen-Bandorf, angefertigt oder an einem LECO TC-426-N/O-Analysator (für Stickstoff und Sauerstoff), an einem LECO CS-244-Analysator (für Kohlenstoff) und an einem ICP-AES-Spektrometer (Instruments SA, JY-70+, für Silicium) erhalten.
- [29] I. A. Vostokov, Yu. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 1769–1771.
- [30] J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, H. Krieg, *CALPHAD Comp. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **1981**, *5*, 125–140.

Synthese und Trennung der Enantiomere des konfigurationsstabilen Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)-Ions**

Jérôme Lacour,* Catherine Ginglinger, Chantal Grivet und Gérald Bernardinelli

In memoriam Wolfgang Oppolzer

Die oktaedrische Umgebung des fünfwertigen, hexakoordinierten Phosphors ermöglicht die Bildung chiraler Anionen durch Komplexierung des Phosphoratoms mit drei identischen, symmetrischen, zweizähnigen Liganden.^[1] Enantiomerenreine Anionen mit einer solchen D_3 -Symmetrie könnten in einer Reihe von Gebieten nützlich sein, die sich mit chiralen oder prosterogenen kationischen Spezies beschäftigen, beispielsweise bei der Trennung enantiomerer Kationen, bei der Bestimmung ihrer Enantiomerenreinheit oder bei asymmetrischen Synthesen mit kationischen Spezies. Allerdings treten mit den bekannten optisch reinen oder angereicherten Phosphat(v)-Ionen mit hexakoordiniertem Phosphor^[2] Probleme auf wegen ihrer geringen konfigurativen^[2g–k] und/oder chemischen Stabilität (Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Oxidationsmitteln).^[2a–e] Unser Ziel war daher die einfache Synthese eines konformativ stabilen Anions mit hexakoordiniertem Phosphor und dessen Trennung in die Enantiomere.

Das Anion **1**, Tris(benzoldiolato)phosphat(v), (Schema 1) ist zwar als Ammoniumsalz leicht aus Catechol, PCl_5 und einem Amin zugänglich, jedoch konfigurationslabil:^[2j, k] Enantiomerenangereichertes **1**,^[3] mit Brucin als Amin stereoselektiv synthetisiert, epimerisiert in Lösung schnell. Mechanistische Untersuchungen von Koenig und Klaebe^[2i–k] haben gezeigt, daß die Racemisierung von **1** durch Säure katalysiert wird und bezüglich des Substrats nach einem Geschwindigkeitgesetz erster Ordnung verläuft. Um die Ergebnisse zu erklären, wurde ein irregulärer Mechanismus mit einer intramolekularen, „einsitzigen“ Dissoziation vorgeschlagen:^[2h, j] Ringöffnung von **1** zu einem trigonal-bipyramidalen Spirophosphoran-Intermediat **2**, gefolgt von einer Pseudorotation der Substituenten um das Phosphoratom und einer „zufälligen“ Recyclisierung bewirken

[*] Dr. J. Lacour, C. Ginglinger, C. Grivet
Département de Chimie Organique
Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Telefax: Int. + 22/328-7396
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung und Herrn P. Kamalaprija, Herrn A. Pinto, Herrn J.-P. Saulnier, Herrn W. Kloeti und Frau E. Sandmeyer für NMR- und MS-Messungen.