

## **Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Ca<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>): Die wahre Natur eines „ungewöhnlichen binären Nitrids“ wird enthüllt\*\***

Olaf Reckeweg und Francis J. DiSalvo\*

Die Verbindung Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>, in der Literatur beschrieben als „electron deficient, binary nitride“, ist seit vielen Jahren Gegenstand mancher Diskussion.<sup>[1]</sup> Weder ihre elektronische Struktur noch ihre Kristallstruktur werden vollständig verstanden. Die bisher einzige Strukturbestimmung von „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ basiert allein auf röntgenographischen Methoden.<sup>[1]</sup> Da aber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sehr ähnliche Streufaktoren haben, sind diese Elemente durch Röntgenstrukturanalysen allein oft nur schwer zu unterscheiden. Deswegen wurde vorgeschlagen,<sup>[2]</sup> dass eine stets mögliche Sauerstoffkontamination während der Reaktion zu der ionischen Verbindung (Ca<sup>2+</sup>)<sub>11</sub>(N<sup>3-</sup>)<sub>6</sub>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> geführt haben könnte. In diesem Fall würden sich die positiven und negativen Ladungen zur Elektroneutralität ausgleichen, so dass die elektronische Situation nun sinnvoll wäre. Diese Annahme könnte jedoch nicht die merkwürdige Koordinationssphäre von einem der drei Stickstoffatome erklären. Der durchschnittliche Atomabstand  $\bar{d}$ (N-Ca) in „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ beträgt 248 pm für N1 und 242 pm für N2 (Nummerierung gemäß Lit. [1]; beide Positionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben), jedoch 263 pm (2 × 250 pm und 1 × 290 pm) für N3 (zum Vergleich: in Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>[3]</sup> beträgt  $d$ (N-Ca) 247 pm für die Koordinationszahl 6). Weder diese für Stickstoff (aber auch für Sauerstoff) ungewöhnliche Koordinationssphäre noch der außergewöhnliche Elektronenmangel eines binären Nitrides sind bis heute befriedigend erklärt worden.

Während wir Versuche im ternären System Ca-Cu-N durchführten, erhielten wir bei einem Syntheseversuch mit den Edukten Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>N und NaN<sub>3</sub> (Reaktion in einer verschweißten Edelstahlampulle) als Produkte metallisches Kupfer und zwei Arten optisch unterschiedbarer Kristalle. Beide kristallisierten in Form sehr feiner Nadeln; die einen erschienen gelbgrün und transparent, die anderen dunkelrot, fast schwarz, aber ebenfalls transparent bei Bestrahlung mit intensivem Licht. Beide Kristallspezies sind empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit.

Bei den Röntgen-Einkristallstrukturanalysen erhielten wir überraschende Ergebnisse:<sup>[4]</sup> Die Kristallstruktur der dunkelroten Kristalle ist der für „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ beschriebenen bemerkenswert ähnlich. Die kristallographischen Daten ( $P4_2nm$  (Nr. 102),  $a = 1445(2)$  und  $c = 360(1)$  pm für „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“,  $P4_2/mnm$  (Nr. 136),  $a = 1452.3(2)$  und  $c = 360.83(4)$  pm) und die Koordinaten von fast allen Positionen in „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ und

unserer Verbindung weisen eine starke Verwandtschaft zueinander auf (Abbildung 1). Der einzige Unterschied (abgesehen von der fehlenden Spiegelebene senkrecht zu  $c$  in „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“) besteht darin, dass anstelle eines einzelnen (und bereits angezweifelten) Stickstoffatoms auf der Lage N3 von „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ eine dreiatomige Einheit gefunden wird, die aus

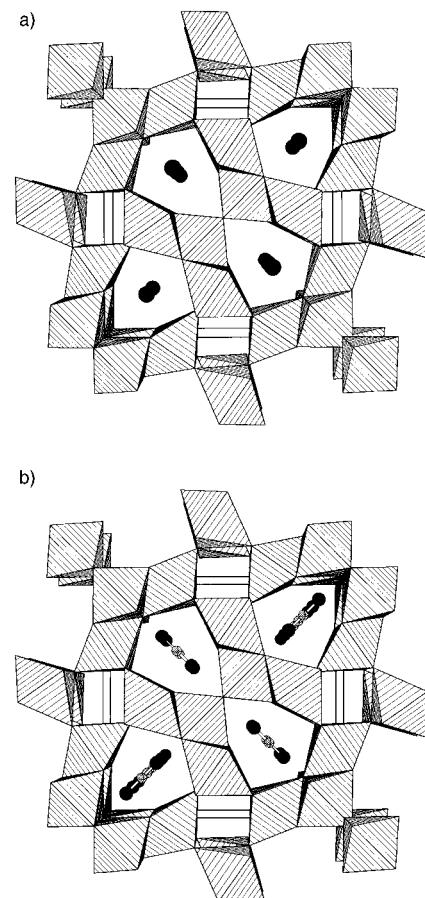


Abbildung 1. Vergleich der Kristallstrukturen von a) „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ und b) **1** (Blickrichtung parallel zu den  $c$ -Achsen). Die (verzerrten) NCA<sub>6</sub>-Oktaeder sind als schraffierte Polyeder dargestellt, die Stickstoffatome als schwarze Kreise, die Kohlenstoffatome als graue Kugeln.

drei kristallographisch unabhängigen Lagen besteht. Versuche, Stickstoffatome auf allen drei Lagen zu verfeinern, ergaben sehr große thermische Ellipsoide für das mittlere Atom der Gruppe. Wurde jedoch anstatt eines Stickstoffatoms ein Kohlenstoffatom auf der Mittelposition verfeinert, verkleinerten sich beide  $R$ -Werte signifikant (um ca. 0.5 %), die thermischen Auslenkungsellipsoide sanken auf ein realistisches Maß, und die Bindungswinkel und -längen lagen jetzt in einem für Cyanamid-Ionen üblichen Bereich (Tabelle 1). Die Verbindung, die in Form dunklerotter Kristalle vorliegt, ist also nicht „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“, sondern erwies sich als Ca<sub>11</sub>N<sub>6</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1**.

Weiterhin fanden wir, dass die gelbgrünen Kristalle zu der strukturverwandten Phase Ca<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>) **2** gehören (Abbildung 2), bei der eine geringfügig andere Kombination der selben Strukturelemente vorliegt als in Ca<sub>11</sub>N<sub>6</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Beide Verbindungen können als offene, dreidimensionale Netzwerke beschrieben werden, die aus über gemeinsame Kanten

[\*] Prof. Dr. F. J. DiSalvo, Dr. O. Reckeweg

Baker Laboratory  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
Fax: (+1) 607-255-4137  
E-mail: fjd3@cornell.edu

[\*\*] Wir danken Dipl.-Phys. Sylvia Smolorz für die Raman-Messungen und Christopher B. Hoffmann für die IR-Messungen (beide Cornell University). Der NSF (grant DMR-9805719) und der NEDO-Stiftung danken wir für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Spektroskopische<sup>[a, b]</sup> und röntgenographische Daten der Erdalkalimetallcyanamide.

Verb.	$\tilde{\nu}_s$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{as}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta$ [cm <sup>-1</sup> ]	d (C=N) [pm]	$\gamma$ [°]	Lit.
MgCN <sub>2</sub>	1301	2114	681	124.8(2)	180.00(8)	[5]
CaCN <sub>2</sub>	—	—	—	122.4(16)	180	[6]
SrCN <sub>2</sub>	1251	1989	663	122.8(10)	178.8(9)	[5]
		2023	677	122.2(11)		
BaCN <sub>2</sub>	1238	1947	662	119.2(11)	177.2(18)	[5]
			673			
CaCN <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>	1271	2033	670	—	—	
<b>1</b>	1263	2008	652	119.3(24)	180.0(14)	eigene
			646	123.8(24)		Messungen
<b>2</b>	1228	1988	672	121.9(12)	179.7(10)	
			647	124.1(13)		

[a] Die Raman-Messungen wurden an fein gepulverten Proben (CaCN<sub>2</sub> und **2**; luftdicht verschlossen in dünnwandigen Glaskapillaren) und an einzelnen Kristallen (**1**) mit einem Dilor-Spektrometer (Aerotech, HeNe-Laser mit  $\lambda = 632.8$  nm) durchgeführt. [b] Die IR-Messungen wurden mit einem Mattson-Polaris-FT-IR-Spektrometer (KBr-Presslinge) durchgeführt. [c] CaCN<sub>2</sub> wurde durch eine eintägige Reaktion von Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, C und NaN<sub>3</sub> in mit Kieselglas ummantelten, im Lichtbogen verschweißten Niobampullen bei 1200 K hergestellt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm wurde indiziert auf der Basis der in der Literatur beschriebenen<sup>[6]</sup> rhomboedrischen Struktur (hexagonale Aufstellung,  $a = 369.5(1)$  und  $c = 1476.7(5)$  pm).

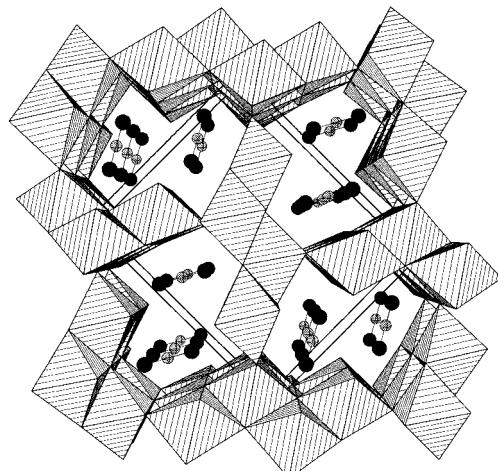


Abbildung 2. Die Kristallstruktur von **2** (Blickrichtung parallel zur *b*-Achse). Die (verzerrten) NCa<sub>6</sub>-Oktaeder sind als schraffierte Polyeder dargestellt, die Stickstoffatome als schwarze Kreise, die Kohlenstoffatome als graue Kugeln.

und Ecken verknüpften (verzerrten) NCa<sub>6</sub>-Oktaedern bestehen. Die CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Gastspezies befindet sich in eindimensionalen Kanälen entlang [001] in **1** und entlang [010] in **2**.

Um die durch Röntgen-Einkristallstrukturanalysen erhaltenen Daten zu bestätigen, führten wir weitere Experimente durch. Aus Ansätzen mit berechneten Mengen Kohlenstoff (in Form von Graphit) im Eduktgemisch erhielten wir hohe Ausbeuten (> 90%) beider Verbindungen. Mit diesen Proben konnten wir die Kristallstruktur (durch nochmalige Röntgenstrukturanalyse), die Gitterkonstanten (durch Indizierung der Röntgenpulverdiffraktogramme) und die Natur der dreiatomigen Gruppe (mittels Raman- und IR-Messungen, Tabelle 1) bestätigen. Die Verbindungen können mit den ionischen Formeln (Ca<sup>2+</sup>)<sub>11</sub>(N<sup>3-</sup>)<sub>6</sub>(CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub> und (Ca<sup>2+</sup>)<sub>4</sub>(N<sup>3-</sup>)<sub>2</sub>-(CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>) beschrieben werden. Diese ionische Formulierung

wird gestützt durch die Bindungslängen und -winkel der jeweiligen CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen.

Einige Fragen sind aber immer noch unbeantwortet. Eine davon ist experimenteller Natur: Was war die Kohlenstoffquelle bei unserer ersten Synthese (oder bei der Synthese von Laurent et al.<sup>[1]</sup>)? Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass der Kohlenstoff aus dem jeweiligen Reaktionsgefäß herausgelöst wurde: Nachfolgende Reaktionen mit Niobampullen (statt der zuerst verwendeten Edelstahlampulle) und ansonsten gleichen Edukten lieferten weder **1** noch **2**. Eine weitere Frage muss gestellt werden im Zusammenhang mit der wahren Natur der Verbindung „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“. Die einfachste Erklärung ist sehr oft die beste und manchmal sogar die richtige Erklärung. Gestützt auf röntgenographische und spektroskopische Daten glauben wir mit Sicherheit sagen zu können: „Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub>“ ist in Wirklichkeit Ca<sub>11</sub>N<sub>6</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

### Experimentelles

Alle eingesetzten Reagenzien und Reaktionsbehältnisse wurden in einem mit getrocknetem Argon gefüllten Handschuhkasten aufbewahrt und verarbeitet. Für alle Ansätze wurden etwa 0.5 g verwendet, alle Synthesen wurden bei 1300 K (2 d) durchgeführt, die Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betragen 100 K h<sup>-1</sup>.

Einkristalle beider Verbindungen wurden zuerst erhalten bei der Reaktion äquimolarer Mengen Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Ca: Strem, 99.99%, crystalline, dendritic; acht Stunden Reaktion im trockenen Stickstoffstrom bei 1300 K, die Reinheit des Produkts wurde durch sein Röntgenpulverdiffraktogramm überprüft), Cu<sub>3</sub>N (Alfa, 99.5%) und NaN<sub>3</sub> (Aldrich, 99%, vor dem Gebrauch zwei Tage bei 400 K getrocknet) in einer mit Kieselglas ummantelten Edelstahlampulle.

Größere Substanzmengen und Einkristalle, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet waren, konnten durch die Reaktion formelgemäßer Mengen Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, C (Strem, 99.999%, Graphit-Pulver, einen Tag lang unter dynamischem Vakuum bei 700 K ausgeheizt) und NaN<sub>3</sub> im Lichtbogen verschweißten, mit Kieselglas ummantelten Nb-Ampullen (Plansee, Deutschland, 99.99%) erhalten werden. Das überschüssige Natrium kann durch Sublimation unter dynamischem Vakuum bei 600 K oder durch Auswaschen mit flüssigem, getrocknetem Ammoniak entfernt werden.

Mikrokristallines Material wurde ebenfalls erhalten durch die Reaktion formelgemäßer Mengen (bezogen auf Ca und C) von Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und von C in Korundschiffchen im getrocknetem Stickstoffstrom.

**1** enthielt immer Spuren von **2** und umgekehrt. In Proben von **2** wurde zusätzlich Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> als Verunreinigung gefunden (die Verunreinigungen wurden durch ihre Röntgenpulverdiffraktogramme oder durch ihre Raman- oder IR-Spektren identifiziert).

Calcium und Kohlenstoff konnten durch Mikrosondenanalyse (JEOL 8900, ohne Standard, qualitativer Modus) an Einkristallen und Pulvern beider Substanzen nachgewiesen werden.

An allen Proben von **2** konnten Raman- und IR-Spektren ohne Probleme erhalten werden. Die Spektren bestätigten das Vorhandensein von CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Auch IR-Spektren von Proben von **1** konnten problemlos erhalten werden, während die Messung mäßig guter Raman-Spektren nur an Proben mit wenigen ausgesuchten Kristallen gelang. Dies ist vermutlich auf die starke Absorbtion des Materials (dunkle Farbe!) zurückzuführen.

Eingegangen am 23. August 1999 [Z13909]

[1] Y. Laurent, J. Lang, M. T. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 199–203.

[2] a) N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, 79, 309–378; b) H.-J. Meyer in *Moderne Anorganische Chemie* (Hrsg.: E. Riedel), de Gruyter, Berlin, **1999**, S. 433.

- [3] Y. Laurent, J. Lang, M. T. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494–499.
- [4] Kristallstrukturanalysen: **1:** Dunkelrote Nadeln,  $0.01 \times 0.01 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , tetragonal,  $P4_3/mnm$  (Nr. 136),  $Z=2$ ,  $a=1452.32(16)$ ,  $c=360.83(6) \text{ pm}$  (Pulverdaten:  $a=1452.9(2)$ ,  $c=360.9(1) \text{ pm}$ );  $V=761.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $2\theta_{\max}=44^\circ$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda=71.073 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator, Bruker-Smart-CCD-Diffraktometer ( $\omega$ -Scan),  $T=293(2) \text{ K}$ , 1777 gemessene Reflexe, 292 symmetrieeunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.099$ , LP-Korrektur, keine weitere Absorptionskorrektur angewandt, SHELXTL-5.03 (Strukturlösung mit Direkten Methoden; Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Strukturverfeinerung gegen  $|F^2|$ ), 39 verfeinerte Parameter (alle Atome außer N4 und C anisotrop verfeinert), max./min. Restelektronendichte  $0.77/-0.73 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ,  $R1=0.061/0.088$ ,  $wR2=0.123/0.136$ , GOF=1.21/1.16 (für 233 Reflexe  $F_o > 4\sigma(F_o)$ /für alle 292 symmetrieeunabhängigen Reflexe). – **2:** Gelbgrüne, transparente Nadeln,  $0.03 \times 0.03 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 62),  $Z=4$ ,  $a=1143.9(2)$ ,  $b=357.72(7)$ ,  $c=1384.4(3) \text{ pm}$  (Pulverdaten:  $a=1145.8(2)$ ,  $b=358.5(1)$ ,  $c=1386.4(3) \text{ pm}$ );  $V=566.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $2\theta_{\max}=46.7^\circ$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda=71.073 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator, Bruker-Smart-CCD-Diffraktometer ( $\omega$ -scan),  $T=293(2) \text{ K}$ , 2271 gemessene Reflexe, 478 symmetrieeunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.085$ , LP-Korrektur, keine weitere Absorptionskorrektur angewandt, SHELXTL-5.03 (Strukturlösung mit Direkten Methoden; Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Strukturverfeinerung gegen  $|F^2|$ ), 47 Parameter (alle Atome außer Kohlenstoff anisotrop verfeinert), max./min. Restelektronendichte:  $0.88/-0.72 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ,  $R1=0.056/0.085$ ;  $wR2=0.115/0.126$ , GOF=1.23/1.12 (für 344 Reflexe  $F_o > 4\sigma(F_o)$ /für alle 478 symmetrieeunabhängigen Reflexe). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410825 (**1**) und 410862 (**2**) angefordert werden.
- [5] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 179–184.
- [6] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263–2266.
- [7] Während der Überarbeitung des Manuskripts erlangten wir Kenntnis von einer ähnlichen Arbeit von P. Hoehn, R. Niewa, M. Ludwig und R. Kniep. Einige Resultate dieser Autoren bezüglich  $\text{Ca}_4\text{N}_2(\text{CN}_2)$  und einer weiteren, verwandten Phase wurden auf dem Poster P148 auf der 7th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC'99; 15.–18. September 1999, Universidad Complutense, Madrid) vorgestellt.

## „Amphiphile“ Spaltung von $\gamma$ -Stannylketonen mit ATPH/RLi: Enonfragmentierung durch eine Reaktionsfolge aus 1,4-Addition und Spaltung\*\*

Yuichiro Kondo, Kana Kon-i, Atsuko Iwasaki, Takashi Ooi und Keiji Maruoka\*

In der organischen Synthese gibt es sehr viele Reaktionen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, darunter auch solche zum Aufbau von Ringen. Im Unterschied dazu wurde dem umgekehrten Prozess, d.h. der selektiven

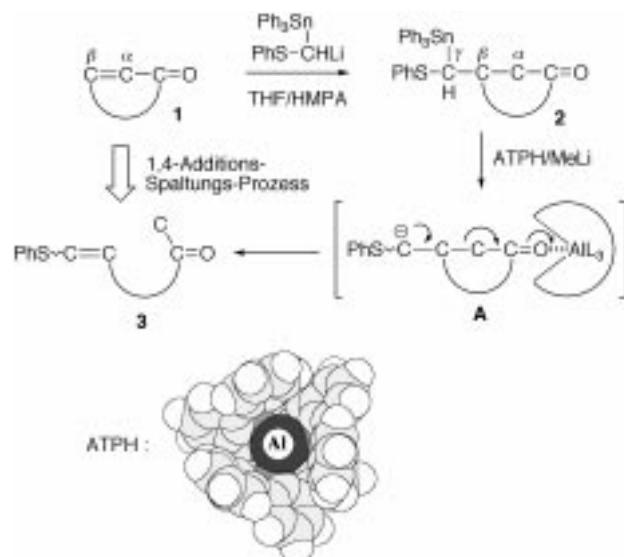
[\*] Prof. K. Maruoka, Y. Kondo, K. Kon-i, A. Iwasaki, Dr. T. Ooi  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Hokkaido University  
Sapporo, 060-0810 (Japan)  
Fax: (+81) 11-746-2557  
E-mail: maruoka@sci.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Ringspaltung durch Bruch von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[1–2]</sup> Sieht man davon ab, dass sie keine Bedeutung für die Synthese hat, ist die McLafferty-Umlagerung einer  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindung von aliphatischen Carbonylverbindungen in der Massenspektrometrie ein typisches Beispiel für eine solche Reaktion.<sup>[3]</sup>

Die bisher bekannten Ringspaltungen lassen sich je nach Aktivierungsmuster in zwei Gruppen einteilen.<sup>[1]</sup> Bei den meisten Reaktionen wird durch die Aktivierung von elektrofugen oder nucleofugen Gruppen eine von Basen oder Säuren geförderte Fragmentierung ausgelöst.<sup>[4]</sup> Der andere, speziellere Fragmentierungstyp basiert auf der intramolekularen Push-pull-Wirkung von elektrofugen und nucleofugen Gruppen;<sup>[2c]</sup> hierzu gehören beispielsweise Retro-Aldolreaktionen.

Wir stellen hier eine konzeptionell neue, amphiphile Spaltung der  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindung von  $\gamma$ -Stannylketonen **2** vor, bei der Verbindungen des Typs **3** erhalten werden (Schema 1). Der Spaltung geht die 1,4-Addition des  $\alpha$ -Stannylcarbanions



Schema 1. 1,4-Addition und amphiphile Spaltung des Enons **1** mit ATPH/MeLi unter Bildung des Ketons **3**. L = 2,6-Diphenylphenoxy.

an das Enon **1** voraus, insgesamt ist dieser Ansatz ein neuartiger zweistufiger Prozess aus 1,4-Addition und Spaltung. Die neue Fragmentierung lässt sich als nucleophiler Angriff des elektrofugen Carbanions auf die elektrophil aktivierte Carbonylgruppe deuten (in diesem Zusammenhang bedeutet „amphiphil“: nucleophil nach vorheriger elektrophiler Aktivierung) und ist demnach einer dritten, bisher nicht erforschten Gruppe von Fragmentierungsreaktionen zuzuordnen. Der Erfolg dieser amphiphilen Spaltung beruht vor allem auf dem wirkungsvollen Einsatz eines kombinierten Systems aus Lewis-Säure und -Base, bestehend aus Aluminiumtris(2,6-diphenylphenoxy) (ATPH) und MeLi,<sup>[5]</sup> das die geeignete Push-pull-Verknüpfung der elektrofugen und nucleofugen Einheiten im Schlüsselintermediat **A** ermöglicht.

Das erforderliche Addukt, 3-[Triphenylstannyl(phenylsulfanyl)methyl]cyclohexanon **4**, lässt sich leicht durch die Umsetzung von Cyclohexenon mit Triphenylstannyl(phenyl-