

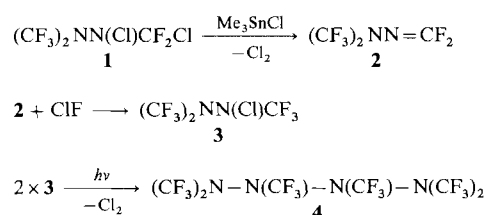
- [6] E. Egert, M. Noltemeyer, J. Siebers, J. Rohr, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1992**, *45*, 1190–1192, zit. Lit.
- [7] J. Rohr, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1990**, *43*, 1169–1178, zit. Lit.
- [8] B. Shen, H. Nakayama, C. R. Hutchinson, *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1288–1293.
- [9] a) S. Yue, H. Motamedi, E. Wendt-Pienkowski, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1986**, *167*, 581–586; b) H. Motamedi, E. Wendt-Pienkowski, C. R. Hutchinson, *ibid.* **1986**, *167*, 575–580; c) H. Decker, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *ibid.* **1993**, *175*, 3876–3886.
- [10] H. Decker, R. G. Summers, C. R. Hutchinson, *J. Antibiot.* **1994**, *47*, 54–63, zit. Lit.
- [11] J. Rohr, S. Eick, A. Zeeck, P. Reuschenbach, H. Zähler, H. P. Fiedler, *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 1066–1073.
- [12] M. G. Anderson, C. L.-Y. Khoo, R. W. Rickards, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 640–643.
- [13] A. E. de Jesus, W. E. Hull, P. S. Steyn, F. R. van Heerden, R. Vleggaar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 902–904.
- [14] Die Studien von Hutchinson et al. bauen auf Co-Syntheseexperimenten unter Verwendung verschiedener Blockmutanten des Tetracenomycin-Produzenten auf, die unserer Erfahrung nach manchmal nicht eindeutig sind.
- [15] Wir möchten Prof. Dr. H. Zähler, Universität Tübingen, für die Überlassung einer Kultur des Tetracenomycin-Produzenten *Streptomyces glaucescens* (Stamm Tü 49) danken.
- [16] Eine Kombination von homo- und heteronuclearen (Korrelations-)experimenten (^1H -NMR; ^{13}C -NMR; C,H-COSY; COLOC [25a] = correlation spectroscopy vis long range couplings, HMBC [25b] = hetero multiple bond connectivity spectroscopy) mit **1** und **1**-Derivaten ergab eindeutige Zuordnungen; frühere ^{13}C -NMR-Zuordnungen [6, 7] sind teilweise zu korrigieren.
- [17] L. A. Mitscher, J. K. Swayze, T. Högborg, I. Khanna, G. S. Raghav Rao, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 1405–1407; R. Thomas, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 802–803.
- [18] Da die Homogenisierung des Magnetfeldes (Shim) bei den NMR-Experimenten bei -30°C nur für ca. 1 h stabil blieb, wurden fünf 1 h-Experimente addiert, um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten.
- [19] Dies wird gegenwärtig von uns in Zusammenarbeit mit Dr. H. Decker, Universität Tübingen, untersucht.
- [20] a) L. Katz, S. Donadio, *Annu. Rev. Microbiol.* **1993**, *47*, 875–912, zit. Lit.; b) R. McDaniel, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *Science* **1993**, *262*, 1546–1550; c) R. McDaniel, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11671–11675; d) H. Fu, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *ibid.* **1994**, *116*, 4166–4170.
- [21] a) H. Greenland, J. T. Pinhey, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 325–331; b) S. W. Ham, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1660–1661; c) P. Dowd, S. W. Ham, S. J. Geib, *ibid.* **1991**, *113*, 7734–7743; d) P. Dowd, S. W. Ham, R. Hershline, *ibid.* **1992**, *114*, 7613–7617; e) P. Dowd, S. W. Ham, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3514–3516.
- [22] a) R. B. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5939–5941; b) P. C. Preusch, J. W. Suttie, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3301–3305.
- [23] G. Hintermann, R. Cramer, M. Vogtli, R. Hütter, *MGG Mol. Gen. Genet.* **1984**, *196*, 513–520.
- [24] P. D. Boyer, O. J. Koeppe, W. W. Luchsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 356–357.
- [25] a) H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* **1984**, *57*, 331–336; b) A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.
- [26] A. I. Scott, C. A. Townsend, K. Okada, M. Kajiware, R. J. Cushley, P. J. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8069–8080.

Hexakis(trifluormethyl)tetrazan**

Burkhard Krumm, Ashwani Vij, Robert J. Kirchmeier*, Jean'ne M. Shreeve* und Heinz Oberhammer*

Kein Element des Periodensystems kann mit Kohlenstoff konkurrieren, wenn es um die Zahl der in Reihe gebundenen Atome in gesättigten Verbindungen geht. Es gibt aber auch stabile Kettenverbindungen aus anderen Elementen, besonders in Anwesenheit von Fluor, fluorierten Gruppen oder anderen elektronegativen Substituenten, z.B. $\text{CF}_3(\text{O})_n\text{CF}_3$ ($n = 1-3$) und O_nF_2 ($n = 1, 2, 4$). Auch fluorierte Kettenverbindungen mit Stickstoff zeigen überraschende hydrolytische, thermische und chemische Stabilität, während die entsprechenden Wasserstoffverbindungen Diazan, Triazan und Tetrazan mit wachsender Kettenlänge zunehmend instabil sind. Während Tris(perfluoralkyl)amine $\text{N}(\text{R}_f)_3$ ^[1-3] und Tetrakis(perfluoralkyl)diazane $(\text{R}_f)_2\text{NN}(\text{R}_f)_2$ ^[4, 5] gut bekannt sind und auch ihre Strukturen in der Gasphase bestimmt wurden, sind Synthese und Eigenschaften von per- und polyfluoralkylsubstituierten Tetrazanen erst kürzlich beschrieben worden^[5, 6]. Alle bekannten fluorierten Tetrazane bilden relativ dichte Flüssigkeiten geringer Flüchtigkeit und erstarren glasartig, wodurch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen nicht möglich sind. Deshalb wurde die kleinste und höchstsymmetrische Verbindung dieses Typs, Hexakis(trifluormethyl)tetrazan **4** für eine Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung in der Gasphase ausgewählt^[7].

Unsere Synthese von **4** unterscheidet sich von der von Emelée et al.^[8] und bietet einen einfachen Zugang zu dieser N_4 -Verbindung (Schema 1). Die Umwandlung von *N*-Chlor-*N*-chlordifluormethyldiazan **1** in das Difluormethyldiazan **2** erreicht



Schema 1.

man durch Einsatz katalytischer Mengen von Chlortrimethylstannan mit Benzotrinitril als Lösungsmittel. Chlor wird ohne Bildung von Nebenprodukten auf einfache Weise entfernt. Das intermediäre Trimethylstannyldiazan spaltet Chlortrimethylstannan ab und ergibt **2**. Das Chlorstannan reagiert erneut mit **1** unter Entstehung von Cl_2 . Dieser Vorgang setzt sich fort, bis **1** vollständig verbraucht ist. Dies ist eine bequeme Methode zur Herstellung von perfluorierten Difluormethylenaminen (oder -azanen). Die Doppelbindung kann mit ClF unter Bildung des *N*-Chlor-*N*-trifluormethyldiazans **3** chlorfluoriert werden. Es ist bekannt, daß *N*-Chlordiazane bei Photolyse Chlor abgeben und zu Tetrazanen dimerisieren^[9]. Auf diesem Wege wird Hexa-

[*] Prof. R. L. Kirchmeier, Prof. J. M. Shreeve, Dr. B. Krumm, Dr. A. Vij
Department of Chemistry, University of Idaho
Moscow, ID 83843 (USA)
Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/296910

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-9003509) und dem Air Force Office of Scientific Research (91-0189) gefördert.

kis(trifluormethyl)tetrazan **4** als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 25 °C einen erheblichen Dampfdruck hat, luft- und wasserstabil ist und sich auch bei höheren Temperaturen nicht zersetzt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Signale für die terminalen CF_3 -Gruppen, die bei 25 °C nicht äquivalent sind. Ein weiteres Signal bei höherem Feld, das den an die inneren Stickstoffatome gebundenen CF_3 -Gruppen zugeordnet wird, ist aufgrund der nichtäquivalenten Kupplungen mit den äußeren CF_3 -Gruppen in ein Multiplett aufgespalten. Eine temperaturabhängige NMR-Untersuchung zeigt Koaleszenz für die Signale der terminalen CF_3 -Gruppen bei 58 °C. Eine Koaleszenz bei –15 °C, die in einer früheren Untersuchung^[10] für eine Lösung von **4** in CFCl_3 gefunden wurde, konnte von uns nicht reproduziert werden. Wir beobachteten beim Abkühlen ein Ausfallen der Verbindung aus der Lösung.

Abbildung 1 zeigt die Radialverteilungsfunktion (RVF), die durch Fourier-Transformation der experimentellen Elektronenbeugungsintensitäten berechnet wurde. Eine große Zahl von

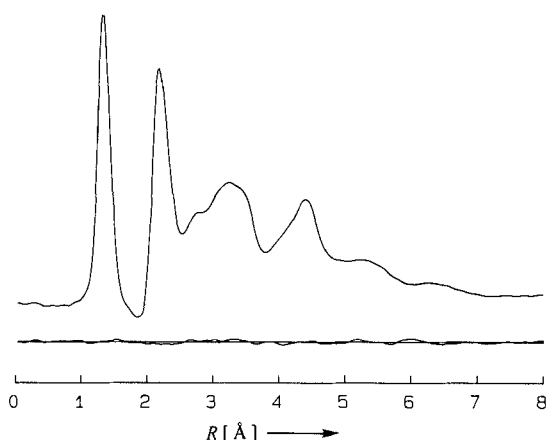


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve zwischen experimenteller und berechneter Funktion.

Strukturmodellen mit unterschiedlichen Torsionswinkeln um die N–N-Bindungen wurde getestet. Diese Modelle wurden nach zwei Kriterien beurteilt: 1) keine $\text{F}\cdots\text{F}$ -Abstände kürzer als 2.5 Å (außer innerhalb der CF_3 -Gruppen) und 2) Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller RVF. Der Bereich der RVF von 2.8 bis 3.5 Å enthält hauptsächlich $\text{C}\cdots\text{F}$ - und $\text{F}\cdots\text{F}$ -Abstände zwischen benachbarten CF_3 -Gruppen und $\text{N}\cdots\text{F}$ -Abstände zu CF_3 -Gruppen, die am benachbarten Stickstoffatom gebunden sind (z.B. von N1 zur CF_3 -Gruppe von C2 oder von N2 zu den CF_3 -Gruppen von C1 und C1'). Dieser Bereich kann nur mit Strukturmodellen wiedergegeben werden, die eine ebene oder nahezu ebene Konfiguration an allen Stickstoffatomen haben. Der äußere Bereich der RVF kann nur mit Modellen zufriedenstellend angepaßt werden, die Diederwinkel ϕ um die N–N-Bindungen von ca. 90° aufweisen (bei $\phi = 0^\circ$ stehen die freien Elektronenpaare benachbarter Stickstoffatome parallel zueinander).

Bei der Strukturbestimmung mit Hilfe eines Kleinst-Quadrate-Verfahrens wurden folgende Annahmen gemacht: 1) lokale C_{3v} -Symmetrie für die CF_3 -Gruppen, 2) lokale C_2 -Symmetrie für die $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppen, d.h. Rotation der CF_3 -Gruppen um die N–C-Bindungen in entgegengesetzten Richtungen und 3) C_2 -Gesamtsymmetrie. Die C_2 -Achse steht senkrecht zur N2–N3-Bindung und halbiert den Diederwinkel $\phi(\text{NNNN})$. Bei der Strukturbestimmung konnten nur Mittelwerte für die N–N- und N–C-Abstände bestimmt werden. Tabelle 1 enthält die

Tabelle 1. Strukturparameter von $(\text{CF}_3)_2\text{NN}(\text{CF}_3)\text{N}(\text{CF}_3)_2$ **4** [a].

(N–N) _{mittel} [Å]	1.379 (11)	N1–N2–N3 [°]	116.4 (13)
(N–C) _{mittel} [Å]	1.438 (6)	N1–N2–C2 [°]	122.6 (15)
C–F [Å]	2.329 (3)	N3–N2–C2 [°]	120.4 (18)
F–C–F [°]	108.2 (2)	$\Sigma\alpha(\text{N2})$ [°] [b]	359.4 (27)
C1–N1–C1' [°]	120.3 (10)	$\phi(\text{N1–N2–N3–N4})$ [°]	95.2 (11)
N2–N1–C1 [°]	117.6 (5)	$\phi(\text{lp–N1–N2–lp})$ [°] [c]	90.1 (24)
$\Sigma\alpha(\text{N1})$ [°] [b]	355.5 (13)		

[a] Fehlergrenzen sind 3 σ -Werte. Die Numerierung der Atome ist in Abbildung 2 angegeben. [b] Summe der Bindungswinkel am Stickstoffatom. [c] Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren (lp) an den Stickstoffatomen N1 und N2.

endgültigen Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung und Abbildung 2 zeigt das Stickstoff-Kohlenstoff-Gerüst des Tetrazans **4**. Die beiden inneren Stickstoffatome, N2 und N3, sind planar umgeben (Summe der Bindungswinkel $\Sigma\alpha(\text{N2}) = 359.5(27)^\circ$, die beiden äußeren, N1 und N4, nahezu planar ($\Sigma\alpha(\text{N1}) = 355.5(13)^\circ$). Die N_4 -Kette bildet eine verdrehte Struktur mit $\phi(\text{NNNN}) = 95.2(11)^\circ$. Die $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppen sind um die terminalen N–N-Bindungen um $\phi(\text{lp–N–N–lp}) = 90.1(24)^\circ$ verdreht, und zwar so, daß die freien Elektronenpaare (lp) an N1 und N2 (sowie die an N3 und N4) senkrecht zueinander stehen. Die beiden $(\text{CF}_3)_2\text{NNCF}_3$ -Hälften des Moleküls zeigen sehr ähnliche Struktureigenschaften wie Tetrakis(trifluormethyl)diazan, das ebenfalls planar konfigurierte Stickstoffatome ($\Sigma\alpha(\text{N}) = 359.5(26)^\circ$) mit senkrecht zueinander stehenden freien Elektronenpaaren ($\phi(\text{lp–N–N–lp}) = 88.4(40)^\circ$) und einer N–N-Bindungslänge von 1.402(20) Å hat^[4]. Die Tetrazene $\text{R}_2\text{N–N=N–NR}_2$ haben planare Stickstoffgerüste und eine *trans*-konfigurierte Doppelbindung, und die N–N-Einfachbindungen sind geringfügig länger (1.429(5) Å für $\text{R} = \text{H}$ ^[11] und 1.394(5) Å für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ^[12]) als die im Tetrazan **4** (1.379(11) Å).

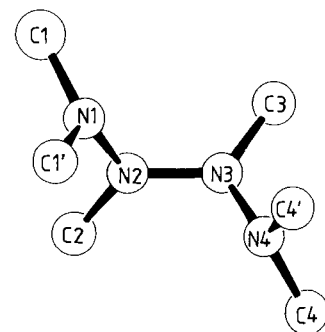


Abb. 2. Stickstoff-Kohlenstoff-Gerüst von Hexakis(trifluormethyl)tetrazan **4**.

Experimentelles

2: 10 mmol **1** wurden in eine Lösung einer katalytischen Menge von Me_3SnCl in 5 mL Benzotrinitril kondensiert. Nach 1 h Rühren bei 25 °C wurden alle flüchtigen Produkte 5 h über Quecksilber gehalten, um Chlor zu entfernen. Destillation ergab reines **2** als farbloses Gas in quantitativer Ausbeute, nachdem es eine Kühlfalle bei –90 °C passiert hatte. ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -65.2$ (d, $^5J(\text{F},\text{F}) = 4.0$ Hz, 6 F; $(\text{CF}_3)_2\text{N}$), -63.4 (d, $^2J(\text{F},\text{F}) = 93.3$ Hz, 1 F; $\text{N}=\text{CFF}$), -40.2 (d von sept, $^2J(\text{F},\text{F}) = 93.3$ Hz, $^5J(\text{F},\text{F}) = 4.0$ Hz, 1 F; $\text{N}=\text{CFF}$); IR (Gas): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1753$ (s, $\text{N}=\text{C}$), 1360 (s), 1326 (s), 1263 (s), 1220 (s), 982 (m), 959 (w), 734 (m); MS (EI): m/z : 216 ($M^+ - 7$), 197 ($M^+ - \text{F}$, 6), 128 ($(\text{CF}_3)_2\text{NN}=\text{CF}^+$, 11), 109 ($(\text{CF}_3)_2\text{NNC}^+$, 2), 69 (CF_3^+ , 100). Elementaranalyse für $\text{C}_3\text{F}_8\text{N}_4$ (ber./gef.): C 16.68/16.00, F 70.35/68.2.

3: 5 mmol **2** und 5.5 mmol ClF wurden in ein Reaktionsgefäß aus Stahl kondensiert und 12 h bei 25 °C zur Reaktion gebracht. Destillation durch eine Kühlfalle bei –90 °C, in der **3** zurückgehalten wird, ergab das reine Produkt als farbloses Gas in quantitativer Ausbeute. ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -68.0$ (sept, $^5J(\text{F},\text{F}) = 4.7$ Hz, 3 F; $\text{N}(\text{Cl})\text{CF}_3$), -61.4 (q, $^5J(\text{F},\text{F}) = 4.7$ Hz, 6 F; $(\text{CF}_3)_2\text{N}$); IR (Gas): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1339$ (s), 1289 (s), 1265 (s), 1220 (s), 1178 (J(m), 1030 (w), 986 (m), 927 (w), 839 (w), 734 (m), 725 (m); MS (CI): m/z : 270 (M^+ , 1), 251 ($M^+ - \text{F}$, 15), 235 ($M^+ - \text{Cl}$, 16), 216 ($M^+ - \text{ClF}$, 50), 197 ($(\text{CF}_3)_2\text{NN}=\text{CF}^+$, 45), 148 ($(\text{F}_3\text{NNCF}_2\text{H}^+$, 38), 128 ($(\text{CF}_3)_2\text{NN}=\text{CF}^+$, 38), 109 ($(\text{CF}_3)_2\text{NNC}^+$, 11), 69 (CF_3^+ , 100).

4: 3 mmol **3** wurden in ein 100 mL-Quarzgefäß kondensiert und 5 h bei 3000 Å photolysiert. Destillation des Inhaltes ergibt das Tetrazan **4**, das in einer Kühlfalle bei –80 °C gehalten wird, in 90% Ausbeute. ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 64.6$ (m, 6 F;

NNCF₃, -58.8 , -60.3 (breit, 12F; (CF₃)₂N); Koaleszenz bei 331 K, $\Delta G = 15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; IR (Gas): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1347 (\text{m})$, $1312 (\text{s})$, $1300 (\text{s})$, $1284 (\text{s})$, $1247 (\text{m})$, $1201 (\text{w})$, $1181 (\text{w})$, $987 (\text{m})$, $935 (\text{w})$, $735 (\text{m})$. IR- und Massenspektrum wurden bereits beschrieben [8].

Eingegangen am 13. September 1994 [Z 7311]

Stichworte: Elektronenbeugungsanalyse · Hexakis(trifluormethyl)tetrazan · Stickstoff-Fluor-Verbindungen · Tetrazane

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 187.
- [2] H. Bürger, N. Niepel, G. Pawelke, H. Oerhammer, *J. Mol. Struct.* **1979**, 54, 159.
- [3] M. Gaensslen, U. Groß, H. Oberhammer, S. Rüdiger, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1467.
- [4] L. S. Bartell, H. K. Higginbotham, *Inorg. Chem.* **1965**, 9, 1346.
- [5] R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, R. D. Verma, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 112, 169, zit. Lit.
- [6] G. Sarwar, N. R. Patel, Y. Y. Zheng, E. O. John, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 527.
- [7] Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktograph KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur des Probengefäßes betrug -26°C , die der Zuleitung und Gasdüse 15°C . Die Photoplatten wurden nach Standardverfahren ausgewertet (H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273). Molekülstreuintensitäten in den s -Bereichen $2-18$ und $8-35 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$, λ = Wellenlänge der Elektronen, θ = Streuwinkel) wurden zur Strukturanalyse verwendet.
- [8] R. C. Dobbie, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 933.
- [9] G. Sarwar, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3345.
- [10] M. G. Barlow, K. W. Cheung, *J. Fluorine Chem.* **1977**, 10, 191.
- [11] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 7.
- [12] M. Veith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 678.

ATH₁₂N₆X₂₉ (A = Li–Rb; X = Cl, Br): ein neuartiger Typ von Thorium-Clustern mit Th₁₂N₆-Kern

Thomas P. Braun, Arndt Simon*, Fred Böttcher und
Fumio Ueno

Bei den Lanthanoiden existiert eine umfangreiche Chemie reduzierter Halogenide, in der Metallcluster – diskret oder kondensiert – eine besondere Rolle spielen^[1, 2]. An der Bildung der Metall-Metall-Bindungen sind dabei vor allem die 5d-Elektronen beteiligt; die 4f-Elektronen sind energetisch weit abgesenkt. Es ist von Interesse, ob sich möglicherweise auch f-Elektronen an Metall-Metall-Bindungen beteiligen. Dies setzt jedoch eine Anhebung ihrer Energien voraus, wie man dies bei den 5f-Metallen findet. Daher wurden Versuche zur Darstellung reduzierter Halogenide des Thoriums als „Fenster zu den Actinoiden“ begonnen. Als verwandtes Element zum Zirkonium bildet Thorium Clusterverbindungen, wenn man – ähnlich wie beim Zirkonium^[3–5] – eine Stabilisierung durch interstitielle Heteroatome zuläßt. Über Clusterverbindungen des Thoriums mit dem oktaedrischen Th₆Br₁₅-Gerüst wurde bereits berichtet^[6, 7]. Hier beschreiben wir Verbindungen mit dem neuartigen Clustergerüst Th₁₂Br₂₉.

Die Existenz der Phasen ATH₁₂N₆Br₂₉ (A = Li...Rb) wurde zunächst für A = Li entdeckt. Eine vollständige strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung gelang jedoch nicht: Die

Lithiumatome konnten weder röntgenographisch noch durch Neutronenbeugung an einer mit ⁷Li präparierten Probe lokalisiert werden. Später zeigte sich, daß diese Phasen nicht nur mit Lithium, sondern auch mit den schwereren Alkalimetallen Natrium bis Rubidium darstellbar sind. Obwohl auch diese Atome röntgenographisch nicht lokalisiert werden konnten, erwies sich ihre Gegenwart in den Reaktionsansätzen – als Bromid, als Azid oder auch in elementarer Form – als essentiell. Die Präsenz von Stickstoff konnte an einzelnen verlesenen Kristallen mit Nesslers Reagens^[8] nachgewiesen werden. Die Frage, ob Stickstoff in dieser Verbindung durch die Nachbarelemente ersetzt werden kann, ließ sich experimentell beantworten: Die (kaum vermeidbare) Gegenwart von Spuren von Sauerstoff führt stets zur Bildung von durch Thorium im Überschuß orangerot verfärbten Nadeln von ThOBr₂. Offensichtlich wird durch die Bildung dieser Verbindung der gesamte jeweils im System vorhandene Sauerstoff gebunden. In Gegenwart von Kohlenstoff anstelle von Stickstoff entsteht die Verbindung nicht. Auch die Gegenwart von NH₄Br oder ThH₂ als Wasserstofflieferant oder die Temperung eines vorreagierten Gemenges unter H₂-Atmosphäre führt nicht zur Bildung dieser Phasen.

Da die Lokalisierung der Alkalimetallatome in den Bromiden nicht gelang, wurde versucht, die möglicherweise zugänglichen analogen Chloride mit den Alkalimetallen Kalium und Rubidium darzustellen. Diese Verbindungen existieren in der Tat, und der Einbau der Alkalimetallatome in diesen Verbindungen konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall der Verbindung RbTh₁₂N₆Cl₂₉ nachgewiesen werden^[9]. Obwohl die Chloride und die Bromide in verschiedenen Kristallsystemen vorliegen (ATH₁₂N₆Cl₂₉ triklin, ATH₁₂N₆Br₂₉ orthorhombisch), sind sie aus den gleichen Clustereinheiten Th₁₂N₆X₄₁ aufgebaut. Auch die Abstände innerhalb der Th₁₂N₆-Einheit sind in beiden Systemen nahezu identisch. Die cyclische Kondensation von sechs Stickstoff-zentrierten Thorium-Tetraedern über gemeinsame *cis*-Kanten führt zur Bildung der neuartigen sternförmigen Clustereinheit (Abb. 1), d. h. je drei Tetraeder sind über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Die Thorium-Thorium-Abstände entlang der verknüpfenden Kanten sind auf 360 pm (wie in Thorium-Metall) verkürzt. Als Konsequenz der cyclischen Kondensation bildet sich im Zentrum dieses Polyeders ein längs der dreizähligen Achse gestauchtes Oktaeder. Diese Th₁₂N₆-Einheit ist von insgesamt 41 Halogenatomen umgeben, die sich auf vier Gruppen verteilen:

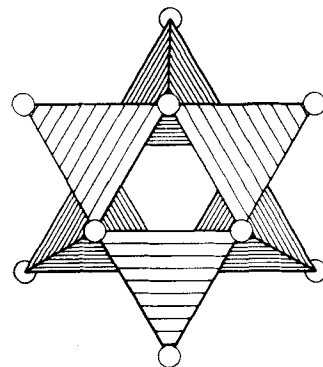


Abb. 1. Struktur des Metallkerns im Cluster [Th₁₂N₆X₄₁]: Sechs Stickstoff-zentrierte Thoriumatom-Tetraeder sind über gemeinsame *cis*-Kanten kondensiert.

1. Je ein Halogenatom liegt über und unter der Basisfläche des zentralen trigonalen Antiprismas.

2. Weitere zwölf Halogenatome umgeben diese nach Art einer dichten Kugelpackung in den gleichen Ebenen.

3. Insgesamt 18 Halogenatome sind, jeweils zu dritt, in Form eines Dreiecks an die sechs peripheren Thoriumatome gebunden.

4. In der „Taille“ des Clusters befinden sich neun weitere Halogenatome, von denen im Fall der Chloride drei, im Fall der Bromide alle neun fehlgeordnet sind.

* Prof. Dr. A. Simon, Dr. T. P. Braun, Dr. F. Böttcher, Dr. F. Ueno
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/689-1642