

Tabelle 1. Reduktion von Alkylhalogeniden mit trägerfixierten Organozinnhydriden.

Reduktionsmittel (aktive Menge in mmol)	Substrat g (mmol)	Produkt mL (% Umsatz bez. auf Zinnhydrid)
SiO_2 — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSnBu}_2\text{H}$ (15.6)	CH_3I 4.5 (32)	CH_4 140 (40)
SiO_2 — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSnPh}_2\text{H}$ (0.27)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 3.0 (22)	C_4H_{10} 2.4 (40)
Al_2O_3 — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SnBu}_2\text{H}$ (8)	CH_3I 1.5 (11)	CH_4 85 (48)
Al_2O_3 — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SnBu}_2\text{H}$ (2)	DCDPCP 0.43 (2)	DPCP 100%

Arbeitsvorschrift

2.73 g (13 mmol) Di-*n*-butylzinnhydrid, 1.93 g (13 mmol) Trimethoxy(vinyl)silan und 100 mg Azoisobutyronitril (AIBN) werden 24 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch ($\nu_{\text{SnH}} 1795 \text{ cm}^{-1}$) wird in 200 mL Ether gelöst und mit 29 g getrocknetem Al_2O_3 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen von der Lösung, Waschen mit Ether und Trocknen erhält man 33.8 g beladenes Al_2O_3 . Ein Testversuch mit CH_3I ergibt als Anteil von aktivem Organozinnhydrid 0.17 mmol/g Trägermaterial.

Die fixierten Reduktionsmittel (mit 6 mL Cyclohexan/g) werden mit Alkylhalogenid umgesetzt (Tabelle 1). Nach 2 h bei 40 °C ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Die fixierten Organozinnhalogenide lassen sich durch Reaktion mit Diisobutylaluminiumhydrid in Ether/Toluol wieder in die Organozinnhydride zurückverwandeln (Aktivitätsverlust 57%).

Eingegangen am 12. März 1981 [Z. 902]

CAS-Registry-Nummern:

CH_3I : 74-88-4 / $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$: 109-65-9 / DCDPCP: 3141-42-2 / $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$: 79593-37-6 / $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSn}(\text{Cl})\text{Ph}_2$: 79593-38-7 / $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{H})\text{Bu}_2$: 79593-39-8 / $(\text{MeO})_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Sn}(\text{H})\text{Bu}_2$: 79593-40-1 / Al_2O_3 : 1344-28-1 / SiO_2 : 7631-86-9.

[1] H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499.

[2] N. M. Weinshenker, G. A. Crosby, J. Y. Wong, *J. Org. Chem.* 40, 1966 (1975).

[3] R. G. Bowman, R. L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2877 (1979).

Koordination kationischer Platinkomplexe in der zweiten Sphäre durch Kronenether: Struktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Dibenzo-[30]krone-10}]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.6$)^[*]

Von Howard M. Colquhoun, J. Fraser Stoddart, David J. Williams, John B. Wolstenholme und Ryszard Zarzycki^[*]

Schon 1913 hatte Werner^[1] – er sprach von „Bindungen innerer und äußerer Sphäre“ – die Möglichkeit angedeu-

[*] Dr. H. M. Colquhoun

Corporate Laboratory, Imperial Chemical Industries Ltd.
P.O. Box 11, The Heath, Runcorn, Cheshire WA7 4QE (England)

Dr. J. F. Stoddart^[*], J. B. Wolstenholme
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. D. J. Williams, R. Zarzycki
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Science Research Council (United Kingdom) unterstützt.

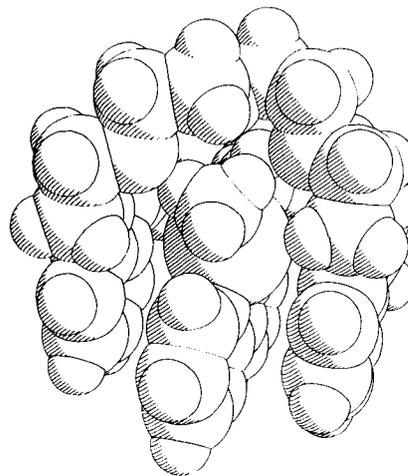


Abb. 1. Computerzeichnung eines nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse konstruierten Kalottenmodells des 1:1-Addukts von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und DB30C10. Ein direkter Vergleich mit der Darstellung in Abbildung 2 ist notwendig, um die Strukturdetails vollständig wahrzunehmen. Kristalle von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2(\text{DB30C10})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot \text{ca. } 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ sind monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 16.081(2)$, $b = 15.912(2)$, $c = 18.718(2)$ Å, $\beta = 101.34(1)$, $V = 4696$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1.74 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 72 \text{ cm}^{-1}$. Von 5250 unabhängigen Reflexen ($\theta \leq 50^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden 453 als nicht beobachtet klassifiziert; die Struktur wurde mit der Schweratommethode bestimmt (anisotrope Verfeinerung mit Absorptionskorrektur bis $R = 0.053$).

tet, daß bei Übergangsmetallkomplexen eine Koordination in der zweiten Sphäre („second sphere coordination“)^[2] auftreten kann. Heute gilt als sicher^[3], daß die in NH_3 -Übergangsmetallkomplexen in der zweiten Sphäre koordin-

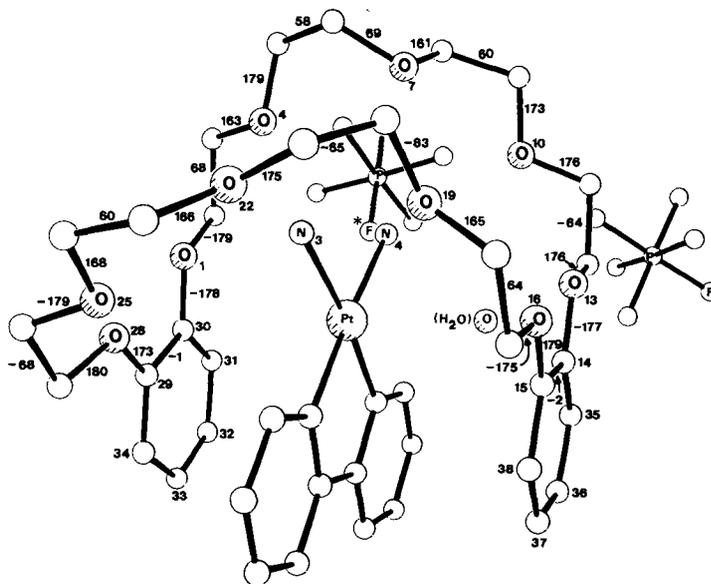


Abb. 2. Struktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2(\text{DB30C10})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot \text{ca. } 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ im Kristall. Bindungslängen [Å] im Wirtmolekül: C—O (mit Ausnahme von $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{—O}$): 1.39–1.45, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{—O}$: 1.35–1.37. Bindungswinkel [°] im Wirtmolekül: COC (mit Ausnahme von $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{OC}$): 110–115, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{OC}$: 116–118. Torsionswinkel [°] (OCCO und CCOC) im Wirtmolekül sind neben den betreffenden CC- und CO-Bindungen angegeben. Länge der Wasserstoffbrückenbindung $R_{\text{N} \dots \text{O}}$ [Å] und Winkel θ_{N} sowie θ_{O} zwischen den Ebenen COC und a) den NO-Vektoren und b) den HO-Vektoren: $R_{\text{N}4 \dots \text{O}4} = 3.02$, a) 36, b) 37; $R_{\text{N}4 \dots \text{O}10} = 2.90$, a) 0, b) 14; $R_{\text{N}3 \dots \text{O}19} = 2.99$, a) 15, b) 24; $R_{\text{N}4 \dots \text{F}} = 3.20$ (die H-Atome konnten lokalisiert werden). (Für N4 war eine „rigid body“-Verfeinerung möglich. Da die thermischen Parameter bei N3 anisotrop sind, war hier eine „rigid body“-Verfeinerung für den NH_3 -Liganden nicht möglich; die Position des H-Atoms, das über eine Wasserstoffbrücke an O19 gebunden ist, wurde durch Elektronendichtedifferenzmessungen bestimmt.) Abstände [Å] zwischen den aromatischen Ringen in Gast- und Wirtmolekül: bpy-Benzolring (14/38) = 3.45 (Minimum), 3.47 (Durchschnitt); bpy-Benzolring (29/34) = 3.48, 352. Winkel [°] zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe: bpy-Benzolring (14/38) = 0.9; bpy-Benzolring (29/34) = 2.2; Benzolring (14/38)-Benzolring (29/34) = 1.4.

nierten Liganden X durch Wasserstoffbrücken (N—H...X) gebunden sind; X ist ein Elektronendonator, der als Gegenion, Solvensmolekül oder anderer Ligand zugegen ist. [18]Krone-6 (18C6) und Dibenzo-[18]krone-6 (DB18C6) bilden stabile Addukte^[4] mit primären Alkylammonium-Ionen (RNH₃⁺), wobei die Bindung durch mehrere Wasserstoffbrücken zustandekommt; dies ließ uns vermuten^[5], daß auch koordiniertes Ammoniak (M—NH₃⁺) Kronenether binden könnte. Tatsächlich gelang es uns^[6], die Addukte [*trans*-PtCl₂(PMe₃)(NH₃)·DB18C6] und [*trans*-PtCl₂(PMe₃)(NH₃)₂·18C6] zu isolieren; wir konnten zeigen^[6], daß die makrocyclischen Polyether Liganden der zweiten Sphäre sind, die über Wasserstoffbrücken (N—H...O) an NH₃, Liganden der ersten Sphäre, gebunden sind.

Wir berichten jetzt darüber, daß auch das [Pt(bpy)NH₃]₂²⁺-Ion 1:1-Addukte mit 18C6, DB18C6, DB24C8, DB30C10 und DB36C12 bilden kann^[7]. Neben den erwarteten Wasserstoffbrücken (N—H...O) zwischen den *cis*-NH₃-Liganden am quadratisch-planar umgebenen Pt^{II} und den Polyether-Einheiten der Kronenether tritt auch noch eine stabilisierende Charge-Transfer-(CT)-Wechselwirkung zwischen den Benzolringen (π -Donor) in DB24C8, DB30C10 sowie DB36C12 und den aromatischen Ringen des Bipyridyl-Liganden (π -Acceptor) auf.

Durch Zugabe von Diethylether zu einer Dichlormethanolösung äquimolarer Anteile [Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺[PF₆⁻]₂ (*I*)^[8] und DB30C10 bildete sich ein kristallines 1:1-Addukt, das röntgenographisch untersucht werden konnte (Abb. 1 und 2). Der faszinierendste Aspekt der Struktur ist, daß – neben den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen drei von zehn O-Atomen des Kronenethers einerseits und drei von sechs H-Atomen der NH₃-Gruppen andererseits – stabilisierende π - π -Wechselwirkungen^[9] zwischen den beiden Benzolringen des Wirtmoleküls und einem Pyridinring des 2,2'-Bipyridin-Liganden des Gastkomplexes vorhanden sind. Auf den ersten Blick fällt auf, daß die Zahl der Wasserstoffbrücken nicht die im Addukt maximal mögliche ist. Die für eine effektive CT-Wechselwirkung zwischen Gast- und Wirtmolekül notwendige relative Geometrie verhindert die Beteiligung der vier „phenolischen“ O-Atome^[10] an Wasserstoffbrückenbindungen. Eines der H-Atome eines der beiden NH₃-Liganden ist an einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem der F-Atome eines der

PF₆⁻-Gegenionen beteiligt. Obwohl pro Komplex ca. 0.6 H₂O enthalten sind, bildet das H₂O-Molekül keine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Kronenether^[11]. Bemerkenswert an der Konformation des Kronenethers im Addukt ist noch: 1) Die Abwesenheit jeglicher molekularer Symmetrie und 2) die Abweichung von einer Konformation, in der die Folge von Torsionswinkeln in den beiden Polyether-„Hälften“ mit *ag*⁺*a ag*⁻*a* (*a* steht für *anti* mit ca. 180° und *g* für *gauche* mit ca. $\pm 65^\circ$) beschrieben werden kann; Ausnahmen existieren mit +69° und -83° bei C5—C6—O7—C8 bzw. C18—O19—C20—C21.

Die besondere Art der Umhüllung des Übergangsmetallkomplexes durch den Kronenether legt die Frage nahe: Wie ist die Struktur und die Stabilität des 1:1-Addukts in Lösung? Das UV-Spektrum einer Lösung von (*I*) in Acetonitril (Abb. 3) verändert sich fast gar nicht bei Zugabe einer äquimolaren Menge 18C6; die gleiche Menge DB30C10 bewirkt jedoch, daß die Intensität der $\pi^* \leftarrow \pi$ -Absorption des bpy-Liganden^[12] bei $\lambda_{\max} = 306$ und 318 nm beträchtlich abnimmt. Daneben taucht eine Bande bei 275 nm auf, die für die anellierte Benzolringe von DB30C10 charakteristisch ist^[4a]. Noch wichtiger ist das Erscheinen einer breiten Absorption im CT-Bereich ($\lambda_{\max} \approx 350$ nm). Lösungen von (*I*) erhalten durch Zugabe

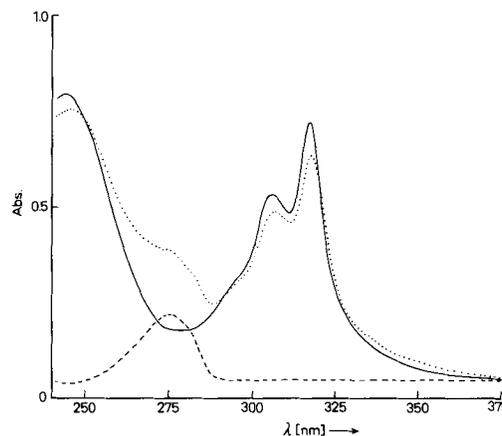


Abb. 3. UV-Spektren (CH₃CN, 4 · 10⁻⁵ M, d = 1 cm) von a) DB30C10 (---) ($\lambda_{\max} = 275$ nm, $\epsilon = 4250$), b) (*I*) und (*I*)·18C6 (—) ($\lambda_{\max} = 245, 306, 318$ nm, $\epsilon = 18750, 12000, 16750$) und c) (*I*)·DB30C10 + 18C6 (····) ($\lambda_{\max} = 246, 275, 307, 318$ nm, $\epsilon = 17500, 8500, 11000, 14750$).

Tabelle 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen [a] für 18C6, DB18C6, DB24C8, DB30C10 und DB36C12 sowie die 1:1-Addukte dieser Kronenether mit (*I*).

Kronenether oder Addukt	Signale von (<i>I</i>) [b]					Signale des Kronenethers [c]					
	3,3'-H	4,4'-H	5,5'-H	6,6'-H	NH ₃	C ₆ H ₄	OCH ₂ ^a	OCH ₂ ^b	OCH ₂ ^c	OCH ₂ ^d	OCH ₂ ^e
18C6	—	—	—	—	—	—	3.58 (s)	—	—	—	—
(<i>I</i>)·18C6	8.77 (d)	7.73 (t)	8.36 (t)	8.36 (d)	4.77 (bs)	—	3.72 (s)	—	—	—	—
							(+0.14)				
DB18C6	—	—	—	—	—	6.86 (s)	4.13 (m)	3.95 (m)	—	—	—
(<i>I</i>)·DB18C6	8.68 (d)	7.65 (t)	8.35 (t)	8.23 (d)	4.74 (bs)	6.85 (m)	4.14 (m)	3.94 (m)	—	—	—
	(-0.09)	(-0.08)	(-0.01)	(-0.13)	(-0.03)	(-0.01)	(+0.01)	(-0.01)			
DB24C8	—	—	—	—	—	6.87 (s)	4.11 (m)	3.84 (m)	3.75 (s)	—	—
(<i>I</i>)·DB24C8	8.48 (d)	7.63 (t)	8.23 (t)	7.92 (d)	4.38 (bs)	6.59 (s)	3.99 (m)	3.83 (m)	3.68 (s)	—	—
	(-0.29)	(-0.10)	(-0.13)	(-0.44)	(-0.39)	(-0.28)	(-0.12)	(-0.01)	(-0.07)		
DB30C10	—	—	—	—	—	6.88 (s)	4.11 (m)	3.83 (m)	3.70 (m)	3.64 (m)	—
(<i>I</i>)·DB30C10	8.39 (d)	7.68 (t)	8.20 (t)	7.74 (d)	4.62 (bs)	6.36 (s)	3.93 (m)	3.84 (m)	3.78 (s)	3.78 (s)	—
	(-0.38)	(-0.05)	(-0.16)	(-0.62)	(-0.15)	(-0.52)	(-0.19)	(+0.01)	(+0.08)	(+0.14)	
DB36C12	—	—	—	—	—	6.88 (s)	4.12 (m)	3.83 (m)	3.68 (m)	3.63 (m)	3.60 (s)
(<i>I</i>)·DB36C12	8.57 (d)	7.58 (t)	8.18 (t)	7.97 (d)	4.67 (bs)	6.69 (m)	4.00 (m)	3.77 (m)	3.68 (m)	3.63 (m)	3.62
	(-0.20)	(-0.15)	(-0.18)	(-0.39)	(-0.10)	(-0.19)	(-0.12)	(-0.06)	(0.00)	(0.00)	(+0.02)

[a] Die Spektren wurden bei Raumtemperatur (CD₂Cl₂, TMS) mit einem 220 MHz-Spektrometer (Perkin Elmer R34) registriert. [b] Die Werte in Klammern geben an, wie stark das jeweilige Signal gegenüber dem entsprechenden Signal in (*I*)·18C6 verschoben ist. [c] Die Werte in Klammern geben an, wie stark das Signal im Vergleich zum entsprechenden Signal des jeweiligen freien Kronenethers verschoben ist.

von DB30C10 eine schon mit bloßem Auge erkennbar intensivere Farbe.

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 18C6, DB18C6, DB24C8, DB30C10 und DB36C12 mit denen der 1:1-Addukte von Kronenether und (1) (Tabelle 1) zeigt den gegenseitigen Einfluß der Ringströme (der beiden Benzolringe des Wirtmoleküls und der beiden Pyridinringe des bpy-Liganden im Gastkomplex) auf die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen; am deutlichsten sind die Effekte beim Addukt (1)·DB30C10: Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Benzolringe sind um 0.52 ppm, die Signale von 3,3'-H und 6,6'-H des bpy-Liganden um 0.38 bzw. 0.62 ppm hochfeldverschoben. In Einklang damit ist, daß nach Kalottenmodellen im Addukt (1)·DB30C10 sowohl die Wasserstoffbrückenbindungen als auch die CT-Wechselwirkungen am stärksten sind (Abb. 1).

Übergangsmetallkomplexe mit NH_3 -Liganden können also in einer zweiten Sphäre sowohl in Lösung als auch im Kristall von Kronenethern koordiniert sein, wobei CT-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein können.

Experimentelles

(1)·18C6: Zu 330 mg (0.43 mmol) (1) und 230 mg (0.87 mmol) 18C6 in 30 mL CH_2Cl_2 wurde bis zur Trübung Diethylether getropft. Nach ca. 12 h wurden die ausgefallenen gelben Kristalle abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 270 mg (61%); $\text{Fp} = 231^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3200 m (NH), 1620 m (NH), 1105 s (CO), 820 vs (PF) cm^{-1} .

(1)·DB30C10: Wie oben wurden äquimolare Mengen Kronenether und (1) umgesetzt. Das gebildete Addukt enthält nach Elementaranalyse und IR-Spektrum etwas weniger als 1 Äquivalent H_2O (siehe auch Kristallstruktur, Abb. 2). Ausbeute: 30%; $\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3660 m, 3590 m (OH), 3200 m (NH), 1630 m, 1610 m, 1595 m (OH und/oder NH), 1100 s (CO), 820 vs (PF) cm^{-1} .

Bisher gelang es nicht, Kristalle der 1:1-Addukte von (1) mit DB18C6, DB24C8 und DB36C12 zu isolieren.

Eingegangen am 21. Juli 1981 [Z 941]

- [1] A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1913.
 [2] J. Bjerrum. Adv. Chem. Ser. 62, 178 (1967).
 [3] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1956, 2713; S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Commun. 1965, 335; J. Chatt, G. J. Leigh, N. Thankarajan, J. Chem. Soc. A 1971, 3168; W. A. Freeman, Inorg. Chem. 15, 2235 (1976).
 [4] a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); b) D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 11, 8 (1978); c) J. F. Stoddart, Chem. Soc. Rev. 8, 85 (1979).
 [5] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 612.
 [6] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 847.
 [7] [18]Krone-6, Dibenzo-[18]krone-6 und Dibenzo-[24]krone-8 wurden von Aldrich bezogen. Dibenzo-[30]krone-10 und Dibenzo-[36]krone-12 wurden wie folgt mehrstufig aus dem Monobenzylether (J. Druzy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1935, 1737) von Brenzcatechin synthetisiert: 1) Kondensation (NaH, Tetrahydrofuran (THF), Rückfluß) des geschützten Brenzcatechins mit Bistosylaten von Tetraethylen- bzw. Pentaethylenglykol führt zu 1,11-Bis(o-benzyloxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan (75%, Öl) bzw. 1,14-Bis(o-benzyloxyphenoxy)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan (74%, $\text{Fp} = 49-51^\circ\text{C}$). 2) Hydrogenolyse (H_2 , Pd/C, $\text{MeOH-CH}_2\text{Cl}_2$) der Benzylether ergibt die nicht-kristallinen Diphenole in quantitativer Ausbeute. 3) Kondensation (NaH, THF, $45-55^\circ\text{C}$) der Diphenole mit den Bistosylaten von Tetraethylen- bzw. Pentaethylenglykol führt zu Dibenzo-[30]krone-10 (25%, $\text{Fp} = 104-106^\circ\text{C}$, Lit. $106-107.5^\circ\text{C}$, C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967)) bzw. Dibenzo-[36]krone-12 (28%, $\text{Fp} = 73.5-74^\circ\text{C}$).
 [8] Hergestellt durch Zugabe von $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$ zu einer wäßrigen Lösung des Dichlorids (G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1935, 965).

- [9] CHCl_3 -Lösungen von Komplexen aus 2,2'-Binaphthyl-[20]krone-6 und Aryldiazonium-Ionen sind gelb bis rot (G. W. Gokel, D. J. Cram, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 481; E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 99, 2564 (1977)); dies ist charakteristisch für CT-Wechselwirkungen zwischen einem π -Acceptor (z. B. einer p-Nitrophenylgruppe) und einem π -Donor (z. B. einem Naphthalinrest).
 [10] Tatsächlich ist nach den in Abbildung 2 aufgeführten Torsionswinkeln eine optimale p- π -Wechselwirkung zwischen einem einsamen Elektronenpaar an jedem der „phenolischen“ O-Atome und dem π -System der Benzolringe möglich.
 [11] Das Wassermolekül ist durch schwache Wasserstoffbrücken an die beiden PF_6^- -Ionen gebunden.
 [12] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, Adv. Inorg. Nucl. Chem. 12, 162 (1969).

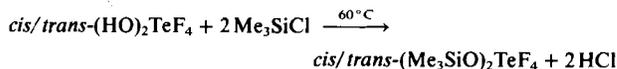
gem-Bis(halogenoxy)-Verbindungen aus cis- und trans-Tetrafluordioxytellur(vi)säure, $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ [**]

Von Brigitte Pötter, Dieter Lentz, Hans Pritzkow und Konrad Seppelt^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

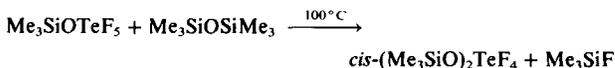
Bei oktaedrischen Verbindungen der Nichtmetalle wurden cis-/trans-Isomere selten beobachtet^[1]; oft liegt lediglich ein Isomer vor. $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ konnte bisher nur spektroskopisch neben allen $(\text{HO})_x\text{TeF}_{6-x}$ nachgewiesen werden^[2]. $\text{Na}_2\text{TeO}_2\text{F}_4$, ein Salz der cis-Säure, entsteht als thermodynamisch stabiles Produkt bei der Pyrolyse von NaTeOF_5 ^[3].

Zusammenschmelzen von HOTeF_5 und $\text{Te}(\text{OH})_6$ im Autoklaven ergibt ein Gemisch $(\text{HO})_x\text{TeF}_{6-x}$, aus dem cis- und trans- $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ als Hauptprodukte absublimiert werden können [Ausbeute 76.5%; farblose, bei Raumtemperatur schwerflüchtige Kristalle; cis:trans $\approx 2.25:1$ (nach statistischer Theorie 4:1)]. Die Isomerentrennung gelingt leicht über Silylester, deren Schmelz- und Siedepunkte sich genügend unterscheiden.



cis- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ ist eine wasserklare, stabile Flüssigkeit, $\text{Fp} = -10^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 79.0^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ und zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum das typische A_2B_2 -Muster ($\delta_{\text{A}} = 28.59$, $\delta_{\text{B}} = 35.51$, $J_{\text{AB}} = 161.4 \text{ Hz}$). trans- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ ist ein farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 47.0^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 77.5^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ und zeigt nur eine scharfe Linie im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 32.56$). Seine Struktur wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestätigt (Abb. 1).

Interessanterweise läßt sich reines cis- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ aus $\text{Me}_3\text{SiOTeF}_5$ durch Umsetzung mit Disiloxan herstellen.



Die Bildungsreaktion ist offensichtlich kinetisch kontrolliert (NMR-Nachweisgrenze für das trans-Isomer $< 1\%$).

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. B. Pötter, Dr. D. Lentz
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Freien Universität
 Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33
 Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.