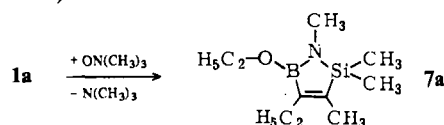


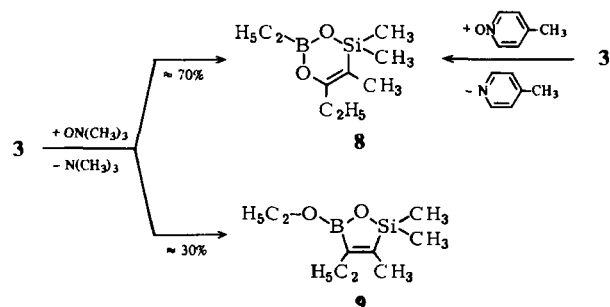
Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten [7] der Verbindungen 1a, 2a und 7a.

	$\delta(^{11}\text{B})$ ( $\omega_{1/2}$ [Hz])	$\delta(^{13}\text{C})$ C-5' C-5''	$\delta(^{14}\text{N})$	$\delta(^{17}\text{O})$ O-5' O-5''	$\delta(^{29}\text{Si})$ $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ [Hz] C-2' C-3
1a	44.8 (160)	6.8 8.1	-290	— —	13.6 (76) (52)
2a	30.0 (180)	71.5 13.2	-325	235.4 263.3	12.95 (73.2) (53.7)
7a	29.6 (150)	60.1 18.4	-323	71 —	9.65 (75.1) (53.7)

In Analogie zur Oxidation der exocyclischen BC-Bindung von 1a-d mit Sauerstoff verläuft auch die Oxidation von 1a mit der äquimolaren Menge Trimethylamin-N-oxid<sup>[8]</sup> in siedendem Toluol einheitlich. In hoher Ausbeute entsteht autoxidationsstabiles 7a ( $K_p = 27^\circ\text{C}/0.001$  Torr)<sup>[9]</sup>.



Von  $\gamma$ -Picolin-N-oxid<sup>[8]</sup> wird 1a bis  $110^\circ\text{C}$  jedoch nicht oxidiert. Mit dem gleichen Reagens erhält man aber aus 3 unter BC<sub>vinyl</sub>-Oxidation in hoher Ausbeute ausschließlich 2,6-Diethyl-4,4,5-trimethyl-4H-1,3,4,2-dioxasilaborin<sup>[\*\*\*\*]</sup> 8. Mit Trimethylamin-N-oxid reagiert 3 dagegen nur wenig regioselektiv unter Bildung von 70% 8 und 30% 9.



Die Entstehung der unterschiedlichen O<sub>2</sub>- und N-Oxid-Produkte aus den ungesättigten Fünfringen 1 und 3 verdeutlicht, daß die Atomgruppierung um das Acceptor-Atom zusammen mit der Donor-Stärke der Reagentien die Regioselektivität der Oxidationen entscheidend beeinflusst.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 601]

[1] R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972.

[2] a) Elementaranalytische und spektroskopische Daten (vgl. auch Tabelle 1) der Verbindungen 2a-d und 7a sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. - b) 2a (farblose Flüssigkeit): <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.08$  (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.06 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.21 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 0.85 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.09 (s, 6H); MS:  $m/z$  227 (30%,  $M^+$ ), 212 (30), 152 (24), 114 (100), 59 (73). - c) 7a (farblose Flüssigkeit): <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.18$  (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.19 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.24 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 0.90 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.09 (s, 6H); MS:  $m/z$  211 (45%,  $M^+$ ), 196 (100), 152 (18), 114 (17), 59 (25), 29 (27).

[3] 2a: Unter Feuchtigkeitsschluß läßt man bei 0 bis max.  $20^\circ\text{C}$  auf 3.5 g (18 mmol) 1a in 10 mL Heptan reinen Sauerstoff einwirken. Nach 2 h sind 392 mL (97%) O<sub>2</sub> aufgenommen. Man engt bei 14 Torr ein (Bad:  $\leq 20^\circ\text{C}$ ) und destilliert 3.8 g (93%) farbloses 2a ab ( $K_p = 30-34^\circ\text{C}/0.001$  Torr, Bad:  $\leq 50^\circ\text{C}$ ). Flüssiges 2a wird unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt; oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  erfolgt unter Dunkelfärbung langsam Redoxreaktion. - 2b: 85%;  $K_p = 80^\circ\text{C}/0.001$  Torr; 2c: 79%;  $K_p = 40-50^\circ\text{C}/0.001$  Torr.

[4] a) R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht, 1981. - b) Vgl. dazu Houben-Weyl: *Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 600f. - c) Siehe [4b], Bd. XIII/3b, 1983, S. 553. - d) 1a

und Wasser reagieren quantitativ zum Methylamin-Addukt von 3, aus dem man mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  reines 3,  $K_p = 70^\circ\text{C}/14$  Torr, gewinnt.

[5] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1297; NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B) von 3: G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1094.

[6] a) R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht, 1976. - b) Siehe [4b], Bd. XIII/3a, 1982, S. 568. - c) 5,  $K_p = 42^\circ\text{C}/0.09$  Torr, erhält man in 68% Ausbeute aus Natrium-(3-diethylboryloxy-3-methyl-1-butyl)-triethylborat mit Dimethylsulfat.

[7] <sup>13</sup>C-, <sup>14</sup>N- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten: Dr. B. Wrackmeyer, Universität München. - Alle weiteren NMR-Daten: Dr. R. Benn, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

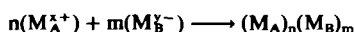
[8] R. Köster, Y. Morita, *Angew. Chem.* 78 (1966) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 580; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 70.

[9] Siehe [4b], Bd. XIII/3b, 1983, S. 195.

## Synthese neuartiger amorpher metallischer Spingläser M<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co): Solvensinduzierte Metall-Isolator-Umwandlungen\*\*

Von Robert C. Haushalter\*, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji und G. K. Shenoy

Die physikalischen Eigenschaften fester Stoffe im amorphen Zustand sind häufig von denen im kristallinen Zustand sehr verschieden. Amorphe Stoffe werden meistens durch rasches Abschrecken, Pyrolyse oder Zerstäuben („sputtering“) erhalten, doch gibt es auch chemische Verfahren wie die rasche Fällung<sup>[1]</sup>. Wir berichten über eine neue, verallgemeinerungsfähige Synthesemethode für neuartige amorphe Materialien, bei der nach



Hauptgruppenmetall-Polyanionen<sup>[2]</sup> durch Übergangsmetall-Kationen in Lösung oxidiert werden; wählt man das Verhältnis  $n:m$  so, daß  $x+y=0$  resultiert, scheidet sich das neutrale Produkt als nicht-kristalliner Niederschlag ab. Mit dieser Methode konnten wir die Verbindungen M<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co) aus M<sup>2+</sup> und SnTe<sub>4</sub><sup>2-</sup> herstellen.

Das bisher am besten untersuchte Beispiel ist die Eisenverbindung Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>. Ein schwarzer Niederschlag dieser Zusammensetzung (Elementaranalyse) entsteht sofort, wenn methanolische Lösungen von wasserfreiem FeBr<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>SnTe<sub>4</sub> bei  $-20^\circ\text{C}$  vermischt werden. Wie die Röntgenbeugung (Pulverdiffraktogramme XRD) zeigt, ist das Produkt amorph (Abb. 1a: A). Preßlinge von Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> oder Co<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> sehen metallisch aus, ihr spezifischer elektrischer Widerstand ist gering ( $\rho \approx 5 \cdot 10^{-2}$  bzw.  $6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  bei 300 K). Die Übereinstimmung der <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren von Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> und FeTe<sub>2</sub> bei 77 K (Tabelle 1) spricht für die Bildung von Fe-Te-Bindungen; bei 300 K sind die Mößbauer-Effekte (<sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn) an Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> aufgrund der thermischen Bewegung im stark ungeordneten Festkörper nur schlecht zu beobachten. Un-

[\*] Dr. R. C. Haushalter [\*], Dr. C. M. O'Connor [\*], A. M. Umarji [\*], G. K. Shenoy [\*]

Materials Science and Technology Division  
Argonne National Laboratory  
9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

Dr. J. P. Haushalter  
Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60201 (USA)

[\*] Neue Adresse: Exxon Research and Engineering Company, Clinton Township, Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA).

[\*] Permanente Adresse: Chemistry Department, University of New Orleans, New Orleans, LA 70184 (USA).

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy unterstützt (Contract No. W-31-109-Eng-38). Wir danken Dr. C. Saw für Röntgenbeugungsdaten und Dr. M. Brodsky für Widerstandsmessungen an Co<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>.

Tabelle 1. Isomerieverschiebung (*IS*) und Quadrupolaufspaltung (*QS*) in den  $^{57}\text{Fe}$ - und/oder  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektren einiger Telluride bei 77 K (alle Werte in  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , bezogen auf Fe-Metall bei 300 K bzw.  $\text{CaSnO}_3$  bei 300 K).

Verbindung	$^{57}\text{Fe}$		$^{119}\text{Sn}$	
	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>IS</i>	<i>QS</i>
$\text{K}_4\text{SnTe}_4$	—	—	1.71(6)	0
$\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$	0.60(2)	0.48(2)	2.05(2)	$\approx 0$
			3.22(4)	
$[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$	1.11(2)	2.32(2)	1.74(7)	0
	1.10(2)	1.64(2)		
$\text{FeTe}_2$	0.57(2)	0.50(2)	—	—
$\text{SnTe}$	—	—	3.55(3)	0

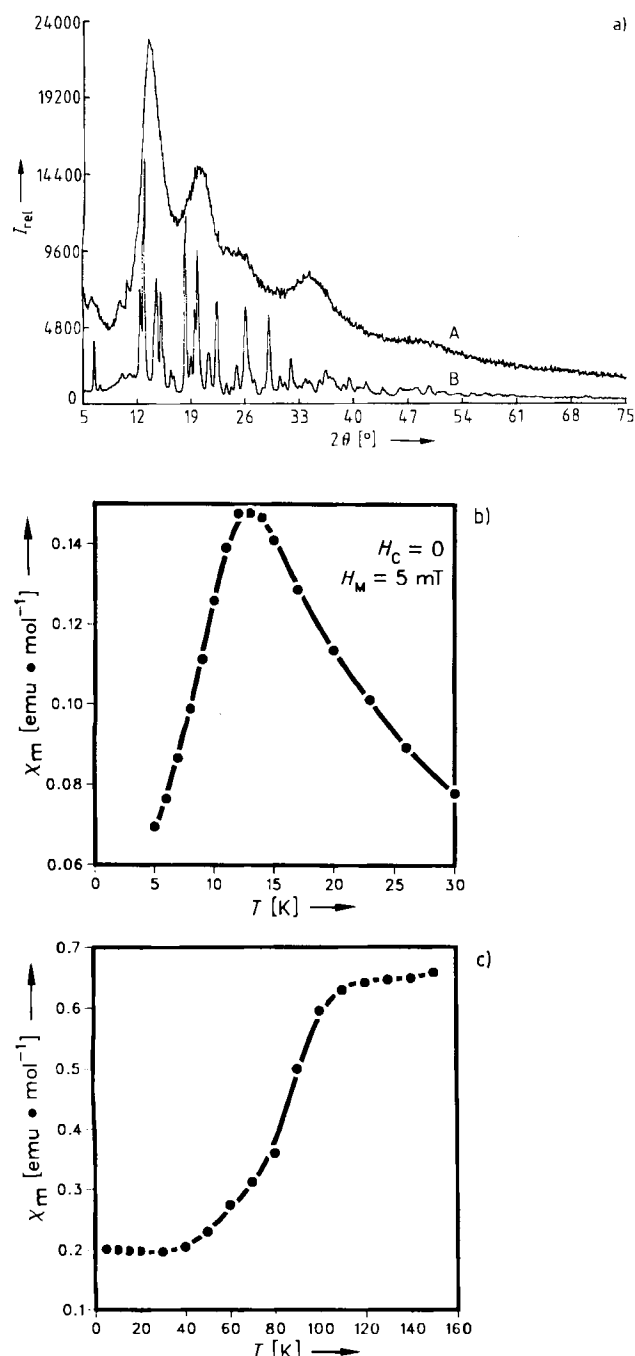


Abb. 1. a) XRD-Diagramme ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) von amorphem  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  (Kurve A) und den daraus durch 24stündiges Erhitzen auf  $600^\circ\text{C}$  erhaltenen kristallinen Zerfallsprodukten  $\text{FeTe}$ ,  $\text{FeTe}_2$  und  $\text{SnTe}$  (Kurve B). – b) Magnetische Suszeptibilität (Gleichstrom) von  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  vor dem Erhitzen; c) nach dem Erhitzen.  $\text{FeTe}$  und  $\text{FeTe}_2$  sind antiferromagnetisch mit Néel-Temperaturen von 70 bzw. 83 K.

terhalb 12 K tritt in  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  der magnetische Ordnungszustand eines „Spinglases“<sup>[3]</sup> auf, der durch das Gleichstrommagnetisierungsverhalten (Abb. 1b), anhand von Messungen der Wechselstromsuszeptibilität sowie durch die Abhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung von Magnetfeld, Zeit und Temperatur charakterisiert wurde<sup>[4]</sup>. Bei 4.2 K erfaßt nach Mößbauer-Daten die magnetische Ordnung sowohl die  $^{57}\text{Fe}$ - als auch die  $^{119}\text{Sn}$ -Gerüstplätze, was bestätigt, daß beide zur gleichen Phase gehören und nicht zu den binären Telluriden<sup>[4]</sup>. Erhitzen auf  $600^\circ\text{C}$  (24 h) führt zum Zerfall



in thermodynamisch stabilere, kristalline Telluride (Abb. 1a: B). Suszeptibilitätsmessungen zeigen die für die Thermolyseprodukte  $\text{FeTe}$  und  $\text{FeTe}_2$  zu erwartenden antiferromagnetischen Übergänge (Abb. 1c).

In Gegenwart starker Donorliganden werden selektiv die Fe–Te-Bindungen in  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  gespalten. Bei der Umsetzung von schwarzem, metallischem  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  mit Ethylendiamin (en) bei  $25^\circ\text{C}$  ist der damit einhergehende Farbwechsel des Festkörpers nach orange ein Indiz für die „Freisetzung“ von  $\text{SnTe}_4^{4-}$ . Anwesenheit von Wasser beschleunigt diese Reaktion. Die Bildung von orangefarbenem  $\text{SnTe}_4^{4-}$  und solvatisiertem  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ , „high spin“), also von  $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$ , gibt sich in den Mößbauer-Spektren zu erkennen (vgl. Tabelle 1); Suszeptibilitätsmessungen weisen  $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$  als paramagnetisch aus (oberhalb 5 K keine magnetische Wechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}^{II}$ -Zentren). Die Raman-Spektren von  $\text{K}_4\text{SnTe}_4$ -Lösungen und von  $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$  enthalten starke Banden bei 180 und  $130 \text{ cm}^{-1}$  (Intensitätsverhältnis  $\approx 5:1$ ), die sich durch Vergleich mit den Spektren anderer  $\text{MX}_4^{4-}$ -Spezies dem Anion  $\text{SnTe}_4^{4-}$  zuordnen lassen. Dies deutet darauf hin, daß in amorphem  $\text{Fe}_2\text{SnTe}_4$  die tetraedrische  $\text{SnTe}_4$ -Einheit intakt bleibt. Die durch zufällige dreidimensionale Polymerisation von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{SnTe}_4^{4-}$  entstandene Vernetzung im metallischen Festkörper kann bei der Reaktion mit potentiellen Liganden zerstört werden, wodurch der Festkörper zum Isolator umgewandelt wird.

Die Synthese amorpher Metalle aus ionischen Vorläufern bei Raumtemperatur durch Oxidation von Hauptgruppenelement-Polyanionen mit Metall-Kationen sollte einen generellen Zugang zu metastabilen Materialien eröffnen, die auf anderen Wegen – z. B. durch Abschrecken oder Zerstäuben – kaum erhältlich sind. Im Prinzip sollte es möglich sein, die physikalischen Eigenschaften der Produkte zwischen denen eines Isolators ( $\text{Ca}_2\text{SnTe}_4$ ) und eines Metalls ( $\text{Co}_2\text{SnTe}_4$ ) zu variieren, wozu sich eine Steuerung des Elektronentransfers von Anion zu Kation anbietet – entweder durch Variation der relativen Redoxpotentiale oder durch Einbau von reduzierbaren und nicht reduzierbaren Kationen ( $\text{Ca}_x\text{Co}_{2-x}\text{SnTe}_4$ ). Schon in der Reihe  $\text{M}_2\text{SnTe}_4$  mit  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  zeigt sich ein deutlicher Übergang von der metallischen, im wesentlichen paramagnetischen Cobaltverbindung zur Manganverbindung, die geringere Leitfähigkeit und ausgeprägte „Spinglas“-Eigenschaften aufweist.

Eingegangen am 8. September,  
in veränderter Fassung am 25. November 1983 [Z 542]

- [1] R. R. Chianelli, *Int. Rev. Phys. Chem.* 2 (1982) 127.
- [2] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; J. Corbett, S. Critchlow, R. Burns „Polyatomic Zintl Anions Stabilized Through Crypt Complexation of the Cations“ in A. Cowley: Proc. Ralph Rudolph Memorial Symp. Main Group Clusters, *ACS Symp. Ser.*, im Druck.
- [3] Vgl. dazu Proc. Int. Conf. Magnetism, Kyoto 1982, in *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 1289–1431.
- [4] R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, C. Saw, *Solid State Commun.*, im Druck.