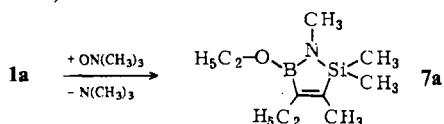


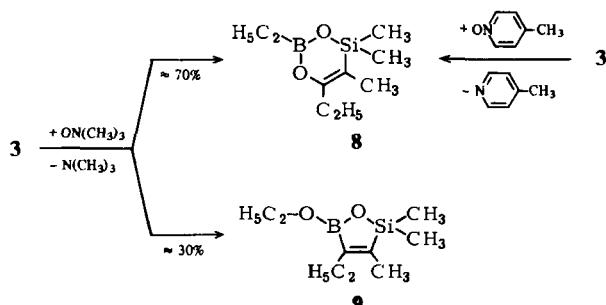
Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten [7] der Verbindungen 1a, 2a und 7a.

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

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^[8] in siedendem Toluol einheitlich. In hoher Ausbeute entsteht autoxidationsstables 7a ($K_p = 27^\circ\text{C}/0.001$ Torr)^[9].



Von γ -Picolin-N-oxid^[8] wird 1a bis 110°C jedoch nicht oxidiert. Mit dem gleichen Reagens erhält man aber aus 3 unter BC_{vinyl}-Oxidation in hoher Ausbeute ausschließlich 2,6-Diethyl-4,4,5-trimethyl-4H-1,3,4,2-dioxasilaborinin^[***] 8. Mit Trimethylamin-N-oxid reagiert 3 dagegen nur wenig regioselektiv unter Bildung von 70% 8 und 30% 9.



Die Entstehung der unterschiedlichen O₂- 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): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.08$ (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): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.18$ (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 Feuchtigkeitsauschluß läßt man bei 0 bis max. 20°C auf 3.5 g (18 mmol) 1a in 10 mL Heptan reinen Sauerstoff einwirken. Nach 2 h sind 392 mL (97%) O₂ 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°C aufbewahrt; oberhalb -10°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

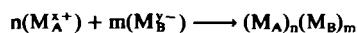
und Wasser reagieren quantitativ zum Methylamin-Addukt von 3, aus dem man mit (C₂H₅)₂O·BF₃ reines 3, $K_p = 70^\circ\text{C}/14$ Torr, gewinnt.

- [5] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1297; NMR-Spektren (¹H, ¹¹B) 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-butinyl)-triethyl-borat mit Dimethylsulfat.
- [7] ¹³C-, ¹⁴N- und ²⁹Si-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_2SnTe_4 (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^[1]. Wir berichten über eine neue, verallgemeinerungsfähige Synthesemethode für neuartige amorphe Materialien, bei der nach



Hauptgruppenmetall-Polyanionen^[2] 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_2SnTe_4 (M = Cr, Mn, Fe, Co) aus M^{2+} und SnTe_4^{4-} herstellen.

Das bisher am besten untersuchte Beispiel ist die Eisenverbindung Fe_2SnTe_4 . Ein schwarzer Niederschlag dieser Zusammensetzung (Elementaranalyse) entsteht sofort, wenn methanolische Lösungen von wasserfreiem FeBr_2 und K_4SnTe_4 bei -20°C vermischt werden. Wie die Röntgenbeugung (Pulverdiffraktogramme XRD) zeigt, ist das Produkt amorph (Abb. 1a: A). Preßlinge von Fe_2SnTe_4 oder Co_2SnTe_4 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 ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren von Fe_2SnTe_4 und FeTe_2 bei 77 K (Tabelle 1) spricht für die Bildung von Fe-Te-Bindungen; bei 300 K sind die Mößbauer-Effekte (⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn) an Fe_2SnTe_4 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 10814 (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_2SnTe_4 .

Tabelle 1. Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS) in den ^{57}Fe - und/oder ^{119}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. CaSnO_3 bei 300 K).

Verbindung	^{57}Fe		^{119}Sn	
	IS	QS	IS	QS
K_4SnTe_4	—	—	1.71(6)	0
Fe_2SnTe_4	0.60(2)	0.48(2)	2.05(2)	≈ 0
$[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$	1.11(2) 1.10(2)	2.32(2) 1.64(2)	1.74(7)	0
FeTe_2	0.57(2)	0.50(2)	—	—
SnTe	—	—	3.55(3)	0

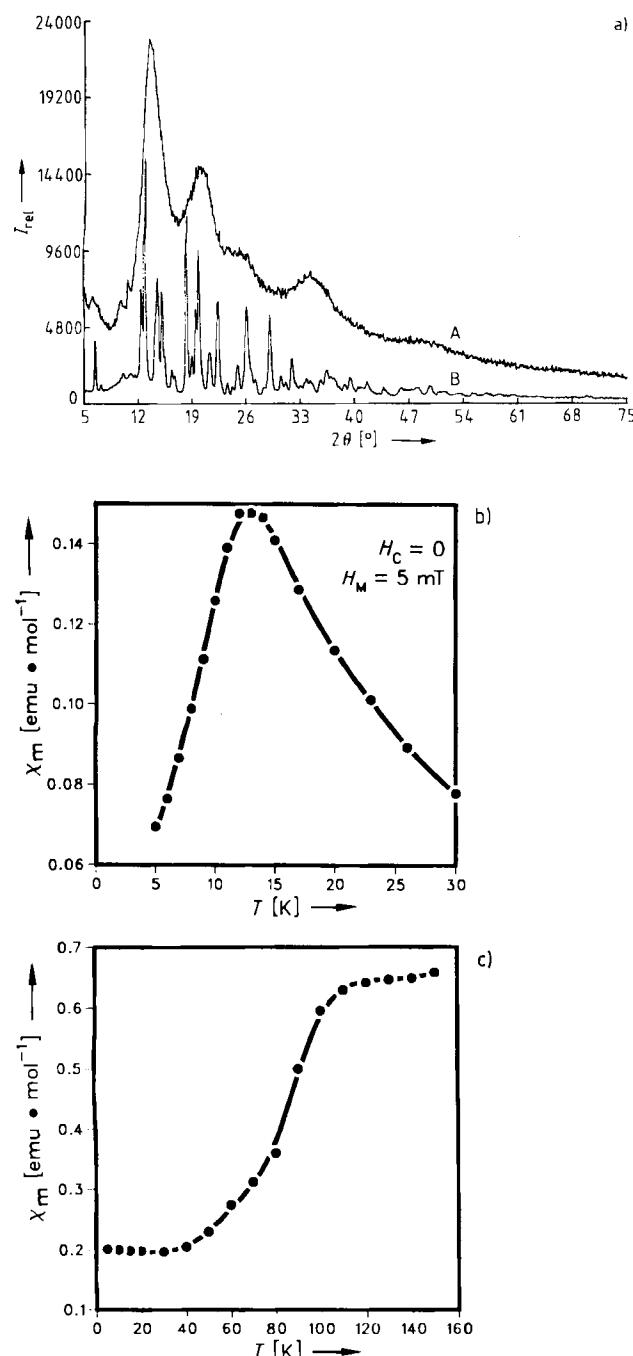


Abb. 1. a) XRD-Diagramme ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) von amorphem Fe_2SnTe_4 (Kurve A) und den daraus durch 24ständiges Erhitzen auf 600°C erhaltenen kristallinen Zerfallsprodukten FeTe , FeTe_2 und SnTe (Kurve B). - b) Magnetische Suszeptibilität (Gleichstrom) von Fe_2SnTe_4 vor dem Erhitzen; c) nach dem Erhitzen. FeTe und FeTe_2 sind antiferromagnetisch mit Néel-Temperaturen von 70 bzw. 83 K .

unterhalb 12 K tritt in Fe_2SnTe_4 der magnetische Ordnungszustand eines „Springlases“^[3] 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^[4]. Bei 4.2 K erfaßt nach Mößbauer-Daten die magnetische Ordnung sowohl die ^{57}Fe - als auch die ^{119}Sn -Gerüstplätze, was bestätigt, daß beide zur gleichen Phase gehören und nicht zu den binären Telluriden^[4]. Erhitzen auf 600°C (24 h) führt zum Zerfall



in thermodynamisch stabile, kristalline Telluride (Abb. 1a: B). Suszeptibilitätsmessungen zeigen die für die Thermolyseprodukte FeTe und FeTe_2 zu erwartenden antiferromagnetischen Übergänge (Abb. 1c).

In Gegenwart starker Donorliganden werden selektiv die Fe–Te-Bindungen in Fe_2SnTe_4 gespalten. Bei der Umsetzung von schwarzem, metallischem Fe_2SnTe_4 mit Ethylenediamin (en) bei 25°C ist der damit einhergehende Farbwechsel des Festkörpers nach orange ein Indiz für die „Freisetzung“ von SnTe_4^{4-} . Anwesenheit von Wasser beschleunigt diese Reaktion. Die Bildung von orangefarbenem SnTe_4^{4-} und solvatisiertem Fe^{2+} (3d⁶, „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 Fe^{II} -Zentren). Die Raman-Spektren von K_4SnTe_4 -Lösungen und von $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{SnTe}_4$ enthalten starke Banden bei 180 und 130 cm^{-1} (Intensitätsverhältnis $\approx 5:1$), die sich durch Vergleich mit den Spektren anderer MX_4^{4-} -Spezies dem Anion SnTe_4^{4-} zuordnen lassen. Dies deutet darauf hin, daß in amorphem Fe_2SnTe_4 die tetraedrische SnTe_4^{4-} -Einheit intakt bleibt. Die durch zufällige dreidimensionale Polymerisation von Fe^{2+} und 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 (Ca_2SnTe_4) und eines Metalls (Co_2SnTe_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 M_2SnTe_4 mit $\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Co zeigt sich ein deutlicher Übergang von der metallischen, im wesentlichen paramagnetischen Cobaltverbindung zur Manganverbindung, die geringere Leitfähigkeit und ausgeprägte „Springglas“-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.