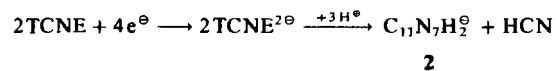


Abb. 2. Reaktionsschema zur Erklärung der Bindungsweise des Anions 2.
Die Ladungen sind nur zum Teil markiert.

Diese koordinativ ungesättigte Spezies 1, die sich bei tiefer Temperatur bildet, kann durch Polymerisation oder Dimerisation stabilisiert werden. Dabei können sich mehrere Dimere bilden, z. B. 4 mit zwei $\text{TCNE}^{2\ominus}$ -Brücken (*cis* und *trans* bezogen auf Titan). Wird 4 in einem zweiten Schritt gleichzeitig oxidiert und protoniert, so wird Blausäure freigesetzt^[7]; über den stabileren Komplex 5 bilden sich schließlich das Anion 2 und der polymere kationische Titan(IV)-Komplex $[\text{Ti}(\text{bpy})_2\text{O}]_{n\oplus}^{2n\oplus}$.

Das Anion 2 entsteht somit durch Kondensation zweier TCNE -Moleküle:



Die Bildung von 2 wird durch Titan begünstigt, weil es $\text{TCNE}^{2\ominus}$ über ein Stickstoffatom binden kann. In der TCNE -Chemie scheint eine solche Reaktion außergewöhnlich zu sein; bisher ist nur ein ähnliches Beispiel bekannt^[8]. Im Komplex $[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{TCNE})]$, $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$, wird TCNE zu $\text{TCNE}^{2\ominus}$ reduziert und über ein Stickstoffatom an das Metall gebunden. Unter besonderen Bedingungen bildet sich ein Dimer, das durch Abspaltung zweier CN^\ominus -Gruppen in Hexacyanbutendiid übergeht.

Das im Eintopfverfahren erhaltene Salz 3 (40% Ausbeute) ist gegen Wasser und Sauerstoff beständig. Durch die fünf Cyangruppen dürfte das Salz gegenüber Donormolekülen als starker Elektronenacceptor wirken^[9].

Das Anion 2 oder die leicht erhältliche Säure $\text{C}_{11}\text{N}_7\text{H}_2$ kann mit dem Tetrathiafulvalen-Kation (TTF[⊕]) bzw. mit TTF zu neuen organischen Metallen kombiniert werden^[10]. Nach vorläufigen Untersuchungen entsteht durch Metathese von $\text{NaC}_{11}\text{N}_7\text{H}_2$ mit $[(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2]^{11\parallel}$ ein neues Salz mit höchst interessanten elektrischen Eigenschaften.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 11. Februar 1985 [Z 1119]

- [1] B. C. McKusick, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 27 (1965) 719.
- [2] Erste Synthese von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$: S. Herzog, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 306 (1960) 159.
- [3] Arbeitsvorschrift: 0.32 g (2.5 mmol) TCNE wurden unter Rühren bei -80°C zu einer Suspension von 1.30 g (2.5 mmol) $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ in 50 mL Tetrahydrofuran gegeben (Schutzgas: N_2). Die schwarze Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach erneut auf -80°C abgekühlt. Unter N_2 wurden 50 mL CH_3NO_2 unter Rühren eingespritzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei verminderter Druck abgezogen, der schwarz-violette Rückstand mit 200 mL Toluol gewaschen und der abfiltrierte Feststoff in 200 mL Aceton gelöst. Aus der filtrierten violetten Lösung fielen nach Zusatz von 1.05 g (2.5 mmol) AsPh_3Cl in 50 mL Wasser nach Einengen goldgelbe Mikrokristalle von 3 aus, die sich aus Aceton-Toluol umkristallisierten ließen (Ausbeute: 0.26 g, ca. 40%). 3 und das entsprechende Natriumsalz wurden durch UV-, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie Cyclovoltammogramme charakterisiert. Die aus dem Natriumsalz durch Ansäuern (1 M H_2SO_4) und Extraktion mit Ether erhaltenen Säure ergab im Massenspektrum das Ion $\text{C}_{11}\text{N}_7\text{H}_2^\ominus$ (m/z 233.048 \pm 0.003).
- [4] Das Signal bei $\delta = 67.8$, das C-7 zugeordnet wird (Zählung siehe Abb. 1), bestätigt die Existenz des Carbanions 2 mit hoher Ladungsdichte an diesem Atom; vgl. R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCowly, A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 926.
- [5] 1 ist bei Raumtemperatur nicht stabil; selbst unter N_2 verändert sich sein IR-Spektrum langsam.
- [6] O. W. Webster, W. Maheler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1962) 3678.
- [7] Die Chemie von reduziertem TCNE ist vor allem durch die leichte Eliminierung von Cyanid charakterisiert; O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2898.
- [8] W. Beck, R. Schlodder, K. H. Lechner, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 303.
- [9] H. Meier, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 85.
- [10] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227; M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* 309 (1984) 119.
- [11] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1962.

Umwandlung von $[(\text{CO})_5\text{W}_3\text{Sn}]$ in $[(\text{CO})_5\text{W}_3\text{Te}_2]$, eine Verbindung mit ungewöhnlich gebundenem Ditellur**

Von Olaf Scheidsteger, Gottfried Huttner*, Kurt Dehnicke und Jürgen Pebler

Kürzlich wurde der Komplex 1 synthetisiert, das erste Sn-Analogon^[1] zu der von Weiss et al.^[2] gefundenen Klasse von Komplexen mit trigonal-planar von Metallen koordinierten Elementen der 4. Hauptgruppe. Wir berichten hier über das Mößbauer-Spektrum von 1 sowie über seine Verwendung für die Synthese des Ditellurkomplexes 3, in dem eine Te_2 -Einheit in neuartiger Koordination als $2\pi\text{-}4\sigma$ -Ligand stabilisiert ist.

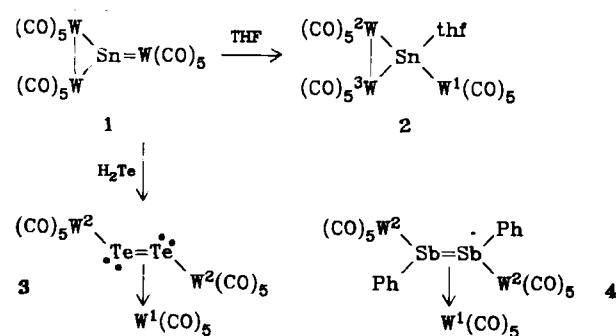
[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. O. Scheidsteger
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz
Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

Die Beschreibung von **1**^[1] als Komplex^[3] eines ungewöhnlichen metallatricyclischen Stannandiyls wird durch den Vergleich des ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrums ($IS = 2.56(4)$ mm s $^{-1}$ rel. SnO_2 ; $EQ = 4.60(4)$ mm s $^{-1}$; Asymmetrieparameter $\Gamma = 0.88(5)$ mm s $^{-1}$; $T(\gamma\text{-Quelle}(\text{SnO}_2)) = 293$ K; $T(\text{Probe}) = 84$ K; Lorentz-Fit) von **1** mit den Mößbauer-Werten von $[\text{R}_2\text{SnM}(\text{CO})_5]$, M = Cr, Mo^[3a] bestätigt. Ähnlich große Quadrupolaufspaltungen wie in **1** werden nur an Stannandiylkomplexen beobachtet^[3a].

1 ist infolge des koordinativ ungesättigten Zinns sehr reaktiv. Mit THF setzt es sich zu dem erwarteten Basenadukt **2** um, in dem Sn tetraedrisch koordiniert ist^[4]. Im Adukt sind alle Sn–W-Bindungen gegenüber denen in **1** ringfügig aufgeweitet^[4].

Die Umsetzung von **1** mit der Lewis-Base H_2Te führt zu **3**, in dem anstelle von Sn in **1** eine Te_2 -Einheit in ungewöhnlicher Weise als Ligand gebunden ist (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3** und Vergleich der Struktur von **3** mit dem seines Distiben-Analogons **4** [8] (Abstände [pm], Winkel [$^\circ$]): **3**: Te–Te 268.6(4), Te–W1 288.1(3), Te–W2 273.9(2); Te–Te–W2 106.7(1); W2–Te–Te–W2 140.0, W2–Te–Te–W1 110.0; **4**: Sb–Sb 270.6(4), Mittelwert Sb–W1 288.8(19), Mittelwert Sb–W2 276.2(4); Mittelwert Sb–Sb–W2 129.5(11); W2–Sb–Sb–W2 124.5, W2–Sb–Sb–W1 117.

Aus der orangefarbenen CH_2Cl_2 -Lösung von **1** entsteht in Gegenwart von Al_2Te_3 ^[5] beim Ansäuern mit HCl eine braunschwarze Suspension, aus der **3** durch Chromatographie an Kieselgur abgetrennt wird. Die schwarzen Kristalle von **3**^[6] sind bei 20°C an Luft stabil, sie zersetzen sich erst bei 135°C. **3** ist in *n*-Pantan unlöslich, löst sich jedoch mit schwarzvioletter Farbe in Toluol und besser in CH_2Cl_2 . Nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[4] enthält **3** eine Te_2 -Einheit, welche über je ein freies Elektronenpaar an jedem Tellur jeweils eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe terminal bindet und zusätzlich eine weitere $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit über das Te–Te- π -System koordiniert (Schema 1)^[7].

In dieser Bindungsform ist die Te_2 -Einheit im weiteren Sinne zu $\text{RSb}=\text{SbR}$ isoelektronisch. Der in Schema 1 gegebene Strukturvergleich zwischen dem Distibenkomplex **4**^[8] und **3** macht diese Analogie deutlich. In jedem Fall ist der Abstand zwischen den Hauptgruppenelementen trotz der Aufweitung durch die side-on-Koordination kürzer als eine Einfachbindung. Der TeTe-Abstand in **3** liegt zwischen der Bindungslänge von freiem $\text{Te}_{2(g)}$ (261 pm^[9]) und derjenigen von hexagonalem $\text{Te}_{(s)}$ (283.5 pm^[9]). Der „offene“ Bau von **3** im Vergleich zum „geschlossenen“ sternförmigen Bau der Komplexe $[(\text{CO})_5\text{W}]_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{As}^{[10]}, \text{Sb}^{[8]}, \text{Bi}^{[11]}$) ist Folge der unterschiedlichen Elektronenzahl der zweiatomigen Molekülliganden Te_2 bzw. X_2 .

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
ergänzt am 1. Februar 1985 [Z 1124]

- [1] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331, zit. Lit.
- [2] W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 2/3 (1981) 451.
- [3] a) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2286; b) P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* 111 (1978) 606.
- [4] **2**: $P_{2/1}/c$, $a = 902.0(4)$, $b = 1833.4(9)$, $c = 1907.7(9)$ pm, $\beta = 121.84(3)^\circ$, $V = 2680 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, 2350 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.04$. Wichtige Bindungslängen [pm]: Sn–W1 271.3(2), Sn–W2 279.4(2), Sn–W3 279.0(2), Sn–O(thf) 229(2). – **3**: $p_{4,2,2}$, $a = 1068.8(3)$, $c = 2094(1)$ pm, $V = 2392 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, 1574 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.052$. Die Kristalle wurden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit *n*-Pantan erhalten. **3** hat kristallographische C_2 -Symmetrie. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51191, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, Enke, Stuttgart 1978.
- [6] Zu einer orangefarbenen Lösung von 1.9 g (1.8 mmol) **1** [1] in 100 mL CH_2Cl_2 werden bei 20°C nacheinander 1.2 g Al_2Te_3 und 5 mL 4 M HCl gegeben. Die entstehende braunschwarze Suspension wird nach 5 h mit 10 g Na_2SO_4 versetzt und über eine mit 4 cm Kieselgur/2 cm Na_2SO_4 beschickte Fritte, $\varnothing = 4.5$ cm abfiltriert. Abziehen des Lösungsmittels ergibt 1.43 g schwarzes Rohprodukt, das zu mehr als 75% (IR) aus **3** besteht. Chromatographie über Kieselgur (-30°C , Eluens CH_2Cl_2 , $\varnothing = 3$ cm) ergibt violettschwarzes **3**, das nach mehrmaligem Verreiben mit *n*-Pantan kristallisiert. Ausbeute: 430 mg (19% bezogen auf **1**), korrekte Elementaranalyse. IR (CH_2Cl_2): 2105 (m), 2065 (s), 2060 (s), 2008 (m), 1948 (vs). MS: unter EI-Bedingungen beobachtet man im Massenspektrum nur Zersetzungssprodukte ($\text{W}(\text{CO})_5$); $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [7] Für die Verbindung $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_{\text{Te}_2}$ ist die Struktur nicht bekannt. Eine Struktur analog zu **3** ist wahrscheinlich: M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10.
- [8] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411.
- [9] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon, Oxford 1975.
- [10] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C 5.
- [11] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 707.