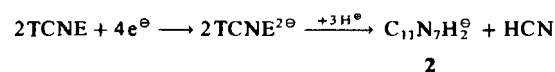


Abb. 2. Reaktionsschema zur Erklärung der Bindungsweise des Anions 2. Die Ladungen sind nur zum Teil markiert.

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 TCNE²⁻-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 [Ti(bpy)₂O]_n²ⁿ⁺.

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



Die Bildung von 2 wird durch Titan begünstigt, weil es TCNE²⁻ 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 [(CO)(PPh₃)₂M(TCNE)], M = Rh, Ir, wird TCNE zu TCNE²⁻ reduziert und über ein Stickstoffatom an das Metall gebunden. Unter besonderen Bedingungen bildet sich ein Dimer, das durch Abspaltung zweier CN⁻-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 C₁₁N₇H₃ kann mit dem Tetrathiafulvalen-Kation (TTF⁺) bzw. mit TTF zu neuen organischen Metallen kombiniert werden^[10]. Nach vorläufigen Untersuchungen entsteht durch Metathese von NaC₁₁N₇H₂ mit [(TTF)₃(BF₄)₂]^[11] 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 Ti(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) Ti(bpy)₃ in 50 mL Tetrahydrofuran gegeben (Schutzgas: N₂). Die schwarze Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach erneut auf -80°C abgekühlt. Unter N₂ wurden 50 mL CH₃NO₂ unter Rühren eingespritzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei vermindertem 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) AsPh₄Cl in 50 mL Wasser nach Einengen goldgelbe Mikrokristalle von 3 aus, die sich aus Aceton-Toluol umkristallisieren ließen (Ausbeute 0.26 g, ca. 40%). 3 und das entsprechende Natriumsalz wurden durch UV-, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Cyclovoltammogramme charakterisiert. Die aus dem Natriumsalz durch Ansäuern (1M H₂SO₄) und Extraktion mit Ether erhaltene Säure ergab im Massenspektrum das Ion C₁₁N₇H₂⁺ (*m/z* 233.048 ± 0.003).
- [4] Das Signal bei δ = 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 N₂ 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. Schlödder, K. H. Lechler, *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 [(CO)₅W₃Sn] in [(CO)₅W₃Te₂], 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 Te₂-Einheit in neuartiger Koordination als 2π-4σ-Ligand stabilisiert ist.

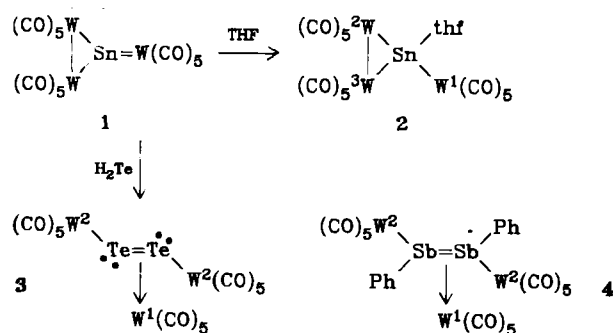
[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. O. Scheidsteger
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz
Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] 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 ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrums ($IS = 2.56(4)$ mm s⁻¹ rel. SnO₂; $EQ = 4.60(4)$ 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 $[\text{R}_2\text{SnM}(\text{CO})_5]$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ^[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 Basenaddukt **2** um, in dem Sn tetraedrisch koordiniert ist^[4]. Im Addukt sind alle Sn–W-Bindungen gegenüber denen in **1** geringsfügig aufgeweitet^[4].

Die Umsetzung von **1** mit der Lewis-Base H₂Te führt zu **3**, in dem anstelle von Sn in **1** eine Te₂-Einheit in ungewöhnlicher Weise als Ligand gebunden ist (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3** und Vergleich der Struktur von **3** mit der seines Distiben-Analogons **4** [8] (Abstände [pm], Winkel [°]: **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 CH₂Cl₂-Lösung von **1** entsteht in Gegenwart von Al₂Te₃^[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*-Pentan unlöslich, löst sich jedoch mit schwarzvioletter Farbe in Toluol und besser in CH₂Cl₂. Nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[4] enthält **3** eine Te₂-Einheit, welche über je ein freies Elektronenpaar an jedem Tellur jeweils eine W(CO)₅-Gruppe terminal bindet und zusätzlich eine weitere W(CO)₅-Einheit über das Te–Te- π -System koordiniert (Schema 1)^[7].

In dieser Bindungsform ist die Te₂-Einheit im weiteren Sinne zu RSb=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 Te_{2(g)} (261 pm^[9]) und derjenigen von hexagonalem Te_{2(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 Moleküliganden Te₂ bzw. X₂.

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. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213** (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/c , $a = 902.0(4)$, $b = 1833.4(9)$, $c = 1907.7(9)$ pm, $\beta = 121.84(3)^\circ$, $V = 2680 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, 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**: $P4_21_2$, $a = 1068.8(3)$, $c = 2094(1)$ pm, $V = 2392 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, 1574 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.052$. Die Kristalle wurden durch Übersichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan erhalten. **3** hat kristallographische C₂-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. 11, Enke, Stuttgart 1978.
- [6] Zu einer orangefarbenen Lösung von 1.9 g (1.8 mmol) **1** [1] in 100 mL CH₂Cl₂ werden bei 20°C nacheinander 1.2 g Al₂Te₃ und 5 mL 4 M HCl gegeben. Die entstehende braunschwarze Suspension wird nach 5 h mit 10 g Na₂SO₄ versetzt und über eine mit 4 cm Kieselgur/2 cm Na₂SO₄ 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 CH₂Cl₂, $\varnothing = 3$ cm) ergibt violett-schwarzes **3**, das nach mehrmaligem Verreiben mit *n*-Pentan kristallisiert. Ausbeute: 430 mg (19% bezogen auf **1**), korrekte Elementaranalyse. IR (CH₂Cl₂): 2105 (m), 2065 (s), 2060 (s), 2008 (m), 1948 (vs). MS: unter EI-Bedingungen beobachtet man im Massenspektrum nur Zersetzungsprodukte (W(CO)₆); $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [7] Für die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Te}_2$ ist die Struktur nicht bekannt. Eine Strukturanalogie 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) C5.
- [11] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 707.