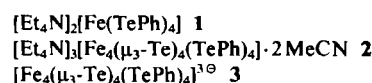


[Fe₄Te₄(TePh)₄]³⁻, der erste Tellurid-Tellurolat-Komplex**

Von Wolfgang Simon, Alfons Wilk, Bernt Krebs und
Gerald Henkel*

Komplexe mit cubanartigen M₄X₄-Gerüsten und tetraedrischen MX₄-Zentren sind Verbindungen, die vor allem wegen ihrer Verbreitung in Eisen-Schwefel-Proteinen weite Beachtung gefunden haben (vgl. z. B. [1]). Obwohl neben etwa 40 unterschiedlich substituierten Sulfid-Thiolat-Clustern des Typs [Fe₄(μ₃-S)₄(SR)₄]^{2-/3-} (vgl. z. B. [2]) auch das Komplexion [Fe₄(μ₃-Se)₄(SePh)₄]^{2-/3-} als erstes Beispiel einer Spezies mit Selenid-Selenolat-Ligandensphäre existiert, waren lösliche Cubancluster mit reiner Tellur-Koordination bisher noch unbekannt.

Auf der Suche nach den ersten Mitgliedern dieser neuen Verbindungsklasse konnten wir zunächst die Vorstufe 1 synthetisieren, deren Umsetzung mit NaHTe in Acetonitril zum Komplexsalz 2 mit dem cubanartigen Anion 3 führt[5].



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse[6] besteht 2 aus Et₄N⁺-Ionen, MeCN-Molekülen und isolierten Anionen 3. Kationen und MeCN-Moleküle ordnen sich so an, daß zwischen den Anionen 3 keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte auftreten. Im Zentrum von 3 (Abb. 1) beobachtet man den charakteristischen Fe₄Te₄-Käfig mit dem aus der Eisen-Sulfid-Thiolat-Chemie vertrauten cubanähnlichen Aufbau. Hier sind zwei verzerrte Tetraeder – ein kleineres aus Fe-Atomen und ein größeres aus Te-Atomen – so ineinander gestellt, daß sich die Te-

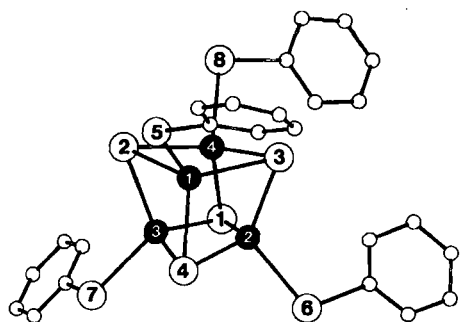


Abb. 1. Struktur des Anions 3 in Kristallen von 2 ohne Wasserstoffatome (große weiße Kreise: Tellur; große schwarze Kreise: Eisen; – 120°C). Wichtige Abstände [Å]: Fe₄Te₄-Gerüst: Fe1...Fe4 2.640(1), Fe2...Fe3 2.624(2), Fe1...Fe2 2.799(2), Fe1...Fe3 2.781(2), Fe2...Fe4 2.825(2), Fe3...Fe4 2.810(1); Fe1...Te4 2.588(1), Fe2-Te3 2.564(1), Fe3-Te2 2.565(1), Fe4-Te1 2.571(1); Fe1-Te2 2.646(1), Fe1-Te3 2.627(1), Fe2-Te1 2.620(1), Fe2-Te4 2.604(1), Fe3-Te1 2.631(1), Fe3-Te4 2.640(1), Fe4-Te2 2.598(1), Fe4-Te3 2.611(1); Fe-Te_{term.}: Fe1-Te5 2.601(1), Fe2-Te6 2.594(2), Fe3-Te7 2.589(1), Fe4-Te8 2.606(1); Winkelbereiche [°]: Fe₄Te₄-Gerüst: Fe-Te-Fe 60.0(1) bis 60.5(1) (Mittelwert 60.2, 4 ×) und 64.3(1) bis 66.2(1) (Mittelwert 65.3, 8 ×); Te-Fe-Te 105.7(1) bis 108.9(1) (Mittelwert 106.8, 8 ×) und 116.7(1) bis 119.1(1) (Mittelwert 118.0, 4 ×); Te_{term.}-Fe-Te_{br.}: 94.3(1) bis 100.0(1) (Mittelwert 96.5, 4 ×) und 108.0(1) bis 118.1(1) (Mittelwert 114.4, 8 ×).

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. W. Simon, A. Wilk, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05339GAB/3, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Atome über den Zentren der Flächen des Eisentetraeders befinden.

Die Fe-Atome vervollständigen ihre Koordination und binden noch jeweils einen Tellurolphenolat-Liganden im mittleren Abstand von 2.598 Å, wobei sich ihre Koordinationszahl auf vier erhöht. Somit resultiert ein Fe₄Te₈-Gerüst, das aus vier FeTe₄-Tetraedern besteht; sie sind über Kanten derart verknüpft, daß immer drei Ecken zusammenfallen. Ganz ähnlich aufgebaute Fe₄Te₈-Einheiten kommen auch in der von Bronger et al. beschriebenen ternären Festkörperphase Cs₇Fe₄Te₈ vor[7]. Die Analogien zwischen löslichen Clustern und diskreten Baugruppen in typischen Festkörpern gehen hier sogar noch über topologische Verwandtschaften hinaus. Sie äußern sich auch in der Oxidationsstufe des Eisens, die sowohl im Salz 2 als auch in Cs₇Fe₄Te₈ im Mittel +2.25 beträgt.

Das magnetische Verhalten von 3 in Lösung deutet auf antiferromagnetische Kopplungen der Eisenatome hin. Aufgrund NMR-spektroskopischer Befunde[5] ist ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für die entsprechenden schwefelhaltigen Trianionen zu erwarten[8]. Die magnetischen Eigenschaften von kristallinem 2 werden noch untersucht. Vergleichswerte für Cs₇Fe₄Te₈ liegen nicht vor.

Das Fe₄Te₄-Gerüst in 3 weicht signifikant von der T_d-Symmetrie eines regulären A₄B₄-Cubansystems ab. Die Verzerrungen sind systematisch und führen zu einem Cluster, der in idealisierter Form zur Punktgruppe D_{2d} gehört, denn er weist neben vier kurzen Fe-Te-Bindungen, die einem Satz paralleler Kanten eines unverzerrten Würfels entsprechen und im Mittel 2.572 Å lang sind, acht deutlich längere Abstände mit einem Mittelwert von 2.622 Å auf. Mit Bezug auf die 4-Achse, die durch die Zentren der Kanten Fe1-Fe4 und Fe2-Fe3 geht, ist das Fe₄-Tetraeder deutlich gestreckt (mittlere Kantenlängen: 2 × 2.632, 4 × 2.804 Å), während das Te₄-Tetraeder ebenso deutlich gestaucht ist (mittlere Kantenlängen: 4 × 4.169, 2 × 4.496 Å). Beide Effekte spiegeln sich in der beobachteten Stauchung der gesamten Fe₄Te₄-Cubaneinheit wider, wobei die Abstände Fe1-Fe4 und Fe2-Fe3 mit 2.632 Å (Mittelwert) für gemischte Cubancluster ungewöhnlich kurz sind und erstmals in unmittelbarer Nähe der Eisen-Ligand-Abstände rücken.

Auf den ersten Blick scheint hier auch eine von Holm et al.[9] formulierte empirische Regel verletzt zu sein, die einen Zusammenhang zwischen der Verzerrung der Cubaneinheit und der mittleren Oxidationsstufe der Eisenatome herstellt und auf Beobachtungen an Sulfid-Thiolat-Komplexen basiert. Danach sollte die Cubaneinheit längs der 4-Achse gestreckt sein, wenn die mittlere Oxidationsstufe +2.25 beträgt. Die hier gefundene Stauchung, die sich auch schon in der Verbindung Cs₇Fe₄Te₈ andeutet, könnte elektronisch bedingt sein und den spezifischen Einfluß der Tellur-Liganden zum Ausdruck bringen. Bei der Diskussion elektronisch bedingter Verzerrungen in Festkörpern müssen wir aber beachten, daß diesen Effekten Einflüsse der Packung überlagert sind. Unter diesen Gesichtspunkten ist es auch möglich, daß die molekulare 4-Achse der thermodynamisch stabilen Konformation nicht zu der im Kristall beobachteten 4-Achse wird, sondern einer der beiden zweizähligen Achsen entspricht. Zur Klärung dieser Frage bereiten wir vergleichende Fe-EXAFS-Untersuchungen an kristallinen Phasen und an gelösten Proben vor.

Eingegangen am 25. Februar,
ergänzte Fassung am 20. Juli 1987 [Z 2123]

CAS-Registry-Nummern:

1: 110142-55-7 / 2: 110173-55-2 / [Et₄N][FeCl₄]: 15050-84-7.

- [1] A. J. Thomson in P. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins - Metal Proteins with Redox-Roles, Part 1*, VCH, Weinheim 1985, Kap. 3.
- [2] J. M. Berg, R. H. Holm in T. G. Spiro (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Wiley, New York 1982, Kap. 1.
- [3] M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1402.
- [4] W. Simon, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht.
- [5] **Arbeitsvorschrift:** Alle Operationen müssen wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Komponenten in geschlossenen Apparaturen unter Schutzgas (N_2 oder Ar) durchgeführt werden. - 1: Zu einer Suspension von 1.83 g (4 mmol) $[Et_4N][FeCl_4]$ in 25 mL Aceton werden 16 mmol NaTePh (dargestellt aus 3.27 g (8 mmol) Ph_2Te_2 und 0.61 g (16 mmol) $NaBH_4$ in Ethanol) in 10 mL Ethanol gegeben. Der sich augenblicklich bildende rote Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ; korrekte C,H,N-Analyse. - 2: Zu einer Suspension von 4.54 g (4 mmol) 1 in 40 mL Acetonitril wird eine NaHTe-Lösung getropft, die durch Umsetzung von 0.51 g (4 mmol) Te-Pulver mit $NaBH_4$ in dreifachem Überschuß in Ethanol, Abziehen des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstandes in 30 mL Acetonitril entsteht. Dabei bildet sich eine tief violette Lösung, aus der sich nach Filtrieren bei $-25^\circ C$ schwarze Kristalle von 2 mit einer Kantenlänge bis zu mehreren mm abscheiden. Die Kristalle geben im Vakuum das gebundene Acetonitril ab. Ausbeute 30%; korrekte C,H,N-Analyse. 1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 300 MHz, δ -Werte, in Klammern: $(\Delta H/H_0)_{\text{rel}}$): *m*-H, 11.8 (-4.6); *o*-H, 3.3 (+4.5); *p*-H, 0.9 (+6.3); diamagnetischer Standard: Ph_2Te_2 ; *o*-H, 7.8; *m*-H und *p*-H, 7.2. - UV/VIS (DMF): λ_{max} = 269, 311, 346 (sh), 536 nm (br, w).
- [6] Kristalldaten: Syntex-P2, Vierkreisdiffraktometer, MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -Scan, $T = -120^\circ C$, empirische Absorptionskorrektur. 2: triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 11.416(2)$, $b = 13.107(3)$, $c = 13.820(3)$ Å, $\alpha = 112.36(2)$, $\beta = 111.01(2)$, $\gamma = 98.94(2)^\circ$, $V = 1680.2$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.97$ g cm⁻³, $\mu(MoK_{\alpha}) = 44.3$ cm⁻¹, Kristalldimensionen $0.23 \times 0.19 \times 0.18$ mm, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 7370 unabhängige Reflexe, $R(R_{\text{int}}) = 0.028$ (0.038) für 7349 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$. EXTL- und SHELXTL-Programme, Strukturlösung mit direkten Methoden, Kleinst-Quadrat-Anpassung, 351 Variable, H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren ($U(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(C)$), alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Fe, Te) oder isotropen (N, C) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor, Methylengruppen eines Et_4N -Kations fehlgeordnet (Besetzung 1:2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52620, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 235.
- [8] J. G. Reynolds, E. J. Laskowski, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5315.
- [9] E. J. Laskowski, J. G. Reynolds, R. B. Frankel, S. Foner, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6562.

Eine nicht-stereospezifische Diels-Alder-Reaktion**

Von Herbert Meier*, Heinz-Ludwig Eckes,
Hans-Peter Niedermann und Heinz Kolshorn

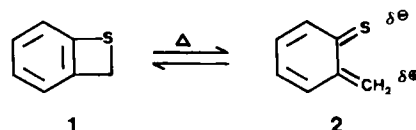
Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit ihrer Entdeckung vor rund 60 Jahren^[1] ist die Diels-Alder-Reaktion in präparativer wie in mechanistisch-theoretischer Hinsicht ein zentrales Thema der Organischen Chemie^[2]. Bereits *Diels* und *Alder* haben die Stereospezifität als wesentlichen Aspekt dieser $[4+2]$ -Cycloaddition herausgestellt. Für die weit überwiegende Zahl der Beispiele gilt der konzertierte Mechanismus heute als Grundlehrbuchwissen. Man kennt nur wenige Fälle, in denen die Konfiguration von Dien oder Dienophil bei der Produktbildung nicht erhalten bleibt^[3].

Auf der Basis der Grenzorbitaltheorie läßt sich annehmen, daß große Energiedifferenzen (HOMO(Dien)-

LUMO(Dienophil) und HOMO(Dienophil)-LUMO(Dien) eine entscheidende Voraussetzung dafür sein können, daß sich ein mit dem konzertierten Mechanismus konkurrierender Zweistufen-Mechanismus durchsetzt^[2]. Vor kurzem haben *Huisgen* et al. an einem sehr eindrucksvollen Beispiel gezeigt, daß dieser Effekt zusammen mit einer starken sterischen Hinderung die Stereoselektivität bei der eng verwandten 1,3-dipolaren Cycloaddition verringert^[10].

Um so überraschender ist es, daß das Heterodien 2 trotz energetisch günstig liegender Grenzorbitale und trotz Abwesenheit von signifikanten sterischen Behinderungen *stereospezifisch* reagieren kann.



Benzothiet 1 eignet sich wegen seiner leichten thermischen Ringöffnung zu 2 als Synthon für den Aufbau vieler Heterocyclen^[11]. Die *o*-chinoide Form 2 hat nach MNDO-Rechnungen ein tiefliegendes LUMO und ein relativ hochliegendes HOMO (Abb. 1); sie kann somit als 4π - (oder 8π -) Komponente in Cycloadditionen mit elektronenreichen oder elektronenarmen Olefinen 3 (2π -Komponenten) eingesetzt werden.

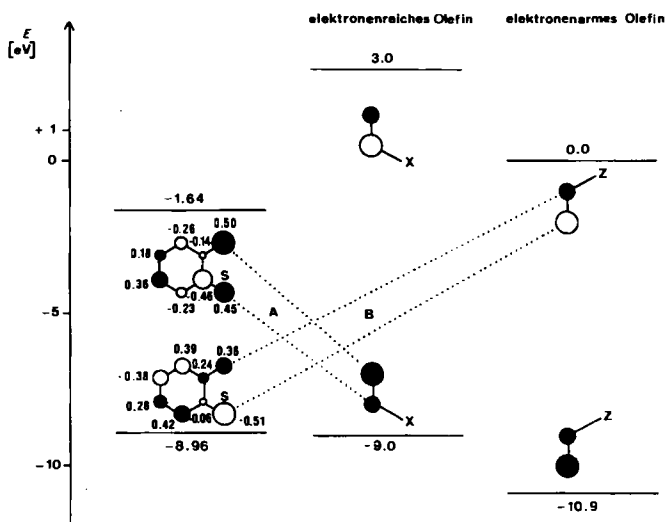


Abb. 1. Grenzorbitale von 2, berechnet nach der MNDO-Methode [12], und Abschätzung der Regio- und Periselectivität von $[4+2]$ -Cycloadditionen. (A, B siehe Text).

Aus den Orbitalkoeffizienten wird deutlich, daß 2 an den exocyclischen Positionen angegriffen werden sollte; außerdem erkennt man in Abbildung 1 die bevorzugte Additionsrichtung für elektronenreiche Olefine. Die Substituenten X sollten im Cycloaddukt die α -Stellung zum Schwefel einnehmen (Korrelation A). Bei elektronenarmen Olefinen erscheinen beide Additionsrichtungen möglich, wobei für die Substituenten Z eine leichte Bevorzugung der β -Position im Addukt anzunehmen ist (Korrelation B).

Während die vorhergesagte Periselectivität streng eingehalten wird, verlaufen die Reaktionen nur im Fall A vollständig regioselektiv; im Fall B beobachtet man außer dem vorhergesagten Hauptprodukt noch ein Nebenprodukt mit umgekehrter Orientierung des Dienophils. Stets konkur-

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H.-L. Eckes, Dr. H.-P. Niedermann, Dipl.-Chem. H. Kolshorn
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-22, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.