

ben in Ausbeuten von bis zu 80% zu den Komplexen wie  $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{ TMEDA}$ ,  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$  bzw.  $\text{MnBr}_3 \cdot 3 \text{ DMPU}$  geführt<sup>[10]</sup>. All diese niedrig schmelzenden Komplexe (und andere, die mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhalten wurden, z. B.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ <sup>[10, 11]</sup>) werden gegenwärtig auf ihre Eignung als Vorläufer bei der Gasphasenabscheidung von Metalloxidfilmen untersucht; die in organischen Solventien löslichen Halogenidkomplexe werden mit RLi und ROLi-Reagentien zu metallorganischen Verbindungen bzw. Metallalkoxiden umgesetzt.

## Experimentelles

1: Ein Gemisch von La-Metallpulver (0.32 g, 2.3 mmol), festem  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0.52 g, 6.9 mmol) und HMPA (1.24 g, 6.9 mmol) in Toluol (10 mL) wurde zunächst 1 h mit Ultraschall behandelt. In diesem Stadium war noch keine Reaktion erkennbar; erst beim Erhitzen auf 90 °C wurde eine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$ , durch Gaschromatographie bestätigt) beobachtet, die 24 h anhielt, wobei sich der größte Teil der Feststoffe auflöste. Weiteres Toluol (10 mL) wurde zugesetzt und das Gemisch heiß filtriert; Abkühlen der farblosen Lösung lieferte farblose Kristalle, die nach Filtration und Trocknen im Vakuum charakterisiert wurden. Ausbeute ohne Mutterlaugenaufarbeitung: 0.84 g (49%);  $\text{Fp} = 183\text{--}185^\circ\text{C}$ ; korrekte C,H,N,P-Analyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz, 20 °C):  $\delta = 2.51/2.63$  (HMPA-Dublett). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden in Lindemann-Kapillaren versiegelt.

Eingegangen am 7. August,  
veränderte Fassung am 28. November 1989 [Z 3486]

- [10] Die vier Komplexe wurden ähnlich wie 1 erhalten, das Gemisch von Metall und  $\text{NH}_4\text{X}$ -Salz in L/Toluol wurde zunächst 1 h mit Ultraschall behandelt, dann 12 h auf 80–110 °C erhitzt. Innerhalb dieser Zeit löste sich der Feststoff zum größten Teil oder ganz auf; nach Filtration wurden farblose (für Eu, Y, La) oder grüne (Mn) Lösungen erhalten. Abkühlung lieferte die kristallinen Produkte:  $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{ TMEDA}$ , Ausbeute 64%,  $\text{Fp} = 127\text{--}131^\circ\text{C}$ ;  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ , Ausbeute 80%,  $\text{Fp} = 177\text{--}179^\circ\text{C}$ ;  $\text{MnBr}_3 \cdot 3 \text{ DMPU}$ , Ausbeute 44%,  $\text{Fp} = 125\text{--}127^\circ\text{C}$ ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ , Ausbeute 76%,  $\text{Fp} = 213\text{--}214^\circ\text{C}$ . Die Zusammensetzung der Produkte wurde durch korrekte Elementaranalysen (C, H, N; P und Br, falls vorhanden) ermittelt. Für die Anwesenheit von koordiniertem  $\text{NH}_3$  wurde (in den Analysen und IR-Spektren) kein Hinweis gefunden. Im Fall des Europiumkomplexes wurde cyclovoltammetrisch bestätigt, daß  $\text{Eu}^{3+}$  vorliegt.
- [11] Nach röntgenkristallographischen Ergebnissen ist  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$  monomer mit zweizähligen  $\text{NO}_3^-$ -Liganden und folglich neunfach koordiniertem Lanthan.

## $\text{Te}_8^{2+}$ , ein neues Tellur-Polykation

Von Johannes Beck\*

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur sind in der Lage, homo- und heteronucleare Polykationen zu bilden. Von den Kationen, die Tellur enthalten, wurden bisher  $\text{Te}_4^{2+}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{Te}_6^{4+}$ <sup>[2]</sup> sowie  $[\text{Te}_2\text{Se}_2]^{2+}$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Te}_3\text{Se}]^{2+}$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$ <sup>[4]</sup>,  $[\text{Te}_3\text{S}_3]^{2+}$ <sup>[4]</sup>,  $[\text{Te}_2\text{Se}_6]^{2+}$ <sup>[5]</sup> und  $[\text{Te}_2\text{Se}_8]^{2+}$ <sup>[5]</sup> strukturell charakterisiert. Diese Ionen werden aus den Elementen durch Oxidation mit Oleum,  $\text{AsF}_5$  oder  $\text{SbF}_5$  oder auch in  $\text{AlCl}_3$ -Schmelzen mit  $\text{TeCl}_4$  als Oxidationsmittel erhalten. Das zu den bekannten homonuclearen Kationen des Schwefels und Selen,  $\text{S}_8^{2+}$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Se}_8^{2+}$ <sup>[7]</sup>, analoge  $\text{Te}_8^{2+}$  war bisher unbekannt.

Im Laufe von Versuchen, erstmals ternäre Verbindungen im System W-Te-Halogen darzustellen, erwies sich  $\text{WCl}_6$  ebenfalls als geeignetes Oxidationsmittel für die Synthese von Tellur-Polykationen.  $\text{WCl}_6$  wird durch Tellur zum Hexachlorowolfram(v) reduziert. Man erhält aus  $\text{WCl}_6$  und zwei Äquivalenten Tellur in einer evakuierten, geschlossenen Glasampulle bei 170–200 °C  $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$ , eine Verbindung, die das quadratisch-planare  $\text{Te}_4^{2+}$ -Kation enthält<sup>[8]</sup>. Verwendet man einen Überschuß an Tellur, wird  $\text{WCl}_6$  auch nicht weiter als zur fünfwertigen Stufe reduziert. Setzt man  $\text{WCl}_6$  mit vier Äquivalenten Tellur um, so entsteht  $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$  1. Man führt die Reaktion ebenfalls in einer evakuierten, geschlossenen Glasampulle bei 150 °C durch, die Ausbeute ist nach drei Wochen quantitativ<sup>[9]</sup>. 1 entsteht in Form blauschwarzer Kristalle, die an die kälteste Stelle der Ampulle transportiert werden. Von feuchter Luft werden die Kristalle langsam hydrolysiert. Oberhalb 280 °C zersetzt sich 1 wieder in die Edukte: Es bildet sich elementares Tellur und flüssiges  $\text{WCl}_6$ , das abdestilliert werden kann. Erniedrigt man die Temperatur auf 150 °C, bildet sich erneut 1.

Die Strukturbestimmung<sup>[10]</sup> zeigt, daß 1 aus  $\text{Te}_8^{2+}$ -Kationen und  $[\text{WCl}_6]^-$ -Anionen aufgebaut ist. Das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ion kann als Bicyclus aus zwei Fünfringen mit Briefumschlagkonformation beschrieben werden (Abb. 1). Durch das Kation verläuft eine kristallographische zweizählige Achse, das Ion hat daher die Punktsymmetrie  $C_2$ . Die Te-Te-Abstände im Achtring betragen 270.4 bis 278.3 pm. Diese Werte entsprechen dem doppelten Kovalenzradius des Tellurs von 274 pm<sup>[11]</sup> und werden in Verbindungen mit Te-Te-Einfachbindungen gefunden. So betragen die Te-Te-Abstände in Diphenylditellurid 271.2 pm<sup>[12]</sup> und für das  $\text{Te}_2^{2+}$ -Anion in  $\text{MgTe}_2$  274.0 pm<sup>[13]</sup>. Zusätzlich tritt in  $\text{Te}_8^{2+}$  zwischen Te1

- [1] a) D. Barr, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7891; b) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 145; c) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1988, 1415; d) *Polyhedron* 8 (1989) 215; e) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318; f) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1767; g) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 893.
- [2] Der Ammoniumsalz-Weg zu Alkalimetallkomplexen ist Gegenstand eines von der Associated Octel Co. Ltd. eingereichten Patents (Eur. Pat. Appl. 88309913.7). Eine eingereichte Patentanmeldung (U.K. Pat. Appl. 8915531.1) betrifft Erweiterungen dieses Darstellungsweges auf Komplexe der Erdalkali-, Lanthanoid- und Übergangsmetalle.
- [3] a) E. Dornberger, D. Klenze, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14 (1978) 319; b) Z. Lin, J.-F. Le Marechal, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4127.
- [4] Für  $\text{LaBr}_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ : Die Reaktion von La,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und HMPA (im Molverhältnis 1:3:3) erforderte 12 h Ultraschallbehandlung bei 40 °C, dann 4 h Erhitzen auf 90 °C. Die erhaltene Lösung ergab bei Kühlung das Produkt mit einer Ausbeute von 55%;  $\text{Fp} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$ .
- [5] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock: *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Auflage, Macmillan, New York 1985, S. 62 und 195; deutsche Ausgabe: *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- [6] N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984; siehe Kapitel 20, S. 1102–1110, und Kapitel 30, besonders S. 1433–1436, S. 1439–1441 und S. 1445–1447; deutsche Ausgabe: *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [7] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 35.
- [8] L. J. Radonovich, M. D. Glick, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 2745.
- [9] 1, Kristalldaten:  $\text{C}_{27}\text{H}_{72}\text{LaN}_{15}\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 0.5 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ ,  $M_r = 1069$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.179(3)$ ,  $b = 21.922(7)$ ,  $c = 22.432(7)$  Å,  $\beta = 91.40(2)^\circ$ ,  $V = 5496(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2228$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 1.05 \text{ mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Differenztechniken gelöst und anhand von 5070 unabhängigen beobachteten Reflexen verfeinert, die bei Raumtemperatur mit einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer ( $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$ ) gemessen wurden (anisotrope Temperaturparameter, isotrope H-Atome auf berechneten Positionen);  $R = 0.082$ ,  $R_w = 0.099$ ,  $S = 1.71$  für 512 Parameter. Die untersuchten Kristalle (ohne vorheriges Trocknen im Vakuum in Rohren versiegelt) enthielten fehlgeordnete Toluol-Solvensmoleküle, daher der hohe gewichtete  $R$ -Faktor; Versuche, Kristalle ohne Solvens zu züchten, schlugen fehl. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[\*] Dr. J. Beck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

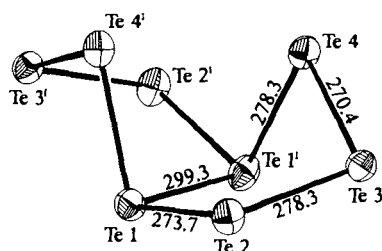


Abb. 1. Struktur des  $\text{Te}_3^+$ -Ions im Kristall von  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$ . 1. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%. Die Bindungslängen sind in pm angegeben (Standardabweichungen: 0,1 pm). Bindungswinkel [°]:  $\text{Te}_2\text{-Te}_1\text{-Te}_4$  97,7(1),  $\text{Te}_2\text{-Te}_1\text{-Te}_1'$  98,3(1),  $\text{Te}_1\text{-Te}_1\text{-Te}_4$  90,7(1),  $\text{Te}_1\text{-Te}_2\text{-Te}_3$  99,8(1),  $\text{Te}_2\text{-Te}_3\text{-Te}_4$  100,0(1),  $\text{Te}_3\text{-Te}_4\text{-Te}_1$  84,3(1).

und  $\text{Te}_1'$  eine transanuläre Wechselwirkung auf. Der Abstand  $\text{Te}_1\text{-Te}_1'$  ist mit 299,3 pm länger als eine Einfachbindung, aber noch deutlich kürzer als die Te-Te-Bindungen von 312 pm Länge im trigonal-prismatischen  $\text{Te}_6^{4+}$ -Kation entlang der Prismenkannten<sup>[12]</sup>. Sämtliche Winkel in  $\text{Te}_3^+$  sind mit Werten zwischen 84,3° und 100,0° kleiner als der Winkel von 103,1° in der helicalen Tellurkette der Elementstruktur<sup>[14]</sup>. Diese Winkelkontraktion wurde bisher analog bei allen Chalkogen-Kationen beobachtet. Die Struktur von  $\text{Te}_3^+$  zeigt damit deutliche Unterschiede zu seinen Homologen  $\text{S}_3^+$  und  $\text{Se}_3^+$ , welche annähernd spiegelsymmetrisch ( $C_s$ ) sind und bei denen die transanuläre Wechselwirkung nur schwach ist.

In 1 kommt es zu einer Assoziation der  $\text{Te}_3^+$ -Ionen, was in Abbildung 2 durch die Darstellung eines größeren Ausschnitts aus der Struktur verdeutlicht wird. Über Symmetriezentren hinweg bilden die Kanten  $\text{Te}_3\text{-Te}_4$  und  $\text{Te}_3'\text{-Te}_4'$  eines jeden  $\text{Te}_3^+$ -Ions mit der entsprechenden Kante des benachbarten Ions einen rechteckigen, planaren  $\text{Te}_4$ -Ring. Die Te-Te-Abstände zum Nachbar-Kation liegen hierbei mit 342,4 pm noch im Bereich einer schwachen Bindung; sie sind viel kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (440 pm<sup>[11]</sup>) und ebenso kürzer als die Te-Te-Bindung zweiter Ordnung im Element (349,1 pm<sup>[14]</sup>). Man kann daher die Tellurteilstruktur in 1 als ein eindimensionales, gewelltes, bandförmiges Tellur-Polykation  $[\text{Te}_n]_4^+$  auffassen. Bei keinem der bisher strukturell untersuchten Tellur-Kationen wurde eine Assoziation der Ionen beobachtet, ebenso liegen die gruppenhomologen Ionen  $\text{S}_3^+$  und  $\text{Se}_3^+$  in  $\text{S}_8[\text{AsF}_6]_2$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$ <sup>[17]</sup> isoliert vor. Allerdings wurde in der Struktur von  $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$  ein interionischer Se-Se-Kontakt unterhalb des van-der-Waals-Abstandes gefunden, der möglicherweise schon die zunehmende Tendenz der schweren Hauptgruppenelemente zu höheren Koordinationszahlen anzeigt.

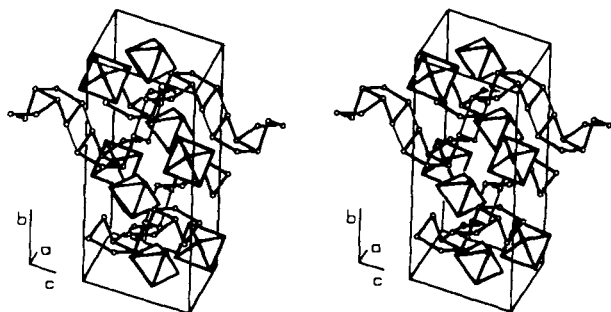


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 1. Die  $\text{WCl}_6$ -Ionen sind als Oktaeder dargestellt. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W-Cl 226,7(2) bis 235,8(2), Cl-W-Cl 88,1(1) bis 92,1(1) und 176,4(2) bis 179,3(2).

Die  $\text{WCl}_6$ -Ionen in 1 bilden verzerrte Oktaeder, deren W-Cl-Bindungslängen mit 226,7 bis 235,7 pm deutlich differieren. Der mittlere W-Cl-Abstand von 232,1 pm stimmt jedoch gut mit dem in  $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$  von 232,2 pm<sup>[8]</sup> und in  $\text{CsWCl}_6$  von 232,5 pm<sup>[15]</sup> überein. Die Verzerrung des  $\text{WCl}_6$ -Ions ist auf starke Wechselwirkungen der Chloratome mit den  $\text{Te}_3^+$ -Ionen zurückzuführen. Die kürzesten Te-Cl-Abstände betragen 316,5 und 331,4 pm; insgesamt haben die Atome  $\text{Te}_1$  bis  $\text{Te}_4$  zu 15 Cl-Atomen Abstände, die kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von 400 pm<sup>[11]</sup>. Kurze Chalkogen-Halogen-Abstände sind typisch für alle Halogenometallate der Chalkogen-Kationen und werden als Ursache für die stets auftretenden Verzerrungen der Ionen angesehen<sup>[1-3, 7, 16]</sup>.

Eingegangen am 6. November 1989 [Z 3622]

- [1] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 357; G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 765; M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 2033.
- [2] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3086.
- [3] P. Boldrini, I. D. Brown, M. J. Collins, R. J. Gillespie, E. Maharajh, D. R. Slim, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4302.
- [4] R. J. Gillespie, W.-C. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 892.
- [5] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1476.
- [6] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.
- [7] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1749.
- [8] J. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [9] *Arbeitsvorschrift*: 2 g  $\text{WOCl}_4$ -freies  $\text{WCl}_6$  und 2,57 g fein gepulvertes Tellur werden in eine Glasampulle von 20 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser eingefüllt. Die Ampulle wird im Vakuum zugeschmolzen und zwei Tage bei 180 °C in einem möglichst kleinen Temperaturgefälle belassen. Danach erniedrigt man die Temperatur auf 150 °C. Zu Beginn der Reaktion ist es günstig, den Ampulleninhalt durch starkes Klopfen öfters zu homogenisieren. Im Verlauf einiger Wochen wird das Tellur vollständig umgesetzt. 1 entsteht in Form blauschwarzer, bis zu 5 mm großer Kristalle.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 1: Gitterkonstanten  $a = 1192,5(3)$ ,  $b = 2080,0(9)$ ,  $c = 1186,0(4)$  pm,  $\beta = 116,87(1)^\circ$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ , 2215 unabhängige Reflexe mit  $I > 1\sigma(I)$ , 100 Parameter, numerische Absorptionskorrektur,  $R = 0,025$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 348, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [12] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr.* B28 (1972) 2438.
- [13] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 943.
- [14] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr.* C45 (1989) 941.
- [15] W. Eichler, H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 431 (1977) 123.
- [16] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 2033.

## Mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen, ein Vergleich mit homolytischen und heterolytischen Prozessen am gleichen Substrat\*\*

Von Przemyslaw Maslak\* und Javier N. Narvaez

Mechanistische Informationen über die Spaltung von C-C-Bindungen unter Bildung von zwei Fragmenten mit

[\*] Prof. P. Maslak, J. N. Narvaez  
Department of Chemistry  
The Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und durch einen New Faculty Award der Camille and Henry Dreyfus Foundation gefördert.