

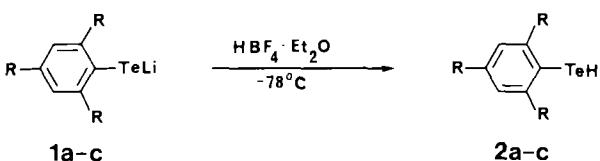
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Synthese und Eigenschaften sterisch anspruchsvoller Tellurophenole; Struktur von $[\text{Cd}(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_\infty^{**}$

Von Manfred Bochmann*, Andrew P. Coleman,
Kevin J. Webb, Michael B. Hursthouse
und Muhammed Mazid

Wir haben kürzlich gezeigt, daß sterisch anspruchsvolle Thiolato- und Selenolatocadmiumkomplexe ungewöhnlich niedrige Koordinationszahlen haben und genügend flüchtig sind, um als Einkomponentenvorstufen zur Abscheidung von II/VI-Halbleiterfilmen aus der Gasphase zu dienen^[1]. Wir berichten hier über die Synthese und Isolierung von Telluroolen sowie über den ersten strukturell charakterisierten Tellurolatocadmiumkomplex $[\text{Cd}(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_2]_\infty$.

Protonierung einer Suspension von ArTeLi 1 (Ar = Aryl) in Petrolether mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei -78°C führt zur Bildung der entsprechenden Tellurophenole 2 in fast quantitativer Ausbeute (Schema 1). Die Verbindungen fallen nach Entfer-



Schema 1. a: R = Me, b: R = iPr, c: R = tBu.

nen des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen im Vakuum als farblose, niedrigschmelzende Feststoffe an, die thermisch labil und lichtempfindlich sind. Während 2b aufgrund hoher Löslichkeit auch bei -100°C in Gegenwart von Lösungsmitteln nicht kristallin zu erhalten ist, lassen sich 2a, c bei -70°C aus Petrolether umkristallisieren. Überraschenderweise nimmt die thermische Beständigkeit der Verbindungen nicht mit steigender sterischer Abschirmung durch die *ortho*-Alkylsubstituenten zu; so ist 2a thermisch deutlich stabiler als 2c. Die thermische Empfindlichkeit der Tellurophenole hat bisher offenbar ihre Isolierung verhindert^[2]; PhTeH zum Beispiel wurde lediglich in Lösung als Hydrolyseprodukt von PhTeSiMe₃ identifiziert^[3].

[*] Dr. M. Bochmann, Dr. A. P. Coleman, K. J. Webb
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
GB-Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)

Prof. M. B. Hursthouse, Dr. M. Mazid [*]
Department of Chemistry, Queen Mary and Westfield College
Mile End Road, GB-London E1 4NS (Großbritannien)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council und vom Royal Signals and Radar Establishment gefördert

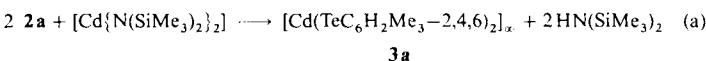
Die ¹²⁵Te-NMR-Daten für 2 sowie zum Vergleich die chemischen Verschiebungen der Tellurat-Anionen von 1^[4] sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Größenordnung der Kopplungskonstanten ähnelt den aus ¹H-NMR-Spektren abgeleiteten Werten für PhTeH^[3], H₂Te und H₃MTeH (M = Si, Ge)^[5], [(C₅Me₅)₂Re(CO)₂H(PhTeH)] hat jedoch deutlich höhere Werte^[6].

Tabelle 1. ¹²⁵Te-NMR-Daten von [2,4,6-R₃C₆H₂TeM] [a].

R	M = Li	$\Delta v_{1/2}$ [Hz]	M = H	J(Te, H) [Hz]
Me	-383.7	140	-91.41	63
iPr	-478.5	38	-134.77	48.6
tBu	9.2	11	153.77	51.9

[a] M = Li, vermessen in THF, 28 °C; M = H, in CDCl₃, -20 °C, unter Verwendung einer 2 M Lösung von Ph₂Te₂ in CDCl₃ als externem Standard ($\delta = 434.24$), umgerechnet auf Me₂Te ($\delta = 0$).

Bei Zugabe von [Cd{N(SiMe₃)₂}₂]^[7] zu einer Lösung von 2a erhält man einen feinkristallinen Niederschlag von [Cd(TeC₆H₂Me₃-2,4,6)₂] 3a [Gl. (a)]. Dieses Produkt wird auch bei der Reaktion von CdCl₂ mit C₆H₂Me₃TeSnnBu₃^[8] gebildet. 3a ist in unpolaren Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich jedoch in DMF, DMSO oder Pyridin besser als die entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen^[9]; es wird nach Umkristallisieren aus DMF in Form gelber Prismen erhalten. Das sehr einfache ¹H-NMR-Spektrum in [²H₅]-Pyridin deutet auf die Bildung eines vermutlich tetrakoordinierten Addukts [(py)₂Cd(TeAr)₂] hin. Dieser Komplex ließ sich allerdings, im Gegensatz zum leicht erhältlichen analogen Thiolat [(py)₂Cd(SAr)₂]^[9], nicht kristallin isolieren. 3a zersetzt sich in siedendem Mesitylen zu polykristallinem CdTe.



Trotz der Bedeutung von CdTe als Halbleitermaterial ist die Chemie ähnlicher molekularer Telluridokomplexe wenig entwickelt. Überraschend wenige Beispiele von Tellurolatocadmiumkomplexen sind bekannt^[10], und keiner wurde

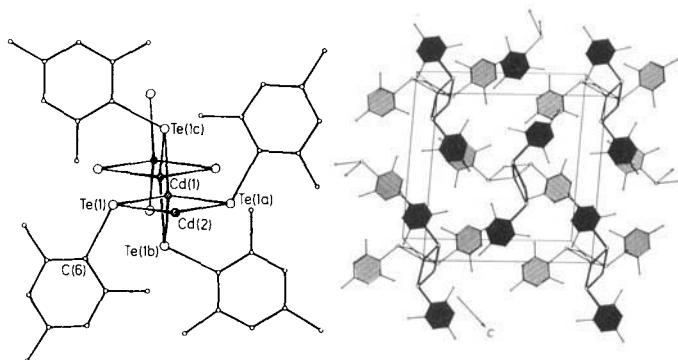


Abb. 1. Struktur von $[\text{Cd}(\text{TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_\infty$ 3a. Links: Teil einer einzelnen Koordinationskette. Zum besseren Erkennen sind nur vier der Mesitylgruppen eingezeichnet. Rechts: Das Packungsdiagramm der Elementarzelle verdeutlicht den Raumbedarf der Mesitylsubstituenten und die daraus resultierende Separation der eindimensionalen Cd(μ-Te)₂-Ketten. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cd(1)-Te(1) 2.838(8), Cd(2)-Te(1) 2.835(9), C(6)-Te(1) 2.164(12); Cd(1)-Te(1)-Cd(2) 84.0(1), Te(1)-Cd(1)-Te(1a) 95.9(1), Te(1)-Cd(1)-Te(1b) 116.7(1), Te(1)-Cd(2)-Te(1a) 96.0(1), C(6)-Te(1)-Cd(1) 107.0(10).

nach unserem Wissen strukturell charakterisiert. Wir haben daher eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** durchgeführt^[11].

Kristallines **3a** besteht aus eindimensional verknüpften Koordinationspolymeren mit fast symmetrisch verbrückten Mesityltellurolatliganden und tetraedrisch koordiniertem Cadmium (Abb. 1 links). Die durchschnittliche Cd-Te-Bindungslänge von 2.837 Å weicht nur wenig von dem Cd-Te-Abstand von 2.80 Å in CdTe ab (Zinkblende-Typ). Die verhältnismäßig offene, eindimensional-lineare Struktur ist bedingt durch die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Substituenten, die eine Annäherung der einzelnen $[\text{Cd}(\mu\text{-Te})_2]_\infty$ -Ketten verhindern (Abb. 1 rechts). Wie kürzlich gezeigt wurde, hängen die Strukturen von Arylthiolatocadmiumkomplexen $[\{\text{Cd}(\text{SAr})_2\}_n]$ stark vom Raumbedarf der Arylgruppen ab. So sind dreidimensional verknüpfte Gitter von Adamantan-artigen Käfigen ($\text{Ar} = \text{Ph}$ ^[14]) und makrocyclische Netzwerke im Falle von *ortho*-Substituenten ($\text{Ar} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ^[15]) ebenso bekannt wie die völlige Fragmentierung polymerer Strukturen und Bildung molekulärer Einheiten im Fall extremer sterischer Abschirmung^[1, 9]. **3a** nimmt in diesem Zusammenhang eine Mittelstellung ein^[16].

Experimentelles

2a: Alle Experimente wurden unter Argon mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt. Unter Röhren wurde zu einer Lösung von Dimesityltellurid^[17] (0.543 g, 1.10 mmol) in 10 mL THF bei -78°C mit einer Kanüle eine 1 M Lösung von LiBH_{Et}₃ in THF (2.4 mL, 2.4 mmol) zugegeben. Die Farbe schlug innerhalb einer Minute von tiefrot nach hellgelb um. Das Gemisch wurde 15 min gerührt, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 40 mL Petrolether ($K_p = 40 - 60^\circ\text{C}$) verarbeitet und auf -78°C gekühlt. HBF₄ · Et₂O wurde injiziert (0.80 g, 4.97 mmol) und das Gemisch langsam auf -20°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde gerührt, bis sich das Lithiumtellurolat gelöst hatte. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum bei -20°C konzentriert. Das Produkt wurde nach Abkühlung auf -78°C als farbloser Feststoff erhalten, der sich oberhalb von -30°C rosa färbte und $> 0^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung und Abscheidung von elementarem Tellur zersterte. Die Rohausbeute war nahezu quantitativ. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 0°C): $\delta = -2.68$ (s, Te-H), 2.16 (s, 3H, *p*-Me), 2.26 (s, 6H, *o*-Me), 6.80 (s, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, -40°C): $\delta = 20.6$ (*p*-Me), 28.8 (*o*-Me), 126.7 (Te-C), 127.7 (*m*-C), 136.5 (*p*-C), 141.6 (*o*-C). Bei Zugabe von HBF₄ · Et₂O in THF als Lösungsmittel trat auch bei -78°C sofortige Zersetzung auf.

2b: $[(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2]$: Zu $[2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}]$, hergestellt aus $[2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}]$ (20 g, 70.6 mmol) in 100 mL THF (100% Ausbeute nach 2 h Rückfluß), wurde bei -50°C unter schnellem Röhren feingepulvertes Tellur gegeben (9.0 g, 70 mmol). Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur vollständigen Auflösung des Tellurs gerührt. Die hellgrüne Lösung wurde mit Sauerstoff oxidiert und in 200 mL 2 M HCl gegossen. Das rotviolette Produkt wurde mit Petrolether extrahiert (3 \times 200 mL) und aus Ethanol umkristallisiert, $F_p = 91 - 93^\circ\text{C}$ (18.5 g, 80%). Das Tellurol **2b** wurde wie für **2a** angegeben aus $[(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2]$ erhalten. Die hohe Löslichkeit von **2b** ließ eine Umkristallisation nicht zu. Die Verbindung färbt sich bei -30°C langsam braun und zerstellt sich schnell bei 5°C . ¹H-NMR (CDCl₃, -20°C): $\delta = -2.95$ (s, Te-H), 1.60 (d, 18H, *o*- und *p*-CHMe₂), 2.80 (Septett, 1H, *p*-CHMe₂), 3.28 (Septett, 2H, *o*-CHMe₂), 6.95 (s, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, -40°C): $\delta = 23.8$ (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 34.0 (*o*-CHMe₂), 39.5 (*o*-CHMe₂), 113.2 (Te-C), 121.3 (*m*-C), 148.8 (*p*-C), 152.6 (*o*-C).

2c: Aus $[(2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2]$ ^[18] wie für **2a** beschrieben. Das farblose kristalline Produkt wird bei -40°C rosafarben und zerstellt sich zunehmend bei weiterem Erwärmen. ¹H-NMR (CDCl₃, -20°C): $\delta = -1.25$ (s, 1H, Te-H), 1.24 (s, 9H, *p*-iBu), 1.58 (s, 18H, *o*-iBu), 7.40 (s, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, -40°C): $\delta = 31.5$ (*p*-CMe₃), 32.6 (*o*-CMe₃), 34.8 (*p*-CMe₃), 39.0 (*o*-CMe₃), 119.6 (Te-C), 122.7 (*m*-C), 149.1 (*p*-C), 154.4 (*o*-C).

3a: Zu einer Lösung von **2a** (2.20 mmol) in Petrolether ($K_p = 40 - 60^\circ\text{C}$) wurde bei -20°C eine Lösung von $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (0.47 g, 1.08 mmol) in 40 mL Petrolether injiziert. Das Gemisch wurde 20 min gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Der Rückstand wurde mit 20 mL Petrolether gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Gelbe Kristalle (0.372 g, 0.54 mmol, 50%). Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (C₅D₅N): $\delta = 2.13$ (s, 3H, *p*-Me), 2.30 (s, 6H, *o*-Me), 6.72 (s, 2H).

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4444]

[1] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* 102 (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 638; M. Bochmann, K. J. Webb, *Abstr. 5th Int. Conf. Metalorg. Vapour Phase Epitaxy*, Aachen 1990, S. 205; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 204 (1991) 149.

[2] H. Gysling in S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 1, Wiley, Chichester 1986, S. 650.

[3] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1879.

[4] $[\text{C}_6\text{H}_2\text{iBu}_3\text{TeLi}(\text{THF})_3]$ ist bekannt: W. W. Du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange, T. Severengiz, *Phosphorus Sulfur* 38 (1988) 85. Die Strukturen von $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{TeNa}(\text{TMEDA})_2]$ und $[\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3\text{TeK}([18]\text{Krone-6})]$ wurden kürzlich bestimmt: P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990 1299.

[5] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.* 1969, 1409.

[6] W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 132.

[7] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 113.

[8] $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{TeSnBu}_3]$ wurde aus ArTeLi und $n\text{Bu}_3\text{SnCl}$ in THF als gelbes Öl erhalten, ca. 100%. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.3 - 1.5$ (m, 27H, Bu), 1.90 (s, 3H, *p*-Me), 2.43 (s, 6H, *o*-Me), 6.73 (s, 2H).

[9] M. Bochmann, K. J. Webb, M. Mazid, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

[10] I. D. Sadekov, G. M. Abakarov, S. G. Kuren, A. D. Gornovski, V. I. Minkin, *Zh. Obrshch. Khim.* 56 (1986) 2168 (*Chem. Abstr.* 106, 602240); M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7200; S. M. Stuczynski, J. G. Brennan, M. L. Steigerwald, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4431; J. Kischkowitz, D. Naumann, Z. *Allg. Anorg. Chem.* 547 (1987) 167.

[11] **3a:** Kristalle aus Dimethylformamid. Röntgenmessungen wurden mit einem Enraf-Nonius-FAST-TV-Area-Detector-Diffraktometer und Mo_{Kα}-Strahlung durchgeführt (Graphitmonochromator). Elementarzelle und Intensivwerte wurden erhalten unter Verwendung der „Small Molecule“-Version der SADONL Software [12]. Datenvermessung bis zu $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0.65$, 4772 Reflexe, davon 1632 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.069$). Die Strukturlösung nach der Schweratommethode, Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode. Absorptionskorrektur nach DIFABS [13]. Tetragonal, Raumgruppe $P4\bar{b}2$, $a = b = 15.945$, $c = 7.594$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.085$ g cm⁻³, $R = 0.057$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, Cambridge, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[12] J. W. Pflugrath, A. Messerschmidt, *The MADNES System*, Version 11.9 (1989), modifiziert für kleine Moleküle von B. Schierbeck, Enraf-Nonius, Delft.

[13] N. Walter, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

[14] D. C. Craig, I. G. Dance, R. G. Garbutt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, T. D. Bailey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1164; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4057.

[15] I. G. Dance, R. G. Garbutt, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1571.

[16] Bisher bekannte Beispiele für eindimensionale Cadmiumthiolat-Ketten haben oktaedrisch oder dodekaedrisch koordinierte Metallzentren: I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1794; E. Dubler, E. Gyr, *ibid.* 27 (1988) 1466; M. B. Hursthouse, O. Z. F. Khan, M. Mazid, M. Motlevalli, P. O'Brien, *Polyhedron* 9 (1990) 541.

[17] M. Akiba, M. V. Lakshminathan, K. Y. Jen, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4819.

[18] L. Lange, W. W. DuMont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C1; W. W. DuMont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 121 (1988) 11.

Synthese und Struktur eines Azadistanniridins **

Von Hansjörg Grützmacher* und Hans Pritzkow

Dreigliedrige Ringe mit zwei Silicium- oder Germaniumatomen und einem Heteroatom Y als Ringbaustein sind bekannt und haben bemerkenswerte Strukturen^[1]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten Azadistanniridins.

Die Reaktion von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]-stannylen **1**, das auch im Festzustand monomer vorliegt^[2],

[*] Dr. H. Grützmacher, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von Prof. G. Huttner, Prof. W. Sundermeyer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert. Wir danken einem der Gutachter für wertvolle Hinweise.