

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Text.

Da wenig über Ringöffnungsreaktionen von weißem Phosphor mit Lewis-Säuren bekannt ist, können wir im Augenblick über den Mechanismus der Bildung von **1** nur spekulieren. Wahrscheinlich ist der erste Reaktionsschritt die Addition einer Ga-C-Bindung an eine P-P-Bindung in P_4 . Eine ähnliche Additionsreaktion von Alkylolithiumverbindungen an P_4 ist bekannt^[16]. Die Thermolyse von **1** (75–80 °C in C_6D_6) führt zur Freisetzung von GaR_3 und zur Zersetzung des verbleibenden GaP_4R_3 -Fragments.

Arbeitsvorschrift

1: GaR_3 (3.89 g, 16.13 mmol) und P_4 (1.0 g, 8.07 mmol) wurden bei Raumtemperatur unter N_2 in Pentan (40 mL) gerührt, bis alles P_4 aufgebraucht war und sich eine schwach gelbe Lösung gebildet hatte. Ein Teil des Lösungsmittels wurde im Vakuum entfernt (ca. 10 mL) und die verbleibende Lösung 12 h auf –25 °C gekühlt. Eine große Menge von ausgefallenem, weißem, kristallinem Material wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat konnte durch erneutes Einengen und Kühlen weiteres kristallines Material gewonnen werden. Ausbeute: 4.10 g (84 %), $F_p = 120–121$ °C.

Eingegangen am 22. Mai 1991 [Z 4641]

CAS-Registry-Nummern:

1, 135989-55-8; P_4 , 12185-10-3; GaR_3 , 55681-99-7.

- [1] a) G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* 1963, 223; b) O. T. Beachley, Jr., G. E. Coates, *ibid.* 1965, 3241.
- [2] Übersichtsartikel: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1208, zit. Lit.
- [3] a) R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 281; b) A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. L. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1543; c) O. T. Beachley, Jr., J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 69; d) C. G. Pitt, K. T. Higa, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2483; e) K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3385.
- [4] a) K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1699; b) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3660.
- [5] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 487.
- [6] K. M. Waggoner, S. Parkin, D. C. Pestana, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3597.
- [7] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2809.
- [8] ¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 1.36$ (s, 27 H; $GaC(CH_3)_3$), 1.26 (s, 18 H; $GaC(CH_3)_3$), 0.511 (d, $J(P,H) = 13.87$ Hz, 9 H; $PC(CH_3)_3$); ¹³C-NMR (125.72 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 40.60$ (d, $J(P,C) = 49.55$ Hz, $PC(CH_3)_3$), 33.63 ($GaC(CH_3)_3$), 31.53 ($GaC(CH_3)_3$), 31.08 ($GaC(CH_3)_3$), 27.93 (d, $J(P,C) = 9.05$ Hz, $PC(CH_3)_3$), 27.76 ($GaC(CH_3)_3$); ³¹P-{¹H}-NMR (202.40 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -50.73$ (t, $J(P,P) = 212.45$ Hz, 1 P; $PrBu$), -226.81 (t, $J(P,P) = 205.71$ Hz, 1 P; $PGaR_3$), -327.43 (überlappendes dd, $J(P,P) = 207.52$ Hz, 209.74 Hz, 2 P; P_2PrBu). IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 2357(w)$, 2165(w), 1973(w), 1686(w), 1164(s), 1072(w), 1005(s), 935(m), 897(sh), 850(w), 805(s), 725(m), 685(w), 597(m), 568(w), 526(m), 398(m).
- [9] a) W. P. Ave, E. Bartholidi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; b) K. Nagayama, A. Kumar, K. Wüthrich, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 40 (1980) 321.

- [10] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
- [11] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* 8 (1989) 841.
- [12] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 694.
- [13] P. Binger, B. Biedenback, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.436(4)$, $b = 12.331(4)$, $c = 15.866(4)$, $\alpha = 70.76(2)$, $\beta = 81.21(3)$, $\gamma = 69.95(3)^\circ$, $V = 1635(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.230 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18.44 \text{ cm}^{-1}$, 4242 unabhängige Reflexe, 3342 beobachtet ($I > 4\sigma(I)$), $R = 0.0412$, $R_w = 0.0536$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55751, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Organometallics* 10 (1991) 652.
- [16] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056.

$K_2Cu_5Te_5$, eine neuartige gemischtvalente Schichtverbindung mit metallischen Eigenschaften**

Von Younbong Park, Donald C. Degroot, Jon Schindler, Carl R. Kannewurf und Mercouri G. Kanatzidis*

Seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter stehen gemischtvalente Cu-Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses, da man hofft, verwandte Materialien mit noch höherer Sprungtemperatur zu finden. Obwohl gemischtvalente Cu-Chalcogenid-Festkörperverbindungen schon länger bekannt sind, ist ihre Zahl doch recht gering: Bekannt sind $Na_3Cu_4S_4$ ^[1], ACu_4Q_3 ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $Q = S, Se$)^[2], $A_3Cu_8S_6$ ($A = K, Rb$)^[3], $A_3Cu_8Se_6$ ($A = Rb, Cs$)^[4], $Cs_2Cu_5Se_4$ ^[5], $TlCu_2Q_2$ ($Q = S, Se$)^[6], $TlCu_6S_4$ ^[7] und $Tl_5Cu_{14}Se_{10}$ ^[8]. Wenn auch der a-priori-Entwurf eines Hochtemperatur-Supraleiters noch nicht möglich ist, lohnt sich die Synthese gemischtvalenter Cu-Verbindungen allemal, da ihre elektronischen Eigenschaften für eine hohe elektrische Leitfähigkeit im allgemeinen eine wichtige Rolle spielen. Telluride sind im Vergleich zu ternären Sulfiden und Seleniden noch seltener. Soweit wir wissen, sind im ternären A/Cu/Te-System ($A = \text{Alkalimetall}$) nur die vier Phasen $NaCu_3Te_2$ ^[9] und KCu_3Te_2 ^[10] sowie $KCuTe$ ^[11] und $NaCuTe$ ^[11] bekannt, von denen keine Cu in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthält. Unter Berücksichtigung dieser Fakten wendeten wir die inzwischen bewährte Polychalcogenid-Schmelze im mittleren Temperaturbereich (150–450 °C)^[12, 13] an, mit der uns die Herstellung neuartiger Strukturtypen von (Poly)sulfiden und (Poly)seleniden verschiedener Übergangsmetalle gelang, nun auch auf Telluride an. Mit $K_2Cu_5Te_5$, einem neuartigen, in Schichten aufgebauten Material, konnten wir so die erste

[*] Prof. M. G. Kanatzidis, Y. Park
Department of Chemistry and
Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

D. C. Degroot, J. Schindler, Prof. C. R. Kannewurf
Department of Electrical Engineering and Computer Science
Northwestern University

[**] Diese Arbeit wurde vom Center for Fundamental Materials Research der Michigan State University und der National Science Foundation (Presidential Young Investigator Award, CHE-8958451) gefördert. Die Geräte zur Kristallstrukturuntersuchung wurden zum Teil mit Mitteln der National Science Foundation (Projekt CHE-8908088) erworben. Für diese Arbeit wurden die Rasterelektronenmikroskopie-Einrichtungen des Center for Electron Optics der Michigan State University genutzt.

formal gemischtvalente Cu/Te-Verbindung mit hoher metallischer Leitfähigkeit herstellen.

Durch Reaktion von 0.309 g (1.5 mmol) K_2Te mit 0.032 g (0.5 mmol) Cu und 0.508 g (4.0 mmol) Te in einem evakuierten Pyrex-Rohr (350 °C, 3 d) und anschließendem Abkühlen (2 °C h⁻¹) erhielt man schwarze, Parallel-epiped-förmige Kristalle von $K_2Cu_5Te_5$ in 77% Ausbeute^[14]. Die an einer großen Zahl von Kristallen mit einem Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossener Datenspeicher durchgeführte quantitative Mikrosondenanalyse ergab die Zusammensetzung $KCu_{2.4}Te_{2.6}$ ^[15]. Das Produkt wurde durch Entfernung von überschüssigem K_2Te_x mit Dimethylformamid (DMF) unter Inertgas isoliert. $K_2Cu_5Te_5$ ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser und an der Luft beständig. Die Struktur von $K_2Cu_5Te_5$ wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchung ermittelt^[16].

$K_2Cu_5Te_5$ ist anisotrop aufgebaut, mit gewellten anionischen $[Cu_5Te_5]^{2n-}$ -Schichten im Wechsel mit ladungskompensierenden K^+ -Ionen (Abb. 1). Die $[Cu_5Te_5]^{2n-}$ -Schicht-

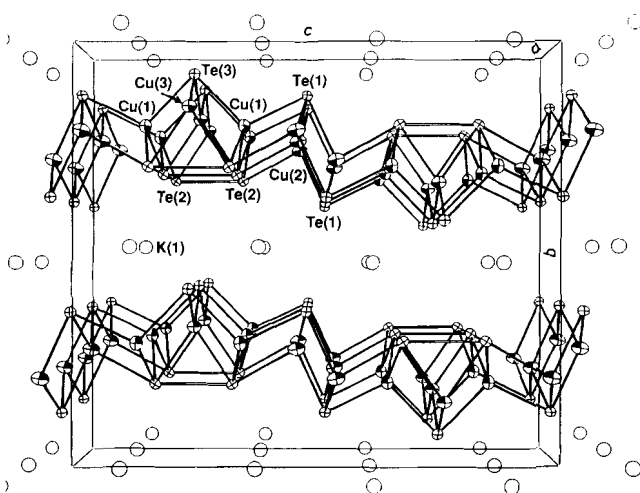


Abb. 1. Struktur von $K_2Cu_5Te_5$ im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)-Te(1) 2.644 (2), Cu(1)-Te(2) 2.701 (1), Cu(1)-Te(3) 2.713 (1), Cu(2)-Te(1) 2.637 (1), Cu(2)-Te(1) 2.582 (1), Cu(2)-Te(2) 2.760 (2), Cu(3)-Te(2) 2.625 (1), Cu(3)-Te(3) 2.540 (2), Te(2)-Te(2) 2.960 (1); Te(1)-Cu(1)-Te(2) 113.90 (4), Te(1)-Cu(1)-Te(3) 108.38 (4), Te(2)-Cu(1)-Te(2) 99.74 (6), Te(2)-Cu(1)-Te(3) 110.37 (4), Te(1)-Cu(2)-Te(1) 118.04 (4), Te(1)-Cu(2)-Te(1) 106.24 (6), Te(1)-Cu(2)-Te(2) 85.86 (4), Te(1)-Cu(2)-Te(2) 113.96 (4), Te(2)-Cu(3)-Te(2) 68.63 (5), Te(2)-Cu(3)-Te(3) 118.74 (2), Te(3)-Cu(3)-Te(3) 108.79 (7), Cu(1)-Te(1)-Cu(2) 89.10 (5), Cu(1)-Te(1)-Cu(2) 67.63 (4), Cu(2)-Te(1)-Cu(2) 61.96 (4), Cu(2)-Te(1)-Cu(2) 106.24 (6), Te(2)-Te(2)-Cu(1) 98.57 (3), Te(2)-Te(2)-Cu(2) 151.19 (3), Te(2)-Te(2)-Cu(3) 55.68 (2), Cu(1)-Te(2)-Cu(1) 99.74 (6), Cu(1)-Te(2)-Cu(2) 64.35 (4), Cu(1)-Te(2)-Cu(3) 64.29 (3), Cu(1)-Te(2)-Cu(3) 95.51 (4), Cu(1)-Te(3)-Cu(1), 87.89 (6), Cu(1)-Te(3)-Cu(3) 65.22 (3), Cu(3)-Te(3)-Cu(3) 108.79 (7).

ten entstehen durch Verknüpfung rhombischer $[Cu_2Te_2]$ -Einheiten über gemeinsame Kanten und bilden eine verzerrte Struktur vom anti-PbO-Typ. Die Struktur von $[Cu_5Te_5]^{2n-}$ kann man sich auch von $CuTe$ -Gitter^[17] abgeleitet denken, in das K^+ -Ionen unter Elektronenaufnahme des Gitters eingebaut worden sind. Geht man von der Summenformel $K_2Cu_5Te_5$ aus und gibt die Oxidationsstufe $-n$ für jedes Te-Atom vor, so kämen dem Kupfer zweimal die formale Oxidationsstufe I und dreimal die formale Oxidationsstufe II zu. Die Koexistenz von Cu^{2+} und Te^{2-} ist jedoch im Hinblick auf einen Elektronentransfer vom reduzierend wirkenden Te^{2-} zum oxidierend wirkenden Cu^{2+} aus thermodynamischer Sicht sehr unwahrscheinlich. Ordnet man sämtlichen Kupferatomen die Oxidationsstufe I zu, so ergibt sich für Tellur eine mittlere Oxidationsstufe von -1.4 . Dieser

Elektronenmangel (Löcher) an Te kann im Valenzband delokalisiert und/oder über eine Strukturverzerrung als DiteLLurid lokalisiert werden. Die Situation erinnert an die bei CuS , einer bekannten metallischen gemischtvalenten Verbindung, die als $(Cu^+)_2Cu^{2+}(S_2)^{2-}S^{2-}$ oder als $(Cu^+)_3(S_2)^{2-}S^{2-}$ ^[18] beschrieben werden kann. $K_2Cu_5Te_5$ enthält drei kristallographisch unabhängige Kupferatome, die jeweils eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre aufweisen. Die durchschnittlichen Cu-Te-Abstände für Cu(1), Cu(2) und Cu(3) liegen im Bereich von 2.69 (3), 2.64 (7) bzw. 2.58 (4) Å und damit günstig im Vergleich mit den entsprechenden Werten für KCu_3Te_2 ^[10], $NaCuTe$ ^[11] und $CuTe$ ^[17]. Die Cu(2)-Te(1)- und Cu(3)-Te(3)-Abstände (entlang der kristallographischen a -Achse) von 2.582 (1) Å bzw. 2.540 (2) Å sind kurz und lassen eine Delokalisierung der Löcher an diesen Atomen vermuten. Legt man die Oxidationsstufe I für Cu zugrunde, so sind drei Elektronenlücken pro fünf Te-Atome vorhanden. Als Folge kommt es zu einer Verzerrung der idealen anti-PbO-Struktur und zwar so, daß sich zwei benachbarte Te(2)-Atome entlang der c -Achse unter Bindungsbildung annähern. Strukturverzerrungen im Netzwerk des elektronegativen Elements als Reaktion auf Änderungen in der elektronischen Struktur des elektropositiven Metalls sind der Kern des Zintl-Konzepts^[19] und werden auch bei anderen ternären Chalcogeniden und Pnictiden^[20] beobachtet. Die mit 2.960 (1) Å kurzen Te(2)-Te(2)-Bindungen werden durch Lokalisierung zweier Löcher gebildet. Bei Abwesenheit einer weiteren Verzerrung ist zu erwarten, daß die verbleibende Elektronenlücke im hauptsächlich aus p-Orbitalen der restlichen drei Te-Atome bestehende Valenzband delokalisiert wird und somit zu einem teilweise leeren Band führt. Im Vergleich mit normalen Te-Te-Einfachbindungen bekannter Polytelluride^[21] ist die Te-Te-Bindung des Te(2)-Te(2)-Liganden aufgrund seiner Vielfachkoordination um ca. 0.20 Å länger. Die von jedem Te-Atom gebundenen vier Cu-Atome ziehen einen beträcht-

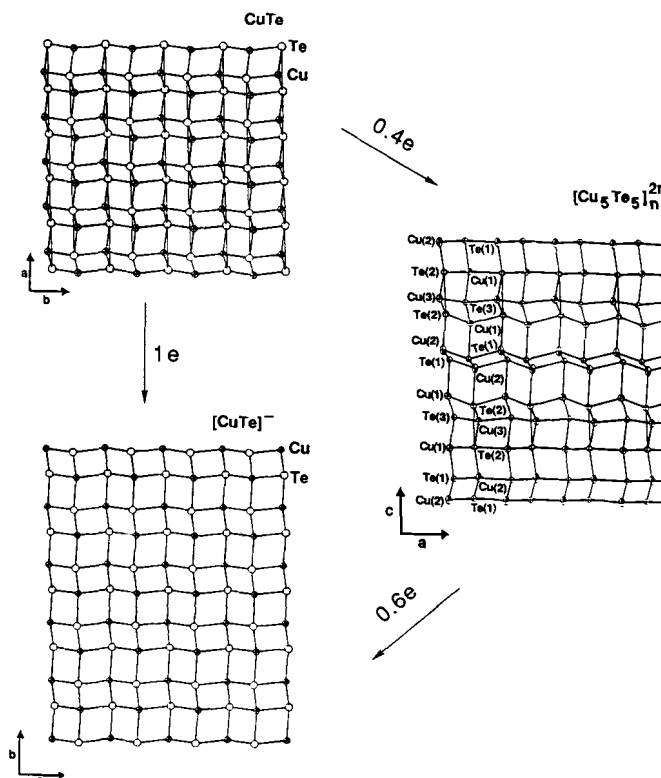


Abb. 2. Strukturverwandschaft der $[Cu_5Te_5]^{2n-}$ -Schichten (projiziert entlang [010] mit $CuTe$ (oben) und $[CuTe]_n^-$ (unten) als Funktion der Oxidationsstufen.

lichen Teil der Elektronendichte von der Te-Te-Bindung ab. Der zweitkürzeste Abstand (Te(2)-Te(1)) liegt mit 3.667(1) Å im nichtbindenden Bereich. Te-Te-Bindungen existieren in dem von seiner Schichtstruktur her verwandten CuTe, dessen formaler Beschreibung als $(\text{Cu}^+)_{\text{n}}(\text{Te}_{\text{n}})^{2-}$ der Vorzug vor $\text{Cu}^{2+}\text{Te}^{2-}$ zu geben ist. Die Struktur der $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]_{\text{n}}^{2-}$ -Schichten kann man von einer mit 0.4 Elektronen reduzierten CuTe-Struktur ableiten.

Diese Reduktion bewirkt den Bruch einiger Te-Te-Bindungen in CuTe, die weitere Reduktion mit 0.6 Elektronen führt zum kompletten Bindungsbruch und Bildung der in $\text{NaCuTe}^{[11]}$ vorhandenen idealen anti-PbO-Struktur. Somit ist $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]_{\text{n}}^{2-}$ eine echte, zwischen CuTe und $[\text{CuTe}]_{\text{n}}^{2-}$ liegende Verbindung mittlerer Oxidationsstufe (Abb. 2). Die quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie um Te(1) und Te(3) in $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ und ihre ähnlichen mittleren Cu-Te-Abstände (2.61(3) Å für Te(1), 2.63(9) Å für Te(3)) sprechen für nicht unterscheidbare Oxidationsstufen bei Te(1) und Te(3), obwohl es sich um kristallographisch verschiedene Atome handelt. Darauf aufbauend kann $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ sinnvoll als $(\text{K}^+)_{\text{2}}(\text{Cu}^+)_{\text{5}}(\text{Te}_{\text{2}})^{2-}(\text{Te}^{1.67-})_{\text{3}}$ geschrieben werden, wobei diese Schreibweise natürlich mehr formalen Charakter hat. Aufgrund der nur geringen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Cu- und Te-Atomen wäre eine mehr der Realität entsprechende Beschreibung komplexer. Die Koordinationsgeometrie um K(1) ist quadratisch prismatisch, mit einem mittleren K-Te-Abstand von 3.63(5) Å.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Thermokraft an mehreren $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ -Kristallen ergaben, daß es sich im Temperaturbereich von 5–300 K um einen metallischen Leiter vom p-Typ handelt (Abb. 3). Die Leitfähigkeit steigt von $1.5 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf $3.2 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$

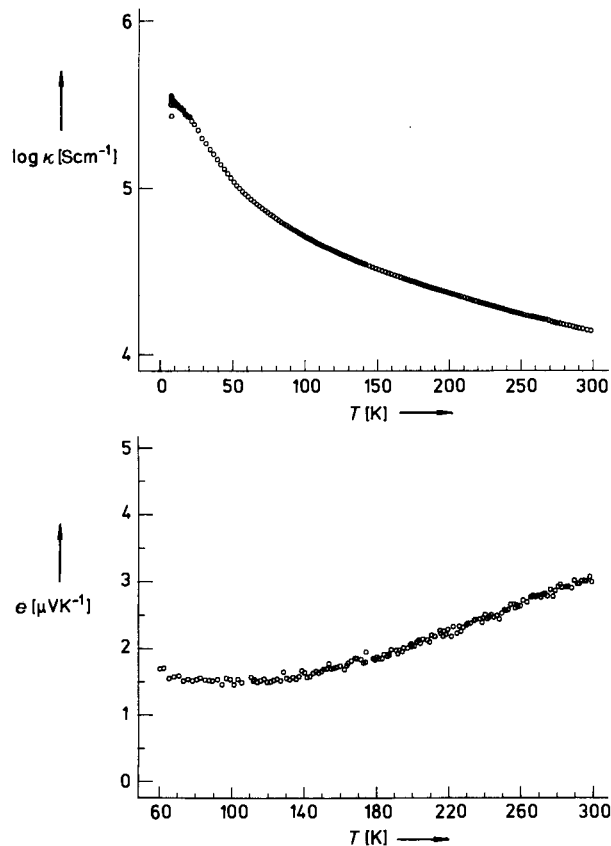


Abb. 3. Oben: Leitfähigkeit von $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ -Einkristallen als Funktion der Temperatur (bestimmt nach der Vierpunkt-Methode). Unten: Thermokraft e als Funktion der Temperatur für ein $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ -Einkristall. Die Messungen wurden parallel zur ac -Ebene durchgeführt.

bei 5 K. Die p-Typ-Leitfähigkeit entspricht im Hinblick auf die bereits diskutierte Bänderbesetzung den Erwartungen.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ im Temperaturbereich zwischen 2–300 K ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei Auftragung von χ^{-1} gegen die

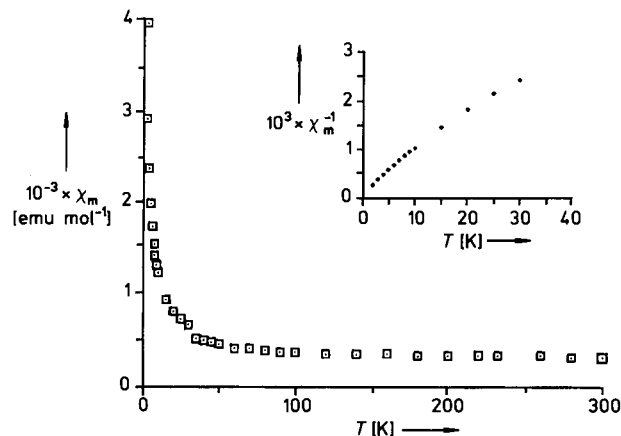


Abb. 4. Verlauf der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m von polykristallinem $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ als Funktion der Temperatur (Einschub: χ_m^{-1} [mol emu $^{-1}$] vs. T).

Temperatur (Einschub) entspricht der Verlauf der Kurve über 30 K einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus, während unterhalb dieser Temperatur das Curie-Weiss-Gesetz befolgt wird. Dieses Verhalten ist typisch für Metalle mit geringen Mengen paramagnetischer Verunreinigungen. Der berechnete Pauli-Paramagnetismus beträgt $25.6 \times 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$ [22].

Eingegangen am 4. März 1991 [Z 4466]

CAS-Registry-Nummern:

DMF, 68-12-2; K_2Te , 12142-40-4; Cu, 7440-50-8; $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$, 136059-93-3; $\text{KCu}_{2.4}\text{Te}_{2.6}$, 136059-94-4.

- [1] a) C. Burschka, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 396–397; b) Z. Peplinski, D. B. Brown, T. Watt, W. E. Hatfield, P. Day, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1752–1755; c) M. H. Whangbo, E. Canadell, *ibid.* 29 (1990) 1395–1397.
- [2] a) W. Rüdorff, H. G. Schwarz, M. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 269 (1952) 141–152; b) D. B. Brown, J. A. Zubieta, P. A. Vella, J. T. Wroblewski, T. Watt, W. E. Hatfield, P. Day, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1945–1950; c) K. Klepp, H. Boller, H. Völlenkle, *Monatsh. Chem.* 11 (1980) 727–733; d) C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 65–71.
- [3] a) C. Burschka, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 675–677; b) L. W. Haar, F. J. Di Salvo, H. E. Bair, R. M. Fleming, J. V. Waszczak, W. E. Hatfield, *Phys. Rev. B35* (1987) 1932–1938; c) R. M. Fleming, L. W. Haar, F. J. Di Salvo, *ibid.* 35 (1987) 5388–5391.
- [4] H. Schils, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 187–193.
- [5] W. Bronger, H. Schils, *J. Less Common Met.* 83 (1982) 279–285.
- [6] a) R. Berger, C. F. Van Bruggen, *J. Less Common Met.* 99 (1984) 113–123; b) R. Berger, *ibid.* 147 (1989) 141–148.
- [7] R. Berger, L. Eriksson, *J. Less Common Met.* 161 (1990) 165–173.
- [8] R. Berger, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25 (1988) 279–288.
- [9] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 1291–1297.
- [10] K. O. Klepp, *J. Less Common Met.* 128 (1987) 79–89.
- [11] a) G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 370–373; b) Y. Park, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [12] a) M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 2 (1990) 353–363; b) M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3767–3769; c) M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* 2 (1990) 99–101; d) Y. Park, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* 102 (1990) 945–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 914–915.
- [13] a) S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6202–6204; b) D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 549–551.
- [14] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Kupfer.
- [15] Das Verhältnis wurde mit bekannten K/Cu/Te-Verbindungen kalibriert. Die Fehlerbreite liegt bei 3%. Y. Park, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [16] Kristallstrukturdaten für $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$: orthorhombisch, Raumgruppe $Cmcm$, $Z = 4$, $a = 4.130(3)$, $b = 16.004(2)$, $c = 18.533(3)$ Å, $V = 1225.0(4)$ Å 3 , $2\theta_{\text{max}}(\text{MoK}\alpha) = 50^\circ$. Anzahl gemessener Reflexe: 2255. Anzahl unabhängiger Reflexe (gemittelt): 652. Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$: 569. Variable: 40. Atome: 7. $\mu = 209 \text{ cm}^{-1}$. $R = 0.025$ und $R_w = 0.034$. Auf

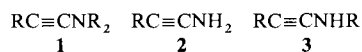
den unabhängigen Datensatz wurde eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf ψ -Scans, gefolgt von DIFABS [23], angewandt. Zur Sicherstellung der Produkthomogenität wurde das Röntgenpulverdiffraktogramm von $K_2Cu_3Te_4$, mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diagramm verglichen und für identisch befunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55341, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [17] a) K. Anderko, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 45 (1954) 371–378; b) I. Patzak, *ibid.* 47 (1956) 418–420; c) F. Hulliger in F. Levy (Hrsg.): *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, Vol. 5, Reidel, Dordrecht 1976, S. 133–135.
- [18] a) F. Jellinek in D. W. A. Sharp (Hrsg.): *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry Series One*, Vol. 5, Butterworths, London 1972, S. 339–396; b) J. C. W. Folmer, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* 76 (1980) 153–162.
- [19] H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1–41; b) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33–51; c) H. G. von Schnering, W. Hönl, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243–273; d) W. Bronger, P. Müller, *J. Less Common Met.* 100 (1984) 241–247; e) W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12–23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52–62.
- [20] a) R. Hoffmann, C. Zheng, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4175–4181; b) J. K. Burdett, *Chem. Rev.* 88 (1988) 3–30; c) W. Tremel, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5174–5187.
- [21] a) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8172–8174; b) R. D. Adams, T. A. Wolfe, B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Polyhedron* 21 (1989) 701–703; c) R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 414–415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 433–435.
- [22] Korrekturen der diamagnetischen Beiträge atomarer Bestandteile erfolgten unter Verwendung tabellierter Werte von Mulay. L. N. Mulay in E. A. Boudreaux, L. N. Mulay (Hrsg.): *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York 1976, S. 494–495.
- [23] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158–166.

Erzeugung und Untersuchung von Inaminen durch Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung**

Von Yvonne Chiang, Andrew S. Grant, A. Jerry Kresge*, Przemyslaw Pruszyński, Norman P. Schepp und Jakob Wirz

Tertiäre Inamine **1** sind wohlbekannte, stabile Substanzen^[1], dagegen konnten primäre und sekundäre Inamine **2** bzw. **3** bisher nur in der Gasphase oder in Tieftemperaturmatrices beobachtet werden^[2,3], da sie leicht zu Ketenimininen isomerisieren. Wir berichten hier über die Entwicklung

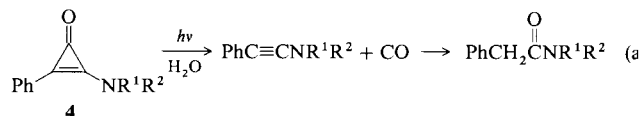


einer Methode zur Erzeugung aller drei Inamintypen in wässriger Lösung und über erste Untersuchungen ihrer chemischen Reaktionen in diesem Medium.

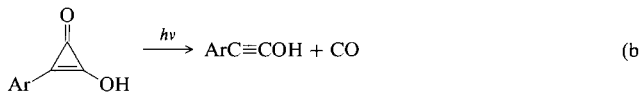
Werden Phenylaminocyclopropenone **4** in wässriger Lösung bestrahlt, bilden sich Carbonsäureamide als Endprodukte [Gl. (a)]. Dabei treten bei der Blitzlichtphotolyse^[4] kurzlebige Zwischenprodukte mit starker Absorption im Bereich von $\lambda = 270\text{--}290\text{ nm}$ auf, die wir aufgrund ihrer Reaktionskinetik und aufgrund der Analogie zur blitzlichtphotolytischen Bildung von Inolen aus Arylhydroxycyclopropenonen^[5] [Gl. (b)], Inaminen zuordnen^[6].

[*] Prof. Dr. A. J. Kresge, Y. Chiang, Dr. A. S. Grant, Dr. P. Pruszyński
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Dr. N. P. Schepp, Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, vom Petroleum Research Fund (verwaltet durch die Am. Chem. Soc.), von den National Institutes of Health und vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2000-5.515) gefördert.



a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; c: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{F}_5$;
d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$; e: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
f: $\text{R}^1/\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$; g: $\text{R}^1/\text{R}^2 = [(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$;
h: $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$.

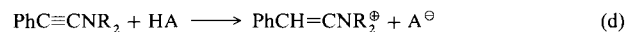


So erzeugte Inamine wandeln sich, wenn sie mindestens ein Wasserstoffatom am Aminstickstoff haben, in eine weitere metastabile Spezies um, die durch ihre Zerfallsgeschwindigkeiten als Ketenimine identifiziert werden konnten. Die Hydratisierung von Ketenimininen zu Amidinen [Gl. (c)] wurde schon früher untersucht^[8,9] und die damals beobachteten Geschwindigkeitskonstanten, beispielsweise $k = 100$ bzw. $2200\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ für die durch Wasserstoff-Ionen katalysierten



Reaktionen von Phenylketen-*N*-phenylimin und Phenylketen-*N*-isopropylimin, stimmen gut mit den von uns gemessenen Werten $k = 98$ bzw. $2190\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ überein. Tertiäre Inamine (ohne Wasserstoff am Stickstoffatom) können nicht zu Ketenimininen isomerisieren. Ihre direkte Hydratisierung wurde ebenfalls schon untersucht^[11], und wiederum sind die von uns gemessenen mit den früher bestimmten Geschwindigkeitskonstanten vergleichbar, beispielsweise $k = 1.03\text{ s}^{-1}$ für die nicht katalysierte Reaktion von Phenylpiperidinoethin in wässriger Lösung mit 8.6% Dioxan, wobei unser Wert $k = 1.84\text{ s}^{-1}$ für die rein wässrige Lösung beträgt.

Die genannten Reaktionen von primären, sekundären und tertiären Inaminen sind säurekatalysiert, die Umwandlung der primären und sekundären Inamine zu Ketenimininen auch basenkatalysiert. Die säurekatalysierten Reaktionen zeigen auch allgemeine Katalyse und erhebliche kinetische Isotopeneffekte, z. B. $k_{\text{H}_2\text{PO}_4}/k_{\text{D}_2\text{PO}_4} = 5.9$ für Phenylpiperidinoethin. Dies sind klassische Hinweise für eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung auf ein Kohlenstoffatom, die belegen, daß die Reaktion durch elektrophile Addition eines Protons an den Ethinkohlenstoff ausgelöst wird [Gl. (d)].



Der postulierte Mechanismus wird weiter durch die in Abbildung 1 dargestellte Korrelation gestützt. Sie zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Basizität der Aminogruppe, also mit zunehmender Stabilisierung des Kations, ansteigt. Die Bildung des Amids erfolgt im Falle der tertiären Inamine nach dem genannten Reaktionsschritt durch Hydratisierung des Kations gemäß Gleichung (e), bei den primären und sekundären Inaminen durch Abgabe eines Protons vom Stickstoffatom [Gl. (f)]. Daß primäre, sekundäre und ter-

