

- [2] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 644; b) K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2033; c) P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1132.
- [3] a) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) C47; b) E. O. Fischer, H. J. Kalder, *ibid.* 131 (1977) 57; c) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* 123 (1990) 611; d) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* 123 (1990) 1847; e) R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.* 123 (1990) 2047; f) L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1092.
- [4] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* 1991, 324.
- [5] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 164.
- [6] H. C. Militzer, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse; H. C. Militzer, *Dissertation*, Universität Hamburg 1990.
- [7] Unseres Wissens ist dies die erste Kristallstrukturanalyse eines Cyclopenta[b]pyrans. Die Struktur eines Cyclopenta[b]thiapyrans ist zu finden bei: Y. Hasegawa, Y. Kai, K. Miki, N. Tanka, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3065.
- [8] a) G. V. Boyd, F. W. Cark, *J. Chem. Soc. (C)* 1966, 860; b) R. Matusch, K. Hartke, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2594; c) Y. Aso, M. Jyoda, S. Fujisawa, S. Yamaguchi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3061; d) M. Iyoda, Y. Aso, M. Nakagawa, *Heterocycles* 18 (1982) 137; e) H.-J. Timpe, A. V. El'cov, N. I. Ritscov, *Chimia* 28 (1974) 657; f) A. Olszowski, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 256.
- [9] Trilineare Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 898.6(5)$, $b = 1106.9(7)$, $c = 1142.6(7)$ pm, $\alpha = 103.88(6)$, $\beta = 93.50(4)$, $\gamma = 98.26(4)$, $\rho_{\text{rel}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$, 3807 ausgewertete Reflexe mit $2\theta \leq 45^\circ$. Mo_K , $R = 0.0521$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55781, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Lackmann, M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) charakterisiert und ihre Summenformeln durch Elementaranalysen oder hochauflösende Massenspektren bestätigt.
- [12] Für die Durchführung der NOE-Experimente danken wir Herrn Dr. V. Sinnwell, Universität Hamburg.

Synthese und Struktur des ersten Tellur(III)-Radikalkations **

Von Már Björgvinsson, Thorsten Heinze,
Herbert W. Roesky*, Frank Pauer, Dietmar Stalke
und George M. Sheldrick *

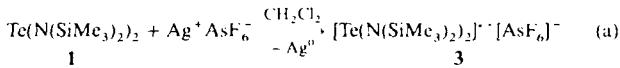
Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl man Verbindungen mit direkter Tellur-Stickstoff-Bindung seit einiger Zeit in der organischen Synthese einsetzt^[11], sind ihre Strukturen erst in den achtziger Jahren zweifelsfrei aufgeklärt worden^[2-12]. Unser Interesse an Te-N-Verbindungen ist vor allem durch die Isolierung des Tricyclotellurnitrids $(\text{ClTeNSN})_3\text{N} \cdot 3\text{DMF}$ ^[10] geweckt worden. Bis vor kurzem fehlten jedoch stabile Vorstufen für die Herstellung von neuen Te-N-Verbindungen. Erst im letzten Jahr gelang uns die Synthese von $\text{Te}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 1 in ziemlich guter Ausbeute^[12]. Bei unseren Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von 1 gegenüber Silber-Ionen haben wir das AsF_6^- -Salz des ersten Te^{III}-Radikalkations, $[\text{Te}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^{+} \text{2}^{+}$, isoliert und dessen Struktur bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Prof. G. M. Sheldrick, Dr. M. Björgvinsson, Dipl.-Chem. T. Heinze, Dr. F. Pauer, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für M. B.) gefördert. Wir danken Dr. D. Marsh und B. Angerstein vom Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, für das Messen von ESR-Spektren.

Durch Aufwärmen einer kalten Mischung (-78°C) von 1 und $\text{Ag}^+ \text{AsF}_6^-$ in CH_2Cl_2 auf Raumtemperatur entstand eine blaue Lösung von 3 [Gl. (a)].



Große Kristallblöcke von 3 wurden aus der Lösung isoliert und die Struktur im Kristall bei tiefen Temperaturen röntgenographisch bestimmt^[13]. Die Kristalle von 3 bestehen aus 2^{+} -Ionen, die so von zwei AsF_6^- -Ionen koordiniert sind, daß Ketten mit alternierender Abfolge von Kationen und Anionen entstehen (Abb. 1). Der mittlere Te-N-Abstand

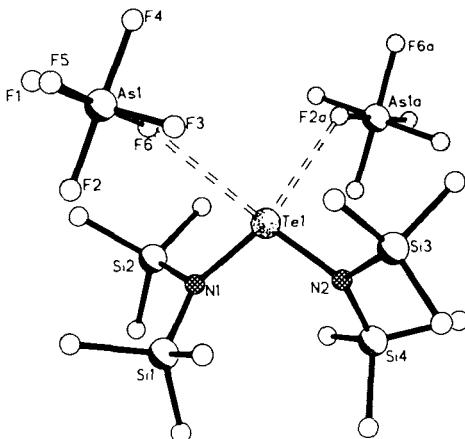
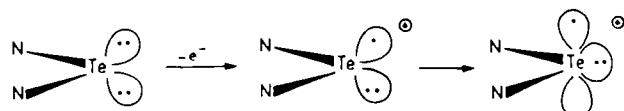


Abb. 1. Die Struktur von 2^{+} und seinen am nächsten benachbarten AsF_6^- -Ionen im Kristall (Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt). Gestrichelte Linien symbolisieren relativ kurze interionische Abstände. Wichtige Abstände [pm]. Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] für 2^{+} : Te1-N1 196.4(4), Te1-N2 196.8(4), N1-Si1 179.5(4), N1-Si2 180.0(4), N2-Si3 179.4(4), N2-Si4 179.2(4); N1-Te1-N2 106.8(1), Te1-N1-Si1 123.4(2), Te1-N1-Si2 114.6(2), Te1-N2-Si3 114.2(2), Te1-N2-Si4 122.5(2), Si1-N1-Si2 120.7(2), Si3-N2-Si4 121.3(2); N2-Te1-N1-Si1 51.7, N2-Te1-N1-Si2 – 141.0, N1-Te1-N2-Si3 – 139.3, N1-Te1-N2-Si4 56.3. Für das AsF_6^- -Ion gelten folgende Abstände und Bindungswinkel: As-F 165.9(5)–169.8(4) pm, F-As-F 87.2(4)–91.5(5)°. Die Fluoratome in der As-F1-F2-F3-F4-Ebene sind fehlgeordnet[13].

in 2^{+} (196.6(4) pm) ist 8 pm kürzer als der im neutralen Analogon 1^[12], was auf Mehrfachbindungsanteile hinweist. Außerdem sind die Si-N-Abstände länger, der mittlere Si-N-Te-Bindungswinkel ist größer, der mittlere Si-N-Si-Bindungswinkel kleiner und die Pyramide, die aus den Atomen N, Si, Si und Te gebildet wird, flacher als in 1. Diese Resultate stimmen gut mit der Vorstellung überein, daß die Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an das Telluratom beim positiv geladenen 2^{+} stärker ist. Weiterhin treten zwei interionische Te-F-Abstände in 3 auf (318.6(1) (F2) und 317.9(1) pm (F6)), die kürzer sind als der van-der-Waals-Abstand (355 pm^[14], 353 pm^[15]).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 in Lösung zeigt ein relativ breites Signal ($\Delta\tau_{1/2} = 18$ Hz), wie man es für ein Radikal erwartet, das ESR-Spektrum in CDCl_3 nur ein einzelnes breites Signal ($\Delta\omega_{1/2} \approx 15$ G), was auf eine kleine Spindichte an den Stickstoffatomen hinweist. Ähnliches gilt für die isovalenten Pnictogenanaloga von 2^{+} , $[\text{P}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^{+}$ 4^{*} und $[\text{As}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^{+}$ 5^[16]. Aus den Kopplungskonstanten der Hyperfeinstrukturen von 4 und 5 folgte ferner, daß sich das ungepaarte Elektron in einem p-Orbital des Pnictogenatoms befindet. Es wird vermutet, daß sich 2^{+} ähnlich verhält. Wenn man also annimmt, daß in 1 die Elektronenpaare um das Tellur so angeordnet sind, wie man es nach der VSEPR-Theorie für eine AX_2E_2 -Verbindung erwartet^[17], so würde

sich beim Entfernen eines Elektrons aus **1** eine Rehybridisierung der Telluroorbitale ergeben, so daß ein Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital und das einzelne Elektron in einem p-Orbital wäre^[18] (Schema 1).



Schema 1. Rehybridisierung der Telluroorbitale beim Übergang von **1** zu **2⁺**.

Dafür, daß **2⁺** nicht dimerisiert, während bei **1** im Kristall Dimere mit relativ kurzen Te-Te-Abständen vorliegen^[12], dürfte es mehrere Gründe geben: die sperrigen N(SiMe₃)₂-Gruppen, die die Zahl energetisch günstiger Ionenpaarkontakte reduzieren, die elektrostatische Abstoßung zwischen den positiv geladenen Telluraten und die Stabilisierung durch interionische **2⁺**-AsF₆⁻-Kontakte. In CH₂Cl₂ und CHCl₃ liegen wahrscheinlich Kontaktionenpaare wie im Kristall vor, da keine scharfen ¹⁹F-NMR-Signale von einer frisch bereiteten Lösung von **3** erhalten werden. Konzentrierte Lösungen von **3** sind bei Raumtemperatur nur metastabil, ihre blaue Farbe verschwindet nach ungefähr einer Woche.

Die Isolierung eines Te^{III}-Radikalkations und die Bestimmung seiner genauen Struktur eröffnen eine einzigartige Möglichkeit zur Untersuchung der Eigenschaften ähnlicher Spezies. Außerdem legt die unerwartete Oxidation von **1** durch Ag⁺AsF₆⁻ stark nahe, diese Synthesemethode auch auf andere Tellurverbindungen anzuwenden.

Experimentelles

Alle Versuche werden mit trockenem Stickstoff als Inertgas in einer Trockenbox oder einer Glasvakuumapparatur durchgeführt. Die Lösungsmittel CH₂Cl₂ und CHCl₃ werden über P₂O₁₀ getrocknet, destilliert und bis zum Gebrauch über einem Molekularsieb (4 Å) gelagert. In einem typischen Experiment werden 1.13 g (2.51 mmol) und 0.74 g Ag⁺AsF₆⁻ (2.50 mmol) in die getrennten Teile eines H-förmigen Reaktionsgefäßes aus Glas gefüllt (dieses ist mit Teflonventilen und einer Glasfritte versehen). Die Verbindungen werden in CH₂Cl₂ (30 mL) gelöst und die so entstandenen Lösungen bei -78°C zusammengegeben. Die gelbe Lösung läßt man auf Raumtemperatur kommen. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird dann vom weiß-grauen Silbermetallpulver abfiltriert. Nach Einengen des Lösungsmittels entstehen große, schwarze, kristalline Blöcke von **3**. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, -50°C, ext. TMS): δ = 0.45 ($\Delta\nu_{1,2}$ = 18 Hz); ESR (CDCl₃, 10°C): g = 2.0 ($\Delta\omega_{1,2}$ = 15 G); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] = 615.

Eingegangen am 4. März 1991 [Z 4469]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1. 130497-87-9; 3. 137300-30-2; Ag⁺AsF₆⁻. 12005-82-2.

- [1] G. Kirsch, L. Christiaens in S. Patai (Hrsg.): *Chemistry of Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Wiley, New York, 1987, Kap. 11, S. 421-461.
- [2] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2183.
- [3] V. Betini, P. Dapporto, F. Lucchesini, A. Sega, A. DeMunno, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 653.
- [4] R. Neidlein, D. Knecht, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 84.
- [5] J. S. Thrasher, J. B. Nielsen, S. G. Bott, D. J. McClure, S. A. Morris, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 570.
- [6] E. Hey, C. Ergezinger, K. Dehnick, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 205.
- [7] J. Münenberg, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1915.
- [8] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1687.
- [9] A. Haas, R. Pohl, *Chimia* 43 (1989) 261.
- [10] H. W. Roesky, J. Münenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 61.
- [11] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* 9 (1990) 2659.
- [12] M. Björgvísson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5140.

[13] Kristallographische Daten für **3** (-120°C): Orthorhombisch, a = 1137.6(2), b = 1253.3(2), c = 1844.1(3) pm, V = 2.6292 nm³. Raumgruppe $P2_12_12_1$, Z = 4, ρ_{er} = 1.61 g cm⁻³, 3365 unabhängige Reflexe [$F_0 > 3 \sigma(F_0)$], $2\theta = 8-45^\circ$, verfeinert auf R = 0.0261, R_w = 0.0279. Die fehlgeordneten Fluoratome F1-F4 und F1'-F4' mit 63 bzw. 67% Besetzung wurden mit identischen anisotropen Auslenkungsparametern für gegenüberliegende Fluoratome verfeinert. Alle As-F-Abstände in der ungeordneten Ebene wurden mit Abstandsbeschränkungen auf den gleichen Zielwert verfeinert. Eine weitere Randbedingung wurde eingeführt, um die senkrecht zur Ebene angeordneten As-F-Abstände einander anzugelichen. Außerdem wurden für alle F-F-Abstände zwischen einem fehlgeordneten und einem nicht fehlgeordneten Fluoratom Abstandsbeschränkungen eingeführt, damit sie einander gleich wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55340, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[14] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, Kap. 7; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.

[16] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2428.

[17] a) R. J. Gillespie: *Molecular Geometry*, van Nostrand, London 1972. Für eine physikalische Abhandlung über VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) siehe b) R. F. Bader, R. J. Gillespie, P. J. McDougall in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies*, Ser. 11, VCH Publishers, New York 1989, S. 1-51.

[18] Wie von einem Gutachter angemerkt, würde ein alternativer Ansatz so aussehen, daß ein Elektron aus einem doppelt besetzten, nicht bindenden Tellur-p-Orbital (b_3), das senkrecht zur TeN₂-Ebene ist, entfernt wird. Dieses Modell entspricht der MO-Beschreibung eines einsamen Elektronenpaares am Sauerstoffatom in H₂O. Für eine kritische Betrachtung dieser Beschreibung siehe [17b], S. 32.

Synthese des ersten Nitridodecametall-Clusters; Kristallstrukturanalyse und ¹⁴N-NMR-Untersuchungen von **[(Ph₃P)₂N][Ru₁₀N(CO)₂₄]^{**}**

Von Philip J. Bailey, Gráinne C. Conole, Brian F. G. Johnson, Jack Lewis*, Mary McPartlin*, Adrian Moule und Della A. Wilkinson

Die Chemie von Nitrido-Clustern ist von großem Interesse, da sie Modellsysteme für die Untersuchung derjenigen Verbindungen, die bei heterogenen Katalysen bei der Chemisorption von Stickstoff und Stickstoffverbindungen an Metallocberflächen gebildet werden, liefert^[11]. Zwar wurden große Nitrido-Cluster von Cobalt und Rhodium beschrieben^[2], doch die Synthese von vielkernigen Carbonylnitrido-Clustern der Eisentriade erwies sich als schwierig, da die CO-Liganden zur Spaltung neigen und so Carbidoanaloge entstehen, die die Nitrido-Cluster verunreinigen und von ihnen auch nur schwer abzutrennen sind. Wir berichten hier über den ersten Nitridodecametall-Cluster, das Monoanion [Ru₁₀N(CO)₂₄]⁻ **1**, der durch eine Redoxkondensation des sechskernigen Nitrido-Clusters [Ru₆N(CO)₁₆]⁻ **2** mit [Ru₃(CO)₁₂]³ sauber hergestellt werden konnte. Röntgenstrukturanalysen bestätigen, daß die [Ru₆N]-Einheit intakt geblieben ist und ein Nitrido-Cluster mit einem vierfach überdachten oktaedrischen Metallgerüst, das man bisher nur von Carbido- oder Hydrido-Verbindungen kannte^[3-5], entstanden ist.

[*] Prof. Lord Lewis, Dr. P. J. Bailey, Prof. B. F. G. Johnson, Dr. A. Moule, Dr. D. A. Wilkinson
University Chemical Laboratories
GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Prof. M. McPartlin, Dr. G. C. Conole
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)

[**] Wir danken dem Science and Engineering Research Council (SERC) für Stipendien (G. C. C., A. M., D. A. W.).