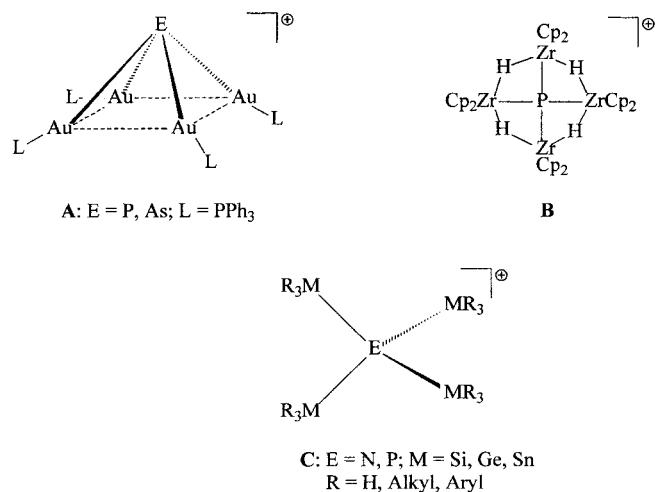


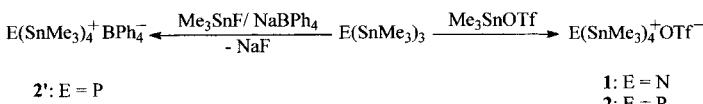
Perstannylierte Ammonium- und Phosphoniumionen: metallorganische Onium- und gleichzeitig basenstabilisierte Stannyliumionen**

Matthias Driess,* Christian Monsé, Klaus Merz und Christoph van Wüllen

Unter den vierfach koordinierten Oniumionen der Elemente der 15. Gruppe (N, P, As, Sb und Bi) nehmen die metallorganisch substituierten Derivate eine Sonderstellung ein.^[1] Tatsächlich sind bisher nur wenige diskrete tetrametallisierte Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumionen des Typs $[\text{EL}_4]^+$ (L = Metall oder Metalloid; E = N, P, As) beschrieben worden. Im Falle der Übergangsmetalllderivate haben die grundlegenden Arbeiten von Schmidbaur et al. über das tetraedrisch aufgebaute tetraaurierte Ammoniumion $\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}_4\}\text{N}^+$ und das Phosphor- und das Arsenanalogon $\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}_4\}\text{E}^+$ (E = P, As) **A** mit einer nichtklassischen quadratisch-pyramidalen Struktur, in der sich das P- bzw. As-Atom in der Pyramiden spitze befindet, besonderes Aufsehen erregt.^[2] Kürzlich berichteten wir über das erste planar tetrakoordinierte Phosphoniumion $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})\text{Zr}\}_4\text{P}^+$ **B** ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), das seine „Anti-van't Hoff-Le-Bel“-Konfiguration überwiegend dem starken π -Acceptorcharakter der Zr-Zentren verdankt.^[3]



Dagegen sind permetallisierte Ammonium- und Phosphoniumionen mit Hauptgruppenmetallsubstituenten bisher nicht bekannt. Auffällig ist aber auch, dass sich sogar die scheinbar einfachen Tetrasilyl-, Tetragermyl- oder Tetrastannyllderivate des Typs $[(\text{R}_3\text{M})_4\text{E}]^+$ (R = H, Alkyl, Aryl; M = Si, Ge, Sn; E = N, P) **C** einem zweifelsfreien Nachweis bisher entzogen haben.^[4, 5] Wie wir hier zeigen können, beruht die hohe Labilität dieser Oniumionen auf dem Tauziehen zwischen den $(\text{R}_3\text{M})_3\text{E}$ -, Anion- und Lösungsmittelmolekülen als Lewis-Basen gegenüber dem Me_3M^+ -Ion, wobei hinreichend schwach koordinierende Anionen und Lösungsmittelmoleküle die Onumbildung begünstigen. Mit der Synthese des partiell silylierten Ammoniumions $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+$, des ungewöhnlichen Festkörpers $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$, der polymer verknüpfte Si_3N_4 -Tetraeder enthält, und verwandten, partiell stannylierten Verbindungen konnten Schnick et al. sowie Dehnicke et al. unlängst besondere Fortschritte erzielen.^[6–8] In diesem Kontext ist auch das erst kürzlich synthetisierte kubische Si_3N_4 erwähnenswert.^[7b] Wir berichten hier über die überraschend einfache Synthese der ersten Tetrakis(trimethylstannylyl)ammonium- und -phosphoniumkationen in **1** bzw. **2**, die in Lösung leicht dissoziieren und daher maskierte Me_3Sn^+ -Ionen repräsentieren. Sie entstehen als Triflate in Form von farblosen Kristallen bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{E}$ (E = N, P) mit der starken Lewis-Säure Me_3SnOTf ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) in Toluol als Solvens in 50 bzw. 82 % Ausbeute.



Das Ammoniumsalz **1** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *R*3, wobei nur drei der Me_3Sn -Gruppen pro Kation schwache Wechselwirkungen mit jeweils einem O-Atom von drei verschiedenen OTf-Anionen eingehen (Abbildung 1).^[9] Die Sn-O-Kontakte (3.07 Å)^[10] bewirken eine stark verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination an den Sn-Zentren (Summe der C-Sn-C-Bindungswinkel 340.1°), während das übrige Sn-Atom ideal tetraedrisch koordiniert ist.

Das N-Atom weist ebenfalls eine nahezu ideale tetraedrische Koordination auf (108.6 bzw. 110.3(4)°), aber der gemittelte Sn-N-Abstand ist mit 2.178(5) Å um ca. 7 % länger als der Sn-N-Abstand in $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ (2.038 Å).^[11] Ähnlich große Sn-N-Abstände wurden auch im $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NH}_2]^+$ (gemittelt 2.171(9) Å) und im $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{NH}]^+$ -Ion (2.168(3) Å) beobachtet,^[8] was bereits nahelegt, dass sterische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dies wurde durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen von EL_3 und $[\text{EL}_4]^+$ (E = N, P; L = Silyl, Stannylyl) untermauert, die ergaben, dass die M-N-Abstände (M = Si, Sn) beim Übergang von NL_3 zu $[\text{NL}_4]^+$ deutlich stärker zunehmen als die entsprechenden M-P-Abstände in den Phosphoranologa (Tabelle 1).^[12]

Die Zunahme der M-N-Abstände im Ammoniumsystem (bei M = Si 7–8 %, bei M = Sn 6–7 %) kann am einfachsten im Ionenmodell durch elektrostatische Abstoßung der vier stark elektropositiven R_3M -Gruppen erklärt werden, die in

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dr. C. Monsé, Dr. K. Merz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Molekül- und Koordinationschemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14378
E-mail: Matthias.Driess@AC1.ruhr-uni-bochum.de
Priv.-Doz. Dr. C. van Wüllen
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Ministerium für Schule, Weiterbildung und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

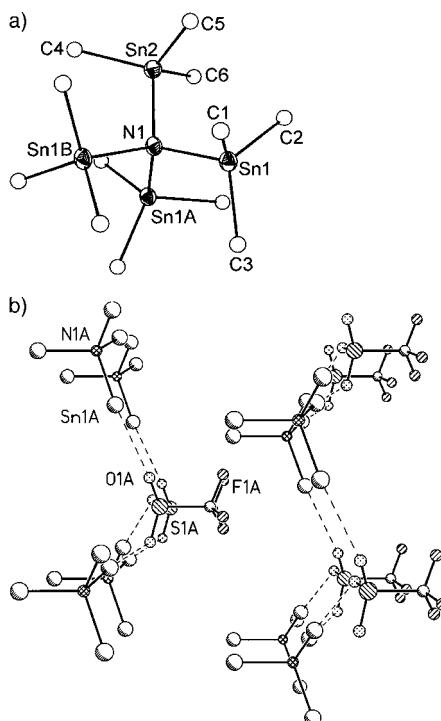


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von $[N(SnMe_3)_4]^+$ in **1**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn1-N1 2.178(5), Sn2-N1 2.177(5), Sn1-C1 2.120(11), Sn1-C2 2.137(11), Sn1-C3 2.159(12); C1-Sn1-C2 113.1(5), Sn1-N1-Sn2 108.6(4), Sn1A-N1-Sn1 110.3(4), $\Sigma(C-Sn_1-C)$ 340.1. b) Packung von **1** im Kristall. Die Me-Gruppen an den Zinnatomen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Tabelle 1. DFT-berechnete N-L- und P-L-Abstände [\AA] (experimentelle Werte in Klammern).^[12]

L	$r(NL_3)$	$r([NL_4]^+)$	$r(PL_3)$	$r([PL_4]^+)$
SiH ₃	1.769	1.891	2.280	2.318
SiMe ₃	1.794	1.948	2.293 (2.244) ^[c]	2.357
SnH ₃	2.065	2.200	2.559	2.600
SnMe ₃	2.083 (2.036) ^[a]	2.232 (2.178) ^[b]	2.567 (2.547) ^[d]	2.623

[a] Siehe Lit. [11]. [b] Siehe Abbildung 1. [c] Siehe Lit. [15]. [d] Siehe Abbildung 2.

der großen Elektronegativitätsdifferenz der Si/N- und Sn/N-Paare ihren Ursprung hat. In Einklang damit ergaben Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analysen von $[E(MMe_3)_4]^+$ ($E = N, P; M = Si$ und Sn), dass die Si- und die Sn-Atome in den Ammoniumionen ca. 20% größere Partialladungen tragen als in den Phosphoniumionen.^[11] Wegen der deutlich weniger polaren Sn-P-Bindungen weist das $[P(SnMe_3)_4]^+$ -Ion in **2** den im Vergleich zu Stannylyphosphanen (ca. 2.52 \AA)^[13] unauffälligen Sn-P-Abstand von 2.547(1) \AA auf. **2** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$, die für alle Me_3Sn -Gruppen des Kations jeweils einen Sn-O-Kontakt impliziert (Abbildung 2).^[9] Entsprechend sind die Sn-Atome wie in **1** stark verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (Sn-O 3.12 \AA , Summe der C-Sn-C-Bindungswinkel 342°). Das ideal tetraedrisch aufgebaute Sn_4P -Gerüst ist im Unterschied zu den Methylgruppen an den Sn-Atomen sowie den O- und F-Atomen der OTf-Anionen nicht fehlgeordnet.

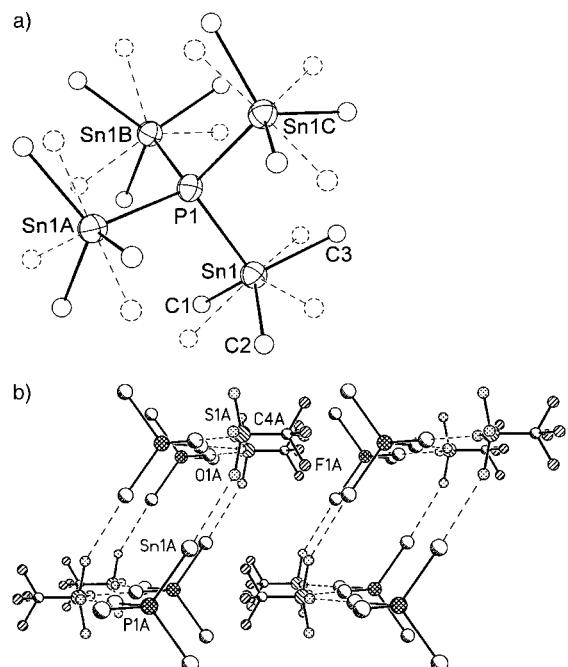


Abbildung 2. a) Molekülstruktur von $[P(SnMe_3)_4]^+$ in **2**. Die Me-Gruppen sind zu 50% fehlgeordnet. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn1-P1 2.547(1), Sn1-C1 2.11(2), Sn1-C2 2.13(2), Sn1-C3 2.13(2); Sn1-P1-Sn2 108.80(2), Sn1B-P1-Sn1 110.81(5), $\Sigma(C-Sn_1-C)$ 342(2). b) Packung von **2** im Kristall. Die Me-Gruppen an den Zinnatomen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die CF_3 - und SO_3 -Gruppen im OTf-Anion sind im Unterschied zum Kation auf einer vierzähligen Achse rotationsfehlgeordnet.

2 ist wie **1** nur in polaren Solventien wie THF bei Raumtemperatur für Multikern-NMR-Untersuchungen ausreichend löslich und zeigt im 1H - und im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils nur ein breites Signal ohne Sn-Satelliten bei $\delta = 0.43$ bzw. -325 . Korrespondierend dazu weist das ^{119}Sn -NMR-Spektrum statt des erwarteten Doublets ein breites Signal bei $\delta = 37.6$ ($\nu_{1/2} = 430$ Hz) auf, wobei die Lage des Signals für ein fünfachsig koordiniertes, basenstabilisiertes Stannyliumion spricht.^[14] Wird zu den THF-Lösungen „freies“ $(Me_3Sn)_3P$ ($\delta(^{31}P, 25^\circ\text{C}) = -328.0$) hinzugegeben, so ändern sich die Multikern-NMR-Spektren nicht, was nur durch Dissoziation und einen schnellen Me_3Sn^+ -Austausch auf der NMR-Zeitskala erklärt werden kann. Das in THF bis -25°C besser lösliche BPh_4 -Salz **2'**, das durch Umsetzung von $(Me_3Sn)_3P$ mit Me_3SnF in Gegenwart von $NaBPh_4$ in THF hergestellt werden konnte, verhält sich NMR-spektroskopisch wie **2**, d.h., der Einfluss des Anions auf die Dynamik ist gering. Allerdings wird unterhalb von -10°C zusätzlich ein scharfes Singulett bei $\delta = -314.0$ mit einem komplexen Sn-Satellitenmultiplett sichtbar, das einem „eingefrorenen“ Kation-THF-Komplex eines gleichzeitig von $(Me_3Sn)_3P$ und THF basenstabilisierten Me_3Sn^+ -Ions und nicht dem intakten $[(Me_3Sn)_4P]^+$ -Ion zugeordnet werden kann. Bemerkenswerterweise reicht die Nucleophilie von $E(SiMe_3)_3$ ($E = N, P$) gegenüber der von Me_3SiOTf in Hexan nicht aus, um entsprechende Oniumsalze zu bilden. Dagegen führt die Umsetzung von $E(SnMe_3)_3$ ($E = N, P$) mit Me_3SiOTf über Metathesereaktionen und je nach Molverhältnis zu gemischten Aminen bzw. Phosphanen oder zu **1** bzw. **2**. Bei Einsatz

von stärker elektrophilen Silylierungsreagentien als $\text{Me}_3\text{SiOTf}^{[16]}$ in unpolaren Solventien sollte auch der Isolierung von diskreten tetrasilylsubstituierte Ammonium- und Phosphoniumionen nichts mehr im Wege stehen.

Experimentelles

- 1:** Eine Lösung von 0.71 g (2.27 mmol) Me_3SnOTf in 20 mL Toluol wird zu einer Lösung von 1.16 g (2.29 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ bei Raumtemperatur hinzugefügt. Der ausgefallene Niederschlag wird in THF umkristallisiert, wobei würzelförmige Kristalle erhalten werden, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und luft- sowie hydrolyseempfindlich sind. Ausbeute: 0.93 g (1.14 mmol, 50%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{O}_5\text{NSN}_4$ (817.8): C 19.1, H 4.4, N 1.7; gef.: C 19.2, H 4.2, N 1.4. Die Aufnahme eines Massenspektrums ergab nur Zerfallsfragmente der Me_3Sn -Gruppe. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}, 28^\circ\text{C}$): $\delta = 0.36$ (s, $w_{1/2} = 75$ Hz); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}, 28^\circ\text{C}$): $\delta = -1.3$ (s, $w_{1/2} = 40$ Hz); $^{119}\text{Sn}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 88.5$ (s, $w_{1/2} = 430$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}, 28^\circ\text{C}$): $\delta = -79.6$ (s).
- 2:** Zu einer Lösung von 0.77 g (2.46 mmol) Me_3SnOTf in ca. 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur langsam 1.29 g (2.47 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$ getropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der in ca. 10 mL THF umkristallisiert wurde. **2** kristallisiert beim Abkühlen in farblosen Würfeln aus, ist in THF schwer- und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Das Produkt ist kaum luft- und hydrolyseempfindlich. Ausbeute: 1.69 g (2.02 mmol, 82%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{56}\text{F}_3\text{O}_3\text{PSSN}_4$ (834.8): C 18.7, H 4.3; gef.: C 18.7, H 4.2. Die massenspektroskopische Untersuchung (EI) ergab die Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$ und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PH}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.43$ (s, $w_{1/2} = 7$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -325.5$ (s, $w_{1/2} = 50$ Hz); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = -3.3$ (s), CF₃-Signal nicht sichtbar; $^{119}\text{Sn}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 37.6$ (s, $w_{1/2} = 430$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -79.5$ (s).
- 2':** Zu einer Suspension von 1.16 g (6.35 mmol) Me_3SnF und 3.37 g (6.45 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$ in ca. 20 mL THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.01 g (5.88 mmol) NaBPh₄ in ca. 10 mL THF hinzugefügt. Es wird 24 h bei 45°C gerührt. Anschließend wird vom entstandenen NaF abzentrifugiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Pulver in wenig THF umkristallisiert. **2** ist in THF gut löslich und nur mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausbeute: 3.29 g (3.27 mmol, 56%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{BPSN}_4$ (1004.6): C 43.0, H 5.6; gef.: C 42.8, H 5.3; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 7.35$ (m, 8H, o-CH), 6.94 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 8H, m-CH), 6.80 (m, 4H, p-CH), 0.40 (s, $w_{1/2} = 4$ Hz, 36H); $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -323.6$ (s, $w_{1/2} = 90$ Hz); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 164.3$ (q, C(1), $^1J(\text{C,B}) = 49.4$ Hz), 136.6 (q, C(3), $^3J(\text{C,B}) = 1.2$ Hz), 125.1 (q, C(2), $^2J(\text{C,B}) = 3.0$ Hz), 121.3 (s, C(4)), -4.2 (s, $w_{1/2} = 11$ Hz); $^{119}\text{Sn}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 38.4$ (s, $w_{1/2} = 180$ Hz).

Eingegangen am 2. Juni 2000 [Z15207]

- [1] G. A. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, Wiley, New York, 1998.
 [2] a) E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141; b) A. Schier, A. Grohmann, J. M. López-de-Luzuriaga, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 547.
 [3] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3677.
 [4] Über das $[(\text{H}_3\text{Si})_4\text{P}]^+$ -Ion wurde zwar berichtet, aber ein zweifelsfreier Strukturbeweis steht noch aus: B. J. Aylett, H. J. Emeléus, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 187.
 [5] N. Wiberg, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 93; U. Wannagat, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, 9, 102; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. B4, Springer, Berlin, 1989, S. 78.
 [6] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1337.
 [7] a) H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1983; b) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340.
 [8] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehncke, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 676.
 [9] **1:** trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 10.0939(1)$, $c = 21.655(4)$ Å, $Z = 3$, $V = 1910.7(5)$ Å³. 1064 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.0332$ (beobachtete Reflexe), $wR2 = 0.0895$ (alle Daten). **2:** tetragonal, Raumgruppe $P4/nmm$, $a = b = 12.4613(19)$, $c = 8.885(2)$ Å, $Z = 2$, $V = 1379.7(4)$ Å³, 658 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.0631$ (beobachtete Reflexe), $wR2 = 0.1693$ (alle Daten). Die Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer gemessen (Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71707$ Å, ω -Scan, $T = 203$ K). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXLS 97), Verfeinerung gegen F^2 mit allen gemessenen Reflexen (SHELXLS 97). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop berücksichtigt. Die Methylgruppen im $[\text{P}(\text{SnMe}_3)_4]^+$ -Ion in **2** sind fehlgeordnet, mit einem Besetzungsfaktor von 0.5, während das Triflatanion auf einer vierzähligen Achse rotationsfehlgeordnet ist. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145133 (**1**) und -145132 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [10] Die Sn-O-Abstände in Me_3SnOTf , das Polymerketten mit trigonal-bipyramidal koordinierten Sn-Atomen bildet, betragen 2.34–2.37 Å: M. Driess, C. Monsé, K. Merz, unveröffentlichte Ergebnisse; Synthese von Me_3SnOTf : H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2258.
 [11] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 175.
 [12] a) DFT-Berechnungen mit dem BP86-Funktional: A. B. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829; quasirelativistisches Pseudopotential an Sn mit TZVP-Basisätzen: A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829; Programmsystem TURBOMOLE. b) NBO-Analysen (gleiches Funktional, gleiche Basissätze) mit dem Programmpaket Gaussian 98.
 [13] D. Bongert, H. D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1167, zit. Lit.
 [14] J. B. Lambert, B. Kuhlmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 931, zit. Lit.
 [15] G. A. Forsyth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1990**, 239, 209.
 [16] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1191.

- nal, Raumgruppe $P4/nmm$, $a = b = 12.4613(19)$, $c = 8.885(2)$ Å, $Z = 2$, $V = 1379.7(4)$ Å³, 658 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.0631$ (beobachtete Reflexe), $wR2 = 0.1693$ (alle Daten). Die Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer gemessen (Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71707$ Å, ω -Scan, $T = 203$ K). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXLS 97), Verfeinerung gegen F^2 mit allen gemessenen Reflexen (SHELXLS 97). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop berücksichtigt. Die Methylgruppen im $[\text{P}(\text{SnMe}_3)_4]^+$ -Ion in **2** sind fehlgeordnet, mit einem Besetzungsfaktor von 0.5, während das Triflatanion auf einer vierzähligen Achse rotationsfehlgeordnet ist. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145133 (**1**) und -145132 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [10] Die Sn-O-Abstände in Me_3SnOTf , das Polymerketten mit trigonal-bipyramidal koordinierten Sn-Atomen bildet, betragen 2.34–2.37 Å: M. Driess, C. Monsé, K. Merz, unveröffentlichte Ergebnisse; Synthese von Me_3SnOTf : H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2258.
 [11] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 175.
 [12] a) DFT-Berechnungen mit dem BP86-Funktional: A. B. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829; quasirelativistisches Pseudopotential an Sn mit TZVP-Basisätzen: A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829; Programmsystem TURBOMOLE. b) NBO-Analysen (gleiches Funktional, gleiche Basissätze) mit dem Programmpaket Gaussian 98.
 [13] D. Bongert, H. D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1167, zit. Lit.
 [14] J. B. Lambert, B. Kuhlmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 931, zit. Lit.
 [15] G. A. Forsyth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1990**, 239, 209.
 [16] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1191.

Funktionalisierte Tellur(II)-thiolate: Tellurbis(2-hydroxyethanthiolat)-Hydrat, der erste H_2O -Te^{II}-Komplex**

Holger Fleischer* und Dieter Schollmeyer

Tellur(II)-thiolate, $\text{Te}(\text{SR})_2$ (R = Alkyl, Aryl), sind nicht nur von chemischem,[1–5] sondern auch von biochemischem Interesse.[6] Thiolate $\text{Te}(\text{SR})_2$, in denen R eine funktionelle Gruppe enthält, wurden bislang nicht beschrieben, obwohl solche Verbindungen eine interessante Synthese- und Strukturchemie eröffnen sollten, z.B. die Präparation von Ausgangsverbindungen zur CVD-Herstellung (CVD = chemische

[*] Dr. H. Fleischer

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-3923351
E-mail: fleische@mail.zdv.uni-mainz.de

Dr. D. Schollmeyer

Institut für Organische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz (Deutschland)

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