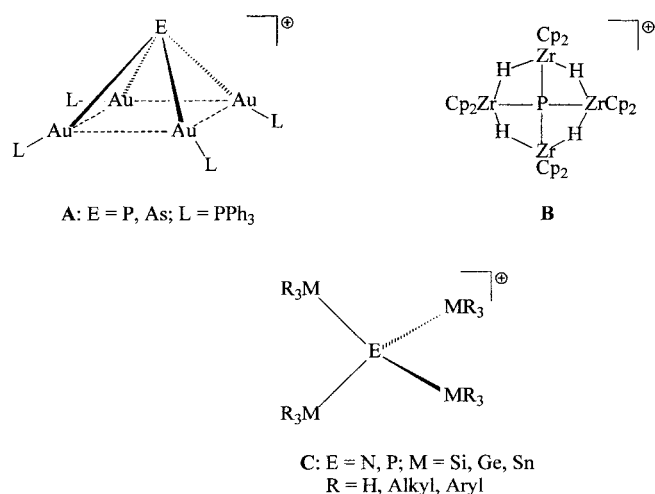


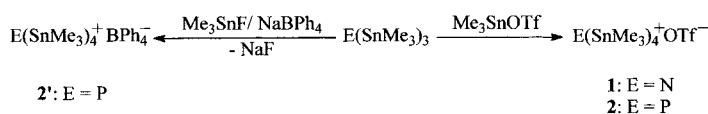
# Perstannylierte Ammonium- und Phosphoniumionen: metallorganische Onium- und gleichzeitig basenstabilisierte Stannylumionen\*\*

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.<sup>[1]</sup> Tatsächlich sind bisher nur wenige diskrete tetrametallierte Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumionen des Typs  $[\text{EL}_4]^+$  (L = Metall oder Metalloid; E = N, P, As) beschrieben worden. Im Falle der Übergangsmetallderivate 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 Pyramidenspitze befindet, besonderes Aufsehen erregt.<sup>[2]</sup> Kürzlich berichteten wir über das erste planar tetrakoordinierte Phosphoniumion  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})\text{Zr}_4\text{P}]^+$  **B** (Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), das seine „Anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration überwiegend dem starken  $\pi$ -Acceptorcharakter der Zr-Zentren verdankt.<sup>[3]</sup>



Dagegen sind permetallierte Ammonium- und Phosphoniumionen mit Hauptgruppenmetallsubstituenten bisher nicht bekannt. Auffällig ist aber auch, dass sich sogar die scheinbar einfachen Tetrasilyl-, Tetragermyl- oder Tetraastannyl-derivate 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.<sup>[4, 5]</sup> 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  $\text{Me}_3\text{M}^+$ -Ion, wobei hinreichend schwach koordinierende Anionen und Lösungsmittelmoleküle die Oniumbildung 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  $\text{Si}_3\text{N}$ -Tetraeder enthält, und verwandten, partiell stannylierten Verbindungen konnten Schnick et al. sowie Dehnicke et al. unlängst besondere Fortschritte erzielen.<sup>[6–8]</sup> In diesem Kontext ist auch das erst kürzlich synthetisierte kubische  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erwähnenswert.<sup>[7b]</sup> Wir berichten hier über die überraschend einfache Synthese der ersten Tetrakis(trimethylstannyl)ammonium- und -phosphoniumkationen in **1** bzw. **2**, die in Lösung leicht dissoziieren und daher maskierte  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ -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  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  ( $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) in Toluol als Solvens in 50 bzw. 82 % Ausbeute.



Das Ammoniumsalz **1** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ , wobei nur drei der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen pro Kation schwache Wechselwirkungen mit jeweils einem O-Atom von drei verschiedenen  $\text{OTf}^-$ -Anionen eingehen (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Die Sn-O-Kontakte ( $3.07 \text{ \AA}$ )<sup>[10]</sup> bewirken eine stark verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination an den Sn-Zentren (Summe der C-Sn-C-Bindungswinkel  $340.1^\circ$ ), während das übrige Sn-Atom ideal tetraedrisch koordiniert ist.

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

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  $\text{R}_3\text{M}$ -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.

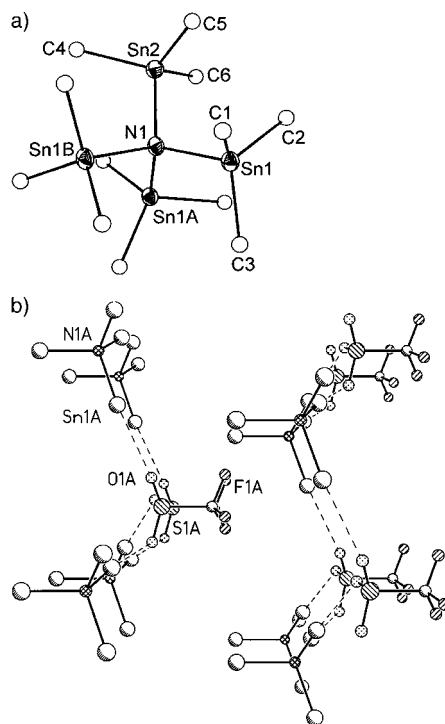


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von [N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> in **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-N1 2.178(5), Sn2-N1 2.177(5), Sn1-C1 2.120(11), Sn1-C2 2.137(11), Sn1-C3 2.159(12); C1-Sn1-C2 113.1(5), Sn1-N1-Sn2 108.6(4), Sn1A-N1-Sn1 110.3(4), Σ(C-Sn1-C) 340.1. 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 [Å] (experimentelle Werte in Klammern).<sup>[12]</sup>

L	<i>r</i> (NL <sub>3</sub> )	<i>r</i> ([NL <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> )	<i>r</i> (PL <sub>3</sub> )	<i>r</i> ([PL <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> )
SiH <sub>3</sub>	1.769	1.891	2.280	2.318
SiMe <sub>3</sub>	1.794	1.948	2.293 (2.244) <sup>[c]</sup>	2.357
SnH <sub>3</sub>	2.065	2.200	2.559	2.600
SnMe <sub>3</sub>	2.083 (2.036) <sup>[a]</sup>	2.232 (2.178) <sup>[b]</sup>	2.567	2.623 (2.547) <sup>[d]</sup>

[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<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (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.<sup>[11]</sup> Wegen der deutlich weniger polaren Sn-P-Bindungen weist das [P(SnMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Ion in **2** den im Vergleich zu Stannylphosphanen (ca. 2.52 Å)<sup>[13]</sup> unauffälligen Sn-P-Abstand von 2.547(1) Å auf. **2** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4/nmm*, die für alle Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen des Kations jeweils einen Sn-O-Kontakt impliziert (Abbildung 2).<sup>[9]</sup> Entsprechend sind die Sn-Atome wie in **1** stark verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (Sn-O 3.12 Å, Summe der C-Sn-C-Bindungswinkel 342°). Das ideal tetraedrisch aufgebaute Sn<sub>4</sub>P-Gerüst ist im Unterschied zu den Methylgruppen an den Sn-Atomen sowie den O- und F-Atomen der OTf-Anionen nicht fehlgeordnet.

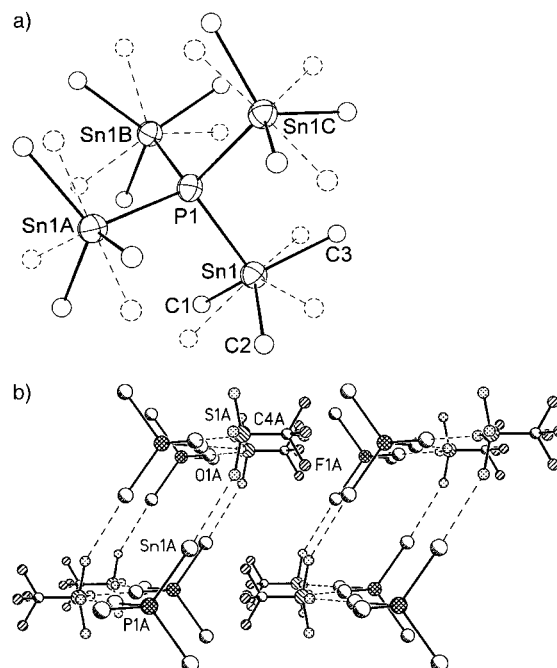


Abbildung 2. a) Molekülstruktur von [P(SnMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> in **2**. Die Me-Gruppen sind zu 50 % fehlgeordnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-P1 2.547(1), Sn1-C1 2.11(2), Sn1-C2 2.13(2), Sn1-C3 2.13(2); Sn1-P1-Sn2 108.80(2), Sn1B-P1-Sn1 110.81(5), Σ(C-Sn1-C) 342(2). b) Packung von **2** im Kristall. Die Me-Gruppe an den Zinnatomen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die CF<sub>3</sub>- und SO<sub>3</sub>-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 <sup>1</sup>H- und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils nur ein breites Signal ohne Sn-Satelliten bei δ = 0.43 bzw. –325. Korrespondierend dazu weist das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum statt des erwarteten Dubletts ein breites Signal bei δ = 37.6 (ν<sub>1/2</sub> = 430 Hz) auf, wobei die Lage des Signals für ein fünffach koordiniertes, basenstabilisiertes Stannylumion spricht.<sup>[14]</sup> Wird zu den THF-Lösungen „freies“ (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>P (δ(<sup>31</sup>P, 25 °C) = –328.0) hinzugegeben, so ändern sich die Multikern-NMR-Spektren nicht, was nur durch Dissoziation und einen schnellen Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-Austausch auf der NMR-Zeitskala erklärt werden kann. Das in THF bis –25 °C besser lösliche BPh<sub>4</sub>-Salz **2'**, das durch Umsetzung von (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>P mit Me<sub>3</sub>SnF in Gegenwart von NaBPh<sub>4</sub> 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 δ = –314.0 mit einem komplexen Sn-Satellitenmultiplett sichtbar, das einem „eingefrorenen“ Kation-THF-Komplex eines gleichzeitig von (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>P und THF basenstabilisierten Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-Ions und nicht dem intakten [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>-Ion zugeordnet werden kann. Bemerkenswerterweise reicht die Nucleophilie von E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (E = N, P) gegenüber der von Me<sub>3</sub>SiOTf in Hexan nicht aus, um entsprechende Oniumsalze zu bilden. Dagegen führt die Umsetzung von E(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (E = N, P) mit Me<sub>3</sub>SiOTf 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)  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  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 würfelförmige Kristalle erhalten werden, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und luft- sowie hydrolyseempfindlich sind. Ausbeute: 0.93 g (1.14 mmol, 50 %). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{O}_3\text{NSSn}_4$  (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  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 28 °C):  $\delta = 0.36$  (s,  $w_{1/2} = 75$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 28 °C):  $\delta = -1.3$  (s,  $w_{1/2} = 40$  Hz);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 88.5$  (s,  $w_{1/2} = 430$  Hz);  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 28 °C):  $\delta = -79.6$  (s).

**2:** Zu einer Lösung von 0.77 g (2.46 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  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 farblos 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  $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{O}_3\text{PSSn}_4$  (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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -3.3$  (s),  $\text{CF}_3$ -Signal nicht sichtbar;  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -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)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  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) NaBPh<sub>4</sub> 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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -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. Dehnicke, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 676.
- [9] **1:** trigonal, Raumgruppe  $R3$ ,  $a = b = 10.0939(1)$ ,  $c = 21.655(4)$  Å,  $Z = 3$ ,  $V = 1910.7(5)$  Å<sup>3</sup>, 1064 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.0332$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.0895$  (alle Daten). **2:** tetrago-

nal, Raumgruppe  $P4/nmm$ ,  $a = b = 12.4613(19)$ ,  $c = 8.885(2)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 1379.7(4)$  Å<sup>3</sup>, 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 ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71707$  Å,  $\omega$ -Scan,  $T = 203$  K). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXL97), Verfeinerung gegen  $F^2$  mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL97). 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 CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] Die Sn-O-Abstände in  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$ , das Polymerketten mit trigonalbipyramidal koordinierten Sn-Atomen bildet, betragen 2.34–2.37 Å: M. Driess, C. Monsé, K. Merz, unveröffentlichte Ergebnisse; Synthese von  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$ : 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 Basisätze) 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{Te}^{\text{II}}$ -Komplex\*\*

Holger Fleischer\* und Dieter Schollmeyer

Tellur(II)-thiolate,  $\text{Te}(\text{SR})_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ), sind nicht nur von chemischem,<sup>[1–5]</sup> sondern auch von biochemischem Interesse.<sup>[6]</sup> 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.