

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.

Dampfabscheidung) von HgTe- oder CdTe-Halbleitern. Wir berichten im Folgenden über die Synthese der ersten Verbindung dieser Substanzklasse und die Kristallstruktur des Monohydrates.

Durch Umsetzung von TeO_2 mit $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ gelang uns in einer reduktiven Eliminierung nach Gleichung (1) die



Herstellung von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.^[7] Unter Lichtausschluss ist $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zufolge zerfällt $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ beim Bestrahlen mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) rasch nach einer Kinetik erster Ordnung unter Bildung von Te und $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, was auf einen monomolekularen Mechanismus der Photolyse hindeutet. Ersten Ergebnissen zufolge können die OH-Gruppen von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ acetyliert werden, über dessen Chemie werden wir ausführlich an anderer Stelle berichten.

Aus einer wässrigen Lösung von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ in Ethanol wurde bei -45°C der Komplex $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten.^[8] Der Te-O-Abstand liegt zwischen denen bekannter, intramolekular-dativer O \rightarrow Te-Wechselwirkungen, z.B. 223.7(8) pm in 2-Benzamidyl(bromo)tellur^[11] und 324.4(2) pm in 4-Methoxyphenyl(*O*-methylxanthogenato)tellur.^[12] Die Summe aller Bindungswinkel am Te-Zentrum beträgt ungefähr 310° , die Konfiguration am dreifach koordinierten Te-Atom lässt sich als stark verzerrt trigonal-pyramidal beschreiben. Im Festkörper sind die $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ -Moleküle über O3-H3 \cdots O6'-Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten miteinander verbunden (Abbildung 1),

durch eine n(O)- σ^* (Te-S)-Wechselwirkung (32.8 kJ mol $^{-1}$) zustande kommt, ist mit 296.4 pm im isolierten Molekül deutlich länger als im Festkörper. Die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der OCH_2 - und SCH_2 -Gruppen entsprechen denen von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, was auf eine vollständige Dissoziation des Adduktes in CDCl_3 hindeutet. Die absoluten Werte der S-Te-S-Torsionswinkel liegen hingegen, wie bei anderen $\text{Te}(\text{SR})_2$ -Verbindungen auch,^[4] in beiden Fällen (ber.: 75.1 und 81.1°) nahe bei 90°, was auf starke, hyperkonjugative (n_p)S 1 - σ^* (Te-S 2)-Wechselwirkungen (69.3 kJ mol $^{-1}$) zurückgeführt werden konnte.

Experimentelles und Methoden

NMR: Bruker DRX 400, 25 °C, $B_1(^1\text{H}) = 400.0$, $B_1(^{125}\text{Te}) = 126.387$ MHz; Standards: TMS (^1H) und $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ (^{125}Te). IR: Mattson Galaxy 2030 FTIR, Auflösung 4 cm $^{-1}$, CsI-Pressling, 4000–200 cm $^{-1}$.

$\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$: $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (10.24 g, 131.1 mmol) und TeO_2 (5.00 g, 31.4 mmol) wurden unter Lichtausschluss und Zusatz von 0.2 mL konz. HCl in 40 mL Methanol suspendiert, die Suspension wurde 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, der feste Rückstand mehrmals mit Methanol gewaschen, die vereinigten Filtrate wurden eingeengt und bei -45°C zwei Tage aufbewahrt. $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ fiel als gelborangefarbener, kristalliner Niederschlag aus. Ausbeute: 5.32 g (60.1%). Schmp. 58–60 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%): $\text{C}_{4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Te}}$, $M_r = 281.84$ g mol $^{-1}$; ber.: C 17.05, H 3.58; S 22.75; gef.: C 17.06, H 3.48, S 22.41; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz, 2H; OCH_2), 3.33 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz, 2H; SCH_2), 2.30 (br., 1H; OH); $^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1234.2$; IR: $\nu = 3275$ vs (v(O-H)), 2909 s (v(C-H)), 2858 s (v(C-H)), 1465 s ($\delta(\text{CH}_2)$), 1403 s ($\delta(\text{CH}_2)$), 1013 vs (v(C-O)), 726 (v(S-C)), 417 m (v(Te-S)), 335 s (v(TeS $_2$)).

Die Ab-initio-Rechnungen wurden auf Rechnern des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Mainz mit dem Programm paket GAUSSIAN94 durchgeführt.^[15, 16]

Eingegangen am 11. April 2000 [Z14973]

- [1] W. Mazurek, A. G. Moritz, M. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, 143–146.
- [2] E. A. Stukalo, E. M. Yur'eva, L. N. Markovskii, *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 343–346.
- [3] T. Chivers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1185–1194.
- [4] H. Fleischer, S. Stauf, D. Schollmeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3725–3729.
- [5] R. E. Allan, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. A. Paver, M.-A. Rennie, C. A. Russell, P. R. Raithby, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1727–1730.
- [6] A. Albeck, H. Weitman, B. Sredni, M. Albeck, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1704–1712.
- [7] Die Reaktivität von Monothioglycol unterscheidet sich somit erheblich von der von *o*-Sulfanylphenol, welches Te^{IV} nicht zu Te^{II} reduziert: a) Werner Schnabel, Dissertation, Universität Hamburg, **1980**; b) K. von Deuten, W. Schnabel, G. Klar, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 161–165.
- [8] $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 299.86$, Schmp. 45–47 °C, monoklin, Raumgruppe Pc , $a = 1104.1(4)$, $b = 480.5(2)$, $c = 870.7(3)$ pm, $\beta = 103.769(5)$ °, $V = 0.4486(5)$ nm 3 ; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.220$ Mg m $^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 187$ K, Kristallgröße $0.125 \times 0.145 \times 0.228$ mm 3 ; Siemens-P4-Diffraktometer, $\theta_{\text{max.}} = 56^\circ$, 4166 Reflexe, davon 2115 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.055$), beobachtet 1692, $R = 0.0525$ ($|F| > 4\sigma(F)$), $wR2 = 0.1291$, max./min. Restelektronendichte 2.51/–1.65 e Å $^{-3}$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92),^[9] Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97).^[10] Wasserstoffatome reitend verfeinert. Die Wasserstoffatome des Wassermoleküls wurden in der Analyse der

Abbildung 1. Packung von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Te1-S1 239.4(3), Te1-S2 240.1(3), Te1-O7 249.5(10), S1-C1 179.9(12), S2-C4 181.5(12), C1-C2 149.9(17), C4-C5 149.2(18), C2-O3 143.4(17), C5-O6 142.8(14), O3-O6' 276.2(12), O7-S1' 277.4(14), O7-S2' 252.2(15); S1-Te1-S2 101.3(1), S1-Te1-O7 75.2(3), S2-Te1-O7 133.0(3), Te1-S1-C1 103.8(4), Te1-S2-C4 104.5(4), S1-C1-C2 114.6(8), S2-C4-C5 111.3(8) C1-C2-O3 113.6(10), C4-C5-O6 113.0(10), O3-H3-O6' 174.6; O7-Te1-S1-C1 152.9(5), O7-Te1-S2-C4 – 8.6(6), C1-S1-Te1-S2 – 75.4(4), C4-S2-Te1-S1 – 88.8(4), C2-C1-S1-Te1 – 72.2(8), C5-C4-S2-Te1 – 81.6(8), O3-C2-C1-S1 – 63.9(12), O6-C5-C4-S2 178.9(8).

wobei die Strukturparameter der H-Brücke denen in festem Wasser entsprechen.^[13] Benachbarte Ketten sind über kurze O–H \cdots S-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (vgl. Lit. [14]).

Die starken intermolekularen Wechselwirkungen führen zu deutlichen Unterschieden zwischen der ab-initio-optimierten Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und seiner Struktur im Kristall. Insbesondere die Te-O-Bindung, die

Einkristallröntgenstruktur nicht gefunden, ihre Präsenz konnte aber anhand der relativen Intensitäten der Signale der O- und der C-gebundenen H-Atome im ¹H-NMR-Spektrum anderer Kristalle aus der gleichen Probe nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-143980“ 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).

- [9] SIR, Programm zur automatischen Lösung von Kristallstrukturen durch Direkte Methoden: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435–436.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [11] L. Dupont, O. Dideberg, J. Lamotte, L.-J. Piette, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 849.
- [12] S. Husebye, K. Maarthmann-Moe, O. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 754–756.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl., Cornell University Press, Cornell, **1960**.
- [14] K. Mereiter, A. Preisinger, A. Zellner, W. Mikenda, H. Steidl, *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1275–1277.
- [15] GAUSSIAN94, Revision E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] Die Geometrieeoptimierungen und Energieberechnungen von Te(SCH₂CH₂OH)₂·H₂O (*C₁*-Symmetrie) wurden auf dem MP2-Niveau mit dem Doppel-Zeta-Pseudopotential-Basisatz nach Hay und Wadt^[17] zuzüglich Polarisationsfunktionen für Te, S, O und C nach Höllwarth et al. (MP2/LANL2DZP) durchgeführt,^[18] die Berechnung der hyperkonjugativen Wechselwirkung in der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Basis nach Reed et al.^[19]
- [17] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [18] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237–240.
- [19] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

Spinfrustration in einem dimeren Mn^{II}-Komplex mit Metallocen-substituierten α -Nitronyl-Nitroxid-Radikalen**

Daniel Ruiz-Molina, Christian Sporer, Klaus Wurst, Peter Jaitner* und Jaume Veciana*

Die Synthese neuer molekularer magnetischer Materialien, die aus paramagnetischen Metallionen und rein organischen Radikalliganden aufgebaut sind, hat in den letzten Jahren enormes Interesse geweckt.^[1] Derartige Systeme sind in ihrer Strukturvielfalt magnetischen Verbindungen, die aus paramagnetischen Metallionen und diamagnetisch koordinierten Liganden aufgebaut sind, überlegen. Von allen stabilen organischen Radikalen ist die Verbindungsklasse der α -Nitronyl-Nitroxide (NIT) die wohl am meistem verwendete Ligandenart. Da Nitroxylgruppen nur schwach koordinierend wirken, ist kürzlich über α -Nitronyl-Nitroxide mit zusätzlichen koordinierenden Funktionalitäten berichtet worden.^[2,3] Diese weitere Koordinationsstelle eröffnet den Zugang zu neuen Komplexen, deren Vielfalt von diskreten Molekülen^[4] über High-Spin-Cluster^[5] bis zu zwei- oder dreidimensionalen magnetischen Strukturen reicht.^[6] Einen weiteren erfolgreichen Zugang zu Systemen mit großer Austauschwechselwirkung bietet der Einsatz von mehrfach koordinierenden Polyyradikalen. Iwamura et al. beschrieben kürzlich ein solches Heterospinsystem aus Polyyradikalen und Mangan(II)-hexafluoracetetylacetone, dessen zwei- oder dreidimensionales Netz ferrimagnetisches Verhalten aufweist.^[7] Wir berichten hier über den Einsatz des von uns erstmals hergestellten Ruthenocen-substituierten α -Nitronyl-Nitroxid-Diradikals [Ru(NIT)₂]^[8] (siehe Schema 1) als mehrfach koordinierende radikalischen Liganden für paramagnetische Metallionen, wobei die erhaltenen Komplexe unkonventionelles magnetisches Verhalten aufweisen.

Der Komplex $[(\text{Mn}(\text{hfac}))_2(\text{Ru}(\text{NIT})(\text{IMH}))_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_{16}$ **1** (hfac = Hexafluoracetetylacetone; IMH = reduzierte Form des Imino-Nitroxids) wurde durch Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$ erhalten. Während der Reaktion wird das Diradikal $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$ gemäß Schema 1 teilweise zum

[*] Prof. J. Veciana, Dr. D. Ruiz-Molina

Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus Universitari de Bellaterra 08193, Cerdanyola (Spanien)
Fax: (+34) 93-580-5729
E-mail: vecianaj@icmab.es

Prof. P. Jaitner, C. Sporer, Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie der
Universität Innsbruck
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2934
E-mail: Peter.Jaitner@uibk.ac.at

[**] Diese Arbeit wurde vom DGES (Projekt PB96-0802-C02-01), vom CIRIT (Projekt SGR 96-00106), vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien (Projekt P 13128), vom österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft und Verkehr (BMWV), von der Acciùn Integrada Hispano-Austriaca (HU-1999-0015) und von der EU (3MD Network des TMR-Programms, ERBFMRX CT980181) unterstützt. C.S. dankt dem BMWV für ein Forschungsstipendium und D.R.M. der Generalitat de Catalunya für ein Postdoc-Stipendium. Die Autoren danken einem der Gutachter für wertvolle Anregungen.