

Umsetzungen mit dem Zintl-Ion Sn_9^{4-} Kristallstrukturanalysen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_3\text{Sn-OH}$ und $\text{K}_2[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sn}_2\text{Te} \cdot 1\text{en}^1$. Synthese des Anions $\text{Sn}_2\text{Te}_3^{2-}$ ²

Thomas F. Fässler^{*}, Uwe Schütz

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätsstr. 6, CH-8092 Zürich, Switzerland

Eingegangen 2 Januar 1997; hergesehen 9 Januar 1997

Abstract

The Zintl anion Sn_9^{4-} reacts with $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Sn}$ to form $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_3\text{Sn-OH}$ (**1**), which has been fully characterized. X-ray analysis shows that **1** is monomer and that the hydroxo-group is singly coordinated with an Sn–O distance of 2.017(7) Å. NMR-spectroscopic studies show a fast exchange of the hydrogen atoms of the hydroxo-group. Reaction of Sn_9^{4-} with elemental tellurium leads to the formation of the anion $[\text{Te}_2\text{Sn}(\mu_2\text{-Te})_2\text{SnTe}_2]^{4-}$ (**2a**) and by addition of Me_3NO to $[\text{Sn}(\mu_2\text{-Te})_3\text{Sn}]^{2-}$ (**3a**). X-ray analysis of $\text{K}_2[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sn}_2\text{Te}_6 \cdot 1\text{en}$ shows, that **2a** has a diborane-type structure. All compounds have been characterized by ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn -, and ^{125}Te -NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Das Zintl-Anion Sn_9^{4-} reagiert mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Sn}$ zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_3\text{Sn-OH}$ (**1**), welches vollständig, strukturanalytisch charakterisiert wurde. Im Festkörper ist **1** monomer und besitzt eine unverbrückte Hydroxogruppe mit einem Sn–O-Abstand von 2.017(7) Å. NMR-Untersuchungen belegen einen schnellen Austausch der Wasserstoffatome der Hydroxogruppe. Durch die Umsetzung von Sn_9^{4-} mit elementarem Tellur konnte das Anion $[\text{Te}_2\text{Sn}(\mu_2\text{-Te})_2\text{SnTe}_2]^{4-}$ (**2a**) und bei Zusatz von Me_3NO das Anion $[\text{Sn}(\mu_2\text{-Te})_3\text{Sn}]^{2-}$ (**3a**) dargestellt werden. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{K}_2[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sn}_2\text{Te}_6 \cdot 1\text{en}$ zeigt, daß für **2a** ein zu Diboran analoger Bau vorliegt. Sämtliche Verbindungen wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn - und ^{125}Te -NMR-spektroskopisch charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Zintl anion; X-ray analysis; NMR spectroscopic analysis

1. Einleitung

Ligandenfreie (nackte) Elementcluster der IV. Hauptgruppe sind in Form ihrer Anionen seit über 100 Jahren bekannt [1]. Durch Extraktionen von Legierungen der nominellen Zusammensetzung “ A_4E_9 ” (A = Na, K; E = Ge, Sn, Pb) lassen sich konzentrierte Lösungen von E_9^{4-} -Ionen (ca. 0.1 M an E_9^{4-} in Ethylendiamin) herstellen [2]. Diese außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Lösungen

wirken stark reduzierend [3], was ihre Verfügbarkeit für weitere Reaktionen einschränkt. So sind bisher nur die Umsetzungen von E_9^{4-} -Ionen mit der Übergangsmetallverbindung $\text{Cr}(\text{Mes})(\text{CO})_3$ (Mes = Mesitylen) beschrieben, welche zu den Komplexen $[\text{E}_9\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]^{4-}$ führten (E = Sn [4], Pb [5]).

Die prinzipielle Gültigkeit des Synthesprinzips, Hauptgruppenelement-Verbindungen durch metallorganische Gruppen zu stabilisieren, zeigt sich in vielen Beispielen mit homoatomaren Einheiten der V. Hauptgruppe [6]. Viele neutrale [7–9] und anionische [10–13] Hauptgruppenelement-Bausteine lassen sich unter Erhalt oder Veränderung ihrer Struktur in übergangsmetallorganische Cluster einbauen.

Eine andere Möglichkeit größere Hauptgruppenelement-Bausteine herzustellen besteht im Aufbau über

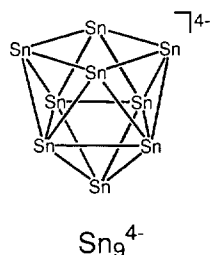
^{*} Corresponding author. Fax: (+41) 1 632 1149; e-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch.

¹ Herrn Professor G. Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

² 2,2,2-crypt = Kryptofix = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1.10-diazobicyclo-(8.8.8)hexacosan, en = Ethylendiamin.

monomere Einheiten. Dabei erscheint es vorteilhaft, wenn die Hauptgruppenelemente bereits an eines oder mehrere Übergangsmetallorganische Fragmente koordiniert sind [14–16]. Schöne Beispiele aus dem Bereich der IV. Hauptgruppe, die zum Aufbau von Käfigmolekülen führten, sind die Synthese von $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ aus SnCl_2 und $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ [15], oder die Darstellung von gemischten Hauptgruppenelement-Einheiten wie Thiostannat(II)- bzw. Zinnoxidhydrat-Komplexen aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Sn}$ und S^{2-} bzw. O_2 [16]. Der schrittweise Aufbau von gemischten Hauptgruppenelement-Verbindungen ist für den Fall der Einschleppreaktionen von Telluratomen in homonucleare Bindungen von Elementorganylanen der IV. Hauptgruppe weitaus besser untersucht [17–19]. Nach unserem Wissen sind jedoch bisher keine erfolgreichen Umsetzungen von E_9^{4-} -Ionen mit Chalkogenen beschrieben worden.

In diesem Zusammenhang und im Rahmen unserer Untersuchungen zur Struktur, Eigenschaft und Reaktivität nackter Hauptgruppenelementcluster [20–22] haben wir nun auch Reaktionen des Zintl-Ions Sn_9^{4-} mit metallorganischen Reagenzien, sowie mit Hauptgruppenelement-Verbindungen untersucht und berichten hier über die Ergebnisse der Umsetzung von Sn_9^{4-} mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ und den Umsetzungen mit elementarem Tellur.



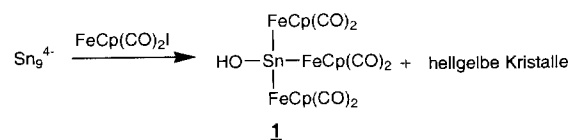
2. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_3\text{Sn-OH}$ (1)

Bei der Umsetzung einer en-Lösung von Sn_9^{4-} mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ in Toluol erhält man aus der rotbraunen Reaktionslösung zunächst hellgelbe Kristalle,³ die bisher nicht weiter charakterisiert werden konnten (vgl. Schema 1). Aus der überstehenden Lösung scheiden sich nach mehreren Tagen dunkelrote Kristalle der Verbindung **1** ab. Im IR-Spektrum wird neben den für

unverbrückte Carbonylliganden typischen Streckschwingungen eine Absorption bei 3617 cm^{-1} beobachtet. Die Bande deutet auf das Vorliegen von unverbrückten Hydroxogruppen hin, die direkt an ein Metallzentrum gebunden sind [23].

Zur Klärung der Struktur von **1** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1–3 wiedergegeben. Wie Abb. 1 zeigt liegen molekulare Einheiten vor, in denen das Zinn verzerrt tetraedrisch von drei $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Einheiten und einer Hydroxogruppe umgeben ist. Die Fe–Sn Abstände sind nahezu gleich (2.612(2) bis 2.615(2) Å) und liegen im Abstandsbereich, der typisch für vierfach koordinierte Zinnverbindungen mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Einheiten als Liganden ist (vgl. z.B. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{SnCl}_3$ 2.467(2) Å und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnMe}_2$ 2.605(5) Å [24]). Das Molekül besitzt C_1 -Symmetrie. Die drei Winkel Fe–Sn–Fe liegen zwischen 114.34° und 117.29° , so daß die Eisenatome und das Zinnatom eine nur leicht verzerrte trigonale Pyramide bilden. Der Sn–OI Abstand liegt mit 2.017(7) Å ebenfalls im Bereich anderer experimentell bestimmter Sn–O-Abstände (siehe z.B. $(\text{Bu}_2\text{FSn})_2(\mu_2\text{-OH})_2$ 2.012 bzw. 2.194 Å [25]). Der Sn–O-Kontakt ist jedoch länger als in Me_3SnOH (1.999(6) Å), in welchem die Hydroxogruppe ebenfalls unverbrückt auftritt und das Zinnatom nur vierfach koordiniert ist [23]. Das Sauerstoffatom O1 ist dem Fe1-Atom zugeneigt (Fe1–Sn–O 98.7° gegenüber Fe2–Sn–O 104.3° bzw. Fe3–Sn–O 104.0°) und liegt gestaffelt mit den beiden Carbonylliganden des Fe1 vor. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht aus der Differenzfourieranalyse entnommen werden und wurden mit idealisierten Abständen rechnerisch bestimmt.

Neben dem Infrarotspektrum belegt auch das ^1H -NMR-Spektrum die Existenz einer Hydroxogruppe. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** weist zwei Signale auf, je ein Singulett, welches den Cyclopentadienylliganden (4.48 ppm) und der Hydroxogruppe (0.63 ppm) zugewiesen werden können. Bei Temperaturerniedrigung findet eine Verbreiterung des Signals bei höherem Feld statt, bis es schließlich bei -60°C vollständig verschwindet. Nach kurzer Zeit tritt auch bei tiefer Temperatur ein zweites Signal geringer Intensität im Bereich der Cp-Liganden auf (4.67 ppm). Dieses Signal bleibt bei anschließender Temperaturerhöhung erhalten und deutet auf eine Zersetzung von **1** hin, die auch durch die Bildung eines Niederschlags (nach ca. einer



Schema 1.

³ Monoklin C, $a = 9.480(2)$, $b = 12.190(2)$, $c = 8.630(2)$ Å, $\beta = 98.58(2)$. NMR-Spektren (D_8 -Toluol): ^1H 3.46 ppm, ^{13}C 44.6 ppm.

Tabelle 1
Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1** und **2**^a

	1	2
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallabmessungen	0.2 × 0.3 × 0.1	0.4 × 0.2 × 0.2
Summenformel	C ₂₁ H ₁₆ Fe ₃ O ₇ Sn	C ₁₉ H ₄₀ K ₂ N ₃ O ₆ SnTe ₃
Kristallsystem	monoklin	triklin
Gitterkonstanten (Å, °)	<i>a</i> = 15.610(2) <i>b</i> = 9.588(1), <i>β</i> = 111.15(1) <i>c</i> = 16.292(2)	<i>a</i> = 10.514(2), <i>α</i> = 88.06(3) <i>b</i> = 10.966(2), <i>β</i> = 85.30(3) <i>c</i> = 14.310(3), <i>γ</i> = 84.02(3)
Volumen (Å ³)	2274.1(5)	1634.9(6)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Temperatur (K)	293	123
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	1.947	2.003
Absorptionskoeff μ (mm ⁻¹)	3.001	3.693
<i>F</i> (000)	1304	934
Datensammlung		STOE IPDS (Graphit-Monochromator, Mo K α)
Bildplattenabstand (mm)	80	80
φ -Bereich, $\Delta\varphi$	0–135°, 1.5°	0–270°, 2.0°
Anzahl der Bildaufnahmen (Belichtungsdauer)	90 (20 min)	97 (20 min)
θ -Bereich (°)	3.92 bis 24.15	3.97 bis 23.98
Index-Bereich	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	12522	9239
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	3569 (0.060)	4619 (0.074)
Unabhängige Reflexe	2961; <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3460; <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)
Absorptionkorrektur		DECAY 1 (STOE IPDS)
Strukturlösung, Verfeinerung		SHELXS-86, SHELXL-93 volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate
Anzahl verfeinerter Parameter	290	308
Maximale/Mittlere Verschiebung	–0.031/0.001	0.022/0.002
Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1.110 und –0.621	1.202 und –1.473
<i>R</i> ₁ ^b	0.051	0.057
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^b	0.135	0.155
Gewichtungsschema für <i>wR</i> ₂ (<i>a</i> , <i>b</i>)	0.0245; 23.4850	0.0719; 22.3682
'Goodnes of fit'	1.223	1.140

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406394(1), –406393(2), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^b $R_1 = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o$, $R_w = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum wF_o^4\}^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Stunde) erkennbar wird. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, eines für die Carbonylliganden bei 215.9 ppm und eines bei 83.2 ppm für die Cp-Gruppen. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum wird zunächst ein Signal bei 1546.4 ppm beobachtet. Nach einigen Stunden tritt ebenfalls ein weiteres Signal auf, welches wir dem Zersetzungsprodukt zuweisen. Die Signale zeigen keine ¹³C-Satelliten.

3. Synthese der Anionen Sn₂Te₆⁴⁻ und Sn₂Te₃²⁻. Kristallstrukturanalyse von K₂[K–(2,2,2-crypt)]₂Sn₂Te₆ (3)

Die Umsetzung von Sn₉⁴⁻ mit elementarem Tellur in en liefert das Zintl-Ion [Te₂Sn(μ_2 -Te)₂SnTe₂]⁴⁻ (**2a**) und bei Zusatz von Me₃NO das Anion [Sn(μ_2 -

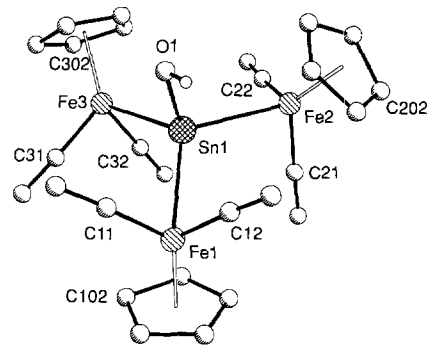
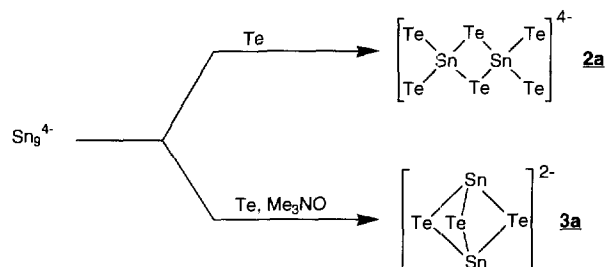
Te)₃Sn]²⁻ (**3a**). Die Ionen konnten als K₂[K–(2,2,2-crypt)]₂- (**2**) bzw. [K–(2,2,2-crypt)]₂-Salz (**3**) isoliert werden (vgl. Schema 2 und Abbn. 2 und 3).

Über ein Salz der gleichen Zusammensetzung wie **2** wurde vor kurzem berichtet [26], doch weisen die Einkristalle von **2** abweichende Gitterkonstanten auf, was auf eine andere Anordnung im Kristall schließen ließ. Da die früher durchgeführte Kristallstrukturanalyse zudem auf Grund von Fehlordnungen nur ungenügend verfeinert werden konnte, wurde die Kristallstruktur von **2** erneut bestimmt. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abbn. 2 und 3, Tabelle 1, 4 und 5) belegt für das Anion **2a** dieselbe Struktur wie sie auch in (R₄N)₄ · **2a** (R = Me [27], R = Et [28]) und bei anderen Anionen des Typs E₂X₆⁴⁻ (E = Ge, X = S [29], Se [30]; E = Sn, X = S [31], Se [32,33]) beobachtet werden. Die Strukturen der Anionen können als zwei kantenverknüpfte,

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für 1

Sn1–O1	2.017(7)	Fe3–C31	1.73(2)
Sn1–Fe1	2.615(2)	Fe3–C32	1.75(1)
Sn1–Fe2	2.614(2)	C11–O11	1.18(1)
Sn1–Fe3	2.612(2)	C12–O12	1.17(2)
Fe1–C11	1.70(1)	C21–O21	1.16(2)
Fe1–C12	1.73(1)	C22–O22	1.16(2)
Fe2–C21	1.71(2)	C31–O31	1.15(2)
Fe2–C22	1.73(2)	C32–O32	1.16(2)
O1–Sn1–Fe1	98.7(2)	C21–Fe2–C22	92.1(7)
O1–Sn1–Fe2	104.3(2)	C31–Fe3–C32	95.0(7)
O1–Sn1–Fe3	104.0(2)	C201–Fe2–Sn1	139.1(9)
Fe2–Sn1–Fe1	114.34(5)	C202–Fe2–Sn1	145.5(7)
Fe3–Sn1–Fe1	117.29(6)	C203–Fe2–Sn1	107.9(5)
Fe3–Sn1–Fe2	115.04(6)	C204–Fe2–Sn1	85.3(4)
C11–Fe1–Sn1	84.3(4)	C205–Fe2–Sn1	99.5(6)
C12–Fe1–Sn1	85.3(4)	O11–C11–Fe1	176.7(11)
C21–Fe2–Sn1	89.3(4)	O12–C12–Fe1	176.5(11)
C22–Fe2–Sn1	92.9(4)	O21–C21–Fe2	177.6(12)
C31–Fe3–Sn1	90.2(5)	O22–C22–Fe2	176.7(13)
C32–Fe3–Sn1	85.6(4)	O31–C31–Fe3	177.2(13)
C11–Fe1–C12	94.1(6)	O32–C32–Fe3	178.2(12)

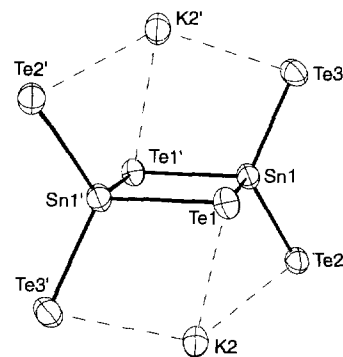
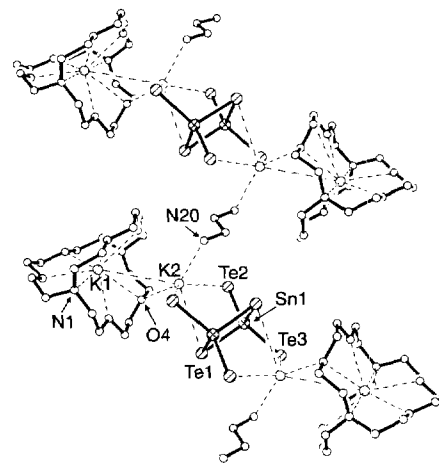
Abb. 1. Struktur von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_{\text{Sn}}\text{-OH}$ (1).

Schema 2.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für 1

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn1	1832(1)	424(1)	9690(1)	35(1)
O1	852(5)	-627(8)	9969(5)	58(2)
Fe1	1109(1)	320(2)	7972(1)	45(1)
Fe2	3308(1)	-1098(2)	10380(1)	53(1)
Fe3	1886(1)	2854(2)	10432(1)	53(1)
C101	2150(8)	1635(13)	7883(7)	57(3)
C102	1270(9)	2229(15)	7425(10)	76(4)
C103	779(9)	1279(17)	6746(8)	74(4)
C104	1332(10)	178(17)	6786(8)	79(4)
C105	2181(8)	369(14)	7481(8)	66(3)
C11	106(8)	670(14)	8124(7)	60(3)
O11	-591(6)	973(13)	8208(6)	98(4)
C12	1041(9)	-1460(15)	8114(7)	65(3)
O12	969(8)	-2666(10)	8163(7)	97(3)
C201	3784(17)	-2689(20)	11277(14)	148(11)
C202	3861(15)	-3060(21)	10464(20)	148(9)
C203	3004(12)	-3128(17)	9862(12)	97(5)
C204	2390(10)	-2767(12)	10231(9)	72(4)
C205	2841(16)	-2474(16)	11101(10)	110(6)
C21	3724(8)	-438(18)	9624(9)	76(4)
O21	4033(6)	33(16)	9134(7)	117(5)
C22	3861(9)	167(17)	11141(9)	79(4)
O22	4264(7)	970(12)	11676(8)	115(4)
C301	1857(10)	1727(15)	11517(8)	71(4)
C302	2220(11)	3995(16)	11614(9)	79(4)
C303	2551(10)	2638(17)	11787(8)	77(4)
C304	1058(10)	2409(19)	11148(9)	85(5)
C305	1294(14)	3878(19)	11215(10)	104(6)
C31	1107(11)	3508(16)	9457(10)	86(4)
O31	577(10)	3983(14)	8828(8)	145(6)
C32	2853(10)	3171(13)	10158(8)	65(3)
O32	3508(7)	3390(11)	10000(7)	91(3)

Abb. 2. Struktur des Anions Sn_2Te (2a) mit koordinierenden Kaliumionen. Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{K}_2[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$ (2) entlang der b -Achse mit verbrückenden Ethylen-diaminmolekülen.

verzerrte EX_4 -Tetraeder mit zwei verbrückenden und vier terminalen X-Atomen aufgefaßt werden. In der Struktur von **2** besitzt der Sn_2Te_2 -Vierring ein kristallographisches Inversionszentrum in der Ringmitte. Je zwei terminale und ein verbrückendes Telluratom weisen kurze Abstände zu einem Kaliumatom K2 auf. Die K2–Te-Abstände liegen im Bereich von 3.546(4) bis 3.787(4) Å und streuen somit um dem Mittelwert, der auch in der Zintlphase $K_6[Sn_2Te_6]$ gefunden wird (Abstandsbereich 3.42 bis 3.94 Å) [34]. Im Unterschied zu der früher bestimmten Modifikation von **2** ist das Kaliumatom zusätzlich an das Stickstoffatom eines Ethylendiaminmoleküls koordiniert (K2–N20 2.85(1) Å). Die C-Atome des Ethylendiaminmoleküls sind symmetrisch um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet, so daß das Lösungsmittelmolekül als Brücke zwischen zwei K2-Atomen fungiert und sich im Kristall entlang der *b*-Richtung eine eindimensionale Kette $(\cdots K^+ \cdots NH_2(CH_2)_2H_2N \cdots K^+ \cdots Te_2SnTe_2-SnTe_2^{4-} \cdots)_n$ ausbildet (Abb. 3). Die weitere Koordination von K2 an ein Sauerstoffatom des Kryptofixmoleküls (K2–O4 2.80(1) Å) liegt im Abstandsbereich der üblicherweise zwischen K^+ -Ionen und O-Atomen in $[K-(2,2,2-cryp)]_n$ -Einheiten beobachtet wird. (vgl. z. B. K1–O 2.71(1) Å bis 2.88(1) Å).

Im 1H -NMR-Spektrum von **2** sind wie erwartet drei Singulett-Signale für das Kryptofix zu beobachten. Ein breites Signal bei 1.36 ppm ist der NH_2 -Gruppe der im Kristall eingeschlossenen Ethylendiaminmoleküle zuzuordnen, das Signal für die CH_2 -Gruppen ist von den Signalen des Lösungsmittels und den Signalen des Kryptofixmoleküls verdeckt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die entsprechenden Signale des Kryptofix und des Ethylendiamins beobachtet. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist in D_7 -DMF (Dimethylformamid) bei $-50^\circ C$ zwei Signale auf, wovon das bei -1212.8 ppm

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) für **2**

Sn1–Te1	2.834(2)	Te2–K2	3.634(4)
Sn1–Te2	2.704(2)	Te3'–K2	3.546(4)
Sn1–Te3	2.704(2)	K1–K2	4.262(5)
Sn1–Te1'	2.831(2)	K1–O4	3.09(1)
Sn1–K2	4.054(4)	K2–O4	2.80(1)
Sn1–K2'	4.083(4)	K2–N20	2.85(1)
Te1–K2	3.787(4)		
Te1'–Sn1–Te1	92.41(5)	Te3'–K2–Te2	135.9(1)
Te2–Sn1–Te1	111.46(5)	Te1–K2–Sn1	42.20(5)
Te3–Sn1–Te1	108.36(5)	Te2–K2–Sn1	40.74(4)
Te3–Sn1–Te2	119.22(5)	Te3'–K2–Sn1	97.67(9)
Te3–Sn1–K2'	169.81(6)	Te3'–K2–Sn1'	40.75(5)
K2–Sn1–K2'	122.40(6)	Te2–K2–Sn1'	97.90(9)
Sn1'–Te1–Sn1	87.58(5)	Te1–K2–Sn1'	41.95(5)
Sn1'–Te1–K2	74.63(6)	Sn1–K2–Sn1'	57.60(6)
Te2–K2–Te1	76.13(8)	Sn1–K2–K1	154.2(1)
Te3'–K2–Te1	76.53(8)	Sn1'–K2–K1	124.5(1)

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn1	4063(1)	4581(1)	1189(1)	36(1)
Te1	3415(1)	6076(1)	–390(1)	39(1)
Te2	2681(1)	2629(1)	1381(1)	42(1)
Te3	4108(1)	6045(1)	2666(1)	46(1)
K1	1314(3)	2064(3)	6570(2)	40(1)
K2	3446(3)	2794(3)	8860(2)	47(1)
N20	4450(13)	9052(13)	1020(9)	50(3)
C20	4488(14)	9585(14)	64(10)	40(3)
N1	2678(13)	3335(13)	5012(10)	52(3)
N2	–13(11)	849(12)	8215(8)	41(3)
O1	81(9)	2526(10)	4870(6)	42(2)
O2	–951(9)	973(9)	6270(6)	41(2)
O3	1615(11)	4467(11)	6752(9)	62(3)
O4	872(10)	3318(10)	8484(7)	49(3)
O5	3836(9)	1031(10)	5896(7)	44(3)
O6	2715(10)	199(10)	7657(8)	48(3)
C1	1768(15)	3667(17)	4276(12)	55(5)
C2	978(15)	2675(16)	4099(10)	46(4)
C3	–815(15)	1672(16)	4680(10)	47(4)
C4	–1693(14)	1500(15)	5553(11)	42(4)
C5	–1775(13)	689(15)	7107(10)	41(4)
C6	–940(14)	74(15)	7834(11)	44(4)
C7	3180(15)	4440(17)	5422(12)	56(5)
C8	2241(19)	5147(18)	6055(14)	66(5)
C9	1136(24)	5143(17)	7563(13)	74(6)
C10	313(24)	4442(22)	8139(14)	88(8)
C11	123(15)	2720(18)	9191(12)	56(5)
C12	–725(15)	1847(18)	8802(11)	55(5)
C13	3786(15)	2508(15)	4589(11)	47(4)
C14	4611(14)	1791(15)	5319(11)	45(4)
C15	4561(15)	443(14)	6610(12)	48(4)
C16	3789(16)	–453(15)	7132(12)	52(4)
C17	1942(15)	–657(16)	8118(12)	52(4)
C18	874(14)	57(15)	8761(11)	46(4)

von zwei Satelliten umgeben ist. Diese zeigen die Kopplung der Zinnatome in **2a** mit benachbarten ^{125}Te -Atomen an. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum von **2** beobachten wir drei Signale mit je einem Paar von ^{119}Sn -Satelliten. Zwei der Signale sind den unterschiedlich gebundenen Te-Atomen in **2a** zuzuordnen, das dritte könnte von der monomeren Einheit $SnTe_3^{2-}$ herrühren. Das Gleichgewicht $2a \rightleftharpoons 2SnTe_3^{2-}$ wurde NMR-spektroskopisch auch in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel beobachtet [26]. Im Gegensatz zu den dort durchgeführten NMR-Untersuchungen finden wir keine weiteren Signale. Da die Signale von **2a** in DMF gegenüber denen in en und NH_3 stark verschoben sind, ist ein direkter Vergleich der chemischen Verschiebungen mit früher aufgenommenen Spektren nicht möglich.

Während Einschleppungsreaktionen von Sauerstoffatomen in das Zinn-Polyedergerüst durch Umsetzung mit Me_3NO [35] nicht zum Erfolg führten, erfolgt bei zusätzlicher Anwesenheit von Tellurpulver die Bildung des Anions **3a**. Die Einkristallstrukturanalyse von

[K-(2,2,2-crypt)]₂Sn₂Te₃ (**3**)⁴ zeigt, in Übereinstimmung mit einer bereits früher durchgeführten Analyse [36], das Vorliegen von fehlgeordneten [Sn(μ₂-Te)₃Sn]²⁻-Anionen (vgl. Schema 2). Im Unterschied zu unserer Darstellung über Sn₉⁴⁻, wurden Kristalle der Verbindung **3** in der früheren Arbeit durch Extraktion von nicht eindeutig definierten Phasengemengen nominaler Zusammensetzung K₂Te/SnTe bzw. von Legierungen KSn_{0,53}S_{0,33}Te_{0,67} mit flüssigem NH₃ bzw. en und Kryptofix erhalten. Ein NMR-spektroskopischer Nachweis von **2a** in den Extraktionslösungen war dort allerdings nicht möglich.

Wir haben im Verlaufe der Untersuchungen der Verbindung **3** ¹¹⁹Sn- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren von in D₇-DMF gelösten Kristalle aufgenommen. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt ein Hauptsignal mit Te-Satelliten bei -1374.4 ppm und ein schwaches Signal bei tieferem Feld. Im Vergleich zu tellurärmeren **2a** liegt das Signal von **3a** bei höherem Feld. Dieser Gang der chemischen Verschiebungen wurde auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet [26,37]. Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum erhält man sechs Signale im Bereich von 398 ppm bis -299 ppm, wobei nur das intensivste bei 288.0 ppm Sn-Satelliten aufweist und somit **3a** zugeordnet werden kann.

4. Diskussion

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß das Zintl-Ion Sn₉⁴⁻ als Zinnquelle für den Aufbau von zinnhaltigen Übergangsmetallkomplexen und gemischten Hauptgruppenelement-Verbindungen geeignet ist.

Die Umsetzung von Sn₉⁴⁻ mit CpFe(CO)₂I führt zur gewünschten Ausbildung von Zinn-Eisen-Bindungen. Dies ist mit der Spaltung der Zinn-Zinn-Bindungen und mit dem Abbau des Zinn-Polyedergerüsts verbunden. Eine analoge Umsetzung mit dem Zintl-Ion P₇³⁻ führt zwar unter Erhalt der Struktur des Anions zu [CpFe(CO)₂]₃P₇ [10], doch stellt dies eher eine Ausnahme dar, wie andere Umsetzungen von E₇³⁻-Ionen mit metallorganischen Reagenzien belegen (E = P [10], As [38], Sb [39]).

Das Auftreten unverbrückter Hydroxogruppen an vierfach koordiniertem Zinn ist bei Zinnorganyle selten und wurde bisher nur mit den sterisch anspruchsvollen Mesitylenliganden in der Verbindung Mes₃SnOH [23] erreicht. Wie Verbindung **1** zeigt, kann die Funktion der abschirmenden Liganden auch von übergangsmetallorganischen Fragmenten übernommen werden. Die temperaturabhängigen NMR-Un-

tersuchungen belegen einen schnellen Austausch der Protonen der Hydroxogruppe.

Die Beispiele der Umsetzungen mit Tellurpulver zeigen, daß das Zintl-Ion Sn₉⁴⁻ im Prinzip auch als Ausgangsverbindung zum Aufbau von gemischten, ligandenfreien Hauptgruppenelement-Verbindungen geeignet ist. Die Isolierung zweier Anion mit unterschiedlichen Zinn/Tellur-Anteilen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zeigt, daß die schrittweise Darstellung gemischter Anionen eine Alternative zum basischen Abbau von binären Chalkogeniden [29,40] und der Extraktion ternärer oder quarternärer Legierungen [26,28,30,36,37] ist.

5. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von nachgetrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator, Molekularsieb) [41] durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert [42] und mit Argon gesättigt. Ethylendiamin wurde über CaH₂, Toluol über Na/Benzophenon abdestilliert. Die Extraktion der erstarrten Schmelzen K₄Sn₉ wurden entsprechend einer früher beschriebenen Vorschrift durchgeführt [21].

Die NMR-Spektren wurden auf einem 300 MHz-Spektrometer der Firma Bruker (¹H-NMR 300.13 MHz, ¹³C-NMR 75.48 MHz, ¹¹⁹Sn-NMR 111.75 MHz, ¹²⁵Te-NMR 94.69 MHz), die IR-Spektren auf einem FT-IR Spectrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. In den NMR-Spektren stehen positive δ-Werte (in ppm) für Tieffeldverschiebungen. Die ¹¹⁹Sn-Spektren sind auf Sn(Me)₄, die ¹²⁵Te-Spektren auf Te(Me)₂ bezogen. Die Intensitäten der IR-Absorptionen wurden abgeschätzt und durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter; br = breit.

5.1. Umsetzung von Sn₉⁴⁻ mit FeCp(CO)₂I

3.6 ml (0.36 mmol) einer en-Lösung von K₄Sn₉ werden in ein Schlenkgefäß, welches mit einem Septum verschlossen ist, einpipetiert. In einem separaten Gefäß werden 0.33 g (1.086 mmol) FeCp(CO)₂I eingewogen und in Toluol aufgenommen. Die en-Lösung wird mit dieser tiefroten Toluol-Lösung überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 48 Stunden erhält man in einer ersten Fraktion schwach-gelbe Kristalle. Das dekantierte Lösungsmittelgemisch wird unter reduziertem Druck bis auf 1 ml eingeengt. Nach 4 Tagen erhält man in einer zweiten Fraktion dunkelrote Kristalle von **1**. Ausbeute 0.282 g (38% bezogen auf FeCp(CO)₂I).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CaF₂-Platten, cm⁻¹): 3617 vw νOH; 2020 vw(sh), 2001 vw(sh),

⁴ Trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}c1$, $a = 11.683(1)$, $c = 21.887(3)$ Å, $V = 2587$ Å³ (152 K).

1980 m(sh), 1958 s, 1932 s, 1911 w(sh); 1892 vw(sh) ν CO.

NMR-Spektren in C_6D_6 . 1H -NMR (300 K): $\delta = 0.75$ (OH); $\delta = 4.55$ (Cp); ^{13}C -NMR: $\delta = 83.3$ (Cp); $\delta = 216.1$ (CO); ^{119}Sn -NMR: $\delta = 1622.8$; $\delta = 1946.2$. NMR-Spektren in D_8 -Toluol. 1H -NMR (310 K): $\delta = 0.63$ (OH); $\delta = 4.48$ (Cp); $\delta = 4.67$ (Cp); ^{13}C -NMR (310 K): $\delta = 83.2$ (Cp); $\delta = 215.9$ (CO); 1H -NMR (253 K): $\delta = 1.23$ (OH); $\delta = 4.45$ (Cp); $\delta = 4.68$ (Cp); 1H -NMR (223 K): $\delta = 4.50$; $\delta = 4.66$ (Cp). ^{13}C -NMR (223 K): $\delta = 83.3$; $\delta = 83.6$ (Cp); $\delta = 215.6$; $\delta = 216.1$ (CO). ^{119}Sn -NMR (223 K): $\delta = 1445.8$; $\delta = 1546.4$.

Elementaranalyse ($M = 666.6$, $C_{21}H_{16}Fe_3O_7Sn$): ber. C 37.84%, H 2.42%, Fe 25.13%, Sn 17.81%; gef. C 37.7%, H 2.4%, Fe 25.3%, Sn 18.2%.

5.2. Darstellung des Anions $Sn_2Te_6^{4-}$ durch Umsetzung von Sn_9^{4-} mit elementarem Tellur

0.12 g (0.33 mmol) Kryptofix und 0.41 g (3.21 mmol) elementares Tellur werden in einem Schlenkgefäß vorgelegt. 1.35 ml des en-Extrakts von K_4Sn_9 wird auf das Feststoffgemenge aufpipetiert. Das Gefäß wird bei Raumtemperatur gelagert. Nach 24 Stunden filtriert man die Lösung vom ungelösten Rückstand ab und überschichtet die en-Lösung mit Toluol. Nach 2 Tagen erhält man tiefrote Kristalle von **2**. Ausbeute 0.18 g (52% bezogen auf eine 0.1 M en-Lösung von Sn_9^{4-}).

NMR-Spektren in D_7 -DMF: 1H -NMR (300 K): $\delta = 1.36$ (en); $\delta = 2.47$, 3.40, 3.52 (Kryptofix); ^{13}C -NMR (300 K): $\delta = 46.2$ (en); $\delta = 53.8$, 67.7, 70.7 (Kryptofix); ^{119}Sn -NMR (223 K): $\delta = 1212.8$; $^1J(^{119}Sn-^{125}Te) = 1711$ Hz; $\delta = -1299.6$. ^{125}Te -NMR (223 K): $\delta = 42.6$; $\delta = -11.2$; $\delta = -148.1$ $^1J(^{119}Sn-^{125}Te) = 2004$ Hz, 2521 Hz, 2119 Hz. Elementaranalyse ($M = 1972.5$, $C_{38}H_{80}K_4N_6O_{12}Sn_2Te_6$): ber. C 22.61%, H 3.79%, Sn 12.41%, Te 40.03%; gef. C 21.5%, H 3.9%, Sn 13.1%, Te 41.3%.

5.3. Darstellung des Anions $Sn_2Te_3^{2-}$ durch Umsetzung von Sn_9^{4-} mit elementarem Tellur und Me_3NO

0.108 g (0.846 mmol) Tellur, 0.018 g (0.24 mmol) Me_3NO und 0.094 g (0.25 mmol) Kryptofix werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenkgefäß vorgelegt. 0.21 ml des en-Extrakts von K_4Sn_9 wird auf das Feststoffgemisch aufpipetiert und anschließend 14 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Man filtriert den Rückstand ab und überschichtet die intensiv rote Lösung mit 1 ml Toluol. Nach 18 Stunden bei 23 °C erhält man wenig hellrote quaderförmige Kristalle von **3**. Ausbeute 0.04 g (14% bezogen auf eine 0.1 M en-Lösung von Sn_9^{4-}). NMR-Spektren in D_7 -DMF: 1H -NMR (300 K): $\delta = 2.59$, 3.59, 3.62 (Kryptofix); ^{13}C -NMR (300 K): $\delta = 53.5$, 67.2, 70.0 (Kryptofix); ^{119}Sn -NMR (223 K): $\delta = -770.7$; $\delta = -1374.4$ $^1J(^{119}Sn-^{125}Te) = 624$ Hz;

^{125}Te -NMR (223 K): $\delta = 398.7$; $\delta = 288.0$; $\delta = 120.5$; $\delta = -196.5$; $\delta = -257.6$; $\delta = -299.8$. Elementaranalyse ($M = 1451.4$, $C_{36}H_{72}K_2N_4O_{12}Sn_2Te_3$): ber. Sn 16.36%, Te 26.38%; gef. Sn 15.1%, Te 25.8%.

Dank

Wir danken der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Joannis, C.R. Acad. Sci. 113 (1891) 795.
- [2] E. Zintl, A. Harder, Z. Phys. Chem. 154 (1931) 47.
- [3] K. Plöbl, Dissertation, Universität Heidelberg, 1983.
- [4] B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 870.
- [5] B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1990) 937.
- [6] O.J. Scherer, Comments Inorg. Chem. 6 (1987) 1.
- [7] A. Foust, M.S. Forster, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5631.
- [8] M.E. Barr, B.R. Adams, R.R. Weller, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 3052.
- [9] O.J. Scherer, T. Brück, Angew. Chem. 99 (1987) 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 59.
- [10] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, Chem. Eur. J. 2 (1996) 238.
- [11] G. Fritz, H.W. Schneider, W. Hönle, H.G. von Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 584 (1990) 21; Z. anorg. allg. Chem. 585 (1990) 51.
- [12] G. Fritz, K.D. Hoppe, W. Hönle, D. Weber, D. Mujica, V. Manriquez, H.G. von Schnering, J. Organomet. Chem. 249 (1983) 63.
- [13] M. Baudler, T. Eitzbach, Angew. Chem. 103 (1991) 590; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 580.
- [14] K. Merzweiler, L. Weisse, Z. Naturforsch. Teil B: 45 (1990) 971.
- [15] B. Schiemenz, G. Huttner, Angew. Chem. 105 (1993) 295; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 297.
- [16] B. Schiemenz, F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 458 (1993) 159.
- [17] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, Angew. Chem. 103 (1991) 873; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 834.
- [18] R.P.-K. Tan, G.R. Gillette, D.R. Powell, R. West, Organometallics 10 (1991) 546.
- [19] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1990) 1159.
- [20] T.F. Fässler, M. Hunziker, Inorg. Chem. 33 (1994) 5380.
- [21] T.F. Fässler, M. Hunziker, Z. anorg. allg. Chem. 622 (1996) 837.
- [22] T.F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, Z. anorg. allg. Chem. zur Publikation eingereicht.
- [23] H. Reuter, H. Puff, J. Organomet. Chem. 379 (1989) 223.
- [24] J.A. Zubieta, J.J. Zuckeri, in: S.J. Lippard (Red.), Progress in Inorganic Chemistry, vol. 24, New York, 1978, S. 322.
- [25] H. Puff, H. Hevendale, K. Höfer, H. Reuter, W. Schuh, J. Organomet. Chem. 287 (1985) 163.
- [26] J. Campbell, L.A. Devereux, M. Gerken, H.P.A. Mercier, A.M. Pirani, G.J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 35 (1996) 2945.
- [27] J.C. Huffman, J.P. Haushalter, A.M. Umarji, G.K. Shenoy, R.C. Haushalter, Inorg. Chem. 23 (1984) 2312.

- [28] M.A. Ansari, J.C. Bollinger, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 231.
- [29] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. anorg. allg. Chem.* 393 (1972) 241.
- [30] C.-W. Park, M.A. Pell, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4555.
- [31] R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, I.D. Gay, J.-H. Gu, B.M. Pinto, X.-M. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3706.
- [32] W.S. Sheldrick, H.G. Braunbeck, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1300.
- [33] W.S. Sheldrick, H.G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. Teil B:* 44 (1989) 851.
- [34] G. Dittmar, *Z. anorg. allg. Chem.* 453 (1978) 68.
- [35] M.A. Edelman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1116.
- [36] M. Björqvinnsson, H.P.A. Mercier, K.M. Mitchell, G.J. Schrobilgen, G. Strohe, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 6046.
- [37] R.C. Bruns, L.A. Devereux, P. Granger, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2615.
- [38] B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, J.C. Huffmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1032.
- [39] S. Charles, B.W. Eichhorn, S.G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5837.
- [40] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113.
- [41] M. Schütze, *Angew. Chem.* 70 (1958) 697.
- [42] D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, 2. Ausgabe, 1980.