

## Neue metallorganisch substituierte Zinn–Tellur-Verbindungen.

### Synthese und Kristallstrukturen von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ , $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$

New Organometallic Tin–Tellurium Compounds.

Syntheses and Crystal Structures of  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ ,  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  and  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$

Kurt Merzweiler\*, Harald Kraus

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **49b**, 621–626 (1994); eingegangen am 4. November 1993

Tin, Tellurium, X-Ray

Organometallic tin halides  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  ( $\text{R} = \{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ ,  $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$ ) react with  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  to form the compounds  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  **1**,  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  **2** and  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$  **3**. According to crystal structure determinations, **1** and **2** contain planar  $\text{Sn}_2\text{Te}_2$  rings. **3** consists of an adamantane-like  $\text{Sn}_4\text{Te}_6$  framework.

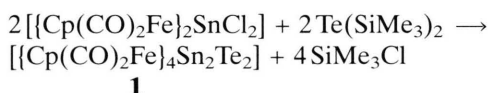
## Einleitung

Metallorganisch substituierte Zinnhalogenide reagieren mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  zu Zinn–Chalkogen-Ringen und -Käfigen [1–3]. Beispiele dafür sind  $[\{(\text{CO})_4\text{Co}\}_4\text{Sn}_2\text{E}_2]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$  und  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ . Um zu überprüfen, ob entsprechende Tellurderivate auf dem gleichen Wege zugänglich sind, untersuchten wir die Reaktion von  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  ( $\text{R} = \{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ ,  $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$ ) mit  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ .

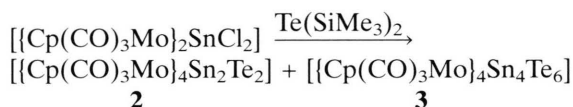
## Ergebnisse und Diskussion

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$  reagiert mit  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Abspaltung von  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  zu  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**1**). Führt man diese Reaktion in einem Ether/THF-Gemisch als Lösungsmittel durch, so beobachtet man sofort nach der Zugabe von  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  einen Farbwechsel von orange nach rotbraun. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile bleibt **1** als ein braunes Pulver zurück, das aus heißem Toluol umkristallisiert werden kann. Man erhält dabei **1** in Form schwarzer Stäbchen, die sich in THF und Toluol mäßig lösen. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist **1** dagegen unlöslich. Im IR-Spektrum von **1** fin-

det man  $\nu\text{CO}$ -Schwingungen bei 1993, 1973, 1935 und  $1920\text{ cm}^{-1}$ .



Im Vergleich zu  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$  reagiert  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{SnCl}_2]$  mit  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  wesentlich heftiger. Bei Raumtemperatur führt die Umsetzung unter starker CO-Entwicklung zu schwarzen, schwerlöslichen Zersetzungsprodukten. Dagegen läßt sich die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  besser kontrollieren, und man erhält ein Produktgemisch, das zu ca. 20% aus  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**2**) und zu ca. 80% aus  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$  (**3**) besteht.



Wie die Bildung von **3** als Hauptprodukt zeigt, werden bei dieser Reaktion nicht nur Sn–Cl-, sondern auch in erheblichem Umfang Sn–Mo-Bindungen gespalten. Im Gegensatz dazu bleiben die Sn–Fe-Bindungen bei der Umsetzung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$  mit  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  intakt, und wir konnten bisher keine Hinweise auf die Bildung eines zu **3** analogen  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$  finden.

Das Gemisch aus **2** und **3** läßt sich durch Behandeln mit heißem Toluol auftrennen. Dabei geht **2**

\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. K. Merzweiler.

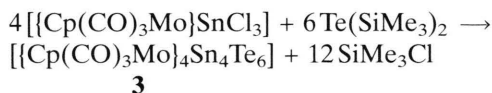
Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **1**, **2** und **3**\*.

| Verbindung                                   | $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ | $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2] \cdot \text{Toluol}$                         | $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6] \cdot 2,5 \text{ Toluol}$                    |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Raumgruppe                                   | $P2_1/n$                                                        | $P\bar{1}$                                                                                                  | $P2_1/n$                                                                                                    |
| Meßtemperatur                                | 193 K                                                           | 233 K                                                                                                       | 200 K                                                                                                       |
| Gitterkonstanten                             |                                                                 |                                                                                                             |                                                                                                             |
| <i>a</i>                                     | 732,9(5) pm                                                     | 935,3(5) pm                                                                                                 | 1324,2(7) pm                                                                                                |
| <i>b</i>                                     | 2315,2(18) pm                                                   | 1001,2(5) pm                                                                                                | 2498,8(14) pm                                                                                               |
| <i>c</i>                                     | 1027,8(11) pm                                                   | 1348,0(7) pm                                                                                                | 2058,8(15) pm                                                                                               |
| $\alpha$                                     | 90°                                                             | 71,23(3)°                                                                                                   | 90°                                                                                                         |
| $\beta$                                      | 109,19(7)°                                                      | 73,43(3)°                                                                                                   | 91,38(5)°                                                                                                   |
| $\gamma$                                     | 90°                                                             | 82,92(3)°                                                                                                   | 90°                                                                                                         |
| Zellvolumen <i>V</i>                         | $1647,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                                | $1144,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                                                                            | $6810,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                                                                            |
| Formeleinheiten <i>Z</i>                     | 2                                                               | 1                                                                                                           | 4                                                                                                           |
| Dichte (ber.)                                | 2,42 g/cm <sup>3</sup>                                          | 2,27                                                                                                        | 2,39                                                                                                        |
| Meßbereich (2 $\theta$ )                     | 3–58°                                                           | 3–52°                                                                                                       | 3–52°                                                                                                       |
| Gemessene Reflexe                            | 4790                                                            | 4688                                                                                                        | 14539                                                                                                       |
| Unabh. Reflexe                               | 4044                                                            | 4129                                                                                                        | 11060                                                                                                       |
| Unabh. Reflexe<br>mit $F_o > 3\sigma(F_o)$   | 3396                                                            | 3456                                                                                                        | 8287                                                                                                        |
| Absorptionskoeff.<br>$\mu(\text{MoK}\alpha)$ | 47,8 cm <sup>-1</sup>                                           | 31,7 cm <sup>-1</sup>                                                                                       | 43,8 cm <sup>-1</sup>                                                                                       |
| Strukturlösung                               | direkte Methoden                                                | direkte Methoden                                                                                            | direkte Methoden                                                                                            |
| Verfeinerung                                 | Sn, Te, Fe, C, O<br>anisotrop, H isotrop                        | Sn, Te, Mo, C, O<br>anisotrop, C des Lösungsmittels Toluol fehlgeordnet,<br>isotrop. H-Lagen nicht bestimmt | Sn, Te, Mo, C, O<br>anisotrop, C des Lösungsmittels Toluol fehlgeordnet, isotrop.<br>H-Lagen nicht bestimmt |
| Zahl der verfeinerten Parameter              | 239                                                             | 251                                                                                                         | 590                                                                                                         |
| <i>R/R<sub>w</sub></i> -Wert                 | 0,041/0,033                                                     | 0,045/0,039                                                                                                 | 0,052/0,046                                                                                                 |
| Meßgerät                                     |                                                                 | Stoe Stadi IV                                                                                               |                                                                                                             |
| Verwendete Rechenprogramme                   |                                                                 | SHELX-Programme [9], SCHAKAL [10]                                                                           |                                                                                                             |

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

mit gelber Farbe in Lösung, während **3** als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt.

**3** kann auch direkt aus  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}\text{SnCl}_3]$  und  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  in Toluol als Lösungsmittel synthetisiert werden. Die Reaktion setzt bereits bei Temperaturen von –40 °C ein und führt in 92% Ausbeute zu **3**, das in Form schwarzer Kristalle und eines braunen Pulvers ausfällt.



### Kristallstrukturuntersuchungen

Zur Klärung der Molekülstrukturen von **1–3** führten wir Röntgenbeugungsuntersuchungen durch. Die wichtigsten Daten zu den Kristallstrukturanalysen sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Tab. II–IV enthalten Atomkoordinaten und äqui-

valente isotrope Auslenkungsparameter. In den Tab. V–VII sind die wichtigsten Strukturparameter von **1–3** angegeben.

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Resultate der Strukturuntersuchungen von **1** und **2**. **1** und **2** enthalten danach planare  $\text{Sn}_2\text{Te}_2$ -Vierringe mit einem kristallographischen Inversionszentrum in der Ringmitte. Die  $\text{Sn}_2\text{Te}_2$ -Vierringe besitzen nahezu ideale Rhombengestalt mit Sn–Te-Abständen von 280,7(3) und 281,2(3) pm bei **1** und 281,9(2) und 282,1(2) pm bei **2**. Wie auch bei anderen Zinn–Chalkogen-Vierringen sind die E–Sn–E-Winkel (**1**: 93,6(1)°, **2**: 92,6(1)°) größer als die Winkel an den Chalkogenatomen (**1**: 86,4(1)°, **2**: 87,4(1)°) [1, 2, 4]. Bedingt durch den hohen Raumanspruch der  $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ - bzw.  $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$ -Gruppen weichen die exocyclischen Metall–Zinn–Metall-Winkel (**1**: 116,3(1)°, **2**: 120,5(1)°) deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Eine weitere Folge

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^4$ ) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**1**).  $U_{\text{eq}}$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

| Atom  | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-------------|------------|------------|-----------------|
| Sn    | −0,10867(7) | 0,07644(2) | 0,46775(5) | 0,0267(1)       |
| Te    | 0,27009(7)  | 0,03363(2) | 0,53393(5) | 0,0303(1)       |
| Fe(1) | −0,1022(2)  | 0,14586(4) | 0,6677(1)  | 0,0315(3)       |
| Fe(2) | −0,2432(2)  | 0,11867(4) | 0,2208(1)  | 0,0338(4)       |
| O(16) | −0,368(1)   | 0,2256(3)  | 0,4831(7)  | 0,083(3)        |
| O(17) | 0,2461(9)   | 0,1933(3)  | 0,6337(8)  | 0,074(3)        |
| O(26) | 0,027(1)    | 0,2136(3)  | 0,3124(8)  | 0,084(3)        |
| O(27) | 0,031(1)    | 0,0507(3)  | 0,1377(6)  | 0,064(3)        |
| C(11) | 0,023(1)    | 0,1445(3)  | 0,8828(8)  | 0,048(3)        |
| C(12) | −0,161(1)   | 0,1698(3)  | 0,8471(8)  | 0,046(3)        |
| C(13) | −0,298(1)   | 0,1276(3)  | 0,7705(9)  | 0,046(3)        |
| C(14) | −0,197(1)   | 0,0768(3)  | 0,7619(8)  | 0,044(3)        |
| C(15) | 0,004(1)    | 0,0880(3)  | 0,8297(8)  | 0,047(3)        |
| C(21) | −0,465(1)   | 0,1576(4)  | 0,0617(9)  | 0,049(3)        |
| C(22) | −0,496(1)   | 0,1663(4)  | 0,1876(9)  | 0,049(3)        |
| C(23) | −0,518(1)   | 0,1124(4)  | 0,244(1)   | 0,056(4)        |
| C(24) | −0,498(1)   | 0,0704(4)  | 0,1521(9)  | 0,053(3)        |
| C(25) | −0,466(1)   | 0,0987(4)  | 0,0386(9)  | 0,053(3)        |
| C(16) | −0,261(1)   | 0,1929(3)  | 0,5574(9)  | 0,047(3)        |
| C(17) | 0,109(1)    | 0,1736(3)  | 0,6469(9)  | 0,045(3)        |
| C(26) | −0,080(1)   | 0,1758(3)  | 0,2780(9)  | 0,045(3)        |
| C(27) | −0,075(1)   | 0,0773(3)  | 0,1768(9)  | 0,045(3)        |

Tab. III. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^4$ ) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**2**) (ohne Atome des Lösungsmittels).  $U_{\text{eq}}$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

| Atom  | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$ |
|-------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| Sn    | 0,47181(8) | 0,47028(7) | 0,37099(6) | 0,0293(2)                      |
| Te    | 0,32015(8) | 0,63767(8) | 0,50429(6) | 0,0372(3)                      |
| Mo(1) | 0,2691(1)  | 0,2478(1)  | 0,41821(8) | 0,0360(3)                      |
| Mo(2) | 0,6261(1)  | 0,6125(1)  | 0,15057(7) | 0,0319(3)                      |
| O(16) | 0,1266(9)  | 0,5411(9)  | 0,3145(7)  | 0,063(4)                       |
| O(17) | 0,563(1)   | 0,1876(9)  | 0,2533(7)  | 0,068(4)                       |
| O(18) | 0,138(1)   | 0,179(1)   | 0,2528(8)  | 0,094(5)                       |
| O(26) | 0,3660(9)  | 0,482(1)   | 0,1166(7)  | 0,065(4)                       |
| O(27) | 0,539(1)   | 0,847(1)   | −0,0440(7) | 0,079(4)                       |
| O(28) | 0,505(1)   | 0,8665(8)  | 0,2438(7)  | 0,068(4)                       |
| C(11) | 0,229(2)   | 0,028(1)   | 0,554(1)   | 0,066(6)                       |
| C(12) | 0,090(2)   | 0,106(2)   | 0,563(1)   | 0,072(6)                       |
| C(13) | 0,112(2)   | 0,232(1)   | 0,5913(9)  | 0,058(5)                       |
| C(14) | 0,260(2)   | 0,226(1)   | 0,5992(9)  | 0,053(5)                       |
| C(15) | 0,331(1)   | 0,104(1)   | 0,5753(9)  | 0,054(5)                       |
| C(16) | 0,183(1)   | 0,432(1)   | 0,3535(9)  | 0,044(4)                       |
| C(17) | 0,458(1)   | 0,213(1)   | 0,313(1)   | 0,053(5)                       |
| C(18) | 0,189(2)   | 0,204(1)   | 0,315(1)   | 0,061(5)                       |
| C(21) | 0,807(1)   | 0,430(1)   | 0,192(1)   | 0,053(5)                       |
| C(22) | 0,796(1)   | 0,445(1)   | 0,087(1)   | 0,053(5)                       |
| C(23) | 0,838(1)   | 0,581(1)   | 0,018(1)   | 0,056(5)                       |
| C(24) | 0,882(1)   | 0,657(1)   | 0,082(1)   | 0,064(6)                       |
| C(25) | 0,860(1)   | 0,562(2)   | 0,190(1)   | 0,059(5)                       |
| C(26) | 0,457(1)   | 0,529(1)   | 0,1362(8)  | 0,043(4)                       |
| C(27) | 0,572(1)   | 0,764(1)   | 0,027(1)   | 0,052(5)                       |
| C(28) | 0,548(1)   | 0,769(1)   | 0,2134(9)  | 0,047(4)                       |

Tab. IV. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^4$ ) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$  (**3**) (ohne Atome des Lösungsmittels).  $U_{\text{eq}}$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

| Atom  | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Sn(1) | 0,71710(6) | 0,29641(3) | 0,14581(4) | 0,0252(3)       |
| Sn(2) | 0,82567(7) | 0,15721(3) | 0,25670(4) | 0,0284(3)       |
| Sn(3) | 0,69256(7) | 0,29497(4) | 0,36055(4) | 0,0281(3)       |
| Sn(4) | 0,98537(6) | 0,31120(3) | 0,27018(4) | 0,0257(3)       |
| Te(1) | 0,73962(7) | 0,18685(4) | 0,13908(4) | 0,0361(3)       |
| Te(2) | 0,70605(7) | 0,18484(4) | 0,35897(4) | 0,0360(3)       |
| Te(3) | 0,87727(7) | 0,34409(4) | 0,37502(4) | 0,0314(3)       |
| Te(4) | 0,90299(6) | 0,34449(3) | 0,15260(4) | 0,0285(3)       |
| Te(5) | 0,60339(7) | 0,33107(4) | 0,24713(4) | 0,0361(3)       |
| Te(6) | 1,01547(7) | 0,20137(3) | 0,27243(5) | 0,0326(3)       |
| Mo(1) | 0,60474(8) | 0,32281(5) | 0,03328(5) | 0,0267(4)       |
| Mo(2) | 0,8286(1)  | 0,04491(4) | 0,25499(6) | 0,0306(4)       |
| Mo(3) | 0,5792(1)  | 0,32013(5) | 0,46956(6) | 0,0370(4)       |
| Mo(4) | 1,1759(1)  | 0,35953(5) | 0,27557(6) | 0,0351(4)       |
| O(16) | 0,658(1)   | 0,3916(6)  | −0,0874(6) | 0,087(6)        |
| O(17) | 0,8102(9)  | 0,2738(5)  | −0,0122(5) | 0,064(5)        |
| O(18) | 0,650(1)   | 0,4347(5)  | 0,0969(7)  | 0,078(5)        |
| O(26) | 0,929(1)   | 0,0760(5)  | 0,3892(6)  | 0,074(5)        |
| O(27) | 1,0119(9)  | −0,0334(5) | 0,2657(8)  | 0,087(6)        |
| O(28) | 0,958(1)   | 0,0787(5)  | 0,1366(6)  | 0,071(5)        |
| O(36) | 0,4245(9)  | 0,2652(7)  | 0,3719(6)  | 0,094(7)        |
| O(37) | 0,381(1)   | 0,3851(8)  | 0,4888(8)  | 0,137(9)        |
| O(38) | 0,639(1)   | 0,4333(5)  | 0,4146(8)  | 0,107(7)        |
| O(46) | 1,1601(9)  | 0,2997(6)  | 0,4085(6)  | 0,080(6)        |
| O(47) | 1,281(1)   | 0,4404(7)  | 0,3699(7)  | 0,113(7)        |
| O(48) | 1,0257(9)  | 0,4565(5)  | 0,2690(7)  | 0,069(5)        |
| C(11) | 0,475(1)   | 0,2806(7)  | −0,0260(8) | 0,053(6)        |
| C(12) | 0,434(1)   | 0,3271(7)  | 0,0046(8)  | 0,051(6)        |
| C(13) | 0,441(1)   | 0,3179(7)  | 0,0722(7)  | 0,042(5)        |
| C(14) | 0,487(1)   | 0,2673(6)  | 0,0850(7)  | 0,043(5)        |
| C(15) | 0,510(1)   | 0,2443(6)  | 0,0230(8)  | 0,044(5)        |
| C(16) | 0,638(1)   | 0,3681(7)  | −0,0426(7) | 0,054(6)        |
| C(17) | 0,737(1)   | 0,2916(6)  | 0,0054(6)  | 0,040(5)        |
| C(18) | 0,635(1)   | 0,3919(7)  | 0,0765(7)  | 0,046(6)        |
| C(21) | 0,652(1)   | 0,0548(8)  | 0,258(1)   | 0,073(9)        |
| C(22) | 0,682(2)   | 0,016(1)   | 0,304(1)   | 0,09(1)         |
| C(23) | 0,719(1)   | −0,0273(7) | 0,271(1)   | 0,073(8)        |
| C(24) | 0,717(1)   | −0,0150(7) | 0,203(1)   | 0,062(7)        |
| C(25) | 0,674(2)   | 0,0377(8)  | 0,195(1)   | 0,075(8)        |
| C(26) | 0,893(1)   | 0,0669(6)  | 0,3384(8)  | 0,045(5)        |
| C(27) | 0,946(1)   | −0,0051(6) | 0,263(1)   | 0,058(7)        |
| C(28) | 0,910(1)   | 0,0686(5)  | 0,1813(8)  | 0,050(6)        |
| C(31) | 0,551(2)   | 0,2812(9)  | 0,5697(9)  | 0,070(8)        |
| C(32) | 0,606(2)   | 0,2428(7)  | 0,5315(9)  | 0,062(7)        |
| C(33) | 0,704(1)   | 0,2654(8)  | 0,5199(8)  | 0,061(7)        |
| C(34) | 0,711(1)   | 0,3161(8)  | 0,5499(8)  | 0,068(7)        |
| C(35) | 0,614(2)   | 0,3252(9)  | 0,5797(9)  | 0,074(8)        |
| C(36) | 0,482(1)   | 0,2852(8)  | 0,4047(8)  | 0,059(7)        |
| C(37) | 0,455(2)   | 0,3625(9)  | 0,4822(9)  | 0,081(9)        |
| C(38) | 0,620(2)   | 0,3913(8)  | 0,433(1)   | 0,077(8)        |
| C(41) | 1,332(1)   | 0,344(1)   | 0,237(1)   | 0,10(1)         |
| C(42) | 1,288(2)   | 0,380(1)   | 0,195(1)   | 0,082(9)        |
| C(43) | 1,204(1)   | 0,3596(7)  | 0,1637(8)  | 0,056(6)        |
| C(44) | 1,193(1)   | 0,3046(8)  | 0,1821(8)  | 0,064(7)        |
| C(45) | 1,281(2)   | 0,294(1)   | 0,230(1)   | 0,10(1)         |
| C(46) | 1,163(1)   | 0,3208(6)  | 0,3596(8)  | 0,045(5)        |
| C(47) | 1,240(1)   | 0,4111(8)  | 0,3369(9)  | 0,070(8)        |
| C(48) | 1,076(1)   | 0,4198(6)  | 0,2724(8)  | 0,045(6)        |

Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**1**).

|                |                   |          |          |
|----------------|-------------------|----------|----------|
| Bindungslängen |                   |          |          |
| Sn–Te          | 281,2(3)          | Sn'–Te   | 280,7(3) |
| Sn–Fe(1)       | 259,7(3)          | Sn–Fe(2) | 259,3(3) |
| Fe–C(Cp)       | 209(1)–211(1)     |          |          |
| Fe–C(CO)       | 172(1)–175(1)     |          |          |
| C–O            | 115(1)–118(1)     |          |          |
| C–C(Cp)        | 138(1)–144(1)     |          |          |
| Bindungswinkel |                   |          |          |
| Te–Sn–Te'      | 93,6(1)           |          |          |
| Sn–Te–Sn'      | 86,4(1)           |          |          |
| Fe(1)–Sn–Fe(2) | 116,3(1)          |          |          |
| Fe(1)–Sn–Te    | 105,5(1)          |          |          |
| Fe(2)–Sn–Te    | 113,4(1)          |          |          |
| Fe(1)–Sn–Te'   | 117,7(1)          |          |          |
| Fe(2)–Sn–Te'   | 108,2(1)          |          |          |
| Fe–C–O         | 175,1(8)–179,1(7) |          |          |
| C–C–C(Cp)      | 106,4(8)–109,3(8) |          |          |

Tab. VI. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_2\text{Te}_2]$  (**2**).

|                |               |          |          |
|----------------|---------------|----------|----------|
| Bindungslängen |               |          |          |
| Sn–Te          | 281,9(2)      | Sn'–Te   | 282,1(2) |
| Sn–Mo(1)       | 289,8(2)      | Sn–Mo(2) | 287,7(2) |
| Mo–C(CO)       | 194(1)–198(1) |          |          |
| Mo–C(Cp)       | 233(1)–237(1) |          |          |
| C–O            | 114(2)–118(2) |          |          |
| C–C(Cp)        | 141(2)–148(2) |          |          |
| Bindungswinkel |               |          |          |
| Te–Sn–Te'      | 92,6(1)       |          |          |
| Sn–Te–Sn'      | 87,4(1)       |          |          |
| Mo(1)–Sn–Mo(2) | 120,5(1)      |          |          |
| Mo(1)–Sn–Te    | 104,7(1)      |          |          |
| Mo(2)–Sn–Te    | 117,9(1)      |          |          |
| Mo(1)–Sn–Te'   | 107,6(1)      |          |          |
| Mo(2)–Sn–Te'   | 109,7(1)      |          |          |
| Mo–C–O         | 173(1)–178(1) |          |          |
| C–C–C(Cp)      | 106(1)–110(1) |          |          |

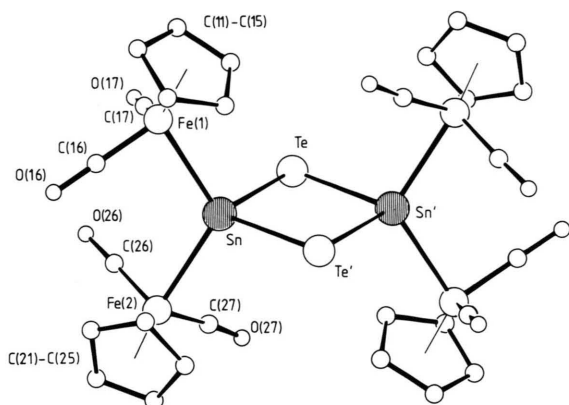
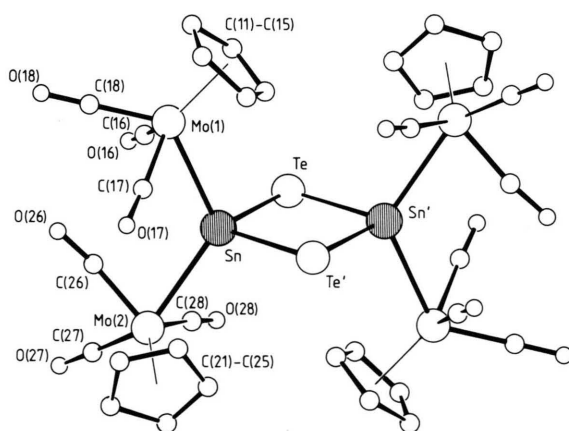
der sterischen Überfrachtung der Zinnatome ist, daß die Sn–Te-Abstände in **1** und **2** um ca. 6 pm über den Werten in  $[\text{tBu}_4\text{Sn}_2]$  (275,4(1) und 275,8(1) pm) [4] liegen.

Wie Abb. 3 verdeutlicht, enthält **3** ein  $\text{Sn}_4\text{Te}_6$ -Adamantangerüst. Die Zinnatome sind nahezu tetraedrisch von drei Telluratomen und dem Molybdänatom einer  $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$ -Einheit umgeben. Das Adamantangerüst enthält vier  $\text{Sn}_3\text{Te}_3$ -Sechsringe, die in Sesselkonformation vorliegen. Die an Zinn gebundenen  $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$ -Gruppen nehmen bezüglich dieser Sechsringe äquatoriale

Tab. VII. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6]$  (**3**).

|                   |               |             |          |
|-------------------|---------------|-------------|----------|
| Bindungslängen    |               |             |          |
| Sn(1)–Te(1)       | 275,8(2)      | Sn(1)–Te(4) | 274,0(2) |
| Sn(1)–Te(5)       | 274,2(2)      | Sn(1)–Mo(1) | 280,2(3) |
| Sn(2)–Te(1)       | 275,3(2)      | Sn(2)–Te(2) | 275,3(2) |
| Sn(2)–Te(6)       | 275,7(2)      | Sn(2)–Mo(2) | 280,7(2) |
| Sn(3)–Te(3)       | 274,6(2)      | Sn(3)–Te(2) | 275,8(3) |
| Sn(3)–Te(5)       | 274,4(2)      | Sn(3)–Mo(3) | 280,1(3) |
| Sn(4)–Te(3)       | 274,4(2)      | Sn(4)–Te(4) | 276,0(2) |
| Sn(4)–Te(6)       | 277,4(2)      | Sn(4)–Mo(4) | 279,7(3) |
| Mo–C(Cp)          | 226(2)–238(2) |             |          |
| Mo–C(CO)          | 198(2)–203(2) |             |          |
| C–O               | 112(2)–116(2) |             |          |
| C–C(Cp)           | 138(3)–145(3) |             |          |
| Bindungswinkel    |               |             |          |
| Te(1)–Sn(1)–Te(4) | 109,9(1)      |             |          |
| Te(1)–Sn(1)–Te(5) | 114,4(1)      |             |          |
| Te(4)–Sn(1)–Te(5) | 109,4(1)      |             |          |
| Te(1)–Sn(1)–Mo(1) | 104,4(1)      |             |          |
| Te(4)–Sn(1)–Mo(1) | 113,4(1)      |             |          |
| Te(5)–Sn(1)–Mo(1) | 105,3(1)      |             |          |
| Te(1)–Sn(2)–Te(2) | 111,8(1)      |             |          |
| Te(1)–Sn(2)–Te(6) | 110,6(1)      |             |          |
| Te(2)–Sn(2)–Te(6) | 110,5(1)      |             |          |
| Te(1)–Sn(2)–Mo(2) | 105,3(1)      |             |          |
| Te(2)–Sn(2)–Mo(2) | 105,6(1)      |             |          |
| Te(6)–Sn(2)–Mo(2) | 112,9(1)      |             |          |
| Te(2)–Sn(3)–Te(3) | 112,9(1)      |             |          |
| Te(2)–Sn(3)–Te(5) | 110,2(1)      |             |          |
| Te(3)–Sn(3)–Te(5) | 108,0(1)      |             |          |
| Te(2)–Sn(3)–Mo(3) | 105,6(1)      |             |          |
| Te(3)–Sn(3)–Mo(3) | 107,8(1)      |             |          |
| Te(5)–Sn(3)–Mo(3) | 112,4(1)      |             |          |
| Te(3)–Sn(4)–Te(4) | 113,4(1)      |             |          |
| Te(3)–Sn(4)–Te(6) | 111,1(1)      |             |          |
| Te(4)–Sn(4)–Te(6) | 111,5(1)      |             |          |
| Te(3)–Sn(4)–Mo(4) | 109,1(1)      |             |          |
| Te(4)–Sn(4)–Mo(4) | 104,0(1)      |             |          |
| Te(6)–Sn(4)–Mo(4) | 107,3(1)      |             |          |
| Sn(1)–Te(1)–Sn(2) | 105,4(1)      |             |          |
| Sn(2)–Te(2)–Sn(3) | 107,3(1)      |             |          |
| Sn(3)–Te(3)–Sn(4) | 105,1(1)      |             |          |
| Sn(1)–Te(4)–Sn(4) | 104,4(1)      |             |          |
| Sn(1)–Te(5)–Sn(3) | 108,1(1)      |             |          |
| Sn(2)–Te(6)–Sn(4) | 105,3(1)      |             |          |
| C–C–C(Cp)         | 104(2)–112(2) |             |          |
| Mo–C–O            | 174(1)–178(1) |             |          |

Positionen ein, während die axialen Positionen durch Telluratome besetzt sind. Das  $\text{Sn}_4\text{Te}_6$ -Gerüst weicht nur geringfügig von der idealen Adamantangeometrie ab. So betragen die Sn–Te–Sn-Winkel zwischen 104,4(1) und 108,1(1)°, und für die Te–Sn–Te-Winkel beobachtet man Werte von 108,0(1)–114,4(1)°. Die Sn–Te-Abstände entsprechen mit 274,0(2)–277,4(2) pm etwa der Summe

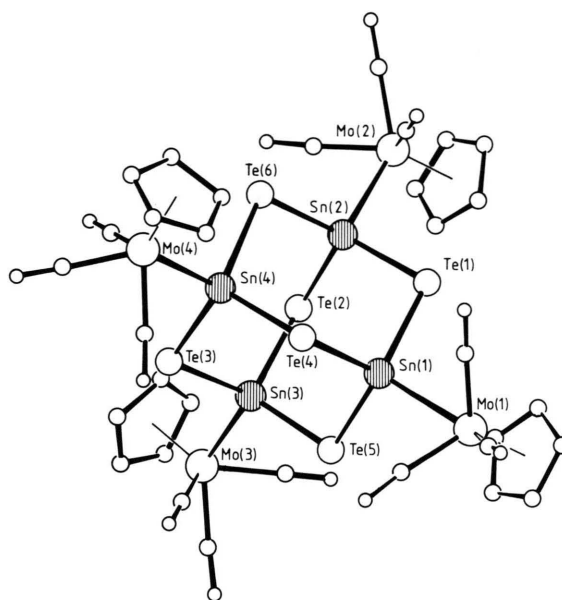
Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

der kovalenten Radien von Zinn und Tellur (275 pm) [5]. Die im Vergleich zu **1** und **2** beobachtete Verkürzung der Sn–Te-Bindungslängen dürfte auf die Verminderung der Ringspannung und die geringere sterische Überfrachtung von **3** gegenüber den Vierringverbindungen zurückzuführen sein.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnCl}_2$  [6],  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{SnCl}_2$  [7] und  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_4\text{SnCl}_3$  [8] erhielten wir nach Literaturvorschriften.

Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

### $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_4\text{Sn}_2\text{Te}_2$ (**1**)

2,6 g (4,8 mmol)  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnCl}_2$  werden in einem Gemisch aus 80 ml Ether und 20 ml THF suspendiert und mit einer Lösung von 1,4 g (5 mmol)  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  in 30 ml THF versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich dabei von orange nach rotbraun. Nach 12 h Reaktionszeit werden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert und der rotbraune Rückstand aus siedendem Toluol umkristallisiert. Man erhält dabei **1** in Form schwarzer Stäbchen. – Ausbeute: 2,0 g (69%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Fe}_4\text{O}_8\text{Sn}_2\text{Te}_2$  (1200,4)

Ber. C 28,02 H 1,68%,

Gef. C 27,9 H 1,65%.

IR (KBr),  $\nu_{\text{CO}}$ : 2000 (Sch), 1993 (sst), 1973 (sst), 1935 (sst) 1920 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ .

### $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_4\text{Sn}_2\text{Te}_2$ (**2**)

Zu einer auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 1,0 g (1,5 mmol)  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{SnCl}_2$  in 75 ml Toluol gibt man 0,6 g (2,25 mmol)  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  und erwärmt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von ca. 6 d auf Raumtemperatur. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der zu ca. 20% aus  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_4\text{Sn}_2\text{Te}_2$  (**2**) und zu ca. 80% aus  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_4\text{Sn}_4\text{Te}_6$  (**3**) besteht. **2** kann aus dem Produktgemisch durch Extraktion mit insgesamt 1,5 l Toluol herausgelöst werden, während **3** als unlösliches braunes Pulver zurückbleibt. Beim

Einengen der Extraktionslösung fällt **2** in Form gelber Blättchen aus. – Ausbeute: 0,6 g  $[\{Cp(CO)_3Mo\}_4Sn_4Te_6]$  **3** (66,6%, bezogen auf Sn), 0,15 g  $[\{Cp(CO)_3Mo\}_4Sn_2Te_2]$  **2** (13,0%, bezogen auf Sn).

$C_{32}H_{20}Mo_3O_{12}Sn_2Te_2$  (1472,8)

Ber. C 26,10 H 1,37%,

Gef. C 26,5 H 1,40%.

$C_{32}H_{20}Mo_4O_{12}Sn_4Te_6$  (2220,6)

Ber. C 17,31 H 0,91%,

Gef. C 16,9 H 0,89%.

IR-Spektren (KBr),  $\nu(CO)$ : **2** 2005 (sst), 1949 (sst), 1908 (sst)  $cm^{-1}$ ; **3** 2011 (sst), 1913 (sst)  $cm^{-1}$ .

$[\{Cp(CO)_3Mo\}_4Sn_4Te_6]$  (**3**)

Eine Suspension von 0,5 g (1,1 mmol)  $[\{Cp(CO)_3Mo\}SnCl_3]$  in 100 ml Toluol wird auf  $-78^\circ C$  gekühlt, mit 0,5 g (1,8 mmol)  $Te(SiMe_3)_2$  versetzt und innerhalb von 5 d auf  $-20^\circ C$  erwärmt. Anschließend bewahrt man die Reaktionsmischung 14 d bei  $-18^\circ C$  auf.  $[\{Cp(CO)_3Mo\}_4Sn_4Te_6]$  fällt dabei als braunes Pulver und in Form tiefroter rautenförmiger Kristalle aus. Ausbeute: 0,6 g (92%).

- [1] K. Merzweiler, L. Weisse, Z. Naturforsch. **45b**, 971 (1990).
- [2] K. Merzweiler, L. Weisse, Z. Naturforsch. **46b**, 695 (1991).
- [3] K. Merzweiler, H. Kraus, L. Weisse, Z. Naturforsch. **48b**, 287 (1993).
- [4] H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermeyer, R. Hundt, W. Schuh, R. Zimmer, J. Organomet. Chem. **379**, 235 (1989).
- [5] J. E. Huheey, Anorganische Chemie, S. 155, W. De Gruyter, Berlin (1988).

- [6] F. Bonati, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1964**, 179.
- [7] P. Hackett, A. R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **22**, 2434 (1975).
- [8] B. O'Dwyer, A. R. Manning, Inorg. Chim. Acta **38**, 103 (1980).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [10] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).