

- [5] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 691; M. A. Bennett in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 549.
- [6] Z. Shirin, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 465–469.
- [7] Wir schlagen Cœlenterat als Name für diesen Ligandentypus und Cœlenterat für seine Metallkomplexe vor; nach der Tierart *Phylum Cœlenterata* (griechisch: „hohler Bauch“). Wir danken Dr. J. A. Gerrard für den Namensvorschlag.
- [8] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [9] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1587–1599.
- [10] Wir danken Prof. D. A. House für diesen Tip.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $C_{21}H_{24}N_6Ru \cdot ZnCl_4 \cdot 3H_2O$: $M = 722.75$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.330(2)$, $b = 11.557(3)$, $c = 12.835(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.86(2)$, $\beta = 102.61(2)$, $\gamma = 93.59(2)^\circ$, $V = 1336.0(5) \text{ \AA}^3$, $F(000) = 728$, $\rho_{\text{ber.}} (Z = 2) = 1.797 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.90 \text{ mm}^{-1}$; ungefähre Kristallabmessungen $0.40 \times 0.29 \times 0.06 \text{ mm}^3$, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, $Mo_K\gamma$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), ω -Scans, $T = -85^\circ\text{C}$, 4303 gemessene, davon 4078 unabhängige Reflexe, LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, Patterson-Methode/Fourier-Synthese (SHELXS). Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate gegen alle F^2 (SHELXL93), 338 Parameter, H-Atome auf berechneten Lagen, konformativ Orientierung der Methylwasserstoffatome aus wiederholten Fourier-Synthesen bestimmt, Restelektronendichte $< 1.6 \text{ e \AA}^{-3}$, GOF 0.92, wR (alle Reflexe) = 0.156, konventioneller R -Wert [2571 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$] = 0.061. Die kristallographischen Daten (außer Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-115“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [12] Die Struktur wird durch ein komplexes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, an denen auch das Tetrachlorozincat-Ion und die drei Kristallwassermoleküle, eins davon über zwei Lagen fehlgeordnet, beteiligt sind.
- [13] R. J. Restivo, G. Ferguson, D. J. O'Sullivan, F. J. Lalor, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 3046–3052.
- [14] D. Carmona, J. Ferrer, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, M. L. Jimeno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1463–1476.
- [15] G. C. Martin, G. J. Palenik, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2027–2030.
- [16] W. Luginbühl, P. Zbinden, P. A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. E. Merbach, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2350–2355.
- [17] S. Bhambri, D. A. Tocher, *Polyhedron* 1996, 15, 2763–2770.
- [18] In Acetonitril zeigt 5 nur eine Reihe von irreversiblen Reduktionen, die bei -0.91 V (gegen SCE) beginnen, aber keine nachweisbare Oxidation innerhalb des in Acetonitril zugänglichen Meßbereichs. Ru(η^5 -benzol)-Komplexe mit dreizähnigen Stickstoffliganden verhalten sich ähnlich [6]. Wir danken Dr. A. J. Downard für die Messungen.
- [19] M. Stebler-Rothlisberger, A. Ludi, *Polyhedron* 1986, 5, 1217–1221.
- [20] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1262–1263.
- [21] A. J. Downard, G. E. Honey, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3733–3737.

mat-Ionen^[2]. Daneben spielt das Alter der Lösung eine Rolle^[3] sowie die Gesamtconzentration (in hochverdünnten Lösungen findet keine Aggregation statt). Untersuchungen von wäßrigen Wolframatlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert sind wegen der teilweise sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung schwierig durchzuführen und häufig auch schwer interpretierbar. Deshalb ist man heute noch darauf angewiesen, Kristallstrukturuntersuchungen an isolierbaren Verbindungen durchzuführen, um z. B. durch ^1H -, ^{183}W - und ^{17}O -NMR-spektroskopische Studien^[4, 5] Rückschlüsse auf den Lösungszustand ziehen zu können. Anders als bei Polymolybdaten^[6] wurde der Einfluß der in Wolframatlösungen anwesenden anorganischen Gegenionen bisher sehr wenig untersucht. Wir haben festgestellt, daß der Kationeneinfluß sehr groß sein kann, zumindest bei Feststoffen, die aus den Lösungen kristallisieren^[7]. Es gibt auch deutliche Anzeichen dafür, daß die Art der Kationen die Reaktionsabläufe in Lösung wesentlich beeinflußt. So geben ^{183}W -NMR-spektroskopische Untersuchungen in Gegenwart von Li^+ einen Hinweis darauf, daß Kationen die Protonierung von Polyoxometallaten (durch Blockieren von Sauerstoffatomen) und damit auch die Kondensationsvorgänge unterschiedlich beeinflussen^[5].

Kürzlich haben wir über Synthese und Struktur des Natriumhexawolframat $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 1 berichtet^[8]. Es wurde versucht, das entsprechende Kaliumsalz mit einer analog angesetzten Lösung herzustellen; anstelle von Natriummonowolframat $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde Kaliummonowolframat K_2WO_4 verwendet. Auf diese Weise konnte kein Kaliumhexawolframat(vi) isoliert werden. Aus der Lösung wurden nach etwa einjährigem Stehen Kristalle erhalten, deren Schwingungsspektren denen des Natriumhexawolframat zwar ähnelten, aber doch einige Abweichungen aufwiesen (Abb. 1). IR-Spektren eignen sich gut zur Identifizierung von Polyoxoanionen, weil die Anionen unterschiedlichen Typs nahezu unbeeinflußt von

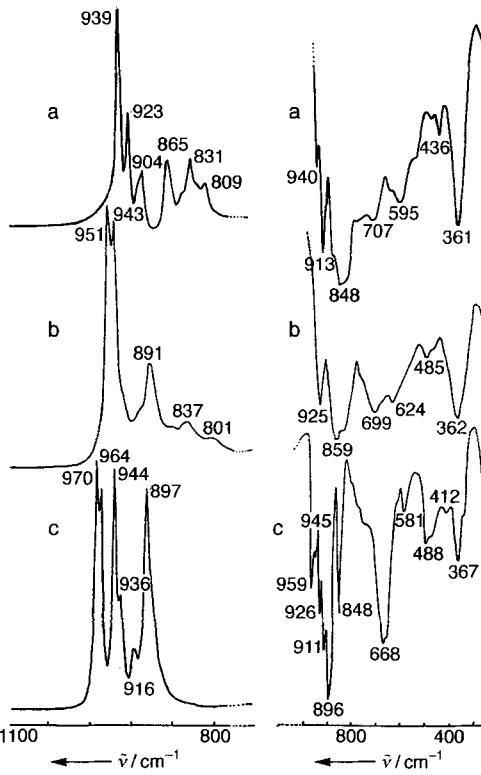


Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von a) $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 1, b) $\text{KHW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 2 und c) $\text{Na}_6\text{W}_2\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (im Bereich der W-O-Schwingungsbanden); links Raman-, rechts IR-Spektren.

$\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – ein neuartiges Isopolyoxowolframat(vi)**

Joachim Fuchs, Rosemarie Palm und Hans Hartl*

Beim Ansäuern einer wäßrigen Wolframatlösung finden Additions- (Aufweitung der tetraedrischen zur oktaedrischen Koordination von W) und Kondensationsreaktionen statt, die zur Bildung höhermolekularer Isopolywolframat-Ionen führen^[1], von denen neun Typen bekannt sind. Welcher Strukturtyp entsteht, hängt hauptsächlich vom Ansäuерungsgrad ab, d.h. vom molaren Verhältnis von Protonen zu Monowolfra-

[*] Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. J. Fuchs, R. Palm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. +30/8382424

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

den beteiligten Kationen charakteristische Banden im Finger-print-Bereich aufweisen (etwa zwischen 1000 und 300 cm⁻¹). Dagegen werden Raman-Spektren stark von den Kationen- und Wassergehalten beeinflußt. Laut Röntgenstrukturanalyse^[9] lag überraschenderweise das Kaliumpentawolframat $K_7W_5O_{19} \cdot 10H_2O$ **2** mit einem bis dahin unbekannten Polywolframat-Ion vor. Dieses Anion weist eine der drei für blockartige W_5O_{19} -Gefüre möglichen Strukturen^[10] auf und ist ein Fragment des Hexawolframat-Ions $H_3W_6O_{22}^{5-}$ und somit auch des Heptawolframat-Ions $W_7O_{24}^{6-}$ ^[11] (Abb. 2). Es besteht aus 5 WO_6 -Oktaedern

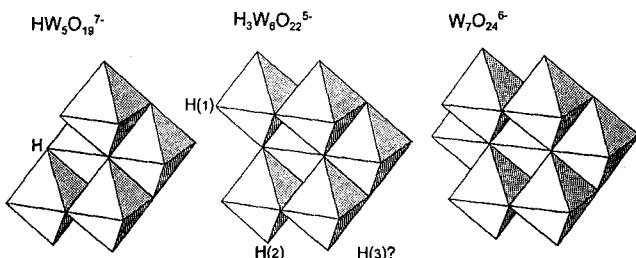
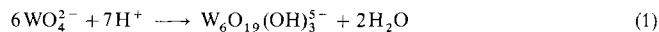


Abb. 2. Polyederdarstellung der Strukturen von $HW_5O_{19}^{7-}$, $H_3W_6O_{22}^{5-}$ und $W_7O_{24}^{6-}$.

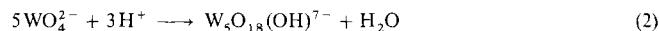
edern, von denen zwei jeweils eine freie Fläche aufweisen, also drei benachbarte terminale Sauerstoffatome enthalten. Zwei Oktaeder haben eine freie Kante mit zwei endständigen Sauerstoffatomen, ein Oktaeder hat lediglich eine freie Ecke. Von den sieben Kalium-Ionen sind fünf sowohl von Sauerstoffatomen der Polyanionen als auch von Wassermolekülen koordiniert. Sie haben sämtlich eine verbrückende Funktion und stellen eine Verbindung von einem Polyanion zu fünf benachbarten Polyanionen her. Die Koordinationszahlen betragen sechs bis acht. Die beiden übrigen Kalium-Ionen sind nur von Wassermolekülen koordiniert. Dabei werden vierkernige K^+/H_2O -Cluster, bestehend aus quadratischen Antiprismen $[K(H_2O)_8]^+$ und einfach überdachten Oktaedern $[K(H_2O)_7]^+$, gebildet; diese sind abwechselnd über gemeinsame Vierecksflächen und Kanten verbrückt (Abb. 3, rechts).

Durch Vergleich der Na^+ - und K^+ -haltigen Systeme wird deutlich, daß der Kationeneinfluß von größerer Bedeutung ist als der Ansäuerungsgrad. Sowohl das Hexawolframat **1** als auch das Pentawolframat **2** wurden nicht aus saurer, sondern aus alkalischer Lösung (pH etwa 9) erhalten.

Für das Hexawolframat-Ion ist ein Verhältnis H^+/WO_4^{2-} von 7/6 = 1.167 erforderlich [Gl. (1)]; es gehört damit wie das



Heptawolframat-Ion formal zur Gruppe der Parawolframate. Für das Pentawolframat-Ion errechnet sich ein ungefähr halb so großes Verhältnis H^+/WO_4^{2-} von 3/5 = 0.60 [Gl. (2)], wobei



tatsächlich viel schwächer angesäuert wurde, als es laut Reaktionsgleichung notwendig wäre (Ansäuerungsgrad der etwa 2 M Wolframatlösung: 0.29); bei der Herstellung von **1** mit dem Verhältnis H^+/WO_4^{2-} von 1.167 betrug der tatsächliche Ansäuerungsgrad nur 0.15.

Die Struktur von **2** ist Anlaß dafür, daß eine allgemeine und bisher auch von uns vertretene Auffassung korrigiert werden muß: In Polyoxowolframaten(vi) sollten WO_6 -Oktaeder mit drei oder mehr terminalen Sauerstoffatomen im allgemeinen nicht auftreten (Lipscomb-Regel^[12]). Sie sollten nur dann stabil sein, wenn mindestens eines der drei terminalen Sauerstoffatome der Fläche protoniert ist. Verbindung **2** enthält zwei freie Flächen (Abb. 2) und nur eine OH-Gruppe, wobei laut Berechnung der Bindungssummen das Proton nicht an einem terminalen Sauerstoffatom lokalisiert ist, sondern an dem in Abbildung 2 mit H markierten verbrückenden Sauerstoffatom. Dieses hat ohne das Proton eine Bindungsvalenzsumme^[13] von nur 1.0, während alle anderen Sauerstoffatome des Anions Bindungsvalenzsummen größer als 1.65 aufweisen.

Das Auftreten freier Oktaederflächen wird in der Literatur^[1, 14] damit erklärt, daß bei höheren pH-Werten keine diprotonierten Monometallat-Ionen an den Kondensationsreaktionen beteiligt sind (keine Möglichkeit zur Bildung geschlossener Strukturen). Die im Anion von **2** vorliegenden beiden WO_6 -Oktaeder mit jeweils drei terminalen Oxogruppen werden im Kristall teilweise von K^+ (Abb. 3, links) und über Wasserstoffbrückenbindungen von Kristallwasser koordiniert und dadurch stabilisiert. In Lösung sind derartige endständige *fac*-[MO_3]-Gruppen ($M = Mo, W$) sehr instabil und reaktiv^[15, 16], wobei die Zahl der benachbarten endständigen Oxogruppen durch Additions- oder Kondensationsreaktionen reduziert wird. Obwohl mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Methoden nicht experimentell bewiesen werden kann, daß die Pentawolframat- und Hexawolframat-Ionen Vorstufen des Anions $W_7O_{24}^{6-}$ (Abb. 2) sind, scheint dies plausibel zu sein (vgl. Lit.^[11, 14]). Der Grund dafür, daß die Anionen der Polywolframate **1** und **2** nicht analog zu $W_7O_{24}^{6-}$ durch Raman- oder ¹⁷O- und ¹⁸³W-NMR-spektroskopische Messungen^[4, 5] in Lösung nachgewiesen werden konnten, dürfte sein, daß die Anionen von **1** und **2** sofort zum stabileren, höher kondensierten Heptawolframat-Ion weiterreagieren und somit in so geringen Konzentrationen vorliegen, daß sie sich einem experimentellen Nachweis entziehen. Das in Lösung und in festem Zustand nachgewiesene $W_7O_{24}^{6-}$ hat keine freien Oktaederflächen mit *fac*-[WO_3]-Gruppen.

Experimentelles

11.2 g K_2WO_4 (0.0343 mol) werden mit 1.25 g $WO_3 \cdot H_2O$ (0.005 mol; Ansäuerungsgrad (formales Verhältnis H^+/WO_4^{2-}) = 0.2) in einer verschlossenen Cauexflasche in 12.5 mL Wasser (Wolframatkonzentration der Lösung: etwa 2 mol L⁻¹) unter CO_2 -Ausschluß bei 20 °C gerührt. Die anfangs gelbe Aufschlammung hellt sich bis zu fast weißer Farbe auf und wird filtriert. Aus der nach etwa einem Jahr völlig eingetrockneten Mutterlauge werden an der Luft haltbare Einkristalle von **2** neben zwei anderen Verbindungen erhalten (Hauptprodukt $K_10H_2W_{12}O_{42} \cdot 10H_2O$ **3**).

In etwas größeren Mengen kann **2** (fast) rein erhalten werden, wenn aus der Mutterlauge in Abständen von ca. einem Monat etwa dreimal hintereinander die

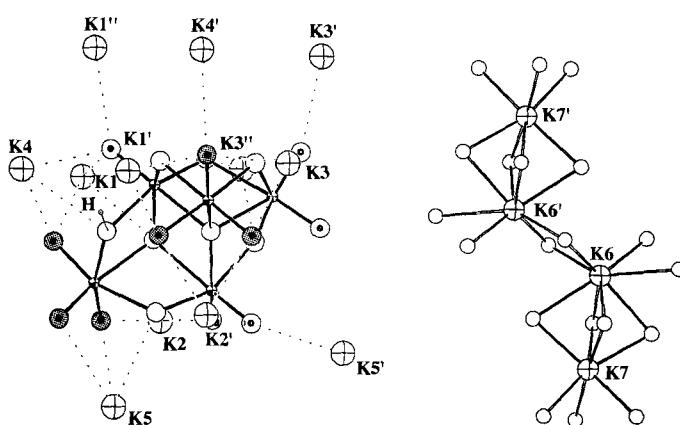


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung des Anions $HW_5O_{19}^{7-}$ (mit der Koordination durch K1 bis K5; links) und der K^+/H_2O -Polyeder von K6 und K7 (rechts); kleine Kugeln: W, mittlere: K, graue: terminale O der *fac*-[WO_3]-Gruppierung, Kugeln mit Stern: terminale O-W-O- und K-O-Bindungslängen [\AA]: $W-O_{\text{terminal}} = 1.71 - 1.79$ (Mittelwert: 1.75), $W-\mu_2-O = 1.78 - 2.34$ (2.02), $W-\mu_3-O = 1.93 - 2.31$ (2.14), $W-\mu_4-O = 2.14 - 2.26$ (2.20), $K-O = 2.63 - 3.12$ (2.89), $K-OH_2 = 2.66 - 3.30$ (2.92), mittlere Standardabweichung: $\pm 0.02 \text{ \AA}$.

Kristalle von **3** abzentrifugiert werden. Nach Impfen mit Einkristallen von **2** und nach vorsichtiger Zugabe von Aceton bildet sich **2** in feinkristalliner Form, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Die Ausbeute ist in beiden Fällen sehr gering.

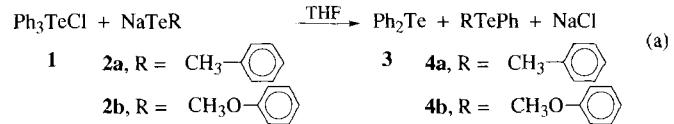
Eingegangen am 10. Juni 1996 [Z 9222]

Stichworte: Polyionen-Aggregate · Polyoxometallate · Synthesemethoden · Wolframverbindungen

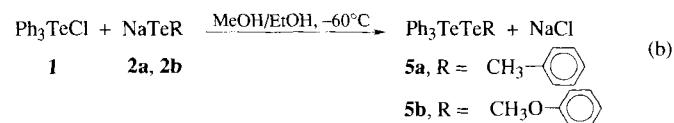
- [1] K. H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 239–315.
- [2] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**, S. 19.
- [3] In Wolframat(vi)-Lösungen laufen oft sehr langsame Gleichgewichtsreaktionen ab, die in ungünstigen Fällen sehr lange Kristallisierzeiten bei geringen Ausbeuten zur Folge haben. Siehe z.B.: V. Hubert, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 969–974.
- [4] R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1559–1562.
- [5] J. J. Hastings, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 209–215.
- [6] Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, 8. Aufl., *Molybdenum Suppl.*, Vol. B3a, **1987**, S. 339; Vol. B3b, **1989**, S. 19–22, 227–229.
- [7] A. Chrissafidou, J. Fuchs, H. Hartl, R. Palm, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 217–222; H. Hartl, V. Hubert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 755–757; V. Hubert, Dissertation, FU Berlin, **1994**.
- [8] H. Hartl, R. Palm, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1545–1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1492–1494.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2**: farblose Kristalle, $K_7HW_{19}O_{19} \cdot 10H_2O$. $M_r = 1678.01$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 8.938(5)$, $b = 10.972(4)$, $c = 15.892(10)$ Å, $\alpha = 101.05(4)$, $\beta = 101.87(5)$, $\gamma = 98.42(4)$ °, $Z = 2$, $V = 1468.6$ Å³, $\rho_{\text{theor.}} = 3.66$ g cm⁻³, $\mu = 21.3$ mm⁻¹; STOE-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Graphitmonochromator, ω -Abtastung, $T = 293$ K, 5401 gemessene Reflexe im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 5057 unabhängige Reflexe, 3569 Reflexe mit Intensitäten $> 2\sigma(I)$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Techniken (XTAL 3.0), 370 verfeinerte Parameter (W-, K- und O-Atome anisotrop, keine H-Atome), Absorptionskorrektur (DI-FABS), isotrope Extinktionskorrektur, Einheitsgewichte, endgültige R -Werte: $R_F = 0.046$ [$I > 2\sigma(I)$] und $R_F = 0.087$ (alle Reflexe). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405326, angefordert werden.
- [10] K. H. Tytko, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 659–678.
- [11] J. Fuchs, E. P. Flindt, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1393–1404; K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 784–787.
- [12] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132–134.
- [13] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *32*, 1957–1959.
- [14] K. H. Tytko, *Chem. Scr.* **1983**, *22*, 201–208.
- [15] L. Ma, S. Liu, J. Zubietra, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175–177.
- [16] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, J. Meyer, H. Böggel, A. Stamm, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 171–173.

Substanz isoliert. Während Wasser-Dimere durch O-H···O-Brücken gekennzeichnet sind, kommen bei Schwefel, Selen und Tellur für metastabile „Dimere“ R_3EER außer Ionen-Paaren auch kovalente Chalkogen-Chalkogen-Bindungen in Frage. Bei S_2F_4 , dem Dimer von Schwefeldifluorid, handelt es sich um eine gemischtvalente Molekülverbindung F_3S-SF mit kovalenten $S^{III}-S^{I}$ -Bindung^[11]. Existenzchancen und Strukturen hypothetischer nichtklassischer Dimere oder Oligomere der Diorganotellurverbindungen R_2Te sind in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, seit die Bedeutung von Kation-Anion-Packungen für Strukturen nichtklassischer (Oktettüberschreitung an Tellur implizierender) Polytelluride erkannt wurde^[2–4]. Für „nichtklassische Diaryltelluride“ kämen außer ionischen Telluronium-Tellurolat-Wechselwirkungen ($R_3Te^+ TeR^-$) und kovalenten Tellur(IV)-Tellur(II)-Bindungen ($R_3Te-TeR$, eventuell ähnlich wie in Böttchers $CsTe_4$)^[2] auch noch Wechselwirkungen nach Art intermolekularer Kontakte in Iod^[15], Ditelluriden^[6] und Distibanen^[6–8] oder nach Art von homonuclearen Kation-Anion-Kontakten in Iodophosphoniumiodiden^[19] in Frage. Derartige homonucleare Wechselwirkungen ($n \rightarrow \sigma^*$ -Überlappung) gehen einher mit Aufweitungen der Valenzschale des jeweiligen Acceptoratoms über die Edelgaskonfiguration hinaus.

Oxoniumsalze $R_3O^+BF_4^-$ verhalten sich gegenüber Alkoholen als effiziente Alkylierungsmittel. Entsprechend übertragen Triphenyltelluroniumsalze in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel unter milden Reaktionsbedingungen glatt eine ihrer Phenylgruppen auf Tellurolate [Gl. (a)]. Der Arylgruppentrans-



fer lässt sich jedoch hemmen, wenn die Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid **1** in Methanol mit den Natriumtelluroaten **2a**, **b** in Ethanol bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird. Bei Temperaturen unterhalb –30 °C scheiden sich aus Lösungen in dem Alkoholgemisch sofort orange Feststoffe Ph_3TeTeR **5** ab (**5a**: R = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **5b**: R = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$). Die Umsetzungen lassen sich so steuern, daß direkt aus der Synthese Einkristalle der metastabilen Produkte Ph_3TeTeR **5** erhalten werden, während das Nebenprodukt NaCl noch in Lösung bleibt [Gl. (b)].



Die orangen Kristalle von **5a** und **5b** sind stabil unterhalb –18 °C. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich zunächst langsam unter Bildung von ölichen Diaryltellurid-Gemischen (Ph_2Te **3**, PhTeR **4a**: R = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **4b**: R = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), welche die weitere Zersetzung beschleunigen. Als weitere Produkte der Zersetzungreaktionen wurden geringe Mengen Ditelluride **6a**, **6b** und Biphenyl durch Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie (EI-MS) nachgewiesen. Die Telluroniumtellurolate **5** sind unlöslich in Ethanol, THF, Toluol und Hexan, schwer löslich in kaltem Methanol. In Lösung findet die zu Zersetzungprodukten führende Redoxreaktion auch bei tiefen Temperaturen (–18 °C) statt. Daher scheiterten alle Versuche, die

Dimere Triaryltelluroniumaryltellurolate: neuartige metastabile Tetramere der Diaryltelluride **

Jörg Jeske, Wolf-Walther du Mont* und Peter G. Jones

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Wasser und die homologen Chalkogenwasserstoffe H_2E (E = O, S, Se, Te) zeigen nur sehr geringe Eigendissoziation. Weder ionische Dimere der Chalkogenwasserstoffe $H_3E^+ EH^-$ noch deren organische Derivate $R_3E^+ ER^-$ wurden bisher in

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. +531/3915387
E-mail: dumont@mac1.anchem.nat.tu-bs.de

[**] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 20. Mitteilung: H. U. Meyer, T. Severengiz, W.-W. du Mont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 691–694.