

Kristalle von **3** abzentriert 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 Kristallisationszeiten 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, $K_7HW_5O_{19} \cdot 10H_2O$, $M_r = 1678.01$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.938(5)$, $b = 10.972(4)$, $c = 15.892(10)$ Å, $\alpha = 101.05(4)^\circ$, $\beta = 101.87(5)^\circ$, $\gamma = 98.42(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1468.6$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 3.66$ g cm⁻³, $\mu = 21.3$ mm⁻¹; STOE-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-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: $R_p = 0.046$ [$> 2\sigma(I)$] und $R_w = 0.087$ (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. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175–177.
- [16] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, J. Meyer, H. Bögge, A. Stammler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 171–173.

Dimere Triaryltelluroniumaryltellurolate: neuartige metastabile Tetramere der Diaryltelluride**

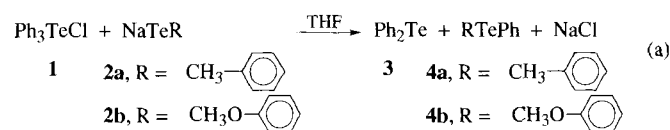
Jörg Jeske, Wolf-Walther du Mont* und Peter G. Jones

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

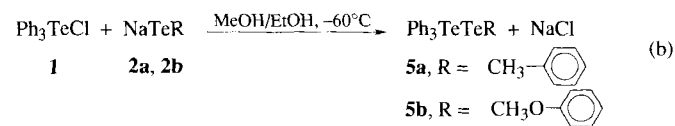
Wasser und die homologen Chalkogenwasserstoffe H_2E ($E = O, S, Se, Te$) zeigen nur sehr geringe Eigendissoziation. Weder ionische Dimere der Chalkogenwasserstoffe $H_3E^+ EH^-$ noch deren organische Derivate $R_3E^+ ER^-$ wurden bisher in

Substanz isoliert. Während Wasser-Dimere durch $O-H \cdots O$ -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 kovalenter $S^{III}-S^I$ -Bindung^[1]. 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^[5], Ditelluriden^[6] und Distibanen^[6–8] oder nach Art von homonuclearen Kation-Anion-Kontakten in Iodophosphoniumiodiden^[9] 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 Natriumtellurolaten **2a, b** in Ethanol bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird. Bei Temperaturen unterhalb $-30^\circ C$ scheiden sich aus Lösungen in dem Alkoholgemisch sofort orange Feststoffe Ph_3TeTeR **5a** (**5a**: $R = p-CH_3C_6H_4$; **5b**: $R = p-CH_3OC_6H_4$). 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)].

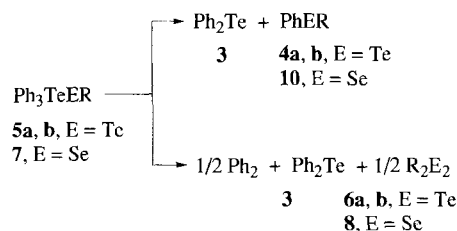


Die orangenen Kristalle von **5a** und **5b** sind stabil unterhalb $-18^\circ C$. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich zunächst langsam unter Bildung von öligen Diaryltellurid-Gemischen (Ph_2Te **3**, $PhTeR$ **4a**: $R = p-CH_3C_6H_4$; **4b**: $R = p-CH_3OC_6H_4$), welche die weitere Zersetzung beschleunigen. Als weitere Produkte der Zersetzungsreaktionen 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 Zersetzungsprodukten führende Redoxreaktion auch bei tiefen Temperaturen ($-18^\circ C$) statt. Daher scheiterten alle Versuche, die

[*] 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. + 531/391 5387
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.

Verbindungen **5**, etwa zum Umkristallisieren oder für die Aufnahme von NMR-Spektren, unzersetzt zu lösen. Massenspektren geben stets Molpeaks und Fragmente der Zersetzungsprodukte nach Schema 1.



Schema 1.

Von Chalkogenotelluranen und Telluroniumchalkogenolaten des allgemeinen Typs R_3TeER' ($E = O, S, Se, Te$; $R = \text{Alkyl}$ oder Aryl) sind bisher nur die Phenoxyverbindung **9a** ($E = O$) und deren Derivate strukturell gesichert worden^[10]. Eine Nitrogruppe in *para*-Position des Aryloxysubstituenten führt zur Aufweitung der Te-O-Bindung von 229.4 (**9a**) auf 246.1 pm (in **9b**); das 2,4,6-Trichlorphenoxyderivat **9c** ist hingegen ein zentrosymmetrisches Dimer mit Te-O-Kontakten von 276.2 und 278.7 pm^[10]. Erste Arylthioderivate ($E = S$) wurden als Zwischenverbindungen des thermischen Zerfalls von Telluroniumdithiocarboxylaten postuliert^[11]; sie zersetzen sich oberhalb 0 °C, insbesondere in Lösung^[12].

Röntgenstrukturanalysen^[13] zeigen, daß die festen Verbindungen **5a, b** durch Tellur-Tellur-Wechselwirkungen ringförmige Einheiten R_8Te_4 bilden, also formal als Tetramere der Diaryltellurverbindungen aufgefaßt werden können. Die fast planaren Te_4 -Ringgerüste enthalten alternierend Triphenyltelluronium- und Aryltellurolat-Einheiten (Abb. 1). Die Tellur-Tellur-Kontakte ($Te \cdots Te$ **5a**: 332.33(13), 359.58(13), 337.96(13), 352.59(13); **5b**: 348.1(2), 344.1(2), 339.6(2), 344.7(2)) innerhalb der Vierringe sind wesentlich länger als kovalente Te-Te-Einfachbindungen^[9] und als die Abstände zwischen den Tellur-Atomen in festem $CsTe_4$, die in unterschiedlichen Oxidations-

stufen vorliegen^[2], unterschreiten aber deutlich den van-der-Waals-Abstand von Tellur, der 440 pm beträgt. Im Durchschnitt sind sie auch noch etwas kürzer als die kürzesten intermolekularen Te-Te Abstände in organischen Ditelluriden mit starker Te-Te-Wechselwirkung^[6] und zwischen Tellurketten in elementarem Tellur (350 pm)^[4, 5]. Entsprechende intermolekulare Se-Se-Kontakte in grauem Selen sind nur wenig kürzer (344 pm)^[5]; kovalente Se-Se-Bindungen sind hingegen etwa 40 pm kürzer als Te-Te-Bindungen. Damit stellt sich die Frage, ob eine zu **5a, b** homologe gemischte Tellur-Selen-Verbindung Ph_3TeSeR ähnliche Chalkogen-Chalkogen-Abstände wie **5a, b** aufweisen wird, oder ob sich mit dem kleineren Selen gegenüber der Tellurverbindung eine signifikante Bindungsverkürzung ergibt.

Triphenyltelluronium-4-methylphenylselenolat **7** ließ sich in Analogie zur Synthese von **5a** nach Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit Natrium-4-methylphenylselenolat isolieren und als metastabile Verbindung bei -130°C röntgenographisch untersuchen. **7** erscheint ein wenig beständiger als **5a**; bei der thermischen Zersetzung entsteht – verglichen mit **5a** – ein etwas höherer Anteil an Dichalkogenid und Biphenyl (Schema 1, durch EI-MS und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie nachgewiesen, Selenid/Diselenid ca. 2:1). Kristallines **7** hat wie **5a, b** ein nahezu planares Ringgerüst aus vier Chalkogenatomen (Abb. 2); die Te-Se-Abstände (315.1–333.9 pm) sind im Durchschnitt um etwa 20 pm kürzer als die durchschnittlichen Te-Te Abstände in **5a, b**.

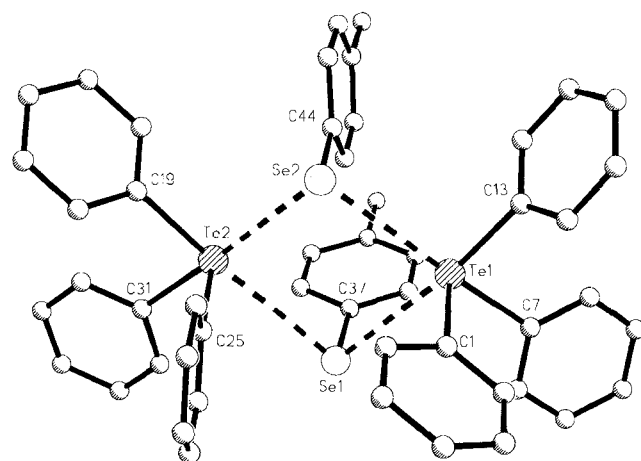


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: $Te1 \cdots Se1$ 330.81(8), $Te1 \cdots Se2$ 327.68(9), $Te2 \cdots Se1$ 315.07(8), $Te2 \cdots Se2$ 333.88(8); $Se1-Te1-Se2$ 86.382(14), $Se1-Te2-Se2$ 87.924(14), $Te1-Se1-Te2$ 94.129(14), $Te1-Se2-Te2$ 91.272(14).

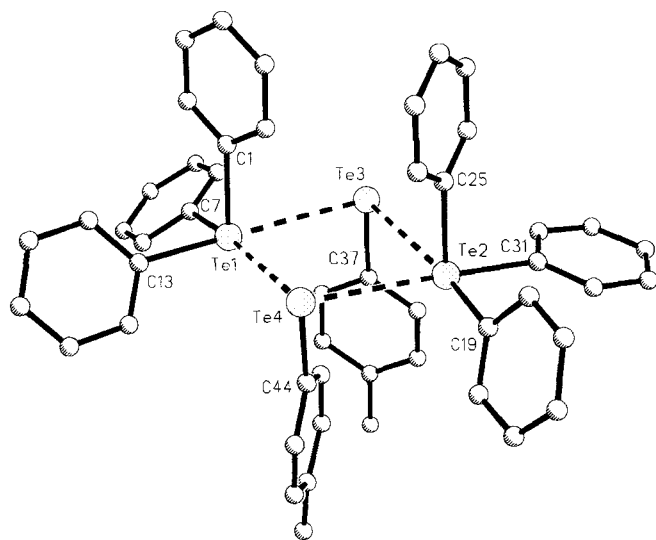
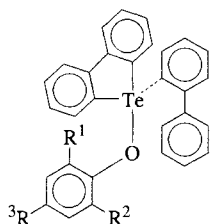


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: $Te1 \cdots Te3$ 352.59(13), $Te1 \cdots Te4$ 337.96(13), $Te2 \cdots Te3$ 332.33(13), $Te2 \cdots Te4$ 359.58(13); $Te3-Te1-Te4$ 87.52(3), $Te3-Te2-Te4$ 87.24(3), $Te1-Te3-Te2$ 93.51(3), $Te1-Te4-Te2$ 91.32(3).

Durch die Kontakte mit den verbrückenden Chalkogenolat-Einheiten erreichen die Acceptor-Telluratome der Triphenyltelluroniumeinheiten in **5a, b** und **7** die Koordinationszahl 5 (12-Te-5)^[14] mit (3+2)-verzerrter tetragonal-monopyramidaler Substituentenanordnung; die Donor-Chalkogenatome sind trigonal-pyramidal koordiniert (8-Te-3, 8-Se-3). Die Strukturen von **5a, b** und **7** sind also in Einklang mit dem VSEPR-Konzept (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion). Die Te-C-Abstände und -Winkel der Triphenyltelluroniumeinheiten sind durch die Kation-Anion-Wechselwirkungen kaum verzerrt^[15]. Hingegen ist im beständigen, monomeren 2,2'-Biphenylen-2-biphenylylphenoxytelluran (10-Te-4) **9a** die dem Phenolatsubstituenten am Ψ -trigonal-bipyramidal koordinierten Zentralatom gegenüberliegende apicale Te-C-Bindung des chelatisierenden 2,2'-Biphenylensubstituenten (217.4 pm), verglichen

mit den äquatorialen Te-C-Bindungen (210.3, 212.2 pm), merklich aufgeweitet^[10]. Im O-verbrückten Dimer **9c** ist von den beiden Te-C-Bindungen in *trans*-Position zu Brücken-O-Atomen nur die des 2-Biphenyl-Substituenten merklich aufgeweitet (215.9 pm). Die schrittweise Aufweitung der Te-O-Abstände in der Reihe der Aryloxytellurverbindungen **9a–c** zeigt den graduellen Übergang vom hypervalenten Bindungstyp (**9a**) zum Oniumsalz (**9c**) an^[10]. Die beiden Te-Te- und Te-Se-Kontakte



9a, $R^1 = R^2 = R^3 = H$

9b, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = NO_2$

9c, $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$ (als Te_2O_2 -Dimer)

in **5a, b** bzw. **7** sind 65–70 pm länger als entsprechende kovalente Bindungen bei Te^{II} bzw. Se^{II} , was auf einen geringeren Beitrag von Kovalenz an den Te-Te- und Te-Se-Wechselwirkungen, verglichen mit der Te-O-Bindung in **9a**, hindeutet.

Rechnungen (EHT, PM3) an Modellverbindungen auf Grundlage der vorgegebenen Strukturen von **5a, b** und **7** liefern keinen Hinweis auf explizit bindende Beiträge aus Orbitalüberlappung in den Te_4 - bzw. Te_2Se_2 -Ringen^[16]. Die Verbindungen sind danach als Paare von Ionenpaaren zu formulieren. Gleichwohl ist die Existenzfähigkeit der Verbindungen, also die Hemmung des Zerfalls von **5a, b** in die thermodynamisch begünstigten Diaryltellurverbindungen **3** und **4** offenbar eng mit den Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen im festen Zustand verbunden, auf welche auch ihre Farbigkeit (**1** und **2** sind farblos) und die VSEPR-konforme Struktur hinweisen.

Experimentelles

5a, 5b und **7**: Eine Lösung von 1.0 mmol Natriumaryltelluroolat bzw. -selenolat (frisch hergestellt aus Diarylditellurid bzw. -diselenid und Natriumboranat in Ethanol, 20 mL) wurde mit Triphenyltelluriumchlorid (0.39 g, 1.0 mmol) in Methanol (20 mL) bei $-60^\circ C$ vermischt. Der sofort entstandene, mikrokristalline Niederschlag wurde bei $-60^\circ C$ filtriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Diffusion der gelösten Edukte bei $-30^\circ C$ gewonnen werden.

5a: Triphenyltellurium-4-methylphenyltelluroolat: Ausbeute 0.51 g (89%). $C_{25}H_{22}Te_2$: ber.: C 51.98, H 3.84; gef.: C 52.75, H 4.00.

5b: Triphenyltellurium-4-methoxyphenyltelluroolat: Ausbeute 0.47 g (80%). $C_{25}H_{22}O_2Te_2$: ber.: C 50.58, H 3.74; gef.: C 50.48, H 3.75.

7: Triphenyltellurium-4-methylphenylselenolat: Ausbeute 0.35 g (67%). $C_{25}H_{22}SeTe$: ber.: C 56.76, H 4.19; gef.: C 56.03, H 3.96.

Eingegangen am 21. März, veränderte Fassung am 14. Juni 1996 [Z 8955]

Stichworte: Chalkogenverbindungen · Kationen · Tellurverbindungen

- [1] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1974**, 16, 297.
- [2] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 523, 145.
- [3] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759.
- [4] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2109–2111.
- [5] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [6] G. Becker, O. Mundt in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**, S. 199–217.
- [7] H. J. Breunig, S. Gülec in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**, S. 218–230.
- [8] A. J. Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 77.
- [9] W.-W. du Mont in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**, S. 231–244.
- [10] S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics* **1994**, 13, 3393–3395; *ibid.* **1995**, 14, 5393–5398.

- [11] M. Wieber, E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 556, 189–193.
- [12] M. Wieber, S. Rohse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 202–206.
- [13] *Röntgenstrukturanalysen*: **5a**: Empirische Formel: $C_{50}H_{44}Te_4$, $M = 1155.25$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$: $a = 1239.0(4)$, $b = 1395.5(4)$, $c = 1422.1(4)$ pm, $\alpha = 93.28(2)^\circ$, $\beta = 99.96(2)^\circ$, $\gamma = 114.25(2)^\circ$; $V = 2.1855(11)$ nm³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.756$ Mg m⁻³; $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; der Kristall ($0.60 \times 0.42 \times 0.06$ mm) wurde in einem Inertöl bei $-100^\circ C$ auf einem Siemens-R-3-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden nach der ω -Methode im 2θ -Bereich $6-50^\circ C$ gesammelt. Von insgesamt 7755 Reflexen waren 7383 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0181$). Nach einer semi-empirischen Absorptionskorrektur (Pscans) wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS90) und mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL93). Die Wasserstoffatom-Positionen wurden mit einem Riding Modell mit frei drehbaren Methylgruppen um ihre lokalen dreizähligen Achsen verfeinert. $wR2$ -Wert = 0.0959 basierend auf F^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0359$, 489 Parameter und 468 Restraints; max. $\Delta\rho$ 1262 e nm⁻³. – **5b**: Empirische Formel: $C_{50}H_{44}O_2Te_4$, $M = 1187.25$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$: $a = 1234.4(5)$, $b = 1350.3(6)$, $c = 1526.2(6)$ pm, $\alpha = 93.51(4)^\circ$, $\beta = 98.99(4)^\circ$, $\gamma = 115.30(4)^\circ$; $V = 2.2482(16)$ nm³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.754$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; Kristallgröße $0.80 \times 0.54 \times 0.03$ mm, 2θ -Bereich $6-55^\circ$, Absorptionskorrektur (SHELXA), 8818 gesammelte Reflexe, davon 8817 unabhängig; Strukturlösung und -verfeinerung wie zuvor, $wR2 = 0.1803$, $R1 = 0.0542$, 507 Parameter und 474 Restraints; max. $\Delta\rho$ 1496 e nm⁻³. – **7**: Empirische Formel: $C_{50}H_{44}Se_2Te_2$, $M = 1057.97$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$: $a = 1210.8(3)$, $b = 1396.8(3)$, $c = 1416.9(3)$ pm, $\alpha = 93.751(10)^\circ$, $\beta = 100.64(1)^\circ$, $\gamma = 114.04(1)^\circ$; $V = 2.1242(8)$ nm³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.654$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 143$ K; Kristallgröße $0.50 \times 0.50 \times 0.35$ mm, 2θ -Bereich $6-50^\circ$, semiempirische Absorptionskorrektur (Pscans), 7969 gesammelte Reflexe, davon 7589 unabhängig, gemessen auf einem STOE-Stadi-4-Diffraktometer; Strukturlösung durch Einsetzen der Atompositionen der Nichtwasserstoffatome von **5a**, Strukturverfeinerung wie zuvor, $wR2 = 0.0763$, $R1 = 0.0267$, 489 Parameter und 468 Restraints; max. $\Delta\rho$ 948 e nm⁻³. Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen können aufgrund ähnlicher Zelldimensionen und Atompositionen als isostrukturell bezeichnet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-113“ 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. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] (12-Te-5) bedeutet: Zwölf Valenzelektronen um das zentrale Atom Te, an das fünf Substituenten gebunden sind: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753.
- [15] I. Haiduc, R. B. King, M. G. Newton, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 301–326.
- [16] C. Janiak, persönliche Mitteilung.

Haben die stabilsten anellierten Heterobicyclen auch den stärksten aromatischen Charakter??

Govindan Subramanian, Paul von Ragué Schleyer* und Haijun Jiao

Kürzlich haben wir für einen umfangreichen Satz fünfgliedriger Heterocyclen bewiesen, daß zwischen den magnetischen, energetischen und geometrischen Aromatizitätskriterien eine quantitative Beziehung besteht^[1]. Daß diese drei Kriterien auch stark voneinander abweichen können^[2], wenn andere Einflüsse wichtig sind, zeigen wir hier anhand theoretischer Untersuchungen an den Positionsisomeren von Furanofuran (**1a–1d**), Thienothiophen (**2a–2d**), Benzofuran (**3a, 3b**) und Benzothiophen (**4a, 4b**). Gemäß der Regel der topologischen Ladungsstabilisie-

[*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. G. Subramanian, Dr. H. Jiao
Computer-Chemie-Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132
E-mail: pvrs@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. GS dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Stipendium. Wir danken außerdem Dr. M. Hofmann (Erlangen) und Professor A. R. Katritzky (Gainesville, FL, USA) für hilfreiche Diskussionen.