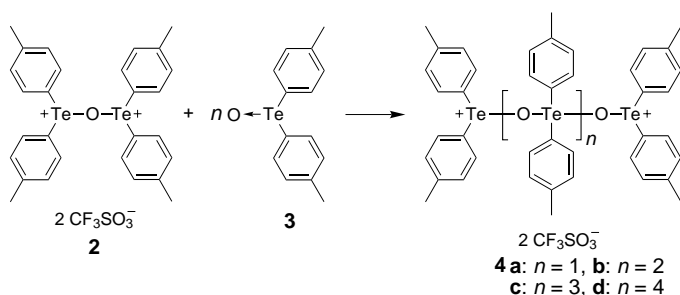


Nucleophile Addition von Telluroxiden an ein kationisches Ditelluroxan: Oligotelluroxane**

Kenji Kobayashi,* Nobuo Deguchi, Ohgi Takahashi, Kunimasa Tanaka, Ernst Horn, Osamu Kikuchi und Naomichi Furukawa*

Lineare Polymere, die sauerstoffverbrückte Hauptgruppenelemente oder Übergangsmetalle enthalten, z. B. Siloxane und Titanoxane, haben in den Materialwissenschaften großes Interesse hervorgerufen.^[1] Polytelluroxane vom Typ $XPh_2Te[OTePh_2]_nOTePh_2X$ **1**, in denen die Te-Einheiten über Oxogruppen verbunden sind und die hypervalenten Bindungscharakter aufweisen,^[2–4] sind kaum untersucht worden, da für sie keine allgemeine Synthesemethode beschrieben wurde. Ditelluroxane **1** ($n=0$) wurden durch Erhitzen unter Wasserabspaltung aus Diaryltellurhydroxidhalogeniden $Ar_2Te(OH)X$ ($X=Cl, Br, NSC$ etc.) hergestellt.^[5] Domasevitch et al. synthetisierten das Tritelluroxan **1** ($n=1$, $X=Nitrosocarbamylcyanomethanid$) nach dieser Methode.^[6, 7] In dem kürzlich beschriebenen μ -Oxo-bis[bis(4-methylphenyl)-tellur(IV)]-bis(trifluormethansulfonat) **2** haben die Telluratome in Lösung kationischen Charakter;^[8] sie können mit Nucleophilen, z. B. Bis(4-methylphenyl)telluroxid **3**, unter Bildung von Oligotelluroxanen **4** reagieren. Da die terminalen Te-Atome in den Polytelluroxanen eine positive Ladung tragen, kann die Kette in **4** durch weitere Anlagerung von **3** verlängert werden. Wir berichten hier über die Synthese der Oligotelluroxane **4** ($n=1–4$) aus dem Ditelluroxan **2** und dem Telluroxid **3** und ihre Charakterisierung (Schema 1).

Schema 1. Synthese von **4** aus **2** und n Äquivalenten **3**.

Die Umsetzung von **2** mit n Äquivalenten **3** in wasserfreiem CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und die anschließende Fällung mit n -Hexan lieferte die Oligotelluroxane **4** als farblose

Feststoffe in >95 % Ausbeute (Tabelle 1). Das Tritelluroxan **4a**, das Tetratelluroxan **4b** und das Pentatelluroxan **4c** waren die einzigen Produkte, wenn stöchiometrische Mengen an **2** und **3** bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 umgesetzt wurden. Die

Tabelle 1. Aus dem Ditelluroxan **2** und dem Telluroxid **3** erhaltene Oligotelluroxane **4a–d**.

3 [Äquiv.]	Reaktionszeit [h]	Produkt ^[a] (Verhältnis) ^[b]	Ausb. [%]
1	12	4a	> 95
2	12	4b	> 95
3	12	4c	> 95
4	72	4d + 4c (1:2.5)	> 95

[a] **4a** = Tritelluroxan, **4b** = Tetratelluroxan, **4c** = Pentatelluroxan, **4d** = Hexatelluroxan. [b] Durch Integration der ^{125}Te -NMR-Signale des Reaktionsgemischs bestimmt.

Reaktion von vier Äquivalenten **3** mit einem Äquivalent **2** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur führte nach 72 h zu einem Gemisch des Penta- und Hexatelluroxans **4d** im Verhältnis 2.5:1. Werden die Oligotelluroxane **4** bei Raumtemperatur in CH_3CN mit wässriger NaOH (2M) behandelt, erhält man quantitativ das Edukt **3** zurück.

Die 1H -NMR-Spektren von **4a–d** in CD_3CN oder $[D_8]THF$ enthalten bei Raumtemperatur eine AA'BB'-Signalgruppe der Arylprotonen, während in den Spektren von **4a** und **4b** bei $-40^\circ C$ bzw. $-90^\circ C$ zwei gut aufgelöste AA'BB'-Signalgruppen auftreten. Bei **4c** und **4d** werden bei $-90^\circ C$ zwei Multipletts beobachtet. Gut aufgelöste, scharfe Signale erscheinen in den ^{125}Te -NMR-Spektren von **4a** bei $-40^\circ C$ und von **4b–d** bei $-90^\circ C$.^[9]

Die chemischen Verschiebungen für ^{125}Te und Integrationsverhältnisse von **4a–d** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Signale der endständigen Telluroniumgruppen und der in-

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen für ^{125}Te und Integrationsverhältnisse von **4a–d**.^[a]

Telluroxan	δ	Verh.
2 ^[8]	1288.4	
4a	1311.9, 1124.7	2:1
4b	1263.4, 1063.4	2:2
4c	1242.2, 1087.0, 992.9	2:2:1
4d	1224.2, 1096.2, 990.1	2:2:2

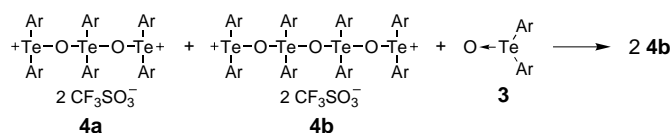
[a] Spektren von **2** und **4a** in CD_3CN bei $-40^\circ C$ und von **4b–d** in $[D_8]THF$ bei $-90^\circ C$ gemessen.

neren Telluraneinheiten des Grundgerüsts von **4** treten bei $\delta = 1312–1224$ ^[8] bzw. $\delta = 1125–990$ ^[10] auf und werden mit zunehmender Kettenlänge hochfeldverschoben. Diese charakteristische Änderung der chemischen Verschiebungen deutet darauf hin, daß der Kationencharakter der terminalen Te-Atome in **4** mit steigendem Oligomerisationsgrad abnimmt. Deshalb nimmt auch die Reaktivität von **4** gegenüber **3** in der Reihenfolge **4a** > **4b** > **4c** > **4d** ab. Bei einem Konkurrenzexperiment, der Umsetzung eines 1:1-Gemischs aus **4a** und **4b** mit einem Äquivalent **3**, wurde **4b** als einziges Produkt erhalten (Schema 2). Der Oligomerisationsgrad kann somit durch das Eduktverhältnis **3:2** kontrolliert werden.

[*] Dr. K. Kobayashi, Prof. Dr. N. Furukawa, N. Deguchi, Dr. O. Takahashi, K. Tanaka, Prof. Dr. O. Kikuchi, Department of Chemistry und Tsukuba Advanced Research Alliance Center Universität Tsukuba, Tsukuba Ibaraki 305-8571 (Japan)
Fax: (+81)298-53-6503
E-mail: kenjinor@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. E. Horn
Department of Chemistry, Rikkyo University, Nishi-Ikebukuro Toshima-ku, Tokyo 171-0021 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (No. 09239103) und der Universität von Tsukuba (TARA-Projekt) gefördert.



Schema 2. Umsetzung eines 1:1-Gemischs aus **4a** und **4b** mit einem Äquivalent **3**. Ar = 4-Methylphenyl.

Die Molekülstruktur und Elektronenstruktur der Oligotelluroxane wurde für die Modellverbindungen **5a–d**^[11] durch B3LYP-Dichtefunktionalrechnungen bestimmt.^[12, 13] Die Strukturen von **5a–d** sind geometrieoptimiert; sie weisen C_{2v} -Symmetrie und eine Zickzack-Anordnung der Te-O-Ketten auf (Abbildung 1).^[14] Die Atomladungen und die

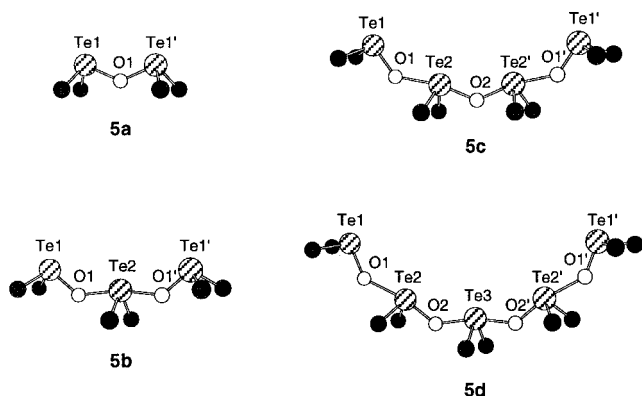


Abbildung 1. C_{2v} -Strukturen der Oligotelluroxane **5a–d**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **5a**: Te1–O1 1.964; Te1–O1–Te1' 133.0. **5b**: Te1–O1 1.895, O1–Te2 2.133; Te1–O1–Te2 134.3, O1–Te2–O1' 168.1. **5c**: Te1–O1 1.868, O1–Te2 2.263, Te2–O2 1.999; Te1–O1–Te2 136.4, O1–Te2–O2 168.0, Te2–O2–Te2' 134.8. **5d**: Te1–O1 1.854, O1–Te2 2.363, Te2–O2 1.943, O2–Te3 2.090; Te1–O1–Te2 138.6, O1–Te2–O2 168.6, Te2–O2–Te3 135.7, O2–Te3–O2' 167.0.

LUMO-Energien sind in Tabelle 3 angegeben.^[15] Die positive Ladung der terminalen Te-Atome sinkt mit steigendem Oligomerisationsgrad geringfügig. In allen Verbindungen ist das LUMO über die gesamte Te-O-Kette delokalisiert und

Tabelle 3. Atomladungen der Te-Atome und die LUMO-Energien in **5a–d**.

Telluroxan	Atomladung			LUMO [eV]
	Te1	Te2	Te3	
5a	+1.860			–11.36
5b	+1.847	+1.861		–8.64
5c	+1.841	+1.873		–7.11
5d	+1.838	+1.878	+1.885	–6.15

hat zwischen den benachbarten Te- und O-Atomen anti-bindenden Charakter. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Kette der stark polarisierten Te-O-Bindungen ein delokalisiertes σ -Elektronensystem darstellt. Die Energien der LUMOs nehmen in der Reihenfolge **5a** < **5b** < **5c** < **5d** ab. Die berechnete Energieänderung bei der Bildung von **5b** aus **5a** und Dimethyltelluroxid beträgt $-74.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; die entsprechenden Werte für **5c** (Edukt **5b**) und **5d** (Edukt **5c**) betragen -48.9 bzw. $-37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse

erklären die charakteristische Tendenz der Reaktivität der Telluroxane **2** und **4a–d**.

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung eines Gemischs aus **4a** und **2** in Ethylacetat wurden Einkristalle eines 1:1-Komplexes aus **4a** und **2** erhalten, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Abbildung 2).^[16] Die terminalen Atome Te1 und Te3 und das

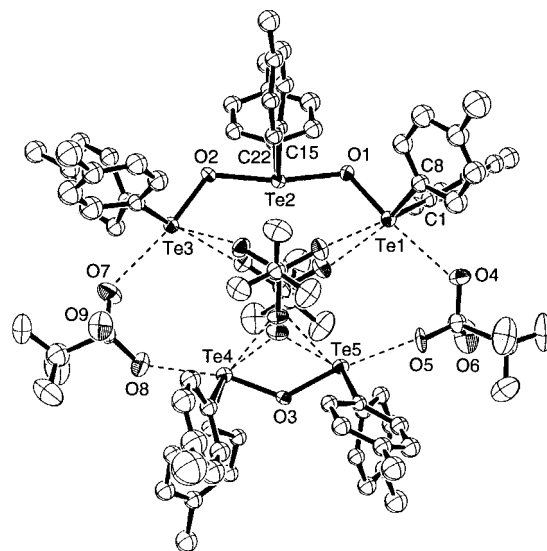


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur eines 1:1-Komplexes aus **4a** und **2** (Ellipsoide für 15% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–O1 1.890(8), Te2–O1 2.089(8), Te2–O2 2.116(8), Te3–O2 1.896(8), Te4–O3 1.916(8), Te5–O3 1.964(7), Te1...O4 2.79(1), Te3...O7 2.76(1), Te4...O8 2.55(1), Te5...O5 2.555(9); Te1–O1–Te2 125.3(4), Te2–O2–Te3 122.0(4), Te4–O3–Te5 131.0(4), O1–Te1–C1 93.5(4), O1–Te1–C8 93.3(5), C1–Te1–C8 98.0(5), O1–Te2–O2 167.8(3), O1–Te2–C15 84.8(4), O1–Te2–C22 89.1(4), C15–Te2–C22 97.5(5), O1–Te1...O4 170.7(4), O2–Te3...O7 173.2(4), O3–Te4...O8 166.5(4), O3–Te5...O5 169.2(4).

zentrale Atom Te2 liegen in der **4a**-Einheit als Telluronium- bzw. Tellurangruppen vor. Die Zusammenlagerung von **4a** und **2** erfolgt durch Wechselwirkung ihrer terminalen Telluroniumionen mit zwei verbrückenden Trifluormethansulfonat-Ionen unter Bildung eines 14gliedrigen Rings mit interatomaren $\text{Te} \cdots \text{O}$ -Abständen im Bereich von 2.55–2.79 Å. Alle Ringatome liegen nahezu in einer Ebene. Die beiden restlichen Anionen sind im Innern des Makrocyclus positioniert.

Wir haben gezeigt, daß die kationischen Oligotelluroxane **4** selektiv durch Umsetzung des Ditelluroxans **2** mit dem Diaryltelluroxid **3** unter milden Bedingungen synthetisiert werden können. Zur Zeit versuchen wir, Polytelluroxane nach dieser Methode zu synthetisieren und prüfen die Verwendbarkeit von **4** als Bausteine für supramolekulare Verbindungen.^[17]

Experimentelles

4: Zu einer Mischung aus **2** (100.0 mg, 0.107 mmol) und *n* Äquiv. **3** ($n \times 34.9 \text{ mg}$, $n \times 0.107 \text{ mmol}$; $n = 1–4$) wurde unter Argon bei Raumtemperatur wasserfreies CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in *n*-Hexan (50 mL) gegossen. **4** fiel als farbloser Niederschlag aus (Ausb. > 95 %).

4a: Schmp. 216–218 °C (Zers.); ¹H-NMR (270 MHz, CD₃CN, –40 °C): δ = 2.33 (s, 6H), 2.34 (s, 12H), 7.14, 7.47 (AA'BB', *J* = 8.1 Hz, 8H), 7.27, 7.44 (AA'BB', *J* = 8.6 Hz, 16H); ¹²⁵Te-NMR (85.2 MHz, CD₃CN, –40 °C): δ = 1124.7, 1311.9 (Integrationsverhältnis 1:2); FAB-MS: *m/z* (%): 1111 (13) [*M* – CF₃SO₃]⁺, 785 (39) [*M* – 3 – CF₃SO₃]⁺, 329 (58) [3+H]⁺, 312 (100) [3 – O]⁺; Elementaranalyse: C₄₄H₄₂F₆O₈S₂Te₃ · H₂O: gef. (ber.): C 41.09 (41.36), H 3.37 (3.47).

4b: Schmp. 98–100 °C (Zers.); ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]THF, –90 °C): δ = 2.30 (s, 12H), 2.32 (s, 12H), 7.18, 7.74 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 16H), 7.25, 7.67 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 16H); ¹²⁵Te-NMR (85.2 MHz, [D₈]THF, –90 °C): δ = 1063.4, 1263.4 (Integrationsverhältnis 1:1); FAB-MS: *m/z* (%): 1437 (2) [*M* – CF₃SO₃]⁺, 1111 (36) [*M* – 3 – CF₃SO₃]⁺, 785 (64) [*M* – 23 – CF₃SO₃]⁺, 329 (71) [3+H]⁺, 312 (100) [3 – O]⁺; Elementaranalyse: C₃₈H₃₆F₆O₉S₂Te₄ · H₂O: gef. (ber.): C 43.25 (43.44), H 3.50 (3.65).

4c: Schmp. 94–97 °C (Zers.); ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]THF, –90 °C): δ = 2.24 (s, 12H), 2.28 (s, 12H), 2.32 (s, 6H), 7.05–7.35 (m, 20H), 7.58–7.88 (m, 20H); ¹²⁵Te-NMR (85.2 MHz, [D₈]THF, –90 °C): δ = 992.9, 1087.0, 1242.2 (Integrationsverhältnis 1:2:2); FAB-MS: *m/z* (%): 1437 (1.4) [*M* – 3 – CF₃SO₃]⁺, 1111 (15) [*M* – 23 – CF₃SO₃]⁺, 785 (36) [*M* – 33 – CF₃SO₃]⁺, 329 (76) [3+H]⁺, 312 (100) [3 – O]⁺; Elementaranalyse: C₇₂H₇₀F₆O₁₀S₂Te₅ · H₂O: gef. (ber.): C 44.87 (44.82), H 3.69 (3.76).

Eingegangen am 26. Oktober 1998,
veränderte Fassung am 5. Februar 1999 [Z12569]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1638–1640

Stichwörter: Oligomere • Oligomerisierungen • Sauerstoff • Tellur • Telluroxane

- [1] a) Siloxane: T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1289–1361; b) Titanoxane: F. Franceschi, E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1466–1476.
- [2] J. Bergman, L. Engman, J. Sidén in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1986**, S. 517–558.
- [3] Intermolekulare Bildung von Tritelluranen: J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2304–2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2219–2221.
- [4] Hypervalente Siliciumphthalocyanine mit Sauerstoffbrücken: a) O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1232–1233; b) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 370–397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375–402.
- [5] XPh₂Te–O–TePh₂X siehe: a) K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, New York, **1974**, S. 187–188; b) C. S. Mancinelli, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 140, 113–125; c) N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1421–1428; d) N. W. Alcock, W. D. Harrison, C. Howes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1709–1716; e) P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610, zit. Lit.
- [6] K. V. Domasevitch, V. V. Skopenko, E. B. Rusanov, *Z. Naturforsch B* **1996**, 51, 832–837. Höhere Oligomere als das Tetratelluroxan **1** (*n* ≥ 2) konnten nach dieser Methode nicht synthetisiert werden.
- [7] Alcock et al. erhielten [PhTeO(NO₃)₃]_n als kristallinen Feststoff aus Diphenylditellurid in heißer verdünnter Salpetersäure.^[5c]
- [8] K. Kobayashi, N. Deguchi, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1031–1033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 984–986.
- [9] Die ¹²⁵Te-NMR-Signale von **4a** werden bei 20 °C breiter und die von **4b–d** bei –40 °C.
- [10] ¹²⁵Te-NMR-Daten von Diacyloxydiaryltelluranen: Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 49–52.
- [11] Alle 4-Methylphenylgruppen der Verbindungen **2** und **4** werden in **5** durch Methylgruppen ersetzt.
- [12] Gaussian 94, Revision D.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [13] Der LanL2DZ-Basisatz wurde durch einen Satz von d-Polarisationsfunktionen für Te- und O-Atome erweitert.
- [14] Die Potentialenergiefläche von **5a** wurde intensiv untersucht, und die in Abbildung 1 gezeigte C_{2v}-Struktur entspricht dem globalen Minimum. Unter den für **5b** diskutierten Strukturen war die in Abbildung 1 wiedergegebene die stabilste (sie entspricht einem durch Schwingungsfrequenzberechnungen ermittelten Minimum). Diese optimierten Strukturmodelle stehen mit der röntgenographisch bestimmten Struktur des 1:1-Komplexes aus **4a** und **2** in Einklang (Abbildung 2). Bei **5c** ist die C₂-Struktur etwas stabiler, aber die Energiedifferenz ist sehr gering (<0.05 kcal mol^{–1}).
- [15] Die Atomladungen wurden durch natürliche Populationsanalyse ermittelt: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [16] Kristallstrukturanalyse eines 1:1-Komplexes aus **4a** und **2**: C₇₄H₇₀F₁₂O₁₅S₄Te₅, Kristallabmessungen 0.15 × 0.15 × 0.35 mm³, monoklin, Raumgruppe P₂₁/c, *a* = 14.614(4), *b* = 23.574(8), *c* = 25.91(1) Å, β = 94.69(3)°, *V* = 8895(5) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.638 g cm^{–3}, 2θ_{max} = 50.2°. Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å, ω-Scans, *T* = 296 K, 11 743 gemessene Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskoeffizient 17.96 cm^{–1}, semiempirische Absorptionskorrektur (ψ-Scans; Übertragungsfaktoren 0.50–1.00), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92), teXsan (1992), Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*, 6156 beobachtete Reflexe (*I* > 3.0σ(*I*)), 621 Parameter, Wasserstoffatome einbezogen, aber nicht verfeinert, *R* = 0.048, *R*_w = 0.049, Restelektronendichte = 0.46 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-104035“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

Einstellen von H-H-Brücken: erhöhte Festkörperreaktivität eines über H-H-Brücken vernetzten Systems mit außergewöhnlich kurzen H-H-Abständen**

Radu Custelcean und James E. Jackson*

Die unkonventionellen H-Brücken (H-H-Brücken) zwischen den Hydridwasserstoffzentren – oder genauer den σ-bindenden Elektronen von M-H-Bindungen (M = B, Ga, Ir, Re, W, Os) – und den Wasserstoffzentren, die an gewöhnliche Acceptoren X (X = N, O) gebunden sind, haben in den letzten fünf Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1] Kürzlich

[*] Prof. J. E. Jackson, R. Custelcean
Department of Chemistry, 513 Chemistry Building
Michigan State University, East Lansing, MI 48824 (USA)
Fax: (+1) 517-353-1793
E-mail: jackson@curie.cem.msu.edu
custelce@argus.cem.msu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom MSU Center for Fundamental Materials Research unterstützt (Fördernummer R508).