

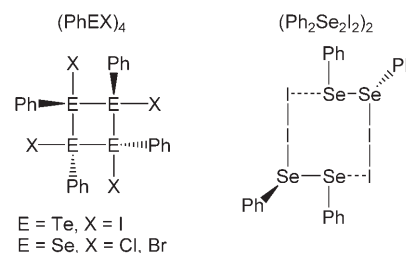
Gemischtvalente Verbindungen

Bildung gemischtvalenter Aryltellurenylhalogenide RX_2TeTeR^*

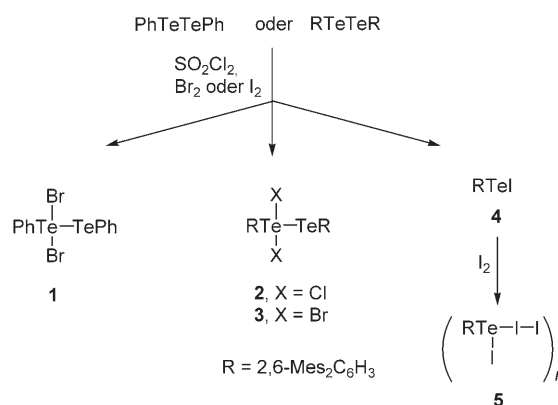
Jens Beckmann,* Malte Hesse, Helmut Poleschner und Konrad Seppelt*

Das äußerst instabile Schwefeldifluorid (SF_2) dimerisiert zum etwas stabileren gemischtvalenten F_3SSF .^[1] Das einzige bisher bekannte organische Derivat von F_3SSF ist $F_3CF_2SSCF_3$, das bei der Disproportionierung von F_3CSF zu F_3CSSCF_3 und F_3CSF_3 beobachtet wird.^[2] Während Organoselenenyl(II)-halogenide wie $PhSeX$ ($X = Cl, Br$) stabiler und oft sogar kommerziell erhältlich sind, erweisen sich Aryltellurenyl(II)-halogenide, $RTeX$, ebenfalls als instabil und werden gewöhnlich nur als kurzlebige Intermediate bei Halogenierungen von Diorganoditelluriden, $RTeTeR$, oder bei Synproportionierungen von $RTeTeR$ mit $RTeX_3$ beobachtet.^[3] Der Zerfall von Aryltellurenyl(II)-halogeniden, $RTeX$, verläuft gewöhnlich unter Migration der organischen Substituenten und Bildung von Diaryltellurium(IV)-dihalogeniden, R_2TeX_2 , sowie elementarem Tellur ab. Aus der Zerfallsreaktion des sterisch anspruchsvolleren $MesTeI$ ($Mes = 2,4,6$ -Trimethylphenyl) wurden der zweikernige Komplex $Mes_2TeTeMesI$, $MesTeI_3$ und elementares Tellur isoliert.^[4] Man kennt bisher nur wenige kinetisch stabilisierte Aryltellurenyl(II)-halogenide, z. B. $2,4,6$ -*t*Bu₃C₆H₂TeX ($X = Cl, Br, I$),^[5] diese liegen im Festkörper alle als Monomere vor. 1974 beschrieben Schulz und Klar eine Reihe von metastabilen Organotellurenylhalogeniden, $RTeX$ (z. B. $R = Ph, 4-MeOC_6H_4, 4-PhC_6H_4$; $X = Br, I$), mit kleineren organischen Substituenten, denen wegen ihrer geringen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und ihrer eher dunklen Farbe oligomere oder polymere Strukturen zugeschrieben wurden.^[6] Eine dieser Verbindungen wurde kürzlich als cyclisches Tetramer $(PhTeI)_4$ identifiziert.^[7] Die Halogenierung von $PhSeSePh$ mit Cl_2 und Br_2 ergab analoge Selenetetramere $(PhSeX)_4$ ($X = Cl, Br$),^[8] während die Reaktion mit I_2 einen ähnlichen Charge-Transfer-Komplex $Ph_2Se_2I_2$ mit zweikerniger Struktur und sekundären $Se \cdots I$ -Kontakten lieferte.^[9]

In der Erwartung, neuartige oligomere Organotellurenyl(II)-halogenide und verwandte Charge-Transfer-Komplexe zu entdecken, untersuchten wir die Halogenierung



zweier Diarylditelluride genauer. Die Reaktion von $PhTeTePh$ mit einem Äquivalent Brom lieferte nahezu quantitativ das gemischtvalente Phenyltellurenylbromid $PhBr_2TeTePh$ (**1**), dessen Schmelzpunkt und rotbraune Farbe an die Verbindung erinnern, die bereits von Schulz und Klar beschrieben wurde (Schema 1).^[6]



Schema 1. Synthese der Verbindungen 1–5.

Die Halogenierung des sterisch anspruchsvolleren $RTeTeR$ ($R = 2,6-Mes_2C_6H_3$) mit einem Äquivalent Brom oder Sulfurylchlorid ergab die gemischtvalenten Aryltellurenylhalogenide RX_2TeTeR (**2**, $X = Cl$; **3**, $X = Br$) in nahezu quantitativer Ausbeute als blaue bzw. grüne kristalline Substanzen (Schema 1). Die Verbindungen **1–3** können als schwerere Homologen von $F_3CF_2SSCF_3$ aufgefasst werden.^[2] Die Molekülstrukturen von **1–3** sind in den Abbildungen 1 und 2 zu finden.^[10] Die $Te-Te$ -Bindungen von **1**, **2** und **3** (2.7966(5), 2.759(6) bzw. 2.7835(11) Å) sind etwas länger als die der Ausgangsverbindungen $PhTeTePh$ und $RTeTeR$ ^[11] (2.712(2) bzw. 2.711(1) Å; $R = 2,6-Mes_2C_6H_3$), während die durchschnittlichen $Te-Cl$ - und $Te-Br$ -Bindungslängen (2.517(5) bzw. 2.695(2) Å) gut mit denen von Ph_2TeCl_2 (2.505(3) Å) bzw. Ph_2TeBr_2 (2.6818(6) Å) übereinstimmen.^[13] Im Kristall sind die einzelnen Moleküle von **1** durch intermolekulare $Te \cdots Br$ -Wechselwirkungen (3.328(4) Å) assoziiert, was die dunklere Farbe und die schlechtere Löslichkeit

[*] Prof. Dr. J. Beckmann, Dipl.-Chem. M. Hesse, Dr. H. Poleschner, Prof. Dr. K. Seppelt
 Institut für Chemie und Biochemie
 Anorganische und Analytische Chemie
 Freie Universität Berlin
 Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
 Fax: (+49) 308-385-4440
 E-Mail: beckmann@chemie.fu-berlin.de
 seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] $X = Cl, Br$; $R = Ph, 2,6-Mes_2C_6H_3$. Wir danken Irene Brüdgar (Freie Universität Berlin) für die Bestimmung der Einkristallbeugungsdaten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

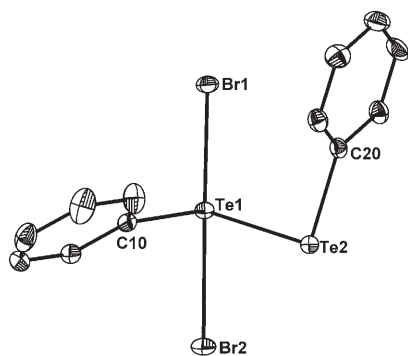


Abbildung 1. Molekülstruktur von PhBr₂TeTePh (**1**) mit Schwingungsellipsoiden einer 30-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: Te1–C10 2.132(4), Te1–Br1 2.5995(6), Te1–Br2 2.7842(6), Te1–Te2 2.7966(5), Te2–C20 2.108(3); C10–Te1–Te2 98.52(10), C20–Te2–Te1 97.19(9), Br1–Te1–C10 90.73(9), Br1–Te1–Te2 96.98(2), Br2–Te1–C10 87.69(9), Br2–Te1–Te2 80.299(15), Br1–Te1–Br2 176.61(2), C10–Te1–Te2–C20 98.19(14).

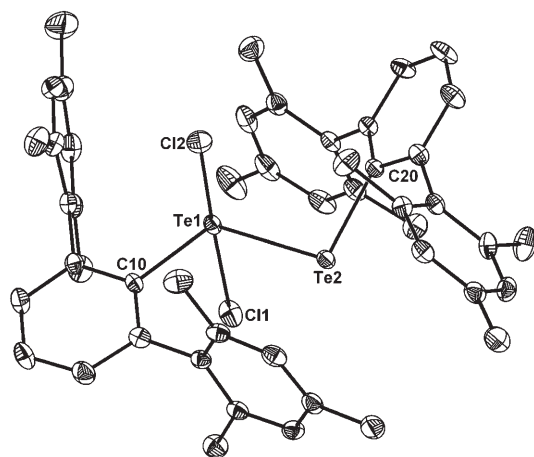


Abbildung 2. Molekülstruktur von RCl₂TeTeR (**2**, R = 2,6-Mes₂C₆H₃) mit Schwingungsellipsoiden einer 30-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: Te1–C10 2.159(5), Te1–Cl1 2.498(5), Te1–Cl2 2.536(4), Te1–Te2 2.759(6), Te2–C20 2.149(5); C10–Te1–Te2 109.39(12), C20–Te2–Te1 96.35(12), Cl1–Te1–C10 86.68(11), Cl1–Te1–Te2 89.25(3), Cl2–Te1–C10 91.83(11), Cl2–Te1–Te2 86.08(3), Cl2–Te1–Cl1 174.33(4), C10–Te2–C20 154.71(16). Die Molekülstruktur von RBr₂TeTeR (**3**, R = 2,6-Mes₂C₆H₃) ist fast identisch. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: Te1–C10 2.186(9), Te1–Br1 2.7011(15), Te1–Br2 2.6928(15), Te1–Te2 2.7835(11), Te2–C20 2.156(9); C10–Te1–Te2 109.2(2), C20–Te2–Te1 98.6(2), Br1–Te1–C10 87.8(2), Br1–Te1–Te2 87.53(3), Br2–Te1–C10 91.2(2), Br2–Te1–Te2 85.67(3), Br2–Te1–Br1 172.43(4), C10–Te2–C20 155.0(4).

im Vergleich zu **2** und **3** erklären könnte, in denen solche Kontakte nicht auftreten.

Die Reaktion von RTeTeR (R = 2,6-Mes₂C₆H₃) mit einem oder drei Äquivalenten Iod lieferte 2,6-Mes₂C₆H₃TeI (**4**) und den Charge-Transfer-Komplex 2,6-Mes₂C₆H₃TeI...I₂ (**5**) in kristalliner Form (Schema 1). **4** ist ein grüner Festkörper ähnlich wie **3**, während die Farbe des Charge-Transfer-Komplexes **5** im Transmissionslicht des Mikroskops rot und im reflektierenden Tageslicht grün erscheint (Pleochromismus). Die Molekülstrukturen von **4** und **5** sind in den Abbildungen 3 und 4 gezeigt.^[10] Im Festkörper bilden je zwei Moleküle

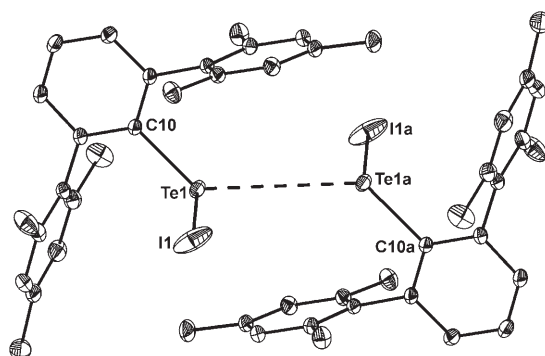


Abbildung 3. Molekülstruktur von 2,6-Mes₂C₆H₃TeI (**4**) mit Schwingungsellipsoiden einer 30-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Symmetriekodierung: $a = -x, -y, -z$). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: C10–Te1 2.130(5), Te1–I1 2.676(1), Te1...Te1a 4.057(2); C10–Te1–I1 98.58(7).

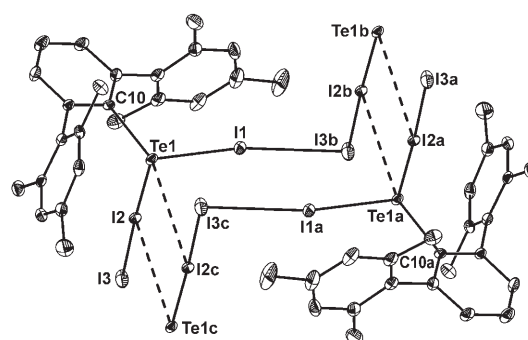


Abbildung 4. Molekülstruktur von [2,6-Mes₂C₆H₃TeI...I₂] (**5**) mit Schwingungsellipsoiden einer 30-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Symmetriekodierung: $b = x-1, y, z$; $c = 1-x, -y, -z$). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: C10–Te1 2.148(5), Te1–I1 2.741(8), Te1–I2 2.839(9), I2–I3 3.003(10), I1–I3b 3.296(9), Te1...I2c 3.684(1); I1–Te1–I2 91.72(2), Te1–I2–I3 177.16(2), Te1–I1–I3b 170.97(2), I1–I3b–I2b 85.43(2).

von **4** ein zentrosymmetrisches Dimer, das durch sekundäre Te...Te-Kontakte (4.057(2) Å) assoziiert vorliegt. Dagegen zeigt von den wenigen bisher bekannten Aryltellurenylhalogeniden 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂TeI sowohl sekundäre Te...I- als auch I...I-Wechselwirkungen,^[5b] während 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂TeX (X = Cl, Br) nur Te...X-Kontakte aufweist.^[5c,d] Ähnliche intermolekulare (Cl...Cl)-Wechselwirkungen gleicher Atome werden jedoch auch im Kristallgitter von ClI beobachtet.^[14] Die Synthese und vollständige Charakterisierung der Tritelluridanionen [(RTe)₃][–] (R = Ph, CF₃)^[15] und des verwandten Diiodotelluridanions [I₂TeCF₃][–] sowie ihre Ähnlichkeit zum Triiodidion I₃[–] haben gezeigt, dass die RTe-Gruppierung einen erheblichen Pseudohalogencharakter aufweist, der auch im Charge-Transfer-Komplex **5** erkennbar ist.

Die Kristallstruktur von **5** lässt sich am besten als eindimensionales Koordinationspolymer beschreiben, das aus alternierenden Sequenzen von -Te-I-I-Verknüpfungen besteht. Benachbarte eindimensionale Verknüpfungen liegen über Te...I-Wechselwirkungen (3.684(1) Å) assoziiert vor, und es werden keine sekundären I...I-Kontakte beobachtet. Die primären Te-I-Bindungen (2.741(8) und 2.839(9) Å) sind etwas länger als die von 2,6-Mes₂C₆H₃TeI (2.676(1) Å). Die I-

I-Bindungslängen (3.003(10) und 3.296(9) Å) liegen zwischen den Längen der intermolekularen (2.715 Å) und intramolekularen Bindungen (3.496 Å) im molekularen Iod. Die zwei Te-I-I-Winkel sind fast linear, während die I-I-I- und die I-Te-I-Winkel nahezu rechtwinklig sind.

Die Verbindungen **1–5** lösen sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei -40°C zeigt das ^{125}Te -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$) von **1** zwei breite Signale gleicher Intensität bei $\delta = 1291.0$ und 823.7 ppm, die darauf schließen lassen, dass die Molekülstruktur in Lösung erhalten bleibt.^[16] Bei Raumtemperatur konnte jedoch kein Spektrum von **1** erhalten werden, was auf einen dynamischen Austauschprozess unter diesen Bedingungen hinweist. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum (CDCl_3) von RBr_2TeTeR (**3**, $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zeigt nur ein scharfes Signal bei $\delta = 1683.8$ ppm; **3** geht also beim Auflösen wahrscheinlich eine reversible, entropiebegünstigte Umlagerung zu $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeBr}$ (**3a**) ein.^[16] Offensichtlich sind die Te-Br- und Te-Te-Bindungen kinetisch labil.

Für eine Abschätzung der relativen Stabilität der monomeren Spezies REX, der gemischtvalenten zweikernigen Spezies RX_2EER und der Disproportionierungsprodukte REX_3 und REER ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) wurden an Modellverbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_3$ Ab-initio-Rechnungen^[17,18] durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammen-

Tabelle 1: Nullpunktsenergiekorrigierte Reaktionsenergie (pro Chalkogenatom) der Dimerisierung, ΔE_1 , und der Disproportionierung,^[b] ΔE_2 , von H_3CEX .^[a]

	F	Cl	Br	I
S	-11.93 -13.40	-2.19 -0.87	-1.13 -0.06	0.05 0.27
Se	-14.42 -14.22	-6.12 -3.22	-4.50 -1.82	-8.01 -4.23
Te	-19.44 -18.74	-12.58 -8.72	-11.11 -6.93	-8.29 -4.44

[a] Oberer Wert: ΔE_1 für Dimerisierung, $2\text{H}_3\text{CEX} \rightarrow \text{H}_3\text{CX}_2\text{EECH}_3 + 2\Delta E_1$. Unterer Wert: ΔE_2 für Disproportionierung, $3\text{H}_3\text{CEX} \rightarrow \text{H}_3\text{CEX}_3 + \text{H}_3\text{CEECH}_3 + 3\Delta E_2$. $\text{E} = \text{S, Se, Te}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$; Werte in kcal mol^{-1} .

mengestellt sind. Innerhalb der Fluoridserie gibt es eine starke thermodynamische Triebkraft des monomeren H_3CEF ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$), eine Dimerisierung bzw. eine Disproportionierung einzugehen und $\text{H}_3\text{CF}_2\text{EECH}_3$ bzw. H_3CEF_3 und H_3CEECH_3 zu bilden. Für beide Prozesse sind die damit verbundenen Reaktionsenergien pro Chalkogenatom ($\Delta E_1/\Delta E_2$) fast identisch und liegen im Bereich von -11.93 und -19.44 kcal mol^{-1} , was in Einklang mit der Beobachtung ist, dass ein Gleichgewicht zwischen F_3CSF und $\text{F}_3\text{CF}_2\text{SSCF}_3$ besteht, bevor die Disproportionierung zu F_3CSF_3 und F_3CSSCF_3 einsetzt.^[2] Unter allen anderen Halogeniden zeigen die Tellurenylverbindungen H_3CTeCl und H_3CTeBr die größte Tendenz für die Dimerisierung zu $\text{H}_3\text{CCl}_2\text{TeTeCH}_3$ ($\Delta E_1 = -12.58$ kcal mol^{-1}) bzw. $\text{H}_3\text{CBr}_2\text{TeTeCH}_3$ ($\Delta E_1 = -11.11$ kcal mol^{-1}), während die alternativen Disproportionierungsreaktionen weniger begünstigt sind ($\Delta E_2 = -8.72$

bzw. -6.93 kcal mol^{-1}). In allen verbleibenden Fällen ist die Triebkraft für Umlagerungsreaktionen offensichtlich zu klein ($\Delta E_1, \Delta E_2 > -10$ kcal mol^{-1}), was die Stabilität von monomeren Tellurenyliodiden und Selenenylhalogeniden erklärt.^[5,17]

Experimentelles

Synthese von **1–5**. Eine Lösung des Diarylditellurids $[\text{PhTeTePh}]$: 0.410 g, 1.00 mmol für **1**; RTeTeR ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$):^[12] 0.882 g, 1.00 mmol für **2–5** in Diethylether oder CH_2Cl_2 (30 mL) wurde auf 0°C gekühlt und langsam mit dem entsprechenden Halogen (oder synthetischen Äquivalent) versetzt (Br_2 : 160 mg, 1.00 mmol für **1**, SO_2Cl_2 : 135 mg, 1.00 mmol für **2**, Br_2 : 160 mg, 1.00 mmol für **3**, I_2 : 253 mg, 1.00 mmol für **4**, I_2 : 761 mg, 3.00 mmol für **5**). Analytisch reine Proben wurden durch Umkristallisation in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (**1**), Diethylether (**2–4**) und THF (**5**) erhalten. Ausbeute: 550 mg, 0.96 mmol für **1** (96%, Schmp. 40°C); 858 mg, 0.90 mmol für **2** (90%); 990 mg, 0.95 mmol für **3** (95%); 1.08 g, 1.90 mmol für **4** (95%); 1.50 g, 1.82 mmol für **5** (91%). **2–5** zersetzen sich, ohne zu schmelzen.

Analytische Daten: **1**: ^{125}Te -NMR (126 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C): $\delta = 1291.0$ (Integral 50%), 823.7 ppm (Integral 50%). UV (Et_2O , 0.1 mmol): $\lambda_{\text{max}} = 422$ nm. C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Te}_2$ (569.22 g mol^{-1}): C 25.32, H 1.77; gef.: C 25.9, H 1.71.

2: ^{125}Te -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 1374.9$ (Integral 37%), 1090.4 (Integral 26%), 1027.3 ppm (Integral 37%). UV (Et_2O , 0.1 mmol): $\lambda_{\text{max}} = 534$ nm. C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Te}_2$ (953.09 g mol^{-1}): C 60.49, H 5.29; gef.: C 60.20, H 5.02.

3: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (t, $J = 7$ Hz, 1H, Ar), 7.07 (d, $J = 7$ Hz, 2H, Ph), 6.84 (s, 4H, Mes), 2.27 (s, 6H, CH_3), 1.99 ppm (s, 12H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.2$, 139.0, 137.8, 136.4, 130.9, 128.4, 128.3, 128.0 (Ar), 21.2, 20.8 ppm (CH_3). ^{125}Te -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 1683.8$ ppm. UV (Et_2O , 0.1 mmol): $\lambda_{\text{max}} = 559$ nm. C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{Te}_2$ (1041.00 g mol^{-1}): C 55.33, H 4.84; gef.: C 54.95, H 4.82.

4: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ (t, $J = 8$ Hz, 1H, Ar), 7.14 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ph), 6.96 (s, 4H, Mes), 2.37 (s, 6H, CH_3), 2.07 ppm (s, 12H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.6$, 140.5, 137.6, 136.1, 130.9, 128.3, 128.0, 112.8 (Ar), 21.2, 21.0 ppm (CH_3). ^{125}Te -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 1018.0$ ppm. UV (Et_2O , 0.1 mmol): $\lambda_{\text{max}} = 622$ nm. C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ITe}$ (568.00 g mol^{-1}): C 50.75, H 4.44; gef.: C 50.35, H 4.41.

5: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (t, $J = 8$ Hz, 1H, Ar), 6.98 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ph), 6.95 (s, 4H, Mes), 2.29 (s, 6H, CH_3), 2.19 ppm (s, 12H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.2$, 136.4, 135.7, 131.0, 129.0, 128.7, 127.8, 127.7, (Ar), 21.2, 21.0 ppm (CH_3). ^{125}Te -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 905.1$ ppm, (C_6D_6): $\delta = 945.6$ ppm. UV (Toluol, 0.1 mmol): $\lambda_{\text{max}} = 496$ nm. C,H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{I}_3\text{Te}$ (821.81 g mol^{-1}): C 35.08, H 3.07; gef.: C 35.24, H 3.32.

Eingegangen am 29. Mai 2007,
veränderte Fassung am 11. Juli 2007
Online veröffentlicht am 18. September 2007

Stichwörter: Gemischtvalente Verbindungen · Halogenide · Hypervalente Verbindungen · Strukturaufklärung · Tellur

- [1] a) F. Seel, R. Budenz, W. Gombler, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1701; b) M. V. Carlowitz, H. Oberhammer, H. Willner, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 161.
[2] a) F. Seel, W. Gombler, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 773; b) W. Gombler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *439*, 193.

- [3] a) W. L. Dorn, A. Knöchel, P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1043; b) N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.
- [4] G. N. Ledesma, E. S. Lang, E. M. Vázquez-López, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 478.
- [5] a) W.-W. du Mont, H. U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 761; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, I. Schwab, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, o4045; c) J. Beckmann, S. Heitz, M. Hesse, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3275; d) J. Beckmann, M. Hesse, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, o1674.
- [6] a) P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 40; b) P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 43.
- [7] a) E. S. Lang, R. M. Fernandes, Jr., E. T. Silverira, U. Abram, E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1401; b) P. D. Bolye, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. Sarward, J. M. Sheffield, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1796.
- [8] P. D. Boyle, S. M. Godfrey, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 265.
- [9] S. Kubiniok, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 431.
- [10] a) Kristalldaten für **1** ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Te}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$): $M_c = 651.70$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.863(3)$, $b = 13.797(3)$, $c = 11.379(2)$ Å, $\beta = 103.615(4)^\circ$, $V = 1810.0(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.401$ mg m⁻³, Kristalldimensionen $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm³. 19452 gemessene und 3386 unabhängige Reflexe. Nach einer Absorptionskorrektur wurden die folgenden Strukturen nach direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert. $R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0411$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.0508$ (alle Daten). GooF = 1.050, 229 Parameter. b) Kristalldaten für **2** ($\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Te}_2$): $M_c = 953.00$, triklin Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.6979(16)$, $b = 14.1242(19)$, $c = 14.871(2)$ Å, $\alpha = 109.732(3)^\circ$, $\beta = 97.715(3)^\circ$, $\gamma = 109.289(3)^\circ$, $V = 2097.7(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.509$ mg m⁻³, Kristalldimensionen $0.25 \times 0.11 \times 0.08$ mm³. 26336 gemessene und 8788 unabhängige Reflexe. $R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.0798$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0925$, $wR_2 = 0.1068$ (alle Daten). GooF = 1.017, 469 Parameter. c) Kristalldaten für **3** ($\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{Te}_2$): $M_c = 1041.94$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.036(5)$, $b = 27.064(11)$, $c = 13.914(5)$ Å, $\beta = 108.288(8)^\circ$, $V = 4304(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.608$ mg m⁻³, Kristalldimensionen $0.40 \times 0.16 \times 0.015$ mm³. 34641 gemessene und 4882 unabhängige Reflexe. $R_1 = 0.0543$, $wR_2 = 0.1239$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.1078$, $wR_2 = 0.1568$ (alle Daten). GooF = 1.018, 469 Parameter. d) Kristalldaten für **4** ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ITe}$): $M_c = 567.94$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.6436(19)$, $b = 12.6391(19)$, $c = 15.191(2)$ Å, $\beta = 92.911(4)^\circ$, $V = 2232.7(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.690$ mg m⁻³, Kristalldimensionen $0.55 \times 0.31 \times 0.08$ mm³. 27262 gemessene und 5772 unabhängige Reflexe. $R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0925$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1013$ (alle Daten). GooF = 1.050, 235 Parameter. e) Kristalldaten für **5** ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ITe}$): $M_c = 821.74$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.263(2)$, $b = 14.659(4)$, $c = 21.186(5)$ Å, $\beta = 94.571(6)^\circ$, $V = 2558.0(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.134$ mg m⁻³, Kristalldimensionen $0.23 \times 0.11 \times 0.04$ mm³. 30687 gemessene und 5051 unabhängige Reflexe. $R_1 = 0.0460$, $wR_2 = 0.1066$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0862$, $wR_2 = 0.1251$ (alle Daten). GooF = 1.012, 253 Parameter. CCDC 651201 (**1**), 651202 (**2**), 651203 (**3**), 651204 (**4**) und 651205 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2438.
- [12] Die Synthese und Molekülstruktur von RTeTeR ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) wird in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [13] a) N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 251; b) J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, C. Mitchell, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, o2511.
- [14] R. Boese, A. D. Boese, D. Bläser, M. Y. Antipin, A. Ellern, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1489.
- [15] a) A. C. Hillier, S.-Y. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2745; b) D. Witthaut, K. Kirschbaum, O. Conrad, D. M. Giolando, *Organometallics* **2000**, *19*, 5238; c) H. T. M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2515.
- [16] Es gibt eine Korrelation zwischen den ^{125}Te -NMR-chemischen Verschiebungen von PhTeX ($\text{X} = \text{CN}, \text{H}, \text{Me}$) und der Gruppenelektro negativität χ : $\delta(^{125}\text{Te}) = 1689.7\chi - 3553.7$. Entsprechend kann für die erwartete ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung des monomeren PhTeBr der Wert $\delta(^{125}\text{Te}) = 1431$ ppm abgeschätzt werden. Siehe Hintergrundinformationen für Einzelheiten.
- [17] H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565.
- [18] Die Energien der MP2-energieminimierten Strukturen wurden mit den Basissätzen 6-311 + G(3df,3pd) (C, H, F, Cl, Br, S, Se) und SDB-cc-pVTZ (I, Te) und teilweise mit aug-cc-pVTZ (C, H) und aug-cc-pVTZ-pp (Se, I) mit dem dazugehörigen relativistischen Elektronenpotentialen erhalten und bezüglich der Nullpunktsenergie korrigiert. Siehe Hintergrundinformationen für Einzelheiten.