

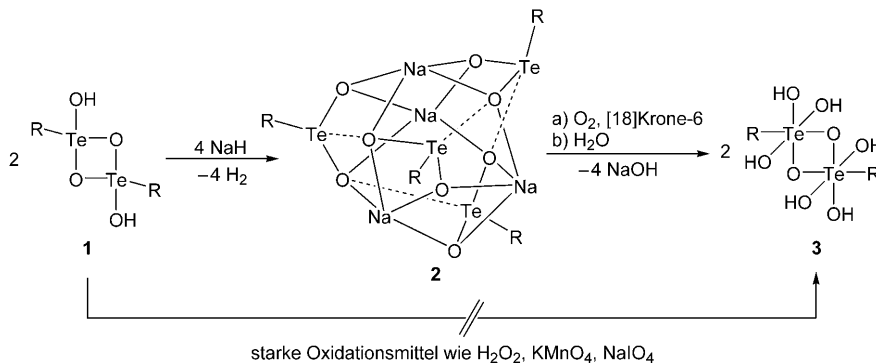
Eine wohldefinierte zweikernige Telluronsäure  $[\text{RTe}(\mu\text{-O})(\text{OH})_3]_2^{**}$ 

Jens Beckmann,\* Jens Bolsinger, Pamela Finke und Malte Hesse

In memoriam Herbert Schumann

Während die Chemie der Sulfonsäuren,  $\text{RSO}_3\text{H}$ , wohletabliert ist und sie in der organischen Synthese intensiv eingesetzt werden, ist das Wissen über die schwereren Homologe vergleichsweise gering, da ihre Synthese langwierig und ihre Handhabung schwierig ist.<sup>[1–4]</sup> Selenonsäuren,  $\text{RSeO}_3\text{H}$ ,<sup>[1]</sup> sind wie Sulfonsäuren starke Säuren, jedoch im Gegensatz zu ihren Schwefel-Homologen zugleich starke Oxidationsmittel – stark genug, um Chlorid-Ionen zu Chlor zu oxidieren.<sup>[2]</sup> Phenylselenonsäure,  $\text{PhSeO}_3\text{H}$ , konnte durch Selenierung von Benzol erhalten werden;<sup>[3]</sup> doch der übliche Weg zu Selenonsäuren ist die Oxidation der leicht zugänglichen Seleninsäuren,  $\text{RSeO}_2\text{H}$ , mit  $\text{KMnO}_4$  zu den entsprechenden Kaliumselelenen  $\text{K}[\text{RSeO}_3]$ , die nach Zugabe von  $\text{HClO}_4$  die Selenonsäuren freisetzen.<sup>[4]</sup> Selenonsäuren sind thermisch instabil, so zersetzen sich konzentrierte Lösungen von Trifluormethanselenonsäure,  $\text{F}_3\text{CSeO}_3\text{H}$ , dem Selenanalogon der Trifluormethansulfonsäure, bereits bei Raumtemperatur schlagartig.

Der Fortschritt in der Synthese stabiler hexakoordinierter Organotellur(VI)-Verbindungen, z. B. von  $\text{R}_6\text{Te}$ ,  $\text{Ph}_5\text{TeF}$  und  $\text{R}_4\text{TeF}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ),<sup>[5]</sup> veranlasste uns, die Synthese bisher unbekannter Telluronsäuren zu versuchen. Dies gelang schließlich durch die Synthese eines kinetisch stabilisierten Prototyps in zwei einfachen Syntheseschritten (Schema 1). Zunächst wurde die zweikernige *m*-Terphenyltellurinsäure **1**<sup>[6]</sup> mit Natriumhydrid zum vierkernigen Natrium-*m*-terphenyltellurin  $\text{Na}_4(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te})_4(\mu_3\text{-O})_8$  (**2**) umgesetzt; dieses lieferte anschließend durch Oxidation mit trockenem Sauerstoff in Gegenwart von [18]Krone-6 die gewünschte zweikernige *m*-Terphenyltelluronsäure **3**. Ohne Kronenether fand keine Reaktion statt. Anzumerken ist weiterhin, dass alle Versuche fehlschlagen, **3** durch direkte Oxidation von **1**

Schema 1. Synthese von **2** und **3** ( $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).

mit verschiedenen starken Oxidationsmitteln, wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{NaIO}_4$ , herzustellen.

Die Molekülstruktur von **2** enthält eine bisher unbekannte  $\text{Na}_4\text{Te}_4\text{O}_8$ -Käfigstruktur, die vollständig von den vier *m*-Terphenylgruppen abgeschirmt wird (Abbildung 1).<sup>[7]</sup> Die räumliche Anordnung der kristallographisch äquivalenten Te-Atome von **2** ist verzerrt tetraedrisch, wenn man die primäre Koordinationssphäre ( $\text{O}_2\text{C-Donorsatz}$ ) und das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar betrachtet. Die Te-O-Bindungen sind mit 1.832(4) und 1.850(4) Å signifikant kürzer als die durchschnittliche „Standard-Te-O-Einfachbindung“ in  $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}]_n$  (2.063(2) Å)<sup>[8]</sup> und deuten auf eine formale Bindungsordnung von 1.5 hin. Die Koordination der Te-Atome wird durch einen sekundären  $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakt

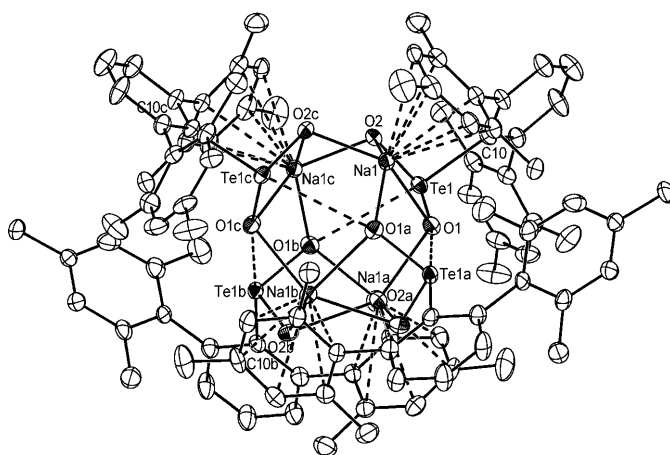


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** mit Schwingungsellipsoiden für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å]:  $\text{Te1-O1}$  1.850(4),  $\text{Te1}\cdots\text{O1b}$  3.195(4),  $\text{Te1-O2}$  1.832(4),  $\text{Te1-C10}$  2.163(5),  $\text{Na1-O1}$  2.568(5),  $\text{Na1-O1a}$  2.357(4),  $\text{Na1-O2}$  2.469(5),  $\text{Na1-O2c}$  2.261(4).

[\*] Prof. Dr. J. Beckmann,<sup>[†]</sup> Dipl.-Chem. J. Bolsinger, Dipl.-Chem. P. Finke, Dr. M. Hesse  
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)

[†] Derzeitige Adresse:  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Universität Bremen, Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)  
E-Mail: j.beckmann@uni-bremen.de

[\*\*]  $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ . Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

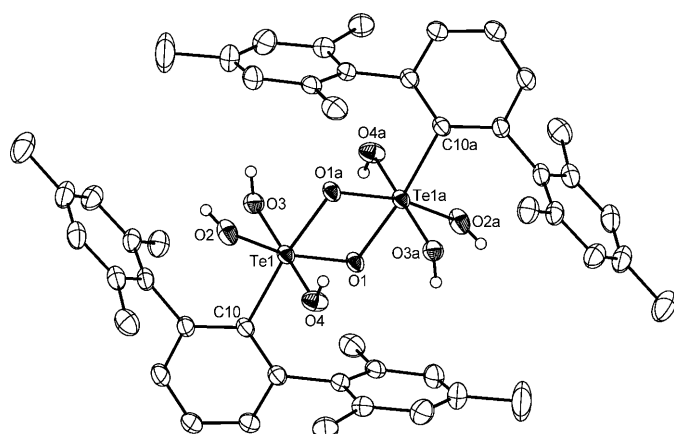
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002545> zu finden.

mit 3.195(4) Å vervollständigt, der signifikant kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.5 Å).<sup>[9]</sup>

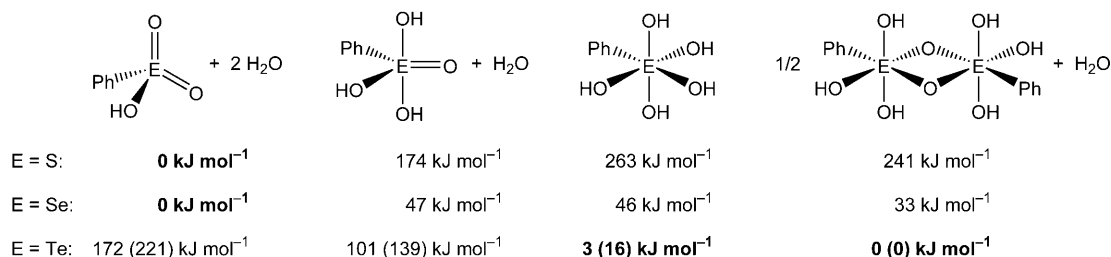
Die räumliche Anordnung der Na-Atome ist quadratisch-pyramidal und wird bestimmt durch vier Na-O-Bindungen zwischen 2.261(4) und 2.568(5) Å und der η<sup>6</sup>-Koordination einer der Mesitylgruppen des organischen Substituenten (kürzester Abstand von der idealen Ebene 1.703(4) Å). Erwähnenswert ist, dass **2** eine potenzielle Modellschubstanz für amorphe Natriumtelluritgläser (Na<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(TeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (0.10 < x < 0.35) ist, für die nur wenige Strukturinformationen verfügbar sind.<sup>[10]</sup> In Lösung weist **2** eine <sup>125</sup>Te-NMR-chemische Verschiebung von δ = 1698 ppm auf, die sich signifikant von der der Ausgangsverbindung **1** (δ = 1403 ppm) unterscheidet.<sup>[6]</sup>

Die Molekülstruktur von **3** enthält eine zweikernige viergliedrige Te<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringstruktur, die vollständig durch zwei *m*-Terphenylgruppen abgeschirmt wird (Abbildung 2). Die räumliche Anordnung der Te-Atome ist oktaedrisch und wird durch einen O<sub>5</sub>C-Donorsatz bestimmt. Die mittlere Te-O-Bindungslänge von 1.938(3) Å stimmt gut mit der in kubischer Orthotelluronsäure, Te(OH)<sub>6</sub>, (1.912(6) Å) überein.<sup>[11]</sup> Das IR-Spektrum von **3** zeigt zwei scharfe intensive Banden bei ν̃ = 3665 und 3616 cm<sup>-1</sup>, die den O-H-Streckschwingungen zugeordnet wurden. Das <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum von **3** weist ein Signal bei δ = 783 ppm auf.

Um die relativen Stabilitäten von Meta-, Meso- und Orthophenylchalkogonsäuren abschätzen zu können, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3PW91/TZ-Niveau durchge-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3** mit Schwingungsellipsoiden für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Te1-O1 1.943(2), Te1-O1a 1.971(2), Te1-O2 1.918(2), Te1-O3 1.938(3), Te1-O4 1.918(3), Te1-C10 2.154(3).



**Abbildung 3.** Relative Stabilität von Meta-, Meso-, Ortho- und Paraphenylchalkogonsäuren (DFT/B3PW91-Berechnungen für S-, Se- und Te-Verbindungen; in Klammern MP2-Berechnungen für die Te-Verbindungen).

führt (Abbildung 3).<sup>[12]</sup> Die Rechnungen bestätigen, dass für die leichteren Elemente (S, Se) die tetrakoordinierten Metaphenylchalkogonsäuren PhE(=O)<sub>2</sub>OH (E = S, Se (0 kJ mol<sup>-1</sup>)) stabiler sind als die pentakoordinierten Mesophenylchalkogonsäuren PhE(=O)(OH)<sub>3</sub> (174 kJ mol<sup>-1</sup> für E = S; 47 kJ mol<sup>-1</sup> für E = Se), die hexakoordinierten Orthophenylchalkogonsäuren PhE(OH)<sub>5</sub> (263 kJ mol<sup>-1</sup> für E = S; 46 kJ mol<sup>-1</sup> für E = Se) und die Paraphenylchalkogonsäuren [PhE(μ<sub>2</sub>-O)(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (241 kJ mol<sup>-1</sup> für E = S; 33 kJ mol<sup>-1</sup> für E = Se).

Im Gegensatz dazu sind die tetrakoordinierte Metaphenyltelluronsäure PhTe(=O)<sub>2</sub>OH (173 kJ mol<sup>-1</sup>) und die pentakoordinierte Mesophenyltelluronsäure PhTe(=O)(OH)<sub>3</sub> (101 kJ mol<sup>-1</sup>) weniger stabil als die beiden nahezu gleich stabilen hexakoordinierten Säuren PhTe(OH)<sub>5</sub> (3 kJ mol<sup>-1</sup>) und [PhTe(μ<sub>2</sub>-O)(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (0 kJ mol<sup>-1</sup>). Ergänzende MP2-Rechnungen auf demselben Niveau bestätigen diesen Trend (Werte in Klammern in Abbildung 3); die Energieunterschiede sind jedoch etwas ausgeprägter als in den DFT-Rechnungen.

Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Ergebnisse zeigen einheitlich den qualitativen Strukturwechsel der Arylchalkogonsäuren beim Übergang von der vierten zur fünften Periode. Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktivität von **3** und verwandten Verbindungen.

### Experimentelles

**Synthese von 2:** Eine Mischung von **1** (1.00 g, 1.10 mmol) und NaH (56 mg, 2.3 mmol) wurde in Toluol (40 mL) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus MeCN/THF umkristallisiert und **2** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (890 mg, 0.45 mmol, 82 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.39 (t, 1 H, Ar), 6.89 (d, 2 H, Ar), 6.27 (s, 4 H, Ar), 2.18 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 ppm (s, 12 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 147.5, 144.6, 137.9, 137.6, 137.0, 130.0, 129.3, 108.0 (Ar), 21.2, 21.1 ppm (CH<sub>3</sub>). <sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 1698 ppm. IR (KBr): ν̃<sub>OH</sub> = 3665 und 3616 cm<sup>-1</sup>. C,H-Analyse [%] ber. für C<sub>96</sub>H<sub>100</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Te<sub>4</sub> (1984.16): C 58.11, H 5.08; gef. C 58.49, H 5.39.

**Synthese von 3:** Durch eine heiße Lösung von **2** (800 mg, 0.40 mmol) und [18]Krone-6 (422 mg, 1.6 mmol) in THF (50 mL) wurde 2 h Sauerstoff geleitet. Anschließend wurde Wasser (5 mL) zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus THF/Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet; das lieferte **3** als farblosen Feststoff (320 mg, 0.12 mmol, 50 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 7.43 (t, 1H; Ar), 6.92 (d, 2H; Ar), 6.29 (s, 4H; Ar), 2.22 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.98 ppm (s, 12H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 146.9, 144.1, 137.2, 136.8, 136.0, 129.9, 128.5, 126.9 (Ar), 20.8, 20.7 ppm (CH<sub>3</sub>). <sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$  = 783 ppm. C,H-Analyse [%] ber. für C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>Te<sub>2</sub> (1016.23): C 56.73, H 5.55; gef.: C 56.49, H 5.43 %.

Eingegangen am 28. April 2010

Online veröffentlicht am 13. September 2010

**Stichwörter:** Hypervalente Verbindungen · Oxide · Tellur

- [1] T. W. Campbell, H. Walker, G. H. Coppinger, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 279–349.
- [2] a) H. W. Doughty, *Am. Chem. J.* **1909**, 41, 326–337; b) R. Lesser, R. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 2640–2658.
- [3] a) M. Schmidt, J. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 872–875; b) K. Dostál, Z. Žak, M. Černík, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2044–2052.
- [4] a) A. Haas, K.-U. Weiler, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 943–951; b) A. Haas, K. Schinkel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 685–689; c) R. Boese, A. Haas, S. Herkt, M. Pryka, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 423–428.
- [5] a) L. Ahmed, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7411–7413; b) M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt, S. Wallenhauer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2827–2829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2660–2662; c) M. Minoura, T. Mukuda, T. Sagami, K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10852–10853; d) M. Miyasato, M. Minoura, K. Akiba, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2746–2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2674–2676; e) M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, *Organometallics* **2001**, 20, 2437–2439; f) M. Miyasato, T. Sagami, M. Minoura, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2590–2600; g) T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, I. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14166–14175.
- [6] J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. Wettig, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10130–10133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9982–9984.
- [7] a) Kristalldaten für 2·4THF (C<sub>112</sub>H<sub>132</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Te<sub>4</sub>):  $M_c$  = 2272.54, tetragonale Raumgruppe  $I\bar{4}$ ,  $a = b = 19.238(6)$ ,  $c = 14.276(5)$  Å,  $V = 5283(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.428$  Mg m<sup>-3</sup>, Kristalldimensionen 0.25 × 0.31 × 0.42 mm<sup>3</sup>; 10780 gemessene und 6387 unabhängige Reflexe;  $R_1 = 0.0419$ ,  $wR_2 = 0.0838$  ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R_1 = 0.0708$ ,  $wR_2 = 0.0912$  (alle Daten). GooF = 0.877, 298 Parameter. CCDC 782648 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [8] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. Ribot, M. Schürmann, N. A. Lewcenko, *Organometallics* **2003**, 22, 3257–3261.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [10] Natriumtelluritgläser sind vielversprechende optische Materialien, die sich durch einen hohen Brechungsindex, gute und breite IR-Durchlässigkeit und eine hohe nichtlineare optische Empfindlichkeit dritter Ordnung auszeichnen. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften ergeben sich durch das freie Elektronenpaar im Strukturmotiv der Te<sup>IV</sup>-Plätze. TeO<sub>2</sub> selbst ist nur ein Netzwerkwandler, der erst mit Natriumoxid als Modifikator stabile und chemisch beständige Gläser ergibt. Der Modifikator ändert die Anzahl der TeO<sub>4</sub>- und TeO<sub>3</sub>-Strukturmodule und damit die Glassübergangstemperatur und die nichtlineare optische Resonanz. a) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **1998**, 53, 93–120; b) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 60, 103–131; c) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 63, 109–115; d) J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, D. R. Haefner, S. D. Shastri, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 274, 1–8; e) J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 67–75.
- [11] L. Falck, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 3145–3146.
- [12] Die Berechnungen wurden unabhängig sowohl auf dem DFT/B3PW91- als auch auf dem MP2-Niveau durchgeführt. Für Tellur wurde ein effektives Kernpotential mit einem cc-pVTZ-Basissatz, für die anderen Elemente der 6-311 + G(2df,p)-Basissatz verwendet. Frequenzanalysen wurden zur Charakterisierung der stationären Punkte als echte Minima durchgeführt. Einzelheiten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.