

Hochgespannte Heterocyclen, gebildet aus Bor-Bor-Mehrfachbindungen und höheren Homologen der Chalcogene

Holger Braunschweig,* Philipp Constantinidis, Theresa Dellermann, William C. Ewing, Ingo Fischer, Merlin Hess, Fergus R. Knight, Anna Rempel, Christoph Schneider, Stefan Ullrich, Alfredo Vargas und J. Derek Woollins

Abstract: Die Reaktionen eines Diborens mit elementaren Selen oder Tellur führen zur Bildung eines Diboraselenirans bzw. eines Diboratellurirans. Diese Reaktionen erinnern an die Bindung von niedervalentem Sauerstoff und Stickstoff bei der Bildung von Oxiranen und Aziridinen. Eine solche Reaktivität wurde jedoch zwischen Alkenen und den höheren Homologen der Chalcogene bisher nicht beobachtet. Während die Elektronegativität von Kohlenstoff zu groß ist, um Elemente mit niedriger Elektronegativität zu reduzieren, ermöglicht das hohe Reduktionspotential der B-B-Doppelbindung eine Reaktion mit Se^0 und Te^0 . Die Fähigkeit einer Bor-Bor Mehrfachbindung, Elektronendichte zu donieren, wird durch Reaktionen verdeutlicht, in denen diese als Nukleophil an einem der beiden Tellurzentren von Diarylditelluriden angreift. Die entstehenden salzartigen Verbindungen bestehen aus einem Diboratellurirenum-Kation und einem Aryltellurid-Anion.

Die Energie, die in kleinen, hochgespannten cyclischen Molekülen gespeichert werden kann, macht diese zu einer wichtigen Substanzklasse in der modernen Synthesechemie. Da die Ringspannungsgesnergie mit abnehmender Ringgröße zunimmt, ist sie für dreigliedrige Ringe am größten. Durch Einbau von Heteroatomen in diese Ringe kann zusätzlich eine Ladungsasymmetrie bewirkt werden, die reaktive Zentren für Reaktionen liefert. Demzufolge wurden sowohl die Synthese als auch die Reaktionen dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht. Die bekanntesten Beispiele sind Oxiranen (C_2O -Ringe) und Aziridine (C_2N -Ringe). Die meist genutzte Route zu Oxiranen ist die Oxidation von Olefinen durch

Verwendung von niedervalenten Sauerstoffverbindungen, wie O_2 , Peroxiden, Peroxysäuren und Ozon, oder Reagentien, die ein Sauerstoffatom mit Elektronendefizit aufweisen, z. B. Chlorit oder Iodosylbenzol.^[1] Die Aziridierung von Olefinen wird in den meisten Fällen durch In-situ-Erzeugung von Nitrenen aus Aziden oder anderer elektronenärmerer Stickstoffquellen, wie Iodinanen, Hydroxylaminen oder Hydrazinen, verwirklicht.^[1a,2] Diese Alken-Oxidationen werden durch die relativ hohe Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoff ($\chi_{\text{Pauling}} = 3.44$ bzw. 3.04) im Vergleich zu Kohlenstoff ($\chi_{\text{Pauling}} = 2.55$) ermöglicht.

Thiirane (C_2S -Ringe) sind weniger gebräuchlich, und wenngleich die direkte Addition von elementarem Schwefel an Alken-Doppelbindungen nicht unbekannt ist,^[3] verläuft deren Synthese, anders als bei den Gruppennachbarn, meist nicht über Redoxreaktionen.^[4] Die Ähnlichkeit der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel ($\chi_{\text{Pauling}} = 2.58$) verkleinert dabei die thermodynamische Triebkraft der Alkenoxidation, was beispielhaft durch die Bereitschaft von Thiiranen, atomaren Schwefel abzuspalten,^[5] und die daraus resultierende Anwendung als Schwefelquelle verdeutlicht wird.^[6] Dreigliedrige Heterocyclen, die schwere Chalcogene (Se und Te) enthalten, sind weniger verbreitet. Obwohl Selenirane als reaktive Intermediate in einigen Reaktionen bereits beobachtet werden konnten,^[7] sind Beispiele für isolierte Verbindungen sehr selten, und bisher konnte keines kristallographisch bestätigt werden.^[8] Für Tellurirane ist bis heute kein Beispiel bekannt. Die schweren Chalcogene haben annähernd gleiche ($\chi_{\text{Se}} = 2.55$) oder kleinere Elektronegativitäten ($\chi_{\text{Te}} = 2.10$) als Kohlenstoff. Dies bewirkt, dass die Triebkraft für den Elektronentransfer von Alkenen zur Bildung von C_2Se - oder C_2Te -Ringen zu gering ist. Darüber hinaus wären die hypothetischen Selenirane oder Tellurirane thermodynamisch instabil, da das Alken seine Elektronen von dem elektropositiven Chalcogen zurückfordern würde.

Seit einiger Zeit ist unsere Gruppe an der Synthese und Nutzung von Diboren interessiert.^[9] Im Vergleich zu Alkenen zeigte sich die B=B-Bindung der Diborene als äußerst reduktionsstark,^[10] was nicht weiter verwundert in Anbetracht der Oxidationsstufe von + I (die geläufigere ist + III) und der geringeren Elektronegativität ($\chi_{\text{Pauling}} = 2.04$) des Boratoms im Vergleich zu Kohlenstoff. Während die direkte Oxidation von Alkenen zu Thiiranen mit elementaren Schwefel selten ist, verläuft die Reaktion von Diboren mit S_8 tatsächlich unter Transfer von vier Reduktionsäquivalenten von der Doppelbindung auf drei Schwefelatome unter Bildung eines fünfgliedrigen Trisulfidodiborolans.^[11]

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Dellermann, Dr. W. C. Ewing, M. Hess, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

P. Constantinidis, Prof. Dr. I. Fischer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)
Dr. F. R. Knight, Prof. J. D. Woollins
EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews
Fife, KY16 9ST (Großbritannien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601691> zu finden.

Können diese hochreaktiven Doppelbindungen auch Reaktionen mit elementarem Se und Te unter Bildung von stabilen Diboraseleniranen und Diboratelluriranen eingehen?

Wenn ein Thienyl-substituiertes N-heterocyclisches Carben (NHC) stabilisiertes Diboren (**1**, $\text{IMe}_2[5-(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_4\text{H}_2\text{S}]_2\text{B}_2$; $\text{IMe} = 1,3$ -dimethylimidazol-2-ylidene) mit einem Überschuss an elementarem Selen in Benzol zur Reaktion gebracht wird, kann ein Farbumschlag von Tief-violett von **1** nach Gelb beobachtet werden, begleitet vom Auftreten eines neuen Signals bei -14 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Eine äquivalente Reaktion mit Tellur zeigt einen ähnlichen Verlauf (Auftreten eines Signals bei -13 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, Farbumschlag von Violett nach Gelb). Nach Filtration zur Entfernung des Überschusses an Chalcogen und Umkristallisation aus Acetonitril konnten die gewünschten Produkte, das Diboraseleniran **2** und das Diboratelluriran **3**, erhalten werden (Abbildung 1). Beide Verbindungen wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[12] Eine Detektierung von ^{77}Se - oder ^{125}Te -NMR-Signalen war aufgrund der starken Quadrupolverbreiterung der Signale durch benachbarte Borzentren nicht möglich. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen bestätigen die Strukturen im Festkörper; ebenso weist die Verschiebung der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum von 22 ppm in **1** zu höherem Feld auf eine Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom hin.

Die B-B-Bindungen in **2** ($1.707(3)$ Å) und **3** ($1.713(5)$ Å) sind länger als die B=B-Bindungen in Diboren (ca. 1.58 – 1.61 Å)^[10,13] und liegen etwas unterhalb des erwarteten Bereichs für B-B-Einfachbindungen in basenstabilisierten neutralen Diboranen (1.72 – 1.84).^[13,14] Dies spiegelt die Geometrien von Oxiranen wider, die meist C-C-Abstände (1.438 – 1.448 Å, Ethylenoxid)^[15] zwischen denen von Alkanen (1.532 Å, Ethan)^[16] und Alkenen ($1.3142(3)$ Å, Ethylen)^[17] aufweisen. Die typischen C-C-Bindungslängen in Aziridinen (ca. 1.48 Å) und Thiiranen (ca. 1.49 Å) liegen zwischen denen von Ethan und Ethylen.^[18]

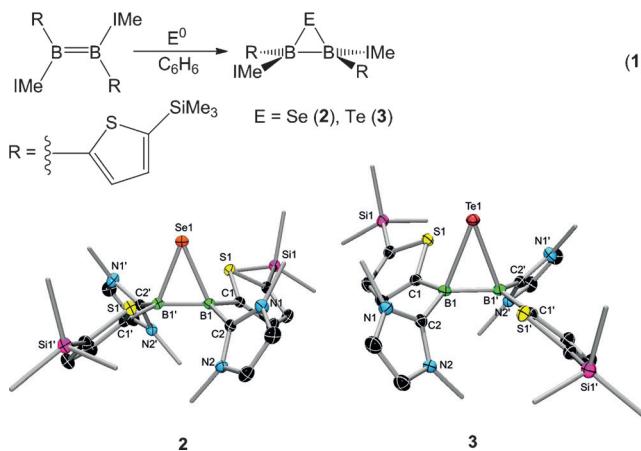
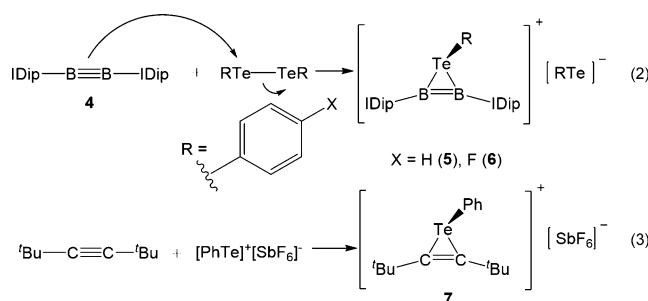


Abbildung 1. Synthese und kristallographisch bestimmte Strukturen im Festkörper von **2** und **3**.^[28] Die Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Ellipsoide aus der Ligandensphäre und alle Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **2**: B1-B2 1.707(3), C2-B1 1.604(2), C1-B1 1.586(2), B1-Se1 2.115(2). **3**: B1-B2 1.713(5), C1-B1 1.584(4), C2-B1 1.598(4), B1-Te1 2.360(3).

Diborine, Moleküle mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung,^[19] sind bekanntermaßen starke Reduktionsmittel.^[11,19,20] Die Reaktion des Bis(NHC)-stabilisierten Diborins B_2IDip_2 (**4**, IDip = 1,3-(Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) mit elementarem Selen wurde bereits als eine Sechs-Elektronen-Reduktion unter Insertion von fünf Selenatomen zwischen die beiden Borzentren und Bildung einer bicyclischen Verbindung mit zwei ineinander verwobenen Trisele-nadiborolan-Ringen beschrieben.^[11]

Eine analoge Reaktion mit elementarem Tellur führt zu einem komplexen Produktgemisch ohne isolierbares Hauptprodukt. In der Hoffnung, die Selektivität der Reaktion durch Verringerung der Oxidationskraft des Chalcogens zu erhöhen, wurde **4** mit 1,2-Diphenyltellurid umgesetzt [Gleichung (2)]. Nach dem Lösen der Reaktanten in Benzol bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch Filtration isoliert werden konnte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Produkts zeigte ein Signal bei 0 ppm, während im ^{125}Te -NMR-Spektrum zwei sehr unterschiedliche Signale bei 30 und -328 ppm beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum wies auf zwei unterschiedliche Umgebungen der Phenylgruppen hin. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte die Bildung eines salzartigen Komplexes (**5**), der aus einem kationischen Diboraphenyltellurirenum-Fragment und einem räumlich getrennten anionischen Phenyltellurid besteht. Eine analoge Reaktion mit dem noch elektronenärmeren Di(4-fluorphenyl)ditellur zeigte ein identisches Verhalten und ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung von **6**.



Ähnliche organische dreigliedrige Tellurenumionen [**7**, Gleichung (3)] konnten bereits von Poleschner und Seppelt hergestellt werden, dies geschah jedoch auf eine andere Syntheseroute.^[21] Bei dieser Route wurde das $[\text{ArTe}]^+$ -Fragment durch die Oxidation des Ditellurids und eine schrittweise Umsetzung mit dem Alkin erzeugt [Gleichung (3)]. Dabei scheint ein kationisches Tellurzentrum notwendig zu sein, um die Reaktion mit dem stark elektronegativen Kohlenstoffatom voranzutreiben. Bei der Reaktion des Diborins lässt die Anwesenheit eines anionischen Phenyltellurids im Produkt auf einen Reaktionsverlauf schließen, bei dem die B=B-Bindung als Nukleophil agiert und sich beim Angriff auf ein Tellurzentrum ein $[\text{PhTe}]^-$ als Abgangsgruppe abspaltet. Ein solcher Reaktionsmechanismus wird trotz Kontroversen für die Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren vorgeschlagen.^[22,23]

Die Bor-Bor-Bindungslängen in **5** und **6** betragen jeweils $1.490(6)$ Å und $1.494(10)$ Å (Abbildung 2). Diese Bindungen

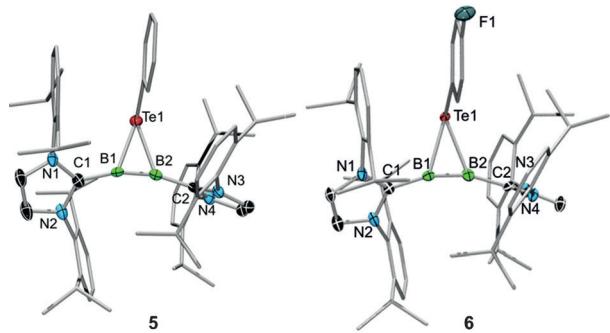


Abbildung 2. Kristallographisch bestimmte Strukturen im Festkörper von $[5]^+$ und $[6]^+$ (Aryltellurid-Anionen wurden nicht abgebildet).^[28] Die Ellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und wurden in der Ligandensphäre entfernt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $[5]^+$: B1-B2 1.490(6), C1-B1 1.551(5), C2-B2 1.552(5), B1-Te1 2.260(4), B2-Te1 2.247(4); C1-B1-B2 165.0(4), C2-B2-B1 164.1(3), C1-B1-Te1 123.9(3), C2-B2-Te1 124.8(2). $[6]^+$: B1-B2 1.494(10), C1-B1 1.545(9), C2-B2 1.559(10), B1-Te1 2.254(7), B2-Te1 2.243(8); C1-B1-B2 164.7(7), C2-B2-B1 163.6(7), C1-B1-Te1 123.7(5), C2-B2-Te1 125.4(5).

sind moderat länger als die B≡B-Bindung in **4** (1.449(3) Å),^[19] aber erheblich kürzer als typische Bindungen in Diborenen (ca. 1.58–1.61 Å).^[10,13] Ähnliche Strukturmerkmale wurden im organischen Tellurenum gefunden, dessen zentrale C-C-Bindung 1.288(14) Å^[21a] misst. Somit ist sie länger als die zentrale Bindung in Di-*tert*-butylacetylen (1.202(2) Å),^[24] aber signifikant kürzer als eine typische Doppelbindung in Alkenen (ca. 1.34 Å).^[25] Die B-B-C-Winkel in **5** und **6** (ca. 163–165°) weichen nur leicht von der Linearität ab, obwohl der große sterische Anspruch der zwei IDip-Gruppen eine stärkere Abwinkelung erwarten lässt. Die Winkel sind dabei näher an der Linearität als die entsprechenden C-C-C_{iBu}-Winkel in **7**, die 155.5(10)° und 157.6(9)° betragen.^[21a] Die Telluratome von **5** und **6** sind stark pyramidalisiert, was wenig überrascht, da ein planar dreifachkoordiniertes Te zwei Elektronen zum π -System zwischen den Boratomen beisteuert und so formal zu einem antiaromatischen System mit vier Elektronen führt.^[26]

Die relativ geringe Abweichung von der Linearität, welche durch die Komplexierung von $[\text{PhTe}]^+$ hervorgerufen wird, veranlasste uns, zusätzliche Information über die Bor-Bor-Bindung in **5** und **6** zu sammeln. Das Raman-Spektrum von **4**, das zuvor genutzt wurde, um die Stärke der B≡B-Bindung zu untersuchen,^[27] zeigt eindeutige Signale bei 1628, 1657 und 1685 cm⁻¹, welche den symmetrischen Strettschwingungen der drei möglichen Isotopologen aus den Kombinationen von ¹¹B und ¹⁰B zugeordnet werden können. Die aufgenommenen Spektren von **5** und **6** zeigen ähnlich zu interpretierende Isotopenmuster, die zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind – eine Folge der Bindungsaufweitung und der Verringerung der Bindungsordnung. Das Spektrum von **5** in Kombination mit dem berechneten Spektren seiner Isotopologe (Abbildung 3) zeigt B≡B-Schwingungen bei 1511, 1531 und 1555 cm⁻¹ (vorläufig) für die ¹¹B/¹¹B- ¹¹B/¹⁰B- und ¹⁰B/¹⁰B-Isotopomere. Verbindung **6** ergibt ein ähnliches Spektrum. Zum Vergleich sind die Strettschwingungsfre-

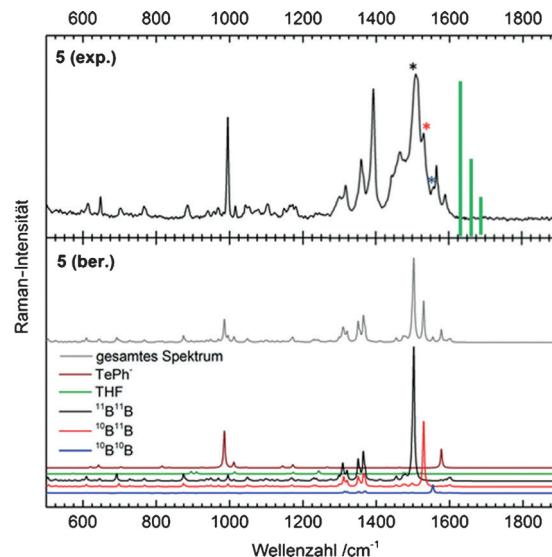


Abbildung 3. Vergleich des experimentell gemessenen und des DFT-simulierten Raman-Spektrums von **5**. Die mehrfarbigen Spektren stellen die berechneten Raman-Spektren für die drei konstitutiven Isotopologen von **5** sowie das cokristallisierte THF dar. Der graue Graph zeigt die Summe der fünf Spektren. Die grünen vertikalen Linien im experimentellen Spektrum (oben) kennzeichnen die Positionen der Raman-Signale von **4** aus bereits veröffentlichten Spektren.^[27]

quenzen der B≡B-Bindung von **4** in grün in Abbildung 3 angegeben. Ein direkter Vergleich mit organischen Tellurenumspezies wie **7** ist nicht möglich, da zu diesen keine Raman-spektroskopischen Daten vorhanden sind. Die Rotverschiebung der B≡B-Streckschwingung ($\Delta\nu \approx 120 \text{ cm}^{-1}$) bei Wechsel von **4** zu **5** ist deutlich geringer als die beobachtete bathochrome Verschiebung der C≡C-Dreifachbindungen gegenüber der Strettschwingung der zentralen C₂-Einheit in den strukturell ähnlichen Selenirenumionen ($\Delta\nu \approx 380 \text{ cm}^{-1}$).^[21a]

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von stark reduzierenden Bor-Bor-Mehrgefachbindungen die Bildung von neuen kleinen Heterocyclen unter Beteiligung der höheren Chalcogene ermöglicht. Eine Bildung analoger Heterocyclen mit Kohlenstoff ist aufgrund der hohen Elektronegativität der Chalcogene nicht möglich. Die Bereitschaft der π -Bindungen zwischen den Boratomen des Diborins, Elektronen abzugeben und ihre Fähigkeit, als Nukleophil zu agieren, wurden durch die Umsetzung mit Ditelluriden zu einem Diboratellurenum-Kation und einem Tellurid gezeigt.

Diese Reaktionen verdeutlichen sowohl die Ähnlichkeiten als auch die Unterschiede von Bor-Bor-Mehrgefachbindungen und ihren ungesättigten organischen Analoga. Beide sind in der Lage, Chalcogene in dreigliedrige Ringsysteme einzubauen. Der Mechanismus ist dabei abhängig von der Art des Chalcogens, dessen Elektronegativität und der Wahl des Mehrgefachbindungssystems (Bor oder Kohlenstoff). Motiviert durch diese Befunde suchen wir nach weiteren Reaktionen, die mit elektronenarmen Alkenen nicht möglich sind, in der Hoffnung, dass die Erhöhung des Reduktionspotentials von Mehrgefachbindungen unsere Chemie vorantreiben kann.

Danksagung

H.B. bedankt sich für die großzügige finanzielle Unterstützung durch den ERC Advanced Grant.

Stichwörter: Bor · Heterocyclen · Mehrfachbindungen · Selen · Tellur

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5697–5700

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Epoxidierung von Alkenen seit 2000: a) Y. Zhu, Q. Wang, R. G. Cornwall, Y. Shi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8199–8256; b) Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, K.-X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603–1662; c) Y. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 488–496; d) G. De Faveri, G. Ilyashenko, M. Watkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1722–1760; e) K. M. Weiß, S. B. Tsogoeva, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 18–39; f) J. W. Kück, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 349–364; g) M. J. Portera, J. Skidmore, *Chem. Commun.* **2000**, 1215–1225; h) G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, *5*, 1–7.
- [2] Übersichtsartikel zur Aziridinierung von Alkenen: a) L. De gennaro, P. Trinchera, R. Luisi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7881–7929; b) J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247–258; c) A. Padwa in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor), Elsevier, Amsterdam, **2008**, S. 43–82; d) D. Tanner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599–619; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625–646; e) T. G. Driver, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3831–3846.
- [3] W. Adam, R. M. Bargon, W. A. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3871–3876; b) W. Adam, R. M. Bargon, *Chem. Commun.* **2001**, 1910–1911; c) M. M. T. Khan, M. R. H. Siddiqui, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1157–1159.
- [4] a) M. Sander, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 297–339; b) W. Chew, D. N. Harpp, *Sulfur Rep.* **1993**, *15*, 1–39; c) L. Goodman, E. J. Reist in *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Bd. 2. (Hrsg.: N. Kharash, C. Y. Meyers), Pergamon Press, Oxford, **1966**, S. 93–114.
- [5] a) E. M. Lown, H. S. Sandhu, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7164–7165; b) R. D. Adams, J. A. Queisser, J. H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10674–10675; c) W. Ando, N. Choi, N. Tokitoh in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Bd. 1A (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [6] A. Ibdah, W. S. Jenks, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5351–5357.
- [7] D. Van Ende, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2709–2712; b) A. Zhou, M. Segi, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1179–1182; c) K. Okuma, G. Koda, S. Okumura, A. Ohno, *Chem. Lett.* **1996**, *8*, 609–610; d) T. H. Chan, J. R. Finkenbine, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2091–2094.
- [8] a) W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 317–322; b) W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2867–2870; c) S. Dolai, P. Dutta, B. B. Muhoberac, C. D. Irving, R. Sardar, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1057–1070.
- [9] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [10] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.
- [11] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413.
- [12] Die berechneten Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **2**, **3** und **5** sind in den Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen gezeigt.
- [13] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555.
- [14] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231.
- [15] P. Luger, C. Zaki, J. Buschmann, R. Rudert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 254–255.
- [16] G. J. H. Van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1947–1956.
- [17] G. J. H. Van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2593–2601.
- [18] F. H. Allen, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2843–2853.
- [19] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [20] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [21] a) H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6461–6464; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6561–6564; b) H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12838–12842; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13072–13077.
- [22] a) P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* **1950**, *11*, 47–50; b) H. Shi, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 13–25.
- [23] a) A. Rybina, C. Lang, M. Wirtz, K. Grußmayer, A. Kurz, F. Maier, A. Schmitt, O. Trapp, G. Jung, D.-P. Herten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6322–6325; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6445–6449; b) D. I. Metelitsa, *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 807–821.
- [24] R. Boese, D. Bläser, R. Latz, A. Bäumen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, IUC900001.
- [25] *Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Hrsg.: L. E. Sutton), Supplement 1956–1959, Special publication No. 18, Chemical Society, London, UK, **1965**.
- [26] Es sollte angemerkt werden, dass die Fähigkeit von Tellur, sich aromatisch oder antiaromatisch in Heterocyclen zu beteiligen, in der Vergangenheit vielfach in Frage gestellt und gegenüber dieser Eigenschaft anderer Chalcogene untersucht wurde. Siehe: a) F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, G. Grandolini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 332–337; b) T. M. Krygowski, H. Szatylowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383–6422; c) H. Karabiyik, R. Sevinçek, H. Karabiyik, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 490–496; d) F. Fringuelli, G. Marino, G. Savelli, A. Taticchi, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1441.
- [27] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [28] CCDC-1451405 (**2**), CCDC-1451406 (**3**), CCDC-1451407 (**5**) und CCDC-1451408 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 17. Februar 2016
Online veröffentlicht am 30. März 2016