

Spaltung sperriger Diarylditelluride mit Brom und Iod^[1]; Strukturbestimmung an $\text{Et}_4\text{N}^+ 2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$

Wolf-Walther du Mont^{*a}, Hans-Ulrich Meyer^b, Silvia Kubiniok^b, Siegfried Pohl^b und Wolfgang Saak^b

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^b,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

Eingegangen am 30. August 1991

Key Words: Tellurium compounds

Cleavage of Bulky Diaryl Ditellurides with Bromine and Iodine; Crystal Structure of $\text{Et}_4\text{N}^+ 2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$

Bis(2,4,6-triisopropylphenyl) ditelluride (**1a**), obtained from 2,4,6-triisopropylphenylmagnesium bromide with tellurium followed by oxidation with oxygen, and bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) ditelluride (**1b**) react with equimolar amounts of bromine and iodine to provide new monomeric arenetellurenyl halides 2,4,6- $\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeX}$ (**2a, b**, **3a, b**; $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{X} = \text{Br}$, I). Both tellurenyl iodides are thermally more stable than the corresponding bromides. Green 2,4,6- $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{TeI}$ (**3a**) reacts with $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ to give the stable, red

adduct $\text{Et}_4\text{N}^+ 2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$ (**4a**). An X-ray crystal structure determination of **4a** revealed a T-shaped structure of the hypervalent aryldiiodotellurate(II) anion. Iodide-ion transfer between aryldiiodotellurate(II) and arenetellurenyl iodide is a fast process (^1H -NMR time scale). ^{125}Te -NMR data of this anion and of tellurenyl halides are compared with those of the ditellurides and of lithium benzenetellurolates ($\text{LiTeR} \cdot (\text{THF})_x$).

Diskrete Moleküle, in denen Iod kovalent an zweibindige Chalkogenatome gebunden ist, sind noch sehr selten. Die erst kürzlich gelungene Isolierung und strukturelle Charakterisierung erster Iodsulfane $\text{RSI}^{[2]}$ und Iodselane (Selenenylidide) $\text{RSeI}^{[3]}$ war jeweils mit Hilfe sperriger organischer Substituenten möglich. Einfache Tellurenyliodide RTeI sind aus Ditelluriden mit Iod darstellbar, sie neigen aber zur Disproportionierung, oder sie bilden hochmolekulare Assoziate, deren Struktur noch nicht genau bekannt ist^[4,5]. Mit Hilfe des sperrigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten wurde kürzlich eine Reihe beständiger monomerer Tris(trimethylsilyl)methanselenenyl- und -tellurenylhalogenide zugänglich^[6,7].

Im Fall der Arenselenenylidide haben geringe Veränderungen des sterischen Anspruchs der Arylgruppen gravierende Folgen für die Beständigkeit: 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzolselenenylidid ließ sich in Substanz isolieren^[3], während 2,4,6-Triisopropylbenzolselenenylidid zwar in Lösung nachweisbar ist (^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMR), aber bei dem Versuch der Kristallisation zu einem Diselenid-Diiod-2:1-Addukt dismutiert^[8]. Entsprechende sterische Effekte bezüglich Assoziation und Dismutation von Arenetellurenyliodiden wurden bisher offenbar nicht gezielt untersucht. 2-Naphthalintellurenyliodid und *o*-Phenylbenzotellurenyliodid sind beständig^[9], letzteres löst sich in Benzol offenbar monomer mit blauer Farbe. Dieses Tellurenyliodid entsteht bei der Umsetzung des entsprechenden Ditellurids mit äquimolaren Mengen Iod, allerdings nur in geringer Menge als Nebenprodukt^[10].

Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid (**1b**)^[11] und Bis(2,4,6-

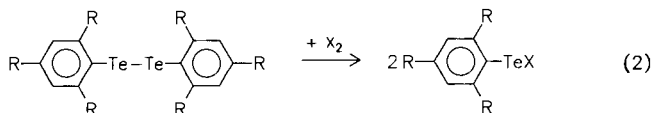
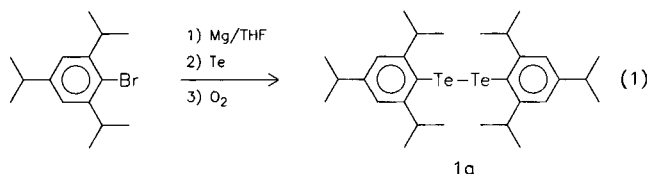
triisopropylphenyl)ditellurid (**1a**)^[12] mit äquimolaren Mengen Brom und Iod. Diese Reaktionen sowie die Koordination von Iodid-Ionen mit einem Tellurenyliodid zum Aryldiiodotellurat(II) wurden insbesondere mit Hilfe von ^{125}Te -NMR-Spektren verfolgt.

Ferner wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektren der aus den beiden sperrigen Diarylditelluriden mit Lithiumtriethylhydridoborat in Tetrahydrofuran zugänglichen Lithium-2,4,6-trialkylbenzotellurolate aufgenommen.

Reaktionen

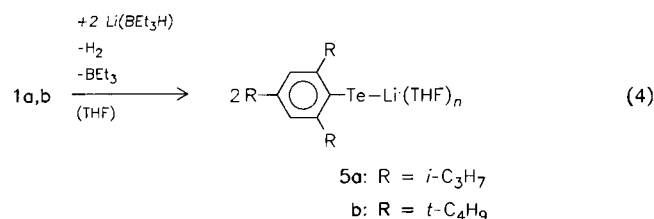
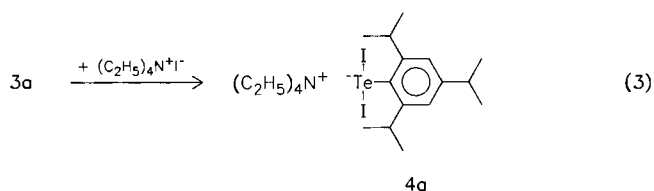
Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)ditellurid (**1a**) wurde durch Tellurierung von 2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid und anschließende Oxidation mit Sauerstoff mit 61% Ausbeute erhalten (Gl. 1). Die Umsetzungen von **1a** und dem noch sperrigeren Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid (**1b**)^[11] in Toluol-Lösung mit äquimolaren Mengen Brom oder Iod laufen sehr rasch ab (Kontrolle durch ^1H -NMR) (2). Die erhaltenen Triisopropylbenzotellurenylhalogenide **2a** und **3a** sind thermisch wesentlich weniger beständig als die entsprechenden Tri-*tert*-butylbenzotellurenylhalogenide **2b** und **3b**. **2a** ließ sich bei Raumtemperatur nicht rein isolieren, das sperrigere **2b** ist in fester Form (blaugrüne Kristalle) beständig; in Lösung scheidet dieses Tellurenylbromid allmählich schwarze Niederschläge ab, wobei 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol entsteht. Das Triisopropylbenzotellurenyliodid **3a** läßt sich bei rascher Aufarbeitung in reiner Form erhalten, in Lösung zersetzt es sich unter Bildung schwarzer Niederschläge. Das sperrige Tellurenyliodid **3b** ist in festem Zustand und in Lösung verhältnismäßig be-

ständig. Bei Iodüberschuß entsteht aus **3b** 1-Iod-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol.



1a: R = *i*-C₃H₇
b: R = *t*-C₄H₉

	R	X
2a	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Br
b	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Br
3a	<i>i</i> -C ₃ H ₇	I
b	<i>t</i> -C ₄ H ₉	I



Das Tellurenyliodid **3a** läßt sich mit Tetraethylammoniumiodid glatt in das thermisch wesentlich beständigere Tetraethylammonium-diiido(2,4,6-triisopropylphenyl)tellurat(II) (**4a**) überführen (3). Die rote Verbindung ist löslich in Dichlormethan und Aceton, weniger löslich in Chloroform und anderen Kohlenwasserstoffen. Umkristallisieren von **4a** aus CH₂Cl₂/Toluol liefert Einkristalle. Das sperrige Tellurenyliodid **3b** reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit Tetraethylammoniumiodid.

Die Tellurenylhalogenide **2b** und **3a,b** sind gut löslich in Dichlormethan, Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen; aus solchen Lösungen scheiden sich allmählich dunkle Niederschläge ab. Die Aufnahme von ¹H-, ¹³C- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren in C₆D₆ und in THF/C₆D₆ war möglich (in THF gibt **3a** blaue Lösungen, aus denen grünes **3a** zurückgewonnen werden kann), die Züchtung geeigneter Einkristalle von **2** und **3** gelang hingegen noch nicht. Die Massenspektren von **2b** und **3a,b** geben die Molekülpeaks der monomeren Molekül-Kationen; Signale der Ditelluride **1a,b** zeigen Redismutation (2 RTeX → 2 R₂Te₂ + X₂) beim Verdampfen an. Die Reduktion der Ditelluride **1a** und **1b** mit Lithiumtriethylhydridborat/THF liefert glatt THF-Lösungen der Lithiumbenzoltellurolate **5a** und **5b**^[1,12] (Gl. 4).

Kernresonanzspektren und Strukturuntersuchung

Das ¹H-NMR-Spektrum von Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)ditellurid (**1a**) unterscheidet sich von den Spektren der übrigen Verbindungen **1–5** auffällig dadurch, daß die Dublettsignale für die Methylgruppen der Alkylsubstituenten in *ortho*-Positionen bei **1a** bei höherem Feld auftreten (δ = 1.11) als die Signale der entsprechenden Gruppen in *para*-Stellung zum Tellurat. Von dieser Ausnahme abgesehen erscheinen die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der Alkylgruppen in *para*-Position bei **1–5a** und **b** bei höherem Feld als die der entsprechenden *ortho*-ständigen Alkylgruppen^[11].

In den ¹²⁵Te-NMR-Spektren von **1–5** treten demgegenüber wesentliche Verschiebungsänderungen bei Substituentenvariation am Tellur auf, schon Veränderungen in *ortho*-Position der aromatischen Ringe beeinflussen ¹²⁵Te-Verschiebungen empfindlich (Tab. 1). Das Signal von Ditellurid **2a** erscheint gegenüber Diphenylditellurid (δ¹²⁵Te = 422) um 234 ppm zu hohem Feld verschoben^[13], weitere α-Verzweigung der Alkylgruppen in *ortho*-Position führt hingegen zu einer Tieffeldverschiebung von **2b** gegenüber **2a**. Die besondere Entschirmung der ¹²⁵Te-Kerne von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyltellur-Verbindungen gegenüber den weniger sperrigen Derivaten entspricht einem sehr ähnlichen Trend der ⁷⁷Se-NMR-Verschiebungen von 2,4,6-Trialkylphenylselen-Verbindungen^[3,8]. Bei den auffällige ⁷⁷Se-NMR-Tieffeld-Verschiebungen aufweisenden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Verbindungen findet man signifikante Verzerrungen der aromatischen Ringe; das Chalkogenatom liegt deutlich außerhalb der Ringebene^[1,3,11].

Tab. 1. ¹²⁵Te-Verschiebungen in den NMR-Spektren von Tellurenyliodiden, Aryldiiodotelluraten(II) und Lithiumbenzoltellurolaten. Lösungsmittel sind in Klammern angegeben

Verbindung	R = TSI ^[a]	R = TIP ^[b]	R = TBP ^[c]
RTeTeR	340 ^[6] (CCl ₄)	188 (C ₆ D ₆)	318 (C ₆ D ₆)
RTeI	1185 ^[6] (CCl ₄)	842 (C ₆ D ₆) 904 (C ₆ D ₆ /THF)	1162 (C ₆ D ₆) 1211 (C ₆ D ₆ /THF)
NEt ₄ ⁺ RTeI ₂ ⁻	—	164 (CD ₂ Cl ₂)	—
RTeLi · (THF) _x	—287 ^[14]	—495 (C ₆ D ₆ /THF)	6.3 (C ₆ D ₆ /THF)

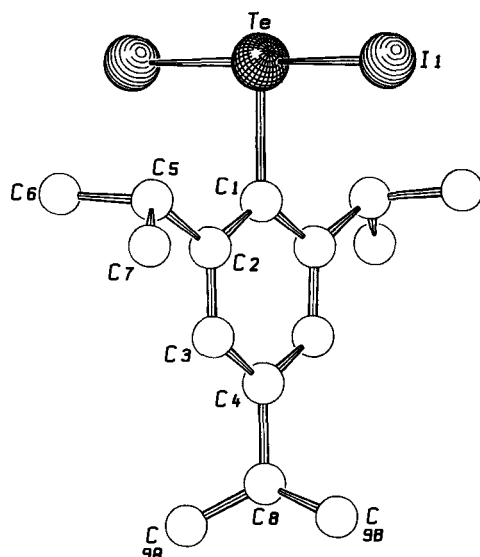
^[a] TSI = (Me₂Si)₃C. — ^[b] TIP = 2,4,6-(*i*-C₃H₇)₃C₆H₂. — ^[c] TBP = 2,4,6-(*t*-C₄H₉)₃C₆H₂.

Tab. 2. ¹H-NMR-Untersuchungen der Mischung von **3a** und **4a** (δ = Werte, Multiplizitäten)

Verbindung	Lösungsmittel	<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -Me ₂ CH	<i>o</i> -Me ₂ CH
TIPTeI ^[a]	C ₆ D ₆	1.12 (d)	1.28 (d)	2.70 (sept)	4.00 (sept)
(3a)	CD ₂ Cl ₂	1.26 (d)	1.31 (d)	2.94 (sept)	3.89 (sept)
NEt ₄ ⁺ RTeI ₂ ⁻	CDCl ₃	1.20 (d)	1.29 (d)	2.87 (sept)	3.91 (sept)
(4a)	CD ₂ Cl ₂	1.26–1.30 (nicht aufgelöst)	2.91 (sept)	4.10 (sept)	—
3a/4a	CD ₂ Cl ₂	1.27–1.30 (nicht aufgelöst)	2.93 (sept)	3.94 (sept)	—

^[a] TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

Die ¹²⁵Te-NMR-Signale der Lithiumbenzoltellurolate **5a,b** erscheinen erwartungsgemäß gegenüber den Ditelluriden **1a,b** deutlich hochfeldverschoben, die Signale der Tel-

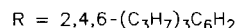
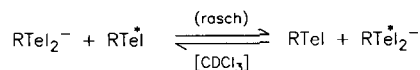
Abb. 1. SCHAKAL-Plot des Anions von **4a** (ohne H-Atome)

lurenyliodide **3a,b** sind entsprechend der Polarität der Te–I-Bindungen gegenüber den Ditelluriden stark tieffeldverschoben^[6,7,8]. Auffällig ist die weitere deutliche Tieffeldverschiebung der ¹²⁵Te-NMR-Signale von **3a,b** in Gegenwart von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

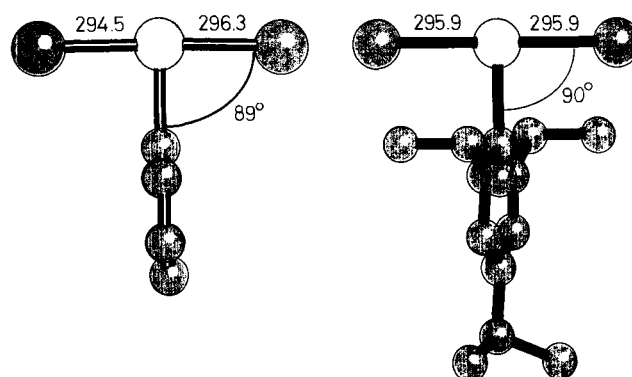
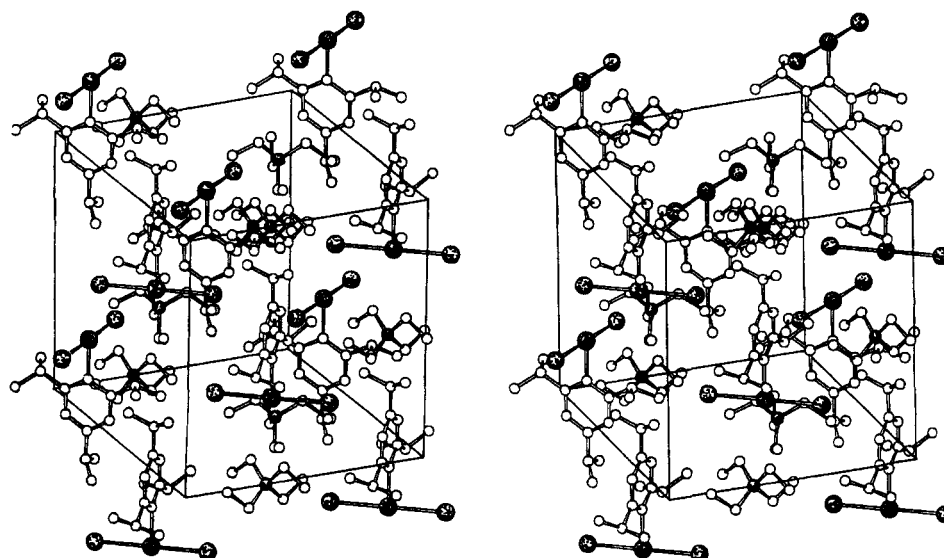
Eine Erhöhung der Koordinationszahl an Tellur unter Bildung des Anions in **5a** führt verglichen mit dem Tellurenyliodid **3a** zu einer ausgeprägten ¹²⁵Te-NMR-Hochfeldverschiebung^[13].

Gibt man zu Lösungen von Tellurenyliodid **3a** in CD₂Cl₂ weniger als die zur vollständigen Bildung von **4a** erforderliche Menge Tetraethylammoniumiodid, so findet man in den ¹H-NMR-Spektren solcher Gemische gleichwohl nur einen Satz von Signalen an Tellur gebundener Triisopropylphenylgruppen [δ für die Methin-H-Atome: **3a** 2.94 (p), 3.89 (o); **4a** 2.91 (p), 4.10 (o); **3a/4a** 2.93 (p), 3.94 (o)].

Offenbar ist der Iodid-Ionen-Transfer zwischen **3a** und dem Anion von **4a** ein in der NMR-Zeitskala rascher Vorgang (Gl. 5).



In Gemischen von Ditelluriden (**1a,b**) und Tellurenyliodiden (**3a,b**) treten hingegen separate NMR-Signale für beide Spezies auf. Die Fähigkeit von Tellurenyliodid **3a**, mit niedriger Energiebarriere ein Iodid-Ion an Tellur anzulagern, läßt auf erstaunlich geringe sterische Hinderung in **3a** und **4a** schließen. Durch eine Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen von **4a**, die aus Dichlormethan/Toluol erhalten wurden, ist nun ein Vergleich des mäßig sperrig substituierten Anions in **4a** mit dem Grundkörper C₆H₅TeI₂[−] möglich^[15]. Tatsächlich liefert dieser Vergleich keine Hinweise auf intramolekulare Abstoßungen, die die Bindungen an Tellur im Anion 2,4,6-(C₃H₇)₃C₆H₂TeI[−] signifikant auf-

Abb. 2. Vergleich der Anionen C₆H₅TeI₂[−]^[15] und 2,4,6-(C₃H₇)₃-C₆H₂TeI₂[−] (Anion von **4a**)Abb. 3. SCHAKAL-Stereoplot der Elementarzelle von **4a** (ohne H-Atome)

weiten. In **4a** liegen wohlseparierte NET_4^+ -Kationen und $2,4,6\text{-(C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2^-$ -Anionen vor (Abb. 1). Die Te—I-Abstände sind in **4a** nur geringfügig länger als der Mittelwert in $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeI}_2$ ^[15] oder *trans*-Bis(tetramethylselenoharnstoff)diiodotellur(II)^[16] (295.4 pm), aber etwas kürzer als in $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TeI}_4$ (298.5 pm)^[17].

Der Te—C-Abstand im Anion von **4a** (213.6 pm) unterscheidet sich nur geringfügig von den Abständen im verwandten Tellurolat $[\text{K}(18\text{-C-6})][2,4,6\text{-(C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]$ (215 pm)^[12] und in $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeI}_2$ (212 pm)^[15].

Im Gegensatz zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeI}_2$ weist im Anion von **4a** die I—Te—I-Einheit keine Abweichung von der Linearität auf. Während in $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeI}_2$ die Achse der Triiodid-artigen Einheit senkrecht zur aromatischen Ringebene orientiert ist (angenähert Punktgruppe C_{2v}), haben sich im Anion von **4a** Achse (I—Te—I) und Ebene (des Aromaten) um 16.2° gegeneinander verdreht (Abb. 2); das Anion nimmt also im Kristall (Raumgruppe C_{222}) eine chirale Konformation (Punktgruppe C_2) an. Bei den vier Anionen innerhalb der Elementarzelle (Abb. 3) handelt es sich um das gleiche Enantiomer, wie sich auch schon aus der Raumgruppe ableiten läßt. In Lösung (^1H -, ^{13}C -NMR) erscheinen die in festem Zustand verschieden orientierten Methylgruppe (C6 und C7) äquivalent, **4a** ist also konfigurationslabil.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zwecks Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend behandelt. — NMR (^1H , ^{13}C und ^{125}Te): Bruker AM 300 [Standards: TMS, TMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$]. — IR: Perkin-Elmer 1430. — UV/Vis: Shimadzu UV 260. — MS: Varian MAT 212.

Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)ditellurid (1a): Zu einer Lösung von 2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid, das aus 27.5 g 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol (95 mmol) und 2.3 g Magnesium (95 mmol) erhalten wurde, in Ether gibt man bei Raumtemp. 12.1 g Tellurpulver (95 mmol). Die Lösung wird ca. 12 h bis zur vollständigen Auflösung des Tellurs gerührt; anschließend wird mit molekularem Sauerstoff oxidiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Soxhlet-Extraktion mit Petrolether (40–60°C) unterzogen. Kristallisation aus Ethanol liefert **1a** als braunschwarze Nadeln, Ausb. 38.7 g (61.5%), Schmp. 91°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.12$ (24H), 1.2 (12H), 2.77 (2H), 3.79 (4H), 7.0 (4H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.2$ (*p*-CH₃), 24.4 (*o*-CH₃), 34.5 (*p*-C), 40.6 (*o*-C), 114.6 (*i*-C), 121.3 (*m*-C), 150.9 (*p*-C), 156.1 (*o*-C). — ^{125}Te -NMR (C_6D_6): $\delta = +188$. — UV/Vis (C_6H_{12}): $\lambda = 442.7$ nm ($\epsilon = 590$). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ (s), 2990 (st), 2975 (m), 2895 (st), 1600 (m), 1565 (s), 1472 (st), 1430 (m), 1395 (m), 1370 (st), 1320 (m), 1270 (s), 1250 (s), 1200 (s), 1180 (s), 1170 (s), 1115 (m), 1080 (m), 1070 (st), 1020 (st), 950 (m), 890 (st), 755 (m), 660 (s), 400 (s). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 662 (10) [M^+], 536 (6) [$\text{M}^+ - \text{Te}$], 332 (11) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Te}^+$], 247 (19) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Te}^+$], 203 (57) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$], 189 (24) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}^+$], 161 (18) [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}^+$], 119 (24) [$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$], 91 (30) [C_7H_7^+], 43 (100) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}_2$ (661.9) Ber. C 54.44 H 7.01 Gef. C 54.57 H 6.97

Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid (1b)^[11]: ^{125}Te -NMR (C_6D_6): $\delta = +320$. — UV/Vis (C_6H_{12}): $\lambda = 454$ nm ($\epsilon = 600$).

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoyltellurenilylbromid (2b): In 50 ml Toluol werden 0.5 g Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid (0.67 mmol) ge-

löst und bei -14°C tropfenweise mit 0.22 g Brom (0.67 mmol) versetzt. Die blaue Reaktionslösung wird 5 h bei dieser Temp. gehalten und anschließend langsam auf Raumtemp. gebracht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Durch Kristallisation aus Petrolether (40–60°C) bei -14°C erhält man 0.49 g (81%) **2b** als grüne Nadeln. In Lösung zersetzt sich **2b** bei Raumtemp. langsam unter Abscheidung von elementarem Tellur. Schmp. 111°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (9H), 1.73 (18H), 7.63 (2H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.27$ (*p*-CH₃), 34.9 (*o*-CH₃), 35.22 (*p*-C), 40.8 (*o*-C), 122.7 (*m*-C), 153.85 (*p*-C), 159.67 (*o*-C). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 454 (2) [M^+], 319 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Te}^+$], 309 (1) [$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Br}^+$], 263 (2) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Te}^+$], 245 (3) [$\text{C}_{18}\text{H}_{25}^+$], 229 (16) [$\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$], 203 (4) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$], 173 (4) [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}^+$], 131 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$], 91 (4) [C_7H_7^+], 57 (100) [C_4H_4^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BrTe}$ (452.9) Ber. C 47.73 H 6.45 Gef. C 47.59 H 6.32

2,4,6-Triisopropylbenzoyltellurenilydiid (3a): Zu 2.0 g (3.02 mmol) **1a** in 20 ml Petrolether (40–60°C) tropft man 0.77 g (3.02 mmol) Iod in 10 ml Petrolether (40–60°C) und läßt 1 h rühren. Dann engt man unter vermindertem Druck auf die Hälfte ein. Kristallisation bei -18°C liefert 2.1 g (76%) **3a** als grünschwarze, nadelartige Kristalle, Schmp. 77°C (Zers.). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.12$ (6H, *p*-CH₃), 1.28 (12H, *o*-CH₃), 2.7 (1H, *p*-CH), 4.0 (2H, *o*-CH), 7.02 (2H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.01$ (*p*-CH₃), 24.78 (*o*-CH₃), 34.47 (*p*-C), 42.38 (*p*-C), 121.65 (*m*-C), 153.2 (*p*-C), 156.83 (*o*-C). — ^{125}Te -NMR (C_6D_6): $\delta = +848.5$. — UV/Vis (C_6H_{12}): $\lambda = 703.6$ nm ($\epsilon = 170$). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ (s), 2960 (st), 2920 (m), 2860 (m), 1450 (m), 1410 (s), 1380 (m), 1360 (m), 1300 (s), 1260 (m), 1100 (m), 1050 (s), 870 (st), 800 (m), 740 (s), 660 (s), 600 (s) cm^{-1} . — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 662 (6) [$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}_2^+$], 536 (2) [$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}^+$], 458 (36) [M^+], 333 (8) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Te}^+$], 291 (10) [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Te}^+$], 247 (24) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Te}^+$], 203 (86) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$], 189 (18) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}^+$], 161 (14) [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}^+$], 119 (22) [$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$], 91 (32) [C_7H_7^+], 43 (100) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ITe}$ (457.9) Ber. C 39.35 H 5.06 Gef. C 39.11 H 5.06

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoyltellurenilydiid (3b): Zu einer Lösung von 1.0 g (1.34 mmol) **1b** in Toluol werden 0.34 g (1.34 mmol) Iod in Toluol getropft. Es wird 1 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. 1.1 g (82%) **3b** werden bei -14°C aus Petrolether (40–60°C) als grüne Nadeln kristallisiert, Schmp. 116°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (9H), 1.73 (18H), 7.54 (2H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.3$ (*p*-CH₃), 34.6 (*o*-CH₃), 35.2 (*p*-C), 40.6 (*o*-C), 122.8 (*m*-C), 153.3 (*p*-C), 159.3 (*o*-C). — ^{125}Te -NMR (C_6D_6): $\delta = +1162$. — UV/Vis (C_6H_{12}): $\lambda = 737.9$ nm ($\epsilon = 188$). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 502 (3) [M^+], 319 (2) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Te}^+$], 263 (6) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Te}^+$], 245 (6) [$\text{C}_{18}\text{H}_{25}^+$], 229 (20) [$\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$], 173 (5) [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}^+$], 131 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$], 91 (3) [C_7H_7^+], 57 (100) [C_4H_4^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{TeI}$ (499.9) Ber. C 43.24 H 5.84 Gef. C 43.10 H 5.90

Tetraethylammonium-diiodo(2,4,6-triisopropylphenyl)tellurat(II) (4a): Zu einer Lösung von 0.5 g (0.756 mmol) in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.19 g Iod (0.756 mmol) in 60 ml Toluol und läßt 2 h nachrühren. Zu dieser Lösung gibt man 0.39 g festes Tetraethylammoniumiodid (0.516 mmol) sowie 30 ml THF und läßt weitere 24 h rühren. Das THF wird unter vermindertem Druck (bis ca. 20 mbar) entfernt und die Reaktionslösung mit soviel CH_2Cl_2 versetzt, daß eine klare rote Lösung entsteht. Daraus kristallisieren 0.94 g (87%) **4a** durch Abdampfen von CH_2Cl_2 . Schmp. 221°C (Zers.). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.2$ (6H), 1.29 (12H), 1.36 (12H), 2.87 (1H), 3.4 (8H), 3.91 (2H), 7.0 (2H). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.12$ (CH_2CH_3), 24.07 (*p*-CH₃), 24.4 (*o*-CH₃), 34.46 (*p*-C), 42.84 (*o*-C), 53.44 (NCH₂), 121.42 (*m*-C), 154.93 (*o*-C). — ^{125}Te -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +164$. — UV/Vis (C_6H_{12}): $\lambda = 507.4$ nm ($\epsilon = 129$). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000$ (s), 2960 (st), 2920 (m),

2860 (m), 1585 (s), 1550 (s), 1485 (st), 1460 (st), 1450 (m), 1420 (s), 1390 (m), 1360 (m), 1315 (s), 1290 (s), 1260 (st), 1190 (s), 1170 (st), 1100 (m), 1060 (s), 1000 (m), 890 (st), 810 (m), 790 (m), 740 (s), 650 (s), 600 (s) cm^{-1} . — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 662 (0.7) [$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}_2^+$], 536 (3.3) [$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}^+$], 458 (4.9) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Te}^+$], 332 (20) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Te}^+$], 315 (26) [$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Te}^+$], 291 (8) [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Te}^+$], 247 (15) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Te}^+$], 203 (58) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$], 189 (24) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}^+$], 161 (16) [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}^+$], 119 (26) [$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$], 91 (38) [C_7H_7^+], 43 (100) [C_3H_7^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{NTe}$ (715.1)

Ber. C 38.64 H 6.06 I 35.50 N 1.96

Gef. C 38.43 H 5.82 I 35.59 N 1.94

Röntgenstrukturanalyse von 4a^[18]: Dunkelrote Prismen (0.57 × 0.42 × 0.34 mm); orthorhombisch, Raumgruppe $C22_1$ (Nr. 20), $a = 1337.4(1)$, $b = 1386.2(1)$, $c = 1540.3(1)$ pm, $V = 2855.3 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$; röntgenogr. Dichte $d_{\text{rönt}} = 1.663 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED 2, Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, ω -2 θ -Scan; 1392 unabhängige Reflexe im Bereich 2 θ von 3.0–50.0° ($\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 5.946 \cdot 10^{-3}$ pm), beobachtet 1278 [I

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$ pm²) von **4a** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle. U_{eq} definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Te1	0	2973(1)	2500	58(1)
I1	1782(1)	2975(1)	1362(1)	99(1)
C1	0	1432(6)	2500	47(4)
C2	650(6)	924(6)	3070(5)	55(3)
C3	633(7)	-59(6)	3045(5)	64(3)
C4	0	-575(8)	2500	68(5)
C5	1354(6)	1458(6)	3688(6)	67(4)
C6	842(8)	1530(9)	4566(6)	91(5)
C7	2382(7)	948(10)	3801(8)	103(6)
C8	0	-1686(10)	2500	134(11)
C9A	-178(21)	-2142(17)	3276(16)	98(7)
C9B	757(18)	-2058(21)	1841(14)	90(6)
N1	6604(7)	0	5000	62(4)
C10A	6819(10)	-636(16)	4225(14)	84(6)
C10B	7523(19)	-621(19)	4610(19)	106(8)
C11A	7164(24)	128(27)	3451(23)	138(11)
C11B	8529(32)	185(34)	4502(29)	188(17)
C12A	6223(18)	-854(17)	5654(16)	91(6)
C12B	5792(16)	-747(16)	5083(17)	90(6)
C13A	4839(27)	-271(22)	5370(24)	147(12)

Tab. 4. Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion von **4a** (mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

Interatomare Winkel [°]	Interatomare Abstände [pm]
C1-Te1-I1	90.0(0)
C2-C1-Te1	119.7(5)
C3-C2-C1	117.8(8)
C5-C2-C1	121.4(7)
C5-C2-C3	120.8(8)
C4-C3-C2	122.8(8)
C8-C4-C3	121.0(5)
C6-C5-C2	107.9(7)
C7-C5-C2	113.2(8)
C7-C5-C6	109.2(8)
C9A-C8-C4	117.4(11)
C9B-C8-C4	109.8(12)
I1-Te1	295.9(1)
C1-Te1	213.6(9)
C2-C1	142.2(9)
C3-C2	136.4(13)
C5-C2	153.0(11)
C4-C3	139.0(10)
C8-C4	154.0(16)
C6-C5	151.9(14)
C7-C5	155.6(13)
C9A-C8	137.3(24)
C9B-C8	152.3(22)

$> 2\sigma(I)$; Zahl der Variablen 120; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan), linearer Absorptionskoeffizient 31.71 cm^{-1} , maximale bzw. minimale Transmission 0.2557 und 0.2089. — Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Verfahren gelöst. Verfeinerung anisotrop; die Positionen der H-Atome wurden für C3, C5, C6, C7 und C8 berechnet und mit konstantem U -Wert bei der Verfeinerung an die C-Atome gekoppelt. $R = 0.036$, $R_w = 0.038$, $w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + 0.0002 F_o^2$; Programme: SHELX-76, SHELXS-86^[19]; Zeichnung: Schakal-86^[20]. Tab. 3 und 4 enthalten die Atomkoordinaten, Abstände und Winkel.

Kation und Anion besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie. Daraus resultiert die Fehlordnung von C9 im Anion. Ebenso wie dieses Atom sind auch die C-Atome des Tetraethylammonium-Kations jeweils auf zwei Positionen mit halbem Besetzungsfaktor fehlgeordnet. Eine geordnete Struktur in einer der Untergruppe liegt bei der Laue-Symmetrie mmm nicht vor.

Lithium-2,4,6-triisopropylbenzoltellurolat (5a): 2.0 g **1a** (3.03 mmol) werden in 10 ml THF aufgenommen und tropfenweise mit 6.2 ml einer 1 M Lithiumtriethylhydridoborat-Lösung in 10 ml THF versetzt. Nach beendeter Zugabe ist die Lösung klar; das gebildete Triethylbor und das Lösungsmittel werden i. Vak. (0.1 mbar) entfernt. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.42$ (6H), 1.56 (12H), 3.0 (1H), 4.79 (2H), 7.05 (2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24.5$ ($o\text{-CH}_3$), 24.6 ($p\text{-CH}_3$), 34.5 ($o\text{-CH}$), 41.0 ($p\text{-CH}$), 118.7 ($i\text{-C}$), 119.1 ($m\text{-C}$), 144.0 ($p\text{-C}$), 154.7 ($o\text{-C}$). — $^{125}\text{Te-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -495.1$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{TeLi} \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ (554.25) Ber. C 58.51 H 8.55

Gef. C 57.66 H 9.77

Lösungen von **Lithium-2,4,6-tri-tert-butylbenzoltellurolat (5b)**^[11] wurden analog zu **5a** aus **1b** erhalten. — $^{125}\text{Te-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 6.3$.

CAS-Registry-Nummern

1a: 131922-65-1 / **1b**: 99354-18-4 / **2b**: 138355-34-7 / **3a**: 138355-35-8 / **3b**: 138355-36-9 / **4a**: 138355-38-1 / **5a**: 134848-01-4 / **5b**: 99334-76-6 / 2,4,6-($i\text{-C}_3\text{H}_7$)₃ $\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$: 108894-99-1 / 2,4,6-($i\text{-C}_3\text{H}_7$)₃ $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$: 21524-34-5 / ^{125}Te : 14390-73-9

[1] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, XVI. — Teil XV: W.-W. du Mont, S. Kubiniok, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1315.

[2] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 399.

[3] W.-W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 912.

[4] K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, New York, **1974**.

[5] P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, *30*, 40.

[6] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255.

[7] W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1989**, *112*, 37; I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *ibid.* **1990**, *123*, 2325.

[8] W.-W. du Mont, A. Martens, S. Pohl, W. Saak, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4847.

[9] N. Petragnani, L. Torres, K. J. Wynne, D. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 241.

[10] P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, *30*, 43.

[11] L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C1; W.-W. du Mont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 11.

[12] P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1299; M. Bochmann, A. P. Coleman, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 973.

[13] *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**.

[14] F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.

[15] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1983**, *27*, 723.

- [16] O. Foss, K. Martmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1987**, *41*, 121.
- [17] S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 251.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56102, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Programm for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England, **1976**; *SHELXS-86*, Göttingen, **1986**.
- [20] E. Keller, *SCHAKAL-86: Programm for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1986**.

[338/91]