

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIPHENYLTELLURONIUM-4-CHLOROPHENYLTHIOLAT UND TRIPHENYLTELLURONIUM-(O,O')-DIETHYLDITHIOPHOSPHAT

Markus Wieber^a; Stefan Lang^a; Norbert Graf^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg

To cite this Article Wieber, Markus , Lang, Stefan and Graf, Norbert(1993) 'KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIPHENYLTELLURONIUM-4-CHLOROPHENYLTHIOLAT UND TRIPHENYLTELLURONIUM-(O,O')-DIETHYLDITHIOPHOSPHAT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 85: 1, 31 – 40

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308038179

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308038179>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIPHENYLTELLURONIUM-4- CHLOROPHENYLTHIOLAT UND TRIPHENYLTELLURONIUM-(O,O')- DIETHYLDITHIOPHOSPHAT

MARKUS WIEBER,[†] STEFAN LANG und NORBERT GRAF

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg*

Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received November 9, 1993; in final form November 25, 1993)

The crystal structures of two different types of triphenyltelluronium compounds are described. Comparison is made concerning the difference in ligand behaviour of mono- and bidentate sulphur donor ligands. Crystals of $\text{Ph}_3\text{TeS-C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$ are monoclinic (space group $P2_1/c$) with the following cell parameters: $a = 1484.4(9)$, $b = 1319.0(0)$, $c = 2164.1(0)$ pm, $\beta = 99.776(6)^\circ$, $V = 4175.87(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 8$. Crystals of $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{P(OEt)}_2$ are monoclinic ($P2_1/n$) with cell parameters $a = 1163.7(8)$, $b = 1515.9(4)$, $c = 1468.8(4)$ pm, $\beta = 111.837(0)^\circ$, $V = 2405.42(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. The thiolate appears to be tetrameric in the solid state resulting in the formation of an eight membered ring system whereas the dithiophosphate complex is monomeric.

Es werden die Kristallstrukturen zweier verschiedenartiger Triphenyltelluroniumverbindungen beschrieben, wobei die Unterschiede von mono- und bidentaten Schwefel-Donorliganden aufgezeigt werden. Die Kristalle von $\text{Ph}_3\text{TeS-C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$ sind monoklin ($P2_1/c$) und besitzen folgende Zellkonstanten: $a = 1484.4(9)$, $b = 1319.0(0)$, $c = 2164.1(0)$ pm, $\beta = 99.776(6)^\circ$, $V = 4175.87(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 8$. Die Kristalle von $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{P(OEt)}_2$ sind monoklin ($P2_1/n$) mit den Zellkonstanten: $a = 1163.7(8)$, $b = 1515.9(4)$, $c = 1468.8(4)$ pm, $\beta = 111.837(0)^\circ$, $V = 2405.42(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Die Thiolatoverbindung ist im festen Zustand tetramer, wodurch ein Achtring gebildet wird, wohingegen die Dithiophosphatoverbindung monomer ist.

Key words: Triphenyltelluroniumthiolate; triphenyltelluroniumdithiophosphate; crystal structure; sulphur donor ligands; secondary bonding; PS_2 -chelation.

EINLEITUNG

Kristallstrukturuntersuchungen an Triorganotelluroniumverbindungen fanden in den letzten zwanzig Jahren verstärktes Interesse. Während anfangs solche mit Halogen-, Pseudohalogen- und komplexen Anionenliganden im Mittelpunkt standen,^{1–9} wurden in jüngster Zeit, bedingt durch die Fortschritte im präparativen Bereich,^{10–15} auch solche mit Schwefelliganden untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Struktur der jeweiligen Verbindung erheblich von der Beschaffenheit des Liganden abhängt.^{16,17} So liegt das von Drake und Wong untersuchte $\text{Ph}_3\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{iPr})_2]$ als dimere, über die Dithiocarbamatliganden verbrückte Achtringeinheit vor. Die Tellur-Schwefel-Abstände innerhalb des Rings betragen 309.5(1) und 314.5(1) pm, die Anordnung der Liganden am Telluratome ist verzerrt oktaedrisch.¹⁶ Unter-

suchungen von A. K. Singh *et al.*¹⁷ an Triphenyltelluroniumxanthogenaten ergaben für $\text{Ph}_3\text{Te}[\text{S}_2\text{COMe}]$ eine ähnliche Struktur wie für Triphenyltelluronium-N,N-diisopropylthiocarbamat, wohingegen $\text{Ph}_3\text{Te}[\text{S}_2\text{COiBu}]$ monomer mit einem chelatisierenden Xanthogenatliganden vorliegt. Die Tellur-Schwefel-Abstände der Methylverbindung betragen 327.0(3) und 317.4(3) pm, die der 2-Butylverbindung 312.3(4) bzw. 353.5(4) pm. Die unterschiedlichen strukturellen Gegebenheiten werden auf den sterischen Einfluß der 2-Butylgruppe zurückgeführt.

Dagegen konnten von Triphenyltelluronium-(O,O')-diorganodithiophosphaten¹² und den erstmals 1991 isolierten Triphenyltelluroniumthiolaten¹⁸ bisher noch keine zur Kristallstrukturanalyse tauglichen Einkristalle erhalten werden.

(O,O')-Diorganodithiophosphatliganden zeigen ein variables Koordinationsverhalten. In Verbindungen wie $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ ¹⁹ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ ²⁰ liegen sie asymmetrisch chelatisierend (Tellur-Schwefel-Abstände 260–270 bzw. 330–350 pm), in der Te(II)-Verbindung $4\text{-EtO-C}_6\text{H}_4\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ ²¹ liegt ein monodentater Ligand vor, wobei das S2-Atom eine schwache Bindung zum Telluratom des Nachbarmoleküls ausbildet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

$\text{Ph}_3\text{TeS-C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$ **1** besteht aus einem alternierend aus Tellur- und Schwefel-Atomen aufgebautem gewellten Achtring (Abbildung 1).

Die Verbindung liegt im Kristall tetramer vor. Die Te-S-Te-Winkel betragen 158.1 bzw. 145.8°, die S-Te-S-Winkel 103.0 bzw. 92.5°. Bezieht man die Kohlenstoffatome der Phenylringe mit ein, so resultiert eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie an den Telluratomen, wobei die Cl-Atome der Phenylgruppen facial angeordnet sind. Die übrigen Koordinationsstellen werden durch S-Atome und das freie Elektronenpaar besetzt. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben.

Die Atome Te3/Te4, S3/S4, Cl3/Cl4 und C49–96 wurden durch Anwendung der Symmetrieoperation $-x, -y, 2-z$ auf den anisotrop verfeinerten Datensatz generiert und werden nicht in den Tabellen aufgeführt. Im Zentrum des Achtrings besitzt die Verbindung ein Inversionszentrum.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Länge der Tellur-Schwefel-Bindungen. Alle Bindungsabstände liegen deutlich über denen für Einfachbindungen typischen, jedoch unter der Summe der van der Waals-Radien,²² womit sie als Bindungen zweiter Ordnung (secondary bonds²³) zu klassifizieren sind. Die Tellur-Kohlenstoff-Abstände bewegen sich mit 212 bis 216 pm im normalen Bereich. Innerhalb der

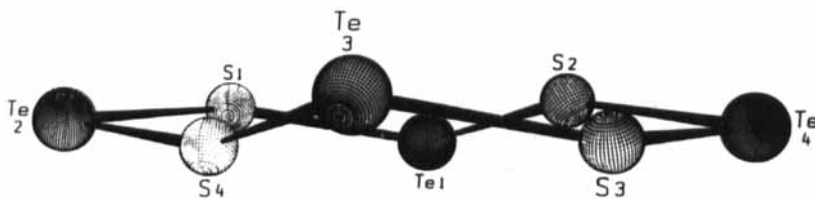


ABBILDUNG 1 Rumpfatome von **1**.

TABELLE 1
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 1

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
Te1	0.21668(8)	0.0573(1)	0.90221(5)	3.83(3)
Te2	0.21443(8)	0.0658(1)	1.17739(6)	4.17(3)
Cl1	0.3776(6)	0.5102(5)	1.0498(4)	9.4(2)
Cl2	0.0883(5)	-0.4252(5)	1.0473(3)	8.0(2)
S1	0.2773(4)	0.0492(4)	1.0474(2)	4.9(1)
S2	-0.0151(4)	-0.0426(5)	0.8801(3)	6.8(2)
C1	0.261(1)	-0.096(1)	0.9042(9)	4.7(5)
C2	0.304(1)	-0.133(2)	0.857(1)	5.9(6)
C3	0.335(2)	-0.237(2)	0.863(1)	7.3(7)
C4	0.318(1)	-0.298(2)	0.911(1)	5.7(6)
C5	0.272(1)	-0.259(1)	0.957(1)	5.2(5)
C6	0.241(1)	-0.156(2)	0.9562(8)	4.2(5)
C7	0.348(1)	0.124(2)	0.9096(8)	4.2(4)
C8	0.430(1)	0.075(2)	0.9287(9)	5.4(5)
C9	0.512(1)	0.126(2)	0.9313(9)	5.7(6)
C10	0.511(2)	0.229(2)	0.920(1)	6.7(6)
C11	0.431(1)	0.281(2)	0.902(1)	5.9(6)
C12	0.346(1)	0.231(1)	0.8980(9)	4.2(5)
C13	0.196(1)	0.066(1)	0.8013(7)	3.2(4)
C14	0.109(1)	0.046(2)	0.7692(7)	4.5(5)
C15	0.089(1)	0.057(2)	0.7063(9)	5.9(5)
C16	0.155(1)	0.092(1)	0.6734(8)	4.3(5)
C17	0.241(1)	0.111(1)	0.7023(9)	4.2(5)
C18	0.264(1)	0.102(1)	0.7694(8)	4.3(5)
C19	0.357(1)	0.064(1)	1.2184(8)	4.2(4)
C20	0.402(2)	0.154(2)	1.224(1)	6.5(6)
C21	0.494(2)	0.157(2)	1.251(1)	6.9(6)
C22	0.543(1)	0.074(2)	1.273(1)	7.9(7)
C23	0.499(2)	-0.019(2)	1.272(1)	9.5(9)
C24	0.403(2)	-0.025(2)	1.243(1)	8.1(8)
C25	0.202(1)	-0.098(1)	1.1805(9)	4.2(5)
C26	0.147(1)	-0.139(1)	1.2183(8)	4.2(4)
C27	0.144(1)	-0.244(2)	1.221(1)	5.3(6)
C28	0.197(1)	-0.306(2)	1.188(1)	5.4(6)
C29	0.252(2)	-0.262(2)	1.148(1)	6.2(6)
C30	0.259(1)	-0.153(1)	1.1428(9)	4.7(5)
C31	0.177(1)	0.087(1)	1.2676(8)	3.8(4)
C32	0.218(1)	0.031(2)	1.3218(9)	5.2(5)
C33	0.189(1)	0.052(2)	1.3778(8)	5.5(5)
C34	0.124(1)	0.124(2)	1.386(1)	5.7(6)
C35	0.088(1)	0.182(2)	1.3326(9)	5.3(5)
C36	0.113(1)	0.162(2)	1.2726(9)	4.9(5)
C37	0.307(1)	0.180(1)	1.0527(9)	4.4(5)
C38	0.235(1)	0.254(2)	1.0409(9)	5.2(5)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
C39	0.259(1)	0.359(1)	1.0385(9)	5.2(5)
C40	0.352(2)	0.381(2)	1.051(1)	6.3(6)
C41	0.421(1)	0.313(1)	1.0666(9)	5.1(5)
C42	0.398(1)	0.209(2)	1.0660(9)	5.2(5)
C43	0.005(1)	-0.151(2)	0.9272(9)	5.5(5)
C44	0.012(1)	-0.145(2)	0.992(1)	5.5(6)
C45	0.035(1)	-0.231(2)	1.0285(9)	5.0(5)
C46	0.053(1)	-0.322(2)	0.998(1)	5.5(6)
C47	0.046(1)	-0.330(2)	0.935(1)	6.2(6)
C48	0.024(2)	-0.245(2)	0.899(1)	6.6(6)

TABELLE 2
Bindungsabstände von **1**

Atome	d [pm]	Atome	d [pm]	Atome	d [pm]
Te1-S1	312.(1)	Te1-S2	363.9(9)	Te2-S1	312.(1)
Te2-S4	302.5(9)	Te3-S4	364.(1)	Te3-S3	312.(2)
Te4-S3	312.(2)	Te4-S2	302.(1)	Te1-C1	213.(1)
Te1-C7	212.(2)	Te1-C13	216.(2)	Te2-C19	215.(2)
Te2-C25	216.5(9)	Te2-C31	214.(2)	S1-C37	178.(1)
S2-C43	175.(1)	C11-C40	175.0(9)	C12-C46	175.1(3)
C1-C2	137.(3)	C2-C3	144.(2)	C3-C4	138.(2)
C4-C5	140.(2)	C5-C6	143.(1)	C6-C1	144.(2)
C7-C8	138.(2)	C8-C9	139.(3)	C9-C10	138.(1)
C10-C11	137.(2)	C11-C12	140.(2)	C12-C7	144.(1)
C13-C14	138.(2)	C14-C15	135.(2)	C15-C16	138.(2)
C16-C17	134.(2)	C17-C18	144.(2)	C18-C13	140.(3)
C19-C20	136.(2)	C20-C21	139.(4)	C21-C22	136.(2)
C22-C23	138.(2)	C23-C24	145.(2)	C24-C19	143.(2)
C25-C26	137.(2)	C26-C27	139.(2)	C27-C28	140.(2)
C28-C29	142.(2)	C29-C30	144.(1)	C30-C25	147.(2)
C31-C32	144.(2)	C32-C33	139.(3)	C33-C34	138.(2)
C34-C35	141.(2)	C35-C36	143.(2)	C36-C31	139.(2)
C37-C38	143.(2)	C38-C39	143.(1)	C39-C40	138.(2)
C40-C41	136.(2)	C41-C42	142.(1)	C42-C37	139.(2)
C43-C44	138.9(0)	C44-C45	138.8(0)	C45-C46	142.0(0)
C46-C47	134.5(0)	C47-C48	138.6(0)	C48-C43	143.1(0)

aromatischen Sechsringe treten lediglich leichte Verzerrungen auf. In Tabelle 4 sind die Diederwinkel einiger ausgewählter Ebenen angegeben.

Im Gegensatz zu **1** trägt $\text{Ph}_3\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ **2** einen potentiell chelatisierenden Schwefel-Donorliganden. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit intramolekular zwei Koordinationsstellen zu besetzen.

TABELLE 3
Bindungswinkel von 1

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
S1-Te1-S2	103.0(2)	Te1-S1-Te2	145.8(1)	S1-Te2-S4	92.5(3)
Te2-S4-Te3	158.1(6)	S4-Te3-S3	103.0(4)	Te3-S3-Te4	145.8(4)
S3-Te4-S2	92.5(4)	Te4-S2-Te1	158.1(4)	S1-Te1-C1	84.9(5)
S1-Te1-C7	80.5(5)	S1-Te1-C13	171.7(5)	S2-Te1-C1	86.7(6)
S2-Te1-C7	175.4(4)	S2-Te1-C13	85.1(5)	S1-Te2-C19	87.1(6)
S1-Te2-C25	89.8(5)	S1-Te2-C31	175.7(3)	S4-Te2-C19	173.8(4)
S4-Te2-C25	80.3(5)	S4-Te2-C31	90.1(6)	Te1-S1-C37	93.3(6)
Te2-S1-C37	89.0(6)	Te1-S2-C43	98.9(3)	Te4-S2-C43	102.5(4)
C1-Te1-C7	96.6(6)	C1-Te1-C13	93.6(6)	C7-Te1-C13	91.6(7)
C19-Te2-C25	93.5(5)	C19-Te2-C31	90.7(8)	C25-Te2-C31	93.9(5)
Te1-C1-C2	120.1(1)	C1-C2-C3	117.2(2)	C2-C3-C4	121.2(2)
C3-C4-C5	120.1(1)	C4-C5-C6	122.1(1)	C5-C6-C1	115.1(1)
C6-C1-Te1	115.1(1)	Te1-C7-C8	125.4(8)	C7-C8-C9	121.1(1)
C8-C9-C10	119.2(2)	C9-C10-C11	122.1(1)	C10-C11-C12	120.1(7)
C11-C12-C7	118.1(1)	C12-C7-C8	120.1(1)	Te1-C13-C14	117.1(1)
C13-C14-C15	121.1(1)	C14-C15-C16	120.1(1)	C15-C16-C17	121.1(1)
C16-C17-C18	120.1(1)	C17-C18-C13	117.2(2)	C18-C13-Te1	122.1(1)
Te2-C19-C20	118.2(2)	C19-C20-C21	120.2(2)	C20-C21-C22	124.1(1)
C21-C22-C23	119.2(2)	C22-C23-C24	119.1(1)	C23-C24-C19	120.1(1)
C24-C19-Te2	123.1(1)	Te2-C25-C26	118.2(9)	C25-C26-C27	116.1(1)
C26-C27-C28	123.2(2)	C27-C28-C29	119.6(9)	C28-C29-C30	121.1(1)
C29-C30-C25	113.1(1)	C30-C25-Te2	115.1(1)	Te2-C31-C32	122.1(1)
C31-C32-C33	117.1(1)	C32-C33-C34	126.2(2)	C33-C34-C35	116.1(1)
C34-C35-C36	122.1(1)	C35-C36-C31	119.1(1)	C36-C31-C32	121.2(2)
C36-C31-Te2	117.1(1)	S1-C37-C38	119.1(1)	C37-C38-C39	119.2(2)
C38-C39-C40	116.1(1)	C39-C40-C41	126.1(1)	C39-C40-C11	114.5(9)
C11-C40-C41	119.1(1)	C40-C41-C42	118.2(2)	C41-C42-C37	120.1(1)
C42-C37-C38	121.1(1)	C42-C37-S1	120.1(1)	S2-C43-C44	121.1(4)
C43-C44-C45	119.0(0)	C44-C45-C46	118.0(0)	C45-C46-C47	123.0(0)
C46-C47-C48	118.0(0)	C47-C48-C43	120.0(0)	C48-C43-C44	119.0(0)
C48-C43-S2	118.9(5)	C45-C46-C12	115.9(1)	C12-C46-C47	120.9(2)

Wie Abbildung 3 zeigt, wird diese Option tatsächlich wahrgenommen, so daß 2 im Kristall in diskreten, monomeren Einheiten vorliegt. Die Anordnung der Liganden um das Te-Zentralatom läßt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Die sechste Koordinationsstelle beansprucht das freie Elektronenpaar. In den Tabellen 5 bis 7 sind die Atomkoordinaten, die Bindungslängen und die Bindungswinkel von 2 angegeben.

Der Winkel S1-Te-S2 beträgt aufgrund des kleinen Chelatabstandes d(S-S) des Dithiophosphatliganden nur 62.74°, demzufolge der Winkel C13-Te-S1 deutlich größer als 90° ist. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C1/C13/Te und S1/S2/Te beträgt 8.43 (± 0.63)°. Die Winkel C7-Te-C1 und C7-Te-C13 liegen mit 96.9 und 95.2° über, die Winkel C7-Te-S1 und C7-Te-S2 mit 87.6 und 81.9° unter dem

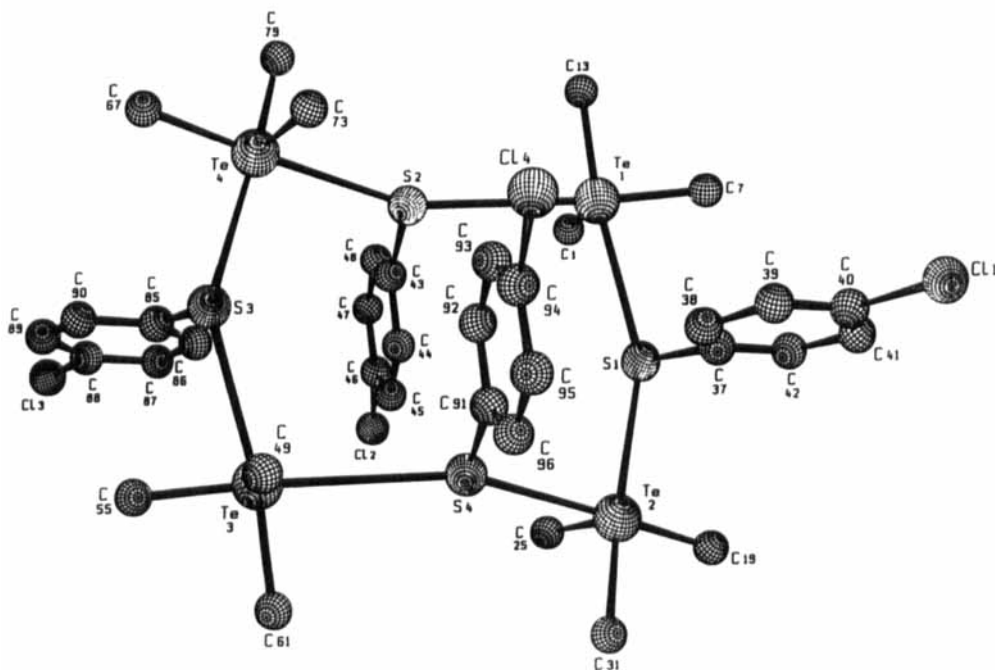


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von **1** (Von den Phenylringen ist aus Übersichtlichkeitsgründen nur das C¹-Atom abgebildet).

TABELLE 4
Diederwinkel ausgewählter Ebenen

Ebene 1	Ebene 2	Diederwinkel [°]
S2 / Te1 / S1	C7 / Te1 / C13	3.63 (± 4.66)
S2 / Te1 / S1	S1 / Te2 / S4	158.72 (± 0.13)
S1 / Te2 / S4	C19 / Te2 / C31	7.06 (± 0.69)

theoretischen 90°-Winkel. Die Tellur-Kohlenstoff-Abstände liegen mit 213.5 pm ebenso im normalen Bereich wie Abstände und Winkel der Phenyl-C-Atome. Die beiden sauerstoffgebundenen Ethylgruppen weisen eine Fehlordnung auf, wodurch die im Vergleich zu anderen Kohlenstoffatomen hohen Temperaturfaktoren bedingt werden. Auch sind sowohl beide C-C- als auch beide O-C-Abstände für eine Einfachbindung zu kurz.

Ein signifikanter Unterschied zu bekannten Te(IV)-Verbindungen mit Dithiophosphatliganden ist die Tatsache, daß beide Tellur-Schwefel-Abstände deutlich über 300 pm ($d(\text{Te-S1}) = 328.6(2)$, $d(\text{Te-S2}) = 315.0(2)$ pm) und somit im Bereich der Bindung zweiter Ordnung liegen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Differenz beider Bindungslängen lediglich 13.6 pm beträgt. Von einer monodentaten Bindung des Liganden, wie von A. K. Singh *et al.*¹² auf der Basis IR-spektroskopischer Untersuchungen postuliert, kann folglich keine Rede sein.

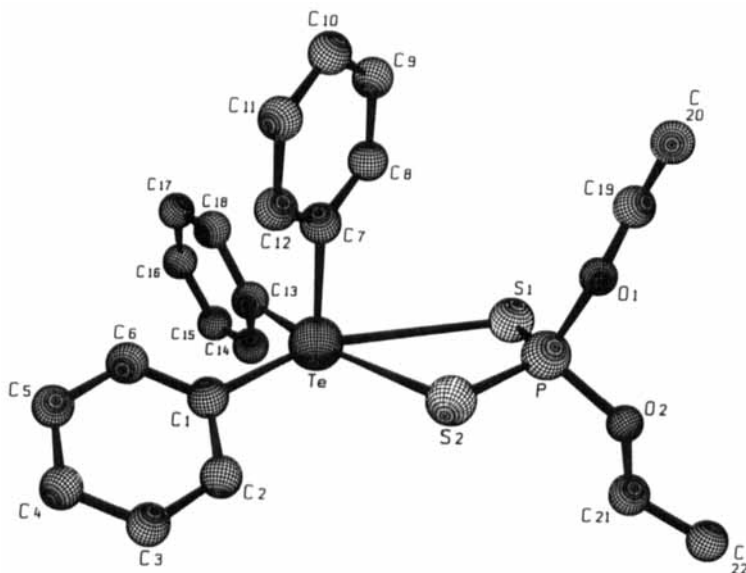


ABBILDUNG 3 Molekülstruktur von 2.

TABELLE 5
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 2

Atom	x	y	z	B [10 ⁴ pm ²]
Te	0.23214(4)	0.84995(3)	0.78822(3)	3.107(7)
S1	0.4675(2)	0.8422(2)	0.7162(2)	5.80(5)
S2	0.1832(2)	0.7696(2)	0.5792(2)	5.79(6)
P	0.3582(2)	0.7791(2)	0.5993(1)	5.07(5)
O1	0.4051(6)	0.6802(4)	0.5958(5)	11.2(2)
O2	0.3690(7)	0.8141(6)	0.5016(5)	12.6(3)
C1	0.0392(5)	0.8474(5)	0.7628(4)	3.9(1)
C2	-0.0402(5)	0.8660(5)	0.6681(4)	4.1(2)
C3	-0.1651(6)	0.8689(5)	0.6466(5)	5.3(2)
C4	-0.2103(6)	0.8531(6)	0.7192(6)	5.9(2)
C5	-0.1314(6)	0.8340(6)	0.8125(5)	6.1(2)
C6	-0.0054(6)	0.8317(5)	0.8351(5)	5.4(2)
C7	0.2696(5)	0.7152(4)	0.8310(4)	3.2(1)
C8	0.3915(6)	0.6893(5)	0.8770(5)	4.2(2)
C9	0.4157(7)	0.6018(5)	0.9043(5)	5.1(2)
C10	0.3202(7)	0.5417(5)	0.8852(5)	5.2(2)
C11	0.2002(7)	0.5675(5)	0.8372(6)	5.9(2)
C12	0.1729(6)	0.6568(5)	0.8094(5)	5.2(2)
C13	0.2914(6)	0.9002(4)	0.9344(4)	3.9(2)
C14	0.3132(7)	0.9904(5)	0.9466(5)	5.2(2)
C15	0.3508(8)	1.0268(5)	1.0395(6)	6.5(2)
C16	0.3677(8)	0.9776(5)	1.1171(6)	6.2(2)
C17	0.3494(8)	0.8850(6)	1.1085(5)	6.2(2)

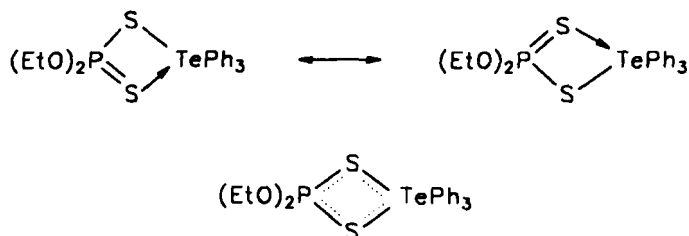
Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
C18	0.3109(7)	0.8476(5)	1.0153(5)	5.1(2)
C19	0.505(1)	0.6417(8)	0.638(1)	17.1(6)
C20	0.539(1)	0.568(1)	0.639(1)	23.3(7)
C21	0.355(2)	0.8917(8)	0.4644(9)	17.9(5)
C22	0.384(1)	0.9135(9)	0.3849(8)	14.6(4)

TABELLE 6
Bindungsabstände von 2

Atome	d [pm]	Atome	d [pm]	Atome	d [pm]
Te-S1	328.6(2)	Te-S2	315.0(2)	Te-C1	213.5(7)
Te-C7	213.4(7)	Te-C13	213.5(7)	S1-P	196.2(4)
S2-P	195.1(4)	P-O1	160.2(8)	P-O2	158.(1)
O1-C19	124.(2)	O2-C21	128.(1)	C19-C20	118.(2)
C21-C22	137.(2)	C1-C2	138.(1)	C2-C3	137.(1)
C3-C4	137.(1)	C4-C5	137.(1)	C5-C6	138.(1)
C6-C1	137.(1)	C7-C8	138.(1)	C8-C9	138.(1)
C9-C10	138.(1)	C10-C11	137.(1)	C11-C12	142.(1)
C12-C7	137.(1)	C13-C14	139.(1)	C14-C15	138.(1)
C15-C16	131.(1)	C16-C17	142.(1)	C17-C18	139.(1)
C18-C13	138.(1)				

TABELLE 7
Bindungswinkel von 2

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
S1-Te-S2	62.74(7)	S1-Te-C1	153.1(2)	S1-Te-C7	87.6(2)
S1-Te-C13	109.9(2)	S2-Te-C1	91.5(2)	S2-Te-C7	81.9(5)
S2-Te-C13	172.1(2)	C1-Te-C7	96.9(3)	C1-Te-C13	96.1(3)
C7-Te-C13	95.2(3)	Te-S1-P	87.3(1)	Te-S2-P	91.4(1)
S1-P-S2	117.9(2)	S1-P-O1	111.5(4)	S1-P-O2	112.7(5)
S2-P-O1	106.0(4)	S2-P-O2	108.7(4)	O1-P-O2	98.1(6)
P-O1-C19	134.(1)	P-O2-C21	131.(1)	Te-C1-C2	115.9(5)
Te-C1-C6	123.2(6)	C1-C2-C3	119.5(7)	C2-C3-C4	119.8(8)
C3-C4-C5	120.4(8)	C4-C5-C6	120.2(8)	C5-C6-C1	119.2(8)
C6-C1-C2	120.8(7)	Te-C7-C8	118.4(6)	Te-C7-C12	119.3(6)
C7-C8-C9	118.3(8)	C8-C9-C10	120.7(8)	C9-C10-C11	120.5(8)
C10-C11-C12	119.9(9)	C11-C12-C7	118.3(7)	C12-C7-C8	122.2(7)
Te-C13-C14	117.1(6)	Te-C13-C18	123.3(6)	C13-C14-C15	119.6(9)
C14-C15-C16	121.4(9)	C15-C16-C17	121.0(9)	C16-C17-C18	118.3(9)
C17-C18-C13	120.0(9)	C18-C13-C14	119.7(8)	O1-C19-C20	134.(2)
O2-C21-C22	123.(2)				



ABILDUNG 4 Delokalisierung der Bindungselektronen (schematisch).

TABELLE 8
Meßparameter und Kristalldaten von 1 und 2

	Ph ₃ TeS-C ₆ H ₄ -Cl 1	Ph ₃ Te[S ₂ P(OEt) ₂] 2
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.2	0.7 x 0.5 x 0.2
Farbe	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 1014)
Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	25	25
Gitterkonstanten [pm]		
a	1484.4(9)	1163.7(8)
b	1319.0(0)	1515.9(4)
c	2164.1(0)	1468.8(4)
β [°]	99.776(6)	111.837(0)
Zellvolumen [pm ³]	4175.87(5) x 10 ⁶	2405.42(5) x 10 ⁶
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 4
Dichte (berechnet) [mg/mm ³]	1.598	1.502
Meßbereich	2 < Θ < 22	2 < Θ < 25
h ; k ; l	0 - 15 ; 0 - 13 ; -22 - 22	0 - 5 ; 0 - 17 ; -7 - 7
Zahl der gemessenen Reflexe	5617	4620
Zahl der unabhängigen Reflexe	5127	4166
Zahl der beobachteten Reflexe	2393 [I ₀ > 3σ(I ₀)]	3824 [I ₀ > 3σ(I ₀)]
Korrektur	empirische Absorptionskorrektur μ = 16.6 cm ⁻¹ Zerfallskorrektur (Decay) Intensitätsverlust 19.1%	empirische Absorptionskorrektur μ = 14.9 cm ⁻¹
Zahl der verfeinerten Parameter	487	253
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.0549	0.0403
R _w (gewichteter R-Wert)	0.0605	0.0409

Vielmehr wird, auch aufgrund der Tatsache, daß beide Phosphor-Schwefel-Abstände nahezu identisch sind, eine Delokalisierung der Elektronen favorisiert (Abbildung 4).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das verzerrte Oktaeder offenbar die bevorzugte Koordinationsgeometrie in Triphenyltelluroniumverbindungen darstellt. Das freie Elektronenpaar des Tellurs ist stereochemisch aktiv und besetzt eine Koordinationsstelle. Potentiell chelatisierende S-Donorliganden können sowohl intra- wie intermolekulare Wechselwirkungen realisieren, wobei nicht nur der sterische Anspruch der Organogruppe des Liganden, sondern vor allem seine Natur selbst bestimmt, welche Möglichkeit wahrgenommen wird.

Im Fall der Abwesenheit eines zweiten Donoratoms, wie dies bei Thiolaten der Fall ist, wird die energetisch günstige Oktaedergeometrie durch Oligomerenbildung erreicht, was eine Parallele zu den Triorganotelluroniumhalogeniden^{6,8} darstellt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Triphenyltelluronium-4-chlorophenylthiolat **1** wurde durch Umsetzung von Ph_3TeOMe mit dem entsprechenden Thiol wie früher beschrieben¹⁸ dargestellt. Einkristalle der Verbindung wurden durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung bei -30°C innerhalb von 1.5 Tagen erhalten.

Verbindung **2** wurde in Abwandlung der literaturbekannten Vorschrift¹² durch Umsetzung von Ph_3TeCl mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]$ bei Raumtemperatur in Methanol (4 Stunden) dargestellt.^{15,24} Die Kristallisation erfolgte durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung von **2** in Methanol bei 6°C über einen Zeitraum von drei Tagen.

Die Vermessung der Einkristalle erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, ω/θ -Scan). Die Lösung der Strukturen gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS-86²⁵). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen (C-H-Abstand 95 pm) in die Rechnungen einbezogen. Die Verfeinerung erfolgte durch Least-Squares-Zyklen mit den Programmen des Enraf-Nonius-Structure Determination Package (SDP).²⁶ Weitere Meßparameter und Kristalldaten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die Erstellung der Molekülstrukturplots erfolgte mit dem Programm SCHAKAL.²⁷

LITERATUR

1. R. F. Ziolo und D. D. Titus, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 506 (1976).
2. J.-S. Lee, D. D. Titus und R. F. Ziolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 501 (1976).
3. D. D. Titus, J.-S. Lee und R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.*, **120**, 381 (1976).
4. R. F. Ziolo und J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, **18**, 2271 (1979).
5. R. F. Ziolo und M. Extine, *Inorg. Chem.*, **19**, 2964 (1980).
6. R. K. Chadha, J. E. Drake, M. A. Khan und G. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **260**, 73 (1984).
7. M. N. Ponnuswamy und J. Trotter, *Acta Cryst.*, **C40**, 1671 (1984).
8. R. K. Chadha und J. E. Drake, *J. Organomet. Chem.*, **299**, 331 (1984).
9. M. J. Collins, J. A. Ripmeester und J. F. Sawyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 8583 (1988).
10. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 189 (1988).
11. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 199 (1988).
12. A. K. Singh und J. K. Basumatary, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 73 (1989).
13. M. Wieber und S. Rohse, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 79 (1991).
14. M. Wieber und S. Rohse, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 85 (1991).
15. M. Wieber und S. Rohse, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 91 (1991).
16. J. E. Drake und M. L. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **377**, 43 (1989).
17. A. K. Singh, J. K. Basumatary, T. P. Singh und B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.*, **424**, 33 (1992).
18. M. Wieber und S. Rohse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **592**, 202 (1991).
19. D. Dakternieks, R. DiGiacomo, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.*, **349**, 305 (1988).
20. D. Dakternieks, R. DiGiacomo, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 6753 (1988).
21. S. Husebye, K. Maartmann-Moe und O. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.*, **44**, 464 (1990).
22. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
23. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **15**, 1 (1972).
24. S. Rohse, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.
25. G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determinations*, Universität Göttingen, 1986.
26. B. A. Franz in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S.64–71.
27. E. Keller, *SCHAKAL-88, Grafikprogramm für kristallographische und Molekülmodelle*, Universität Freiburg, 1988.