

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>

ORTHO- UND PARA-METHYLSUBSTITUIERTE TRIPHENYLTELLURONIUMHALOGENIDE. KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIMESITYLTELLURONIUMIODID UND BIS(2,4,6-TRI-*TERT*- BUTYLPHENYL)TELLAN

Markus Wieber^a; Ralph Habersack^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Germany

To cite this Article Wieber, Markus and Habersack, Ralph(1995) '*ORTHO- UND PARA-METHYLSUBSTITUIERTE TRIPHENYLTELLURONIUMHALOGENIDE. KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIMESITYLTELLURONIUMIODID UND BIS(2,4,6-TRI-*TERT*-BUTYLPHENYL)TELLAN*', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 106: 1, 233 – 241

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027911

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027911>

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.

ORTHO- UND PARA-METHYLSUBSTITUIERTE TRIPHENYLTELLURONIUMHALOGENIDE. KRISTALLSTRUKTUREN VON TRIMESITYLTELLURONIUMIODID UND BIS(2,4,6- TRI-*TERT*-BUTYLPHENYL)TELLAN

MARKUS WIEBER* und RALPH HABERSACK

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

(Received June 22, 1995)

Triaryl telluronium halides R_3TeX (R = 2,4-dimethylphenyl; 2,4,6-trimethylphenyl; X = I, Br, Cl) are synthesized and characterized. Thermal stabilities and conductivity measurements indicate a low degree of association in the solid state and a high degree of ionisation in solution. Single crystal x-ray analysis of $Tris(2,4,6\text{-trimethylphenyl})telluronium\ iodide$ shows a monomeric molecular structure without significant intra- or intermolecular secondary bonding. Attempts to synthesize $Tris(2,4,6\text{-tri-}t\text{-}butylphenyl)telluronium\ halides$ failed, but yielded $Bis(2,4,6\text{-tri-}t\text{-}butylphenyl)tellurium$ as a stable, sterically hindered compound of low reactivity with an exceptionally high $C\text{—}Te\text{—}C$ angle.

Triaryltelluroniumhalogenide R_3TeX (R = 2,4-dimethylphenyl; 2,4,6-trimethylphenyl; X = I, Br, Cl) werden synthetisiert und charakterisiert. Thermische Stabilität und Leitfähigkeitsmessungen lassen auf einen niederen Assoziationsgrad im Feststoff und einen hohen Ionisierungsgrad in Lösung schließen. Röntgenographische Untersuchungen an $Tris(2,4,6\text{-trimethylphenyl})telluroniumiodid$ zeigen dessen monomere Molekülstruktur ohne bedeutende intra- oder intermolekulare sekundäre Wechselwirkungen. Die Darstellung von $Tris(2,4,6\text{-tri-}t\text{-}butylphenyl)telluroniumhalogeniden$ gelang nicht, statt dessen wurde mit $Bis(2,4,6\text{-tri-}t\text{-}butylphenyl)tellan$ eine stabile, durch die hohe sterische Abschirmung reaktionsträge Verbindung erhalten, deren Molekülstruktur durch einen außergewöhnlich großen $C\text{—}Te\text{—}C$ -Winkel geprägt ist.

Key words: Triorgano telluronium halides, tetraorgano tellurium, diorgano tellurium, crystal structures.

EINLEITUNG

Triaryltelluroniumhalogenide, deren aromatische Reste R in R_3TeX (X = Cl, Br, I) über den sterischen Anspruch einer Phenyl-oder-*p*-Tolylgruppe hinausgehen, sind bislang nur wenig untersucht. Zwar wurden Anfang des 20. Jahrhunderts einige solcher Verbindungen durch Lederer¹ aus Tellurtetrachlorid und Arylmagesiumbromiden dargestellt, die experimentelle Ausführung dieser Synthesen gestaltet sich aber oftmals problematisch, die Ausbeuten sind gering und die Telluroniumverbindungen fallen zum Teil als Doppelsalze mit Magnesiumhalogeniden an. Wohl aus diesem Grunde beschränken sich nahezu alle weiterführenden synthetischen, analytischen und insbesondere strukturellen Untersuchungen auf die wesentlich leichter zugänglichen Triphenylvertreter Ph_3TeX . Diese sind in zahlreichen Varianten - als unsolvatisiertes oder Chloroform-solvatisiertes Chlorid, als Nitrat, Sulfat, Cyanat, Thiocyanat, als Xanthogenate, Dithiocarbamat, Dithiophosphat und Thiolat - kristallographisch untersucht.² Dagegen liegt über rönt-

genstrukturanalytische Untersuchungen an Telluroniumverbindungen mit anderen Arylresten bislang kein Bericht vor. Wir wollen im folgenden zeigen, daß auch anspruchsvollere Triaryltelluroniumhalogenide einfach und in guten Ausbeuten synthetisierbar sind. Am Beispiel von Trimesityltelluroniumiodid soll auf die bemerkenswerten Eigenschaften dieser Substanzen hingewiesen werden. Ebenso berichten wir über Tetramesityltellur und Disupermesityltellur, zwei bislang undokumentierte Verbindungen, die im Zuge der Untersuchungen als Zwischen- oder Endprodukte isoliert und charakterisiert wurden.

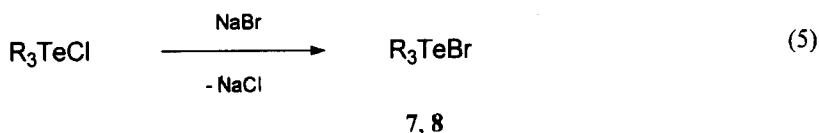
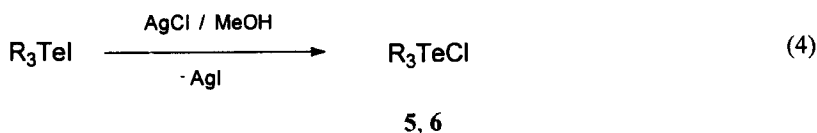
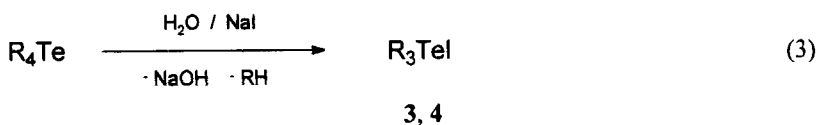
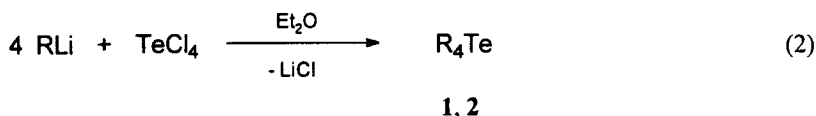
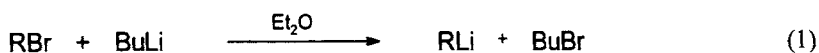
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Triaryltelluroniumhalogenide

Für die Synthese der Triaryltelluroniumsalze wurde die von Wittig und Fritz³ erstmals erwähnte und von Hellwinkel und Fahrbach⁴ u.a. zur Synthese von Trimethyl- und Tributyltelluroniumiodid angewandte Methode aus Telluretetrachlorid und Organolithiumverbindung gewählt, nach der wir bereits das sehr stabile Tri(4-*tert*-butylphenyl)telluroniumchlorid darstellen konnten.⁵ Zunächst werden die entsprechenden Aryllithiumverbindungen durch Reaktion des jeweiligen Arylbromids mit *n*-BuLi erzeugt und anschließend mit Tellurtetrachlorid umgesetzt. Durch einen Überschuß an Aryllithiumreagenz bilden sich Tetraaryltellurverbindungen als Zwischenprodukte, die in der Regel nicht isoliert, sondern bei der Reaktionsaufarbeitung durch Behandeln mit wässriger Alkalihalogenidlösung unter Spaltung einer Te—C-Bindung zum Telluroniumsalz umgesetzt werden (1–3). Um gemischt halogenierte Produkte durch anwesendes BuBr zu vermeiden, werden die Telluroniumverbindungen zunächst mit NaI in die schwer wasserlöslichen Iodide überführt. Chloride können dann durch Umhalogenierungsreaktionen mit Silberchlorid in einfacher Weise gewonnen werden (4). Zur Darstellung der Bromide erwies sich der Anionenaustausch aus den Chloriden durch Zugabe von NaBr in wässriger Lösung als der am besten geeignete Weg (5).

3–8 sind luftstabile, gelbe (Iodide) oder farblose (Bromide, Chloride), feinkristalline Feststoffe. In chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen sie sich unzersetzt, in Ether sind sie unlöslich. Die Telluroniumchloride **5** und **6** lösen sich auch in Wasser relativ gut (besser als Ph_3TeCl). Sämtliche spektroskopischen Daten (^1H , ^{13}C , ^{125}Te) entsprechen den erwarteten Werten.

Die thermischen Stabilitäten der *ortho*- (und *para*-) substituierten Triaryltelluroniumhalogenide **3–8** liegen deutlich unter denen der Tri-*p*-tolyl- oder der unsubstituierten Triphenyltelluroniumsalze. Sämtliche Tris(2,4-dimethylphenyl)telluroniumhalogenide (**3**, **5**, **7**) zersetzen sich unterhalb 180°C; die Besetzung der zweiten *ortho*-Position in Trimesityltelluroniumhalogeniden (**4**, **6**, **8**) wirkt sich demgegenüber nur noch geringfügig destabilisierend aus (ausgenommen **4**). Wahrscheinlich liegt die Ursache dieses drastischen Stabilitätsverlustes bei *ortho*-substituierten Triaryltelluroniumhalogeniden in dem unterschiedlichen Assoziationsverhalten im Feststoff: Die sterisch anspruchsvollen Arylreste können das Telluratom soweit abschirmen, daß sekundäre Wechselwirkungen mit Halogenidionen (wie sie zur Ausbildung stabiler Tetra- oder Polymere notwendig sind) nicht



R = 2,4-dimethylphenyl (1, 3, 5, 7)

R = 2,4,6-trimethylphenyl (2, 4, 6, 8)

ausgebildet werden. Vermutlich liegen die Verbindungen 3–8 dimer oder monomer vor. Für 4 konnte eine Kristallstrukturanalyse den Beweis für das monomere Vorliegen bringen.

Einkristalle von Trimesityltelluroniumiodid werden durch Diffusion von Pentan in eine halbkonzentrierte Lösung von 4 in Chloroform bei 20°C innerhalb weniger Tage erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form dünner, gelber Nadeln. Tabelle III faßt Meßparameter und Kristalldaten zusammen.

Trimesityltelluroniumiodid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe $Pbca$) (Abbildung 1). Der kürzeste Tellur-Iod-Abstand liegt mit 4.128(7) Å nur wenig unter dem van der Waals-Abstand (4.35 Å) und ist deutlich länger als im dimeren Et_3TeI [$d(\text{Te}-\text{I}) = 3.813(5) \text{ Å}$]⁶ oder anderen Te(IV)-I-Verbindungen mit typischen Sekundärbindungen im Bereich von ca. 3.8 Å. Sekundäre Wechselwirkungen zwischen Telluratom und Halogenid, wie sie in allen bisher röntgenographisch untersuchten Telluroniumhalogeniden auftreten, sind in 4 kaum noch vorhanden. Die Verbindung besteht vielmehr aus isolierten $\text{Mes}_3\text{Te}^+/\text{I}^-$ -Ionenpaaren und ähnelt im Aufbau eher den Strukturen von Selenon-

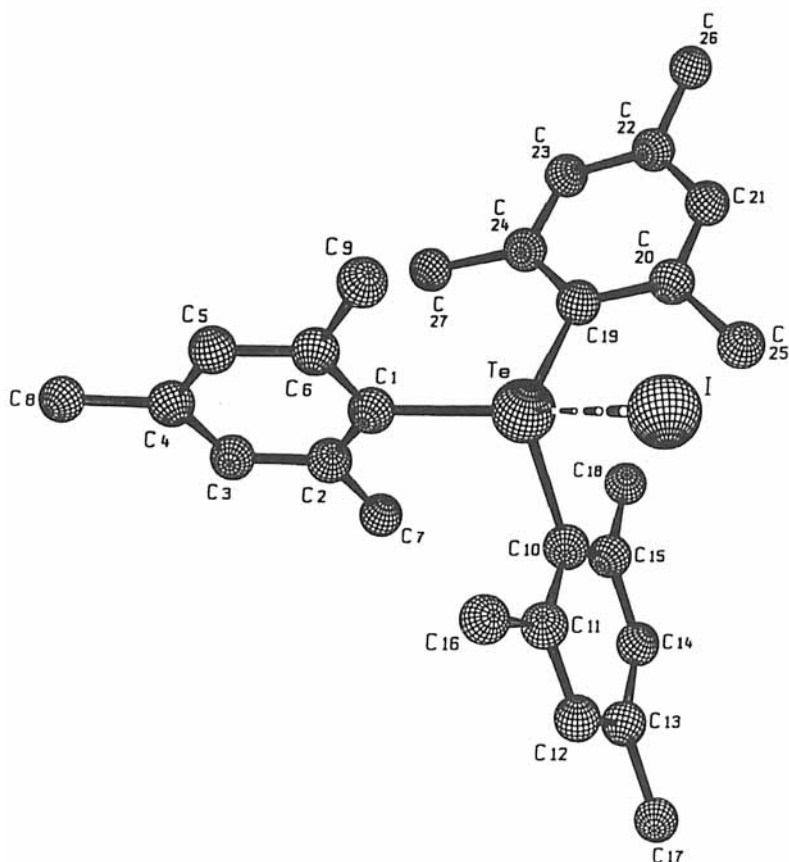


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von Trimesityltelluroniumiodid **4**.

ium- oder Sulfoniumiodiden.^{7,8} Der nächstgrößere Te'-I-Abstand beträgt 6.644(8) Å; d(I-I') ist 7.87 (1) Å und d(Te-Te') = 7.38(1) Å.

Durch den hohen Raumanspruch der Mesitylreste nimmt das Telluroniumkation eine trigonal pyramidale AX₃E Geometrie mit - für Triorganotelluroniumverbindungen außergewöhnlich großen - C—Te—C-Bindungswinkeln von 103.7(2), 107.5(1) und 110.5(2)° ein. Die Winkel liegen damit im Durchschnitt um 10° bis 15° höher als in anderen Triorganotelluroniumverbindungen. Selbst die einzig weitere bekannte monomere Telluroniumverbindung Me₃Te⁺BPh₄⁻ hat mit einem durchschnittlichen C—Te—C-Winkel von 92° eine von **4** stark abweichende Molekülgeometrie.⁹

Auch in Lösung macht sich der Einfluß der sterisch anspruchsvollen Arylreste auf die Bindungsverhältnisse zwischen Tellur- und Halogenatom bemerkbar. Leitfähigkeitsmessungen in Dichlormethan zeigen, daß die *ortho*-substituierten Telluroniumiodide **3,4** und -chloride **5,6** ($\Lambda = 16.98$ [**3**]; 42.05 [**4**]; 6.10 [**5**]; 30.60 [**6**] cm²Ω⁻¹mol⁻¹) verglichen mit den unsubstituierten Triphenyltelluroniumhalogeniden ($\Lambda = 1.32$ [Ph₃TeI]; 0.35 [Ph₃TeCl] cm²Ω⁻¹mol⁻¹) wesentlich stärkere Elektrolyte sind. Je anspruchsvoller der organische Rest und je größer das Halogenid-

TABELLE I
Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von Trimesityltelluroniumiodid
4

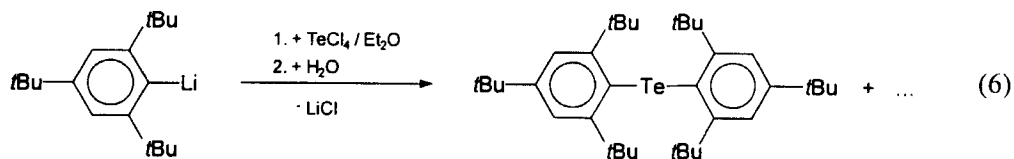
Abstand	d [Å]	Abstand	d[Å]	Abstand	d[Å]
Te-Cl	2.134(4)	Te-C10	2.148(4)	Te-C19	2.137(4)
Te-I	4.128(7)	Te-I'	6.644(8)		
C-C-Abstände in den Phenylringen zwischen 1.375 und 1.416 Å					
C-C-Abstände zwischen CH ₃ und Phenyl-C-Atomen zwischen 1.546 und 1.522 Å					
Bindungswinkel [°]					
C1-Te-C10	103.7(2)	C1-Te-C19	107.5(1)	C10-Te-C19	110.5(2)
C1-Te-I	120.7(2)	C10-Te-I	101.4(1)	C19-Te-I	112.3(1)

ion, desto höher ist der Ionisierungsgrad. Trimesityltelluroniumiodid liegt in Lösung nahezu vollständig dissoziiert vor.

Tetra- und Diaryltellurverbindungen

Die Synthese von Triaryltelluroniumhalogeniden mittels lithiumorganischen Reagenzien beinhaltet die Hydrolyse der als Zwischenstufe auftretenden Tetraaryltellurverbindungen. Sind die Arylreste groß und können diese die Te-C-Bindungen gut abschirmen, dann wächst die Stabilität der Tetraorganyle gegenüber Wasser kontinuierlich an. Tetraphenyl- und Tetra(4-*tert*-butylphenyl)tellur reagieren bei der Hydrolyse sofort,^{3,5} während Tetrakis(2,4-dimethylphenyl)tellur **1** in Eiswasser nur langsam zersetzt wird. Das Sterisch anspruchsvolle Tetramesityltellur **2** ist in kaltem Wasser bereits so stabil, daß eine Isolierung möglich ist. Bei Temperaturen über 40°C oder bei mehrstündiger Reaktionszeit zersetzt sich jedoch auch **2** in Wasser zum Telluroniumsalz.

Für organische Reste mit extrem großem Platzbedarf wie etwa 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten (Supermesityl) reicht der Raum um das Telluratome nicht mehr aus, um mehr als zwei Liganden zu binden. Bei gleicher Reaktionsführung wie für Triaryltelluroniumiodide kann aus Supermesityllithium und Tellurtetrachlorid nur Disupermesityltellur **9** isoliert werden (6).



Bereits zwei Supermesitylgruppen schirmen das Telluratome so stark ab, daß **9** keine der für Tellane typischen oxidativen Additionsreaktionen eingeht. Gegenüber Methyljodid oder Chlorgas ist es inert. Da zu **9** analoge Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenverbindung nicht bekannt sind, erschien es interessant, die Molekülgestalt des Disupermesityltellans durch eine Röntgenstrukturanalyse näher zu untersuchen.

Einkristalle werden durch Diffusion von Aceton in eine konzentrierte Lösung von **9** in Benzol bei 20°C innerhalb einer Woche erhalten. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Tabelle III faßt Meßparameter und Kristalldaten zusammen.

Die Festkörperstruktur von Disupermesityltellan setzt sich aus zweierlei kristallographisch unabhängigen, monomeren Moleküleinheiten zusammen. In der Elementarzelle befinden sich von beiden Molekülen jeweils vier Einheiten, womit sich insgesamt 8 Moleküle pro Elementarzelle ergeben (Z). Zwischen den Molekülen, die sich in Bezug auf Bindungswinkel und -abstände nur unwesentlich unterscheiden (maximale Abweichung 1° bzw. 0.03 \AA), werden keinerlei Wechselwirkungen ausgebildet (Abbildung 2). Tabelle II zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Die Bindungen der Telluratome zu den C-Atomen entsprechen mit $2.15 \pm 0.03 \text{ \AA}$ normalen Tellur-Kohlenstoffabständen, wie sie auch in anderen Organotellurverbindungen gefunden werden. Gleiches gilt für Abstände und Winkel in den Phenylringen. Innerhalb der *tert*-Butylgruppen treten aufgrund der starken Fehlordnung größere Abweichungen auf. Ungewöhnlich groß ist der C—Te—C-Winkel

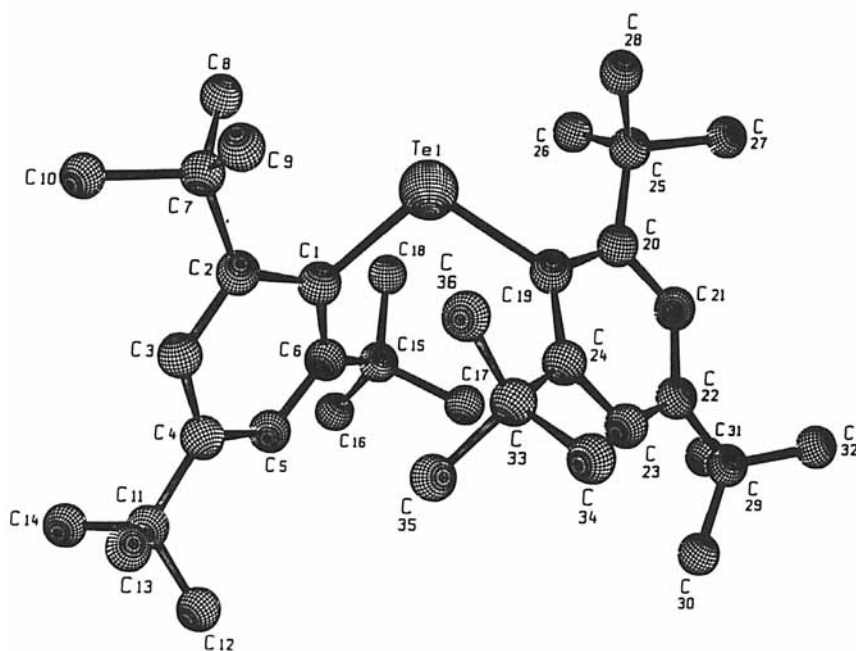


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)tellan (Disupermesityltellan) **9** (abgebildet ist nur Molekül 1).

TABELLE II
Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von Disupermesityltellan 9

Abstand	d [Å]	Abstand	d[Å]
Te1-C1	2.156(5)	Te1-C19	2.157(5)
C-C-Abstände innerhalb der substituierten Phenylringe: 1.40 ± 0.04 Å			
C-C-Abstände innerhalb der <i>tert</i> -Butylgruppen: 1.56 ± 0.09 Å			
Kleinsten Te-Te' Abstand: 8.65(2) Å			
Bindungswinkel [°]			
C1-Te1-C19	107.3(2)		
C-C-C-Winkel innerhalb der substituierten Phenylringe: $120 \pm 5^\circ$			
C1-C2-C7	123.7(5)	C1-C6-C15	126.7(5)
C19-C20-C25	123.3(5)	C19-C24-C33	128.2(5)
C-C-C-Winkel innerhalb der <i>tert</i> -Butylgruppen $102.0 - 119.0^\circ$			

TABELLE III
Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung von Mes₃Te1 4 und
Disupermesityltellan 9

	4	9
Kristallabmessung [mm]	0.4 x 0.2 x 0.2	2.0 x 0.5 x 0.2
Farbe	gelb	gelb-orange
Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	25	25
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbac	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]	$a=15.0865(4)$; $b=17.7056(8)$; $c=19.3799(6)$	$a=18.478(5)$; $b=10.737(3)$; $c=36.161(9)$; $\beta=102.395(5)^\circ$
	[°]	
Z	8	8
Zellvolumen [pm ³]	5176	7006
Dichte (ber.) [mg/mm ³]	1.57	1.17
Meßbereich h, k, l	0 - 19, 0 - 22, 0 - 24; $2 \leq \Theta \leq 27$	0 - 16, 0 - 9, -31 - 31; $7 \leq \Theta \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	5406	4190
Zahl der unabhängigen Reflexe	4883	3735
Zahl der beobachteten Reflexe	2795 mit $I > 3\sigma(I)$	3279 mit $I > 3\sigma(I)$
Empirische Absorptionskorrektur	$\mu=23.4 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=8.7 \text{ cm}^{-1}$
Zahl der verfeinerten Parameter	262	748
R	0.041	0.037
R _w	0.046	0.042
Maximale Restelektrendichte	0.74 eÅ^{-3}	0.52 eÅ^{-3}
Meßgerät	Enraf-Nonius-CAD4	
Strahlung	MoK _α ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$)	
Strukturbestimmung	direkte Methoden (SHELXS86)	

von $107.3(2)^\circ$ [$106.1(1)^\circ$]. Verglichen mit H—Te—H ($\angle = 90.25^\circ$)¹⁰ oder dem C—Te—C -Winkel in Me_2Te ($\angle = 94^\circ$)¹¹ entspricht dies einer Winkelaufweitung von $13\text{--}17^\circ$.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet. Wo erforderlich, wurden die Operationen unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Ermittlung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte mittels DSC (DuPont Thermal Analyzer 9000) unter Stickstoffatmosphäre. Molare Leitfähigkeiten wurden an einem "WTW LF 610" in Dichlormethan bei 20°C und einer Stoffkonzentration von 1.0 mmol/l bestimmt. Die Aufnahme der spektroskopischen Daten erfolgte an einem "Bruker AMX 400." Alle ^{125}Te -NMR-Spektren wurden bei 25°C gemessen (Me_2Te als Standard).

Darstellungsmethode für Triaryltelluroniumiodide

Zu einer Lösung des entsprechenden Arylbromids in Diethylether (ca. 2 ml Ether pro ml Arylbromid) wird bei Raumtemperatur innerhalb 1–2 Stunden eine äquimolare Menge einer *n*-Butyllithiumlösung (ca. 2,5 M) in Cyclohexan/Diethylether zugetropft, wobei das gebildete Aryllithium als weißer Feststoff aus der Reaktionslösung ausfällt. Anschließend rührt man noch 2 Stunden, kühlt dann auf -78°C und tropft eine Lösung aus Tellurtetrachlorid in Diethylether (20 ml Ether pro Gramm TeCl_4 ; $1/5\text{ mol TeCl}_4$ pro mol Arylbromid) zu. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt noch zwei Stunden. Im Anschluß wird die Reaktionslösung mit einer wässrigen Natriumiodidlösung versetzt und 15 min. auf 40°C erwärmt, wobei das Triaryltelluroniumiodid als wasserunlöslicher Feststoff ausfällt. Das Produkt wird abgetrennt, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Tris(2,4-dimethylphenyl)telluroniumiodid 3. Ausbeute 60% d.Th.Zersp. 153° . $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ITe}$ (570.0): C 49.6 (ber. 50.6); H 4.57 (4.77); I 22.0 (22.3); Te 23.1 (22.4)%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.17 (s, 9H, *p*- CH_3), 2.60 (s, 9H, *o*- CH_3), 6.84–7.27 (m, 9H, PhH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 21.07 (*p*- CH_3), 24.59 (*o*- CH_3), 122.72, 131.99, 133.71, 133.83, 138.68, 139.63 (Ph-C). $\Lambda = 16.98\text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ (CH_2Cl_2 , c = 1,0 mmolar).

Tris(2,4,6-trimethylphenyl)telluroniumiodid (Trimesityltelluroniumiodid) 4. Ausbeute 69% d.Th.Zersp. 156°C . $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ITe}$ (612.1): C 52.6 (ber.: 53.0); H 5.18 (5.43); I 20.4 (20.7); Te 20.6 (20.9)%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.26 (s, 9H, *p*- CH_3), 2.35 (s, 18H, *o*- CH_3), 7.02 (s, 6H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 20.95 (*p*- CH_3), 24.74, (*o*- CH_3), 119.85, 132.01, 143.52, 143.82 (Ph-C). $^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 604. $\Lambda = 42.05\text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ (CH_2Cl_2 , c = 1,0 mmolar).

Darstellungsmethode für Triaryltelluroniumchloride

Unter Lichtausschluß suspendiert man das entsprechende Triaryltelluroniumiodid in Methanol (ca. 10 ml MeOH pro mmol Triaryltelluroniumiodid) und fügt einen Überschuß an Silberchlorid zu. Nach zweitägigem Rühren bei 20°C wird von den unlöslichen Silbersalzen abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und das Produkt mit Petrolether ausgefällt.

Tris(2,4-dimethylphenyl)telluroniumchlorid 5: Ausbeute 62% d.Th.Zersp. 163°C . $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ClTe}$ (478.5): C 59.2 (ber.: 60.2); H 5.69 (5.69); Cl 7.24 (7.41); Te 25.3 (26.7)%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.17 (s, 9H, *p*- CH_3), 2.55 (s, 9H, *o*- CH_3), 7.02–7.22 (m, 9H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 20.96 (*p*- CH_3), 23.68 (*o*- CH_3), 126.67, 131.43, 132.82, 133.84, 137.95, 138.95 (Ph-C). $^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 623. $\Lambda = 6.10\text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ (CH_2Cl_2 , c = 1,0 mmolar).

Tris(2,4,6-trimethylphenyl)telluroniumchlorid (Trimesityltelluroniumchlorid) 6. Ausbeute 74% d.Th.Zersp. 136°C . $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ClTe}$ (520.6): C 59.3 (ber.: 62.3); H 6.28 (6.39); Cl 6.71 (6.81); Te 24.4 (24.5)%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.23 (s, 9H, *p*- CH_3), 2.30 (s, 18H, *o*- CH_3), 6.98 (s, 6H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 20.85 (*p*- CH_3), 24.29 (*o*- CH_3), 120.08, 131.92, 143.36, 143.62 (Ph-C). $^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 598. $\Lambda = 30.60\text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ (CH_2Cl_2 , c = 1,0 mmolar).

Darstellungsmethode für Triaryltelluroniumbromide

Eine Lösung des entsprechenden Triaryltelluroniumchlorids in Wasser wird im Überschuß mit NaBr versetzt. Anschließend trennt man das ausgefallene Produkt ab und trocknet im Exsikkator.

Tris(2,4-dimethylphenyl)telluroniumbromid 7. Ausbeute 87% d.Th. Zersp. 179°C. $C_{24}H_{27}BrTe$ (523.0): C 53.9 (ber.: 55.1); H 5.22 (5.20); Br 14.9 (15.3); Te 24.0 (24.4)%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 2.19 (s, 9H, p - CH_3), 2.57 (s, 9H, o - CH_3), 6.88–7.24 (m, 9H, Ph-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 20.93 (p - CH_3), 23.97 (o - CH_3), 123.94, 131.70, 133.40, 133.59, 138.35, 139.31 (Ph-C).

Tris(2,4,6-trimethylphenyl)telluroniumbromid (Trimesityltelluroniumbromid) 8. Ausbeute 91% d.Th. Zersp. 152°C. $C_{27}H_{33}BrTe$ (565.1): C 57.8 (ber.: 57.4); H 5.71 (5.89); Br 13.4 (14.1); Te 22.0 (22.6)%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 2.28 (s, 9H, p - CH_3), 2.34 (s, 18H, o - CH_3), 6.99 (s, 6H, Ph-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 20.82 (p - CH_3), 24.35 (o - CH_3), 119.89, 131.92, 143.44, 143.66 (Ph-C).

Tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl)tellur 2. Zu einer Lösung von 8.0 g (40.0 mmol) Mesitylbromid in 10 ml Ether werden bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde 17.0 ml einer 2.5 molaren n -BuLi-Lösung (40.0 mmol) zuge tropft. Anschließend rührt man noch 2 Stunden, kühlt dann auf $-78^\circ C$ und tropft eine Lösung aus 1.30 g (4.85 mmol) Tellurtetrachlorid in 40 ml Ether zu. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Im Anschluß wird die Reaktionslösung mit Eiswasser hydrolysiert, der gebildete Niederschlag rasch abfiltriert, mit eiskaltem Wasser und mit wenig kaltem Petrol ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 14% d.Th. Oranger Feststoff; löslich in Ether und Benzol. Zersp. 106°C. $C_{36}H_{44}Te$ (604.4): C 71.8 (ber.: 71.6); H 7.53 (7.34); Te 21.3 (21.1)%. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 20.62 (p - CH_3), 24.78 (o - CH_3), 130.05 (m -C), 136.57 (i -C), 139.48 (o -C), $^2J_{TeC} = 29$ Hz), 161.01 (p -C).

Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tellan 9: 2.00 g (6.15 mmol) 4-Brom-1,3,5-tri-tert-butylbenzol, 2.46 ml einer 2.5 molaren n -BuLi-Lösung und 0.33 g (1.23 mmol) $TeCl_4$ werden wie in der allgemeinen Darstellungsweise für Triaryltelluroniumiodide beschrieben zur Reaktion gebracht. Die Hydrolyse erfolgt mit 30 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand mit 20 ml Methanol gerührt, wobei das Rohprodukt als gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abgetrennt und aus Methanol/Aceton (1:2) umkristallisiert. Ausbeute 74% d.Th. Gelber Feststoff; löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Ether und Benzol. Zersp. 144°C. $C_{36}H_{58}Te$ (618.5): C 67.9 (ber.: 69.9); H 9.00 (9.45); Te 21.6 (20.6)%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 1.24 (s, 18H, p -C(CH_3)₃), 1.26 (s, 36H, o -C(CH_3)₃), 7.20 (s, 4H, Ph-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 31.44 (p -C(CH_3)₃), 33.07 (o -C(CH_3)₃), 34.80 (p -C(CH_3)₃), 39.43 (o -C(CH_3)₃), 117.31 (i -C), 123.41 (m -C), 123.41 (m -C), 148.37 (p -C), 154.66 (o -C).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD 59046 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. K. Lederer, *Chem. Ber.*, **49**, 1385 (1916).
2. R. F. Ziolo and M. Extine, *Inorg. Chem.*, **19**, 2964 (1980); M. J. Collins, J. A. Ripmeester and J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8583 (1988); D. D. Titus, J.-S. Lee and R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.*, **120**, 381 (1976); J.-S. Lee, D. D. Titus and R. F. Ziolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 501 (1976); A. K. Singh, J. K. Basumatary, T. P. Singh and B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.*, **424**, 33 (1992); J. E. Drake and M. L. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **377**, 43 (1989); M. Wieber and S. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1397 (1994).
3. G. Wittig and H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.*, **577**, 39 (1952).
4. D. Hellwinkel and G. Fahrbach, *Chem. Ber.*, **101**, 574 (1968).
5. M. Wieber and R. Habersack, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 1314 (1994).
6. R. K. Chadha and J. E. Drake, *J. Organomet. Chem.*, **299**, 331 (1986).
7. D. E. Zuccaro and J. D. McCullough, *Z. Krist.*, **112**, 401 (1959).
8. H. Hope, *Acta Cryst.*, **20**, 610 (1966).
9. R. F. Ziolo and J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, **18**, 2271 (1979).
10. N. K. Mancur, P. D. Willson and T. H. Edwards, *J. Mol. Spectros.*, **52**, 380 (1974).
11. R. Blom, A. Haaland and R. Seip, *Acta Chem. Scand. A*, **37**, 595 (1983).