

BEITRÄGE ZUR TELLUR-STICKSTOFF-CHEMIE
SOWIE
ZU VERBINDUNGEN DES TELLURS MIT
HALOGENEN UND PSEUDOHALOGENEN

OLIVER P. RUSCITTI

2001

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

BEITRÄGE ZUR TELLUR-STICKSTOFF-CHEMIE
SOWIE
ZU VERBINDUNGEN DES TELLURS MIT
HALOGENEN UND PSEUDOHALOGENEN

VORGELEGT VON

OLIVER P. RUSCITTI

AUS

MÜNCHEN

2001

ERKLÄRUNG

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Th. M. Klapötke betreut.

EHRENWÖRTLICHE VERSICHERUNG

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, den 26. Juni 2001

.....
(Oliver P. Ruscitti)

| | |
|------------------------------|---------------------------|
| Dissertation eingereicht am: | 26.06.2001 |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. Th. M. Klapötke |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. I.-P. Lorenz |
| Mündliche Prüfung am: | 20.07.2001 |

meiner Mutter

„Ich taste mich voran.“

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis März 2001 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Th. M. Klapötke

durchgeführt. Meinem geschätzten Doktorvater danke ich sehr herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, sowie die wissenschaftliche Freiheit während der Anfertigung dieser Arbeit. Seine innovative und weltoffene Art trug dazu bei, meinen Horizont auch über die Chemie hinaus zu entwickeln und zu erweitern. Seine unentwegte und stete Hilfsbereitschaft bei großen und kleinen Problemen war sehr von Nutzen.

Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation, sowie für viele Gespräche außerhalb der Chemie.

Ferner möchte ich mich noch bei Herrn Prof. Dr. K. L. Karaghiosoff herzlich bedanken für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, viele anregende Diskussionen, sowie für sein sonniges und aufmunterndes Wesen.

Für viele hilfreiche Vorschläge und Anregungen, die ebenfalls unermüdliche Messung zahlloser NMR-Spektren, den Spaß, den wir im alten und auch im neuen Labor hatten, und das tapfere Korrekturlesen möchte ich mich bei Herrn Dr. B. Krumm herzlich bedanken. Schließlich führte uns unser Weg sogar bis nach Rio de Janeiro.

Meinem Laborkollegen Dr. W. Fraenk möchte ich danken für die Kurzweil, die wir während der Arbeit und bei zahlreichen „Ausflügen“ hatten. Seine aufgebrachte Nachsicht während einiger „geruchsintensiver“ Experimente war nicht selbstverständlich.

Meinen beiden unvergessenen F-Praktikanten Com. I. Schwab und A. Schn. Schiller danke ich für die äußerst freundschaftliche und fruchtbare Zusammenarbeit.

Herr Dr. A. Hammerl wird mir wegen seiner vielen Beiträge aus Sicht eines Franken und die Hilfestellung bei Computerproblemen jeder Art in Erinnerung bleiben.

Herrn G. Spieß sei gedankt für die Beseitigung kleinerer und größerer Soft- und Hardware-Probleme, sowie für die zahlreichen Diskussionen und Gespräche, nicht nur rund um die Ramanspektroskopie.

Frau A. Häußler wird mir wegen ihrer „9½ Wochen mit Wolfi“ immer in Erinnerung bleiben.

Frau Dr. M. J. Crawford, Herrn Dr. W. Fraenk und Frau Dr. C. Rienäcker möchte ich ganz besonders danken für die schöne Zeit, die wir in Durham hatten.

Mein spezieller Dank gilt Frau I. Scheckenbach. Sie ermöglichte ungestörte Forschung, frei von verwaltungstechnischen Problemen aller Art. Ohne sie wären vermutlich auch einige wertvolle Pflanzen vertrocknet.

Frau A. Burdzy danke ich für die immer zuverlässige Bereitstellung trockener Lösemittel und die Erledigung vieler lästiger Kleinigkeiten. Sie machte die Zusammenarbeit durch ihre natürliche und fröhliche Art durchweg zu einem Vergnügen.

Gunnar, Wolfi, Burkhard, Sabine, Claudia und Contac werden mir wegen unserer denkwürdigen und anstrengenden Andechser Bergwanderung ewig im Gedächtnis bleiben.

Gierschi, Beppo und Horschtl möchte ich für viele denkwürdige Gespräche danken, die mir halfen, manches aus einem anderen Blickwinkel zu sehen.

Nicht unerwähnt bleiben sollen Aubi und Zopperl, ohne die viele gesellschaftlich bedeutsame Beiträge immer noch unausgesprochen wären.

Bei allen übrigen, nicht namentlich genannten Kollegen, Praktikanten und Freunden die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben, möchte ich mich für die freundschaftliche und heitere Zusammenarbeit bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|--|----|
| A | EINLEITUNG | 1 |
| 1 | HISTORISCHER ÜBERBLICK | 1 |
| 2 | AUFGABENSTELLUNG | 4 |
| B | ALLGEMEINER TEIL | 6 |
| 1 | SYNTHESESTRATEGIE | 6 |
| 2 | BIS(FLUOROARYL)TELLURIDE | 10 |
| 2.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 10 |
| 2.2 | KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ UND $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ | 12 |
| 3 | HALOGENIERUNG VON DIORGANOTELLURIDEN | 15 |
| 3.1 | DIORGANOTELLUR(IV)DIFLUORIDE | 15 |
| 3.1.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 15 |
| 3.1.2 | KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2$ UND $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ | 19 |
| 3.2 | DIORGANOTELLUR(IV)DICHLORIDE | 24 |
| 3.2.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 24 |
| 3.2.2 | KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2$ UND $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ | 27 |
| 3.3 | BROMIERUNG VON DIORGANOTELLURIDEN | 31 |
| 3.3.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 31 |
| 3.3.2 | KRISTALLSTRUKTUR VON $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeBr}_2$ | 35 |
| 3.3.3 | KRISTALLSTRUKTUREN VON $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ UND $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{TeBr}_3$ | 37 |
| 3.4 | NMR-SPEKTREN UND DYNAMISCHE PHÄNOMENE BEI R_2TeCl_2 | 41 |
| 4 | DIORGANOTELLUR(IV)DIAZIDE | 48 |
| 4.1 | SYNTHESE | 48 |
| 4.2 | CHARAKTERISIERUNG | 49 |
| 4.3 | 4.3 KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ UND $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ | 53 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | ORGANOTELLUR(IV)TRIAZIDE | 57 |
| 5.1 | SYNTHESE | 57 |
| 5.2 | CHARAKTERISIERUNG | 58 |
| 5.3 | KRISTALLSTRUKTUREN VON $C_2H_5Te(N_3)_3$ UND $n-C_3H_7Te(N_3)_3$ | 62 |
| 5.4 | KRISTALLSTRUKTUR VON $i-C_3H_7Te(N_3)_3$ | 65 |
| 5.5 | KRISTALLSTRUKTUR VON 2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2Te(N_3)_3$ | 68 |
| 6 | KOHLENSTOFFFREIE TELLUR(IV)AZIDE | 70 |
| 7 | QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN | 73 |
| 8 | REAKTIONSVERHALTEN VON DIORGANOTELLUR(IV)DIHALOGENIDEN MIT ANDEREN NUCLEOPHILEN | 81 |
| 8.1 | EINLEITUNG | 81 |
| 8.2 | BIS(PERFLUOROARYL)TELLUR(IV)DICYANIDE | 82 |
| 8.2.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 82 |
| 8.2.2 | KRISTALLSTRUKTUR VON $(C_6F_5)_2TeO$ | 85 |
| 8.3 | TRIS(PERFLUOROARYL)TELLURONIUMHALOGENIDE | 87 |
| 8.3.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG | 87 |
| 8.3.2 | KRISTALLSTRUKTUR VON $(C_6F_5)_3TeCl$ | 89 |
| 9 | BIS(PENTAFLUORPHENYL)DITELLURID | 91 |
| 9.1 | EINLEITUNG | 91 |
| 9.2 | MÖGLICHE NEUE DARSTELLUNGSWEISEN | 92 |
| 9.3 | KRISTALLSTRUKTUR VON $C_6F_5TeTeC_6F_5$ | 93 |
| 10 | NMR-STUDIEN VON DICYCLOHEXYLTELURID | 94 |
| C | ZUSAMMENFASSUNG | 99 |

| | | |
|----------|---|-----|
| D | EXPERIMENTELLER TEIL | 108 |
| 1 | ALLGEMEINE ARBEITSBEDINGUNGEN | 108 |
| 2 | VERSUCHSBESCHREIBUNGEN | 110 |
| 2.1 | ALLGEMEINE SYNTHESE VON R ₂ Te | 110 |
| 2.1.1 | SYNTHESE VON (CH ₃) ₂ Te | 110 |
| 2.1.2 | SYNTHESE VON (C ₆ H ₅) ₂ Te | 110 |
| 2.1.3 | SYNTHESE VON R ₂ Te (R = C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁) | 111 |
| 2.1.4 | SYNTHESE VON R ₂ Te (R = C ₆ H ₃ F ₂ , CF ₃ C ₆ F ₄ , CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄ , C ₆ F ₅) | 112 |
| 2.2 | SYNTHESE VON R ₂ TeF ₂ (R = C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ F ₂ , CF ₃ C ₆ F ₄ , CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄ , C ₆ F ₅) | 114 |
| 2.3 | SYNTHESE VON R ₂ TeF ₂ (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁) | 116 |
| 2.4 | SYNTHESE VON R ₂ TeCl ₂ (R = C ₆ H ₃ F ₂ , CF ₃ C ₆ F ₄ , CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄ , C ₆ F ₅) | 119 |
| 2.5 | SYNTHESE VON R ₂ TeCl ₂ (R = C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁) | 121 |
| 2.6 | SYNTHESE VON R ₂ TeBr ₂ (R = C ₆ H ₃ F ₂ , CF ₃ C ₆ F ₄ , CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄ , C ₆ F ₅) | 123 |
| 2.7 | SYNTHESE VON R ₂ TeBr ₂ (R = C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇) | 125 |
| 2.8 | SYNTHESE VON RTeBr ₃ (R = <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁) | 126 |
| 2.9 | SYNTHESE VON R ₂ Te(N ₃) ₂ (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , C ₆ H ₅ , C ₆ F ₅) | 127 |
| 2.10 | ALLGEMEINE SYNTHESE VON R ₂ Te ₂ | 131 |
| 2.10.1 | SYNTHESE VON (CH ₃) ₂ Te ₂ | 131 |
| 2.10.2 | SYNTHESE VON R ₂ Te ₂ (R = C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇) | 131 |
| 2.10.3 | SYNTHESE VON (C ₆ H ₅) ₂ Te ₂ | 132 |
| 2.10.4 | SYNTHESE VON 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) ₂ Te ₂ | 132 |
| 2.11 | SYNTHESE VON RTe(N ₃) ₃ (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , C ₆ H ₅ , 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) | 133 |
| 2.12 | SYNTHESE VON TeCl ₃ N ₃ | 136 |
| 2.13 | SYNTHESE VON TeCl ₂ (N ₃) ₂ | 136 |
| 2.14 | SYNTHESE VON R ₂ Te(CN) ₂ (R = C ₆ F ₅ , CF ₃ C ₆ F ₄) | 137 |
| 2.15 | SYNTHESE VON R ₃ TeCl (R = C ₆ F ₅ , CF ₃ C ₆ F ₄) | 138 |
| 2.16 | SYNTHESE VON R ₃ TeBr (R = C ₆ F ₅ , CF ₃ C ₆ F ₄) | 139 |
| 2.17 | VERSUCHTE DARSTELLUNG VON C ₆ F ₅ TeTeC ₆ F ₅ | 141 |

| | | |
|----------|---------------------------------|-----|
| E | KRISTALLSTRUKTURANALYSEN | 142 |
| F | TABELLARISCHER ANHANG | 149 |
| 1 | AUSGEWÄHLTE RAMAN DATEN | 149 |
| 2 | AUSGEWÄHLTE NMR DATEN | 153 |
| G | LITERATURVERZEICHNIS | 155 |

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | | | |
|----------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Ber. | Berechnet | THF | Tetrahydrofuran |
| bzw. | beziehungsweise | w | schwach |
| d | Dublett | z. B. | zum Beispiel |
| DMF | Dimethylformamid | Zers. | Zersetzung |
| DMSO | Dimethylsulfoxid | zpe | Nullpunktschwingungsenergie |
| Gef. | Gefunden | δ | chemische Verschiebung |
| h | Stunde | $\Delta v_{1/2}$ | Halbwertsbreite |
| Hal | Halogen | ν_{as} | asymmetrische Valenzschwingung |
| HV | Ölpumpenvakuum | ν_s | symmetrische Valenzschwingung |
| IR | Infrarotspektroskopie | | |
| <i>J</i> | Kopplung | | |
| m | Multipllett (NMR), mittelstark (IR) | | |
| MS | Massenspektrum | | |
| NIMAG | Anzahl der imaginären Frequenzen | | |
| NMR | magnetische Kernresonanz | | |
| o | ortho | | |
| ORTEP | Oak Ridge Thermanl Ellipsoide Plot | | |
| p | para | | |
| ppm | parst per million | | |
| q | quartett | | |
| quin | quintett | | |
| s | singulett (NMR), stark (IR) | | |
| Sdp. | Siedepunkt | | |
| sept | septett | | |
| Smp. | Schmelzpunkt | | |
| t | triplett | | |

In der vorliegenden Arbeit wurde für tellurhaltige Verbindungen die in der Literatur gebräuchliche Nomenklatur verwendet, und nicht die nach IUPAC empfohlene.

A EINLEITUNG

1 HISTORISCHER ÜBERBLICK

Die Anfänge der Chemie des Tellurs sind eng mit dem Namen *F. Wöhler* verbunden. So war es dann auch er, der 1840 die erste Tellurorganische Verbindung, nämlich das Diethyltellur, herstellen konnte [1]. Es konnten zwar noch einige weitere verschiedene Tellurverbindungen zugänglich gemacht werden, so zum Beispiel das Diethyltellurdioxid [2] (1852) und das Dimethyltellur [3] (1855), aber nach dieser Pionierzeit ebte das Interesse ab, und die Chemie des Tellurs entwickelte sich nur sehr langsam. Arbeit und Forschung auf diesem Gebiet wurden durch zweierlei erschwert. Zum einen zeichnen sich die meisten Tellurverbindungen durch geringe Licht- und Luftstabilität aus, was bei den damaligen Arbeitstechniken die Isolierung mancher Substanzen schier unmöglich machte. Zum anderen besitzen vor allem die Dialkyltelluride einen lange Zeit anhaftenden, äußerst abstoßenden Geruch, bei dem es auch heute noch Chemikern schwer fällt, mit diesen Substanzen zu arbeiten, wie schon *F. Wöhler* wusste [1]:

[...] Dazu kommt der andere entschuldigende Umstand, daß die Bereitung des Telluräthyls mit zeitraubenden Umständlichkeiten und wegen seines höchst widerwärtigen und haftenden Geruchs mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, denen man sich nicht gern zum zweiten Mal aussetzen mag. [...]

So verwundert es auch nicht, dass es über 70 Jahre dauerte, bis 1914 von *L. Tschugaeff* und *W. Chlopin* durch eine sehr einfache Synthese eines Diorganotellurids, des Dibenzyltellurids, eine ganze Reihe anderer Dialkyltelluride zugänglich gemacht wurden [4]. Dabei verwendete Tschugaeff Dinatriumtellurid Na_2Te , eine seit Beginn des 19. Jahrhunderts bekannte Verbindung [5], und Benzylchlorid als Edukte. Diese Art der Synthese („Rongalitmethode“) ist damit die älteste bekannte allgemeine Darstellung von Dialkyltelluriden. Sie wird auch heute immer noch gern herangezogen, um nicht nur Dialkyltelluride, sondern generell Diorganotelluride darzustellen [6-8]. Im Laufe der Jahre wurden selbstverständlich auch noch andere Synthesen kultiviert. Zu nennen sind dabei die Darstellung über flüssigen Ammoniak [9], die Natriumborhydrid-[10] und die Hydrazinmethode [11]. Auch Synthesen über Kaliumhydroxid/Zinn(II)chlorid [12] und Thioharnstoffdioxid [13] führten zum Erfolg.

Die erste Tellurverbindung mit perfluorierten Gruppen, $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$, wurde relativ spät erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts beschrieben [14]. Seither wurde über verschiedene, teilweise sehr spezifische Synthesemethoden berichtet [15]. Obwohl die Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ kurz darauf erfolgte, ist eine genaue und vollständige Charakterisierung dieser Verbindung bis zum heutigen Zeitpunkt noch ausgeblieben. Frühere Synthesen wurden mit z. T. sehr giftigen Substanzen durchgeführt. So wurde z. B. bei 230 °C elementares Tellur mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ umgesetzt, oder man benutzte $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$, oder kombinierte $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ mit TeCl_4 [16]. Eine einfachere und weniger giftige Methode wurde von *D. Naumann* entwickelt, bei der $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ mit Na_2Te in flüssigem Ammoniak oder unter photolytischen Bedingungen umgesetzt wurden [17].

Zur Zeit erfahren gerade die Dialkyltelluride großes Interesse als nützliche Reagenzien in der organischen Synthese [18-21] und der Radiologie [22]. Das größte und wichtigste Anwendungsgebiet ist zur Zeit die Halbleiterindustrie [23-26]. Hier wird ausgenutzt, dass sich die Dialkyltelluride im Vakuum bei hohen Temperaturen unter Tellurabscheidung zersetzen. Auf diese Weise läßt sich Tellur in dünnen Schichten auf Oberflächen aufdampfen, während als Nebenprodukte nur leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe entstehen. Wird dabei Tellur auf dünne Metallschichten, die z.B. aus Quecksilber oder Cadmium bestehen, aufgetragen, entstehen Halbleiter (OMVPE, organometallic vapor-phase epitaxie).

Die Chemie der kovalenten anorganischen Azide geht auf die Synthese wäßriger HN_3 -Lösungen durch *T. Curtius* im Jahr 1890 zurück. Er oxidierte wäßriges Hydrazin mit salpetriger Säure, und erhielt so die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 als wäßrige Lösung [27]. Im Labormaßstab läßt sich die Stickstoffwasserstoffsäure jedoch besser aus Stearinsäure und Natriumazid in der Schmelze bei 100–130 °C darstellen [28], und neuerdings etwas eleganter als etherische Lösung aus HBF_4 [29]. Allerdings begannen hauptsächlich erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts verschiedene Arbeitsgruppen mit der Darstellung kovalenter Azide [30-35], was wohl auf ihre herausfordernden Eigenschaften zurückzuführen ist. Denn kovalente Azide sind, besonders in reiner Form, meist mehr oder weniger explosiv. Beim Arbeiten im präparativen Maßstab müssen daher Sicherheitsvorkehrungen wie das Tragen von Gesichtsschildern, Lederschutzkleidung, Handschuhen sowie Gehörschutz und nicht zuletzt das Arbeiten mit kleinen Mengen unbedingt beachtet werden. Darüber hinaus sind die Stickstoffwasserstoffsäure und viele ihrer Derivate, wie z.B. CH_3N_3 oder Me_3SiN_3 , äußerst toxisch. So ist HN_3 beispielsweise ebenso toxisch wie Blausäure [36]. Obwohl es trotz dieser Hemmnisse über die Jahre hinweg gelungen ist, neben HN_3 , $[\text{H}_2\text{N}_3][\text{SbF}_6]$ und auch $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{H}(\text{N}_3)_2]$, auch von vielen anderen Elementen der 13. bis 17. Hauptgruppe Azidverbindungen herzustellen, konnten bis heute nur wenige strukturell charakterisiert werden [37-39].

Daran anknüpfend sind auch nur wenige Chalkogenazide bekannt. So konnten *T. M. Klapötke* und *M. J. Crawford* von dem nicht fassbaren $\text{O}(\text{N}_3)_2$ nur Zersetzungsprodukte identifizieren, obwohl für dieses bislang einzige Sauerstoffazid ein Minimum auf seiner Potenzialhyperfläche vorausgesagt wird [40]. Die Schwefelazide sind als einzige in der kleinen Familie der Chalkogenazide relativ gut untersucht. Man kennt dabei zahlreiche Monoazide, so z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}_3$ [41], CF_3SN_3 [42], ClSO_2N_3 und $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{N}_3$ [43], aber mit $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ ein einziges Diazid [44], jedoch bislang noch keine höher azidierten Verbindungen, oder gar ein binäres Schwefelazid. Vom Selen hingegen sind bislang keinerlei Azide bekannt, obwohl es Hinweise gibt, dass Selenazide *in situ* schon erzeugt wurden [45,46,47]. Bis heute sind nur sehr wenige Azide des Tellurs bekannt. Es dauerte bis 1972, bis *N. Wiberg et al.* mit TeCl_3N_3 und $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ die ersten Vertreter der Tellurazide darstellen konnte [48]. Er verzichtete aber wegen der explosiven Eigenschaften auf eine eingehendere

Charakterisierung, abgesehen von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Das 1976 von *R. F. Ziolo et al.* synthetisierte Ph_3TeN_3 wurde ebenfalls nur schwingungsspektroskopisch untersucht [49]. Erst 1989 konnte bei dem Versuch aus $[\text{Te}_4][\text{SbF}_6]$ und KN_3 das immer noch unbekannte Te_4N_4 herzustellen, von *J. Passmore et al.* mit $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$ eine erste kationische, binäre Tellur-Stickstoff Verbindung isoliert werden [50]. Wenig später wurde von *F. Sladky et al.* das erste Tellurenylazid, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeN}_3$, isoliert [51], während von *P. Magnus et al.* 1995 mit $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeN}_3)_2\text{O}$ das bislang jüngste Beispiel der Tellurazide und das gleichzeitig einzige neutrale Tellur(IV)azid vorgestellt wurde [52]. Von den erwähnten Telluraziden konnten lediglich von $[\text{Te}(\text{N}_3)_3^+]$ und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeN}_3)_2\text{O}$ auch die Kristallstrukturanalysen ermittelt werden.

Allerdings fehlt bis heute ein gezielter Syntheseweg sowie eine vollständige und konsequente Charakterisierung der Gruppe der Tellur(IV)azide.

2 AUFGABENSTELLUNG

Angesichts der geringen Kenntnisse über Tellurazide und der bruchstückhaften Beschreibung in der Literatur war es Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Syntheseweg zu finden, der es erlaubt, die Azidgruppe in tellurhaltige Systeme einzuführen. Weiterhin sollen die so synthetisierten neuartigen Tellurazide eingehend untersucht werden.

Für die Darstellung der Tellurazide müssen daher die geeigneten Vorstufen gefunden und aufgebaut werden. Demnach wird zunächst zweckmäßig erscheinenden Tellurhalogeniden besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Verwendung kristallographischer Methoden soll in diesem Zusammenhang Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse der Tellur(IV)azide/halogenide liefern. Insbesondere ist dabei der Aufbau der einzelnen Azid/Halogenidgruppen, sowie ihre Position im Kristallverbund von gesteigertem Interesse. Die Raman- und Infrarotspektroskopie soll dabei unterstützend

wirken, und zusätzliche Informationen über die entsprechenden Bindungen liefern. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf das Auftreten der Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppen und die Streckschwingung der Tellur-Stickstoff, sowie der Tellur-Halogen Bindung gelegt. Die Kernresonanzspektroskopie soll darüber hinaus über das Verhalten der Tellur(IV)azide/halogenide in Lösung Auskunft geben.

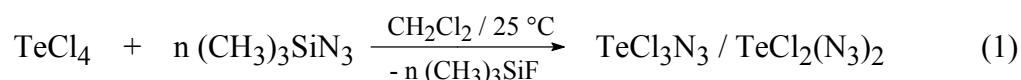
Die dazu benötigten Vorstufen der Tellurhalogenide sollen, soweit noch nicht in der Literatur beschrieben, ebenfalls mit Hilfe der angesprochenen Methoden charakterisiert werden.

Darüberhinaus sollen potenzielle Möglichkeiten bzw. Wege untersucht werden, an Tellur weitere Pseudohalogene zu binden. Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Reaktionsverhalten im Vergleich mit der Azidgruppe sollen überprüft werden.

B ALLGEMEINER TEIL

1 SYNTHESESTRATEGIE

Einen guten Hinweis auf eine mögliche Synthesestrategie gibt *N. Wiberg et al.* mit der schon angesprochenen Erstsynthese der beiden Tellur(IV)chlorazide TeCl_3N_3 und $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ [48]. Hier wurde die Azidgruppe an das Tellur gebunden, indem Tellurtetrachlorid mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylsilylazid als Azidtransferreagens umgesetzt wurde (Gleichung 1).

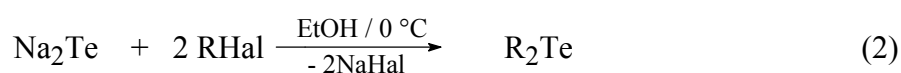


Dabei sollten durch analoge nucleophile Substitution von Azidgruppen an substituierten Tellur(IV)halogeniden neuartige Tellur(IV)azide zugänglich sein. So konnte *A. Haas et al.* erst kürzlich die beiden Diorganotellur(IV)dipseudohalogenide $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{NSO})_2$ [53] und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{NSO})_2$ [54] durch Reaktion der jeweiligen Dichloride mit AgNSO darstellen.

Da TeCl_3N_3 und $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ als z.T. spontan explosiv beschrieben wurden [48], ist es zunächst einmal primäre Aufgabe, besser handhabbare (d. h. nicht spontan explosive) Tellur(IV)azide zu synthetisieren, um mehr über die Eigenschaften dieser noch nahezu unerschlossenen Substanzklasse zu erfahren. In einem zweiten Schritt gilt es dann den Stickstoffanteil konsequent zu steigern. Dabei läßt sich die potenzielle Explosivität der Tellur(IV)azide durch die Einführung variabler organischer Substituenten etwas mildern. Zusätzlich sollte der Einfluss von von fluorierten gegenüber nicht fluorierten Substituenten

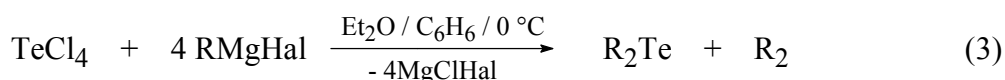
untersucht werden. In beiden Fällen sind NMR-aktive Isotope (^1H , ^{19}F) vorhanden, die als geeignete Meßsonden Veränderungen im Molekül leicht erkennen lassen. Außerdem genügen aufgrund der großen natürlichen Häufigkeit dieser Kerne geringe Substanzmengen, was bei der potenziellen Explosionsgefahr von Tellur(IV)aziden im eventuellen Fall zu möglichst geringen Schäden am NMR-Equipment führen würde. Dadurch wird eine relativ einfache und schnelle spektroskopische Interpretation, aber auch z. B. die Beobachtung von Umsetzungen mit langer Reaktionszeit ermöglicht. Zusätzlich zum Kohlenstoff (^{13}C) besitzen Tellur ($^{123/125}\text{Te}$) und Stickstoff ($^{14/15}\text{N}$) zwar ebenfalls NMR-aktive Isotope, sind aber aufgrund längerer Meßzeiten bei Reaktionsabläufen als NMR-Sonden weniger gut geeignet im Vergleich zu Fluor (^{19}F).

Zur Darstellung von Tellur(IV)aziden sind dabei Diorganotelluride als potenzielle Ausgangsverbindungen denkbar. Durch Halogenierung können dann entsprechende Te-Hal Bindungen dargestellt werden. Dialkyltelluride lassen sich bequem herstellen durch Reaktion von Dinatriumtellurid, Na_2Te , eine seit über 100 Jahren bekannte Verbindung [5], mit Alkylchloriden oder -bromiden in THF [55] (Gleichung 2). Dinatriumtellurid, Na_2Te , ist dabei in THF aus den Elementen mittels Naphthalin-Katalyse leicht zugänglich. Diaryltelluride können mit dieser Methode nicht erhalten werden, lassen sich aber aus der Reaktion von Tellurtetrachlorid mit der jeweiligen Aryl-Grignard-Verbindung gewinnen [56] (Gleichung 3).



R = Alkyl

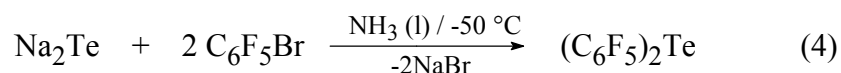
Hal = Cl, Br



R = Aryl

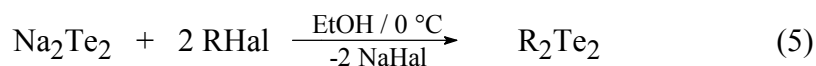
Hal = Cl, Br

Das einzige bislang beschriebene fluorierte Aryltellurid $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ läßt sich am besten auf folgende Weise darstellen [17] (Gleichung 4):



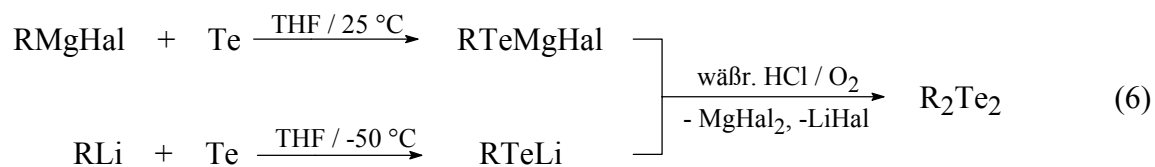
Die Diorganotelluride können anschließend mit geeigneten Halogenierungsmitteln zu den Diorganotellur(IV)dihalogeniden oxidiert werden. Für eine daran anschließende denkbare Umsetzung dieser Diorganotellur(IV)dihalogenide mit Me_3SiN_3 sollten die enormen Bindungsenergien [57] Si-F ($142 \text{ kcal mol}^{-1}$), Si-Cl (95 kcal mol^{-1}) und Si-Br (78 kcal mol^{-1}) der als Nebenprodukte entstehenden Trimethylsilylhalogenide als Triebkraft der Reaktion dienen.

Zur Darstellung von Tellur(IV)aziden sind auch Diorganoditelluride als potenzielle Ausgangsverbindungen denkbar. Als Ausgangsstoffe werden Diorganoditelluride, R_2Te_2 , eingesetzt, die analog zu den Monotelluriden aus Dinatriumditellurid, Na_2Te_2 , und Olefinchloriden oder -bromiden synthetisiert werden [58] (Gleichung 5). Aromatische Ditelluride sind aus dem jeweiligen Grignard-Reagens bzw. der Aryllithium-Verbindung und elementarem Tellur mit anschließender Oxidation (z. B. mit wäßriger HCl an Luft) zugänglich [59] (Gleichung 6). Nicht trivial dagegen ist die Darstellung des Bis(pentafluorphenyl)ditellurids, $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$, aus $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ und Furan, als bislang einzig beschriebenes fluoriertes Diarylditellurid [60].



R = Alkyl

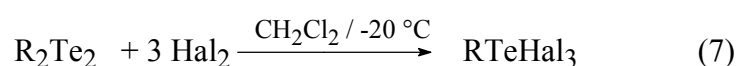
Hal = Cl, Br



R = Aryl

Hal = Cl, Br

Die Halogenierung der Diorganotelluride führt dabei oxidativ unter Spaltung der Te-Te Bindung zu den Organotellur(IV)trihalogeniden RTeHal_3 [61] (Gleichung 7). Für eine daran anschließende denkbare Umsetzung dieser Organotellur(IV)trihalogenide mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ sollten die enormen Bindungsenergien [57] Si-F ($142 \text{ kcal mol}^{-1}$), Si-Cl (95 kcal mol^{-1}) und Si-Br (78 kcal mol^{-1}) der als Nebenprodukte entstehenden Trimethylsilylhalogenide als Triebkraft der Reaktion dienen.



Hal = Cl, Br

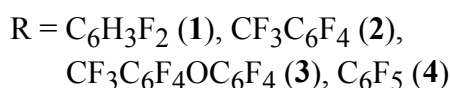
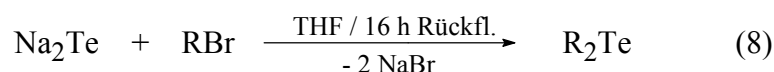
Sowohl die Diorganotelluride als auch die Diorganoditelluride werden dabei nicht mit elementarem Fluor zu den entsprechenden Tellur(IV)fluoriden umgesetzt, sondern mit im Vergleich dazu wesentlich unproblematischerem und besser handzuhabenden Xenondifluorid.

2 BIS(FLUORARYL)TELLURIDE

2.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

In den letzten Jahren sind zwar einige Arbeiten über tellurhaltige Substanzen mit perfluorierten Gruppen erschienen [53,54,62-72], aber über Telluride mit teilfluorierten Gruppen ist sehr wenig bekannt [73]. Im folgenden werden die Synthese, sowie spektroskopische und strukturelle Eigenschaften einiger neuer per- und partiell fluorierter Diaryltelluride, sowie von $(C_6F_5)_2Te$, untersucht.

Zur Synthese der fluorierten Diaryltelluride wurde die Methode zur Darstellung des bislang noch nicht eingehend untersuchten $(C_6F_5)_2Te$ modifiziert [56] (Gleichung 4). Zu sehr guten Ausbeuten gelangt man, indem die fluorierten Brombenzole mit Na_2Te in THF 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt werden (Gleichung 8).



Die so erhaltenen Diaryltelluride $(C_6H_3F_2)_2Te$ (**1**), $(CF_3C_6F_4)_2Te$ (**2**), $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2Te$ (**3**) und $(C_6F_5)_2Te$ (**4**) wurden durch langsame Vakuumsublimation gereinigt. Diese fluorierten Telluride sind luftstabil und unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit, sowie löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Bei **4** handelt es sich, wie bereits mehrfach erwähnt, um eine bereits bekannte Verbindung, die aber noch nicht vollständig charakterisiert wurde [16,17,67,69]. So sind bislang nur Elementaranalyse, sowie die ^{19}F und ^{125}Te NMR Daten beschrieben.

Eine Untersuchung verschiedener fluorierter aromatischer Substituenten zeigt, dass die Existenz zweier Fluoratome in *ortho*-Position zum Bromatom entscheidend ist für eine Reaktion mit Na_2Te . Brombenzol reagiert wie bereits in Abschnitt A angedeutet, nicht mit Na_2Te , sodass Diphenyltellurid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$, auf anderem Wege dargestellt wird [56,74]. Einfache Substitution des Brombenzols in *ortho*-Position mit Fluor, 1-Brom-2-fluorbenzol, sowie weitere Substitution mit Fluor in *para*-Position, 1-Brom-2,4-fluorbenzol, führt nicht zu einer Reaktion mit Na_2Te . Erst die Anwesenheit von zwei Fluoratomen, jeweils in *ortho*-Position, ermöglicht eine positive Reaktion mit Na_2Te . Die Tatsache, dass Na_2Te mit 1-Brom-2,6-difluorbenzol, nicht aber mit Brombenzol reagiert, führt zu dem Schluss, dass nicht nur die hohe Nucleophilität des Te^{2-} eine Rolle spielt. Offenbar muss der Phenylring zusätzlich zwei Fluoratome enthalten. Diese müssen zwingend in *ortho*-Stellung zum Bromatom stehen, um am bromgebundenen Kohlenstoff ein ausreichend hohes elektrophiles Potential für eine Reaktion mit dem Nucleophil Te^{2-} zu erzeugen.

In den Ramanspektren von **1–4** läßt sich die aromatische Streckschwingung ν_{CC} mit mittleren Intensitäten im Bereich von $1600\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ beobachten. Bei $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ läßt sich bei allen untersuchten Verbindungen (558 cm^{-1} (**1**) / 501 cm^{-1} (**2**) / 496 cm^{-1} (**3**) / 492 cm^{-1} (**4**)) eine Bande mit sehr großer Intensität beobachten, die allerdings den aromatischen Gruppen zugerechnet werden muss, da in Ramanspektren von z.B. $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (579 cm^{-1}) und C_6F_6 (560 cm^{-1}) in dieser Region ebenfalls eine Bande mit sehr großer Intensität auftritt. Die Te-C Streckschwingung ν_{TeC} kann dabei nicht genau zugeordnet werden.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen im ^{125}Te NMR der Monotelluride **1–4**, $\delta = 203$ (**1**), 388 (**2**), 317 (**3**), 296 (**4**), mit der von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$, $\delta = 688$ [75], so erkennt man, dass die fluorierten Gruppen keinen entschirmenden Effekt auf den ^{125}Te -Kern haben, wie es eigentlich zu erwarten wäre, sondern einen abschirmenden Effekt, welcher zu einer Hochfeldverschiebung führt. Offenbar spielt nicht nur die Elektronegativität, sondern auch die Raumerfüllung der Substituenten eine wesentliche Rolle bei der Lage der Tellurresonanz. Eine vergleichende Diskussion der ^{125}Te NMR Resonanzen bzw. chemischen Verschiebungen der Monotelluride und der Tellur(IV)dihalogenide ist in Kapitel 3.4 dargestellt.

Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C NMR aller untersuchten Verbindungen erscheinen dabei im erwarteten Bereich [72]. Sie lassen sich anhand ihrer ^{13}C - ^{19}F Kopplungen zuordnen. Dabei finden sich $^1J_{\text{C-F}}$ Kopplungen im Bereich von ~ 245 Hz bis ~ 275 Hz, während $^2J_{\text{C-F}}$ im Bereich von ~ 26 Hz bis ~ 32 Hz liegt. Die Werte der ^{13}C - ^{19}F Kopplungen der CF_3 -Gruppen in **2** ($^1J_{\text{C-F}} = 275.2$ Hz) und **3** ($^1J_{\text{C-F}} = 274.4$ Hz) sind dabei am größten, während mit $^3J_{\text{C-F}} = 10$ Hz die ^{13}C - ^{19}F Kopplung des C-4 Kohlenstoffs in **1** erwartungsgemäß am kleinsten ist.

In den Massenspektren von **1–4** lassen sich hauptsächlich neben dem mit sehr großer Intensität erscheinenden Signal M^+ , auch $\text{M}^+ - \text{R}$ ($\text{R} = \text{Aryl}$), R^+ , $\text{R}^+ - \text{F}$ und Te^+ beobachten. Die jeweiligen Signale konnten anhand des Isotopenmusters zugeordnet werden.

2.2 KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ UND $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$

Die Telluride $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ (**2**) (Abb. 1) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ (**4**) (Abb. 2) stellen die ersten fluorhaltigen Diaryltelluride dar, von denen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, abgesehen von dem cyclischen Perfluortelluranthren [62]. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Abschnitt E dieser Arbeit aufgelistet. Zusätzlich konnte mit der Kristallstruktur von **4** die Reihe der Bis(pentafluorphenyl)-chalkogenide $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ch}$ ($\text{Ch} = \text{S}$ [76], Se [77], Te) vervollständigt werden. Der C-Ch-C Winkel steigt dabei wie erwartet von **4** ($93.3(5)^\circ$), über $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Se}$ ($96.6(1)^\circ$) [77] zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{S}$ ($100.6(5)^\circ$) hin an [76].

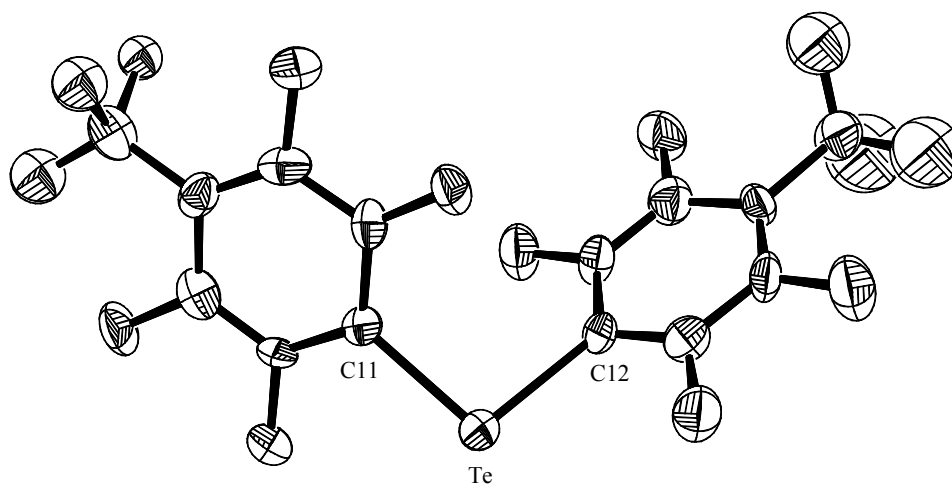


Abbildung 1. ORTEP Darstellung von (CF₃C₆F₄)₂Te (**2**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te–C(11) 2.122(7), Te–C(12) 2.11(1); C(12)–Te–C(11) 98.8(4).

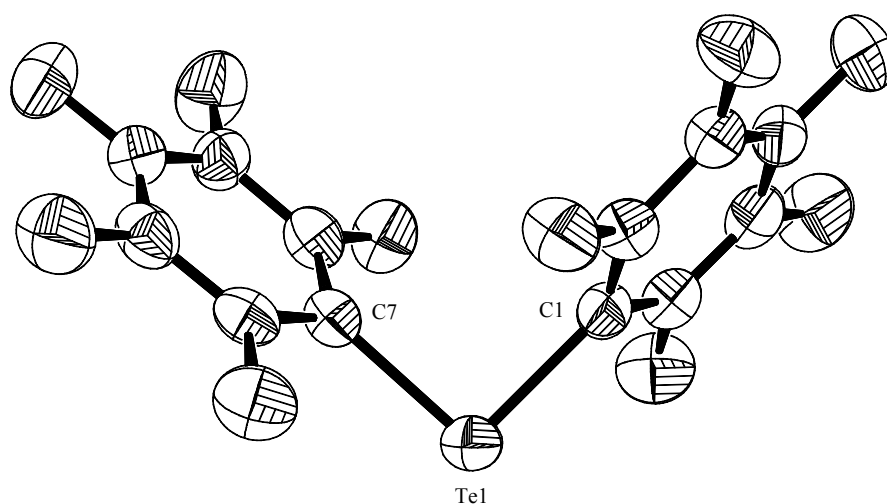


Abbildung 2. ORTEP Darstellung von (C₆F₅)₂Te (**4**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te(1)–C(1) 2.101(6), Te(1)–C(7) 2.094(6); C(7)–Te(1)–C(1) 93.3(2).

Als Vergleich mit einer Struktur eines nicht fluorierten aromatischen Tellurids kann diejenige des (*p*-CH₃C₆H₄)₂Te [78], herangezogen werden; Diphenyltellurid, (C₆H₅)₂Te, ist jedoch bei Raumtemperatur flüssig. In **2** und **4** sind die Te–C Abstände mit 2.09–2.12 Å etwas länger als in (*p*-CH₃C₆H₄)₂Te (2.05 Å). Die C–Te–C Winkel sind mit 98.8° (**2**) und 93.3° (**4**) kleiner als in (*p*-CH₃C₆H₄)₂Te (101°). Dieser Unterschied zwischen den fluorierten und den nicht fluorierten Verbindungen begründet sich im Einfluss der hohen Elektronegativität des Fluors in **2** und **4**; dadurch ergibt sich eine Schwächung der Tellur-Kohlenstoff Bindung. Daraus resultiert eine längere Te-C Bindung und ein kleinerer C-Te-C Winkel. Eine deutliche Diskrepanz (~5°) in den C–Te–C Winkeln zwischen den chemisch praktisch identischen Telluriden **2** und **4** ist auffällig. Dieser große Unterschied läßt sich durch Packungseffekte in **2** und **4** erklären, die zu Te-F Abständen führen, die kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-F}) = 3.53 \text{ \AA}$) [86] sind. In **2** existieren solche Wechselwirkungen zwischen einem Fluoratom einer CF₃-Gruppe und dem Telluratom eines weiteren Moleküls ($d_{\text{Te}_\text{F}} = 3.31(1) \text{ \AA}$). Da die CF₃-Gruppe fehlgeordnet ist, läßt sich noch eine zweite solche Wechselwirkung beobachten ($d_{\text{Te}_\text{F}} = 3.40(2) \text{ \AA}$). In **4** erkennt man zwei verschiedene Te-F Sekundärbindungen zwischen einem Telluratom und einem *ortho*-Fluoratom eines Pentafluorphenylrings eines weiteren Moleküls ($d_{\text{Te}_\text{F}} = 3.31(1) \text{ \AA}$), bzw. dem *meta*-Fluoratom eines Pentafluorphenylrings eines dritten Moleküls ($d_{\text{Te}_\text{F}} = 3.36(1) \text{ \AA}$). All dies führt für das Telluratom von (C₆F₅)₂Te zu einer Ψ -oktaedrischen Geometrie [79].

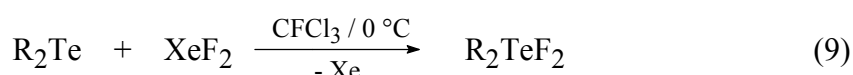
Weiterhin existieren bei **2** und **4** Te-F Abstände zwischen den Telluratomen und allen *ortho*-Fluoratomen der fluorierten Phenylgruppen, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals Radien. Sie liegen dabei im Bereich von 3.2 – 3.3 Å. Ähnliche Werte werden für perfluorierte Iodbenzole berichtet. In diesem Zusammenhang ist der ähnliche Atomradius von Iod und Tellur bemerkenswert [80,81].

3 HALOGENIERUNG VON DIORGANOTELLURIDEN

3.1 DIORGANOTELLUR(IV)DIFLUORIDE

3.1.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Versetzt man **1–4**, sowie die aliphatischen Monotelluride $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ und $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$, die nach Standardmethoden synthetisiert wurden [55,82], mit dem milden Fluorierungsmittel XeF_2 , so erhält man in quantitativen Ausbeuten die entsprechenden Diorganotellur(IV)difluoride (**5–13**) (Gleichung 9). Die so dargestellten Tellur(IV)difluoride **5–9** offenbaren sich dabei als farblose Feststoffe, wohingegen sich **10–12** als farb- und geruchlose Flüssigkeiten präsentieren. **13** ist eine bei 25 °C flüssige Verbindung, die bei leichter Abkühlung jedoch fest wird. Alle synthetisierten Tellur(IV)difluoride sind nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich. **9** wurde schon früher durch direkte Fluorierung von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ mit F_2 dargestellt, wurde aber bislang nur mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert [83].



R = $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ (**5**), $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ (**6**), $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4$ (**7**),
 C_6F_5 (**8**), CH_3 (**9**), C_2H_5 (**10**), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (**11**),
 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (**12**), $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ (**13**)

Die Tellur(IV)difluoride **5–13** zeigen in ihren Ramanspektren den jeweils sehr charakteristischen Peak der Te-F Streckschwingung (ν_{TeF}) mit sehr hoher Intensität bei etwa $\nu_{\text{TeF}} = \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 1). Die Bande für ν_{TeF} ist auch in den IR Spektren gut erkennbar. Die Te-C Streckschwingung (ν_{TeC}) erscheint für **9–13** in den Ramanspektren mit mittleren bis hohen Intensitäten bei etwa $\nu_{\text{TeC}} = \sim 560 - 560 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 1), abhängig vom jeweiligen aliphatischen Rest. Im Gegensatz zu den aliphatischen Telluriden, bei denen ν_{TeC} zugeordnet werden kann, sind die Te-C Streckschwingungen für **5–8** weniger intensiv und nicht charakteristisch, z. T. verursacht durch Überlappungen mit Schwingungen der aromatischen Gruppen.

Tabelle 1. Charakteristische Raman (IR) Schwingungen von **5–13**

| | $\nu_{\text{TeF}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{TeC}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2$ (5) | 476 ^(a) | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (6) | 476 (476) | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (7) | 477 (474) | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ (8) | 479 (477) | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_2$ (9) | 479 ^(b) | 561 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ (10) | 481 (481) | 521 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeF}_2$ (11) | 488 (488) | 539 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeF}_2$ (12) | 485 (484) | 515 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{TeF}_2$ (13) | 483 (481) | 495 |

^a verdeckte Bande (sh) bei 466 cm^{-1}

^b verdeckt durch starke Bande bei 423 cm^{-1}

Die chemischen Verschiebungen im ^{125}Te NMR der Tellur(IV)difluoride ($\delta = 1069$ (**5**), 1051 (**6**), 1070 (**7**), 1080 (**8**), 1232 (**9**), 1316 (**10**), 1291 (**11**), 1380 (**12**), 1355 (**13**)) sind, wie

erwartet, im Vergleich zu den Monotelluriden **1–4** deutlich zu tieferem Feld verschoben. Dabei erscheinen die aliphatischen Tellur(IV)difluoride **9–13** bei deutlich tieferem Feld, als ihre aromatischen Derivate **5–8**. Die chemischen Verschiebungen der TeF_2 -Gruppen der Tellur(IV)difluoride **5–13** im ^{19}F NMR variieren sehr stark und hängen vom jeweiligen organischen Substituenten ab. Dabei erscheinen die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)difluoride mit aromatischen Gruppen **5–8** bei tieferem Feld ($\delta = -111.2$ (**5**), -101.3 (**6**), -101.1 (**7**), -101.2 (**8**)), verglichen mit den aliphatische Gruppen tragenden Tellur(IV)difluoriden **9–13** ($\delta = -124.9$ (**9**), -135.6 (**10**), -127.2 (**11**), -151.1 (**12**), -151.8 (**13**)). Bei **5–9** lassen sich im ^{19}F NMR die ^{125}Te - ^{19}F Satelliten gut beobachten, während die ^{19}F Resonanzen der aliphatischen Tellur(IV)difluoride **10–13** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ so stark verbreitert sind, dass weder Kopplungsmuster, noch Satelliten erkennbar sind. Auf dieses Phänomen wird aber später noch speziell eingegangen. Im ^{19}F NMR Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_2$ (**9**) lassen sich neben der ^1H - ^{19}F Kopplung sowohl die ^{125}Te , als auch die ^{123}Te Satelliten beobachten (Abbildung 3). Eine vergleichende Diskussion der ^{125}Te NMR Resonanzen bzw. chemischen Verschiebungen der Monotelluride und der Tellur(IV)dihalogenide ist dabei zusätzlich in Kapitel **3.4** dargestellt.

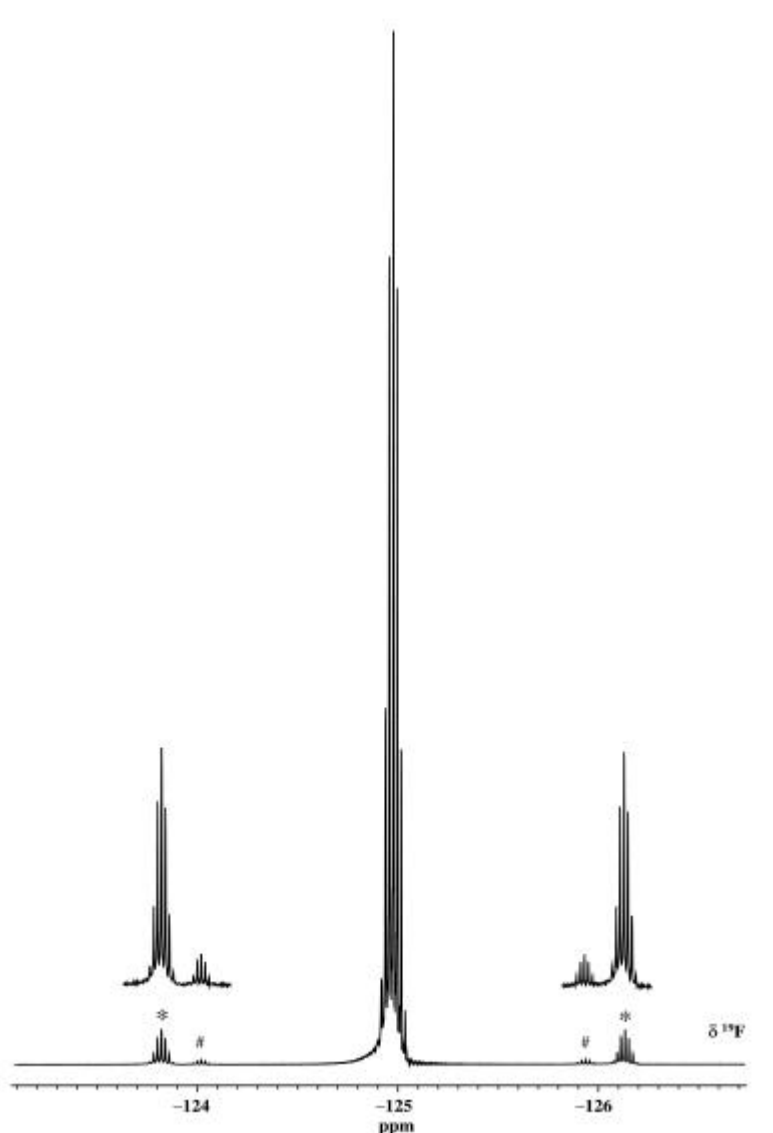


Abbildung 3. ^{19}F NMR Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_2$ (**9**) in CDCl_3 mit $^3J_{\text{H-F}} = 7.4$ Hz, $^1J_{^{125}\text{Te-F}} = 870.9$ Hz (*) und $^1J_{^{123}\text{Te-F}} = 721.8$ Hz (#).

In den Massenspektren aller untersuchten Tellur(IV)difluoride (**5–13**) ist M^+ nicht zu beobachten. Bei **5–12** finden sich allerdings neben $\text{M}^+ - \text{F}$ auch RTe^+ (R = organischer Substituent) und Te^+ in unterschiedlichen Intensitäten. Bei **7** kann jedoch Te^+ nicht beobachtet werden, während **13** ein völlig anderes Fragmentierungsmuster zeigt. Die jeweiligen Signale wurden anhand ihres Isotopenmusters zugeordnet.

3.1.2 KRISTALLSTRUKTUREN VON $(C_6H_3F_2)_2TeF_2$ UND $(CF_3C_6F_4)_2TeF_2$

Von den Tellur(IV)difluoriden **5** und **6** konnten die Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Abschnitt **E** dieser Arbeit aufgelistet.

5 und **6** weisen auf den ersten Blick wie alle Tellur(IV)verbindungen eine Ψ -trigonal-bipyramidale Struktur um das Telluratom auf, wie es nach dem VSEPR Modell [84] zu erwarten wäre. Dabei besetzen die organischen Gruppen und das freie Elektronenpaar die äquatoriale Ebene, während die jeweiligen tellurgebundenen Fluoratome die axialen Positionen einnehmen.

In **5** werden bei genauerer Betrachtung polymerartige Ketten gebildet, die durch die intermolekularen Wechselwirkungen jedes tellurgebundenen Fluoratoms mit dem Telluratom eines weiteren Moleküls zustande kommen. Nun abweichend vom VSEPR Modell [84] resultiert für jedes Telluratom eine Ψ -pentagonal-bipyramidale Geometrie, einschließlich des freien Elektronenpaares (Abb. 4). Dies steht im Einklang mit der Kristallstruktur von Diphenyltellur(IV)difluorids, $(C_6H_5)_2TeF_2$ [85], in der das Telluratom aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen ebenfalls eine Ψ -pentagonal-bipyramidale Geometrie aufweist [79].

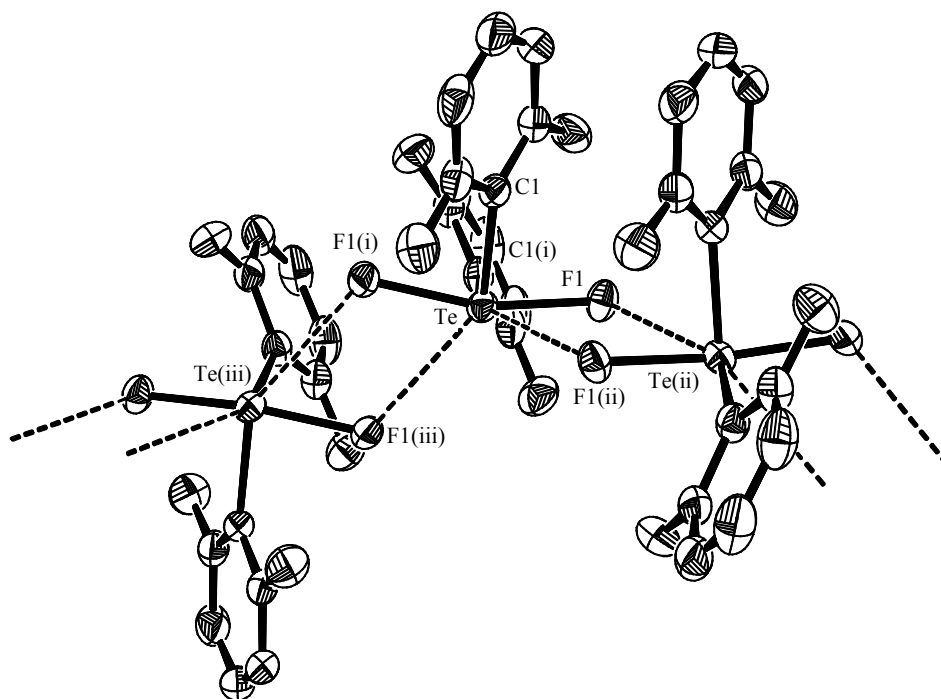


Abbildung 4. ORTEP Darstellung von $(C_6H_3F_2)_2TeF_2$ (**5**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und kohlenstoffgebundene Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te–F(1) 1.999(1), Te \cdots F(1(iii)) 2.999(1), Te(ii) \cdots F(1(i)) 2.999(1), Te–C(1) 2.093(2); F(1)–Te–F(1(i)) 163.21(7), C(1)–Te–F(1) 83.86(6), C(1)–Te–F(1) 85.73(6), C(1)–Te–C(1(i)) 103.2(1), F(1(i))–Te \cdots F(1(iii)) 62.06(5), Te–F(1(i)) \cdots Te(ii) 117.93(5), F(1(iii))–Te(ii) \cdots F 62.07(5), Te(ii) \cdots F(1(i))–Te 117.93(5); mit $i = \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z$; $ii = \frac{1}{2} - x, y, -z$; $iii = \frac{1}{4} - y, x - \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$.

Bei genauerer Betrachtung kommt es in **6** durch intermolekulare Te-F Wechselwirkungen zur Ausbildung einer dimeren Struktur. Dabei werden jeweils zwischen einem tellurgebundenen Fluoratom und einem Telluratom des zweiten Moleküls Sekundärbindungen gebildet. Hierbei wird formal ein viergliedriger Te_2F_2 Ring geformt. Dadurch ergibt sich für das Telluratom Te2 tatsächlich eine verzerrte Ψ -oktaedrische Umgebung (Abb. 5). Das andere Telluratom

(Te1) der dimeren Einheit ist allerdings in der Lage, seine Koordinationssphäre zu erweitern. Aufgrund einer Sekundärbindung zu einem tellurgebundenen Fluoratom einer weiteren dimeren Einheit besitzt das Telluratom Te1 eine verzerrte Ψ -pentagonal-bipyramidale Geometrie. Insgesamt führt dies im Kristall zu einer polymerartigen Kettenstruktur von verknüpften Dimeren, wie sie in Abb. 5 angedeutet ist.

Für die bereits bekannte Kristallstruktur von **8** ergibt sich ein ähnliches Bild [67]. Auch hier werden im Kristall Dimere ausgebildet. Über eine Verknüpfung der Dimere untereinander wird allerdings nichts berichtet.

Demnach erhält man in **5** ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{5}) = 2.999(1) \text{ \AA}$) zwei gleich lange, in **6** ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{6}) = 2.939(3)/2.891(3)/3.197(4) \text{ \AA}$) drei verschieden lange Sekundärbindungen. Diese sind etwa 1 \AA größer als die im Molekül gefundenen Te-F Bindungslängen (1.96–2.00 \AA), und deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-F}) = 3.55 \text{ \AA}$) [86], liegen aber im selben Bereich wie sie für **8** gefunden wurden ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{8}) = 2.952(1)/2.85(1) \text{ \AA}$) [67]. Erstaunlicherweise liegen die intermolekularen Abstände von **5** und **6** im selben Bereich, trotz des unterschiedlichen räumlichen Aufbaus (polymerartige Ketten in **5**, Ketten dimerer Moleküle in **6**). In $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ betragen die intermolekularen Te-F Abstände $d_{\text{Te}\cdots\text{F}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2) = 3.208(2) \text{ \AA}$ [85], und sind etwas länger als sie für **5**, **6** und **8** gefunden wurden. Hier machen sich die stark elektronenziehenden Eigenschaften der fluorierten Gruppen bemerkbar. Der Verlust an Elektronendichte am Telluratom wird in **5**, **6** und **8** durch starke intermolekulare Wechselwirkungen mit den elektronenreichen, tellurgebundenen Fluoratomen wieder ausgeglichen. Dabei ist $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ stärker elektronenziehend als C_6H_5 , aber deutlich schwächer als C_6F_5 . Daher nimmt die Tendenz zur Ausbildung von Sekundärbindungen in der Reihe $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2 \approx (\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2 > (\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ ab, wobei den $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ -Gruppen in **6** in etwa die gleichen elektronenziehenden Eigenschaften wie den C_6F_5 -Gruppen in **8** zugeschrieben werden.

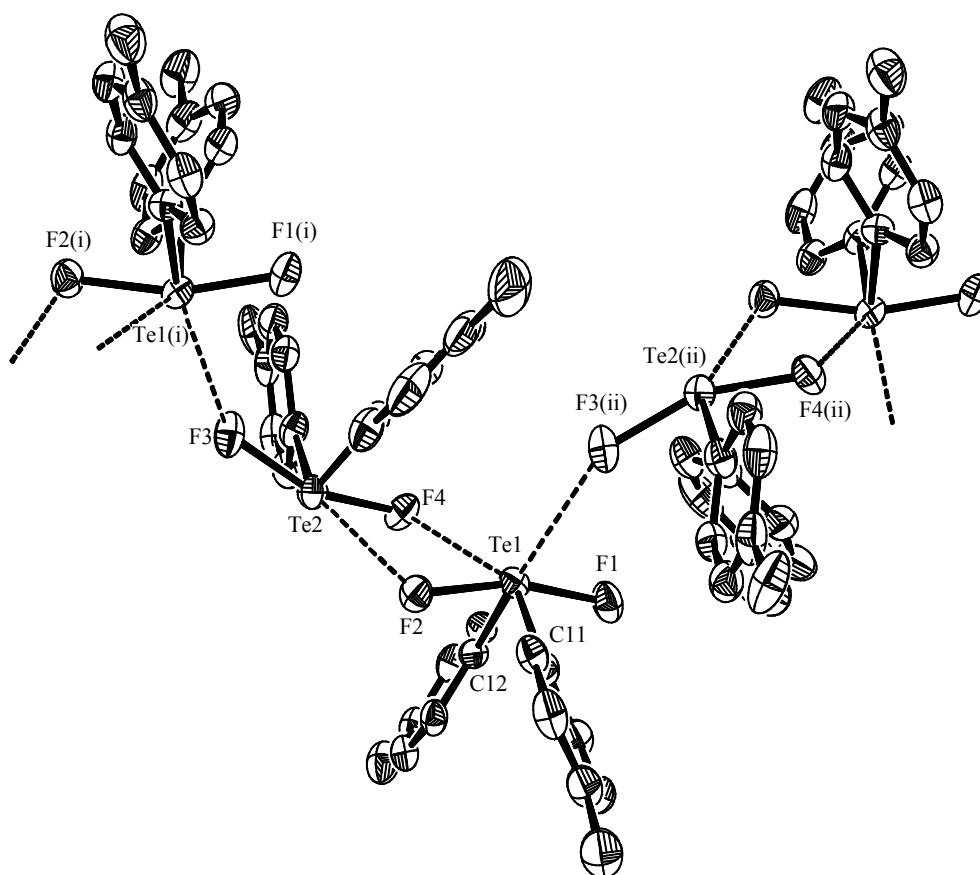


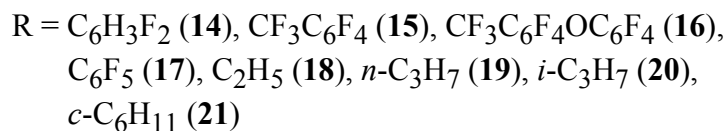
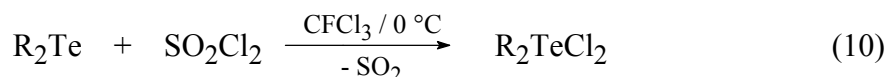
Abbildung 5. ORTEP Darstellung von $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (**6**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te(1)–F(1) 1.958(3), Te(1)–F(2) 1.995(3), Te(2)–F(3) 1.981(3), Te(2)–F(4) 1.983(3), Te(1)⋯F(4) 2.891(3), Te(2)⋯F(2) 2.939(3), Te(1)⋯F(3(ii)) 3.197(4), Te(1(i))⋯F3 3.197(4), Te(1)–C(11) 2.101(5), Te(1)–C(12) 2.115(5), Te(2)–C(13) 2.105(5), Te(2)–C(14) 2.096(6); F(1)–Te(1)–F(2) 164.7(1), C(11)–Te(1)–F(1) 85.03(1), C(12)–Te(1)–F(1) 86.5(2), C(11)–Te(1)–F(2) 84.4(1), C(12)–Te(1)–F(2) 84.4(1), C(11)–Te(1)–C(12) 99.2(1), F(3)–Te(2)–F(4) 159.9(1), C(13)–Te(2)–F(3) 84.7(1), C(14)–Te(2)–F(3) 84.8(1), C(13)–Te(2)–F(4) 81.5(1), C(14)–Te(2)–F(4) 84.7(1), C(13)–Te(2)–C(14) 105.4(2), Te(1)–F(2)⋯Te(2) 112.5(1), F(2)–Te(1)⋯F(4) 64.8(1), Te(2)–F(4)⋯Te(1) 114.9(1), F(4)–Te(2)⋯F(2) 63.9(1), F(4)⋯Te(1)–F(2)⋯Te(2) - 12.3(1); mit $i = 1 - x, y + \frac{1}{2}, 2 - z$; $ii = 1 - x, y - \frac{1}{2}, 2 - z$.

Die F-Te-F Winkel für **5** ($163.21(7)^\circ$), **6** ($164.7(1)/159.9(1)^\circ$) und **8** ($161.5(5)/164.0(5)^\circ$) liegen alle im selben Bereich. Eine Ausnahme bildet hier allerdings der F-Te-F Winkel F(3)–Te(2)–F(4) in **6**. Dieser ist etwa $\sim 5^\circ$ niedriger als alle übrigen F-Te-F Winkel in **5** und **8**. Dies sollte dabei mit der besonderen Struktur von **6** im Kristall zusammenhängen. Für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ ($173.1(1)^\circ$) [85] findet man trotz des geringeren sterischen Anspruchs der Phenylgruppen, verglichen mit den fluorierten aromatischen Gruppen in **5**, **6** und **8**, einen signifikant höheren F-Te-F Winkel. Dies ist sowohl auf die stark elektronenziehenden tellurgebundenen Fluoratome, als auch auf die fluorierten organischen Substituenten in **5**, **6** und **8** zurückzuführen. Nach dem VSEPR Modell [84] liegt dies letztendlich an dem vergrößerten sterischen Einfluss des freien Elektronenpaares in **5**, **6** und **8**, wodurch es zu einer Verkleinerung der entsprechen Substituenten-Zentralatom Winkel kommt. Die Aufweitung des C-Te-C Winkels in **5** ($103.2(1)^\circ$), **6** ($105.4(2)/99.2(1)^\circ$) und **8** ($102.0(6)/104.1(6)^\circ$) gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ ($96.9(1)^\circ$) [85] hängt dabei mit der Abstoßung der fluorierten organischen Gruppen untereinander zusammen [68]. Die Tatsache, dass **6** nur teilfluorierte, nicht aber perfluorierte Substituenten besitzt, wie etwa **5** und **8**, scheint keinen großen Einfluss auf den räumlichen Bau auszuüben. Auch hier zeigt sich in der großen Abweichung ($\sim 5^\circ$) des C(11)–Te(1)–C(12) Winkels ($99.2(1)^\circ$) im Vergleich zu den übrigen Tellur Fluor Winkeln der besondere Aufbau von **6** im Kristall.

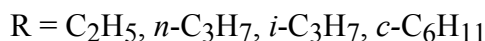
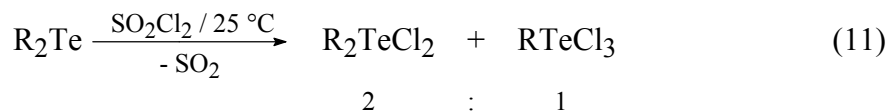
3.2 DIORGANOTELLUR(IV)DICHLORIDE

3.2.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

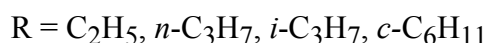
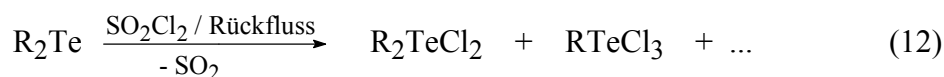
Bei der Umsetzung von **1–4** und $(C_2H_5)_2Te$, $(n-C_3H_7)_2Te$, $(i-C_3H_7)_2Te$ und $(c-C_6H_{11})_2Te$ mit dem milden Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid erhält man die Tellur(IV)dichloride **14–21** in guten Ausbeuten als farb- und geruchlose Flüssigkeiten (**18**, **19**), bzw. als farblose Feststoffe (**14–17**, **20**, **21**) (Gleichung 10). Bei $(CH_3)_2TeCl_2$ handelt es sich um eine bereits bekannte und ausreichend charakterisierte Verbindung [87,88].



Ein Überschuss an SO_2Cl_2 hat für die fluorierten Monotelluride **1–4** keinen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion (Gleichung 10), sodass sich hier das Chlorierungsmittel auch gut als Solvens eignet. Ganz anders dagegen ist das Reaktionsverhalten der aliphatischen Monotelluride $(C_2H_5)_2Te$, $(n-C_3H_7)_2Te$, $(i-C_3H_7)_2Te$ und $(c-C_6H_{11})_2Te$ gegenüber SO_2Cl_2 [89]. Setzt man bei der Synthese der aliphatischen Tellur(IV)dichloride **18–21** SO_2Cl_2 als Lösungsmittel, und damit im Überschuss ein, so erhält man als Nebenprodukte die entsprechenden Tellur(IV)trichloride vom Typ $RTeCl_3$ (Gleichung 11). Sie wurden anhand ihrer chemischen Verschiebung im ^{125}Te -NMR identifiziert ($c-C_6H_{11}TeCl_3$ $\delta = 1592$, $n-C_3H_7TeCl_3$ $\delta = 1734$).



Diese Spaltung einer Te-C Bindung läuft allerdings nicht vollständig ab, sodass immer eine untrennbare ca. 2 : 1 Mischung von Tellur(IV)dichlorid und Tellur(IV)trichlorid erhalten wurde. Die Konstitution der Seitenkette scheint dabei keine Rolle zu spielen. Erhitzt man die Mischung unter Rückfluss, um einen vollständigen Reaktionsablauf zu erzielen, beginnen die Seitenketten der Telluride mit SO_2Cl_2 zu reagieren, sodass sich eine sehr uneinheitliche Produktverteilung ergibt (Gleichung 12). Da sich solche Mischungen nicht trennen lassen, muss bei der Darstellung von **18–21** auf die Einhaltung der Stöchiometrien geachtet werden.



Die isolierten Tellur(IV)dichloride sind feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten (**18, 19**) oder Feststoffe (**14–17, 20, 21**).

Sämtliche hergestellten Tellur(IV)dichloride (**14–21**) zeigen in ihren jeweiligen Ramanspektren den sehr charakteristischen Peak der Te-Cl Streckschwingung (ν_{TeCl}) mit sehr hoher Intensität bei etwa $\nu_{\text{TeCl}} = \sim 280 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 2). Dies steht in Übereinstimmung mit anderen TeCl Verbindungen, wie z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ [88,90,91]. Die Te-C Streckschwingung (ν_{TeC}) erscheint für die aliphatischen Dichloride **18–21** bei $\nu_{\text{TeC}} = \sim 500$

cm^{-1} mit mittleren Intensitäten. Für die fluorierten aromatischen Dichloride **14–17** kann ν_{TeCl} analog zu den Difluoriden **5–8** nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 2. Charakteristische Raman Schwingungen von **14–21**

| | $\nu_{\text{TeCl}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{TeC}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2$ (14) | 276 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (15) | 280 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (16) | 281 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ (17) | 276 | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ | 276 [87] | 544 [87] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ (18) | 275 | 494 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ (19) | 276 | 521 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ (20) | 271 | 491 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{TeCl}_2$ (21) | 273 | 493 |

Im ^{125}Te NMR erscheinen die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)dichloride **14–21** bei höherem Feld ($\delta = 693$ (**14**), 656 (**15**), 665 (**16**), 665 (**17**), 906 (**18**), 871 (**19**), 1114 (**20**), 1080 (**21**)), verglichen mit denjenigen der Tellur(IV)difluoride. Analog zu den Tellur(IV)difluoriden erscheinen die chemischen Verschiebungen der aliphatischen Tellur(IV)dichloride bei tieferem Feld als ihre aromatischen Derivate. Der Charakter des organischen Substituenten scheint dabei eine größere Rolle, verglichen mit den Tellur(IV)difluoriden, zu spielen, wie der Unterschied in den chemischen Verschiebungen von **18** und **19** einerseits, und **20** und **21** andererseits deutlich macht. Eine vergleichende Diskussion der ^{125}Te NMR Resonanzen bzw. chemischen Verschiebungen der Monoteluride und der Tellur(IV)dihalogenide ist in Kapitel **3.4** dargestellt.

In den Massenspektren aller untersuchter Tellur(IV)dichloride ist M^+ , mit Ausnahme von **18**, nicht sichtbar. Allerdings können bei **14–21** $\text{M}^+ - \text{Cl}$, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$, Te^+ und R^+ (R = organischer

Substituent) beobachtet werden. Mit Ausnahme von **16** und **18** erscheint bei allen übrigen Tellur(IV)dichloriden auch RTe^+ . Dagegen ist RTeCl^+ nur bei **15** und **19** nicht zu erkennen. Alle erhaltenen Signale wurden anhand ihres Isotopenmusters zugeordnet.

3.2.2 KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2$ UND $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$

Von **14** und **15** konnte jeweils eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Abschnitt E dieser Arbeit aufgelistet. Analog zu den Tellur(IV)difluoriden **5** und **6** führen in **14** und **15** intermolekulare Te Cl Wechselwirkungen zu polymerartigen Kettenstrukturen.

In **14** (Abb. 6) ergibt sich diese Art der Struktur durch Wechselwirkung eines Telluratoms mit jeweils zwei Chloratomen von zwei weiteren, unterschiedlichen Molekülen. Abweichend von der nach dem VSEPR Modell [84] zu erwartenden trigonal-bipyramidalen Struktur, hat dies eine Ψ -pentagonal-bipyramidale Geometrie für das Telluratom zur Folge. **15** (Abb. 7) hingegen zeigt im Kristall durch die Wechselwirkung eines Telluratoms mit nur einem Chloratom eines weiteren Moleküls eine verzerrte Ψ -oktaedrische Struktur [79].

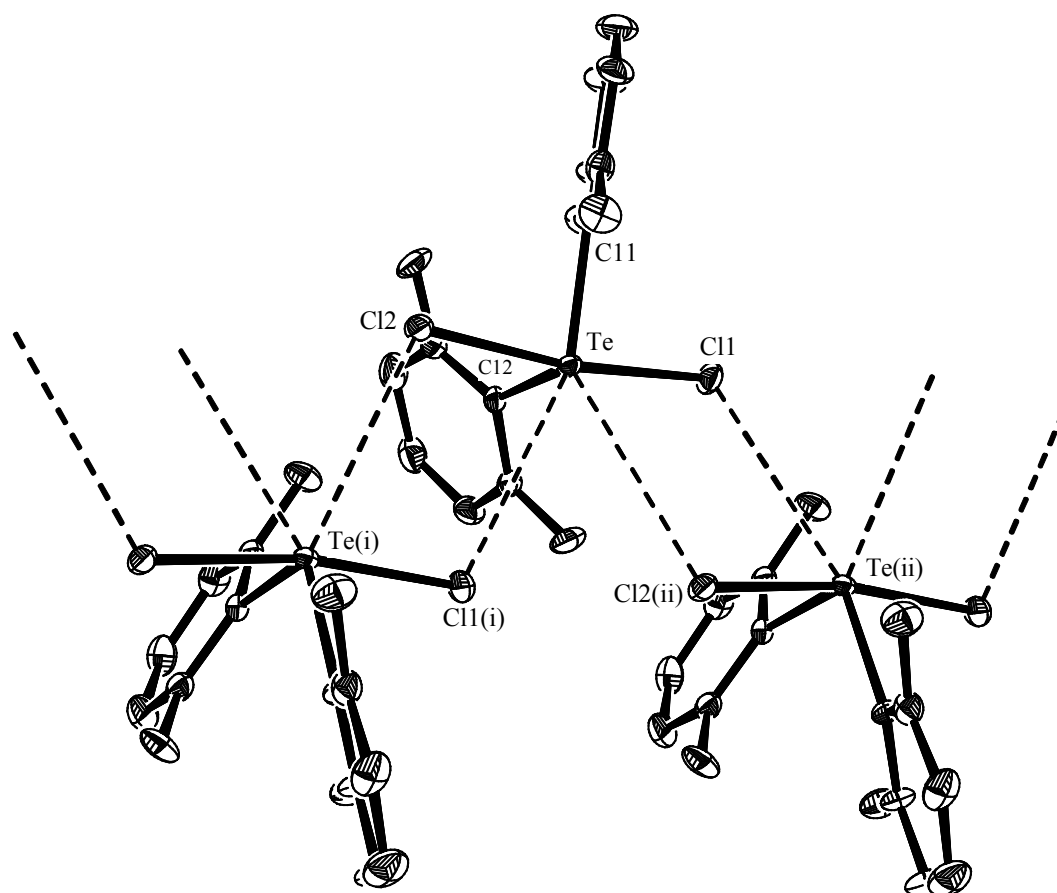


Abbildung 6. ORTEP Darstellung von $(C_6H_3F_2)_2TeCl_2$ (**14**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie kohlenstoffgebundene Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te–Cl(1) 2.501(1), Te–Cl(2) 2.482(1), Te–C(11) 2.111(5), Te–C(12) 2.105(4), Te \cdots Cl(2(ii)) 3.729(1), Cl(2) \cdots Te(i) 3.639(1); Cl(1)–Te–Cl(2) 170.62(4), C(11)–Te–C(12) 103.7(1), Cl(1)–Te–C(11) 85.6(1), Cl(1)–Te–C(12) 88.1(1), Cl(2)–Te–C(11) 86.3(1), Cl(2)–Te–C(12) 89.4(1), Cl(1(i)) \cdots Te–Cl(2) 70.50(3), Te–Cl(2) \cdots Te(i) 109.25(1), Cl(2) \cdots Te(i)–Cl(1(i)) 68.67(3), Te(i)–Cl(1(i)) \cdots Te 111.50(4) mit $i = -x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; $ii = -x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$.

Sekundäre Te...Cl Bindungen führen in der bereits bekannten Kristallstruktur von **17** [68] ebenfalls zu einer Ψ -pentagonal-bipyramidalen Geometrie für das Telluratome. Intermolekulare Wechselwirkungen lassen sich dabei zwischen einem Telluratome und zwei Chloratomen von einander verschiedenen Moleküle beobachten. Dadurch werden die Moleküle in einer polymerartigen Kettenstruktur miteinander verknüpft. Auch in $(C_6H_5)_2TeCl_2$ kommt es durch intermolekulare Wechselwirkungen eines Telluratoms mit einem Chloratom zu einer Veränderung des Koordinationspolyeders des Tellurs [92].

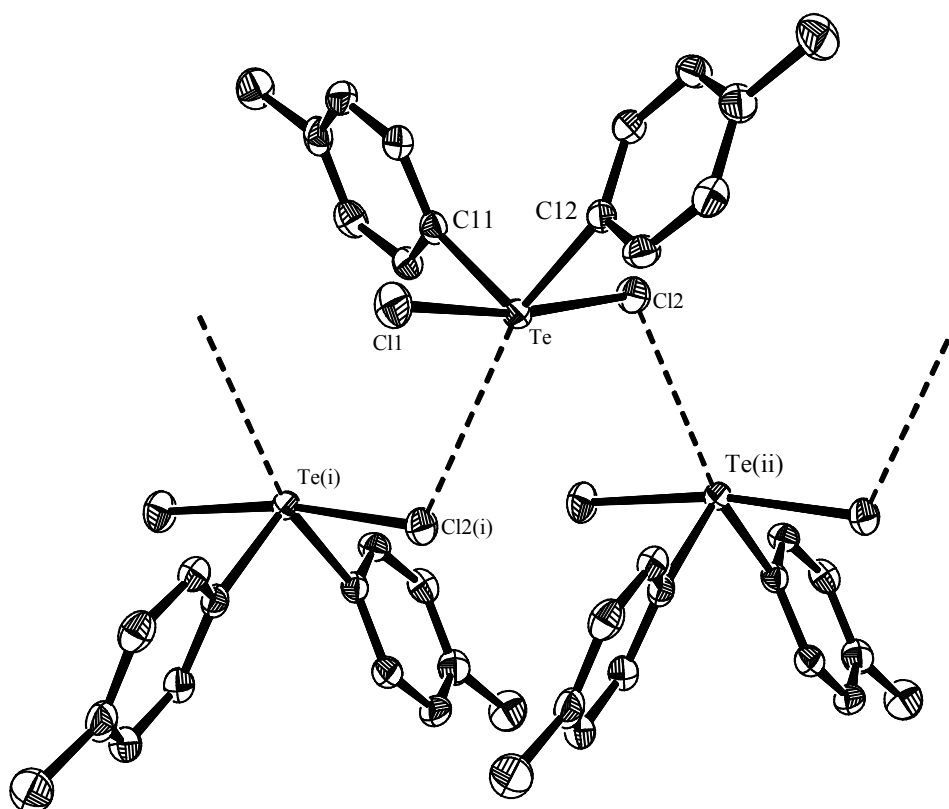


Abbildung 7. ORTEP Darstellung von $(CF_3C_6F_4)_2TeCl_2$ (**15**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te–Cl(1) 2.4222(7), Te–Cl(2) 2.5040(7), Te–C(11) 2.111(3), Te–C(12) 2.115(2), Te(2)⋯Cl(2(i)) 3.4207(7); Cl(1)–Te–Cl(2) 170.86(3), C(11)–Te–Cl(1) 89.21(7), C(11)–Te–Cl(2) 85.65(7), C(11)–Te–C(12) 103.7(1), C(12)–Te–Cl(1) 87.66(7), C(12)–Te–Cl(2) 86.23(7); mit $i = 1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$; $ii = 1/2 - x, y + 1/2, 1/2 - z$.

Für **14** und **15** ergeben sich daraus intermolekulare Te \cdots Cl Abstände, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-Cl}) = 4.00 \text{ \AA}$) [86]. Man erkennt für **14** zwei verschiedene intermolekulare Te \cdots Cl Abstände ($d_{\text{Te}\cdots\text{Cl}}(\mathbf{14}) = 3.639(1)/3.729(1) \text{ \AA}$), während man bei **15** nur einen solchen Abstand findet ($d_{\text{Te}\cdots\text{Cl}}(\mathbf{15}) = 3.4207(7) \text{ \AA}$). Sie sind etwa 1–1.2 \AA länger als die jeweils anderen Te-Cl Bindungen im Molekül ($d_{\text{Te-Cl}}(\mathbf{14}) = 2.482(1)/2.501(1) \text{ \AA}$, $d_{\text{Te-Cl}}(\mathbf{15}) = 2.4222(7)/2.5040(7) \text{ \AA}$) oder Te-Cl Bindungen anderer Te-Cl Verbindungen, wie z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ (2.48–2.58 \AA) [92–94]. Die intermolekularen Te \cdots Cl Abstände von **15** liegen eher im Bereich der entsprechenden Abstände der beschriebenen Struktur von **17** ($d_{\text{Te}\cdots\text{Cl}}(\mathbf{17}) = 3.589(1)/3.478(1) \text{ \AA}$) [68], während sich die jeweiligen Werte von **14** eher denen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ ($d_{\text{Te}\cdots\text{Cl}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2) = 3.677(2) \text{ \AA}$) ähneln [92]. Dies dürfte an den verschieden stark elektronenziehenden Eigenschaften von C_6F_5 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ und C_6H_5 liegen. Analog zu den Tellur(IV)difluoriden nimmt die Tendenz zur Bildung von Sekundärbindungen in der Reihe $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2 \approx (\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2 > (\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ ab, wobei den $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ -Gruppen in **15** in etwa die gleichen elektronenziehenden Eigenschaften wie den C_6F_5 -Gruppen in **17** zugeschrieben werden.

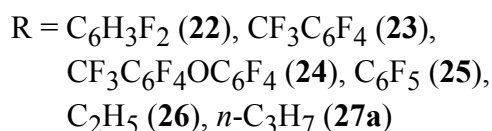
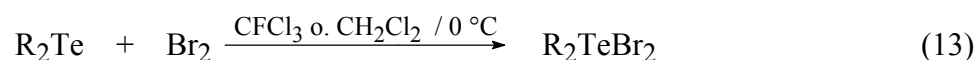
Wie erwartet, ist der Hal-Te-Hal Winkel für **14** ($170.62(4)^\circ$) und **15** ($170.86(3)^\circ$) wegen des Elektronegativitätsunterschieds F/Cl größer, als bei den analogen Tellur(IV)difluoriden **5** und **6**. Verglichen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ ($175.5(1)^\circ$) ist dieser Winkel bei **14** und **15** allerdings wie erwartet kleiner. Dies hängt nach dem VSEPR Modell [84] mit der unterschiedlichen elektronenziehenden Wirkung der Phenylgruppen bzw. der fluorierten Gruppen zusammen. Der vergrößerte C-Te-C Winkel von **14** ($103.7(1)^\circ$) und **15** ($103.7(1)^\circ$) verglichen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ ($99.0(3)^\circ$) [92], kommt durch verstärkte Abstoßung der fluorierten organischen Gruppen untereinander zustande. Bemerkenswert ist, dass sowohl der Cl-Te-Cl Winkel von **17** ($175.33(4)^\circ$), als auch der C-Te-C Winkel ($100.4(1)^\circ$) [68] besser mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ übereinstimmen, als mit denen von **14** und **15**. Insgesamt gesehen haben die Chloratome aber offenbar einen geringeren sterischen Einfluss auf das jeweilige Molekül, als tellurgebundene Fluoratome, wie der Vergleich der Kristallstrukturen von **14** und **15** mit **5** und **6** zeigt. So ist bei **14** und **15** nicht nur die Abweichung vom idealen Hal-Te-Hal Winkel (180° für idealen

Oktaeder) kleiner, sondern auch die Differenz dieses Winkels zwischen den Tellur(IV)dichloriden untereinander.

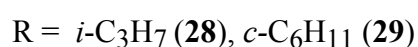
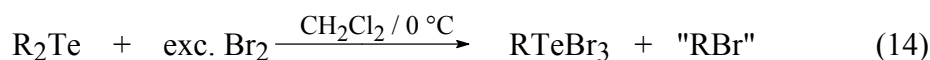
3.3 BROMIERUNG VON DIORGANOTELLURIDEN

3.3.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Die Bromierung – mit einem leichten Überschuss an Brom – der Aryltelluride **1–4**, und der aliphatischen Monotelluride $(C_2H_5)_2Te$ und $(n-C_3H_7)_2Te$, führt wie erwartet zu den entsprechenden Tellur(IV)dibromiden $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (**22**), $(CF_3C_6F_4)_2TeBr_2$ (**23**), $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeBr_2$ (**24**), $(C_6F_5)_2TeBr_2$ (**25**), $(C_2H_5)_2TeBr_2$ (**26**) und $(n-C_3H_7)_2TeBr_2$ (**27a**) (Gleichung 13) in hohen Ausbeuten.



Die Umsetzung der Telluride $(i-C_3H_7)_2Te$ und $(c-C_6H_{11})_2Te$ mit einem deutlichen Überschuss Brom resultiert überraschenderweise in der Bildung der Tellur(IV)trihalogenide $i-C_3H_7TeBr_3$ (**28**) und $c-C_6H_{11}TeBr_3$ (**29**) in ebenfalls hohen Ausbeuten (Gleichung 14).



Alle dargestellten Tellur(IV)di- und tribromide erscheinen als intensiv gelbe Feststoffe, und sind etwas feuchtigkeits- und lichtempfindlich.

Um von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ und $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ die korrespondierenden Tellur(IV)dibromide darzustellen, wurden $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ und $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ mit stöchiometrischen Mengen Brom umgesetzt. Hierbei konnte aber immer nur eine Mischung aus dem eingesetzten Monotellurid und dem entsprechenden Tellur(IV)tribromid isoliert werden. Die Bildung der erhofften Tellur(IV)dibromide konnte in keinem Fall beobachtet werden. Dies steht in starkem Kontrast zur Reaktion von **1–4**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ mit Brom, die unabhängig von der organischen Gruppe und der eingesetzten Menge Brom, zu den korrespondierenden Tellur(IV)dibromiden **22–27a** reagieren.

Auffällig ist hierbei, dass von den aliphatischen Monotelluriden nur diejenigen direkt zu einem Tellur(IV)tribromid reagieren, bei denen am Tellur ein sekundärer Kohlenstoff gebunden ist. Aber auch Tellurverbindungen mit *n*-Alkylgruppen reagieren unter bestimmten Bedingungen zu Tribromiden. Lässt man z. B. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ (**27a**) mehrere Tage in Lösung und unter Lichteinfluss stehen, lässt sich die Bildung von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ (**27b**) ^{125}Te NMR spektroskopisch ($\delta = 1454$ (**27b**), 830 (**27a**)) nachweisen. Zusätzlich wurde **27b** anhand der Kristallstruktur eindeutig identifiziert.

Die Tatsache, dass während der Reaktion von R_2Te ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) mit Brom keinerlei Tellur(IV)dibromide beobachtet wurden, und außerdem auch beim Einsatz stöchiometrischer Mengen Brom (bezogen auf die Synthese der Tellur(IV)dibromide) stets unreaktiertes Monotellurid zurückblieb, weist auf einen schnellen Ablauf der Reaktion hin. Erst danach folgt der weitere Angriff des Broms an noch nicht reagiertes Monotellurid. Das eingesetzte Brom wird also schneller bei der Bildung eines Tellur(IV)tribromids aufgebraucht bzw. spaltet eine Te-C Bindung schneller, als es mit weiteren Molekülen zu reagieren vermag. Eine Erklärung für den Ablauf dieser Reaktion könnte die Bildung eines Alkylbromids und weitere Eliminierung von HBr zu einem Alken liefern. Da hierfür jedoch keine experimentellen Hinweise ersichtlich waren, bleibt eine Begründung des Reaktionsablaufs zweifelhaft, und es wird von einer weiteren Diskussion Abstand genommen.

Diese Reaktion stellt eine neue and alternative Synthesemöglichkeit für Tellur(IV)tribromide dar. Bislang wurden Tellur(IV)tribromide durch Oxidation von Diorganoditelluriden mit Brom gewonnen [59,95], oder durch Kombination von TeBr_4 mit gleichen Mengen substituierter aromatischer Verbindungen, die aktivierende Substituenten tragen [96].

Sämtliche hergestellten Tellur(IV)dibromide (**22–27a**) zeigen in ihren jeweiligen Ramanspektren das sehr charakteristische Signal der Te-Br Streckschwingung (ν_{TeBr}) mit sehr hoher Intensität bei etwa $\nu_{\text{TeBr}} = \sim 170 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 3).

Tabelle 3. Charakteristische Raman Schwingungen von **22–29**

| | $\nu_{\text{TeBr}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{TeC}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeBr}_2$ (22) | 171 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeBr}_2$ (23) | 169 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeBr}_2$ (24) | 171 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ (25) | 167 | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ [87] | 158 | 536 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ (26) | 165 | 507/485 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ (27) | 189 | 599/582 |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ (28) | 245/223/203 | 453 |
| $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{TeBr}_3$ (29) | 236/226/200 | n. b. |

Für die Te-C Streckschwingung (ν_{TeC}) der aliphatischen Tellur(IV)dibromide findet man je zwei Signale bei $\nu_{\text{TeC}} = 507/489 \text{ cm}^{-1}$ für **26** und $\nu_{\text{TeC}} = 599/582 \text{ cm}^{-1}$ für **27a** mit mittleren Intensitäten. Die große Differenz zwischen **26** und **27a** ist nicht erklärbar, da keine weiteren Daten über den Zustand im Festkörper verfügbar sind. Für die fluorierten aromatischen Tellur(IV)dibromide **22–25** kann ν_{TeC} analog zu **5–8** nicht eindeutig zugeordnet werden. **28** und **29** weisen in ihren Ramanspektren mehrere Signale für die Te-Br Streckschwingung auf.

Dabei kann ν_{TeBr} für **28** den Signalen bei 245/223/203 cm^{-1} und für **29** denjenigen bei 236/226/200 cm^{-1} zugeordnet werden. Der signifikante Unterschied der Te-Br Streckschwingung der Tellur(IV)tribromide in der Zahl der Signale, und ihrer Verschiebung im Vergleich zu **22–27a**, läßt sich durch den Aufbau im Festkörper (s.a. Kapitel **3.3.2** und **3.3.3**) erklären. Die Te-C Streckschwingung ist für **28** und **29** wie bei den Tellur(IV)dibromiden ebenfalls nicht besonders auffällig, und erscheint für **28** mit geringer Intensität bei 453 cm^{-1} . Für **29** kann leider kein Signal beobachtet werden, da es in diesem Bereich zu Überlagerungen durch beginnende Fluoreszenz kommt.

Die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)dibromide **22–27a** erscheinen bei höherem Feld ($\delta = 650$ (**22**), 647 (**23**), 628 (**24**), 626 (**25**), 864 (**26**), 830 (**27a**)), verglichen mit denen der Tellur(IV)difluoride. Die chemischen Verschiebungen von **22–27a** sind im Vergleich zu denen der analogen Tellur(IV)dichloride nur wenig zu höherem Feld verschoben. Die Tellur(IV)tribromide **27b–29** ($\delta = 1454$ (**27b**), 1626 (**28**), 1610 (**29**)) dagegen sind im Vergleich zu den Tellur(IV)dihalogeniden stark zu tieferem Feld verschoben. Eine vergleichende Diskussion der ^{125}Te NMR Resonanzen bzw. chemischen Verschiebungen der Monoteluride und der Tellur(IV)dihalogenide ist in Kapitel **3.4** dargestellt.

In den Massenspektren der Tellur(IV)dibromide **22–27a** läßt sich M^+ nicht beobachten. Dagegen sind $\text{M}^+ - \text{Br}$ (mit Ausnahme von **24**), $\text{M}^+ - 2\text{Br}$, RTe^+ (R = organischer Substituent), R^+ und Te^+ bei allen Tellur(IV)dibromiden gut zu erkennen. Bei den Tellur(IV)tribromiden **28** und **29** sind hingegen $\text{M}^+ - \text{Br}$, $\text{M}^+ - 2\text{Br}$, $\text{M}^+ - 3\text{Br}$, Te^+ und Br^+ sichtbar. Lediglich bei **28** ist M^+ zu erkennen. Sämtliche Signale wurden dabei anhand ihres Isotopenmusters zugeordnet.

3.3.2 KRISTALLSTRUKTUR VON $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeBr}_2$

Von **22** konnten für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es zeigt sich, dass **22** dem analogen Tellur(IV)dichlorid **14** im kristallinen Zustand sehr ähnlich ist. Dabei sind für **22** intermolekulare Te...Br Wechselwirkungen erkennbar, die von einer Ψ -trigonal-bipyramidalen Koordination um das Telluratom, so wie es für ein einzelnes isoliertes Molekül nach dem VSEPR Modell [84] zu erwarten wäre, zu einer Ψ -pentagonal-bipyramidalen Geometrie führen (Abb. 8). Zusätzlich ergibt sich damit eine polymerartige Kettenstruktur durch Ausbildung von Sekundärbindungen zwischen einem Bromatom und einem Telluratom eines weiteren Moleküls. In der bereits bekannten Kristallstruktur von **25** kommt es analog zu dem Tellur(IV)dichlorid **17** zu intermolekularen Wechselwirkungen eines Telluratoms mit zwei Bromatomen zweier unterschiedlicher Moleküle, und damit zur Veränderung des Koordinationspolyeders des Tellurs. Dies führt ebenfalls zur Ausbildung einer polymerartigen Kettenstruktur, wie sie schon für die Tellur(IV)dichloride und z. T. auch für die -difluoride beobachtet wurde. In $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ [97] führen Wechselwirkungen ebenfalls zu einer anderen Geometrie um das Tellur, als es nach dem VSEPR Modell zu erwarten wäre [79].

Analog zur Kristallstruktur von **14**, erscheinen in **22** zwei verschiedene intermolekulare Te...Br Abstände ($d_{\text{Te}\cdots\text{Br}}(\mathbf{22}) = 3.7509(4)/3.8057(4) \text{ \AA}$), die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-Br}) = 4.15 \text{ \AA}$) [86]. Sie sind aber $\sim 1 \text{ \AA}$ größer als eine gewöhnliche Te-Br Bindung (z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$, $d_{\text{Te-Br}} = 2.647(5)/2.720(6) \text{ \AA}$) [98], und $\sim 1.2 \text{ \AA}$ größer als die übrigen Te-Br Abstände ($d_{\text{Te-Br}}(\mathbf{22}) = 2.6436(4)/2.6612(4) \text{ \AA}$). Die intermolekularen Te...Br Abstände sind damit größer als in **25** ($d_{\text{Te}\cdots\text{Br}}(\mathbf{25}) = 3.478(1)/3.589(1) \text{ \AA}$) [68], aber auch kürzer als in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ ($d_{\text{Te}\cdots\text{Br}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2) = 3.939(1) \text{ \AA}$) [97]. Hier machen sich, wie bereits bei den Tellur(IV)difluoriden und -dichloriden besprochen, die stark elektronenziehenden Eigenschaften der fluorierten Substituenten bemerkbar. Der Verlust an Elektronendichte am Telluratom wird in **22** durch starke intermolekulare Wechselwirkungen mit den elektronenreichen, tellurgebundenen

Bromatomen wieder ausgeglichen. Die Tendenz zur Ausbildung von Sekundärbindungen steigt wie bei den Tellur(IV)difluoriden und -dichloriden in der Reihe $C_6H_5 < C_6H_3F_2 < C_6F_5$. Die Te-Br Abstände von **22** ($d_{Te-Br}(\mathbf{22}) = 2.6436(4)/2.6612(1) \text{ \AA}$), **25** ($d_{Te-Br}(\mathbf{25}) = 2.6503(7) \text{ \AA}$), $(C_6H_5)_2TeBr_2$ ($d_{Te-Br}((C_6H_5)_2TeBr_2) = 2.682(3) \text{ \AA}$) wie auch $(CH_3)_2TeBr_2$, liegen dabei alle in einem engen Bereich.

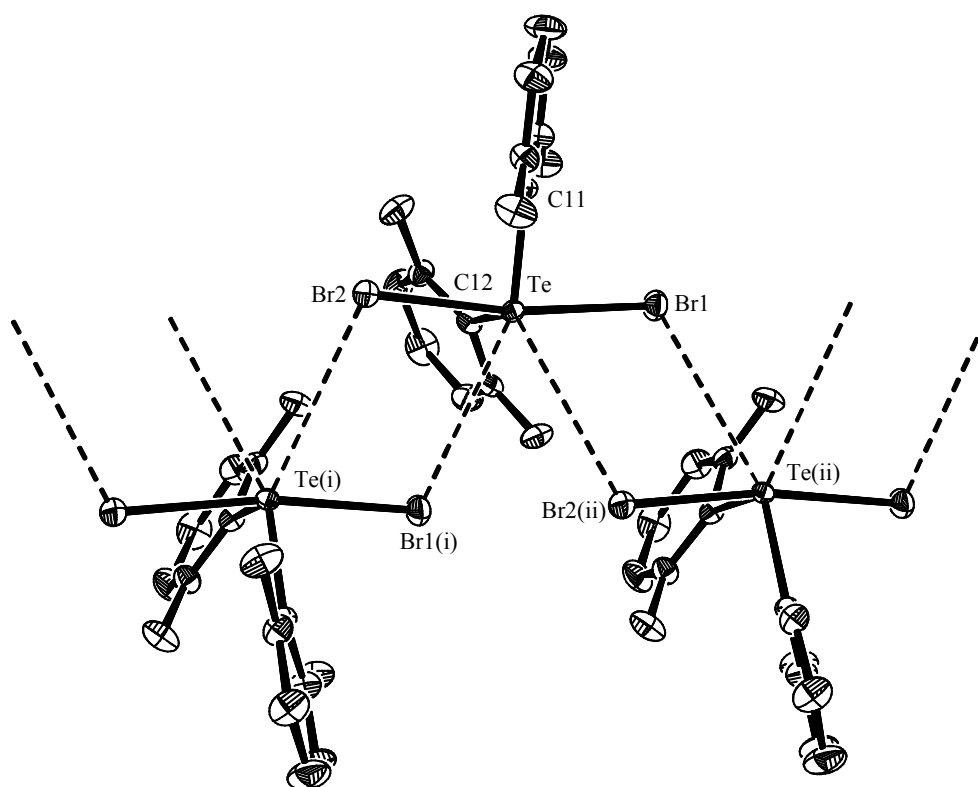


Abbildung 8. ORTEP Darstellung von $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (**22**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und kohlenstoffgebundene Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te-Br(1) 2.6612(4), Te-Br(2) 2.6436(4), Te-C(11) 2.113(3), Te-C(12) 2.106(4), Te \cdots Br(1(i)) 3.7509(4), Te(i) \cdots Br(2) 3.8057(4); Br(1)-Te-Br(2) 171.40(1), C(11)-Te-Br(1) 85.22(8), C(12)-Te-Br(1) 89.41(9), C(11)-Te-Br(2) 86.59(8), C(12)-Te-Br(2) 90.00(9), C(11)-Te-C(12) 103.9(1), Te \cdots Br(1(i))-Te(i) 109.99(1), Br(1(i))-Te(i) \cdots Br(2) 70.03(1), Te(i) \cdots Br(2)-Te 108.86(1), Br(2)-Te \cdots Br(1(i)) 71.14(1); mit $i = -x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; $ii = -x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$.

Der Br-Te-Br Winkel steigt dabei in der Reihe **22** ($171.40(1)^\circ$) < **25** ($174.35(2)^\circ$) < $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ ($177.9(2)^\circ$), während der C-Te-C Winkel in der Reihe **22** ($103.9(1)^\circ$) > **25** ($100.9(2)^\circ$) > $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ ($93.9(12)^\circ$) sinkt. Damit liegen sie im gleichen Bereich, wie er bei den Tellur(IV)dichloride gefunden wird (s.o.).

3.3.3 KRISTALLSTRUKTUREN VON $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ UND $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{TeBr}_3$

Obwohl Organotellur(IV)tribromide schon seit einigen Jahren bekannt sind, konnten bisher nur wenige mit kristallographischen Methoden untersucht werden. Einige, aromatische Gruppen enthaltende, Tellur(IV)tribromide besitzen im Kristall eine dimere Struktur. Hierbei sind je zwei Moleküle über insgesamt zwei verbrückende Bromatome miteinander vernetzt. Dies führt, das freie Elektronen paar am Tellur eingeschlossen, zu einer oktaedrischen Koordinationssphäre des Tellurs [99,101]. Monomere Strukturen werden dagegen nur erhalten, wenn der Substituent in *ortho*-Stellung zum Tellur eine Donor-Gruppe trägt, wobei dann dadurch die freie Koordinationsstelle am Tellur besetzt wird [102-105]. Von **27b** (Abb. 9) **28** (Abb. 10), **29** (Abb. 11) konnten die ersten Einkristallstrukturanalysen von aliphatischen Organotellur(IV)tribromiden durchgeführt werden. In **29** ist die Cyclohexylgruppe allerdings fehlgeordnet wegen der geringen Qualität des Datensatzes. Daher werden die Daten nicht im Detail diskutiert. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Abschnitt E dieser Arbeit aufgelistet.

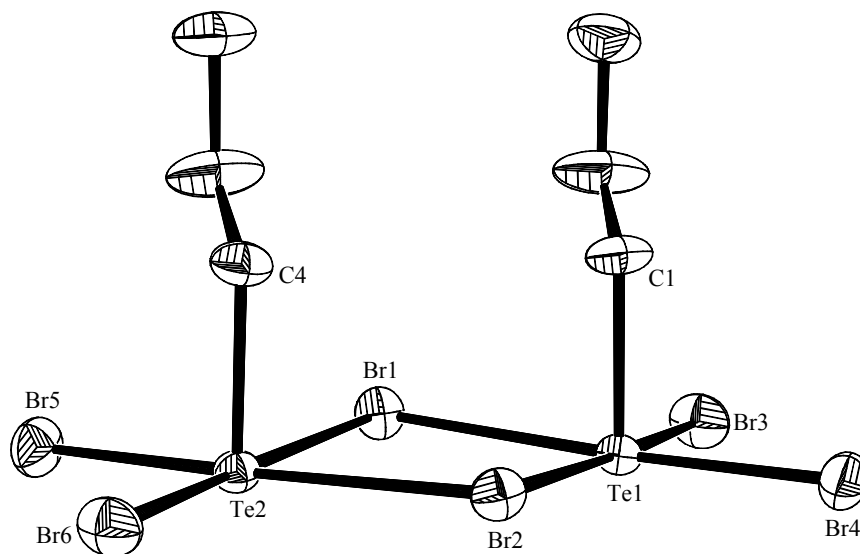


Abbildung 9. ORTEP plot von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ (**27b**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te(1)–C(1) 2.183(7), Te(2)–C(4) 2.172(7), Te(1)–Br(1) 2.8932(9), Te(1)–Br(2) 2.9497(8), Te(1)–Br(3) 2.5308(9), Te(1)–Br(4) 2.5627(9), Te(2)–C(4) 2.172(7), Te(2)–Br(1) 2.9168(9), Te(2)–Br(2) 2.9573(8), Te(2)–Br(5) 2.5268(9), Te(2)–Br(6) 2.5534(9); C(1)–Te(1)–Br(1) 86.1(2), C(1)–Te(1)–Br(2) 84.6(2), C(1)–Te(1)–Br(3) 94.3(2), C(1)–Te(1)–Br(4) 89.7(2), C(4)–Te(2)–Br(1) 88.8(2), C(4)–Te(2)–Br(2) 86.0(2), C(4)–Te(2)–Br(5) 92.8(2), C(4)–Te(2)–Br(6) 89.1(2), Br(1)–Te(1)–Br(3) 90.59(3), Br(3)–Te(1)–Br(4) 93.81(3), Br(4)–Te(1)–Br(2) 87.97(3), Br(1)–Te(1)–Br(2) 87.57(2), Br(1)–Te(2)–Br(2) 86.99(2), Br(2)–Te(2)–Br(6) 87.30(3), Br(5)–Te(2)–Br(6) 94.57, Br(5)–Te(2)–Br(1) 91.11(3), Br(1)–Te(2)–Br(2)–Te(1) 5.32(2).

27b, **28** und **29** weisen im kristallinen Zustand dimere Strukturen auf, was insgesamt für jedes einzelne Molekül zu einer Ψ -oktaedrischen Geometrie führt, das freie Elektronenpaar am Telluratome eingeschlossen. Die noch freie Koordinationsstelle am Telluratome wird durch ein Bromatom des zweiten Moleküls besetzt. Die Bromatome liegen dabei in der äquatorialen Ebene, während die organischen Gruppen die axialen Positionen einnehmen, und im dimeren Molekül zueinander cisoid stehen. Der Torsionswinkel des viergliedrigen Te-Br Rings beträgt für **27b** 5.32(2)° und für **28** 31.88(2)°. In **29** scheint dieser viergliedrige Te-Br Ring etwas weniger stark abgeknickt zu sein. In allen Verbindungen werden die organischen Gruppen

dabei voneinander weggedrückt. Der große Unterschied in Torsionswinkeln zwischen **27b** und **28** hängt vermutlich mit dem größeren sterischen Anspruch der Isopropylgruppen in **28** im Vergleich zu den *n*-Propylgruppen in **27b** zusammen.

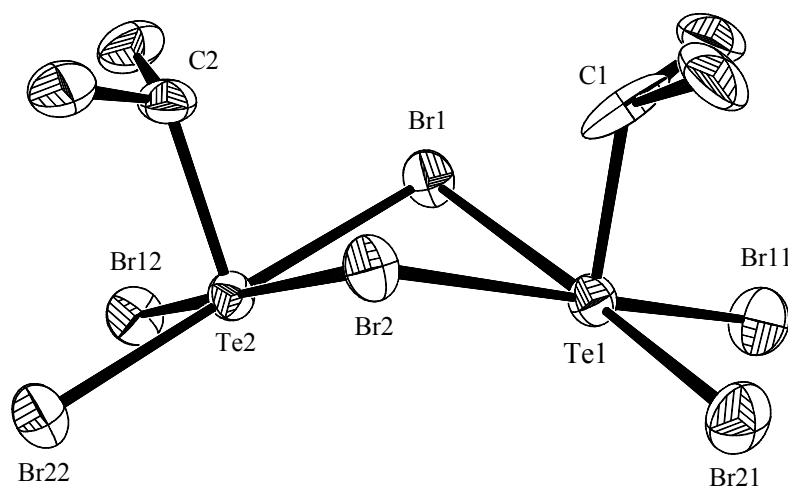


Abbildung 10. ORTEP Darstellung von *i*-C₃H₇TeBr₃ (**28**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te(1)–C(1) 2.098(9), Te(2)–C(2) 2.225(7), Te(1)–Br(1) 3.0067(9), Te(1)–Br(2) 2.8971(9), Te(2)–Br(1) 2.8689(9), Te(2)–Br(2) 2.9142, Te(1)–Br(11) 2.546(1), Te(1)–Br(21) 2.5210(9), Te(2)–Br(12) 2.5451(8), Te(2)–Br(22) 2.5656(9); C(1)–Te(1)–Br(1) 80.2(2), C(1)–Te(1)–Br(2) 81.0(3), C(1)–Te(1)–Br(11) 98.6(3), C(1)–Te(1)–Br(21) 98.9(2), Br(1)–Te(1)–Br(11) 93.39(3), Br(11)–Te(1)–Br(21) 91.76(3), Br(21)–Te(1)–Br(2) 89.79(3), Br(1)–Te(1)–Br(2) 85.06(2), C(2)–Te(2)–Br(1) 83.6(2), C(2)–Te(2)–Br(2) 83.3(1), C(2)–Te(2)–Br(12) 97.3(1), C(2)–Te(2)–Br(22) 97.1(2), Br(1)–Te(2)–Br(2) 87.29(2), Br(2)–Te(2)–Br(22) 90.38(3), Br(22)–Te(2)–Br(12) 91.00(3), Br(12)–Te(2)–Br(1) 91.32(3), Br(1)–Te(1)–Br(2)–Te(2) 31.88(2).

Die Abstände der terminalen Bromatome zu den Telluratomen betragen für **27b** $d_{\text{Te-Br(ter)}} = 2.5268(9)/2.5308(9)/2.5534(9)/2.5627(9)$ Å, für **28** $d_{\text{Te-Br(ter)}} = 2.5210(9)/2.546(1)/2.5451(8)/2.5656(9)$ Å und für **29** $d_{\text{Te-Br(ter)}} = 2.5356(8)/2.5525(9)$ Å. Sie liegen etwa im gleichen Bereich wie bei *p*-C₂H₅OC₆H₄TeBr₃ ($d_{\text{Te-Br(ter)}} = 2.51$ – 2.55 Å), und sind etwa 0.1 Å kürzer als

bei den Tellur(IV)dibromiden **22** ($d_{\text{Te-Br}}(\mathbf{22}) = 2.6436(4)/2.6612(1) \text{ \AA}$), **25** ($d_{\text{Te-Br}}(\mathbf{25}) = 2.6503(7) \text{ \AA}$) und $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ ($d_{\text{Te-Br}}((\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2) = 2.65/2.72 \text{ \AA}$) [98]. Die Abstände der verbrückenden Bromatome zu den Telluratomen sind $d_{\text{Te-Br(br)}}(\mathbf{27b}) = 2.8932(9)/2.9497(8) \text{ \AA}$, $d_{\text{Te-Br(br)}}(\mathbf{28}) = 2.8689(9)/2.8971(9)/ 2.9142(8)/3.0067(9) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Te-Br(br)}}(\mathbf{29}) = 2.9201(8)/2.9390(8) \text{ \AA}$, und sind damit etwa 0.3 \AA länger als die Te-Br Bindungen bei den Tellur(IV)dibromiden, aber wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-Br}) = 4.15 \text{ \AA}$) [86] oder die intermolekularen $\text{Te}\cdots\text{Br}$ Abstände in **22** und **25**. Dieser Sachverhalt bekräftigt nochmals den dimeren Charakter der Alkyltellur(IV)tribromide **27b**, **28** und **29**.

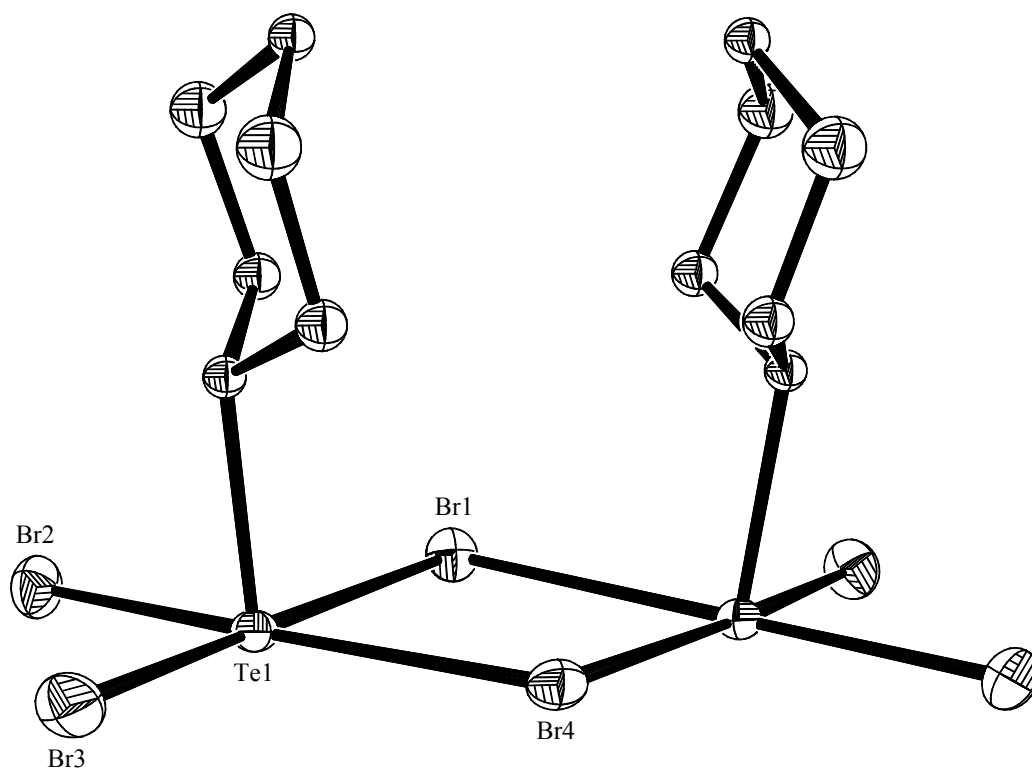


Abbildung 11. ORTEP plot von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{TeBr}_3$ (**29**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$): $\text{Te}(1)\text{-Br}(1) 2.9201(8)$, $\text{Te}(1)\text{-Br}(2) 2.5356(8)$, $\text{Te}(1)\text{-Br}(3) 2.5525(9)$, $\text{Te}(1)\text{-Br}(4) 2.9390(8)$; $\text{Br}(1)\text{-Te}(1)\text{-Br}(2) 90.42(3)$, $\text{Br}(2)\text{-Te}(1)\text{-Br}(3) 93.77(3)$, $\text{Br}(3)\text{-Te}(1)\text{-Br}(4) 91.30(3)$, $\text{Br}(4)\text{-Te}(1)\text{-Br}(1) 84.53(2)$.

3.4 NMR-SPEKTREN UND DYNAMISCHE PHÄNOMENE BEI R_2TeHal_2

Die Resonanzen der fluorierten Substituenten der Diorganotellur(IV)dihalogenide **5–8**, **14–17** und **22–25** zeigen temperaturabhängige ^{19}F -NMR Spektren. Man erhält bei Raumtemperatur (25 °C) in der Regel stark verbreiterte, z. T. sogar zwei Signale für die jeweiligen *ortho*-, und – soweit im Molekül vorhanden – *meta*-Fluoratome. Um diese offensichtliche chemische Inäquivalenz näher zu untersuchen, wurden für eine Reihe von Verbindungen NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Dafür wurden eine Folge von Substanzen ausgewählt, bei denen zum einen einmal das tellurgebundene Halogenatom variiert, bei konstanten Fluorphenyl Substituenten, wie in der Reihe: $(C_6H_3F_2)_2TeF_2$ (**5**), $(C_6H_3F_2)_2TeCl_2$ (**14**), $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (**22**). Bei einer weiteren Reihe soll das tellurgebundene Halogenatom unverändert bleiben, der Fluorphenyl Substituent variieren: $(C_6H_3F_2)TeCl_2$ (**14**), $(CF_3C_6F_4)_2TeCl_2$ (**15**), $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeCl_2$ (**16**), $(C_6F_5)_2TeCl_2$ (**17**). Zum besseren Verständnis der folgenden Diskussion ist die prinzipielle Anordnung der Substituenten um das Tellur (wie durch die kristallographischen Untersuchungen bestätigt wurde) nochmals in Abb. 12 veranschaulicht [79].

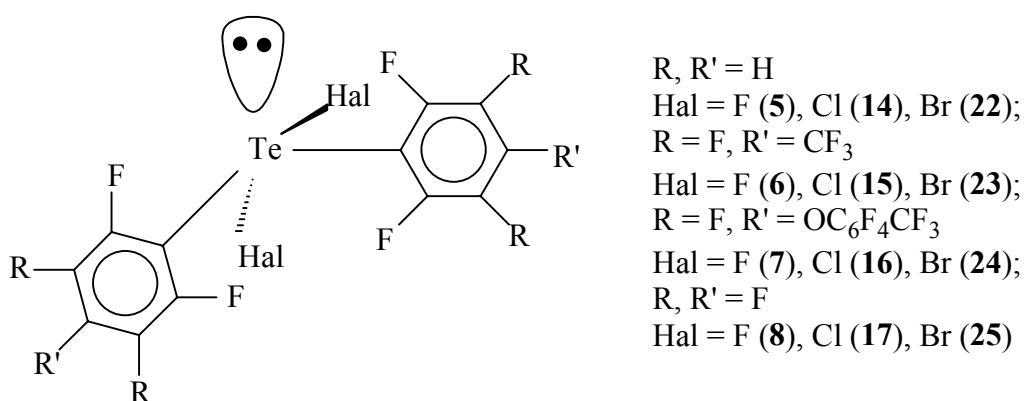
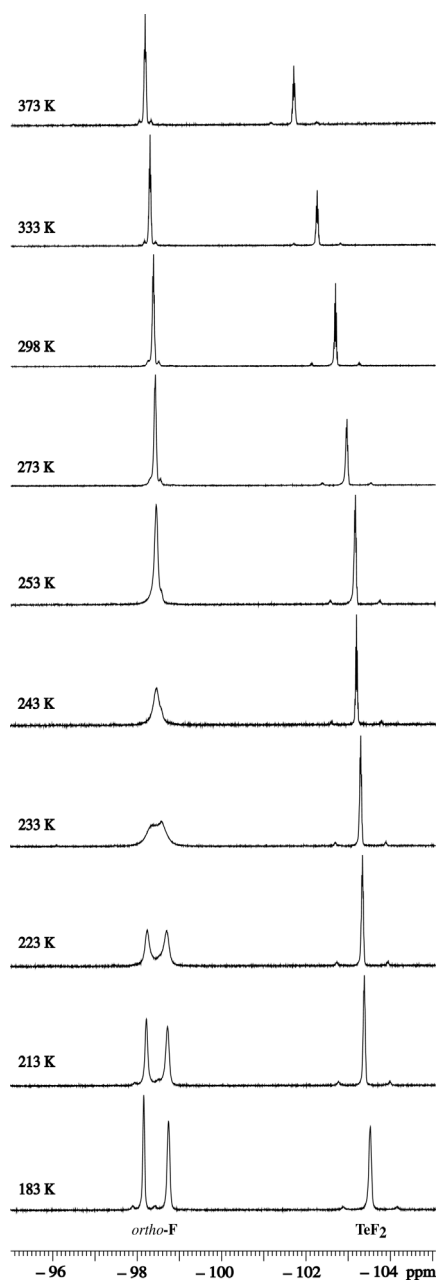


Abbildung 12. Prinzipielle Anordnung um das Telluratome in R_2TeHal_2

Aufgrund der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen im NMR wurden alle Spektren in deuteriertem Toluol aufgenommen. Für alle Messungen wurde ein Temperaturbereich von -90 bis $+100$ °C gewählt, wobei die ^{19}F NMR Spektren in Schritten von je 10 °C, und in der Nähe des Koaleszenzpunktes in Schritten von je 1 °C aufgenommen wurden.



Als repräsentatives Beispiel wurden die ^{19}F -NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen des Tellur(IV)difluorids **5** ausgewählt und in Abb. 13 illustriert. Zusätzlich zu den C-F Resonanzen läßt sich auch die Temperaturabhängigkeit der TeF_2 Resonanz beobachten. Sofort ersichtlich ist dabei eine wesentlich höhere Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der TeF_2 Resonanzen. Dies führt bei Temperaturerhöhung zu einer Tieffeld-Verschiebung der Resonanz, während die chemische Verschiebung der *ortho*-Fluoratome nur in geringerem Maße temperaturabhängig ist. Ebenfalls erkennbar sind bei beiden Resonanzen die ^{125}Te Satelliten.

Abbildung 13. Temperaturabhängigkeit von $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2$ (**5**) im ^{19}F NMR Spektrum in Toluol- d_8

Die Koaleszenztemperaturen T_c , sowie die Differenzen $\Delta\nu$ der chemischen Verschiebungen der gemessenen Resonanzen der *ortho*-Fluoratome konnten aus den erhaltenen Spektren bestimmt werden. Als Bezugspunkt für die Bestimmung der Resonanzdifferenz $\Delta\nu$ wurden die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Verbindungen bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, da bei dieser Temperatur eine vernachlässigbare Austauschrate existiert [106], und daraus relativ scharfe und diskrete Resonanzen resultieren. Aus den so erhaltenen Daten konnten die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnet werden, wobei die numerischen Werte aller Konstanten bereits eingesetzt sind [106] (ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹, T_c in K, $\Delta\nu$ in s⁻¹):

$$\Delta G^\ddagger = 4.57T_c\{9.97 + \log_{10}(T_c/\Delta\nu)\}$$

Für die *meta*-Fluoratome der Verbindungen ist die Koaleszenztemperatur ($T_c(\mathbf{15}) = 297\text{ K}$, $T_c(\mathbf{16}) = 314\text{ K}$, $T_c(\mathbf{17}) = 303\text{ K}$) dabei geringer als für die entsprechenden *ortho*-Fluoratome ($T_c(\mathbf{15}) = 335\text{ K}$, $T_c(\mathbf{16}) = 338\text{ K}$, $T_c(\mathbf{17}) = 343\text{ K}$).

Die Aktivierungsenergien der Tellur(IV)dihalogenide **14–17** und **22** liegen sämtlich im Bereich von $\sim 15\text{ kcal mol}^{-1}$, mit Ausnahme des Tellur(IV)difluorids **5**. Hier ist ΔG^\ddagger um ca. 5 kcal mol^{-1} kleiner, $10.7\text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 4). Für die untersuchten Verbindungen scheint es, als ob die Variation der organischen Gruppen keinen nennenswerten Einfluss auf die Größe der Energiebarriere hat, ganz im Gegensatz bei einem Wechsel der tellurgebundenen Halogene von Cl/Br zu F. Dementsprechend auffällig ist der große Unterschied von T_c und $\Delta\nu$ zwischen den Tellur(IV)dichloriden und -dibromiden **14–17**, **22** ($T_c = \sim 300\text{–}350\text{ K}$, $\Delta\nu = \sim 700\text{–}1400\text{ Hz}$) auf der einen Seite, und dem Difluorid **5** auf der anderen ($T_c = 233\text{ K}$, $\Delta\nu = 189\text{ Hz}$).

Tabelle 4. ^{19}F NMR Studien der *ortho*-F Resonanzen von R_2TeHal_2 (Toluol- d_8)

| R_2TeHal_2 | T_c (K) | $\Delta\nu$ (Hz) | ΔG^\ddagger (kcal mol $^{-1}$) |
|---|-----------|------------------|---|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2$ (5) | 233 | 189 | 10.7 |
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeBr}_2$ (22) | 335 | 751 | 14.7 |
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2$ (14) | 344 | 703 | 15.2 |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (15) | 335 | 1309 | 14.4 |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (16) | 338 | 871 | 14.8 |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ (17) | 343 | 930 | 14.9 |

Darüber hinaus läßt sich noch ein weiteres Phänomen in den ^{19}F -NMR Spektren der Tellur(IV)dihalogenide erkennen (Abb.13). Für die beiden *ortho*-Fluoratome einer jeden Verbindung beobachtet man dabei eine kleine und eine große ^{19}F - ^{125}Te Kopplung ($^3J_{\text{F-Te}}$) unterhalb der Koaleszenztemperatur. Dieser Wert beträgt beispielsweise für **14** bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in deuteriertem Toluol für die Resonanz der *ortho*-Fluoratome bei höherem Feld 187.3 Hz bzw. 50.3 Hz für die Resonanz bei tieferem Feld. Eine genaue Zuordnung dieser Resonanzen (ob die *ortho*-Fluoratome dem freien Elektronenpaar am Tellur zu- oder abgewandt sind, s.a. Abb. 12) ist nicht möglich. Dies deutet in den R_2TeHal_2 Verbindungen auf magnetisch inäquivalente, aber chemisch äquivalente Fluoratome hin. Aufgrund der anzunehmenden eingeschränkten Drehbarkeit der Phenylringe um die Te-C Bindungen erkennt man in den ^{19}F NMR Spektren mehrere Resonanzen für die *ortho*- und *meta*-Fluoratome.

Um diesen Sachverhalt weiter aufzuklären, wurde das dynamische Verhalten der ^{125}Te -Resonanz von R_2TeHal_2 untersucht. Für diese Studie wurde **5** repräsentativ ausgewählt, da das Signal bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der relativ tiefen Koaleszenztemperatur ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) nicht wie bei den übrigen Verbindungen in ein Multiplett, sondern in ein übersichtliches Triplet von Quintetts (Abb. 14) aufgespalten ist.

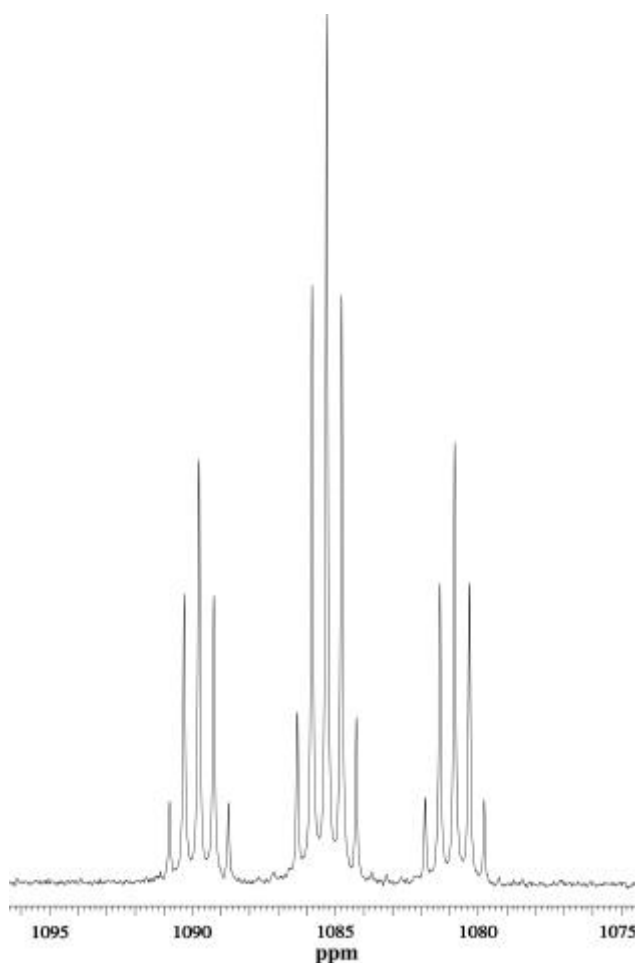


Abbildung 14. ^{125}Te NMR Spektrum von $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{TeF}_2$ (**5**) in DMSO-d_6 bei 25 °C

Dieses Kopplungsmuster für das Telluratomen in **5** entsteht zunächst durch die Kopplung mit den beiden tellurgebundenen Fluoratomen, woraus sich ein Triplet ergibt. Jede Linie dieses Triplets ist durch Kopplung mit den bei 25 °C insgesamt vier äquivalenten Fluoratomen in *ortho*-Position der beiden $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -Substituenten jeweils in ein Quintett aufgespalten. Aufgrund der höheren Löslichkeit der Verbindung bei tiefen Temperaturen wurden die ^{125}Te NMR Spektren in deuteriertem Aceton als Lösungsmittel aufgenommen.

Bei Temperaturerniedrigung unterhalb der Koaleszenztemperatur $T_c = -40\text{ °C}$ erkennt man, dass sich das Kopplungsmuster der Resonanz von **5** verändert. Bei -90 °C ist deutlich ein

Tripletts von Tripletts zu erkennen. Die Kopplung zu den tellurgebundenen Fluoratomen ist nach wie vor unverändert, aber im Gegensatz zu dem Muster bei 25 °C ist jede der drei Linien jetzt in drei weitere Linien aufgespalten, die wiederum ihrerseits in drei weitere Linien aufgespalten sind. Da die Kopplungen nur durch die Fluoratome hervorgerufen werden können, bedeutet dies, dass es in **5** drei verschiedene, nicht äquivalente Sorten von Fluoratomen gibt. Zum einen die tellurgebundenen Fluoratome, und zum anderen existieren unterhalb der Koaleszenz zwei Sorten von *ortho*-Fluoratomen in den Phenylringen. Damit werden die Schlussfolgerungen, die aus den ^{19}F -NMR Experimenten von **5**, **14–17** und **22** gezogen wurden, bestätigt.

Weiterhin kann durch diese Studie die Möglichkeit einer Pseudorotation der Liganden, die durchaus die vorliegenden Phänomene erklären könnte, ausgeschlossen werden. So sollten denn auch bei einer Pseudorotation des Moleküls für die tellurgebundenen Fluoratome bei tiefen Temperaturen mindestens zwei verschiedene, nicht äquivalente Sorten von Fluoratomen auftreten. Doch dies würde ein völlig anderes Kopplungsmuster für das Signal im ^{125}Te -NMR bedeuten, als es tatsächlich durch das NMR Experiment erhalten wurde. Außerdem konnte mit diesem Experiment die schon an anderer Stelle [107,108] vorgeschlagene Dissoziation von R_2TeHal_2 in $\text{R}_2\text{TeHal}^+/\text{Hal}^-$ ausgeschlossen werden, da sich auch hier bei tiefen Temperaturen ein vollkommen anderes Bild für die Resonanz von **5** im ^{125}Te -NMR Spektrum ergeben müsste. Kürzlich erschienene Arbeiten über ^1H -NMR Studien bei verschiedenen Temperaturen von 2,6-dimethoxy/dimethyl substituierten Diphenyltellur(IV)dihalogeniden berichten von einem ähnlichen Phänomen [109]. Darin wird dieser Effekt erklärt durch eine eingeschränkte Drehbarkeit der Te-C Bindungen, hervorgerufen durch den angeblich grossen sterischen Anspruch der Substituenten. Wie nun die in dieser Arbeit vorgestellten ^{19}F - und ^{125}Te -NMR Studien von Verbindungen mit sterisch praktisch nicht anspruchsvollen Substituenten in *ortho*-Stellung der Art R_2TeHal_2 (**5**, **14–17**, **22**) zeigen, ist die eingeschränkte Rotation um die Te-C Bindungen ein allgemeines Phänomen für Derivate dieses Typs.

Die erwartete Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung im ^{125}Te NMR aller dargestellten Diorganotellur(IV)dihalogenide im Vergleich zu den Verschiebungen der jeweiligen Monotelluride R_2Te **1–4** ($\delta = 203\text{–}388$) und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{etc.}$ ist für die

Tellur(IV)difluoride **5–13** am höchsten ($\delta = 1380\text{--}1051$), und für die Tellur(IV)dibromide **22–27** dabei am geringsten ($\delta = 864\text{--}628$). Die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)dichloride **14–21** liegen erwartungsgemäß dazwischen ($\delta = 1114\text{--}656$). Es fällt auf, dass die Isopropyl- und Cyclohexylderivate R_2TeF_2 (**12**, **13**) und R_2TeCl_2 (**20**, **21**) die jeweils höchsten ^{125}Te NMR Shifts aufweisen. Dies ist auf die Anwesenheit der sekundären tellurgebundenen Kohlenstoffe der jeweiligen Alkylgruppen zurückzuführen.

Dabei ist bemerkenswert, dass die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)dihalogenide mit aromatischen Gruppen stets zu höherem Feld verschoben sind als diejenigen, die aliphatische Substituenten tragen. Die entsprechenden Einzelverschiebungen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5. ^{125}Te NMR Daten von R_2TeHal_2 in $CDCl_3$ bei 25 °C

| R_2TeHal_2 | ^{125}Te [ppm] | R_2TeHal_2 | ^{125}Te [ppm] |
|---|---------------------|---|--------------------|
| $(C_6H_3F_2)_2TeF_2$ (5) | 1085 ^(a) | $(C_6F_5)_2TeCl_2$ (17) | 665 |
| $(CF_3C_6F_4)_2TeF_2$ (6) | 1051 | $(C_2H_5)_2TeCl_2$ (18) | 906 |
| $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeF_2$ (7) | 1070 | $(n-C_3H_7)_2TeCl_2$ (19) | 871 |
| $(C_6F_5)_2TeF_2$ (8) | 1080 | $(i-C_3H_7)_2TeCl_2$ (20) | 1114 |
| $(CH_3)_2TeF_2$ (9) | 1232 | $(c-C_6H_{11})_2TeCl_2$ (21) | 1080 |
| $(C_2H_5)_2TeF_2$ (10) | 1316 | $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (22) | 650 ^(a) |
| $(n-C_3H_7)_2TeF_2$ (11) | 1291 | $(CF_3C_6F_4)_2TeBr_2$ (23) | 647 |
| $(i-C_3H_7)_2TeF_2$ (12) | 1380 | $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeBr_2$ (24) | 628 |
| $(c-C_6H_{11})_2TeF_2$ (13) | 1355 | $(C_6F_5)_2TeBr_2$ (25) | 626 |
| $(C_6H_3F_2)_2TeCl_2$ (14) | 693 ^(a) | $(C_2H_5)_2TeBr_2$ (26) | 864 |
| $(CF_3C_6F_4)_2TeCl_2$ (15) | 656 | $(n-C_3H_7)_2TeBr_2$ (27a) | 830 |
| $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeCl_2$ (16) | 665 | | |

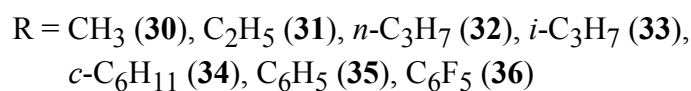
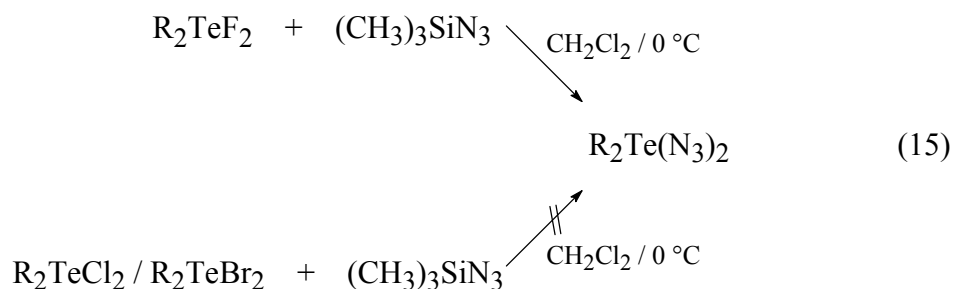
^a in DMSO- d_6

Höhere Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu den Dihalogeniden zeigen dabei die Tellur(IV)trihalogenide **27b** ($\delta = 1454$), **28** ($\delta = 1626$) und **29** ($\delta = 1610$), sowie *c*-C₆H₁₁TeCl₃ ($\delta = 1592$) und *n*-C₃H₇TeCl₃ ($\delta = 1734$). Dabei sind die Resonanzen der Tellur(IV)trichloride erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben als die entsprechenden Tellur(IV)tribromide. Auf die analogen Tellur(IV)trifluoride wird in Kapitel 5 eingegangen.

4 DIORGANOTELLUR(IV) DIAZIDE

4.1 SYNTHESE

Die in den vorherigen Abschnitten dargestellten Diorganotellur(IV)dihalogenide wurden mit (CH₃)₃SiN₃ in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass interessanterweise nur die Tellur(IV)difluoride R₂TeF₂ mit (CH₃)₃SiN₃ reagieren. Weder die Tellur(IV)dichloride R₂TeCl₂ noch die Tellur(IV)dibromide R₂TeBr₂ zeigten in Aceton, THF, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei verschiedenen Reaktionsbedingungen eine Reaktion mit (CH₃)₃SiN₃. Die Tellur(IV)difluoride **5–13** lassen sich mit (CH₃)₃SiN₃ in CH₂Cl₂ zu den ersten Diorganotellur(IV)diaziden (CH₃)₂Te(N₃)₂ (**30**), (C₂H₅)₂Te(N₃)₂ (**31**), (*n*-C₃H₇)₂Te(N₃)₂ (**32**), (*i*-C₃H₇)₂Te(N₃)₂ (**33**), (*c*-C₆H₁₁)₂Te(N₃)₂ (**34**), (C₆H₅)₂Te(N₃)₂ (**35**) und (C₆F₅)₂Te(N₃)₂ (**36**) unter (CH₃)₃SiF-Eliminierung umsetzen (Gleichung 15).



Dabei scheint die Triebkraft der Reaktion die hohe Bildungsenthalpie der Si-F Bindung [57] in $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ($142 \text{ kcal mol}^{-1}$) im Vergleich zu den geringeren Bildungsenthalpien von Si-Cl (95 kcal mol^{-1}) und Si-Br (78 kcal mol^{-1}) entscheidend zu sein.

4.2 CHARAKTERISIERUNG

Bei den Diorganotellur(IV)diaziden **30** und **34–36** handelt es sich um farblose Feststoffe, bei **31–33** um farb- und geruchlose Flüssigkeiten; alle sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sowie schlag- und stoßunempfindlich. Ihre Zersetzung wird dabei nicht durch Metall (z. B. Laborspatel aus Metall) induziert. Sie verbrennen unter Verpuffung mit leuchtend blauer Flamme, wobei mit kleiner werdendem Alkylrest und steigendem Stickstoffgehalt die Stärke der Verpuffung zunimmt. Da sie u. a. leicht zu HN_3 hydrolysieren, ist beim Umgang mit diesen Verbindungen besondere Vorsicht geboten. Alle Reaktionsschritte müssen peinlichst genau unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

In den Ramanspektren von **30–36** erkennt man die charakteristischen Schwingungen der Azidgruppen. Für die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ lassen sich jeweils zwei

Peaks, z. T. sogar drei bis vier, im Bereich von $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 2020\text{ cm}^{-1}$ mit mittlerer Intensität beobachten. Die symmetrische Streckschwingung $\nu_s(\text{N}_3)$ erkennt man an meistens zwei Peaks mit geringer bis mittlerer Intensität im Bereich von $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, während die Deformationschwingung $\delta(\text{N}_3)$ im Bereich von $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ mit ebenfalls mittlerer Intensität erscheint (Tabelle 6).

Tabelle 6. Raman Schwingungen der Azidgruppen von **30–36**

| | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ | $\nu_s(\text{N}_3)$ | $\delta(\text{N}_3)$ |
|--|-------------------------------|---------------------|----------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (30) | 2051/2046 | 1323/1270 | 652 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (31) | 2092/2059/2024 | 1319/1267/1219 | 648 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (32) | 2078/2069/2060/2026 | 1311/1197 | 646 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (33) | 2061/2026 | 1315/1265/1212 | 647 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (34) | 2053/2023 | 1330/1305/1276 | 660 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (35) | 2060/2030 | 1318/1265 | 659 |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (36) | 2059/2021 | 1316 | 649 |

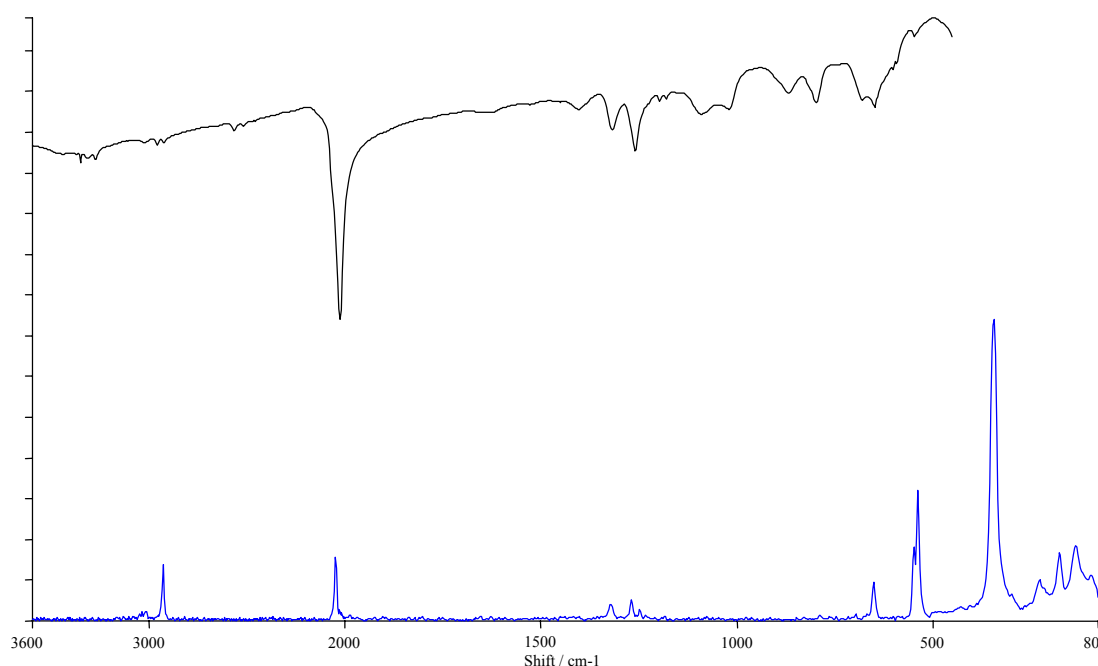


Abbildung 15. IR (oben) und Ramanspektrum (unten) von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**30**)

Die relativ einfachen Schwingungsspektren des Methylderivats **30** sind in Abb. 15 illustriert. Die sehr charakteristische Te-N Streckschwingung (ν_{TeN}) zeigt sich mit sehr hoher Intensität bei $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$, und erscheint für **30** bei 346 cm^{-1} , für **31** bei 350 cm^{-1} , für **32** bei 349 cm^{-1} , für **33** bei 351 cm^{-1} , für **34** bei 355 cm^{-1} , für **35** bei 330 cm^{-1} und für **36** bei 356 cm^{-1} (Tabelle 7). Dabei zeigt **35** mit $\nu_{\text{TeN}} = 330 \text{ cm}^{-1}$ eine auffallend deutliche Abweichung gegenüber den anderen Tellur(IV)diaziden um ca. 20 cm^{-1} . Die wenig charakteristische Te-C Streckschwingung (ν_{TeC}) findet man mit mittleren Intensitäten für **30** bei $550/540 \text{ cm}^{-1}$, für **31** bei $520/503 \text{ cm}^{-1}$, für **32** bei $518/500 \text{ cm}^{-1}$, für **33** bei 500 cm^{-1} und für **34** bei 492 cm^{-1} (Tabelle 7). Für **35** und **36** läßt sich wegen Überlappungen mit den aromatischen Gruppen keine genaue Zuordnung treffen.

Tabelle 7. Charakteristische Raman Schwingungen von **30–36**

| | ν_{TeN} | ν_{TeC} |
|--|--------------------|--------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (30) | 346 | 550/540 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (31) | 350 | 520/503 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (32) | 349 | 518/500 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (33) | 351 | 500 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (34) | 355 | 492 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (35) | 330 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (36) | 356 | |

Die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)diazide im ^{125}Te NMR finden sich für **30** bei $\delta = 835$, $\delta = 999$ für **31**, $\delta = 934$ für **32**, $\delta = 1147$ für **33**, $\delta = 1117$ für **34**, $\delta = 983$ für **35** und $\delta = 807$ für **36**. Sie liegen damit in einem Bereich, wie er für Diorganotellur(IV)dichloride und der –dibromide gefunden wird, so wie es die Elektronegativität der Azidgruppe erwarten läßt (vgl. die absoluten Elektronegativitäten nach Mulliken: Cl 8.3, Br 7.5, N_3 7.7 eV) [110]. Wie bei den Diorganotellur(IV)dihalogeniden R_2TeHal_2 weisen die Isopropyl- und Cyclohexyl-derivate **33** und **34** die grössten ^{125}Te NMR Shifts auf. Dies ist analog zu den Tellur(IV)difluoriden und –chloriden auf die Anwesenheit der sekundären tellurgebundenen Kohlenstoffe der jeweiligen Alkylgruppen zurückzuführen. Im Vergleich zu den Resonanzen der Tellur(IV)difluoride **5–13** kommt es dadurch zu einer erhöhten Abschirmung des ^{125}Te -Kerns, und somit insgesamt zu einer Hochfeldverschiebung.

Im ^{14}N NMR (Bindungsfolge: $\text{Te-N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$) ist für alle hier erwähnten Tellur(IV)diazide jeweils ein relativ scharfes Signal für N_β bei ca. -140 ppm und ein etwas verbreitertes Signal für N_γ im Bereich von -186 ppm bis -250 ppm zu beobachten. Für N_α dagegen erhält man ein sehr breites Signal im Bereich von -284 ppm bis -300 ppm. Das Signal von N_α läßt sich in **31** und **32** aufgrund seiner extrem hohen Halbwertsbreite vom Grundrauschen nicht eindeutig unterscheiden und zuordnen [111-113].

Die Massenspektren der Tellur(IV)diazide zeigen zum Teil ein recht unterschiedliches Fragmentierungsmuster. So ist M^+ nur bei **32** und **33** sichtbar, $M^+ - N_3$ hingegen nur bei **30–33**. Dabei lassen sich bei allen Tellur(IV)aziden $M^+ - 2N_3$, $R\text{Te}^+$ (R = organischer Substituent), R^+ (ausser bei **30**) und Te^+ beobachten. Bei Molekülen mit kleineren Alkylgruppen lassen sich sogar N_3^+ (**32**) bzw. HN_3^+ (**30, 31**) und RN_3^+ (**30, 31**) erkennen. Die jeweiligen Signale wurden dabei anhand ihres Isotopenmusters zugeordnet.

4.3 KRISTALLSTRUKTUREN VON $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ UND $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$

Diphenyl- (**35**) und Bis(pentafluorphenyl)tellurdiazid (**36**) sind dabei die ersten und bislang einzigen Vertreter der Diorganotellur(IV)diazide, von denen Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden konnten [114]. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet. In beiden Fällen besetzen die Azidgruppen die axialen, die Phenyl- bzw. Pentafluorphenylgruppen die äquatorialen Positionen. Zusätzlich führen bei beiden Strukturen intermolekulare Te-N Wechselwirkungen zu einer verzerrten Ψ -pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Tellurs (einschliesslich des freien Elektronenpaares). Analog zu den bereits besprochenen Strukturen der Tellur(IV)dihalogenide kann die Ausbildung einer Ψ -trigonal-bipyramidalen Geometrie, wie es nach dem VSEPR-Modell [84] zu erwarten wäre, nicht beobachtet werden. Durch die intermolekularen Wechselwirkungen kommt es zur Bildung polymerartiger Kettenstrukturen (Abb. 16 und Abb. 17).

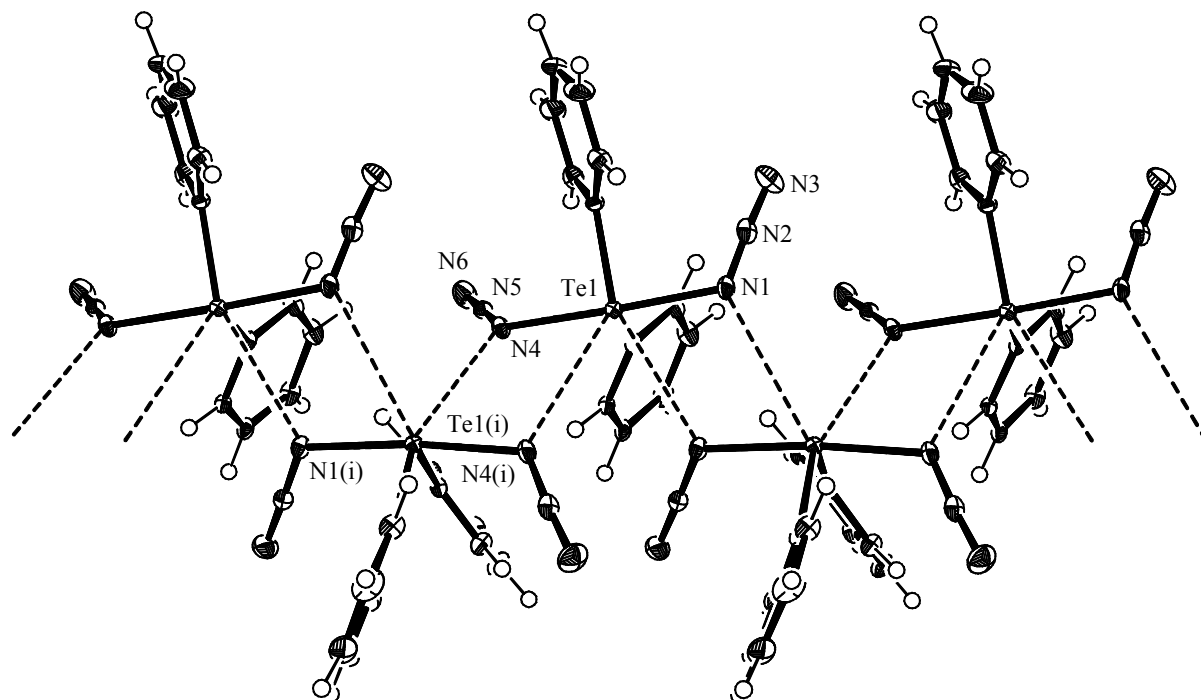


Abbildung 16. ORTEP Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**35**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): $\text{Te}(1)\text{--N}(1)$ 2.253(3), $\text{Te}(1)\text{--N}(4)$ 2.204(3), $\text{Te}(1(i))\text{---N}(4)$ 3.141(1), $\text{Te}(1)\text{---N}(4(i))$ 3.497(2), $\text{Te}(1)\text{--C}(11)$ 2.104(3), $\text{Te}(1)\text{--C}(12)$ 2.113(2), $\text{N}(1)\text{--N}(2)$ 1.220(4), $\text{N}(2)\text{--N}(3)$ 1.143(4), $\text{N}(4)\text{--N}(5)$ 1.217(3), $\text{N}(5)\text{--N}(6)$ 1.138(3); $\text{N}(1)\text{--Te}(1)\text{--N}(4)$ 173.64(9), $\text{Te}(1)\text{---N}(4(i))\text{--Te}(1(i))$ 108.57(1), $\text{N}(4(i))\text{--Te}(1(i))\text{---N}(4)$ 69.18(2), $\text{Te}(1(i))\text{---N}(4)\text{--Te}(1)$ 119.88(1), $\text{N}(4)\text{--Te}(1)\text{---N}(4(i))$ 61.56(1), $\text{C}(11)\text{--Te}(1)\text{--C}(12)$ 102.6(1), $\text{Te}(1)\text{--N}(1)\text{--N}(2)$ 116.5(2), $\text{N}(1)\text{--N}(2)\text{--N}(3)$ 178.0(3), $\text{Te}(1)\text{--N}(4)\text{--N}(5)$ 118.3(2), $\text{N}(4)\text{--N}(5)\text{--N}(6)$ 176.4(3); mit $i = x - \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$.

In **35** werden die Sekundärbindungen zwischen dem Telluratome eines Moleküls und zwei α -Stickstoffatomen von zwei gegenüberliegenden Molekülen ausgebildet. Damit wird formal ein viergliedriger Te-N Ring gebildet. Diese intermolekularen Abstände sind mit $d_{\text{Te}\cdots\text{N}(\mathbf{35})} = 3.141(1)/3.497(2)$ Å kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-N}) = 3.70$ Å) [86], aber deutlich grösser als die im Molekül gefundenen Te-N Bindungslängen ($d_{\text{Te-N}(\mathbf{35})} = 2.204(3)/2.253(3)$ Å).

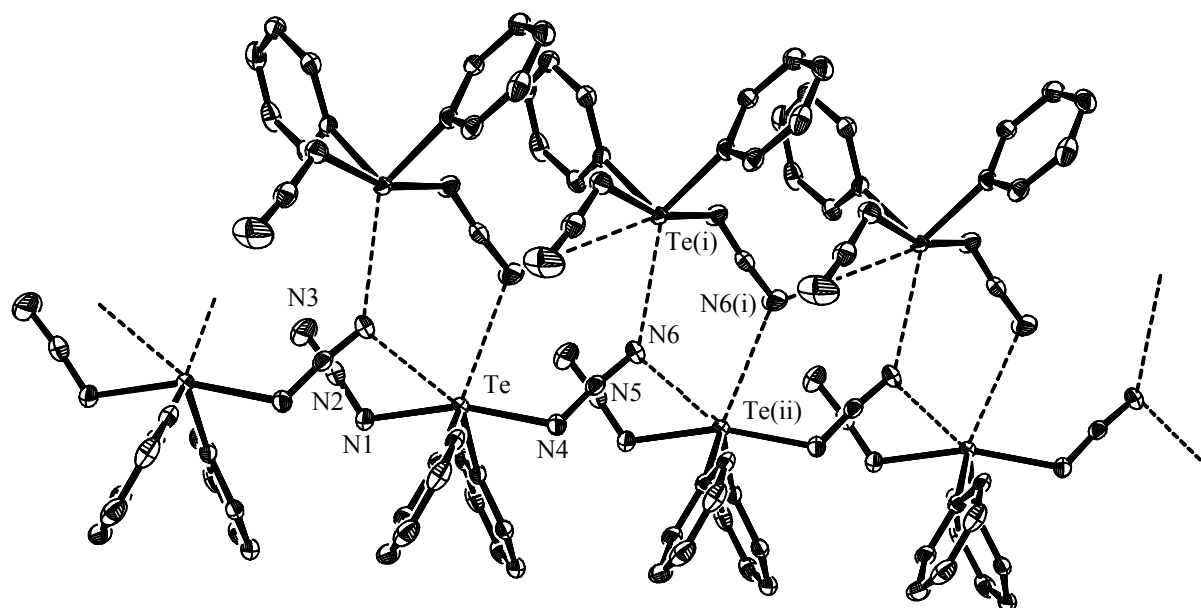


Abbildung 17. ORTEP Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**36**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Te–N(1) 2.208(2), Te–N(4) 2.185(2), Te(i)–N(6) 3.349(8), Te(i)–N(6) 3.388(9), Te–C(11) 2.106(3), N(1)–N(2) 1.208(4), N(2)–N(3) 1.143(4), N(4)–N(5) 1.216(4), N(5)–N(6) 1.144(4); N(1)–Te–N(4) 161.65(9), C(11)–Te–C(12) 100.3(1), Te–N(1)–N(2) 118.5(2), N(1)–N(2)–N(3) 174.2(3), Te–N(4)–N(5) 115.5(2), N(4)–N(5)–N(6) 175.2(3), C(11)–Te(ii)–N(6) 146.60(2), C(12)–Te(ii)–N(6) 101.91(2); mit $i = x, y - 1, z$; $ii = 1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

In der fluorierten Verbindung **36** hingegen kommt es zur Bildung von Sekundärbindungen zwischen jeweils einem γ -Stickstoffatom einer Azidgruppe eines Moleküls und den Telluratomen von jeweils einem benachbarten und gegenüberliegenden Molekül. Damit nimmt **36** eine Sonderstellung unter allen in dieser Arbeit diskutierten Tellur(IV)aziden ein. Es ist die einzige Substanz, bei der ein terminales Stickstoffatom einer Azidgruppe Sekundärbindungen zu Tellur aufweist, was vermutlich auf die Anwesenheit der Fluoratome, besonders in *ortho*-Stellung, zurückzuführen ist. Die gefundenen intermolekularen Te...N Abstände ($d_{\text{Te}\cdots\text{N}}(\mathbf{36}) = 3.388(9)/3.349(8)$ Å) sind in der Größenordnung wie bei **35**, kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien, aber deutlich größer als die im Molekül gefundenen Te-N Bindungen ($d_{\text{Te-N}}(\mathbf{36}) = 2.208(2)/2.185(2)$ Å).

Obwohl **35** und **36** sehr ähnliche Bindungsparameter besitzen, zeigt sich in der sterischen Anordnung ein wesentlicher Unterschied. In **35** (Abb. 18/links) sind die beiden Azidgruppen vom freien Elektronenpaar weggedreht, und stehen ober- und unterhalb der Ebene der Phenylringe. In **36** (Abb. 18/rechts) sind die Azidgruppen von den perfluorierten Ringen weggedreht, und zum freien Elektronenpaar hingedreht.

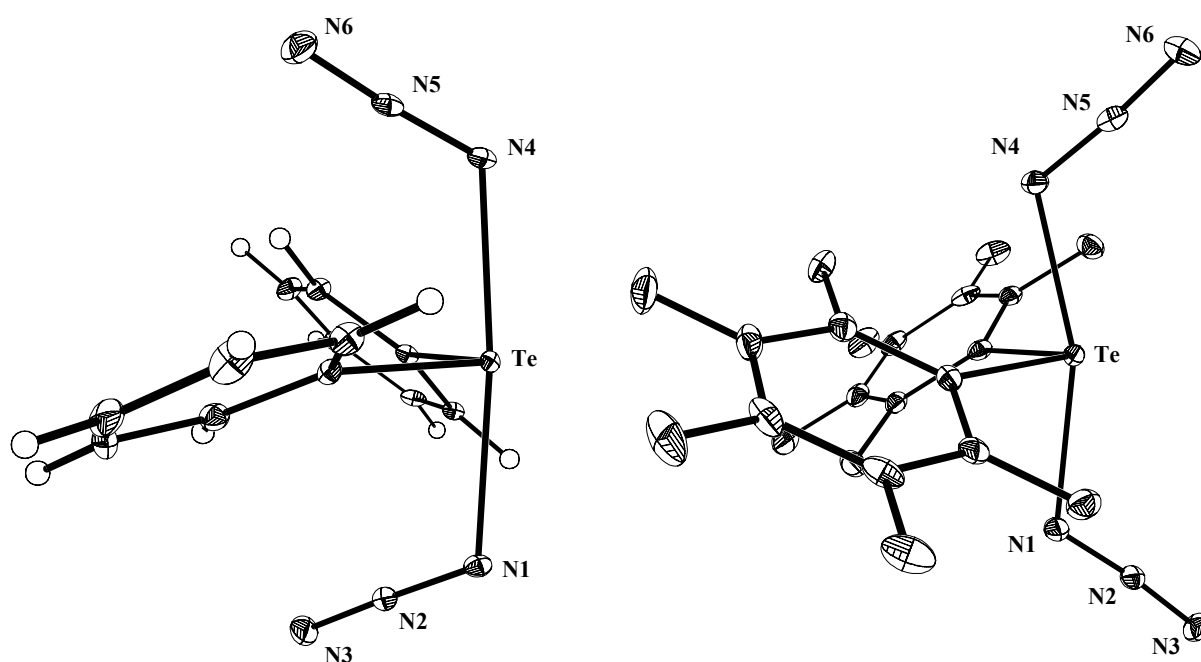


Abbildung 18. Einzelmolekülstrukturen (asymmetrische Einheiten) von **35** (linke Seite) und **36** (rechte Seite)

Diese besondere Geometrie in **36** kommt wahrscheinlich durch elektrostatische Abstoßung der Stickstoff- und Fluoratome untereinander zustande. Zusätzlich spielt auch der Platzbedarf des freien Elektronenpaares eine wichtige Rolle. In **35** ergibt sich ein N-Te-N Winkel von $173.64(9)^\circ$, der deutlich größer ist als in **36** (N-Te-N, $161.65(9)^\circ$). Da die Azidgruppen in **36** im Gegensatz zu **35** dem freien Elektronenpaar zugewandt stehen, kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen dem freien Elektronenpaar und den

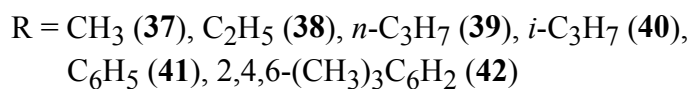
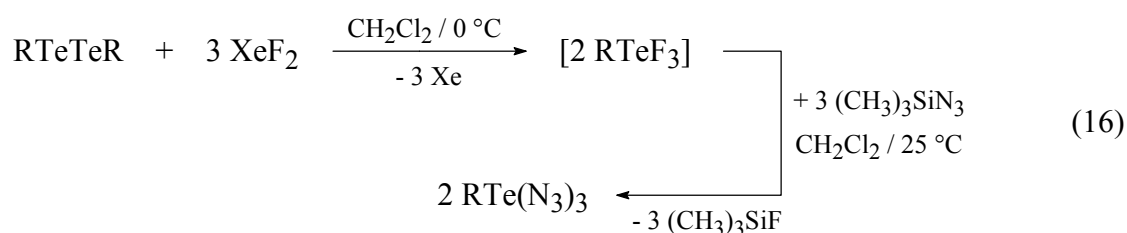
Stickstoffatomen. Durch diese Abstoßung ergibt sich in **36** sich eine Verkleinerung des N-Te-N Winkels gegenüber **35**. Die Stellung der Azidgruppen in **36** ist also ein Kompromiss zwischen zwei an sich ungünstigen Anordnungen; bei der einen würde es zu einer Abstoßung zwischen den Elektronenpaaren der Stickstoffatome und der Fluoratome kommen, bei der anderen zu der erwähnten Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar und der Azidgruppen. Intramolekulare N \approx H Brücken, welche die sterische Anordnung von **35** begünstigen würden, existieren jedoch nicht. Da allerdings keine weiteren Strukturen existieren, und diese die bislang einzigen sind, kann dies nicht mit Sicherheit gesagt werden. Erwartungsgemäß sind die Azidgruppen in **35** und **36** leicht gewinkelt (**35**: N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$, 176.4(3)/178.0(3)°; **36**: N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$, 174.2(3)/175.2(3)°), und die N-N Bindungen unterschiedlich lang. Dabei ist die eine (N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$; d $_{N-N}$ (**35**) = 1.217(3)/1.220(4) Å, d $_{N-N}$ (**36**) = 1.208(4)/1.216(4) Å) deutlich kürzer als eine typische N-N Einfachbindung (H $_2$ NNH $_2$, 1.45 Å) [57], die andere (N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$; d $_{N-N}$ (**35**) = 1.138(3)/1.143(4) Å, d $_{N-N}$ (**36**) = 1.143(4)/1.144(4) Å) dagegen geringfügig länger als die Dreifachbindung in N $_2$ (1.0976 Å) [114]. Beide Phänomene sind typisch für kovalent gebundene Azide [37,38,115].

5 ORGANOTELLUR(IV)TRIAZIDE

5.1 SYNTHESE

Ausgehend von den im vorangegangenen Kapitel gemachten Beobachtungen bezüglich der Reaktivität von Diorganotellur(IV)dihalogeniden mit Azid wurden verschiedene Diorganoditelluride mit Xenondifluorid zu den Organotellur(IV)trifluoriden oxidiert. Dabei zeigte sich bei Isolierungsversuchen die außerordentlich hohe Empfindlichkeit dieser Substanzklasse gegenüber Feuchtigkeit und Glas [116,117]. Partielle Hydrolyseprodukte von RTeF $_3$, wie z.B. RTe(O)F, sind bereits nach wenigen Minuten in den ^{19}F bzw. ^{125}Te NMR Spektren sichtbar. Da sich solche Folgeprodukte für weitere Umsetzungen als störend

erwiesen, wurde auf eine Isolierung der Tellur(IV)trifluoride verzichtet, und diese *in situ* mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ umgesetzt. Dabei wurden die Organotellur(IV)triazide $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**37**), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**39**), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**40**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**41**) und 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**42**) in guten Ausbeuten isoliert (Gleichung 16).



Analog zu den Tellur(IV)dichloriden konnte auch hier keine Reaktion zwischen den Tellur(IV)trichloriden, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$, und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ beobachtet werden. Die Darstellung von gemischten Azidverbindungen, z. B. RTeCl_2N_3 , scheiterte ebenfalls. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion scheint analog zu Kapitel 4.1 die Triebkraft der Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zu sein.

5.2 CHARAKTERISIERUNG

Man erhält die Tellur(IV)triazide **37–42** als farblose bis schwach rötlich gefärbte Feststoffe, die weder schlag- noch stoßempfindlich sind. Sie hydrolysieren schell an Luft, u. a. zu HN_3 , womit hier noch mehr auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden muss. Zersetzungsprodukte explodierten auch im geschlossenen Kolben unter Schutzgas. Im einem Fall wurde dabei der verschlossene Schlenkkolben nahezu vollständig pulverisiert. Die

Tellur(IV)triazide verbrennen mit lautem Knall und leuchtend blauer Flamme, wobei die Stärke der Explosion, wie bei den Tellur(IV)diaziden $R_2Te(N_3)_2$, jedoch heftiger, mit steigendem Stickstoffgehalt zunimmt. Im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden ist die Löslichkeit in gängigen organischen Solventien deutlich geringer, verbessert sich aber mit steigendem aliphatischen Anteil. In diesem Zusammenhang ist die besonders gute Löslichkeit von **40** im Vergleich zu allen übrigen Tellur(IV)triaziden bemerkenswert. Auf eine mögliche Ursache wird später noch eingegangen.

Mit Methyltellur(IV)triazid (**37**) konnte die bislang stickstoffreichste ($CH_3Te(N_3)_3$, N 46.9 %) Chalkogen-Stickstoff Verbindung (abgesehen von N_2O) isoliert und charakterisiert werden; zum Vergleich: S_4N_4 , N 30.4 %; Se_4N_4 , N 15.1 %; $[Te(N_3)_3][SbF_6]$, N 25.8 %. **37** ist von allen in dieser Arbeit dargestellten Tellur(IV)triaziden in gängigen organischen Solventien am schlechtesten löslich, und explodiert in der Flamme am heftigsten.

In den Ramanspektren zeigen die Tellur(IV)triazide **37–42** jeweils drei bis vier Signale von mittlerer Intensität für die sehr charakteristische asymmetrische Streckschwingung $\nu_{as}(N_3)$. Sie treten in einem Bereich von $\sim 2115\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 2040\text{ cm}^{-1}$ auf, und sind im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Anzahl der Signale gibt damit einen vorläufigen Hinweis auf mindestens zwei nicht äquivalente Azidgruppen im festen Zustand. Die Signale der symmetrischen Streckschwingung $\nu_s(N_3)$ erscheinen im Bereich von 1315 cm^{-1} bis 1190 cm^{-1} , und sind im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Deformationschwingung $\delta(N_3)$ ist im Bereich von $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ mit mittlerer Intensität erkennbar. Die genauen Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Raman Schwingungen der Azidgruppen von **37–42**

| | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ | $\delta(\text{N}_3)$ |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (37) | 2101/2075/2034 | 1320/1263/1233 | 660 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (38) | 2114/2060/2041/2035 | 1372–1215 | 664/648 |
| <i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (39) | 2112/2059/2043 | 1315/1259/1249/1228 | 666/653 |
| <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (40) | 2117/2095/2071/2042 | 1327/1267/1219 | 651 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (41) | 2111/2094/2063/2040 | 1317 | 652 |
| 2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (42) | 2089/2071/2042 | 1379–1179 | 647 |

Die Te-N Streckschwingung ν_{TeN} erscheint im Raman Spektrum mit mehreren Signalen und sehr hohen Intensitäten sehr charakteristisch zwischen $\sim 410\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 9). Die weniger charakteristische symmetrische Te-C Streckschwingung ν_{TeC} findet man mit geringen Intensitäten für **37** bei 559 cm^{-1} , für **38** bei 499 cm^{-1} , für **39** bei 596 cm^{-1} und für **40** bei 496 cm^{-1} (Tabelle 9). Für **41** und **42** läßt sich wegen Überlappungen mit den aromatischen Gruppen keine genaue Zuordnung treffen.

Tabelle 9. Charakteristische Raman Schwingungen von **37–42**

| | ν_{TeN} | ν_{TeC} |
|---|--------------------|--------------------|
| $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (37) | 402/371 | 559 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (38) | 406/369 | 499 |
| <i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (39) | 405/367/350 | 596 |
| <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (40) | 423/415/343 | 496 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (41) | 410/339 | |
| 2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (42) | 407/354/339 | |

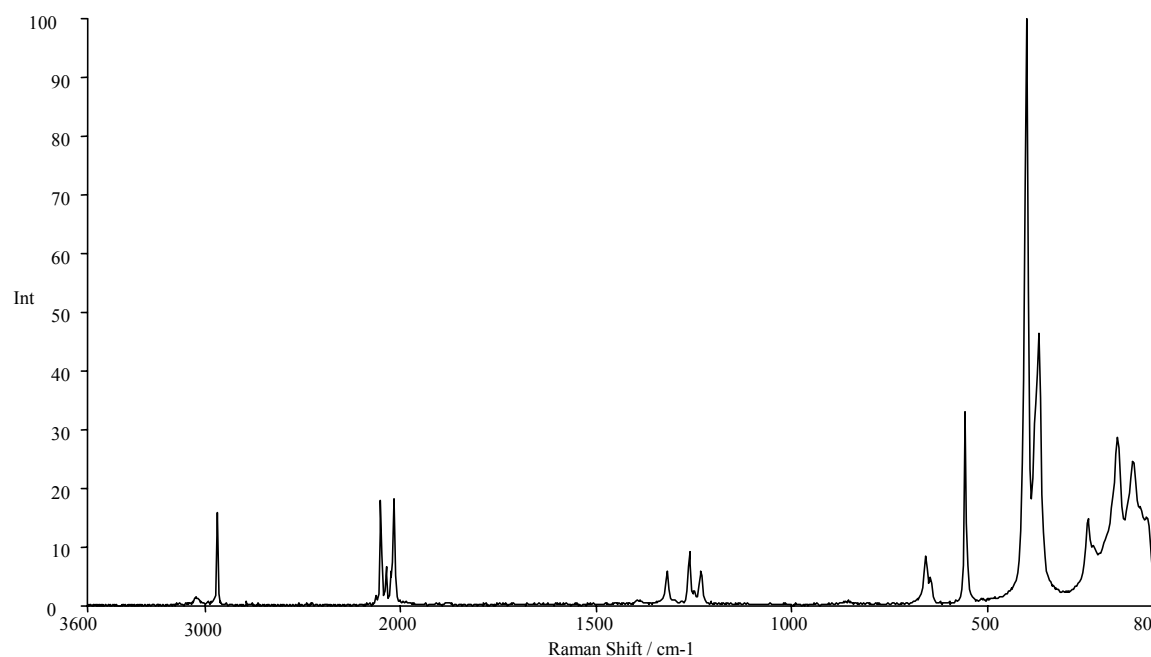


Abbildung 19. Ramanspektrum von $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**37**)

In Abb. 19 ist das Ramanspektrum des einfachsten Tellur(IV)triazids (**37**) gezeigt.

In den ^{125}Te NMR Spektren erscheinen die Resonanzen der Tellur(IV)triazide in der Region von ~ 1400 ppm bis ~ 1250 ppm, für **37** bei $\delta = 1405$, **38** bei $\delta = 1363$, **39** bei $\delta = 1378$, **40** bei $\delta = 1399$, **41** bei $\delta = 1284$ und **42** bei $\delta = 1252$. Dabei wurde das Spektrum von **37** wegen der schlechten Löslichkeit nicht in CDCl_3 , sondern in CD_3CN aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Tellur(IV)triazide sind im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden, ~ 1150 bis ~ 800 ppm, zu tieferem Feld verschoben, da es durch die Substitution eines organischen Substituenten durch eine weitere Azidgruppe zu einer stärkeren Entschirmung des ^{125}Te -Kerns kommt. Im ^{14}N NMR (Bindungsfolge: $\text{Te}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$) lassen sich für die Tellur(IV)triazide jeweils ein relativ scharfes Signal für N_β bei ca. -140 ppm und für N_γ ein

etwas verbreitertes Signal im Bereich von -240 ppm bis -286 ppm beobachten. Das Signal für N_α ist dabei, analog zu den Tellur(IV)diaziden, aufgrund der hohen Linienbreite nur schwer zu beobachten, und ist lediglich im Falle von **37** und **42** sichtbar bei -325 ppm (**37**) bzw. -324 ppm (**42**).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass allgemein für $R_2Te(N_3)_2$ und $RTe(N_3)_3$ die Löslichkeit zu niedrig ist für die Aufnahme der im Vergleich zu ^{14}N aussagekräftigeren ^{15}N NMR Spektren. Auch nach mehreren Tagen war z.B. für $(n-C_3H_7)_2Te(N_3)_2$ (**32**) und $(i-C_3H_7)_2Te(N_3)_2$ (**40**) kein Signal der Azidresonanzen sichtbar.

Die Massenspektren der Tellur(IV)triazide zeigen wie die Tellur(IV)diazide ein recht unterschiedliches Fragmentierungsmuster. So ist bei den aliphatischen Tellur(IV)triaziden, mit Ausnahme von **39**, M^+ zu erkennen, während bei denen mit aromatischen Substituenten (**40**, **41**) kein solches Signal zu finden ist. Man erkennt aber mit wenigen Ausnahmen bei allen Tellur(IV)triazide jeweils $M^+ - N_3$, $M^+ - 2N_3$, $M^+ - 3N_3$ (ausser bei **40**), R^+ ($R =$ organischer Substituent) (ausser bei **37**) und Te^+ . Zusätzlich lassen sich z.T. N_3^+ (**37**, **39**, **40**) und HN_3^+ (**37**, **38**, **42**) beobachten, wobei die Signale auch $C_3H_7^+$ bzw. $C_3H_6^+$ zugeordnet werden können. Bei **41** läßt sich kein einziges stickstoffhaltiges Fragment nachweisen.

5.3 KRISTALLSTRUKTUREN VON $C_2H_5Te(N_3)_3$ UND $n-C_3H_7Te(N_3)_3$

Von **38** und **39** konnte jeweils eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet.

Die Tellur(IV)triazide **38** und **39** weisen im Kristall einander ähnliche Strukturen auf. Auch hier kommt es wie bei den Tellur(IV)diaziden und Tellur(IV)dihalogeniden durch intermolekulare Wechselwirkungen zu einer Aufweitung der, nach dem VSEPR Modell [84] zu erwartenden, Ψ -trigonal-bipyramidalen Anordnung um das Telluratom. Die Ausbildung von Sekundärbindungen führt in **38** (Abb. 20a) und **39** (Abb. 21) zu einer verzerrten Ψ -

pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Telluratoms, einschließlich dessen freien Elektronenpaares. Die Einzelmolekülstruktur von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**) ist in Abb. 20b illustriert.

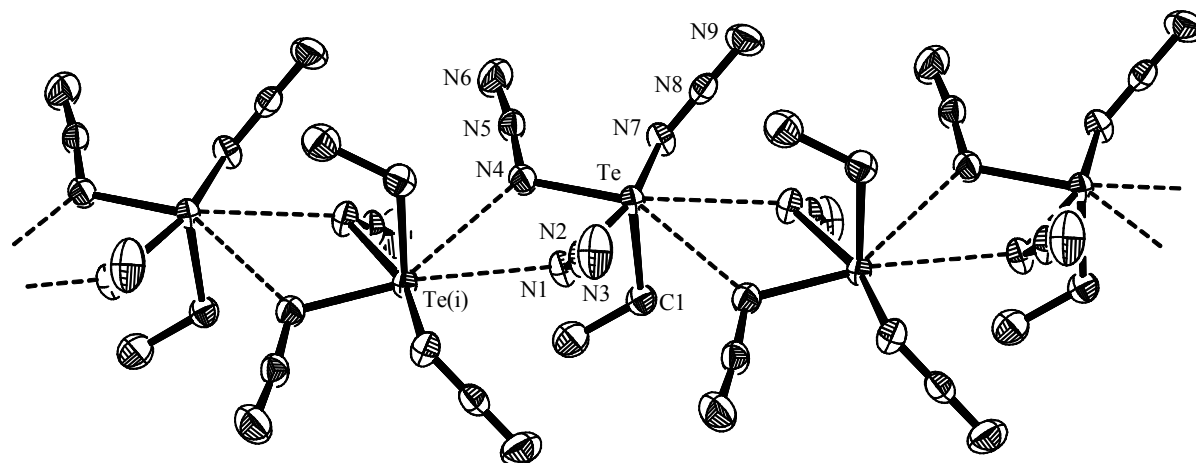


Abbildung 20a. ORTEP Darstellung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te–C(1) 2.128(6), Te–N(4) 2.062(4), Te–N(7) 2.194(3), Te–N(1) 2.251(4), N(1)–N(2) 1.222(5), N(2)–N(3) 1.139(6), N(4)–N(5) 1.231(6), N(5)–N(6) 1.132(6), N(7)–N(8) 1.203(5), N(8)–N(9) 1.157(6), Te(i)___N(1) 2.789(2), Te(i)___N(4) 3.187(2); N(4)–Te–C(1) 94.9(1), N(4)–Te–N(7) 85.2(1), C(1)–Te–N(7) 87.8(1), N(4)–Te–N(1) 76.2(1), C(1)–Te–N(1) 87.5(1), N(7)–Te–N(1) 160.4(1), N(2)–N(1)–Te 113.1(3), N(3)–N(2)–N(1) 175.3(5), N(5)–N(4)–Te 117.5(3), N(6)–N(5)–N(4) 173.6(4), N(8)–N(7)–Te 115.9(3), N(9)–N(8)–N(7) 176.0(5), Te–N(1)___Te(i) 119.70(2), N(1)___Te(i)___N(4) 52.48(2), Te(i)___N(4)–Te 110.76(2), N(4)–Te–N(1)___Te(i) 8.6; mit $i = 1/2 - x, y - 1/2, -z + 1/2$.

Dabei besetzen zwei der drei Azidgruppen die axialen, die organischen Gruppen und die dritte Azidgruppe die äquatorialen Positionen. Zwischen einem Telluratom und den α -Stickstoffatomen einer axialen und einer äquatorialen Azidgruppe eines benachbarten Moleküls kommt es dann zur Ausbildung von Sekundärbindungen. Dabei entstehen polymerartige Ketten, in denen sich die Moleküle so anordnen, dass die Alkylgruppen zweier benachbarter Moleküle (alternierend) zueinander transoid stehen. Diese intermolekularen Te___N Abstände in **38** ($d_{\text{Te_N}}(\mathbf{38}) = 2.789(2)/3.187(2)$ Å) und in **39** ($d_{\text{Te_N}}(\mathbf{39}) =$

2.831(2)/3.244(2) Å) sind signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-N}) = 3.70 \text{ Å}$). Eine der beiden verbrückenden Azidgruppen in **38** und **39** bildet also stärkere Sekundärbindungen aus, als die jeweils andere.

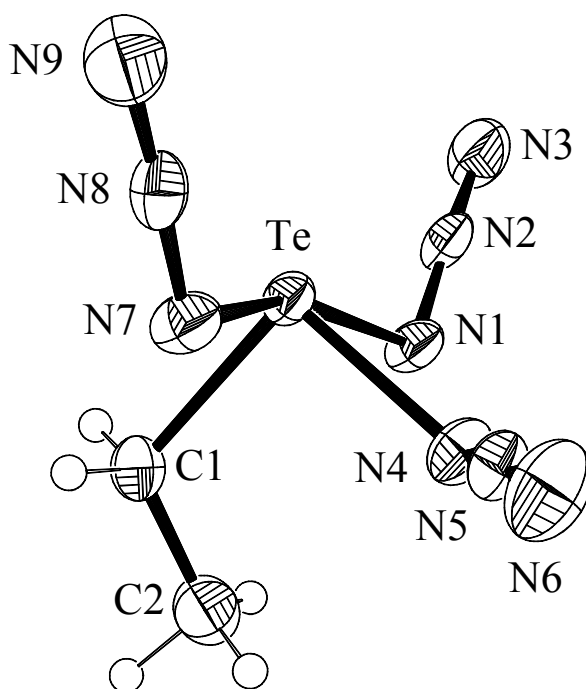


Abb. 20b. Einzelmolekülstruktur von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**)

Die Azidgruppen sind typischerweise in **38** ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$, $173.6(4)/175.3(5)/176.0(5)^\circ$) und **39** ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$, $172.9(4)/176.4(4)/176.7(4)^\circ$) ebenfalls linear. In **38** und **39** besitzt die in der äquatorialen Ebene liegende Azidgruppe den stärksten kovalenten Charakter aller drei im Molekül vorhandenen Azidgruppen. Sie besitzt den kürzesten Te-N Abstand aller drei Azidgruppen in **38** ($d_{\text{Te-N}(\text{br},\text{äq})}(\mathbf{38}) = 2.062(4) \text{ Å}$, $d_{\text{Te-N}(\text{br},\text{ax})}(\mathbf{38}) = 2.251(4) \text{ Å}$, $d_{\text{Te-N}(\text{ax})}(\mathbf{38}) = 2.194(3) \text{ Å}$) und **39** ($d_{\text{Te-N}(\text{br},\text{äq})}(\mathbf{39}) = 2.066(3) \text{ Å}$, $d_{\text{Te-N}(\text{br},\text{ax})}(\mathbf{39}) = 2.244(3) \text{ Å}$, $d_{\text{Te-N}(\text{ax})}(\mathbf{39}) = 2.202(3) \text{ Å}$), und bildet von den je zwei verbrückenden Gruppen die längere Sekundärbindung (s.o.) aus. Der im Vergleich deutlich kleinere N-N-N Winkel ($\sim 3^\circ$) unterstreicht dies.

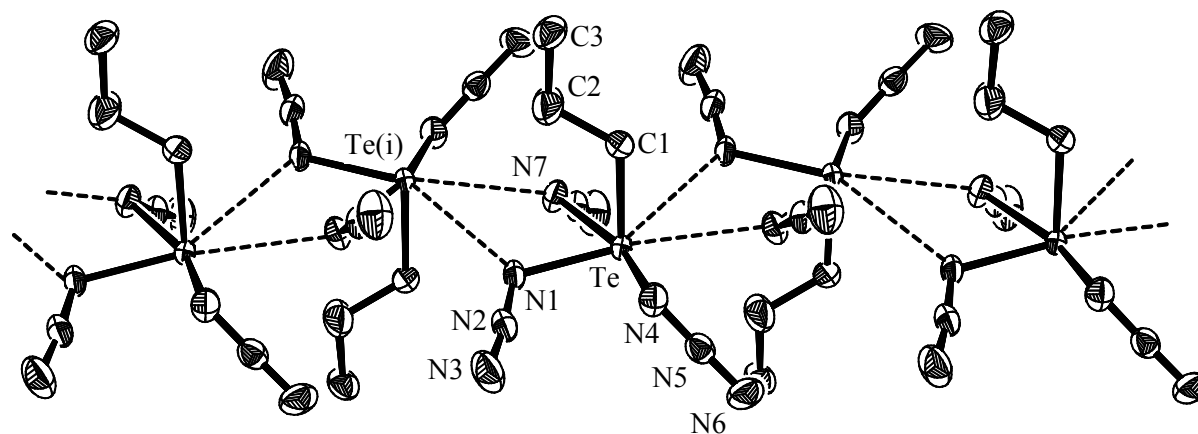


Abbildung 21. ORTEP Darstellung von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**39**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te–C(1) 2.137(5), Te–N(7) 2.066(3), Te–N(4) 2.202(3), Te–N(1) 2.244(3), N(7)–N(8) 1.240(5), N(5)–N(6) 1.147(5), N(5)–N(4) 1.215(4), N(1)–N(2) 1.228(5), N(3)–N(2) 1.129(5), N(8)–N(9) 1.125(5), N(1)___Te(i) 2.831(2), N(7)___Te(i) 3.244(2); N(7)–Te–C(1) 95.2(1), N(7)–Te–N(4) 86.5(1), C(1)–Te–N(4) 86.9(2), N(7)–Te–N(1) 75.6(1), C(1)–Te–N(1) 88.5(1), N(4)–Te–N(1) 161.1(1), N(8)–N(7)–Te 116.9(2), N(6)–N(5)–N(4) 176.4(4), N(2)–N(1)–Te 115.6(2), N(5)–N(4)–Te 113.5(2), N(3)–N(2)–N(1) 176.7(4), N(9)–N(8)–N(7) 172.9(4), Te–N(1)___Te(i) 120.23(2), N(1)___Te(i)___N(7) 51.12(2), Te(i)___N(7)–Te 110.32(2); mit $i = \frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

5.4 KRISTALLSTRUKTUR VON $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$

Die Struktur des Isopropyltellur(IV)triazids (**40**) nimmt unter den Tellur(IV)triaziden eine Sonderstellung ein, da hier Dimere vorliegen (Abb. 22). Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet.

Analog zu den Strukturen von **38** und **39** befinden sich zwei der drei Azidgruppen in der axialen Position, während die dritte Azidgruppe und die Isopropylgruppe in der äquatorialen Ebene liegen. Die dimere Struktur kommt dabei durch Wechselwirkungen eines α -

Stickstoffatoms einer der axialen Azidgruppen mit dem Telluratom des zweiten Moleküls zustande, wodurch sich einschliesslich des freien Elektronenpaires eine Ψ -oktaedrische Geometrie um jedes Telluratom herum bildet. Die Isopropylgruppen stehen dann im dimeren Molekül zueinander transoid. Diese dimere Struktur könnte ein Grund sein für die schon erwähnte bessere Löslichkeit von **40** in gängigen organischen Solventien.

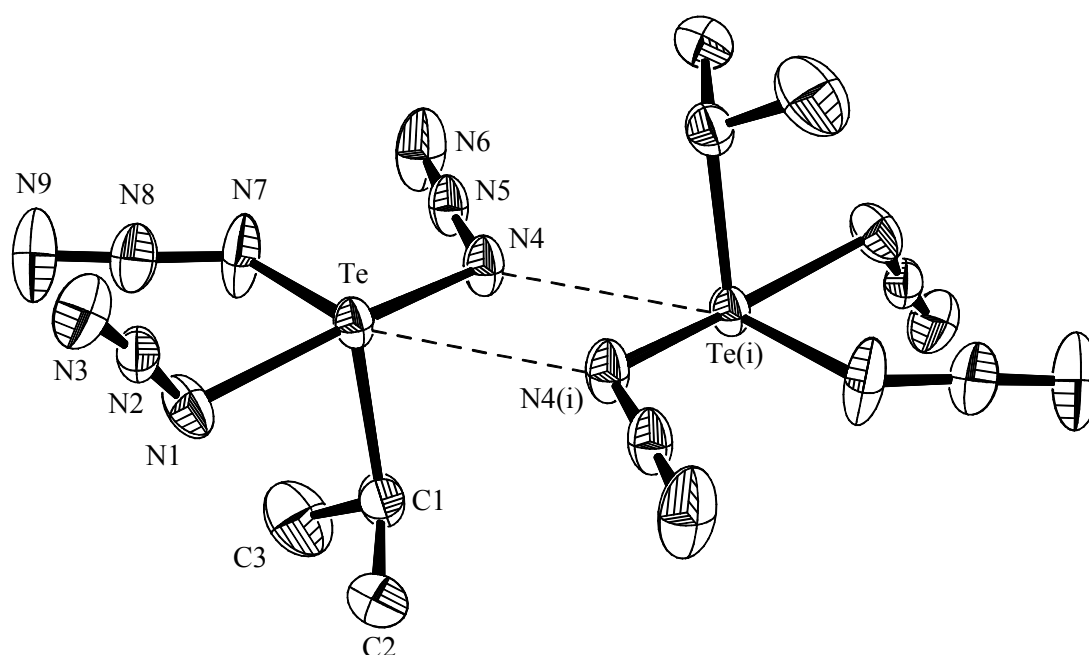


Abbildung 22. ORTEP Darstellung von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**40**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te–C(1) 2.163(4), Te–N(7) 2.050(4), Te–N(1) 2.182(3), Te–N(4) 2.233(3), N(1)–N(2) 1.214(5), N(2)–N(3) 1.140(5), N(4)–N(5) 1.203(5), N(5)–N(6) 1.136(5), N(7)–N(8) 1.226(5), N(8)–N(9) 1.113(5), N(4)___Te(i) 2.85(1), Te___N(4(i)) 2.85(1); N(7)–Te–C(1) 99.9(1), N(7)–Te–N(1) 86.5(1), C(1)–Te–N(1) 84.2(1), N(7)–Te–N(4) 80.1(1), C(1)–Te–N(4) 84.9(1), N(1)–Te–N(4) 161.1(1), N(2)–N(1)–Te 117.3(3), N(3)–N(2)–N(1) 174.6(4), N(5)–N(4)–Te 118.5(3), N(6)–N(5)–N(4) 177.2(4), N(8)–N(7)–Te 118.3(3), N(9)–N(8)–N(7) 173.4(5), Te–N(4(i))___Te(i) 113.44(1), N(4(i))–Te(i)___N(4) 66.56(1), Te(i)___N(4)–Te 113.44(1), N(4)–Te___N(4(i)) 66.56(1), Te–N(4)___Te(4(i))–N(4(i)) 0.0; mit $i = 1\frac{1}{2} - x, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

Die gefundenen Te__N Abstände ($d_{\text{Te}\approx\text{N}}(\mathbf{40}) = 2.85(1) \text{ \AA}$) sind länger als die Te-N Bindungslängen der nicht verbrückenden Azidgruppen ($d_{\text{Te-N(ter)}}(\mathbf{40}) = 2.050(4)/2.182(3) \text{ \AA}$), aber deutlich kürzer als die in den Tellur(IV)diazide **35** ($d_{\text{Te}_N}(\mathbf{35}) = 3.141(1)/3.497(2) \text{ \AA}$) und **36** ($d_{\text{Te}_N}(\mathbf{36}) = 3.388(9)/3.349(8) \text{ \AA}$) gefundenen intermolekularen Te__N Abstände. Sie liegen aber in einem ähnlichen Bereich, wie er für die Tellur(IV)triazide **38** ($d_{\text{Te}_N}(\mathbf{38}) = 2.789(2)/3.187(2) \text{ \AA}$) und **39** ($d_{\text{Te}_N}(\mathbf{39}) = 2.831(2)/3.244(2) \text{ \AA}$) gefunden wird. Sie sind damit ebenfalls kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-N}) = 3.70 \text{ \AA}$). Die Te-N Bindungslängen der verbrückenden Azidgruppen sind mit je $d_{\text{Te-N(b)}}(\mathbf{40}) = 2.233(3) \text{ \AA}$ gegenüber den Te-N Bindungslängen der terminalen Azidgruppen etwas verlängert.

Die beiden α -Stickstoffatome der verbrückenden Azidgruppen bilden dabei einen viergliedrigen Te_2N_2 Ring aus ($\text{Te-N-Te-N } 0^\circ$), wie er auch bei den Heterocyclen $[\text{Te}_3\text{N}_2\text{Cl}_5(\text{SbCl}_5)]\text{SbCl}_6$ [118] und $\text{Te}_4\text{N}_2\text{Cl}_8(\text{AsF}_6)_2\text{SO}_2$ [119] gefunden wird. Dort jedoch sind die Te-N Abstände ($2.022(5)/1.987(5) \text{ \AA}$ und $2.04(4)/1.98(4) \text{ \AA}$) reguläre Te-N Einfachbindungen [120,121].

Die Azidgruppen in **40** sind auch hier leicht gewinkelt ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$, $173.4(5)/174.6(4)/177.2(4)^\circ$) angeordnet. Dabei ist der N-N-N Winkel bei den verbrückenden Aziden am größten, bzw. hat die geringste Abweichung von 180° . Ähnliche Unterschiede sind auch bei den N-N Bindungen der verbrückenden und terminalen Azidgruppen sichtbar ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$, $d_{\text{N-N(br)}}(\mathbf{40}) = 1.203(5) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N(ter)}}(\mathbf{40}) = 1.214(5) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N(ter)}}(\mathbf{40}) = 1.226(5) \text{ \AA}$; $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$, $d_{\text{N-N(br)}}(\mathbf{40}) = 1.136(5) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N(ter)}}(\mathbf{40}) = 1.113(5) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N(ter)}}(\mathbf{40}) = 1.140(5) \text{ \AA}$). Dabei ist auch hier eine der beiden N-N Bindungen deutlich kürzer als eine typische N-N Einfachbindung, die andere dagegen geringfügig länger als die Dreifachbindung in N_2 , wie bereits bei den vorhergehenden Strukturen beschrieben.

5.5 KRISTALLSTRUKTUR VON 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂Te(N₃)₃

Mesityltellur(IV)triazid **42** ist das erste Aryltellur(IV)triazid für das eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (Abb. 23a und 23b). Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet. Auch hier nehmen zwei der drei Azidgruppen die axialen Positionen ein, während die Mesitylgruppe und die dritte Azidgruppe in der äquatorialen Ebene liegen.

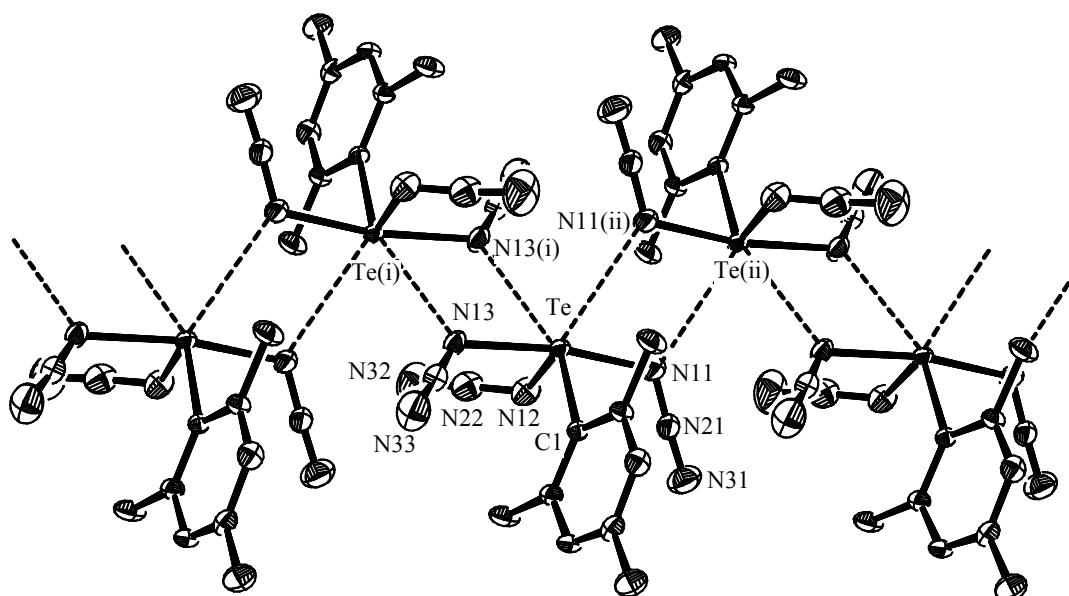


Abbildung 23a. ORTEP Darstellung von 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂Te(N₃)₃ (**42**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te–C(1) 2.126(3), Te–N(12) 2.047(2), Te–N(11) 2.180(2), Te–N(13) 2.213(2), N(11)–N(21) 1.217(4), N(21)–N(31) 1.134(4), N(12)–N(22) 1.227(4), N(22)–N(32) 1.132(4), N(13)–N(23) 1.192(3), N(23)–N(33) 1.147(4), Te__N(13(i)) 3.031(4), N(13)__Te(i) 3.031(4), Te__N(11(ii)) 3.234(4), N(11)__Te(ii) 3.234(4); N(12)–Te–C(1) 104.7(1), N(12)–Te–N(11) 80.7(1), C(1)–Te–N(11) 89.1(1), N(12)–Te–N(13) 88.1(1), C(1)–Te–N(13) 89.92(9), N(11)–Te–N(13) 168.1(1), N(21)–N(11)–Te 116.1(2), N(31)–N(21)–N(11) 177.4(3), N(22)–N(12)–Te 116.5(2), N(32)–N(22)–N(12) 174.6(4), N(23)–N(13)–Te 119.9(1), N(33)–N(23)–N(13) 176.6(3), Te__N(13(i))–Te(i) 115.11(4), N(13(i))–Te(i)__N(13) 64.89(4), Te(i)__N(13)–Te 115.11(4), N(13)–Te__N(13(i)) 64.89(4), Te–N(11)__Te(ii) 115.51(4), N(11)__Te(ii)–N(11(ii)) 64.49(4), Te(ii)–N(11(ii))__Te 115.51(4), N(11(ii))__Te–N(11) 64.49(4),

Te__N(13(i))–Te(i)__N(13) 0.0, Te__N(11(ii))–Te(ii)__N(11) 0.0; mit $i = 1 - x, -y, -z$; $ii = 1 - x, -y, 1 - z$.

Hier existieren Sekundärbindungen zwischen den Telluratomen und den α -Stickstoffatomen der Azidgruppen. Im Unterschied zu **38** und **39** (Sekundärbindungen zwischen Telluratomen und axial bzw. äquatorial stehenden Azidgruppen) kommt es hier zu intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einem Telluratom und den α -Stickstoffatomen zweier axial stehender Azidgruppen von zwei weiteren, voneinander unabhängigen Molekülen. Dies hat eine verzerrte Ψ -pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre für das Telluratom zur Folge (Abb. 23a). In **42** sind diese intermolekularen Wechselwirkungen deutlich schwächer als in den übrigen Tellur(IV)triaziden, wie ein Vergleich der entsprechenden Abstände zeigt. Die intermolekularen TeN Abstände ($d_{\text{Te}\cdots\text{N}}(\mathbf{42}) = 3.031(4)/3.234(4) \text{ \AA}$) sind etwas länger als in **38** ($d_{\text{Te}\cdots\text{N}}(\mathbf{38}) = 2.789(2)/3.187(2) \text{ \AA}$), **39** ($d_{\text{Te}\cdots\text{N}}(\mathbf{39}) = 2.831(2)/3.244(2) \text{ \AA}$) oder im Dimeren **40** ($d_{\text{Te}\cdots\text{N}}(\mathbf{40}) = 2.85(1) \text{ \AA}$), aber dennoch deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-N}) = 3.70 \text{ \AA}$). Dies führt im Kristall zur Bildung einer polymerartigen Kettenstruktur, analog zu den arylsubstituierten Tellur(IV)diaziden, -dichloriden und -bromiden. Die Mesitylgruppen zweier benachbarter Moleküle stehen innerhalb der Ketten zueinander cisoid.

Auffällig ist dabei die große Ähnlichkeit zur Struktur des Diphenyltellur(IV)diazids **35**. Die Einzelmolekülstruktur von 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂Te(N₃)₃ (**42**) ist in Abb. 23b illustriert.

Analog zu **38** und **39** zeigt die äquatorial stehende Azidgruppe den stärksten kovalenten Charakter. Dies wird durch den kürzeren Te-N Abstand deutlich ($d_{\text{Te-N}(\text{äq})}(\mathbf{42}) = 2.047(2) \text{ \AA}$, $d_{\text{Te-N}(\text{ax})}(\mathbf{42}) = 2.180(2)/2.213(2) \text{ \AA}$). Der kleinere N-N-N Winkel in **42** unterstützt dies ($N_{\alpha}\text{-}N_{\beta}\text{-}N_{\gamma}$, $174.6(4)/176.6(3)/177.4(5)^{\circ}$). Dabei ist auch hier eine der beiden N-N Bindungen deutlich kürzer als eine typische N-N Einfachbindung, die andere dagegen geringfügig länger als die Dreifachbindung in N₂ ($N_{\alpha}\text{-}N_{\beta}$, $d_{\text{N-N}(\text{br})}(\mathbf{42}) = 1.217(4) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N}(\text{br})}(\mathbf{42}) = 1.192(3) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N}(\text{ter})}(\mathbf{42}) = 1.227(4) \text{ \AA}$; $N_{\beta}\text{-}N_{\gamma}$, $d_{\text{N-N}(\text{br})}(\mathbf{42}) = 1.134(4) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N}(\text{br})}(\mathbf{42}) = 1.147(4) \text{ \AA}$, $d_{\text{N-N}(\text{ter})}(\mathbf{42}) = 1.132(4) \text{ \AA}$), wie bereits bei den vorhergehenden Strukturen beschrieben.

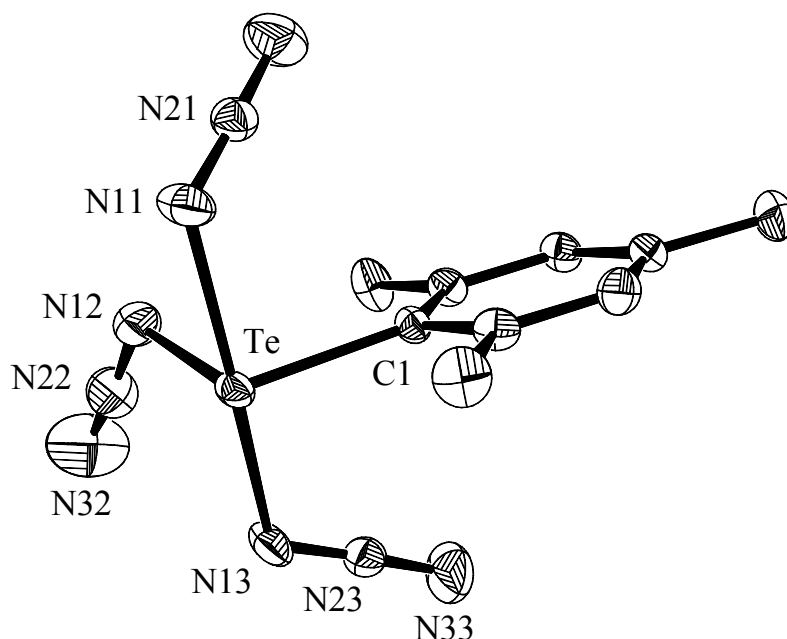


Abb. 23b. Einzelmolekülstruktur von 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂Te(N₃)₃ (**42**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

6 KOHLENSTOFFFREIE TELLUR(IV)AZIDE

Nach der erfolgreichen Darstellung der Diorganotellur(IV)diazide und Diorganotellur(IV)triazide ist die Synthese eines Tetraazids, Te(N₃)₄, reizvoll. Da im Laufe dieser Arbeit herausgefunden wurde, dass Te-F, nicht aber Te-Cl/Te-Br, mit (CH₃)₃SiN₃ zu Te-N₃ reagiert (siehe Kapitel 4 und 5), wurde das Reaktionsverhalten des bereits literaturbekannten Tellurtetrachlorids gegenüber (CH₃)₃SiN₃ (siehe Kapitel 1) nochmals eingehend untersucht.

Im Gegensatz zu den Organotellur(IV)chloriden, erfolgt bei der Umsetzung von TeCl₄ mit (CH₃)₃SiN₃ in CH₂Cl₂ im Verhältnis 1 : 1, bzw. 1 : 2, tatsächlich eine Reaktion zu den beiden Tellur(IV)chloraziden TeCl₃N₃ (**43**) und TeCl₂(N₃)₂ (**44**) (Gleichung 1). Von beiden isolierten Verbindungen ist bislang jeweils nur das IR Spektrum und die Elementaranalyse beschrieben

[48]. Jetzt konnten TeCl_3N_3 (**43**) und $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (**44**) ebenfalls isoliert, aber auch vollständig charakterisiert werden.

Bei **43** handelt es sich um einen gelblichen Feststoff, während sich **44** als rötliche Substanz präsentiert. Sowohl **43**, als auch **44** sind löslich in Benzol, aber nahezu unlöslich in CH_3CN und CH_2Cl_2 . Beide Stoffe sind schlag- und stoßunempfindlich, dafür aber äußerst feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysieren leicht zu HN_3 . Ihre Zersetzung wird auch nicht durch Metall (z. B. Metallspatel) katalysiert. Sie verpuffen mit blauer Flammenfärbung, und sind nicht, wie beschrieben, spontan explosiv. Dies legt den Schluss nahe, dass die beschriebene spontane und äußerst heftige Explosion von **43** und **44** wohl eher auf HN_3 (entstanden durch Hydrolyse) zurückzuführen ist.

Im Ramanspektrum von **43** (Abb. 24) erkennt man bei 2109 cm^{-1} und 2098 cm^{-1} zwei Signale von mittlerer Intensität für die sehr charakteristische asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$. Sie liegen im gleichen Bereich wie bei den in dieser Arbeit diskutierten Tellur(IV)azide üblichen Bereich. Das Signal der symmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ erscheint bei 1198 cm^{-1} , und ist im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden/triaziden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Deformationschwingung $\delta(\text{N}_3)$ ist bei 657 cm^{-1} mit mittlerer Intensität sichtbar. Für **44** erhält man 3 Signale von mittlerer Intensität für die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ im Bereich von 2124 cm^{-1} bis 2109 cm^{-1} . Das Signal für die symmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ erscheint bei 1187 cm^{-1} , während man bei 657 cm^{-1} das Signal für die Deformationsschwingung $\delta(\text{N}_3)$ beobachtet. Die publizierten Werte der IR Spektren von **43** und **44** konnten bestätigt werden.

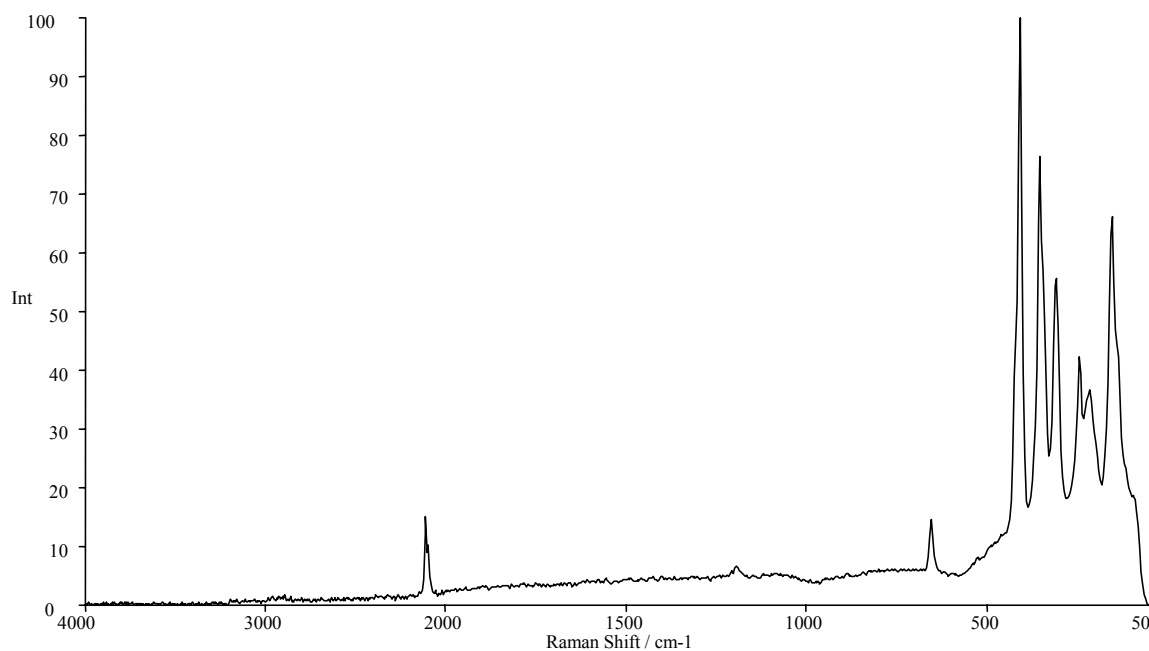


Abbildung 24. Ramanspektrum von TeCl_3N_3 (**43**)

Die chemischen Verschiebungen im ^{125}Te NMR Spektrum sind im Vergleich zu den Tellur(IV)diaziden/triaziden erwartungsgemäß weiter zu tieferem Feld verschoben ($\delta(\mathbf{43}) = 1670$; $\delta(\mathbf{44}) = 1648$).

Von **43** konnten zwar Kristalle erhalten werden, jedoch ist der erhaltene Datensatz aufgrund komplizierter Verzwilligung schlecht und kann nicht weiter verfeinert werden. Demnach besteht allerdings die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen Tellur und Chlor, und nicht wie bei anderen Tellur(IV)aziden, zwischen Tellur und Stickstoff.

Erhöht man bei dieser Reaktion von TeCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ das Verhältnis auf 1 : 3 oder 1 : 4, lässt sich keine weitere Azidierung beobachten. Als einziges Reaktionsprodukt liess sich nur $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (**44**) isolieren. Dies ist recht bemerkenswert, bedenkt man, dass weder Diorganotellur(IV)dichloride, noch Organotellur(IV)trichloride mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ reagieren. Offenbar erhält man zwischen Te-Cl und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ nur dann eine Reaktion, wenn an dem Telluratome sich kein organischer Substituent befindet.

Zu dem Zweck einer möglichen Synthese eines Halogentellurtri- oder gar Tellurtetraazids, wurde TeF_4 mit einem Überschuss an $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ umgesetzt. Tellurtetrafluorid wird unter Druck und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ aus TeO_2 und SF_4 hergestellt [122]. Bei der Umsetzung von TeF_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in CH_2Cl_2 fiel aus der Lösung ein farbloser, etwas grünlicher Feststoff an, der bei versuchter Isolierung und vor einer Charakterisierung durch Ramanspektroskopie bereits spontan explodierte, und die verwendete Glasapparatur völlig zerstörte bzw. vollständig pulverisierte. Aus diesen eindrucksvollen Beobachtungen, welche bislang nicht weiter verfolgt wurden, läßt sich die Bildung von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ nicht ausschließen.

7 QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

Für alle Moleküle des Typs $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ (mit $n = 1-4$) wurden die Totalenergien, die Nullpunktschwingungsenergien, sowie die IR und Raman Intensitäten auf Hybrid-DFT Niveau (MPW1PW91) berechnet. Dabei wurde sowohl ein Allelektronenbasissatz, als auch ein quasirelativistisches Pseudopotential mit zwei verschiedenen Valenzelektronenbasissätzen eingesetzt. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe von *Gaussian 98* [123] durchgeführt. Die Schwingungsspektren und die Molekülstrukturen wurden ebenfalls mit *Gaussian 98* berechnet. Die Ergebnisse der Frequenzanalyse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die berechneten Werte der Schwingungen sind dabei nicht skaliert.

Vergleicht man von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**30**) und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**37**) die berechneten mit den experimentell gemessenen IR- und Ramanschwingungen, so erkennt man vor allem bei den Schwingungen der Azidgruppen einen deutlichen Unterschied, je nach Basissatz z. T. bis zu 100 cm^{-1} . Die Abweichung der berechneten Schwingungsfrequenzen (IR und Raman) von den beobachteten kann im wesentlichen darauf zurückgeführt werden, dass bei den quantenchemischen Rechnungen stets ein harmonisches Potential angesetzt wurde, was – zumindest bei den Streckschwingungen – im allgemeinen zu zu hohen berechneten Wellenzahlen führen sollte. Die nicht exakte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

sollte ebenfalls zu Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen führen. In der Regel würde man bei Vernachlässigung der Korrelation (SCF-HF) wiederum für die Streckschwingungen zu hohe berechnete Wellenzahlen erwarten. Allerdings scheinen die DFT Austausch-Korrelations Funktionale oft die Elektronenkorrelation etwas zu überschätzen. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit auch Hybrid-Funktionale verwendet, die eine Mischung aus HF-Austausch und DFT-Austausch-Korrelation enthalten. Darüber hinaus wurden die Rechnungen bei 0 K für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt, was einerseits aufgrund von real auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen und Packungseffekten zu Abweichungen im Vergleich zu den am Feststoff vorgenommen experimentellen Messungen (IR und Raman) führen sollte. Andererseits darf auch nicht vergessen werden, dass sich die berechneten Strukturparameter auf r_e (r_e = Gleichgewichtskernabstand, Minimum der Potentialkurve) beziehen, während bei $T > 0$ K und einem anharmonischen Potential zumindest der thermisch gemittelte internucleare Kernabstand r_g verwendet werden sollte ($r_e \approx r_g - (3/2) a (l_T)^2$), wobei a der Morseparameter ist, und l_T der quadratische Mittelwert der Vibrations-Amplitude.

Tabelle 10. Berechnete Schwingungsdaten für $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ ($n = 1-4$)

| | MPW1PW91/ 3-21G(d) | MPW1PW91/ ECP46MWB+D95V | MPW1PW91/ ECP46MWB+[5s5p 1d]/(3s3p1d) (Te) und 6/311G(d,p) (H, C, N) | experimentelle DatenIR / Raman (rel. Intensitäten) |
|---|-----------------------|----------------------------|--|--|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ | | | | |
| $\nu(\text{Te-N}_{\text{ip}})$ ^(a) | 381 (0 / 56) | 322 (0 / 170) | 353 (0 / 96) | - / 346 (100) |
| $\nu(\text{Te-N}_{\text{oop}})$ ^(a) | 397 (220 / 2) | 329 (238 / 2) | 341 (280 / 1) | - / - |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{oop}})$ ^(a) | 1227 (283 / 7) | 1305 (291 / 7) | 1366 (297 / 6) | 1260 (m) / 1270 (7) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{ip}})$ ^(a) | 1235 (62 / 13) | 1312 (60 / 16) | 1375 (101 / 14) | 1318 (m) / 1323 (5) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax,oop}})$ ^(a) | 2033 (1354 / 38) | 2088 (1794 / 99) | 2239 (1703 / 100) | 2028 (vs) / 2046 (19) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax,ip}})$ ^(a) | 2056 (371 / 73) | 2111 (477 / 228) | 2266 (729 / 171) | - / 2051 (21) |
| $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ | | | | |
| $\nu(\text{Te-N})$ ^(a) | 389 (25 / 13) | 323 (29 / 23) | 351 (124 / 9) | - / 371 (46) |
| $\nu(\text{Te-N})$ ^(a) | 418 (190 / 6) | 352 (194 / 12) | 370 (154 / 13) | - / 380 (35) |
| $\nu(\text{Te-N})$ ^(a) | 426 (16 / 62) | 366 (22 / 154) | 399 (11 / 98) | - / 402 (100) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{äq}})$ ^(a) | 1157 (139 / 1) | 1247 (140 / 5) | 1315 (156 / 1) | 1229 (m) / 1233 (5) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{ax,oop}})$ ^(a) | 1206 (336 / 5) | 1302 (296 / 7) | 1353 (362 / 4) | 1260 (m) / 1263 (5) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{ax,ip}})$ ^(a) | 1217 (80 / 9) | 1319 (123 / 10) | 1364 (101 / 10) | 1316 (m) / 1320 (5) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax,oop}})$ ^(a) | 2036 (918 / 44) | 2095 (706 / 82) | 2247 (1269 / 99) | 2031 (vs) / 2034 (18) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax}})$ ^(a) | 2056 (602 / 40) | 2113 (1216 / 127) | 2268 (801 / 99) | 2062 (vs) / 2075 (6) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax,ip}})$ ^(a) | 2071 (373 / 108) | 2130 (418 / 256) | 2281 (532 / 226) | 2097 (m) / 2101 (18) |

^a Wellenzahlen in cm^{-1} , IR Intensitäten in km mol^{-1} , Raman scattering activities in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$; ip = in phase, oop = out of phase.

Tabelle 10, Fortsetzung. Berechnete Schwingungsdaten für $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ ($n = 1-4$)

| | MPW1PW91/ 3-21G(d) | MPW1PW91/ ECP46MWB+D95V | MPW1PW91/ ECP46MWB+[5s5p1d]/(3 s3p1d) (Te) und 6/311G(d,p) (H, C, N) |
|--|-----------------------|----------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_3\text{TeN}_3$ | | | |
| $\nu(\text{Te-N})^a$ | 338 (94 / 11) | 273 (85 / 18) | 288 (110 / 7) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN})^a$ | 1241 (115 / 19) | 1308 (102 / 29) | 1389 (121 / 26) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}_{\text{ax}})^a$ | 2023 (878 / 26) | 2066 (1145 / 46) | 2227 (1336 / 49) |
| $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ | | | |
| $\nu(\text{Te-N})^a$ | 395 (35 / 11) | 327 (35 / 10) | 361 (67 / 5) |
| $\nu(\text{Te-N})^a$ | 434 (130 / 8) | 381 (138 / 31) | 396 (175 / 10) |
| $\nu(\text{Te-N})^a$ | 438 (59 / 43) | 398 (67 / 158) | 395 (55 / 10) |
| $\nu(\text{Te-N})^a$ | 449 (28 / 30) | 360 (53 / 26) | 424 (9 / 118) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{äq,oop}})^a$ | 1147 (231 / 2) | 1246 (178 / 1) | 1306 (199 / 0) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{äq,ip}})^a$ | 1158 (196 / 0) | 1256 (188 / 5) | 1317 (204 / 2) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{ax,oop}})^a$ | 1200 (286 / 6) | 1308 (387 / 1) | 1341 (338 / 1) |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{NNN}_{\text{ax,ip}})^a$ | 1215 (89 / 7) | 1334 (107 / 13) | 1369 (132 / 9) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})^a$ | 2045 (1253 / 44) | 2141 (1252 / 102) | 2270 (1612 / 22) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})^a$ | 2063 (482 / 52) | 2135 (798 / 81) | 2281 (480 / 107) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})^a$ | 2073 (395 / 76) | 2115 (435 / 92) | 2289 (287 / 220) |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})^a$ | 2090 (256 / 142) | 2151 (80 / 335) | 2299 (473 / 239) |

^a Wellenzahlen in cm^{-1} , IR Intensitäten in km mol^{-1} , Raman scattering activities in $\text{Å}^4 \text{amu}^{-1}$; ip = in phase, oop = out of phase.

Tabelle 11. Berechnete Strukturparameter für $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ ($n = 1-4$)

| | MPW1PW91/ 3-21G(d) | MPW1PW91/ ECP46MWB+D95V | MPW1PW91/ ECP46MWB+[5s5p1d]/(3s3p1d) (Te) und 6/311G(d,p) (H, C, N) |
|--|-----------------------|----------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ | | | |
| -E / a.u. | 6992.147922 | 416.047881 | 416.262632 |
| zpe /kcal mol ⁻¹ | 62.4 | 63.0 | 62.9 |
| NIMAG | 0 | 0 | 0 |
| d (Te-N _{ax}) / Å | 2.180 | 2.217 | 2.221 |
| d (Te-C _{äq}) / Å | 2.140 | 2.122 | 2.118 |
| <(N-Te-N) / ° | 163.4 | 163.9 | 165.6 |
| <(C-Te-C) / ° | 96.9 | 96.7 | 97.0 |
| $(\text{CH}_3)\text{Te}(\text{N}_3)_3$ | | | |
| -E / a.u. | 7115.662372 | 540.227366 | 540.521499 |
| zpe /kcal mol ⁻¹ | 46.2 | 46.6 | 47.7 |
| NIMAG | 0 | 0 | 0 |
| d (Te-N _{ax,av}) / Å | 2.146 | 2.164 | 2.176 |
| d (Te-N _{äq}) / Å | 2.090 | 2.111 | 2.086 |
| d (Te-C _{äq}) / Å | 2.131 | 2.115 | 2.110 |
| <(N _{ax} -Te-N _{ax}) / ° | 161.9 | 162.7 | 163.8 |
| <(C-Te-N _{äq}) / ° | 99.1 | 99.3 | 98.8 |
| <(N _{ax} -Te-C _{äq}) _{av} / ° | 82.9 | 83.2 | 84.4 |

^a Wellenzahlen in cm⁻¹, IR Intensitäten in km mol⁻¹, Raman scattering activities in Å⁴ amu⁻¹; ip = in phase, oop = out of phase.

Tabelle 11, Fortsetzung. Berechnete Strukturparameter für $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$)

| | MPW1PW91/ 3-21G(d) | MPW1PW91/ ECP46MWB+D95V | MPW1PW91/ ECP46MWB+[5s5p1d]/(3s3p1d) (Te) und 6/311G(d,p) (H, C, N) |
|---|-----------------------|----------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_3\text{Te}(\text{N}_3)$ | | | |
| -E / a.u. | 6868.603617 | 291.830806 | 291.969789 |
| zpe /kcal mol ⁻¹ | 77.9 | 78.6 | 77.5 |
| NIMAG | 0 | 0 | 0 |
| d (Te-N _{ax}) / Å | 2.282 | 2.384 | 2.397 |
| d (Te-C _{äq}) _{av} / Å | 2.148 | 2.132 | 2.171 |
| d (Te-C _{ax}) / Å | 2.282 | 2.204 | 2.206 |
| <(C _{äq} -Te-C _{äq}) / ° | 100.4 | 100.2 | 99.6 |
| <(C _{äq} -Te-C _{ax}) _{av} / ° | 88.0 | 90.1 | 89.9 |
| <(N-Te-C _{ax}) / ° | 164.1 | 163.9 | 166.3 |
| <(N-Te-C _{äq}) _{av} / ° | 81.9 | 79.7 | 81.4 |
| Te(N₃)₄ | | | |
| -E / a.u. | 7239.172760 | 664.409234 | 664.782435 |
| zpe /kcal mol ⁻¹ | 30.1 | 30.5 | 32.7 |
| NIMAG | 0 | 0 | 0 |
| d (Te-N _{ax,av}) / Å | 2.132 | 2.117 | 2.139 |
| d (Te-N _{äq}) / Å | 2.062 | 2.079 | 2.060 |
| <(N _{ax} -Te-N _{ax}) / ° | 158.1 | 164.1 | 165.0 |
| <(N _{äq} -Te-N _{äq}) / ° | 104.7 | 99.7 | 100.8 |
| <(N _{ax} -Te-N _{äq}) _{av} / ° | 83.4 | 85.0 | 85.2 |

^a Wellenzahlen in cm⁻¹, IR Intensitäten in km mol⁻¹, Raman scattering activities in Å⁴ amu⁻¹; ip = in phase, oop = out of phase.

Verglichen mit den experimentellen Strukturen der Tellur(IV)diazide $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**35**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**36**), zeigen die für $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ berechneten Strukturparameter (Tabelle 12) eine recht gute Übereinstimmung. Auf eine eingehendere Diskussion wird aber

wegen des doch sehr unterschiedlichen Aufbaus der Moleküle verzichtet. Die berechneten und optimierten Molekülstrukturen von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$, und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ sind dabei in Abb. 25 illustriert.

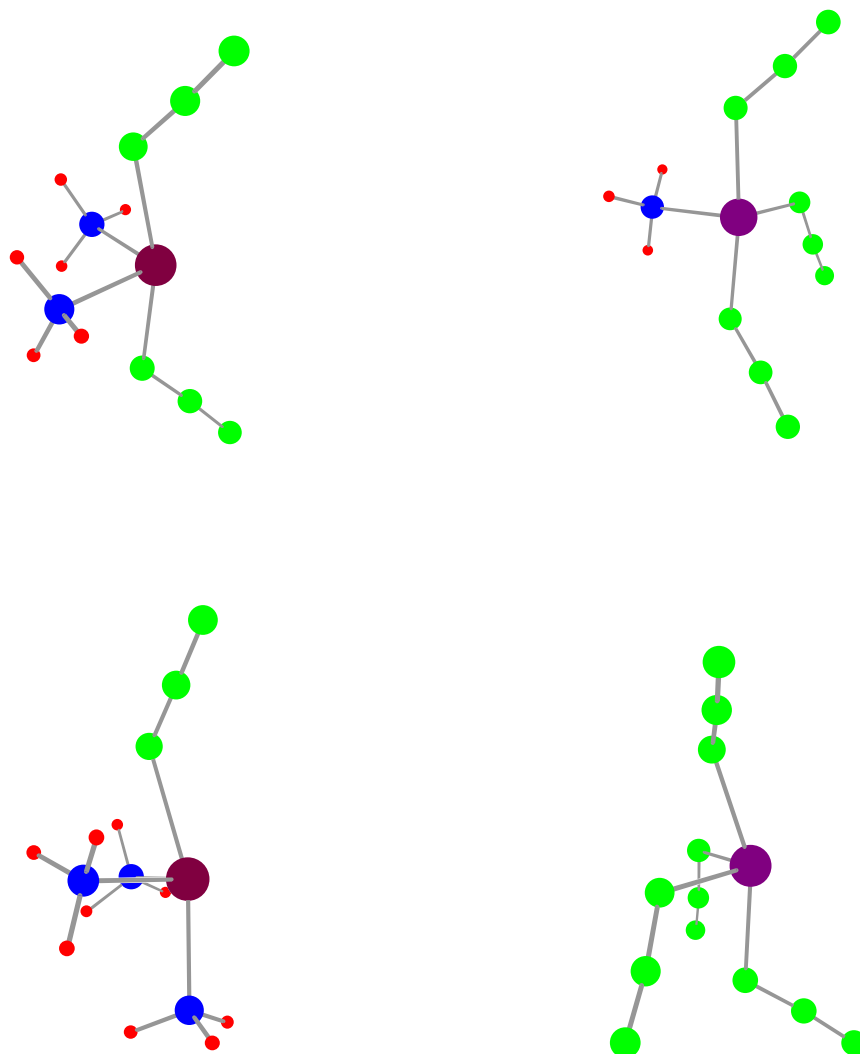


Abbildung 25. Berechnete Einzelmolekülstrukturen von $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) (voll optimiert auf MPW1PW91 Niveau, für Te wurde ein ECP-46-MWB und ein [5s5p1d]/(3s3p1d) Basissatz und für H, C, N ein 6/311G(d,p) Basissatz verwendet)

Dabei ist der Unterschied zwischen Experiment und Theorie erwartungsgemäß am geringsten, wenn man bei der Rechnung ein quasirelativistischen Pseudopotential für das Tellur einsetzt, sowie die Polarisation der Valenzorbitale berücksichtigt (Tabelle 11). Auffällig ist hierbei, dass die experimentell gefundenen Werte von **36** näher an den theoretisch Vorausgesagten liegen, als diejenigen von **35**. Dies ist etwas überraschend, da ja die Struktur von **36** im Kristall eher als ungewöhnlich bezeichnet werden kann (Kapitel 4), und die beiden Azidgruppen in der berechneten Struktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ ober- und unterhalb der Ebene des freien Elektronenpaares stehen. Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, kommt es bei **36** zu Sekundärbindungen zwischen Telluratomen und den γ -Stickstoffatomen der Azidgruppen. Offenbar hat diese bislang einmalige Art der intermolekularen Wechselwirkungen für Tellur(IV)azide einen geringeren Einfluss auf die Bindungsparameter, als diejenigen der anderen Tellur(IV)azide mit Te-N_α Verknüpfungen, wie z. B. in **35** (vgl. Kapitel 4.3). Auch die besondere Stellung der Azidgruppen in **36** scheint keinen merklichen Einfluss auf die Bindungen und Winkel im Molekül auszuüben.

Die für $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ berechneten Strukturparameter stimmen mit den experimentell gefundenen von $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**) gut überein. So ist der für $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ berechnete Te-C Abstand ($d_{\text{Te-C}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}} = 2.131/2.115/2.110 \text{ \AA}$) ähnlich wie der für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**) experimentell bestimmte ($d_{\text{Te-C}}(\text{38}) = 2.128(6) \text{ \AA}$). Auch die experimentell bestimmten Te-N Abstände in **38** ($d_{\text{Te-N}}(\text{38}) = 2.062(4)/2.194(3)/2.251(4) \text{ \AA}$) stimmen mit den berechneten Werten gut überein ($d_{\text{Te-N(ax)}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}} = 2.146/2.164/2.176 \text{ \AA}$, $d_{\text{Te-N(eq)}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}} = 2.140/2.122/2.118 \text{ \AA}$). Gleiches gilt auch für die C-Te-N_{ber} ($\text{C-Te-N}_{\text{ax}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}}$ 82.9/83.2/84.4 °, C-Te-N_{eq}($\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}}$ 99.1/99.3/98.8°, C-Te-N_{ax}(**38**) 87.5(1)/87.8(1)°, C-Te-N_{ax}(**38**) 94.9(1)°) und N-Te-N_{ber} ($\text{N}_{\text{ax}}\text{-Te-N}_{\text{ax}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3)_{\text{ber}}$ 161.9/162.7/163.8°, $\text{N}_{\text{ax}}\text{-Te-N}_{\text{ax}}(\text{38})$ 160.4(1)°) Winkel.

Die für $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ berechneten axialen Te-N Bindungslängen ($d_{\text{Te-N(ax)}}(\text{Te}(\text{N}_3)_4)_{\text{ber}} = 2.132/2.117/2.139 \text{ \AA}$) sind dabei z.T. deutlich kürzer als diejenigen der für $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ berechneten. Ein noch größerer Unterschied ergibt sich bei Betrachtung der äquatorialen Te-N Bindungslängen. Diese sind in $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ sogar erheblich kürzer als für $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ berechnet ($d_{\text{Te-N(äq)}}(\text{Te}(\text{N}_3)_4)_{\text{ber}} = 2.062/2.079/2.060 \text{ \AA}$). Die berechneten $\text{N}_{\text{ax}}\text{-Te-N}_{\text{ax}}$ Bindungswinkel ($\text{N}_{\text{ax}}\text{-Te-N}_{\text{ax}}(\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_4)_{\text{ber}}$ 158.1/164.1/165.0°)

stimmen dabei, je nach verwendetem Basissatz, mit den entsprechenden Bindungswinkeln von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ überein.

An der für $(\text{CH}_3)_3\text{TeN}_3$ berechneten Te-N_{ax} Bindungslänge ($d_{\text{Te-N(ax)}}((\text{CH}_3)_3\text{TeN}_3)_{\text{ber}} = 2.282/2.384/2.397 \text{ \AA}$), die im Vergleich zu den Te-N Bindungslängen der übrigen berechneten Te-N Bindungslängen stark vergrößert ist, wird der ionische Charakter dieser Verbindung deutlich. Tatsächlich sollte dieser Te-N Abstand aber noch größer sein, da für verwandte Substanzen wie z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeN}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}$ in der Tat ionische Strukturen gefunden werden [49,124].

8 REAKTIONSVERHALTEN VON DIORGANOTELLUR(IV) DIHALOGENIDEN MIT ANDEREN NUCLEOPHILEN

8.1 EINLEITUNG

Nach der erfolgreichen Darstellung und Charakterisierung einiger Tellur(IV)azide, ist das Reaktionsverhalten der Tellur(IV)halogenide gegenüber weiteren Pseudohalogenen von Interesse. Abgesehen von den bereits vorgestellten Organotellur(IV)aziden, ist die Familie der Tellur(IV)pseudohalogenide auf wenige Beispiele beschränkt. In den letzten Jahren konnten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{NCS})_2$ [125], $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{NSO})_2$ [126], $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{NSO})_2$ [127] und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{NSO})_2$ [128] dargestellt und charakterisiert werden. Weiterhin sind noch einige Triphenyltelluronium(IV)pseudohalogenide vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeX}$ ($\text{X} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3, \text{SeCN}, \text{CN}$) [49] bekannt, wobei die Bezeichnung „onium“ auf den stark ionischen Charakter dieser Verbindungen hindeutet.

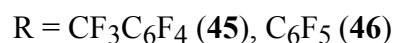
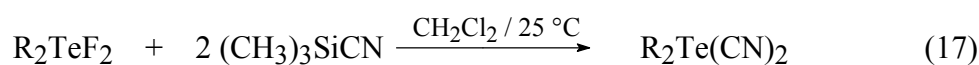
Auffällig ist allerdings die völlige Unkenntnis von Diorganotellur(IV)dicyaniden. Diese Tatsache überrascht nicht ganz, angesichts der relativen Instabilität von TeC_4 Einheiten.

$(\text{CH}_3)_4\text{Te}$ [129] ist an Luft pyrophor, und kann ohne Zerfall nur im Dunklen gelagert werden. Das perfluorierte Analogon $(\text{CF}_3)_4\text{Te}$ ist dagegen nur bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, und äußerst empfindlich gegen Temperatur- und Lichteinwirkung [130]. Bei höheren Temperaturen kann $(\text{CF}_3)_4\text{Te}$ nur als Donor-Akzeptor-Komplex mit Lösungsmitteln wie DMF oder CH_3CN gelagert werden. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Te}$ [131] und $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Te}$ [16] sind zwar in Lösung (Toluol) stabil bis $140\text{ }^\circ\text{C}$, zeigen aber große Tendenz zum Zerfall in das jeweilige Diaryltellurid und Biphenyl. Diese Instabilität von TeC_4 Verbindungen wird z. B. bei der Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$ aus TeCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ im Verhältnis 1 : 4 ausgenutzt [56].

8.2 BIS(PERFLUORARYL)TELLUR(IV)DICYANIDE

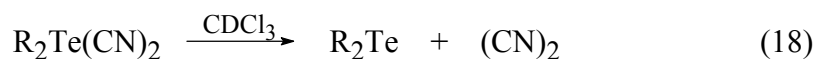
8.2.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Die Reaktion der Tellur(IV)difluoride **6** und **8** $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ oder AgCN führt zu den entsprechenden Tellur(IV)dicyaniden $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (**45**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (**46**) in guten Ausbeuten (Gleichung 17). Dabei besteht in der Reaktivität zwischen AgCN und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ kein Unterschied.



Die Tellur(IV)dicyanide **45** und **46** lassen sich als farblose Feststoffe isolieren, die unter Lichteinfluss langsam nachdunkeln, und an Luft schnell hydrolysieren, u. a. zu HCN . Beim Arbeiten muss daher auf Feuchtigkeitsausschluss und gut funktionierende Abzüge geachtet werden. **46** ist dabei nur mäßig löslich in gängigen organischen Solventien, während **45** so

schlecht löslich ist, dass ausser einem ^{19}F NMR Spektrum keine weiteren NMR Spektren aufgenommen werden konnten. Dieser deutliche Unterschied in der Löslichkeit dieser Stoffe liegt wohl an dem erhöhten Fluoranteil, und damit an der erhöhten Unpolarität in **45** gegenüber **46**, bedingt durch die jeweilige Substitution eines *para*-Fluoratoms durch eine CF_3 -Gruppe. Die Tellur(IV)dicyanide sind im festen Zustand unter Schutzgas und Lichtausschluss nur wenige Wochen haltbar. In Lösung zerfallen sie rasch in die Monotelluride **2** und **4** und die entsprechenden Biphenyle, was insbesondere für **46** die Aufnahme von NMR Spektren erschwert (Gleichung 18).



Aufgrund dieser Eigenschaften konnten von **45** und **46** bislang keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Die Tellur(IV)dicyanide können im Ramanspektrum anhand der charakteristischen CN Streckschwingung ν_{CN} identifiziert werden. Sie erscheint mit mittleren bis hohen Intensitäten für **45** bei 2165/2157/2140 cm^{-1} und für **46** bei 2155/2148 cm^{-1} . Die TeC Streckschwingung ist aufgrund der vielen Signale mit sehr hohen Intensitäten für **45** bei 503/440/391 cm^{-1} und für **46** bei 492/444/387 cm^{-1} im Bereich von ~ 500 bis ~ 400 cm^{-1} nicht ganz eindeutig zuzuordnen. Das Ramanspektrum von $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (**45**) ist dabei in Abbildung 26 dargestellt.

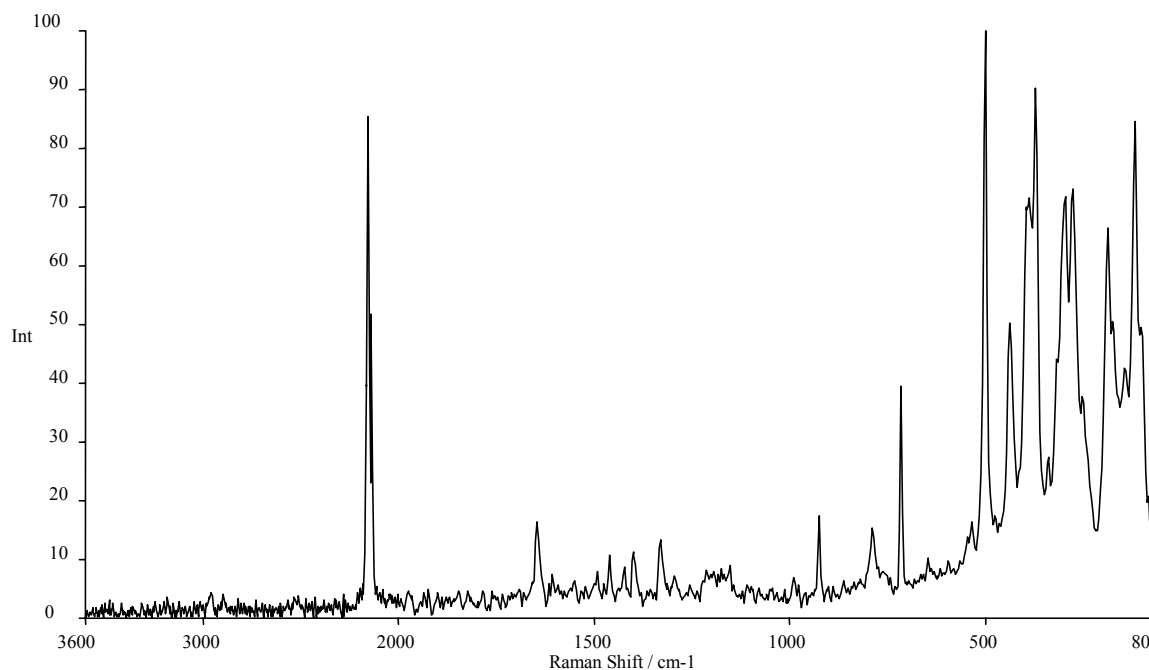


Abbildung 26. Ramanspektrum von $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (**45**)

Die ^{125}Te Resonanz von **46** wird bei relativ hohem Feld ($\delta = 177$) im Vergleich zu den Tellur(IV)dihalogeniden und Tellur(IV)aziden gefunden.

Über mehrere Tage hinweg wurde eine Lösung von **46** in CDCl_3 der Luft ausgesetzt, wobei für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten wurden. Die nun erfolgte Einkristallstrukturanalyse ergab dabei die Struktur des Tellur(IV)oxids $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ (**47**), das sich augenscheinlich durch langsame Hydrolyse von **46** gebildet haben muss. Offenbar, wenn hier auch in geringerem Maße, ist die Zersetzung von **46** nach Gleichung 18 auch von langsamer Hydrolyse begleitet. Weitere Versuche zur gezielten Darstellung von **47** scheiterten bislang. Die Umsetzungen von **4** mit H_2O_2 bzw. mit *m*-Chlorperbenzoesäure führten jeweils zur völligen Zerstörung des Moleküls. Ebenso wenig konnte **47** durch Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ (**8**) mit $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ isoliert werden.

Weiterhin wurde die Reaktivität von R_2TeHal_2 gegenüber anderen Halogeniden/Pseudohalogeniden getestet. Dabei zeigten $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}/\text{AgNCO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ mit R_2TeHal_2 auch bei Variation der Reaktionsbedingungen keine Reaktion. Bei den Umsetzungen von

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$ mit R_2TeHal_2 konnten jeweils nur $(\text{NCS})_x$, I_2 bzw. S_8 und Monotellurid R_2Te als Reaktionsprodukte isoliert werden. Die entsprechenden Tellur(IV)verbindungen können dabei als Intermediate nicht ausgeschlossen werden.

8.2.2 KRISTALLSTRUKTUR VON $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$

Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet. **47** ist neben $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ [132] erst das zweite Diorganotellur(IV)oxid, für das eine Kristallstruktur angefertigt werden konnte.

Intermolekulare Wechselwirkungen führen in **47** zu der Ausbildung einer dimeren Struktur, wobei es zu einer verzerrten Ψ -oktaedrischen Koordinationssphäre für die Telluratome kommt (Abb. 27).

Die axialen Positionen werden durch einen Pentafluorphenylring, sowie durch ein *ortho*-Fluoratom eines Pentafluorphenylrings des zweiten Moleküls besetzt. In der äquatorialen Ebene liegen der zweite Pentafluorphenylring, das Sauerstoffatom und das freie Elektronenpaar. Die noch freie Koordinationsstelle in der äquatorialen Ebene wird durch das Sauerstoffatom des zweiten Moleküls besetzt. Die sich in axialer Position befindenden organischen Gruppen stehen im dimeren Molekül zueinander transoid. Dabei kommt es durch $\text{Te}\cdots\text{O}$ Sekundärbindungen zur Ausbildung zweier symmetrischer Sauerstoffbrücken und eines planaren viergliedrigen Te_2O_2 Ringes ($\text{Te}-\text{O}\cdots\text{Te}-\text{O}$, 0°). Besonders bemerkenswert ist die koordinative Absättigung von **47** durch Bildung von Sekundärbindungen eines Telluratoms mit einem *ortho*-Fluoratom eines Pentafluorphenylrings des zweiten Moleküls ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{47}) = 3.007 \text{ \AA}$). Sie sind damit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te}-\text{F}) = 3.55 \text{ \AA}$), und nur wenig länger als die $\text{Te}\cdots\text{F}$ Sekundärbindungen in **5** ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{5}) = 2.999(1) \text{ \AA}$), **6** ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{6}) = 2.939(3)/2.891(3)/3.197(4) \text{ \AA}$) oder **8** ($d_{\text{Te}\cdots\text{F}}(\mathbf{8}) = 2.952(1)/2.846(11) \text{ \AA}$).

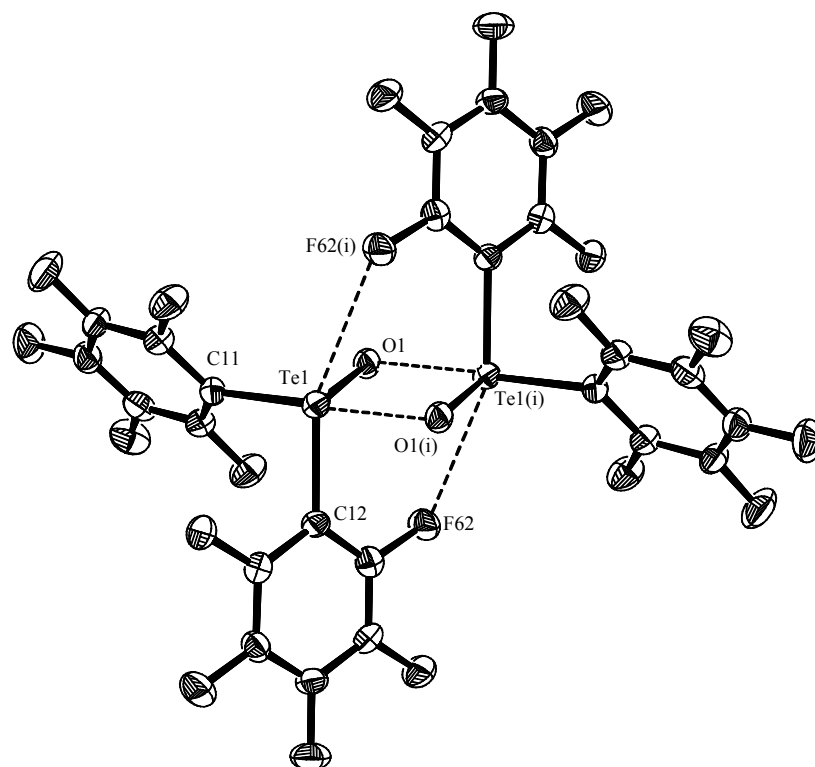


Abbildung 27. ORTEP Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ (**47**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ebenfalls kristallisiertes Lösungsmittel (Benzol) ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): $\text{Te}(1)\text{--C}(11)$ 2.201(4), $\text{Te}(1)\text{--C}(12)$ 2.136(4), $\text{Te}(1)\text{--O}(1)$ 1.875, $\text{Te}(1)\text{--O}(1(i))$ 2.214(2), $\text{Te}(1(i))\text{--O}(1)$ 2.214(2), $\text{Te}(1)\text{--F}(62(i))$ 3.007, $\text{Te}(1(i))\text{--F}(62)$ 3.007; $\text{C}(11)\text{--Te}(1)\text{--C}(12)$ 91.1(1), $\text{C}(11)\text{--Te}(1)\text{--O}(1)$ 86.8(1), $\text{C}(12)\text{--Te}(1)\text{--O}(1)$ 105.4(1), $\text{O}(1)\text{--Te}(1)\text{--O}(1(i))$ 76.2(1), $\text{C}(11)\text{--Te}(1)\text{--O}(1(i))$ 161.5(1), $\text{C}(12)\text{--Te}(1)\text{--O}(1(i))$ 86.5(1), $\text{O}(1)\text{--Te}(1)\text{--F}(62(i))$ 70.73, $\text{O}(1(i))\text{--Te}(1)\text{--F}(62(i))$ 71.31, $\text{C}(11)\text{--Te}(1)\text{--F}(62(i))$ 110.09, $\text{C}(12)\text{--Te}(1)\text{--F}(62(i))$ 157.82, $\text{Te}(1)\text{--O}(1)\text{--Te}(1(i))\text{--O}(1(i))$ 0.0; mit $i = 2 - x, 1 - y, -z$.

Ähnliches beobachtet man auch bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ [132]. Auch hier kommt es durch intermolekulare Wechselwirkungen zur Bildung einer dimeren Struktur. Die axialen und äquatorialen Positionen sind analog zu **47** besetzt. Die freie Koordinationsstelle an jedem Telluratom wird allerdings durch ein Sauerstoffatom eines dritten Moleküls abgesättigt, wobei dieser $\text{Te}\text{--O}$ Abstand ($d_{\text{Te}\text{--O}(\text{WW})}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}) = 3.762(18)/3.780(8)$ Å) länger ist, als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te}\text{--O}) = 3.60$ Å) [86]. Es wird ebenfalls ein

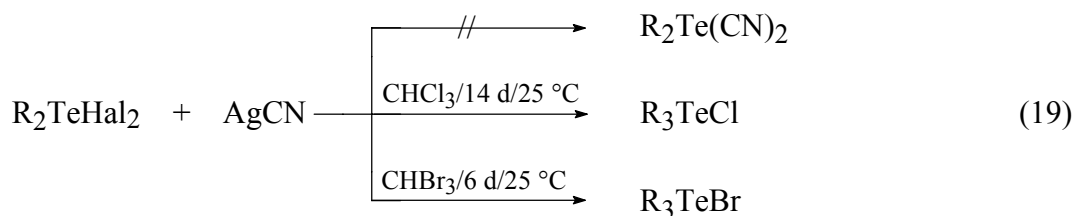
formaler viergliedriger Te_2O_2 Ring gebildet, dessen Sauerstoffbrücken aber nicht symmetrisch sind. Dies führt im Gegensatz zu **47** zu zwei verschiedenen $\text{Te}\text{---}\text{O}$ Abständen ($d_{\text{Te}\text{---}\text{O}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}) = 2.545(22)/2.563(21)$ Å). Interessanterweise führen intermolekulare Wechselwirkungen in der zu **47** analogen Selenverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeO}$ zur Ausbildung einer hexameren Struktur [133].

Die Te-O Bindungslänge in **47** ($d_{\text{Te-O}}(\mathbf{47}) = 1.875(3)$ Å) liegt dabei im selben Bereich wie er in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ ($d_{\text{Te-O}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}) = 1.871(18)/1.909(8)$ Å) gefunden wird. Dagegen ist der $\text{Te}\text{---}\text{O}$ Abstand in **47** ($d_{\text{Te}\text{---}\text{O}}(\mathbf{47}) = 2.214(2)$ Å) signifikant kürzer als in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ ($d_{\text{Te}\text{---}\text{O}}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}) = 2.545(22)/2.563(21)$ Å). In beiden Molekülen sind die $\text{Te}\text{---}\text{O}$ Abstände allerdings deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-O}) = 3.60$ Å). In **47** sind die $\text{Te}\text{---}\text{F}$ Abstände ($d_{\text{Te}\text{---}\text{F}}(\mathbf{47}) = 3.007$ Å) ebenfalls kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Te-F}) = 3.55$ Å) [86].

8.3 TRIS(PERFLUORARYL)TELLURONIUMHALOGENIDE

8.3.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Wie bereits oben beschrieben, reagieren die Tellur(IV)difluoride **6** und **8** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bzw. AgCN zu den Tellur(IV)dicyaniden **45** und **46**. Die Reaktion der Tellur(IV)dichloride **15** und **17**, sowie der Tellur(IV)dibromide **23** und **25** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bzw. AgCN führt jedoch in einem bislang unbekanntem Mechanismus unerwartet zur Bildung der Tris(perfluoraryl)telluronium(IV)halogenide $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{TeCl}$ (**48**), $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{TeBr}$ (**49**), $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{TeCl}$ (**50**) und $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{TeBr}$ (**51**) (Gleichung 19). Dabei lässt sich in der Reaktivität zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und AgCN kein weiterer Unterschied feststellen, ausser der deutlich längeren Reaktionszeit im Falle von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Darüber hinaus wird für einen vollständigen Reaktionsablauf ein grosser Überschuss an CN^- benötigt.



R = C₆F₅ (**48**, **49**), CF₃C₆F₄ (**50**, **51**)

Hal = Cl, Br

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Art des Halogenids in **48–51** nicht vom eingesetzten Tellur(IV)dihalogenid abhängt, sondern vom verwendeten Lösungsmittel. In Chloroform erhielt man stets die Telluronium(IV)chloride **48** und **50**, auch wenn man die entsprechenden Tellur(IV)dibromide einsetzte. In Bromoform hingegen wurden, analog dazu, immer die jeweiligen Telluronium(IV)bromide **49** und **51** isoliert. Dies beweist, dass das Halogenatom tatsächlich vom Lösungsmittel stammt. Während der bis zu 14-tägigen Reaktionszeit konnte im ¹⁹F NMR Spektrum die Bildung Pentafluorbenzol, C₆F₅H, beobachtet werden. Jedoch konnten keine weiteren Reaktionsprodukte detektiert werden, die Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion geben könnten. Auch die Untersuchung des Rückstandes, bestehend aus unreaktiertem AgCN und AgCl, lieferte keine zusätzlichen Informationen. In anderen Lösungsmitteln wie CH₃CN, CH₂Cl₂ und THF ließ sich keine Reaktion beobachten. So wurde weder ein R₃TeX-Derivat, noch eine cyanidhaltige Tellurverbindung detektiert.

Die Telluronium(IV)halogenide **48–51** zeigen in ihren Schwingungsspektren sehr ähnliche Werte für die Signale der Te-Hal und der Te-C Streckschwingung. Dies hängt mit dem partiell ionischen Charakter dieser Verbindungen zusammen, und erschwert eine genaue Zuordnung für ν_{TeCl} , ν_{TeBr} und ν_{TeC} .

Dieser partiell ionische Charakter drückt sich auch in den chemischen Verschiebungen der Resonanzen von **48–51** im ¹²⁵Te NMR Spektrum aus. Man erhält sehr ähnliche Werte in einem sehr engen Bereich von $\delta = 400\text{--}380$.

Die Struktur der Verbindungen wurden anhand der Einkristallstrukturanalyse von **48**, und anhand ihrer Elementaranalysen eindeutig identifiziert.

Dabei ist erwähnenswert, dass R_3TeCl/Br auch bei Variation der Reaktionsbedingungen und des Lösungsmittels nicht mit $(CH_3)_3SiN_3$ zu den jeweiligen Tellur(IV)aziden R_3TeN_3 reagiert.

8.3.2 KRISTALLSTRUKTUR VON $(C_6F_5)_3TeCl$

Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil E dieser Arbeit aufgelistet. **48** kristallisiert dabei mit einem Molekül Benzol als Solvat.

In **48** werden die axialen Positionen durch jeweils einen Pentafluorphenylring und ein Chloratom besetzt, während das freie Elektronenpaar, sowie die beiden anderen Pentafluorphenylringe in der äquatorialen Ebene liegen. Die freie Koordinationsstelle wird dabei aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen von einem Chloratom eines weiteren Moleküls besetzt. Durch Sekundärbindungen zwischen den Tellur- und Chloratomen kommt es zu einer verzerrten Ψ -oktaedrischen Koordinationssphäre des Tellurs, wobei eine polymerartige Kettenstruktur gebildet wird. Innerhalb dieser Kette stehen die axial gebundenen Pentafluorphenylringe von benachbarten Molekülen zueinander transoid (Abb. 28). Diese verzerrte Ψ -oktaedrischen Geometrie von **48** ist in Abbildung 29 verdeutlicht.

Die Te-Cl Bindungslänge ist ($d_{Te-Cl}(\mathbf{48}) = 2.670(2) \text{ \AA}$) ist etwas verlängert als im Vergleich zu den Dichloriden **14** und **15** ($d_{Te-Cl}(\mathbf{14}) = 2.482(1)/2.501(1) \text{ \AA}$, $d_{Te-Cl}(\mathbf{15}) = 2.4222(7)/2.5040(7) \text{ \AA}$) oder anderen Te-Cl Bindungen, wie z.B. $(C_6H_5)_2TeCl_2$ (2.48–2.58 \AA) [92,93,94]. Der intermolekulare Te...Cl Abstand in **48** ist ($d_{Te...Cl}(\mathbf{48}) = 3.47 \text{ \AA}$) signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien ($\Sigma_{r_{vdW}}(Te-Cl) = 4.00 \text{ \AA}$), und ebenfalls deutlich kürzer als die Sekundärbindungen in **14** und **15** ($d_{Te...Cl}(\mathbf{14}) = 3.639/3.729 \text{ \AA}$, $d_{Te...Cl}(\mathbf{15}) = 3.421 \text{ \AA}$). Daraus ergibt sich, dass **48** eine etwas verlängerte, aber kovalente Te-Cl Bindung aufweist, im Gegensatz zum ionisch aufgebauten $(C_6H_5)_3TeCl$ [49]. Dass **48** nicht mit $(CH_3)_3SiN_3$ reagiert, jedoch $(C_6H_5)_3TeCl$ unter Bildung von $(C_6H_5)_3TeN_3$ sehr wohl, unterstreicht dies. Die im

Vergleich zusätzlichen Fluoratome in **48** bedingen also eine Abschirmung gegenüber einem nucleophilen Angriff.

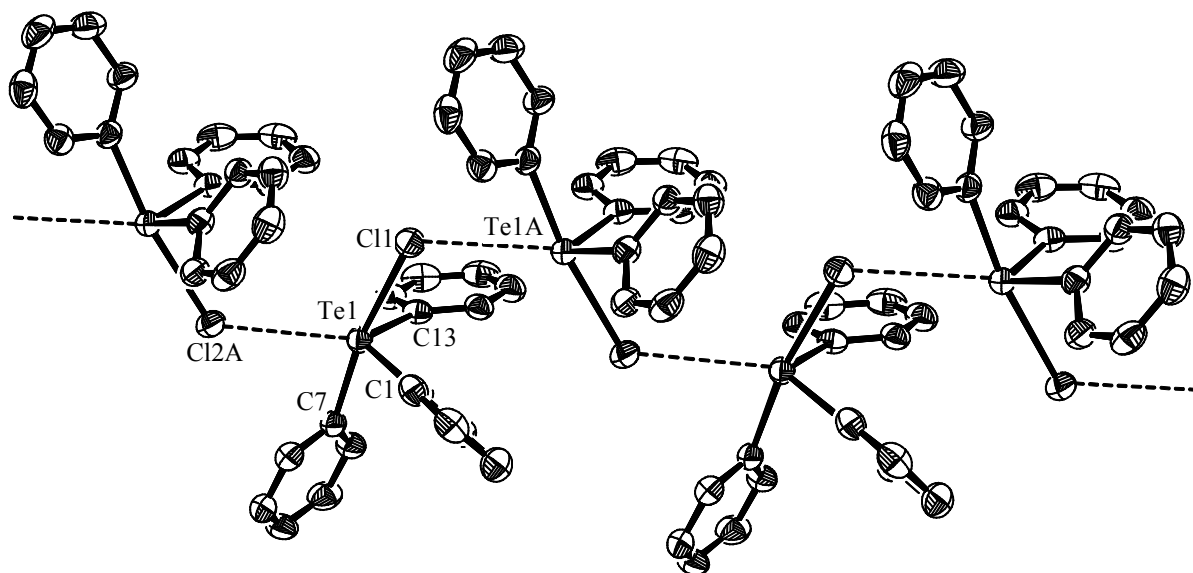


Abbildung 28. ORTEP Darstellung von $(C_6F_5)_3TeCl$ (**48**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Fluoratome und ebenfalls kristallisiertes Lösungsmittel (Benzol) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te(1)–C(1) 2.108(4), Te(1)–C(7) 2.207(4), Te(1)–C(13) 2.119(4), Te(1)–Cl(1) 2.670(2), Te(1)≈≈Cl(2A) 3.47; C(1)–Te(1)–C(7) 87.8(2), C(1)–Te(1)–C(13) 102.3(2), C(1)–Te(1)–Cl(1) 85.1(2), C(7)–Te(1)–C(13) 93.5(2), C(7)–Te(1)–Cl(1) 171.1(2), C(1)–Te(1)≈≈Cl(2A) 143.77, C(7)–Te(1)≈≈Cl(2A) 72.19, C(13)–Te(1)≈≈Cl(2A) 108.67, Cl(1)–Te(1)≈≈Cl(2A) 116.51.

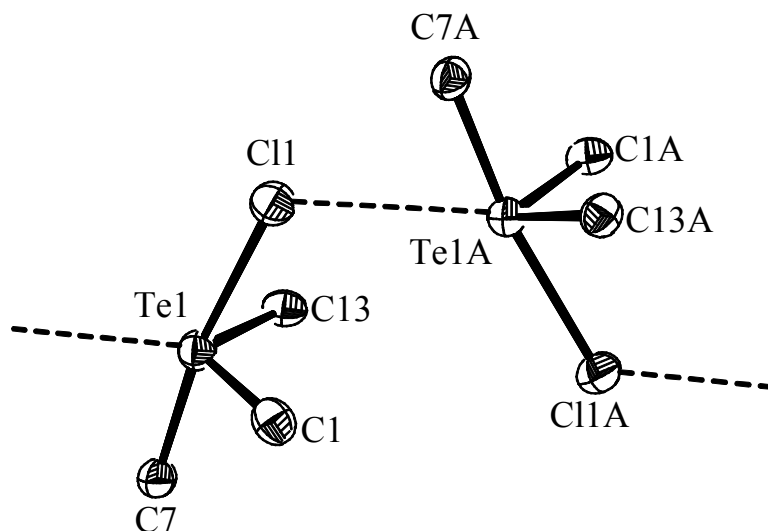


Abbildung 29. Ansicht des TeC_3Cl Skeletts von **48**

9 BIS(PENTAFLUORPHENYL)DITELLURID

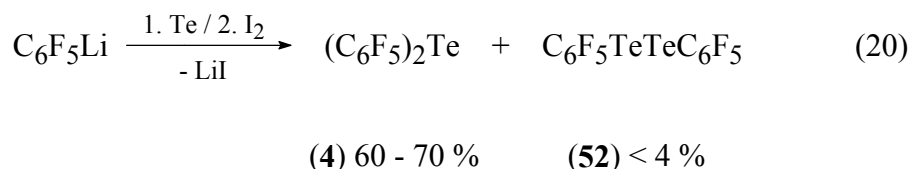
9.1 EINLEITUNG

Perfluorophenyl substituierte Ditelluride sind interessant für eine denkbare Darstellung von Perfluoroorgano substituierten Tellur(IV)triaziden (s.a. Kapitel 5). Wie geschildert sind die Synthesen aliphatischer und aromatischer Diorganoditelluride seit langem bekannt [59,82]. Fluorierte Ditelluride Verbindungen wie $\text{CF}_3\text{TeTeCF}_3$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$ sind dabei nicht nach den üblichen Methoden zugänglich. Es wird zwar berichtet, dass beide Verbindungen in photolytischen Reaktionen synthetisiert werden können [65,134], wobei allerdings die Reproduzierbarkeit der Methode für $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$ aus bislang unbekannten Gründen sehr gering ist [135]. Daher wurde nach einer alternativen Synthese für $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$ gesucht.

9.2 MÖGLICHE NEUE DARSTELLUNGSWEISEN

Als alternative Möglichkeit zur Darstellung von $C_6F_5TeTeC_6F_5$ bietet sich zunächst die Synthese von C_6F_5TeLi aus C_6F_5Li und Te an, wie sie bereits für C_6H_5Li und Te beschrieben ist [136]. Hydrolyse zu C_6H_5TeH und anschließende Oxidation liefern hier das gewünschte Ditellurid $C_6H_5TeTeC_6H_5$. Bei C_6F_5Li hingegen erfolgt mit Te nur unvollständige Umsetzung zu C_6F_5TeLi , sodass bei Hydrolyse und Oxidation als Hauptprodukt C_6F_5H entsteht. Die Methode, wie sie generell für die Darstellung von arylsubstituierten Ditelluriden angewandt wird [59,82,136], ist bei Verwendung perfluorierter Arylsubstituenten ungeeignet.

Eine weitere Möglichkeit geht von der geringen Stabilität der Organotellurenylhalogenide $RTeHal$ [137] aus. Dabei wird C_6F_5TeLi *in situ* mit einer äquimolaren Menge Iod umgesetzt. Das intermediär nun gebildete Tellurenyliodid C_6F_5TeI sollte unter Iodabspaltung in das gewünschte Ditellurid $C_6F_5TeTeC_6F_5$ zerfallen (Gleichung 20).



Unglücklicherweise reagiert das gebildete Tellurenyliodid C_6F_5TeI hauptsächlich mit noch in der Lösung (aus unvollständiger Umsetzung) vorhandenem C_6F_5Li zu dem Monotellurid $(C_6F_5)_2Te$ (**4**). Aus diesem Grund wird **4** auch als Hauptprodukt isoliert, während das gewünschte Ditellurid $C_6F_5TeTeC_6F_5$ (**52**) nur als Nebenprodukt in Ausbeuten von höchstens 4 % erhältlich ist. Vergleichbare Versuche mit SO_2Cl_2 bzw. Br_2 scheiterten ebenfalls, bzw. lieferten auch keine höheren Ausbeuten.

Das Ditellurid **52** kristallisiert dabei in dunkelroten, gut ausgebildeten Rhomben, und kann durch langsame Vakuumsublimation von dem etwas flüchtigeren hellgelben Monotellurid **4** abgetrennt werden.

9.3 KRISTALLSTRUKTUR VON $C_6F_5TeTeC_6F_5$

Von **52** konnten für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristalldaten sowie die Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Teil **E** dieser Arbeit aufgelistet. **52** ist neben $CF_3TeTeCF_3$ [138] erst das zweite fluorhaltige Ditellurid, für das eine Kristallstruktur angefertigt werden konnte (Abb. 30).

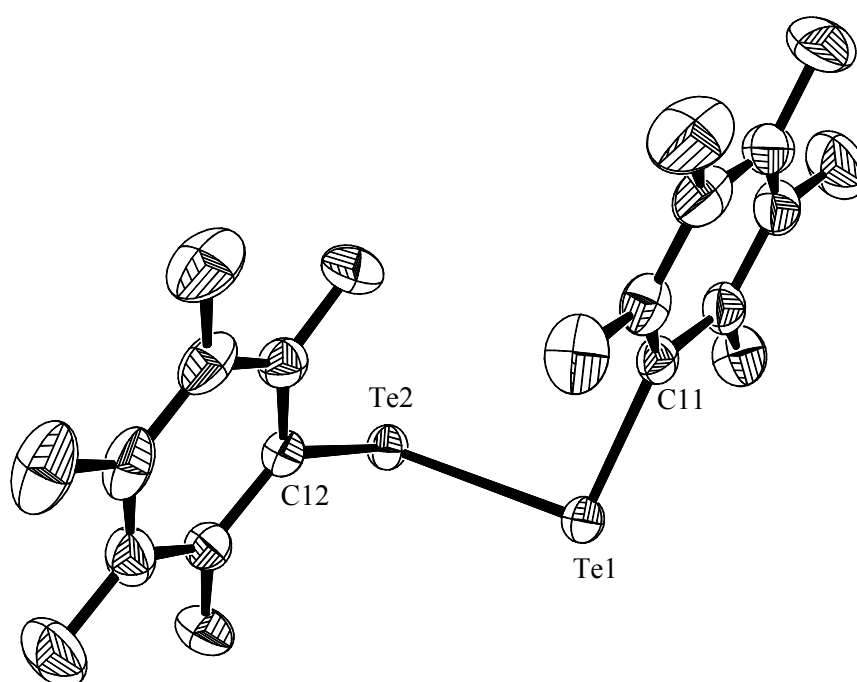


Abbildung 30. ORTEP Darstellung von $C_6F_5TeTeC_6F_5$ (**52**). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Te(1)–C(11) 2.124(3), Te(1)–Te(2) 2.7028(5), Te(2)–C(12) 2.124(3), C–F 1.329(5)–1.341(4); C(11)–Te(1)–Te(2) 98.94(8), Te(1)–Te(2)–C(12) 98.35(8); C(11)–Te(1)–Te(2)–C(12) 91.8(1).

In **52** ist der Te-Te Abstand ($d_{Te-Te}(\mathbf{52}) = 2.7028(5)$ Å) demjenigen von $C_6H_5TeTeC_6H_5$ ($d_{Te-Te}(C_6H_5TeTeC_6H_5) = 2.712(2)$ Å) [139] sehr ähnlich, und nur etwas länger als in $CF_3TeTeCF_3$ ($d_{Te-Te}(CF_3TeTeCF_3) = 2.669(3)$ Å) [138]. Die Te-C Abstände sind in **52** ($d_{Te-C}(\mathbf{52}) = 2.124(3)$

Å) etwas kürzer als diejenigen in $\text{CF}_3\text{TeTeCF}_3$ ($d_{\text{Te-C}}(\text{CF}_3\text{TeTeCF}_3) = 2.186(6)/2.175(6)$ Å), liegen aber wiederum im selben Bereich, wie sie für $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeTeC}_6\text{H}_5$ ($d_{\text{Te-C}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{TeTeC}_6\text{H}_5) = 2.09(1)/2.16(1)$ Å) gefunden werden. Die C-Te-Te Winkel in **52** ($98.94(8)/98.35(8)^\circ$) sind denen in $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeTeC}_6\text{H}_5$ ($100.3(5)/97.4(4)^\circ$) recht ähnlich, und deutlich grösser als diejenigen in $\text{CF}_3\text{TeTeCF}_3$ ($96.3(1)/95.3(1)^\circ$). Der Diederwinkel ist in **52** ($91.8(1)^\circ$) grösser als in $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeTeC}_6\text{H}_5$ (88.55°) und $\text{CF}_3\text{TeTeCF}_3$ ($88.3(2)^\circ$). Diese z. T. signifikanten Unterschiede hängen vermutlich mit dem grösseren räumlichen Anspruch der Pentafluorphenylgruppen in **52** im Vergleich zu den Phenyl- und Trifluormethylgruppen zusammen.

10 NMR-STUDIEN VON DICYCLOHEXYLTELURID

Im ^{125}Te NMR Spektrum erkennt man für Dicyclohexyltellurid (*c*- C_6H_{11}) $_2\text{Te}$ [55,140] bei 25 °C eine ungewöhnlich breite Resonanz bei $\delta = 592$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = \sim 2000$ Hz. So ist die Resonanz auch bei Raumtemperatur (25 °C) auch nur in konzentrierten Lösungen und bei einer hohen Anzahl von Scans zu erkennen. Auch im ^{13}C NMR Spektrum sind bei tieferen Temperaturen breite Resonanzen erkennbar. Die Ringinversion der Cyclohexylringe verursacht eine Temperaturabhängigkeit der betrachteten Resonanzen. Deshalb wurden ^{125}Te NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen in Toluol- d_8 aufgenommen. Sie sind in Abbildung 31 illustriert.

Das bei 25 °C (298 K) sehr breite Signal für (*c*- C_6H_{11}) $_2\text{Te}$ im ^{125}Te NMR wird bei steigender Temperatur schärfer, und bei 80 °C (353 K) hat es nur noch eine Halbwertsbreite von lediglich $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Hz. Bei sinkender Temperatur kommt es zu einer Aufspaltung in insgesamt drei Signale, wobei auch hier die jeweilige Halbwertsbreite mit sinkender Temperatur abnimmt (Abb. 31).

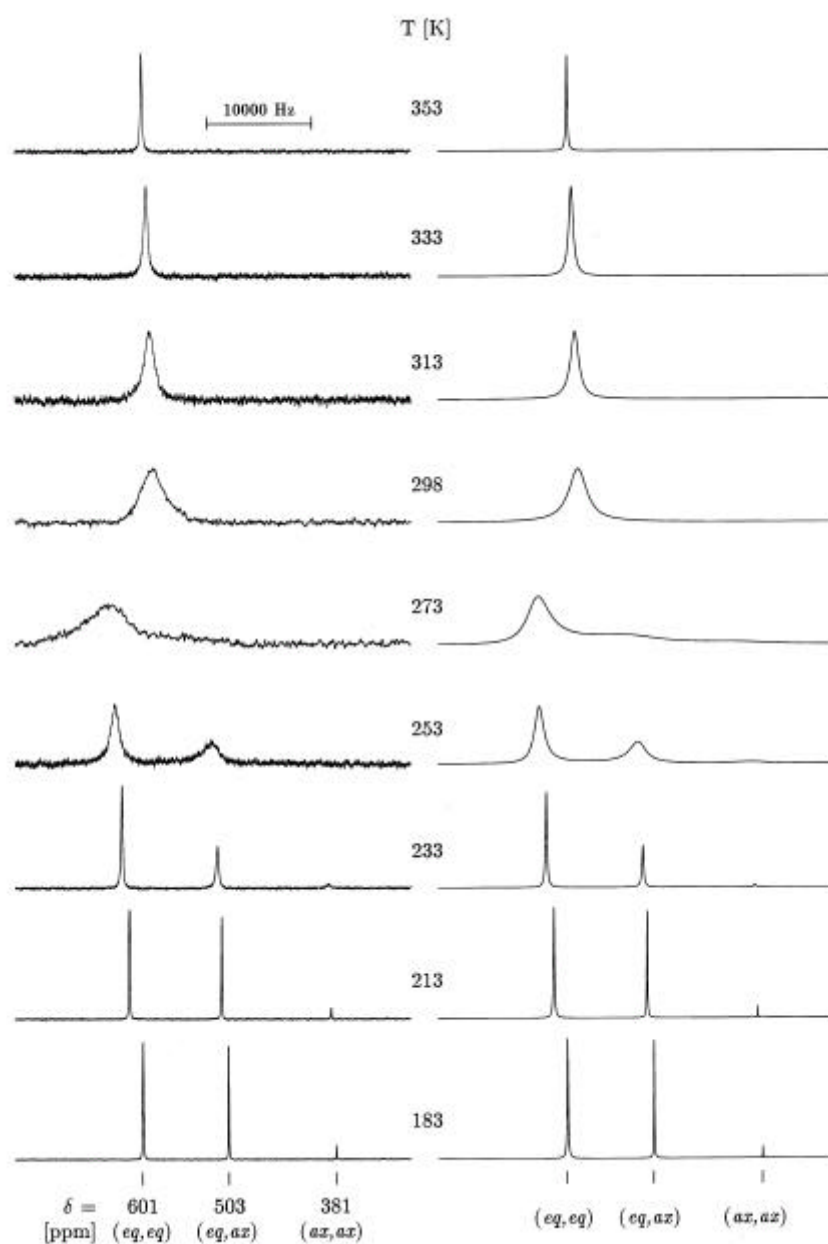


Abbildung 31. Die experimentell bestimmten (links) und berechneten (rechts) $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ bei verschiedenen Temperaturen. Die messungen wurden in Toluol- d_8 ausgeführt (85.24 MHz, ca. 1 M, 30° Pulsweite, 0.8 s repetition rate, ~1500 scans pro Spektrum, mit Ausnahme der Spektren bei 253, 273 und 298 K, für die ~3500 scans notwendig waren, um ein befriedigendes Spektrum zu erhalten). Zur Berechnung der Spektren wurde das Programm DNMR5 [145] eingesetzt.

Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wird auch für die ^{77}Se NMR Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ [141] und $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Se}_2$ [142] berichtet, sowie für die ^{125}Te NMR Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ [143] und $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}_2$ [144]. In all diesen Fällen wird diese Temperaturabhängigkeit durch die Ringinversion der Cyclohexylgruppen verursacht, die sich bei niedrigen Temperaturen auf der NMR Zeitskala verlangsamt. Für $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ sind drei Konformere denkbar, wobei dies davon abhängt, welcher Position das Telluratom am jeweiligen Ring zugeordnet wird. Dementsprechend ist zu unterscheiden zwischen *eq,eq*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ (das Telluratom bindet bei beiden Ringen in der äquatorialen Position), *ax,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ (das Telluratom bindet bei beiden Ringen in der axialen Position) und *eq,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ (das Telluratom bindet je an der äquatorialen, als auch in der axialen Position). Dies ist in Abb. 32 nochmals veranschaulicht.

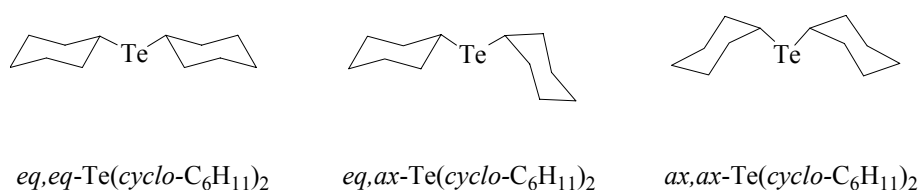


Abbildung 32. Mögliche Konformere von $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$

Die drei bei niedriger Temperatur im ^{125}Te NMR beobachteten Signale können dementsprechend je einem Konformer zugeordnet werden. Bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (183 K) beträgt das Verhältnis *eq,eq*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ ($\delta = 601$) : *eq,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ ($\delta = 503$) : *ax,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ ($\delta = 381$) nach Abschätzung der Integrale etwa 25 : 14 : 1. Die Zuordnung der jeweiligen chemischen Verschiebungen zu einem bestimmten Konformer basiert dabei auf dem diamagnetischen γ -gauche Effekt der CH_2 Gruppen [141,143], der für *eq,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ etwa 49 ppm, und für *ax,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ sogar 61 ppm beträgt. Die beobachteten Werte liegen in der selben Größenordnung, wie sie für $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ (35–440 ppm) [141] und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ (65 ppm) [143] gefunden wurden.

Die chemischen Verschiebungen im ^{125}Te NMR der drei Konformere von $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ verschieben sich bei höheren Temperaturen zu niedrigerem Feld. Diese Verschiebung beträgt für die gemessenen Spektren zwischen -90 °C (183 K) und -50 °C (233 K) 373 Hz/10 K für $eq,eq\text{-Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$, 210 Hz/10 K für $eq,ax\text{-Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ und 127 Hz/10 K für $ax,ax\text{-Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$. Damit ist Die Temperaturabhängigkeit für $ax,ax\text{-Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ am geringsten, und für $eq,eq\text{-Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ am grössten. Dabei ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung im ^{125}Te NMR Spektrum für das eq,eq -Konformer am größten und beim ax,ax -Konformeren weniger stark ausgeprägt. Sie liegt im selben Bereich, wie sie für Telluride des Typ R_2Te (R = Alkyl, Aryl) gefunden wurden [144].

Die beobachteten ^{125}Te NMR Spektren zwischen -90 °C (183 K) und -40 °C (233 K) konnten angepasst und mit dem DNMR5 Programm [145] befriedigend reproduziert werden (Abb. 30), wobei zwischen den einzelnen Konformeren ein Gleichgewicht angenommen wurde. Die chemischen Verschiebungen oberhalb von -40 °C (233 K) wurden extrapoliert, wobei eine schrittweise konstante Temperaturabhängigkeit vorausgesetzt bzw. angenommen wurde. Die Aktivierungsparameter der Ringinversion, die mit Hilfe der Eyring-Gleichung erstellt wurden, betragen $\Delta H^\ddagger = 11.7(3)\text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta S^\ddagger = 3.6(1)\text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Diese Werte stimmen mit denjenigen für $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ geschätzten gut überein [141,143]. Dadurch wird die Tatsache, dass die Ringinversion unabhängig ist von der Natur des jeweiligen Substituenten, zusätzlich unterstützt [106].

Dieselben Effekte sind bei tiefen Temperaturen auch in den entsprechenden ^{13}C NMR Spektren von Dicyclohexyltellurid $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ zu beobachten. Die Spektren in Toluol- d_8 bei drei signifikanten Temperaturen sind in Abbildung 32 dargestellt.

Bei 25 °C sind die Resonanzen für die tellurgebundenen Kohlenstoffatome (C1, $\delta = 21.9$), sowie für die C3/C5 Kohlenstoffatome ($\delta = 28.0$) leicht verbreitert gegenüber den Resonanzen der C2/C6 ($\delta = 37.3$) bzw. C4 ($\delta = 26.0$) Kohlenstoffatome. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt im ^{13}C NMR die Halbwertsbreite aller vier Resonanzen von $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. Bei Temperaturniedrigung, verbreitern sich die Resonanzen, und bei -60 °C (213 K) erscheinen zusätzlich neue Resonanzen (Abb. 32). Die Resonanzen der tellurgebundenen Kohlenstoffe (C1) werden dabei zu höherem Feld verschoben, und überlappen teilweise mit dem Septett der CD_3 Gruppe des deuterierten Lösungsmittels. Bei -90 °C (183 K) sind für die drei

möglichen Konformere (*eq,eq*-; *eq,ax*-; *ax,ax*-) scharfe Signale sichtbar. Für C2/C6 wird die Resonanz bei tieferem Feld ($\delta = 37.5$) *eq,eq*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ zugeordnet, und die Resonanz bei höherem Feld ($\delta = 35.4$) *ax,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$. Die intensitätsgleichen Resonanzen für C2/C6 für *eq,ax*- $\text{Te}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ erscheinen bei $\delta = 36.1$ bzw. $\delta = 37.2$. Diese Zuordnung stimmt dabei mit den aus den ^{125}Te NMR Experimenten erhaltenen Ergebnissen überein.

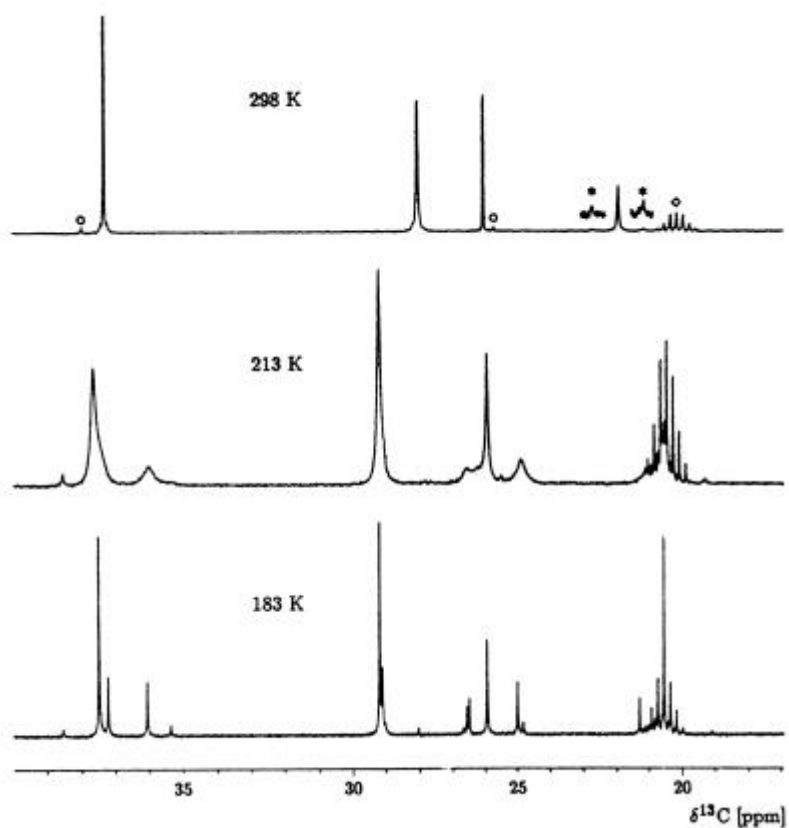


Abbildung 32. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren von $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}$ bei verschiedenen Temperaturen in Toluol- d_8 (100.54 MHz, ca. 1 M, 300 scans pro Spektrum). Die ^{125}Te Satelliten (C1) sind mit (*) gekennzeichnet. $\delta = 37.5$ markiert die CD_3 Resonanz des Lösungsmittels und $\delta = 35.4$ Spuren von $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}_2$

Ähnliche Untersuchungen temperaturabhängiger NMR-Spektren wurden bei Dicyclohexylselenid $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Se}$ und Dicyclohexylselenid $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Se}_2$ durchgeführt [146]. Weiterhin wurden andere Dicycloalkyltelluride dargestellt und untersucht.

C ZUSAMMENFASSUNG

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Suche nach einer gezielten Darstellung von Tellur(IV)aziden. Dazu wurden zunächst eine Reihe von Diorganomonotelluriden synthetisiert und, auch im Fall des bekannten $(C_6F_5)_2Te$, vollständig charakterisiert. Sie wurden durch eine Modifizierung der Literatursynthese von $(C_6F_5)_2Te$ erhalten, bei der Na_2Te und Aryl- bzw. Alkylbromide miteinander umgesetzt werden. So konnte z.B. die Ausbeute von $(C_6F_5)_2Te$ (**4**) um ca. 50 % gesteigert werden.

Bei den Umsetzungen von teil- und perfluorierten Arylbromiden mit Na_2Te konnte gezeigt werden, dass sich bei einem Arylbromid in *ortho*-Position zum jeweiligen Bromatom mindestens zwei Fluoratome befinden müssen, damit eine Reaktion stattfinden kann. In diesem Rahmen konnten mit $(CF_3C_6F_4)_2Te$ (**2**) und $(C_6F_5)_2Te$ (**4**) die ersten fluorarylsubstituierten Tellur(II)verbindungen kristallographisch untersucht werden.

Die Diorganomonotelluride wurden dann durch Halogenierung mit XeF_2 , SO_2Cl_2 und Br_2 zu den korrespondierenden Diorganotellur(IV)dihalogeniden umgesetzt. Bei der Fluorierung der Monotelluride zeigte sich in der Reaktivität zwischen denjenigen mit aromatischen und aliphatischen Substituenten kein Unterschied, sodass die Tellur(IV)difluoride **5–13** isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Während sich die aromatischen Monotelluride **1–4** mit einem Überschuss an SO_2Cl_2 bzw. Br_2 problemlos zu den entsprechenden Tellur(IV)dichloriden und –dibromiden **14–17** und **22–25** umsetzen ließen, zeigten die Dialkylmonotelluride ein völlig anderes Reaktionsverhalten. So konnten bei der Chlorierung nicht nur die Dialkyltellur(IV)dichloride **18–21**, sondern auch die entsprechenden Alkyltellur(IV)trichloride nachgewiesen werden. Da die Umsetzung bei einem Überschuss SO_2Cl_2 zu den Tellur(IV)trichloriden nicht vollständig ablief, sondern immer nur ein untrennbares Gemisch aus Tellur(IV)dichlorid und Tellur(IV)trichlorid erhalten wurde, konnten keine Tellur(IV)trichloride isoliert werden. Bei der gezielten

Darstellung der Dialkyltellur(IV)dichloride aus den jeweiligen Monotelluriden müssen exakt äquimolare Mengen an Sulfurylchlorid eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung der Dialkylmonotelluride $(C_2H_5)_2Te$ und $(n-C_3H_7)_2Te$ mit einem Überschuss an Brom konnten die Dialkyltellur(IV)dibromide $(C_2H_5)_2TeBr_2$ (**26**) und $(n-C_3H_7)_2TeBr_2$ (**27a**) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu konnten von den Isoalkyltelluriden $(i-C_3H_7)_2Te$ und $(c-C_6H_{11})_2Te$ stets die jeweiligen Tellur(IV)tribromide $i-C_3H_7TeBr_3$ (**28**) und $c-C_6H_{11}TeBr_3$ (**29**) erhalten werden. Auch mit stöchiometrischen Mengen an Brom ließen sich keine Diisoalkyltellur(IV)dibromide nachweisen. Dass hier neben den Tellur(IV)tribromiden auch noch unreaktiertes Monotellurid gefunden wurde, legt den Schluss einer sehr schnellen Reaktion nahe. Offenbar wird beim Einsatz stöchiometrischer Mengen vorhandenes Brom bei der Bildung von Tellur(IV)tribromiden schneller verbraucht, bzw. spaltet eine Te-C Bindung schneller, als es mit weiterem Monotellurid zu reagieren vermag. Jedoch konnte nach längerer Zeit bei $(n-C_3H_7)_2TeBr_2$ (**27a**) in Lösung die Bildung von $n-C_3H_7TeBr_3$ (**27b**) nachgewiesen werden. Die Tellur(IV)tribromide $n-C_3H_7TeBr_3$ (**27b**), $i-C_3H_7TeBr_3$ (**28**) und $c-C_6H_{11}TeBr_3$ (**29**) liegen im Festkörper als typische Te_2Br_6 -Dimere vor.

Die Kristallstrukturen der Tellur(IV)dihalogenide $(C_6H_3F_2)_2TeF_2$ (**5**), $(CF_3C_6F_4)_2TeF_2$ (**6**), $(C_6H_3F_2)_2TeCl_2$ (**14**), $(CF_3C_6F_4)_2TeCl_2$ (**15**) und $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (**22**) zeigen allesamt die zu erwartende Ψ -trigonal-bipyramidale Geometrie für das einzelne Molekül. Aufgrund von Sekundärbindungen zwischen den Tellur- und den jeweiligen tellurgebundenen Halogenatomen, kommt es zu Ψ -oktaedrischen oder Ψ -pentagonal-bipyramidalen Geometrien im Molekülverband. Diese intermolekularen Wechselwirkungen führen dabei zur Ausbildung von polymerartigen Kettenstrukturen.

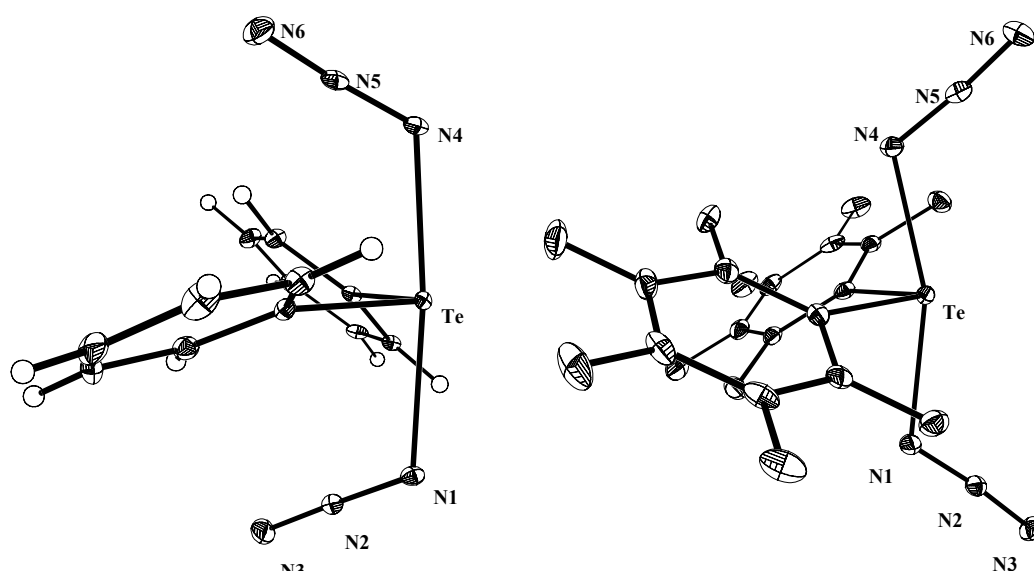
Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie konnte anhand der arylsubstituierten Tellur(IV)dihalogenide gezeigt werden, dass die freie Drehbarkeit um die Te-C Bindungen bei R_2TeHal_2 eingeschränkt ist. So erscheinen teils bei Raumtemperatur im ^{19}F NMR Spektrum stark verbreiterte Signale für die jeweiligen *ortho*-, und – in geringerem Maße – *meta*- Fluoratome, welche bei Temperaturniedrigung unterhalb der Koaleszenztemperatur in je zwei Signale aufspalten. Die Energiebarrieren für diese Koaleszenz wurden dabei mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnet. Nach den durchgeführten Untersuchungen kann eine

Pseudorotation der Liganden oder eine Dissoziation der Moleküle ausgeschlossen werden. Ebenso kann widerlegt werden, dass dieser Effekt angeblich nur bei sterisch anspruchsvollen Substituenten auftritt.

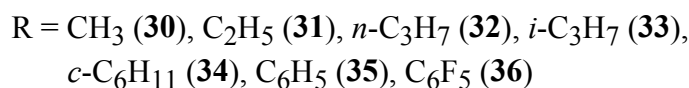
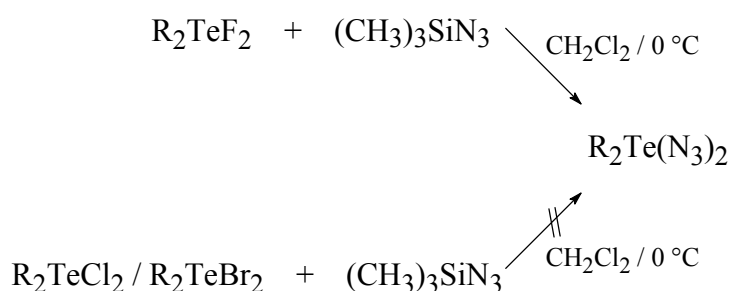
Durch Reaktion der Diorganotellur(IV)difluoride mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ lassen sich die entsprechenden Diorganotellur(IV)diazide herstellen. Es handelt sich hierbei um feuchtigkeitsempfindliche, nicht jedoch schlag- oder stoßempfindliche Verbindungen. Sie verpuffen mit blauer Flammenfärbung unter starker Russbildung.

Die Streckschwingungen der Azidgruppen von $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ erscheinen in den Schwingungsspektren im typischen Bereich von $2200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Ebenfalls sehr charakteristisch sind in den Ramanspektren, wie bei den Tellur(IV)dihalogeniden die νTeHal Schwingung, die Te-N Streckschwingungen.

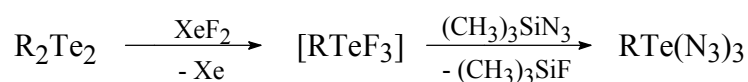
Die ersten Kristallstrukturen von Tellur(IV)diaziden konnten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**35**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**36**) bestimmt werden. Wie bei den Tellur(IV)dihalogeniden kommt es hier im Kristall zur Bildung von $\text{Te}\cdots\text{N}$ Sekundärbindungen. Es sind in beiden Strukturen unterschiedliche Wechselwirkungen erkennbar: bei **35** existiert Koordination über α -Stickstoffatome der Azide, während bei **36** Koordination über die γ -Stickstoffatome erfolgt. In den monomeren Einheiten sind gegensätzliche Anordnungen bezüglich der relativen Anordnung der Azidgruppen zu den Phenyl- bzw. Pentafluorphenylsubstituenten und dem freien Elektronenpaar des Tellurs erkennbar.



Eine Reaktion mit den Tellur(IV)dichloriden und Tellur(IV)dibromiden zu den entsprechenden Diorganotellur(IV)diaziden konnte auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Da allerdings berichtet wird, dass sich bis zu zwei Chloratome in TeCl_4 durch Azidgruppen ersetzen lassen, wurde die Reaktion von TeCl_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ nochmals untersucht. Tatsächlich werden TeCl_3N_3 (**43**) bzw. $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (**44**) gebildet und konnten jetzt vollständig charakterisiert werden. Jedoch sind diese beiden Verbindungen nicht spontan explosiv. Die beschriebenen angebliche Explosivität ist möglicherweise auf partielle Hydrolyse zum explosiven HN_3 zurückzuführen. Der Austausch des dritten oder gar vierten Chloratoms bei Verwendung eines Überschusses an $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ konnte nicht erreicht werden.



Analog zur Reaktion der Tellur(IV)difluoride wurden, hier ausgehend von Ditelluriden, Tellur(IV)trifluoride generiert und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ versetzt. Dabei entstehen Organotellur(IV)triazide, die isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.



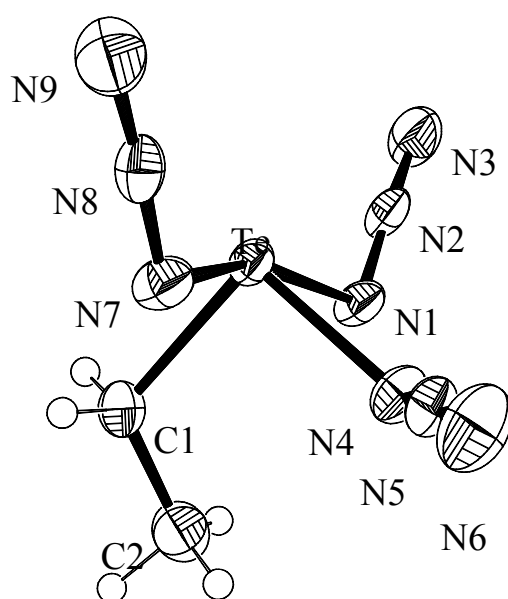
Es handelt sich hier um äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die jedoch nicht schlag- oder stoßempfindlich sind, aber in der Flamme mit lautem Knall explodieren.

Mit $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**37**) (N 46.9 %) konnte dabei die bislang stickstoffreichste Chalcogen-Stickstoff Verbindung zweifelsfrei synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. So ist **37** von allen dargestellten Tellur(IV)triaziden in gängigen organischen Lösungsmitteln am schwersten löslich, und explodiert in der Flamme am heftigsten.

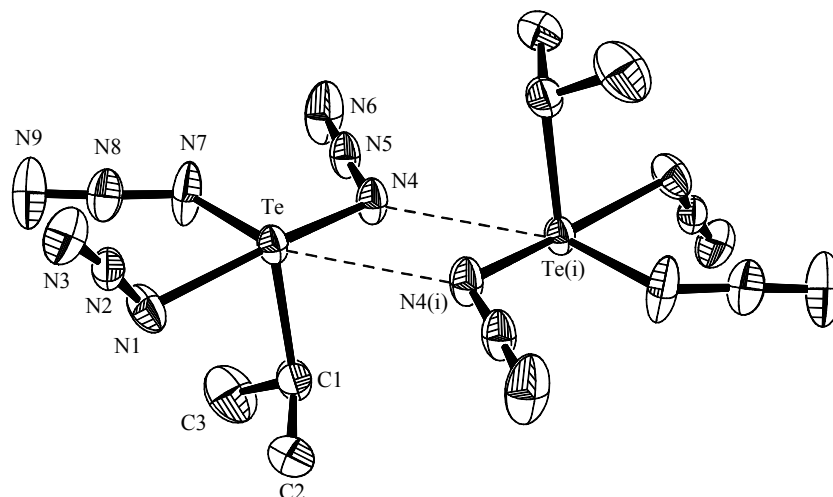
Die Streckschwingungen der Azidgruppen in den Schwingungsspektren erscheinen für die Tellur(IV)triazide im typischen Bereich von $2200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Ebenfalls sehr charakteristisch sind die Te-N Streckschwingungen bei $430\text{--}330\text{ cm}^{-1}$.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{125}Te NMR Spektren Tellur(IV)triazide $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$ liegen in einem Bereich von $\delta = 1400\text{--}1250$, während die Tellur(IV)diazide $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ im Bereich von $\delta = 1150\text{--}800$ erscheinen.

Von den Tellur(IV)triaziden $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**39**), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**40**) und $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**42**) konnten die Kristallstrukturen bestimmt werden. Sie sind, abgesehen von dem ionischen $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$, die ersten Strukturen von neutralen Tellur(IV)triaziden. Dabei kommt es auch hier zwischen den Telluratomen und den Stickstoffatomen zu Sekundärbindungen, und es werden Ψ -pentagonal-bipyramidale Geometrien beobachtet, welche zur Ausbildung von polymerartigen Kettenstrukturen führen.



Eine interessante Ausnahme bildet hierbei $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**40**), bei dem dimere Einheiten gebildet werden. Hier kommt es für die Telluratome zu einer Ψ -oktaedrischen Umgebung.



Für alle denkbaren Methyltellur(IV)azide des Typs $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Te}(\text{N}_3)_n$, sowie $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ wurden die Totalenergien, die Nullpunktschwingungsenergien und die IR und Raman Intensitäten auf Hybrid-DFT Niveau (MPW1PW91) berechnet. Ebenso wurden die Schwingungsspektren und die Molekülstrukturen berechnet. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe von *Gaussian 98* durchgeführt. Verglichen mit den experimentellen Daten der Tellur(IV)diazide $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**35**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**36**), sowie dem Tellur(IV)triazid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**38**), zeigen die für $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ berechneten Strukturparameter eine recht gute Übereinstimmung. Vergleicht man dagegen von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**30**) und $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**37**) die berechneten mit den experimentell ermittelten IR- und Ramanschwingungen, erkennt man vor allem bei den Schwingungen der Azidgruppen einen deutlichen Unterschied. Die Abweichung der berechneten Schwingungsfrequenzen (IR und Raman) von den beobachteten kann im wesentlichen darauf zurückgeführt werden, dass bei den quantenchemischen Rechnungen stets ein harmonisches Potential angesetzt wurde, was – zumindest bei den Streckschwingungen – im allgemeinen zu zu hohen berechneten Wellenzahlen führen sollte.

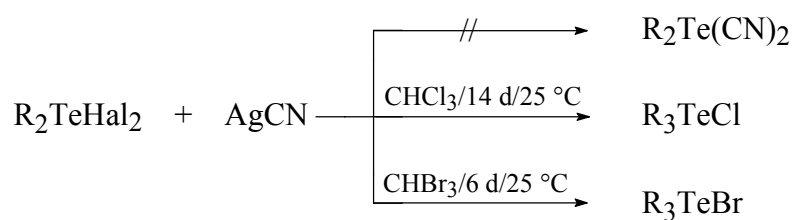
Die nicht exakte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sollte ebenfalls zu Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen führen. In der Regel würde man bei Vernachlässigung der Korrelation (SCF-HF) wiederum für die Streckschwingungen zu hohe berechnete Wellenzahlen erwarten. Allerdings scheinen die DFT Austausch-Korrelations Funktionale oft die Elektronenkorrelation etwas zu überschätzen. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit auch Hybrid-Funktionale verwendet, die eine Mischung aus HF-Austausch und DFT-Austausch-Korrelation enthalten.

Darüber hinaus wurden die Rechnungen bei 0 K für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt, was einerseits aufgrund von real auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen und Packungseffekten zu Abweichungen im Vergleich zu den am Feststoff vorgenommen experimentellen Messungen (IR und Raman) führen sollte. Andererseits darf auch nicht vergessen werden, dass sich die berechneten Strukturparameter auf r_e (r_e = Gleichgewichtskernabstand, Minimum der Potentialkurve) beziehen, während bei $T > 0$ K und einem anharmonischen Potential zumindest der thermisch gemittelte internucleare Kernabstand r_g verwendet werden sollte ($r_e \approx r_g - (3/2) a (l_T)^2$), wobei a der Morseparameter ist und l_T der quadratische Mittelwert der Vibrations-Amplitude.

Die Reaktivität von R_2TeHal_2 gegenüber weiteren Halogeniden/Pseudohalogeniden wurde getestet. Dabei zeigten $(CH_3)_3SiNCO$ und $(CH_3)_3SiNSO$ mit R_2TeHal_2 keine Reaktion, während im Gegensatz dazu $(CH_3)_3SiNCS$, $(CH_3)_3SiI$ und $((CH_3)_3Si)_2S$ mit R_2TeHal_2 unter Bildung von $(NCS)_x$, I_2 bzw. S_8 und Monotellurid R_2Te reagieren. Bei der Reaktion von R_2TeF_2 mit $(CH_3)_3SiCN$ konnten erstmalig zwei Vertreter der Tellur(IV)dicyanide, $(CF_3C_6F_4)_2Te(CN)_2$ (**45**) und $(C_6F_5)_2Te(CN)_2$ (**46**), isoliert und charakterisiert werden. Diese sind in Lösung sehr instabil und zerfallen in wenigen Stunden in das jeweilige Monotellurid und wahrscheinlich Dicyan $(CN)_2$. Die Tellur(IV)dicyanide können in den Schwingungsspektren anhand der charakteristischen CN Streckschwingung identifiziert werden. Aus der Lösung von **46** konnten nach längerem Stehen Kristalle gewonnen werden, die sich jedoch als das bislang unbekannte Hydrolyseprodukt $(C_6F_5)_2TeO$ erwiesen.

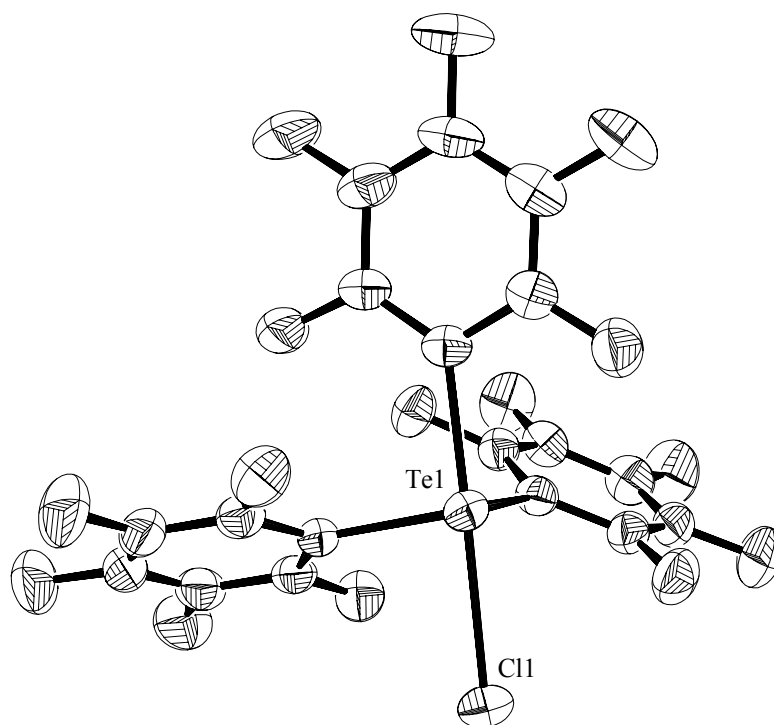
Eine ungewöhnliche Reaktion hingegen liefern die Tellur(IV)dichloride R_2TeCl_2 und Tellur(IV)dibromide R_2TeBr_2 ($R = CF_3C_6F_4, C_6F_5$) in $CHCl_3$ bzw. $CHBr_3$ mit einem

Überschuss AgCN. In einem bislang nicht aufgeklärten Mechanismus entstehen in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel die Telluroniumhalogenide $(C_6F_5)_3TeCl$ (**48**), $(C_6F_5)_3TeBr$ (**49**), $(CF_3C_6F_4)_3TeCl$ (**50**) und $(CF_3C_6F_4)_3TeBr$ (**51**).



R = C_6F_5 (**48**, **49**), $CF_3C_6F_4$ (**50**, **51**)
Hal = Cl, Br

Die Struktur dieser Verbindungen konnte eindeutig mit der Kristallstruktur von $(C_6F_5)_3TeCl$ belegt werden. In dieser Struktur kommt es auch aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Tellur und Chlor zur Ausbildung einer polymerartigen Kettenstruktur.



Zusätzlich konnte von Dicyclohexyltellurid (*c*-C₆H₁₁)₂Te Temperaturabhängigkeit der ¹²⁵Te und ¹³C NMR Spektren festgestellt und im Detail studiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Temperaturabhängigkeit durch die Inversion der Cyclohexylringe verursacht wird. Die zwischen -90 °C und +80 °C aufgenommenen ¹²⁵Te NMR Spektren von (*c*-C₆H₁₁)₂Te wurden berechnet und konnten mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung gebracht werden. Ebenso konnten die Aktivierungsparameter für die Inversion bestimmt werden.

D EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSBEDINGUNGEN

Alle im folgenden beschriebenen Reaktionen, sowie die zur Aufbereitung der Reaktionsgemische nötigen Schritte, wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8, Stickstoff 5.0, Fa. Messer-Griesheim) durchgeführt. Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet [147]. Acetonitril, Benzol, Chloroform, Methylenchlorid, Ethanol, Hexan und THF wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

Alle Umsetzungen erfolgten mittels Standard-Schlenktechnik unter Luft- und Wasser-ausschluss. Zum Entfernen von Lösungsmittelresten wurden sämtliche Verbindungen mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Angaben der Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und sind nicht optimiert.

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi B540 gemessen und wurden nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität München an einem Elementar Vario EL durchgeführt. Bei den Tellur(IV)triaziden wurde aufgrund der potenziellen Explosivität auf die Durchführung von elementaranalytischen Bestimmungen verzichtet.

Die Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95Q Spektrometer, sowie an einem Mstation JMS 700 Massenspektrometer angefertigt. Die Massen der Fragmente beziehen sich dabei auf das Isotop mit der höchsten Häufigkeit (z.B. ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{130}Te).

Die Infrarotspektren der Feststoffe wurden als KBr-Pressling oder als Nujol-Verreibung, die der flüssigen Verbindungen als reine Flüssigkeit zwischen zwei KBr Platten an einem Nicolet 520 FT-IR Spektrometer, sowie an einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR aufgenommen.

Die Ramanspektren wurden als reine Flüssigkeiten oder als reine Feststoffe an einem Perkin-Elmer Spectrum 2000 NIR FT-Raman Spektrometer, ausgestattet mit einem Nd:YAG Laser (1064 nm), in einem Winkel von 180° aufgenommen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von den Herren Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dr. K. Polborn durchgeführt.

NMR – Spektroskopie:

- ^1H : 270.17 MHz (Jeol GSX 270)
399.78 MHz (Jeol EX 400/ Jeol Eclipse 400)
 ^{13}C : 67.94 MHz (Jeol GSX 270)
100.54 MHz (Jeol EX 400/ Jeol Eclipse 400)
 ^{14}N : 28.92 MHz (Jeol EX 400/ Jeol Eclipse 400)
 ^{19}F : 376.12 MHz (Jeol EX 400/ Jeol Eclipse 400)
 ^{125}Te : 126.13 MHz (Jeol Eclipse 400)

Die NMR – Spektren wurden unter Schutzgas sowie, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in CDCl_3 vermessen. Da die chemische Verschiebung der tellurhaltigen Verbindungen im ^{125}Te -NMR Spektrum stark temperaturabhängig ist, wurden sämtliche ^{125}Te -NMR Spektren bei 25 °C gemessen. Die ^{13}C -NMR Spektren wurden ^1H oder ^{19}F entkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Standards $\delta = 0$: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (^1H / ^{13}C), CH_3NO_2 (^{14}N), CFCl_3 (^{19}F), $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ (^{125}Te).

Die verwendeten Ausgangsverbindungen 2,6-Difluorbrombenzol ($2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 4-Trifluormethyltetrafluorbrombenzol ($4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$) und Brompentafluorbenzol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$), sowie Tellurtetrachlorid (TeCl_4) sind kommerziell erhältlich. 4-(4'-Trifluormethyltetrafluorophenoxy)-tetrafluorbrombenzol ($4\text{-}(4'\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$) wurde nach Literaturvorschrift [81] dargestellt. Tellurtetrafluorid (TeF_4) wurde dabei ebenfalls nach Literaturvorschrift [122] hergestellt.

2 VERSUCHSBESCHREIBUNGEN

2.1 ALLGEMEINE SYNTHESE VON R_2Te

2.1.1 SYNTHESE VON $(CH_3)_2Te$

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden zu ca. 150 mL flüssigen Ammoniak langsam 100.0 mmol Natrium gegeben. Nachdem sich alles Natrium aufgelöst hat, werden langsam (in kleinen Portionen) 50.0 mmol Tellur gegeben. Nach 2 h werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 min 100.0 mmol Methyljodid zugegeben. Nach weiteren 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Mischung innerhalb von 2 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Die verbleibende Flüssigkeit wird destilliert. Man erhält $(CH_3)_2Te$ als gelbliche Flüssigkeit [82b].

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum für $(CH_3)_2Te$: gelbliche Flüssigkeit, Sdp. $89\text{--}91\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 18 %. ^{125}Te NMR δ 0 (sept, $^2J_{Te-H} = 20.3\text{ Hz}$).

2.1.2 SYNTHESE VON $(C_6H_5)_2Te$

Zu einer Mischung aus 125.0 mmol C_6H_5MgBr in 100 mL Ether werden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 31.3 mmol $TeCl_4$ gegeben. Nach 15 min erhitzt man 2 h unter Rückfluss. Der Niederschlag wird abgetrennt und die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Eventuell noch vorhandenes Biphenyl wird durch Vakuumsublimation ($40\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 mbar) abgetrennt. Man erhält $(C_6H_5)_2Te$ als gelbe Flüssigkeit [56].

Eigenschaften und spektroskopische Daten von $(C_6H_5)_2Te$: gelbe Flüssigkeit, Sdp. 94-96 °C/0.3 mbar, Ausbeute 46 %. ^{13}C -NMR δ 137.7 (C2), 129.3 (C3), 127.6 (C4), 114.7 (C1); ^{125}Te NMR δ 709.

2.1.3 SYNTHESE VON R_2Te ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, c-C_6H_{11}$)

Zu einer Mischung aus 18.4 mmol Na_2Te in 30 mL Ethanol werden bei 0 °C innerhalb von 30 min 36.9 mmol RBr zugegeben. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt, und die Mischung 18 h bei 25 °C gerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt, und die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum zweimal destilliert. Man erhält die Monotelluride dabei als gelbe bis orange Flüssigkeiten [55,140].

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum für $(C_2H_5)_2Te$: gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 70–72 °C/50 mbar, Ausbeute 35 %. ^{125}Te -NMR δ 373.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum für $(n-C_3H_7)_2Te$: gelbe Flüssigkeit, Sdp. 75–80 °C/0.1 mbar, Ausbeute 37 %. ^{125}Te -NMR δ 271.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum für $(i-C_3H_7)_2Te$: gelborange Flüssigkeit, Sdp. 75–80 °C/0.1 mbar, Ausbeute 51 %. ^{125}Te -NMR δ 695.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum für $(c-C_6H_{11})_2Te$: orange Flüssigkeit, Sdp. 97–98 °C/0.1 mbar, Ausbeute 42 %. ^{125}Te -NMR δ 593.

2.1.4 SYNTHESE VON R_2Te ($R = C_6H_3F_2, CF_3C_6F_4, CF_3C_6F_4OC_6F_4, C_6F_5$)

Eine Suspension von 37.4 mmol Na_2Te in 50 mL Tetrahydrofuran wird innerhalb von 30 min mit 75.9 mmol RBr bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt, und man erhitzt noch 18 h unter Rückfluss. Ein schwarzer Niederschlag wird abgetrennt und viermal mit je 15 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit, und das zurückbleibende Rohprodukt zur Reinigung im Vakuum zwischen $50\text{ }^\circ\text{C}$ und $140\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$ sublimiert. Die gewünschten Monotelluride werden als geruchlose und kristalline Feststoffe isoliert.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_2H_3)_2Te$ (1): Sublimation bei $70\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$, schwach gelbe Nadeln, Smp. $83\text{--}84\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 68 %. IR 1664 w, 1600 s, 1591 s, 1576 s, 1566 s, 1540 m, 1455 vs, 1384 w, 1369 w, 1303 w, 1282 m, 1268 m, 1231 s, 1193 w, 1155 m, 1083 m, 1035 w, 982 vs, 882 w, 787 vs, 780 vs, 754 m, 721 s, 699 m, 556 m, 548 m, 535 m, 506 m, 308 m cm^{-1} . – Raman 3090 (45), 3030 (10), 2568 (5), 1601 (30), 1565 (5), 1455 (5), 1269 (35), 1152 (20), 1084 (15), 1036 (25), 779 (5), 756 (15), 597 (10), 558 (100), 537 (15), 502 (5), 385 (25), 311 (10), 241 (40), 213 (70), 187 (10), 126 (15) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 7.28 (4-H, m, 1H), 6.88 (3-H, m, 2H); $^{19}\text{F-NMR}$ δ -89.5 (2-F, m, 2F); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 164.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 245.2\text{ Hz}$, C2), 131.8 (t, $^3J_{\text{C-F}} = 10.0\text{ Hz}$, C4), 110.9 (dm, $^2J_{\text{C-F}} = 26.0\text{ Hz}$, C3), 89.3 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 30.0\text{ Hz}$, C1); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 203 (quin, $^3J_{\text{Te-F}} = 17.1\text{ Hz}$). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 356 (99, M^+), 336 (5, $M^+ - \text{HF}$), 243 (50, $C_6H_3F_2Te^+$), 226 (100, $M^+ - \text{Te}$), 130 (5, Te^+), 113 (30, $C_6H_3F_2^+$), 94 (10, $C_6H_3F^+$). – $C_{12}H_6F_4Te$ [353.77]: Ber. C 40.7, H 1.8; Gef. C 40.6, H 1.8.

Eigenschaften und spektroskopische Daten von $(CF_3C_6F_4)_2Te$ (2): Sublimation bei $90\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$, schwach gelbe Kristalle, Smp. $85\text{--}86\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 80 %. IR 1643 s, 1597 m, 1570 w, 1564 w, 1540 w, 1481 vs, 1470 vs, 1411 m, 1385 w, 1353 m, 1333 vs, 1325 vs, 1288 w, 1261 w, 1199 s, 1180 s, 1157 vs, 972 vs, 922 m, 787 m, 715 s, 642 w, 547 w, 500 w, 424 w, 418 w cm^{-1} . – Raman 1645 (75), 1598 (10), 1384 (45), 1324 (10), 1266 (5), 1179 (10), 1147 (10),

926 (5), 790 (15), 715 (25), 647 (5), 539 (10), 501 (100), 443 (25), 403 (40), 310 (15), 285 (10), 205 (15), 189 (15), 116 (35) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -57.0 (4- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 20.8$ Hz, 3F), -115.3 (2-F, m, 2F), -138.2 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 147.5 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 245.2$ Hz, C2), 143.4 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 264.4$ Hz, C3), 120.6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 275.2$ Hz, CF_3), 111.70 (m, C4), 96.2 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 30.0$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 388 (quin, $^3J_{\text{Te-F}} = 34.3$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 564 (100, M^+), 545 (10, $\text{M}^+ - \text{F}$), 347 (50, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 217 (10, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (20, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 179 (40, $\text{CF}_2\text{C}_6\text{F}_3^+$), 148 (5, C_6F_4^+), 130 (5, Te^+). – $\text{C}_{14}\text{F}_{14}\text{Te}$ [561.75]: Ber. C 29.9; Gef. C 29.9.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ (3): Sublimation bei 140 $^\circ\text{C}/0.05$ mbar, schwach gelbe Kristalle, Smp. $93\text{--}95$ $^\circ\text{C}$, Ausbeute 41 %. IR 1659 s, 1629 s, 1512 vs, 1485 vs, 1430 m, 1384 m, 1344 s, 1322 w, 1266 w, 1228 vs, 1192 s, 1154 vs, 1117 s, 1026 s, 1000 vs, 974 s, 918 w, 877 s, 836 w, 809 w, 787 m, 746 w, 717 s, 695 w, 639 m, 567 w, 550 w, 537 w, 496 w, 439 w, 409 w, 373 w cm^{-1} . – Raman 1832 (20), 1660 (50), 1631 (60), 1429 (15), 1390 (30), 718 (40), 538 (35), 496 (100), 441 (40), 389 (55), 304 (5) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -56.4 (4'- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 21.6$ Hz, 3F), -115.4 (2-F, m, 2F), -139.8 (3'-F, m, 2F), -153.6 (3-F, m, 2F) -154.8 (2'-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 147.7 ($^1J_{\text{C-F}} = 252.2$ Hz)/ 144.8 ($^1J_{\text{C-F}} = 262.1$ Hz)/ 140.3 ($^1J_{\text{C-F}} = 244.5$ Hz)/ 139.5 ($^1J_{\text{C-F}} = 256.8$ Hz) (dm, CF), $137.7/136.0$ (m, CO), 120.6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 274.4$ Hz, CF_3), 106.5 (m, CCF_3), 87.1 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 32.3$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 317 (quin, $^3J_{\text{Te-F}} = 46.4$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 892 (48, M^+), 873 (6, $\text{M}^+ - \text{F}$), 728 (100, $\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{F}_4$), 709 (15, $\text{M}^+ - \text{F} - \text{OC}_6\text{F}_4$), 511 (65, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4$), 439 (20, $\text{M}^+ - \text{F} - 2\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$), 381 (32, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4^+$), 362 (18, $\text{CF}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4^+$), 217 (30, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (30, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 148 (50, C_6F_4^+), 130 (10, Te^+). – $\text{C}_{26}\text{F}_{22}\text{O}_2\text{Te}$ [889.84]: Ber. C 35.1; Gef. C 35.1.

Eigenschaften und spektroskopische Daten von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ (4): Sublimation bei 50 $^\circ\text{C}/0.05$ mbar, schwach gelbe Kristalle, Smp. $57\text{--}58$ $^\circ\text{C}$, Ausbeute 83 %. IR 1635 m, 1549 w, 1512 vs, 1481 vs, 1383 m, 1280 w, 1141 w, 1086 s, 1002 m, 971 s, 795 m, 719 w, 621 m cm^{-1} . – Raman 1636 (30), 1515 (5), 1480 (5), 1393 (10), 1271 (10), 1138 (5), 1086 (10), 970 (5), 800

(5), 624 (10), 585 (55), 492 (100), 444 (45), 388 (60), 355 (25), 283 (15), 233 (15), 201 (55), 181 (20), 140 (25), 123 (25), 84 (35) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –115.36 (2-F, m, 2F), –149.2 (4-F, t, $^3J_{\text{F-F}} = 19.0$ Hz, 1F), –159.0 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 147.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 250.7$ Hz, C2), 143.0 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 257.0$ Hz, C3), 137.0 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 263.7$ Hz, C4), 85.0 (tm, $^2J_{\text{C-F}} = 29.1$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 296 (quintin, $^3J_{\text{Te-F}} = 49.3$ Hz, $^4J_{\text{Te-F}} = 7.7$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 464 (100, M^+), 445 (2, $\text{M}^+ - \text{F}$), 334 (4, $\text{M}^+ - \text{Te}$), 297 (88, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$), 167 (16, C_6F_5^+), 148 (15, C_6F_4^+), 130 (12, Te^+), 117 (13, C_5F_3^+). – $\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Te}$ [461.72]: Ber. C 31.2; Gef. C 31.1.

2.2 SYNTHESE VON R_2TeF_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2, \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4, \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4, \text{C}_6\text{F}_5$)

Zu einer Lösung von 0.7 mmol R_2Te in CFCl_3 werden 0.7 mmol XeF_2 bei 0 °C gegeben. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt und weitere 30 min bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Substanzen werden entfernt, und erhält die Tellur(IV)difluoride ohne weitere Reinigung als farblose, analytisch reine Pulver in quantitativen Ausbeuten.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$: Farblose Kristalle, Smp. 152–153 °C, ^{125}Te -NMR δ 1128 (t, $^1J_{\text{Te-F}} = 546.1$ Hz).

*Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{TeF}_2$ (**5**):* Smp. 196–199 °C (Zers.). IR 3091 m, 1668 w, 1648 vw, 1610 vs, 1596 s, 1585 vs, 1546 m, 1528 w, 1464 vs, 1444 s, 1385 w, 1315 w, 1287 m, 1272 s, 1234 vs, 1152 m, 1142 w, 1125 w, 1088 s, 1042 w, 992 vs, 970 m, 888 m, 883 w, 783 vs, 756 s, 699 m, 592 w, 559 m, 534 m, 504 m, 494 m, 466 m, 382 m, 324 w, 307 m cm^{-1} . – Raman 3092 (70), 3048 (10), 2577 (5), 1610 (15), 1598 (10), 1587 (10), 1465 (10), 1447 (5), 1291 (10), 1271 (45), 1154 (25), 1090 (10), 1043 (25), 994 (5), 757 (20), 703 (5), 591 (15), 560 (100), 540 (25), 506 (25), 476 (60), 383 (25), 316 (5), 256 (45), 214 (35), 185 (30), 150 (30), 135 (35), 105 (20) cm^{-1} . – ^1H -NMR δ 7.58 (3-H, m, 2H), 7.12

(4-H, m, 1H); ^{19}F -NMR δ -98.4 (2-F, m, $^3J_{\text{Te-F}} = 96.2$ Hz, 1F), -111.2 (TeF, quin, $^4J_{\text{F-F}} = 6.9$ Hz, $^1J_{\text{Te-F}} = 249.7$ Hz, 2F); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ 162.7 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 250.2$ Hz, C2), 135.6 (t, $^3J_{\text{C-F}} = 10.4$ Hz, C4), 116.8 (tm, $^2J_{\text{C-F}} = 27.6$ Hz, C3), 112.9 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 23.4$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 3.1$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR (DMSO- d_6) δ 1085 (tquin, $^1J_{\text{Te-F}} = 565.0$ Hz, $^3J_{\text{Te-F}} = 64.7$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 394 (5, M^+), 375 (20, $\text{M}^+ - \text{F}$), 356 (40, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 281 (50, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^+$), 262 (100, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{TeF}^+$), 243 (25, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{Te}^+$), 226 (28, $\text{M}^+ - \text{TeF}_2$), 149 (5, TeF^+), 130 (5, Te^+), 113 (16, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^+$). – $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{Te}$ [391.77]: Ber. C 36.8, H 1.5; Gef. C 36.7, H 1.7.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (6): Smp. 154–156 °C. IR 1701 m, 1647 m, 1603 w, 1539 w, 1492 vs, 1460 vs, 1418 m, 1384 w, 1326 vs, 1259 m, 1185 s, 1157 s, 1079 w, 1054 w, 980 vs, 927 s, 793 m, 761 w, 742 w, 715 s, 668 w, 651 w, 531 m, 510 m, 495 m, 476 m, 428 m, cm^{-1} . – Raman 2905 (10), 2758 (5), 1649 (20), 1398 (10), 1327 (10), 1166 (5), 927 (15), 793 (10), 715 (30), 651 (10), 531 (20), 502 (100), 476 (20), 439 (30), 402 (30), 309 (15), 211 (20), 166 (30), 124 (35) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -57.2 (4- CF_3 , t $^4J_{\text{F-F}} = 22.5$ Hz, 3F), -101.3 (TeF, quin, $^1J_{\text{Te-F}} = 296.5$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 8.7$ Hz, 2F), -124.8 (2-F, m, 2F), -135.5 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 146.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 255.2$ Hz, C2), 144.4 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 269.1$ Hz, C3), 120.6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 276.0$ Hz, CF_3), 119.8 (m, C4), 96.2 (qt, $^2J_{\text{C-F}} = 36.1$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 12.3$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 1051 (tm, $^1J_{\text{Te-F}} = 303$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 602 (10, M^+), 583 (10, $\text{M}^+ - \text{F}$), 564 (100, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 545 (20, $\text{M}^+ - 3\text{F}$), 434 (7, $\text{M}^+ - \text{TeF}_2$), 385 (45, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$), 366 (12, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{TeF}^+$), 347 (65, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 217 (30, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (20, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 179 (35, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_2^+$), 149 (10, TeF^+), 130 (12, Te^+). – $\text{C}_{14}\text{F}_{16}\text{Te}$ [599.72]: Ber. C 28.0; Gef. C 28.3.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (7): Smp. 199–202 °C. IR 1659 m, 1634 m, 1513 vs, 1494 vs, 1430 m, 1395 m, 1344 vs, 1323 w, 1279 w, 1262 m, 1227 vs, 1192 s, 1155 s, 1120 m, 1083 m, 1029 m, 1001 s, 982 s, 877 s, 836 w, 804 m, 794 m, 717 s, 640 m, 514 w, 474 m, 407 w cm^{-1} . – Raman 1660 (30), 1635 (30), 1488 (10), 1431 (15), 1403 (15), 1346 (10), 784 (10), 718 (25), 571 (10), 537 (20), 498 (100), 477 (42), 440

(35), 389 (45), 287 (15), 147 (10), 119 (10) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –56.4 (4'- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 21.7$ Hz, 3F), –101.1 (TeF, quin, $^1J_{\text{Te-F}} = 328.2$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 8.7$ Hz, 2F), –126.2 (2-F, m, 2F), –139.2 (3'-F, m, 2F), –152.0 (3-F, m, 2F), –154.3 (2'-F, m, 2F); ^{125}Te -NMR δ 1070 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 930 (5, M^+), 911 (5, $\text{M}^+ - \text{F}$), 892 (100, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 873 (10, $\text{M}^+ - 3\text{F}$), 762 (55, $\text{M}^+ - \text{TeF}_2$), 743 (11, $\text{M}^+ - \text{F} - \text{TeF}_2$), 728 (5, $\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{OC}_6\text{F}_4$), 659 (10, $\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{O}$), 549 (8, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4$), 530 (15, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4\text{TeF}^+$), 511 (35, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 381 (30, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4^+$), 363 (10, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_3^+$). – $\text{C}_{26}\text{F}_{24}\text{O}_2\text{Te}$ [927.84]: Ber. C 33.7; Gef. C 35.0.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ (8): Smp. 160–162 °C. IR 1642 s, 1594 m, 1518 vs, 1500 vs, 1396 m, 1377 m, 1292 m, 1152 m, 1094 vs, 1010 m, 979 vs, 806 m, 757 w, 721 w, 623 w, 587 w, 528 m, 489 s, 477 m, 442 w, 381 m cm^{-1} . – Raman 1640 (25), 1517 (10), 1404 (10), 1151 (10), 1090 (10), 808 (10), 587 (70), 529 (30), 507 (55), 493 (100), 479 (35), 444 (65), 395 (55), 353 (30), 282 (20), 260 (20), 208 (25), 183 (30), 165 (25), 131 (30) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –101.2 (TeF, quin, $^1J_{\text{Te-F}} = 336.4$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 8.6$ Hz, 2F), –126.6 (2-F, m, 2F), –144.0 (4-F, m, 1F), –156.0 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 146.6 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 254.4$ Hz, C2), 144.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 262.1$ Hz, C3), 137.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 254.4$ Hz, C4), 111.0 (m, C1); ^{125}Te -NMR δ 1080 (tquin, $^1J_{\text{Te-F}} = 340.0$ Hz, $^3J_{\text{Te-F}} = 77.7$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 502 (9, M^+), 483 (23, $\text{M}^+ - \text{F}$), 464 (100, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 445 (7, $\text{M}^+ - 3\text{F}$), 335 (53, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_5^+$), 316 (64, $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeF}^+$), 297 (99, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$), 167 (96, C_6F_5^+), 148 (24, C_6F_4^+), 130 (18, Te^+), 117 (50, C_5F_3^+). – $\text{C}_{12}\text{F}_{12}\text{Te}$ [499.71]: Ber. C 28.8; Gef. C 29.0.

2.3 SYNTHESE VON R_2TeF_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, e\text{-C}_6\text{H}_{11}$)

Bei –50 °C werden zu einer Lösung von 3.4 mmol R_2Te in 15 mL CH_2Cl_2 innerhalb von 5 min 3.5 mmol XeF_2 gegeben. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt, und weitere 30 min bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile werden entfernt, und

man erhält die erwünschten Tellur(IV)difluoride als farblose Substanzen ohne weitere Reinigung.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_2$ (9): Farbloser Feststoff, Smp. 79–81 °C, Ausbeute 91 %. IR 3020 s, 2927 s, 1643 m, 1465 m, 1402 m, 1233 m, 873 m, 566 m 423 vs cm^{-1} . – Raman 3025 (14), 2933 (46), 1409 (3), 1244 (4), 1233 (4), 561 (100), 479 (27), 454 (28), 245 (22), 178 (7), 111 (4) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 2.57 (t, $^3J_{\text{F-H}} = 7.3$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ δ –124.9 (sept, $^1J_{125\text{Te-F}} = 870.9$ Hz, $^1J_{123\text{Te-F}} = 721.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 22.8 (t, $^1J_{\text{C-Te}} = 214.1$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 10.4$ Hz); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1232 (tsept, $^1J_{\text{Te-F}} = 871.1$ Hz, $^2J_{\text{Te-H}} = 22.2$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 183 (18, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 179 (100, $\text{M}^+ - \text{F}$), 168 (2, TeF_2^+), 160 (5, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 149 (4, TeF^+), 145 (4, CH_3Te^+), 130 (3, Te^+). – $\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{Te}$ [195.67]: Ber. C 12.3, H 3.1; Gef. C 12.4, H 3.2.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ (10): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 88 %. IR 2965 s, 2935 s, 2877 s, 2862 m, 1723 m, 1599 w, 1580 w, 1455 s, 1411 m, 1382 m, 1287 m, 1213 s, 1122 m, 1072 m, 1040 m, 967 m, 884 m, 766 m, 740 s, 637 w, 611 m, 575 s, 481 vs, 450 vs cm^{-1} . – Raman 2975 (44), 2937 (100), 2878 (32), 2740 (7), 1460 (13), 1227 (18), 1209 (15), 1037 (7), 521 (98), 481 (36), 312 (22), 301 (10), 289 (9), 193 (15) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 2.85 (CH_2 , m, 2H), 1.47 (CH_3 , m, 3H); $^{19}\text{F-NMR}$ δ –135.6 (br); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 33.7 ($^1J_{\text{C-Te}} = 207.1$ Hz, CH_2), 8.7 ($^2J_{\text{C-Te}} = 21.3$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1316 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 207 (16, $\text{M}^+ - \text{F}$), 187 (12, $\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{H}$), 159 (21, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}^+$), 130 (19, Te^+), 29 (100, C_2H_5^+), 15 (8, CH_3^+). – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Te}$ [223.72]: Ber. C 21.5, H 4.5; Gef. C 20.0, H 4.3.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeF}_2$ (11): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 91 %. IR 2965 vs, 2933 s, 2873 s, 2028 w, 1835 w, 1725 m, 1460 vs, 1378 w, 1339 w, 1279 m, 1228 s, 1190 m, 1123 vw, 1083 m, 1032 w, 963 w, 899 w, 834 w, 740 m, 716 m, 641 w, 630 w, 575 m, 488 m, 477 s, 451 vs, 405 s cm^{-1} . – Raman 3326 (3), 3232 (4), 2935 (100), 2874 (50), 2738 (5), 1920 (3), 1700 (4), 1601 (5), 1453 (29), 1407 (13), 1336 (14),

1285 (10), 1199 (25), 1078 (9), 1026 (25), 882 (9), 801 (6), 761 (6), 615 (61), 539 (56), 488 (52), 400 (25), 296 (50) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 2.97 (CH_2Te , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H), 1.98 (CH_2 , m, 2H), 1.10 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 3H). – $^{19}\text{F-NMR}$ δ –127.2 (br). – $^{13}\text{C-NMR}$ δ 43.5 ($^1J_{\text{C-Te}} = 206.6$ Hz, CH_2Te), 18.0 (CH_2) 15.8 (CH_3); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1291 (br). MS (EI) (70 eV), m/z (%): 235 (5, $\text{M}^+ - \text{F}$), 216 (17, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 173 (23, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}^+$), 130 (3, Te^+), 43 (100, C_3H_7^+). – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{F}_2\text{Te}$ [251.77]: Ber. C 28.6, H 5.6; Gef. C 27.3, H 5.4.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (i-C₃H₇)₂TeF₂ (12): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 93 %. IR 2965 vs, 2926 vs, 2870 vs, 2767 m, 2729 m, 2242 m, 1918 w, 1713 m, 1615 w, 1574 w, 1466 s, 1387 s, 1371 s, 1288 w, 1210 vs, 1158 vs, 1098 m, 1021 m, 955 m, 931 m, 875 m, 769 s, 708 s, 611 m, 484 s, 451 vs, 419 vs cm^{-1} . – Raman 2967 (47), 2931 (71), 2871 (36), 1923 (7), 1459 (33), 1444 (30), 1390 (21), 1218 (41), 1160 (26), 875 (22), 617 (6), 515 (100), 485 (55), 419 (26), 362 (15), 266 (66), 178 (31), 117 (20) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 2.95 (CH, sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H), 1.35 (CH_3 , d, 6H). – $^{19}\text{F-NMR}$ δ –151.1 (br); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 45.0 ($^1J_{\text{C-Te}} = 201.8$ Hz, CH), 18.6 ($^2J_{\text{C-Te}} = 33.4$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1380 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 235 (3, $\text{M}^+ - \text{F}$), 216 (2, $\text{M}^+ - 2\text{F}$), 192 (25, $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeF}^+$), 173 (25, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}^+$), 130 (5, Te^+), 43 (100, C_3H_7^+). – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{F}_2\text{Te}$ [251.77]: Ber. C 28.6, H 5.6; Gef. C 27.3, H 5.6.

Eigenschaften und spektroskopische Daten (c-C₆H₁₁)₂TeF₂ (13): Farbloser Feststoff, Ausbeute 75 %. IR 2929 vs, 2852 vs, 2653 m, 2591 m, 2170 w, 2067 w, 1448 vs, 1333 s, 1299 m, 1257 s, 1228 w, 1177 s, 1047 w, 1026 m, 992 s, 916 m, 888 s, 865 w, 845 m, 807 m, 789 m, 738 m, 670 m, 642 w, 613 w, 481 s, 454 vs cm^{-1} . – Raman 3010 (16), 2940 (100), 2852 (82), 2654 (10), 2252 (10), 1864 (11), 1608 (12), 1444 (46), 1335 (22), 1304 (20), 1258 (35), 1180 (33), 1112 (17), 1025 (38), 993 (30), 846 (36), 810 (32), 674 (69), 495 (43), 483 (65), 432 (26), 246 (42), 204 (77) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.14 (CH, tt, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8$ Hz, $^nJ_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, 1H), 2.14–1.25 (CH_2 , m, 10H); $^{19}\text{F-NMR}$ δ –151.8 (br); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 54.7 ($^1J_{\text{C-Te}} = 210.2$ Hz, CHTe), 29.0 ($^2J_{\text{C-Te}} = 25.8$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CHTe}}$), 27.4 ($^3J_{\text{C-Te}} = 23.1$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHTe}}$), 25.5 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHTe}}$); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1355 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 426 (5, $\text{M}^+ - 2\text{F} +$

Te), 343 (5, C₆H₁₁Te₂⁺), 296 (23, M⁺ – 2F), 213 (16, C₆H₁₁Te⁺), 83 (100, C₆H₁₁⁺). – C₁₂H₂₂F₂Te [331.90]: Ber. C 43.4, H 6.7; Gef. C 41.9, H 6.8.

2.4 SYNTHESE VON R₂TeCl₂ (R = C₆H₃F₂, CF₃C₆F₄, CF₃C₆F₄OC₆F₄, C₆F₅)

Zu 15 mL SO₂Cl₂ werden innerhalb von 5 min 0.9 mmol R₂Te gegeben. Nach 18 h werden das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Substanzen entfernt. Man erhält die Tellur(IV)dichloride als farblose, analytisch reine Pulver in quantitativen Ausbeuten.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (C₆H₃F₂)₂TeCl₂ (14): Smp. 285 °C (Zers.). IR 3092 m, 3063 w, 1634 w, 1602 vs, 1591 s, 1579 s, 1539 w, 1464 vs, 1457 vs, 1443 m, 1382 w, 1307 w, 1291 w, 1271 w, 1237 m, 1175 vw, 1150 m, 1078 m, 1034 w, 996 vs, 987 vs, 890 w, 796 s, 790 s, 753 m, 695 m, 554 m, 530 w, 504 m cm⁻¹. – Raman 3089 (15), 3075 (10), 1603 (5), 1269 (10), 1147 (5), 1080 (10), 1035 (10), 755 (10), 555 (20), 506 (5), 378 (10), 276 (100), 215 (10), 151 (15), 120 (20) cm⁻¹. – ¹H-NMR δ 7.60 (3-H, m, 2H), 7.15 (4-H, t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H); ¹⁹F-NMR δ –93.5 (2,6-F, m, ³J_{Te-F} = 96.2 Hz, 1F), –98.4 (2-F, m, 1F); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ 162.7 (dm, ¹J_{C-F} = 257.5 Hz, C2), 135.8 (t, ³J_{C-F} = 10.5 Hz, C4), 112.7 (dm, ²J_{C-F} = 21.5 Hz, C3), 111.2 (t, ²J_{C-F} = 25.8 Hz, C1); ¹²⁵Te-NMR (DMSO-d₆) δ 693 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 391 (6, M⁺ – Cl), 356 (100, M⁺ – 2Cl), 337 (1, M⁺ – 2Cl – F), 278 (3, C₆H₃F₂TeCl⁺), 243 (49, C₆H₃F₂Te⁺), 226 (85, M⁺ – TeCl₂), 130 (4, Te⁺), 113 (25, C₆H₃F₂⁺), 94 (10, C₆H₃F⁺). – C₁₂H₆Cl₂F₄Te [424.68]: Ber. C 33.9, H 1.4, Cl 16.7; Gef. C 33.4, H 1.5, Cl 16.9.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (CF₃C₆F₄)₂TeCl₂ (15): Smp. 218–221 °C. IR 1643 m, 1602 m, 1532 w, 1493w, 1395 w, 1354 m, 1323 vs, 1292 w, 1257 m, 1212 s, 1190 s, 1160 vs, 1062 vw, 1043 vw, 980 vs, 924 s, 785 w, 761 vw, 751 vw, 716 s, 646 m, 547 m, 422 w cm⁻¹. – Raman 1645 (5), 1399 (5), 1327 (5), 1258 (5), 1208 (5), 1154 (5), 924 (5), 787 (5),

716 (5), 647 (5), 541 (5), 503 (30), 439 (10), 398 (15), 280 (100), 211 (10), 192 (10), 155 (10), 119 (35), 107 (30) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -57.1 (4- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 22.5$ Hz, 3F), $-120.2/-124.8$ (2,6-F, m, 1F), $-134.2/-135.2$ (3,5-F, m, 1F); ^{13}C -NMR δ 148.0 – 142.6 (br, C2, C3), 120.0 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 277.7$ Hz, CF_3), 117.8 (m, C4), 115.0 (m, C1); ^{125}Te -NMR δ 656 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 599 (5, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 564 (100, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 545 (17, $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{F}$), 347 (83, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 328 (5, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3\text{Te}^+$), 217 (13, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (31, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 179 (62, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_2^+$), 149 (10, TeF^+), 130 (10, Te^+), 117 (7, C_5F_3^+), 93 (5, C_3F_3^+), 69 (7, CF_3^+). – $\text{C}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_{14}\text{Te}$ [632.03]: Ber. C 26.6, Cl 11.2; Gef. C 26.1, Cl 11.6.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (16): Smp. 183–185 °C. IR 1659 m, 1630 m, 1512 vs, 149 vs, 1430 m, 1394 m, 1344 s, 1323 w, 1277 w, 1263 w, 1227 s, 1193 m, 1157 m, 1121 m, 1028 m, 1000 s, 981 s, 922 vw, 876 m, 837 w, 808 w, 787 w, 717 s, 670 w, 639 m cm^{-1} . – Raman 1659 (20), 1631 (25), 1488 (10), 1428 (10), 1403 (10), 718 (15), 536 (10), 501 (30), 493 (30), 442 (15), 388 (20), 281 (100), 148 (5), 123 (10) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -56.4 (4'- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 21.7$ Hz, 3F), $-121.5/-125.0$ (2,6-F, m, 1F), -139.1 (3'-F, m, 2F), $-150.7/-151.8$ (3,5-F, m, 1F), -154.0 (2'-F, m, 2F); ^{125}Te -NMR δ 665 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 927 (1, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 892 (100, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 873 (10, $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{F}$), 762 (15, $\text{M}^+ - \text{TeCl}_2$), 728 (5, $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{OC}_6\text{F}_4$), 659 (3, $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{O}$), 511 (40, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 381 (13, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4^+$), 362 (6, $\text{CF}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4^+$), 130 (8, Te^+). – $\text{C}_{26}\text{Cl}_2\text{F}_{22}\text{O}_2\text{Te}$ [960.75]: Ber. C 32.5, Cl 7.4; Gef. C 32.2, Cl 8.3.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ (17): Smp. 206–208 °C. IR 1638 s, 1518 vs, 1497 vs, 1488 vs, 1396 s, 1371 w, 1348 w, 1293 m, 1155 m, 1151 m, 1101 vs, 1076 m, 1027 w, 1004 s, 976 vs, 795 m, 615 w, 317 w cm^{-1} . – Raman 1637 (10), 1517 (5), 1149 (5), 1094 (5), 796 (5), 617 (5), 586 (20), 493 (30), 442 (20), 385 (20), 349 (10), 276 (100), 233 (5), 208 (20), 126 (35) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ $-121.9/-125.3$ (2,6-F, m, 1F), -143.3 (4-F, t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.7$ Hz, 1F), $-155.6/-156.7$ (3,5-F, m, 1F); ^{13}C -NMR δ 147.1 ($^1J_{\text{C-F}} = 252.2$ Hz)/145.7 ($^1J_{\text{C-F}} = 251.4$ Hz) (dm, C2), 145.0 (tm, $^1J_{\text{C-F}} = 263.7$ Hz, C4), 137.8 ($^1J_{\text{C-F}} = 256.8$ Hz)/145.7 ($^1J_{\text{C-F}} = 256.8$ Hz) (dm, C3), 108.6 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 25.0$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 665 (tm,

$^3J_{\text{Te-F}} = 57.7$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 499 (5, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 464 (89, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 445 (2, $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{F}$), 332 (8, $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeCl}^+$), 297 (100, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$), 167 (34, C_6F_5^+), 149 (22, TeF^+), 130 (18, Te^+), 117 (30, C_5F_3^+), 93 (10, C_3F_3^+). – $\text{C}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{Te}$ [532.62]: Ber. C 27.0, Cl 13.3; Gef. C 26.8, Cl 13.6.

2.5 SYNTHESE VON R_2TeCl_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)

Zu einer Lösung von 0.8 mmol R_2Te in 5 mL CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 0.8 mmol SO_2Cl_2 gegeben. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt, und nach weiteren 30 min werden die leichtflüchtigen Bestandteile abgetrennt.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ (18): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 80 %. IR 2969 s, 2927 s, 2869 m, 1488 m, 1449 s, 1405 m, 1377 m, 1254 w, 1200 vs, 1045 m, 984 w, 957 m, 733 m, 646 w, 482 w cm^{-1} . – Raman 2971 (18), 2938 (21), 2930 (23), 2869 (8), 1456 (6), 1449 (6), 1381 (6), 1213 (9), 1201 (7), 961 (4), 807 (3), 516 (29), 494 (44), 361 (6), 275 (100), 178 (18), 124 (12) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.45 (CH_2 , q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 1.80 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 39.5 ($^1J_{\text{C-Te}} = 166.1$ Hz, CH_2), 10.3 ($^2J_{\text{C-Te}} = 22.8$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 906. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 258 (8, M^+), 223 (100, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 188 (33, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 159 (47, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}^+$), 130 (24, Te^+), 35 (7, Cl^+), 29 (88, C_2H_5^+). – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Te}$ [256.63]: Ber. C 18.7, H 3.9, Cl 27.6; Gef. C 18.7, H 4.0, Cl 26.8.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ (19): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 77 %. IR 2964 vs, 2930 s, 2871 m, 1403 m, 1337 m, 1273 m 1179 s, 1083 m, 1020 m, 901 w, 877 w, 814 w, 788 w, 754 m, 717 m, 596 w, 520 w, 481 w, 392 w cm^{-1} . – Raman 2970 (16), 2931 (41), 2872 (16), 1454 (10), 1444 (9), 1406 (7), 1331 (6), 1276 (4), 1195 (13), 1083 (5), 1023 (13), 879 (4), 761 (4), 597 (20), 521 (19), 394 (13), 276 (100), 175 (12), 131 (12) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.47 (CH_2Te , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 2.16 (CH_2 , m, 2H), 1.11 (CH_3 , t,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 48.6 ($^1J_{\text{Te-C}} = 165.1$ Hz, CH_2Te), 19.1 ($^2J_{\text{Te-C}} = 23.9$ Hz, CH_2), 15.8 ($^3J_{\text{Te-C}} = 26.0$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 871. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 251 (12, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 216 (2, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 173 (2, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}^+$), 130 (1, Te^+), 43 (100, C_3H_7^+), 41 (39, C_3H_5^+), 39 (16, C_3H_2^+). – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Te}$ [284.68]: Ber. C 25.3, H 5.0, Cl 24.9; Gef. C 25.9, H 5.2, Cl 22.1.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (i-C₃H₇)₂TeCl₂ (20): Farbloser Feststoff, Smp. 60–62 °C, Ausbeute 84 %. IR 2981 s, 2959 vs, 2921 vs, 2859 s, 1488 m, 1455 s, 1378 m, 1370 m, 1306 w, 1259 w, 1196 m, 1144 s, 1113 m, 1023 m, 1012 m, 956 w, 949 w, 934 w, 868 m, 744 m, 668 w, 624 w, 483 s cm^{-1} . – Raman 2983 (4), 2961 (12), 2945 (12), 2925 (16), 2724 (1), 1459 (4), 1432 (3), 1387 (1), 1371 (1), 1309 (1), 1206 (8), 1147 (6), 1025 (2), 1015 (1), 870 (7), 491 (34), 414 (4), 305 (12), 271 (100), 159 (14), 143 (12), 107 (4) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.86 (CH, sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H), 1.78 (CH_3 , d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H-Te}} = 34.1$ Hz, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 51.0 ($^1J_{\text{C-Te}} = 169.1$ Hz, CH), 20.6 ($^2J_{\text{C-Te}} = 26.9$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1114. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 251 (36, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 216 (4, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 208 (22, $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeCl}^+$), 173 (5, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}^+$), 130 (4, Te^+), 43 (100, C_3H_7^+), 41 (83, C_3H_5^+), 39 (37, C_3H_3^+), 27 (48, C_2H_3^+). – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Te}$ [284.68]: Ber. C 25.3, H 5.0, Cl 24.9; Gef. C 24.3, H 5.0, Cl 24.0.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (c-C₆H₁₁)₂TeCl₂ (21): Farbloser Feststoff, Smp. 75–78 °C, Ausbeute 98 %. IR 2929 vs, 2852 vs, 2796 m, 2662 m, 2650 m, 1448 vs, 1409 s, 1335 s, 1299 s, 1268 s, 1268 s, 1253 s, 1172 s, 1101 m, 1076 m, 1048 m, 1022 m, 988 s, 913 m, 889 s, 845 m, 817 m, 806 m, 793 m, 729 m, 683 w, 653 s, 588 m, 564 m, 492 m cm^{-1} . – Raman 2939 (35), 2907 (15), 2856 (22), 1445 (14), 1333 (9), 1301 (6), 1256 (10), 1179 (13), 1105 (4), 1023 (13), 992 (9), 882 (4), 843 (14), 808 (9), 656 (25), 493 (12), 428 (9), 341 (18), 273 (100), 231 (29), 202 (40), 162 (20), 103 (16) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.83 (CH, tt, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz, 1H), 2.19–1.21 (CH_2 , m, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 59.5 ($^1J_{\text{C-Te}} = 183.0$ Hz, CHTe), 30.5 ($^2J_{\text{C-Te}} = 19.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHTe}$), 28.4 ($^3J_{\text{C-Te}} = 17.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CHTe}$), 25.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHTe}$); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 1080. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 331 (9, M^+

– Cl), 296 (29, $M^+ - 2Cl$), 248 (14, $C_6H_{11}TeCl^+$), 213 (23, $C_6H_{11}Te^+$), 130 (2, Te^+), 83 (100, $C_6H_{11}^+$), 67 (20, $C_5H_7^+$), 55 (99, $C_4H_7^+$). – $C_{12}H_{22}Cl_2Te$ [364.81]: Ber. C 39.5, H 6.1, Cl 19.4; Gef. C 40.4, H 6.1, Cl 17.2.

2.6 SYNTHESE VON R_2TeBr_2 ($R = C_6H_3F_2, CF_3C_6F_4, CF_3C_6F_4OC_6F_4, C_6F_5$)

Bei 0 °C wird innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 0.7 mmol R_2Te in 15 mL $CFCl_3$ 1 mmol Br_2 gegeben. Bereits während der Zugabe entsteht ein gelber Niederschlag. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt, und nach weiteren 90 min werden das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Substanzen entfernt. Man erhält gelbe, analytisch reine Pulver in quantitativen Ausbeuten.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6H_3F_2)_2TeBr_2$ (22): Smp. 275–276 °C (Zers.). IR 1666 w, 1642 w, 1610 vs, 1596 s, 1585 s, 1546 m, 1517 w, 1464 vs, 1443 s, 1385 w, 1315 w, 1307 w, 1287 m, 1271 s, 1233 vs, 1186 vw, 1179 vw, 1152 s, 1088 s, 1042 w, 987 vs, 969 m, 888 m, 883 m, 783 vs, 756 s, 699 s, 589 w, 559 m, 543 m, 504 m, 494 m, 466 m, 397 m, 322 m, 307 m cm^{-1} . – Raman 3084 (5), 3075 (5), 3048 (5), 3031 (5), 1602 (5), 1267 (5), 1147 (5), 1079 (5), 1074 (5), 1032 (5), 754 (5), 553 (5), 379 (10), 302 (5), 249 (5), 214 (5), 171 (100), 148 (10), 102 (5) cm^{-1} . – 1H -NMR δ 7.60 (3-H, m, 2H), 7.15 (4-H, t, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz, 1H); ^{19}F -NMR δ –91.9 (2-F, m, $^3J_{Te-F} = 175.1$ Hz, 1F), –94.9 (2-F, m, 1F); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ 161.8 (dm, $^1J_{C-F} = 255.8$ Hz, C2), 136.0 (t, $^3J_{C-F} = 10.8$ Hz, C4), 112.8 (dm, $^2J_{C-F} = 23.1$ Hz, C3), 107.7 (t, $^2J_{C-F} = 25.4$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR (DMSO- d_6) δ 650 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 435 (8, $M^+ - Br$), 356 (100, $M^+ - 2Br$), 337 (2, $M^+ - 2Br - F$), 243 (48, $C_6H_3F_2Te^+$), 224 (71, $M^+ - TeBr_2$), 149 (2, TeF^+), 130 (4, Te^+), 113 (22, $C_6H_3F_2^+$), 94 (10, $C_6H_3F^+$). – $C_{12}H_6Br_2F_4Te$ [513.58]: Ber. C 28.1, H 1.2, Br 31.1; Gef. C 27.8, H 1.2, Br 31.4.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(CF_3C_6F_4)_2TeBr_2$ (23): Smp. 275–278 °C (Zers.). IR 1643 m, 1602 m, 1566 vw, 1532 w, 1491 vs, 1411 w, 1394 w, 1354 m, 1323 vs, 1290 w, 1256 m, 1211 s, 1186 s, 1172 s, 1160 vs, 1058 vw, 1040 vw, 980 s, 923 s, 784 w, 758 vw, 715 s, 645 m, 548 w, 502 vw, 421 w cm^{-1} . – Raman 1643 (5), 1397 (5), 716 (5), 503 (10), 432 (10), 397 (5), 192 (10), 169 (100), 117 (5), 96 (5) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –57.1 (4- CF_3 , t, $^4J_{F-F} = 23.0$ Hz, 3F), –119.1/–122.5 (2,6-F, m, 2F), –134.1/–135.1 (3,5-F, m, 2F); ^{13}C -NMR (C_6D_6) δ 145.0 (dm, $^1J_{C-F} = 255.4$ Hz, C2), 141.9 (dm, $^1J_{C-F} = 259.0$ Hz, C3), 120.1 (q, $^1J_{C-F} = 275.6$ Hz, CF_3), 113.8 (m, C4), 113.6 (m, C1); ^{125}Te -NMR δ 647 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 643 (1, $M^+ - Br$), 624 (1, $M^+ - Br - F$), 564 (100, $M^+ - 2Br$), 545 (19, $M^+ - 2Br - F$), 434 (2, $M^+ - TeBr_2$), 347 (81, $CF_3C_6F_4Te^+$), 328 (5, $CF_3C_6F_3Te^+$), 217 (17, $CF_3C_6F_4^+$), 198 (20, $CF_3C_6F_3^+$), 179 (38, $CF_3C_6F_2^+$), 149 (6, TeF^+), 130 (6, Te^+). – $C_{14}Br_2F_{14}Te$ [721.53]: Ber. C 23.3, Br 22.2; Gef. C 22.8, Br 22.3.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(CF_3C_6F_4OC_6F_4)_2TeBr_2$ (24): Smp. 195–198 °C. IR 1658 m, 1629 m, 1513 vs, 1494 vs, 1430 m, 1392 m, 1345 vs, 1323 w, 1276 w, 1263 w, 1227 vs, 1193 m, 1155 s, 1120 m, 1027 m, 1000 s, 981 m, 920 w, 877 s, 838 w, 807 w, 787 w, 717 m, 639 m cm^{-1} . – Raman 1659 (10), 1628 (15), 1488 (5), 1400 (5), 718 (5), 535 (5), 502 (15), 492 (15), 442 (10), 388 (10), 299 (5), 215 (10), 200 (5), 171 (100) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –56.4 (4'- CF_3 , t, $^4J_{F-F} = 21.7$ Hz, 3F), –120.3/–124.0 (2,6-F, m, 1F), –139.0 (3'-F, m, 2F), –150.6/–151.7 (3,5-F, m, 1F), –154.0 (2'-F, m, 2F); ^{125}Te -NMR δ 628 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 892 (100, $M^+ - 2Br$), 873 (11, $M^+ - 2Br - F$), 762 (73, $M^+ - TeBr_2$), 743 (16, $M^+ - TeBr_2 - F$), 728 (5, $M^+ - 2Br - OC_6F_4$), 659 (4, $M^+ - 2Br - CF_3C_6F_4O$), 511 (45, $CF_3C_6F_4OC_6F_4Te^+$), 460 (36, $CF_3C_6F_4OC_6F_4Br^+$), 381 (43, $CF_3C_6F_4OC_6F_4^+$), 362 (9, $CF_2C_6F_4OC_6F_4^+$), 130 (11, Te^+), 117 (17, $C_5F_3^+$). – $C_{26}Br_2F_{22}O_2Te$ [1049.65]: Ber. C 29.8, Br 15.2; Gef. C 29.8, Br 16.4.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_5)_2TeBr_2$ (25): Smp. 208–210 °C. IR 1637 s, 1519 vs, 1494 vs, 1487 vs, 1419 w, 1394 s, 1371 w, 1334 w, 1292 m, 1262 m, 1153 m, 1099 vs, 1075 m, 1024 w, 1001 m, 977 vs, 866 w, 792 m, 756 w, 716 w, 614 w, 586 w, 368 w

cm^{-1} . – Raman 1635 (10), 792 (5), 615 (5), 586 (15), 554 (5), 520 (5), 492 (20), 442 (10), 384 (10), 282 (5), 232 (5), 204 (20), 167 (100), 126 (5) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –120.7/–122.4 (2,6-F, m, 1F), –143.2 (4-F, t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.8$ Hz, 1F), –155.4 /–156.6 (3-F, m, 1F); ^{13}C -NMR, δ 147.5 ($^1J_{\text{C-F}} = 243.7$ Hz)/145.7 ($^1J_{\text{C-F}} = 241.4$ Hz) (dm, C2), 145.1 (tm, $^1J_{\text{C-F}} = 265.2$ Hz, C4), 138.2 ($^1J_{\text{C-F}} = 268.2$ Hz)/137.5 ($^1J_{\text{C-F}} = 257.5$ Hz) (dm, C3), 103.8 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 24.2$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 626 (quinm, $^3J_{\text{Te-F}} = 69.8$ Hz). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 543 (12, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 464 (100, $\text{M}^+ - 2\text{Br}$), 376 (4, $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeBr}^+$), 334 (4, $\text{M}^+ - \text{TeBr}_2$), 297 (83, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$), 167 (4, C_6F_5^+), 149 (15, TeF^+), 130 (12, Te^+), 117 (16, C_3F_3^+), 93 (5, C_3F_3^+). – $\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{F}_{10}\text{Te}$ [621.52]: Ber. C 23.2, Br 25.7; Gef. C 22.9, Br 25.9.

2.7 SYNTHESE VON R_2TeBr_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$)

Zu einer Lösung von 0.5 mmol R_2Te in 5 mL CH_2Cl_2 wird bei 0 °C 1 mL Br_2 zugegeben. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt, und bei 25 °C noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile werden entfernt, und die Tellur(IV)dibromide lassen sich als gelbe Feststoffe in nahezu quantitativen Ausbeuten isolieren.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ (26): Smp. 41–43 °C, Ausbeute 97 %. IR 2996 m, 2965 m, 2941 m, 1698 w, 1606 w, 1403 s, 1239 w, 1207 m, 1195 vs, 1044 m, 976 m, 956 m, 834 m, 729 m, 555 w, 508 w, 481 w cm^{-1} . – Raman 3002 (3), 2967 (4), 2926 (9), 2866 (2), 1447 (2), 1404 (2), 1377 (2), 1210 (3), 1197 (2), 507 (12), 485 (18), 280 (100), 231 (9), 165 (73) cm^{-1} . – ^1H -NMR δ 3.57 (CH_2 , q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H), 1.81 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR δ 38.1 ($^1J_{\text{Te-C}} = 150.5$ Hz, CH_2), 10.9 ($^2J_{\text{Te-C}} = 22.8$ Hz, CH_3); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 864. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 267 (51, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 238 (8, $\text{C}_2\text{H}_5\text{TeBr}^+$), 209 (12, TeBr^+), 188 (5, $\text{M}^+ - 2\text{Br}$), 159 (33, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}^+$), 130 (22, Te^+), 79 (4, Br^+), 29 (100, C_2H_5^+). – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Te}$ [345.53]: Ber. C 13.9, H 2.9, Br 46.3; Gef. C 13.2, H 2.1, Br 47.6.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (n-C₃H₇)₂TeBr₂ (27a): Smp. 61–64 °C, Ausbeute 92 %. IR 2869 vs, 1395 w, 1274 w, 1189 w, 1171 m, 1120 w, 1082 m, 1018 w, 898 m, 817 m, 738 w, 718 m, 598 m, 582 m, 481 w cm⁻¹. – Raman 2968 (1), 2929 (2), 2869 (1), 1452 (2), 1397 (1), 1190 (3), 1022 (2), 599 (4), 582 (5), 271 (100), 189 (33), 147 (15) cm⁻¹. – ¹H-NMR δ 3.61 (CH₂Te, t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 2.21 (CH₂, dm, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 1.15 (CH₃, t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 3H); ¹³C-NMR δ 47.0 (¹J_{Te-C} = 150.5 Hz, CH₂Te), 19.6 (²J_{Te-C} = 22.8 Hz, CH₂), 15.7 (³J_{Te-C} = 23.9 Hz, CH₃); ¹²⁵Te{¹H}-NMR δ 830. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 295 (9, M⁺ – Br), 216 (8, M⁺ – 2Br), 173 (2, C₃H₇Te⁺), 130 (3, Te⁺), 79 (6, Br⁺), 43 (100, C₃H₇⁺), 41 (39, C₃H₅⁺), 39 (17, C₃H₂⁺). – C₆H₁₄Br₂Te [373.58]: Ber. C 19.3, H 3.8, Br 42.8; Gef. C 18.4, H 3.1, Br 44.5.

2.8 SYNTHESE VON RTeBr₃ (R = *i*-C₃H₇, *c*-C₆H₁₁)

Zu einer Lösung von 0.5 mmol R₂Te in 5 mL CH₂Cl₂ wird bei 0 °C 1 mL Br₂ zugegeben. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt, und bei 25 °C noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile werden entfernt, und die Tellur(IV)dibromide lassen sich als gelbe Feststoffe in nahezu quantitativen Ausbeuten isolieren.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für i-C₃H₇TeBr₃ (28): Smp. 95–98 °C (Zers.), Ausbeute 95 %. IR 2986 vs, 2960 vs, 2939 s, 2910 s, 1488 w, 1451 m, 1434 m, 1378 m, 1364 m, 1262 w, 1204 s, 1136 s, 1015 s, 957 w, 948 w, 862 m, 742 m, 482 m, 450 m cm⁻¹. – Raman 2961 (2), 2940 (2), 2913 (5), 2899 (3), 1440 (1), 1382 (1), 1204 (2), 1138 (2), 1016 (1), 865 (2), 453 (9), 410 (3), 292 (41), 274 (16), 245 (39), 223 (100), 203 (65), 143 (24), 106 (12), 89 (12) cm⁻¹. – ¹H-NMR δ 4.51 (CH, sept, ²J_{H-Te} = 33.8 Hz, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 1H), 2.21 (CH₃, d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H); ¹³C-NMR δ 62.7 (¹J_{C-Te} = 189.5 Hz, CH), 22.9 (CH₃); ¹²⁵Te{¹H}-NMR δ 1626. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 410 (1, M⁺), 331 (3, M⁺ – Br), 288 (8,

TeBr₂⁺), 252 (4, M⁺ – 2Br), 209 (25, TeBr⁺), 173 (5, M⁺ – 3Br), 130 (20, Te⁺), 79 (25, Br⁺), 43 (100, C₃H₇⁺). – C₃H₇Br₃Te [410.40]: Ber. C 8.8, H 1.7, Br 58.4; Gef. C 7.8, H 1.3, Br 61.3.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für c-C₆H₁₁TeBr₃ (29): Smp. 113–114 °C (Zers.), Ausbeute 87 %. IR 2961 s, 2936 vs, 2849 vs, 1439 m, 1323 m, 1292 s, 1248 m, 1174 s, 1097 m, 1018 m, 979 vs, 889 s, 630 m, 483 m, 437 w, 430 m cm⁻¹. – Raman 2961 (6), 2938 (8), 2911 (6), 2853 (5), 1441 (37), 1429 (36), 1328 (35), 1295 (33), 1249 (33), 1176 (29), 1021 (26), 981 (27), 959 (27), 841 (40), 804 (43), 724 (46), 633 (59), 236 (81), 226 (100), 200 (83) cm⁻¹. – ¹H-NMR δ 4.36 (CH, tt, ³J_{H-H} = 11.9 Hz, ³J_{H-H} = 3.5 Hz, 1H), 2.61–1.23 (CH₂, m, 10H); ¹³C-NMR δ 71.2 (¹J_{C-Te} = 202.6 Hz, CHTe), 32.3 (CH₂CHTe), 30.3 (CH₂CH₂CHTe), 25.2 (CH₂CH₂CH₂CHTe); ¹²⁵Te{¹H}-NMR δ 1610. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 371 (23, M⁺ – Br), 292 (24, M⁺ – 2Br), 213 (8, M⁺ – 3Br), 130 (14, Te⁺), 79 (75, Br⁺), 67 (45, C₃H₇⁺), 41 (100, C₃H₅⁺). – C₆H₁₁Br₃Te [450.46]: Ber. C 16.00, H 2.5, Br 53.2; Gef. C 15.1, H 2.6, Br 54.0.

2.9 SYNTHESE VON R₂Te(N₃)₂ (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, c-C₆H₁₁, C₆H₅, C₆F₅)

Zu einer Lösung von 2.9 mmol R₂TeF₂ in 15 mL CH₂Cl₂ werden bei 0 °C 6.1 mmol (CH₃)₃SiN₃ innerhalb von 15 min gegeben. Nach 2½ h wird die Kühlung entfernt, und weitere 30 min bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Substanzen werden abgetrennt.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (CH₃)₂Te(N₃)₂ (30): Farbloser Feststoff, Smp. 45–47 °C, Ausbeute 85%. IR 2028 vs, 1403 w, 1318 m, 1260 m, 1093 m, 1023 m, 871 m, 800 m, 680 m, 649 m, 545 w cm⁻¹. Raman 2932 (18), 2051 (21), 2046 (19), 1323 (5), 1270 (7), 652 (12), 550 (24), 540 (43), 346 (100), 230 (13), 179 (22), 138 (25) cm⁻¹. – ¹H-NMR δ 2.64

(s, $^2J_{\text{H-Te}} = 21.1$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 17.4 ($^1J_{\text{C-Te}} = 162.2$ Hz); $^{14}\text{N-NMR}$ ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -137 (30, N_β), -202 (70, N_γ), -294 (450, N_α); $^{125}\text{Te-NMR}$ 835. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 202 (58, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 187 (3, $\text{CH}_3\text{TeN}_3^+$), 172 (2, TeN_3^+), 160 (92, $\text{M}^+ - 2\text{N}_3$), 145 (59, CH_3Te^+), 130 (18, Te^+), 57 (5, CH_3N_3^+), 43 (100, HN_3^+). – $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{Te}$ [241.71]: Ber. C 9.9, H 2.5, N 34.8; Gef. C 10.8, H 2.6, N 32.6.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (31): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 96 %. IR 2972 m, 2930 m, 2871 m, 2649 w, 2581 m, 2062 s, 2026 vs, 1449 m, 1408 m, 1377 m, 1314 m, 1258 m, 1227 m, 1045 w, 1027 w, 994 w, 963 m, 737 m, 648 m, 611 m, 524 w, 481 m cm^{-1} . – Raman 2973 (7), 2934 (17), 2873 (4), 2092 (3), 2059 (9), 2024 (6), 1452 (3), 1409 (2), 1380 (2), 1319 (6), 1267 (3), 1219 (5), 1049 (2), 648 (7), 520 (22), 503 (27), 411 (10), 350 (100), 306 (18), 187 (23), 113 (25) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.05 (CH_2 , q, 2H), 1.67 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 31.2 ($^1J_{\text{C-Te}} = 154.1$ Hz, CH_2), 10.1 ($^2J_{\text{C-Te}} = 20.4$ Hz, CH_3); $^{14}\text{N-NMR}$ ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -137 (50, N_β), -250 (1310, N_γ); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 997 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 230 (11, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 188 (100, $\text{M}^+ - 2\text{N}_3$), 159 (35, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}^+$), 130 (63, Te^+), 71 (10, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3^+$), 43 (44, HN_3^+), 29 (81, C_2H_5^+). – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Te}$ [269.72]: Ber. C 17.8, H 3.7, N 31.2; Gef. C 17.2, H 3.3, N 29.5.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (32): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 91 %. IR 2967 m, 2932 m, 2873 m, 2133 m, 2093 s, 2067 vs, 2023 vs, 1524 w, 1488 m, 1458 m, 1406 m, 1383 m, 1314 s, 1258 vs, 1185 m, 1083 m, 1022 m, 956 m, 901 w, 878 w, 815 w, 756 m, 716 m, 649 m, 593 m, 482 w cm^{-1} . – Raman 2984 (12), 2966 (12), 2930 (23), 2898 (11), 2078 (7), 2069 (10), 2060 (11), 2026 (6), 1311 (5), 1197 (6), 1023 (6), 6466 (8), 605 (9), 518 (10), 500 (10), 412 (23), 398 (21), 349 (100), 315 (22), 183 (27), 140 (39), 121 (39) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.04 (CH_2Te , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H), 2.02 (CH_2 , m, 2H), 1.11 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 40.3 ($^1J_{\text{C-Te}} = 152.2$ Hz, CH_2Te), 18.8 ($^2J_{\text{C-Te}} = 23.1$ Hz, CH_2), 15.5 ($^3J_{\text{C-Te}} = 30.0$ Hz, CH_3); $^{14}\text{N NMR}$ ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -137 (60, N_β), -246 (620, N_γ); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 943. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 300 (1, M^+), 258 (31, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 216 (78, $\text{M}^+ - 2\text{N}_3$), 215 (9, $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeN}_3^+$), 173 (50, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Te}^+$), 130 (17, Te^+), 43 (100,

$C_3H_7^+$), 42 (23, N_3^+), 41 (99, $C_3H_5^+$). – $C_6H_{14}N_6Te$ [297.82]: Ber. C 24.2, H 4.7, N 28.2; Gef. C 23.3, H 4.3, N 28.8.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(i-C_3H_7)_2Te(N_3)_2$ (33): Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 91 %. IR 2981 m, 2963 m, 2925 m, 2868 m, 2559 w, 2249 w, 2063 vs, 2026 vs, 1835 w, 1460 s, 1387 m, 1372 m, 1311 m, 1256 m, 1227 m, 1157 m, 1097 w, 1022 m, 912 m, 871 w, 845 m, 735 s, 648 m, 594 m, 497 m, 481 m cm^{-1} . – Raman 2968 (22), 2929 (31), 2906 (24), 2874 (13), 2061 (16), 2026 (10), 1461 (6), 1444 (6), 1315 (8), 1265 (6), 1212 (12), 1155 (8), 873 (10), 647 (7), 500 (37), 413 (12), 351 (100), 269 (21), 184 (30), 114 (27) cm^{-1} . – 1H -NMR δ 3.48. (CH, sept, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $^2J_{H-Te} = 41.2$ Hz, 1H), 1.73 (2H, d, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, 6H); ^{13}C -NMR δ 46.7 ($^1J_{C-Te} = 148.0$ Hz, CH), 20.8 ($^2J_{C-Te} = 27.3$ Hz, CH); ^{14}N -NMR ($\Delta v_{1/2}$ [Hz]) δ –136 (40, N_β), –207 (70, N_γ), –300 (510, N_α); ^{125}Te -NMR δ 1147 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 346 (16, $C_3H_7Te_2^+$), 300 (24, M^+), 258 (41, $M^+ - N_3$), 216 (100, $M^+ - 2N_3$), 174 (89, $C_3H_7Te^+$), 130 (21, Te^+). – $C_6H_{14}N_6Te$ [297.82]: Ber. C 24.2, H 4.7, N 28.2; Gef. C 24.3, H 4.8, N 26.0.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(c-C_6H_{11})_2Te(N_3)_2$ (34): Farblose Kristalle, Smp. 84–86 °C, Ausbeute 95 %. IR 2934 m, 2918 m, 2852 m, 2559 w, 2509 m, 2063 vs, 2021 vs, 1443 m, 1337 m, 1313 m, 1251 m, 1175 m, 1103 m, 989 m, 915 w, 885 m, 879 m, 845 w, 801 w, 490 s, 434 m, 420 m cm^{-1} . – Raman 2938 (24), 2921 (17), 2895 (8), 2853 (14), 2053 (8), 2023 (15), 1461 (5), 1330 (6), 1305 (7), 1276 (9), 1445 (12), 1345 (9), 1263 (12), 1100 (10), 1182 (12), 1023 (11), 990 (8), 882 (5), 846 (10), 803 (8), 660 (28), 492 (7), 422 (5), 355 (100), 333 (15), 236 (15), 204 (30), 168 (14), 120 (20) cm^{-1} . – 1H -NMR δ 3.41 (CH, m, 1H), 2.19–1.34 (CH_2 , m, 10H); ^{13}C -NMR δ 55.4 ($^1J_{C-Te} = 160.7$ Hz, $CHTe$), 30.8 ($^2J_{C-Te} = 19.2$ Hz, $\underline{C}H_2CHTe$), 28.1 ($^3J_{C-Te} = 23.4$ Hz, $\underline{C}H_2CH_2CHTe$), 25.3 ($\underline{C}H_2CH_2CH_2CHTe$); ^{14}N -NMR ($\Delta v_{1/2}$ [Hz]) δ –136 (50, N_β), –208 (130, N_γ), –300 (850, N_α); ^{125}Te -NMR δ 1117 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 426 (16, $M^+ - 2N_3 + Te$), 34 (16, $C_6H_{11}Te_2^+$), 296 (100, $M^+ - 2N_3$), 260 (24, Te_2^+), 255 (8, $C_6H_{11}TeN_3$), 214 (84, $C_6H_{11}Te^+$), 130 (8, Te^+). – $C_{12}H_{22}N_6Te$ [377.95]: Ber. C 38.1, H 5.9, N 22.2; Gef. C 37.9, H 5.4, N 21.7.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6H_5)_2Te(N_3)_2$ (35): Farblose Kristalle, Smp. 115 °C (Zers.), Ausbeute 66 %. IR 3059 m, 2967 vs, 2934 vs, 2882 m, 2061 vs, 2052 vs, 2031 vs, 1615 m, 1575 m, 1477 m, 1444 m, 1434 m, 1397 w, 1316 m, 1264 vs, 1255 vs, 1185 m, 1123 m, 1071 m, 994 m, 798 w, 737 vs, 691 m, 650 m, 585 m, 461 m, 329 m, 294 s cm^{-1} . – Raman 3075 (12), 3057 (22), 2060 (10), 2030 (12), 1575 (11), 1318 (4), 1265 (5), 1184 (5), 1172 (4), 1022 (11), 997 (22), 659 (10), 330 (100), 290 (14), 271 (13), 223 (10) cm^{-1} . – 1H -NMR δ 7.87–7.53 (Phenyl-H, m, 5H); ^{13}C -NMR δ 132.4 ($^2J_{Te-C} = 34.6$ Hz, C2), 131.8 (C4), 130.3 ($^1J_{Te-C} = 242.9$ Hz, C1), 130.1 ($^3J_{Te-C} = 9.2$ Hz, C3); ^{14}N -NMR (28.9 MHz) ($\Delta v_{1/2}$ [Hz]): δ –137 (80, N_β), –200 (310, N_γ), –289 (1350, N_α); ^{125}Te -NMR δ 983 ($^1J_{Te-C} = 241.9$ Hz). – MS (70 eV), m/z (%): 284 (36, $M^+ - 2N_3$), 207 (15, $C_6H_5Te^+$), 154 (100, $(C_6H_5)_2^+$), 130 (3, Te^+), 77 (62, $C_6H_5^+$). – $C_{12}H_{10}N_6Te$ [365.85]: Ber. C 39.4, H 2.8, N 22.9; Gef. C 39.4, H 2.9, N 21.8.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_5)_2Te(N_3)_2$ (36): Farblose Kristalle, Smp. 144 °C (Zers.), Ausbeute 71 %. IR 2131 m, 2066 vs, 2027 m, 1641 m, 1520 vs, 1489 vs, 1398 m, 1372 m, 1316 m, 1287 m, 1250 s, 1154 m, 1146 m, 1091 s, 1007 m, 975 s, 800 m, 758 w, 719 m, 646 m, 616 m, 585 m, 382 m, 355 m, 347 m, 305 s cm^{-1} . – Raman 2059 (21), 2021 (8), 1639 (6), 1402 (2), 1316 (2), 649 (4), 585 (8), 495 (11), 445 (8), 385 (12), 356 (100), 347 (79), 316 (7), 302 (7), 283 (4), 242 (3), 216 (14) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –124.5 (2-F, br, 2F), –143.1 (4-F, tt, $^3J_{F-F} = 20.4$ Hz, $^4J_{F-F} = 5.9$ Hz, 1F), –155.8 (3-F, br, 2F); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR δ 146.5 (br, C2), 144.9 (C4), 138.0 (br, C3), 102.9 (C1); ^{14}N -NMR ($\Delta v_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -141$ (110, N_β), –186 (460, N_γ), –284 (1700, N_α); ^{125}Te -NMR δ 807 (quin, $^3J_{Te-F} = 72.2$ Hz). – MS (70 eV), m/z (%): 464 (67, $M^+ - 2N_3$), 445 ($3M^+ - 2N_3 - F$), 334 (26, $(C_6F_5)_2^+$), 297 (67, $C_6F_5Te^+$), 167 (28, $C_6F_5^+$), 130 (46, Te^+), 117 (100, $C_5F_3^+$). – $C_{12}F_{10}N_6Te$ [548.15]: Ber. C 26.4, N 15.4; Gef. C 25.9, N 17.0.

2.10 ALLGEMEINE SYNTHESE VON R_2Te_2

2.10.1 SYNTHESE VON $(CH_3)_2Te_2$

Zu 200 mL flüssigen Ammoniak werden bei -78 °C innerhalb von 30 min 140.0 mmol Natrium gegeben. Nach weiteren 30 min werden innerhalb von 30 min 142.0 mmol Tellur in kleinen Portionen zugegeben. Nach 2 h wird die Mischung mit 170 mmol Methyljodid versetzt. Nach weiteren 30 min wird die Kühlung entfernt, und der Ammoniak langsam verdampft. Anschließend werden nacheinander je 100 mL Wasser und Ether zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt ($3 \times 50\text{ mL}$). Die vereinigten Etherphasen werden 1 h über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann entfernt und die zurückbleibende rote Flüssigkeit destilliert. Man erhält $(CH_3)_2Te_2$ als tiefrote Flüssigkeit [82].

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(CH_3)_2Te_2$: tiefrote Flüssigkeit, Sdp. 130–133 $^{\circ}C/37\text{ mbar}$, Ausbeute 57 %. $^{125}Te\{^1H\}$ -NMR δ 53.

2.10.2 SYNTHESE VON R_2Te_2 ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7$)

Zu einer Mischung von 24.5 mmol Na_2Te_2 in 50 mL Ethanol werden bei 0 °C innerhalb von 15 min 50 mmol RBr zugetropft. Nach 30 min entfernt man die Kühlung und läßt die Mischung auf 25 °C kommen. Nach 18 h wird der Niederschlag abgetrennt und mit Ethanol ($3 \times 10\text{ mL}$) gewaschen. Die vereinigten Phasen werden vom Lösungsmittel befreit, und die zurückbleibende rote Flüssigkeit destilliert. Man erhält die Ditelluride als dunkelrote Flüssigkeiten.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(C_2H_5)_2Te_2$: rote Flüssigkeit, Sdp. 92–95 $^{\circ}C/0.1\text{ mbar}$, Ausbeute 36 %. $^{125}Te\{^1H\}$ -NMR δ 185.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}_2$: rote Flüssigkeit, Sdp. 72 °C/0.01 mbar, Ausbeute 57 %. $^{125}\text{Te}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR δ 124.

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}_2$: rote Flüssigkeit, Sdp. 64 °C/0.01 mbar, Ausbeute 34 %. $^{125}\text{Te}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR δ 313.

2.10.3 SYNTHESE VON $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}_2$

Zu einer Mischung von 100 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 200 mL THF werden 100 mmol Tellur in 100 mL THF gegeben. Man erhitzt 4 h unter Rückfluss, und giesst die Mischung anschließend auf 200 mL Eiswasser. Die Mischung wird mit wenig wässriger HCl versetzt und mit Ether (3×50 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann abgetrennt, und man erhält $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}_2$ als orange Kristalle [59].

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}_2$: orange Kristalle, Smp. 63–64 °C, Ausbeute 75 %. $^{125}\text{Te}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR δ 440.

2.10.4 SYNTHESE VON 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Te}_2$

Zu einer Lösung von 30.0 mmol 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$ in 100 mL THF werden bei -78 °C 60.0 mmol *t*-Butyllithium gegeben. Nach 3 h werden 30.0 mmol Tellur zugegeben. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt, und nach weiteren 2 h bei 25 °C wird die Mischung zu einer Lösung von 12 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 400 mL Wasser gegossen. Nach 30 min wird die organische Phase mit Ether (3×50 mL) ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der Rückstand mit Hilfe einer Säule (Hexan) gereinigt. Wird das Lösungsmittel nun entfernt, erhält man 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Te}_2$ als dunkelrote Kristalle [82e].

Eigenschaften und ^{125}Te NMR Spektrum von 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂)₂Te₂: dunkelrote Kristalle, Smp. 120–123 °C, Ausbeute 56 %. ^{125}Te -NMR δ 216.

2.11 SYNTHESE VON RTe(N₃)₃ (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇, C₆H₅, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂)

Bei 0 °C werden innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 1.0 mmol R₂Te₂ in 10 mL CH₂Cl₂ 3.5 mmol XeF₂ in kleinen Portionen gegeben. Anschließend wird die Kühlung entfernt, und nach weiteren 10 min werden bei 25 °C 8 mmol (CH₃)₃SiN₃ innerhalb von 10 min zugegeben. Nach weiteren 40 min wird die nun gelbliche Lösung über einen Zeitraum 4 h bei –18 °C gekühlt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und mit 2 mL kaltem CH₂Cl₂ gewaschen. Das Filtrat wird zur Kristallbildung bei 4 °C gekühlt.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für CH₃Te(N₃)₃ (37): Farbloser Feststoff, Smp. 66–67 °C (Zers.), Ausbeute 89 %; IR 2097 m, 2062 vs, 2031 vs, 1316 m, 1260 m, 1248 m, 1229 m, 875 w, 853 w, 669 m, 652 m cm⁻¹; Raman 2938 (15), 2101 (18), 2075 (6), 2034 (18), 1320 (5), 1263 (9), 1233 (5), 660 (8), 559 (33), 402 (100), 371 (46), 246 (14), 170 (28), 130 (24) cm⁻¹; ^1H -NMR δ 2.61 (s, $^2J_{\text{H-Te}} = 30.7$ Hz); ^{13}C -NMR (CD₃CN) δ 29.3; ^{14}N -NMR (CD₃CN) ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -137$ (30, N _{β}), -244 (200, N _{γ}), -325 (800, N _{α}); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN) δ 1405 (br); MS (EI) (70 eV) m/z (%): 271 (3, M⁺), 229 (58, M⁺ – N₃), 187 (30, M⁺ – 2N₃), 145 (26, M⁺ – 3N₃), 130 (18, Te⁺), 43 (34, HN₃⁺), 42 (32, N₃⁺), 29 (77, C₂H₅⁺), 28 (100, C₂H₄⁺/N₂⁺).

Eigenschaften und spektroskopische Daten für C₂H₅Te(N₃)₃ (38): Farblose Kristalle, Smp. 85–87 °C (Zers.), Ausbeute 43 %. IR 3285 w, 2725 w, 2566 w, 2466 vw, 2442 w, 2122 m, 2097 s, 2068 vs, 2045 vs, 2030 vs, 1443 s, 1407 w, 1338 w, 1309 s, 1264 m, 1242 m, 1229 s, 1214 s, 1168 m, 1033 m, 996 m, 956 m, 728 s, 664 s, 648 s, 590 s, 559 w, 499 m, 408 s cm⁻¹.

– Raman 3002 (3), 2984 (7), 2939 (12), 2925 (12), 2863 (3), 2114 (33), 2060 (15), 2041 (21), 2035 (16), 1441 (4), 1408 (3), 1372 (2), 1314 (6), 1263 (4), 1247 (7), 1230 (7), 1215 (7), 1036 (2), 1000 (3), 958 (2), 667 (10), 650 (9), 499 (28), 441 (7), 406 (100), 369 (31), 345 (73), 300 (15), 268 (17), 254 (26), 183 (52), 128 (60) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.30 (CH_2 , q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 1.82 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-Te}} = 36.1$ Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ 42.1 (CH_2), 8.8 (CH_3); $^{14}\text{N-NMR}$ ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ –140 (29, N_β), –243 (1445, N_γ); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1363. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 285 (2, M^+), 243 (14, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 201 (37, $\text{M}^+ - 2\text{N}_3$), 159 (30, $\text{M}^+ - 3\text{N}_3$), 130 (41, Te^+), 43 (59, HN_3^+), 29 (77, C_2H_5^+), 28 (100, $\text{C}_2\text{H}_4^+/\text{N}_2^+$).

Eigenschaften und spektroskopische Daten für n-C₃H₇Te(N₃)₃ (39): Farblose Nadeln, Smp. 84–87 °C (Zers.), Ausbeute 60 %. IR 2726 w, 2675 vw, 2439 w, 2130 m, 2090 s, 2041 vs, 2028 vs, 1308 s, 1262 m, 1243 m, 1227 s, 1149 w, 1077 m, 1017 w, 721 s, 664 m, 649 s, 591 m, 405 s cm^{-1} . – Raman 2986 (5), 2938 (10), 2930 (10), 2876 (3), 2112 (30), 2059 (10), 2043 (27), 1453 (3), 1315 (6), 1259 (4), 1249 (6), 1228 (6), 1194 (7), 1021 (7), 666 (11), 653 (7), 596 (11), 441 (8), 405 (100), 367 (35), 350 (70), 288 (17), 251 (23), 179 (43), 142 (32) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.25 (CH_2Te , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 2.15 (CH_2 , m, 2H), 1.17 (CH_3 , t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 49.8 (CH_2Te), 17.9 (CH_2), 15.8 (CH_3); $^{14}\text{N-NMR}$ ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ –140 (60, N_β), –238 (610, N_γ); $^{125}\text{Te-NMR}$ δ 1378. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 257 (10, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 215 (95, $\text{M}^+ - 2\text{N}_3$), 173 (60, $\text{M}^+ - 3\text{N}_3$), 130 (12, Te^+), 43 (100, $\text{HN}_3^+/\text{C}_3\text{H}_7^+$), 42 (60, $\text{N}_3^+/\text{C}_3\text{H}_6^+$).

Eigenschaften und spektroskopische Daten für i-C₃H₇Te(N₃)₃ (40): Farblose Kristalle, Smp. 108–109 °C (Zers.), Ausbeute 38 %. IR 2949 vs, 2939 vs, 2907 vs, 2571 w, 2519 vw, 2454 vw, 2130 s, 2095 s, 2055 s, 2032 s, 1366 w, 1312 m, 1260 m, 1237 m, 1216 m, 1149 m, 1099 w, 1025 m, 932 w, 865 w, 650 m, 585 w, 495 w, 417 m, 353 vw, 348 vw, 329 vw, 308 m, 305 m cm^{-1} . – Raman 3071 (5), 2968 (12), 2954 (7), 2927 (14), 2117 (20), 2095 (26), 2071 (30), 2042 (16), 1327 (15), 1267 (14), 1219 (15), 651 (23), 496 (25), 423 (80), 415 (100), 343 (85), 306 (36), 289 (35), 241 (25), 215 (25), 193 (26), 124 (40), 106 (42), 87 (37) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ δ 3.76 (CH, sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{H-Te}} = 41.2$ Hz, 1H), 1.79 (CH_3 , d, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 56.3

($^1J_{\text{C-Te}} = 170.3$ Hz, CH), 18.7 (CH₃); ^{14}N NMR ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -140 (30, N $_{\beta}$), -240 (440, N $_{\gamma}$); ^{125}Te -NMR δ 1399. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 299 (4, M $^+$), 257 (54, M $^+$ - N $_3$), 215 (38, M $^+$ - 2N $_3$), 130 (30, Te $^+$), 43 (100, HN $_3^+$ /C $_3$ H $_7^+$), 42 (32, N $_3^+$ /C $_3$ H $_6^+$).

Eigenschaften und spektroskopische Daten für C $_6$ H $_5$ Te(N $_3$) $_3$ (41): Farbloses Pulver, Smp. 117–118 °C (Zers.), Ausbeute 40 %. IR 3299 vw, 3053 w, 2725 vw, 2131 m, 2033 vs, 1574 w, 1437 s, 1309 m, 1254 m, 1181 w, 1158 w, 1091 vw, 1059 m, 1019 w, 997 w, 919 vw, 891 vw, 845 vw, 801 vw, 735 s, 686 s, 645 m, 459 m cm $^{-1}$. – Raman 3062 (15), 2111 (24), 2094 (12), 2063 (14), 2040 (13), 1575 (7), 1317 (7), 1019 (13), 996 (20), 652 (22), 410 (100), 339 (80), 275 (26), 246 (23), 199 (32), 143 (34), 118 (34), 84 (58) cm $^{-1}$. – ^1H -NMR δ 7.96–7.67 (Phenyl-H, m). – ^{13}C -NMR δ 136.2 (C1), 133.6 (C2), 131.7 (C3), 130.8 (C4); ^{14}N NMR ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -139 (40, N $_{\beta}$), -228 (2020, N $_{\gamma}$); ^{125}Te -NMR δ 1284. – MS (EI) (70 eV), m/z (%), 284 (60, (C $_6$ H $_5$) $_2$ Te $^+$), 207 (23, M $^+$ - 3N $_3$), 154 (100, (C $_6$ H $_5$) $_2^+$), 77 (97, C $_6$ H $_5^+$), 51 (48, C $_4$ H $_3^+$).

Eigenschaften und spektroskopische Daten für (CH $_3$) $_3$ C $_6$ H $_2$ Te(N $_3$) $_3$ (42): Gelbe Kristalle, Smp. 148–149 °C (Zers.), Ausbeute 58 %. IR 3277 vw, 2867 vs, 2726 vw, 2429 vw, 2131 w, 2089 m, 2061 s, 2049 s, 1591 vw, 1557 vw, 1292 m, 1247 m, 1223 m, 1168 w, 1150 w, 1028 vw, 922 vw, 856 m, 772 vw, 722 m, 696 vw, 655 w, 647 w, 590 w, 576 w, 561 vw, 543 m, 527 w, 500 vw, 412 m cm $^{-1}$. – Raman 3031 (8), 2992 (8), 2980 (8), 2961 (6), 2928 (13), 2908 (9), 2868 (4), 2089 (29), 2071 (11), 2042 (28), 1594 (8), 1565 (3), 1466 (3), 1444 (5), 1388 (11), 1379 (6), 1311 (6), 1294 (13), 1277 (4), 1257 (6), 1179 (2), 1037 (2), 1003 (4), 949 (2), 647 (14), 581 (7), 555 (20), 529 (9), 407 (100), 354 (54), 339 (93), 250 (22), 236 (14), 183 (37), 161 (37), 119 (40) cm $^{-1}$. – ^1H -NMR (CD $_2$ Cl $_2$) δ 7.07 (3-H, m, 2H), 2.67 (2-CH $_3$, m, 6H), 2.33 (4-CH $_3$, s, 3H); ^{13}C -NMR (CD $_2$ Cl $_2$) δ 143.7 (C1), 139.2 (C2), 132.6 (C3), 130.8 (C4), 22.8/20.4 (br, 2-CH $_3$), 21.0 (4-CH $_3$); ^{14}N -NMR (CD $_2$ Cl $_2$, $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]) δ -141 (70, N $_{\beta}$), -286 (430, N $_{\gamma}$), -324 (120, N $_{\alpha}$); ^{125}Te -NMR (CD $_2$ Cl $_2$) δ 1252. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 494 (11, ((CH $_3$) $_3$ C $_6$ H $_2$) $_2$ Te $^+$), 333 (1, M $^+$ - N $_3$), 291 (5, M $^+$ - 2N $_3$), 249 (10, M $^+$ - 3N $_3$), 130 (5, Te $^+$), 119 (100, (CH $_3$) $_3$ C $_6$ H $_2^+$), 43 (28, HN $_3^+$).

2.12 SYNTHESE VON TeCl_3N_3

Zu einer Suspension von 3.6 mmol TeCl_4 in 10 mL CH_2Cl_2 werden innerhalb von 5 min 3.6 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zugegeben. Nach 18 h Rühren wird ein gelblicher Niederschlag abgetrennt und mit 3 mL CH_2Cl_2 ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden anschließend noch mehrere Stunden bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ein farbloser, kristalliner Feststoff wird abgetrennt und vom Lösungsmittel und flüchtigen Anteilen befreit.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für TeCl_3N_3 (43): Smp. $61\text{--}64\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 81 %. IR 2149 vs, 2104 s, 1607 m, 1261 m, 1171 s, 1093 m, 1045 m, 804 m, 754 m, 655 s cm^{-1} . – Raman 2109 (15), 2098 (10), 1197 (6), 657 (14), 422 (50), 411 (100), 357 (76), 348 (56), 312 (55), 246 (42), 218 (36), 158 (66) 144 (42) cm^{-1} . – ^{14}N -NMR ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -146$ (70, N_β), -172 (120, N_γ), -267 (2600, N_α); ^{125}Te -NMR δ 1670 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 344 (8, Te_2N_6^+), 312 (22, $\text{TeCl}_4\text{N}_3^+$), 260 (8, Te_2^+), 242 (12, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 235 (3, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 207 (11, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 200 (36, TeCl_2^+), 165 (63, TeCl^+), 130 (19, Te^+), 77 (3, ClN_3^+), 42 (100, N_3^+), 35 (31, Cl^+).

2.13 SYNTHESE VON $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$

Zu einer Suspension von 1.4 mmol TeCl_4 in 5 mL CH_2Cl_2 werden innerhalb von 5 min 2.8 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zugegeben. Nach 18 h wird der Niederschlag abgetrennt und mit 3 mL CH_2Cl_2 ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden anschließend noch mehrere Stunden bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, und ein rötlicher, kristalliner Feststoff abgetrennt.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (44): Smp. $64\text{--}66\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 72 %. IR 2148 s, 2102 vs, 1308 m, 1260 m, 1194 s, 1093 m, 973 m, 803 m, 720 m, 701 m, 655 m, 548 m cm^{-1} . – Raman 2124 (40), 2109 (28), 2091 (26), 1567 (37), 1187 (33), 657 (34),

416 (100), 358 (58), 309 (49), 300 (55), 247 (42), 227 (51), 158 (51), 143 (46) cm^{-1} . – ^{14}N -NMR ($\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -145$ (70, N_β), -168 (1700, N_γ), -252 (3000, N_α); ^{125}Te -NMR δ 1648 (br). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 248 (2, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 242 (23, $\text{M}^+ - \text{N}_3$), 235 (28, TeCl_3^+), 215 (18, $\text{Te}(\text{N}_3)_2^+$), 200 (48, TeCl_2^+), 165 (55, TeCl^+), 130 (14, Te^+), 43 (100, HN_3^+), 35 (12, Cl^+).

2.14 SYNTHESE VON $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$)

Zu einer Lösung von 1.6 mmol R_2Te in 8 mL CH_2Cl_2 werden bei 0 °C innerhalb von 5 min 1.7 mmol XeF_2 gegeben. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt, und nach weiteren 20 min werden 3.4 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zugegeben. Nach 1 h bei 25 °C wird ein farbloser Feststoff abgetrennt, und mit 2 mL CH_2Cl_2 (–18 °C) gewaschen.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (45): Farbloses Pulver, Smp. 111–114 °C (Zers.), Ausbeute 81 %. IR 2161 w, 2153 m, 2141 w, 2135 w, 1646 m, 1603 m, 1322 vs, 1298 m, 1257 m, 1194 m, 1174 m, 1044 w, 981 s, 925 s, 854 w, 788 m, 715 s, 666 w, 647 m, 547 w, 425 m cm^{-1} . – Raman 2165 (39), 2157 (85), 2140 (51), 1647 (16), 1607 (7), 1493 (7), 1461 (10), 1424 (8), 1332 (13), 1154 (8), 992 (7), 926 (17), 789 (15), 717 (39), 538 (16), 503 (100), 440 (50), 391 (71), 374 (90), 342 (27), 299 (71), 280 (73), 189 (66), 145 (42), 120 (120) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR (C_6D_6) δ -56.8 (4- CF_3 , m, 3F), -122.1 – -125.1 (2,6-F, m, 1F), -130.0 – -133.9 (3-F, m, 2F); weitere NMR Spektren waren wegen der extrem schlechten Löslichkeit und der geringen Stabilität in Lösung nicht möglich. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 564 (100, $\text{M}^+ - 2\text{CN}$), 545 (22, $\text{M}^+ - 2\text{CN} - \text{F}$), 434 (5, $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2^+$), 415 (4, $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2^+ - \text{F}$), 347 (81, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 217 (12, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (26, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 179 (48, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_2^+$), 149 (11, TeF^+), 130 (10, Te^+), 117 (8, C_5F_3^+), 93 (8, C_3F_3^+), 69 (7, CF_3^+), 52 (5, $(\text{CN})_2^+$). $\text{C}_{16}\text{F}_{14}\text{N}_2\text{Te}$ [613.77]: C, 31.3; N, 4.6. Found: C, 30.7; N, 4.1

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_5)_2Te(CN)_2$ (46): Farblose Nadeln, Smp. 98–101°C, Ausbeute 85 %. IR 2143 m, 2088 w, 1638 s, 1593 m, 1502 vs, 1519 vs, 1397 s, 1291 m, 1260 m, 1090 s, 1038 w, 1005 m, 978 s, 802 m, 619 m, 580 m cm^{-1} . – Raman 2193 (10), 2155 (52), 1640 (21), 1521 (10), 1401 (11), 1154 (12), 1093 (14), 804 (15), 771 (12), 640 (17), 619 (16), 586 (60), 492 (100), 444 (53), 385 (87), 353 (48), 317 (40), 281 (53), 229 (29), 200 (75), 130 (57) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR (C_6D_6) δ –125.0/–127.4 (2,6-F, m, 1F), –140.1 (4-F, tt, $^3J_{F-F} = 21.8$ Hz, $^4J_{F-F} = 6.7$ Hz, 1F), –155.7 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR (C_6D_6) δ 146.3 (br, C2), 144.0 (C4), 137.2 (br, C3), 122.7 (CN), 99.7 (C1); ^{14}N NMR (C_6D_6) ($\Delta v_{1/2}$ [Hz]) δ –121 (110, CN); $^{125}Te\{^{19}F\}$ -NMR (C_6D_6) δ 177. – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 594 (3, $M^+ + Te - 2CN$), 464 (97, $M^+ - 2CN$), 297 (100, $C_6F_5Te^+$), 167 (6, $C_6F_5^+$), 149 (15, TeF^+), 130 (15, Te^+), 117 (34, $C_6F_5^+$). – $C_{14}F_{10}N_2Te$ [513.75]: Ber. C 32.7, N 5.5, Gef. C 32.0, N 4.1.

2.15 SYNTHESE VON R_3TeCl ($R = C_6F_5, CF_3C_6F_4$)

Zu einer Lösung von 8.5 mmol R_2TeX_2 ($X = Cl, Br$) in 120 mL $CHCl_3$ werden 101.7 mmol Silbercyanid gegeben und 2 Wochen lang bei 25 °C gerührt (^{19}F NMR Kontrolle). Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 10 mL $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit, und der zurückbleibende Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose Pulver.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_5)_3TeCl$ (48): Smp. 175–176 °C, Ausbeute 38 %. IR 1738 w, 1718 w, 1637 s, 1553 m, 1516 vs, 1500 vs, 1493 vs, 1475 vs, 1423 w, 1397 m, 1367 s, 1336 w, 1292 w, 1279 m, 1261 w, 1180 m, 1154 m, 1134 w, 1090 vs, 1077 vs, 1047 m, 1030 m, 1003 m, 978 vs, 799 m, 760 w, 748 w, 715 w, 616 m, 584 m, 484 m, 378 m, 360 m, 348 w, 312 w cm^{-1} . – Raman 1638 (40), 1602 (20), 1580 (20), 1519 (20), 1480 (15), 1402 (15), 1372 (15), 1279 (25), 1145 (20), 1090 (30), 1074 (30), 1043 (25), 802 (25), 775

(30), 619 (35), 587 (70), 490 (100), 444 (70), 385 (65), 349 (55), 282 (40), 240 (40), 229 (40), 205 (85), 189 (60), 172 (85), 126 (65) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –126.5 (2-F, m, 2F), –144.5 (4-F, t, $^3J_{\text{F-F}} = 19.1$ Hz, 1F), –156.0 (3-F, m, 2F); $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR δ 146.7 ($^2J_{\text{C-Te}} = 28.1$ Hz, C2), 144.4 (C4), 137.8 ($^3J_{\text{C-Te}} = 8.1$ Hz, C3), 106.0 ($^1J_{\text{C-Te}} = 275.6$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 384 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 631 (10, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 499 (5, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_5$), 464 (100, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}^+$), 334 (5, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$), 297 (70, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$), 202 (5, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}^+$), 167 (30, C_6F_5^+), 148 (15, C_6F_4^+), 130 (20, Te^+). – $\text{C}_{18}\text{ClF}_{15}\text{Te}$ [664.22]: Ber. C 32.5, Cl 5.3; Gef. C 32.7, Cl 5.4.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{TeCl}$ (50): Smp. 262–263 °C, Ausbeute 38%. IR 1646 m, 1602 m, 1595 w, 1493 w, 1396 m, 1325 m, 1292 m, 1180 w, 1049 w, 994 vs, 924 s, 783 m, 716 s, 646 w, 690 w, 502 w cm^{-1} . – Raman 1646 (25), 1602 (20), 1595 (20), 1396 (15), 1325 (16), 1180 (12), 1049 (7), 994 (15), 783 (30), 716 (36), 690 (29), 502 (100), 443 (72), 403 (64), 308 (53), 282 (40), 163 (47), 119 (41) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ –57.7 (4- CF_3 , t, $^4J_{\text{F-F}} = 22.7$ Hz, 3F), –137.1 (2-F, m, 2F), –141.3 (3-F, m, 2F); $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR δ 146.4 ($^2J_{\text{C-Te}} = 27.9$ Hz, C2), 144.3 (C4), 138.1 ($^3J_{\text{C-Te}} = 7.9$ Hz, C3), 105.2 ($^1J_{\text{C-Te}} = 275.3$ Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 390 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 781 (10, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 762 (5, $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{F}$), 599 (5, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$), 564 (100, $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}^+$), 545 (10, $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{F} - \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$), 347 (55, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}^+$), 252 (3, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}^+$), 217 (15, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4^+$), 198 (10, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_3^+$), 179 (5, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_2^+$), 130 (20, Te^+). – $\text{C}_{21}\text{ClF}_{21}\text{Te}$ [814.25]: Ber. C 31.0, Cl 4.4; Gef. C 31.2, Cl 4.4.

2.16 SYNTHESE VON R_3TeBr ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$)

Zu einer Lösung von 8.5 mmol R_2TeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in 120 mL CHBr_3 werden 101.7 mmol Silbercyanid gegeben und 6 Tage lang bei 25 °C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 10 mL CHBr_3 gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden vom

Lösemittel befreit, und der zurückbleibende Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose Pulver.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(C_6F_5)_3TeBr$ (49): Smp. 205 °C (Zers.), Ausbeute 35%. IR 1638 m, 1518 vs, 1500 vs, 1474 vs, 1452 m, 1396 m, 1385 m, 1369 s, 1337 m, 1288 m, 1275 m, 1148 m, 1137 m, 1091 s, 1079 s, 1040 w, 1032 w, 1006 m, 977 s, 969 s, 797 m, 684 m, 608 w, 584 w, 483 w, 379 w, 312 w cm^{-1} . – Raman 1637 (35), 1599 (22), 1440 (13), 1408 (17), 1373 (10), 1273 (21), 1172 (14), 1081 (30), 990 (28), 946 (19), 6810 (23), 657 (25), 613 (17), 585 (55), 490 (100), 443 (31), 385 (34), 349 (36), 283 (22), 233 (9), 198 (44), 168 (62), 120 (13) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -126.1 (2-F, m, 2F), -144.1 (4-F, $^3J_{F-F}$ = 20.3 Hz, 1F), -155.7 (3-F, m, 2F); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR δ 146.7 ($^2J_{C-Te}$ = 28.1 Hz, C2), 144.5 (C4), 137.8 ($^3J_{Te-C}$ = 7.7 Hz, C3), 104.6 ($^1J_{Te-C}$ = 272.5 Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 398 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 631 (11, $M^+ - Br$), 612 (3, $M^+ - Br - F$), 464 (79, $(C_6F_5)_2Te^+$), 445 (4, $(C_6F_5)_2Te^+$), 334 (13, $(C_6F_5)_2^+$), 297 (100, $C_6F_5Te^+$), 204 (11, $C_3F_2Te^+$), 167 (99, $C_6F_5^+$), 148 (24, $C_6F_4^+$), 130 (25, Te^+), 117 (30, $C_5F_3^+$). – $C_{18}BrF_{15}Te$ [708.67]: Ber. C 35.2, Br 13.0; Gef. C 35.0, 12.2.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $(CF_3C_6F_4)_3TeBr$ (51): Smp. 285–288 °C, Ausbeute 31%. IR 1644 m, 1600 m, 1597 w, 1493 w, 1474 m, 1398 m, 1326 m, 1293 m, 1212 m, 1180 w, 1049 w, 995 vs, 926 s, 787 m, 715 s, 646 w, 688 w, 499 w cm^{-1} . – Raman 1646 (23), 1600 (22), 1595 (20), 1396 (14), 1326 (11), 1181 (12), 1048 (5), 994 (16), 786 (29), 716 (42), 691 (33), 501 (100), 443 (69), 410 (63), 312 (67), 282 (31), 164 (47), 121 (44) cm^{-1} . – ^{19}F -NMR δ -57.5 (4- CF_3 , t, $^4J_{F-F}$ = 23.0 Hz, 3F), -136.9 (2-F, m, 2F), -140.9 (3-F, m, 2F); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR δ 146.4 ($^2J_{C-Te}$ = 28.0 Hz, C2), 144.6 (C4), 137.7 (C3), 104.3 ($^1J_{Te-C}$ = 273.0 Hz, C1); ^{125}Te -NMR δ 396 (m). – MS (EI) (70 eV), m/z (%): 781 (12, $M^+ - Br$), 762 (5, $M^+ - Br - F$), 643 (3, $M^+ - CF_3C_6F_4$), 564 (66, $(CF_3C_6F_4)_2Te^+$), 434 (24, $(CF_3C_6F_4)_2^+$), 347 (100, $CF_3C_6F_4Te^+$), 217 (26, $CF_3C_6F_4^+$), 198 (13, $CF_3C_6F_3^+$), 179 (4, $CF_3C_6F_2^+$), 130 (34, Te^+), 79 (3, Br^+). – $C_{21}BrF_{21}Te$ [858.69]: Ber. C 29.4, Br 9.3; Gef. C 28.7, Br 8.7.

2.17 VERSUCHTE DARSTELLUNG VON $C_6F_5TeTeC_6F_5$

Zu einer Lösung von 5.0 mmol C_6F_5H in 20 mL Et_2O werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 min 5.0 mmol $n\text{-BuLi}$ gegeben. Die Mischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt, und anschließend werden 5.0 mmol Tellur zugegeben. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt. Nach 1 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ werden 5.0 mmol I_2 in 3 mL Et_2O langsam dazu gegeben. Das Lösungsmittel und flüchtigen Substanzen werden nach 15 min im Vakuum entfernt. Aus dem zurückbleibenden Feststoff werden mittels Vakuumsublimation $(C_6F_5)_2Te$ ($50\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$) als schwach gelbe Kristalle, und $(C_6F_5)_2Te_2$ ($55\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$) als rote Kristalle abgetrennt.

Eigenschaften und spektroskopische Daten für $C_6F_5TeTeC_6F_5$ (52): Smp. $99\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 4 %. ^{19}F -NMR δ -114.0 (2-F, m, 2F), -149.4 (4-F, t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.8\text{ Hz}$, 1F), -159.4 (3-F, m, 2F); ^{13}C -NMR δ 148.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 244.5\text{ Hz}$, C2), 143.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 256.8\text{ Hz}$, C3), 136.1 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 254.4\text{ Hz}$, C4), 79.4 (tm, $^2J_{\text{C-F}} = 32.3\text{ Hz}$, C1); ^{125}Te -NMR δ 307 (tm, $^3J_{\text{Te-F}} = 69.5\text{ Hz}$); weitere NMR Daten, sowie IR, MS und EA in [65].

E KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

| | 2 | 4 | 5 |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₁₄ F ₁₄ Te | C ₁₂ F ₁₀ Te | C ₁₂ H ₆ F ₆ Te |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 561.73 | 461.72 | 391.77 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.2 × 0.1 × 0.04 | 0.33 × 0.43 × 0.6 | 0.3 × 0.2 × 0.1 |
| Farbe, Habitus | blassgelbe Platte | blassgelbe Platte | farblose Platte |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P2</i> ₁ | <i>P2</i> ₁ | <i>I4</i> ₁ / <i>acd</i> |
| Messtemperatur [K] | 200(3) | 294(2) | 200(3) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.399 | 2.361 | 2.058 |
| μ [cm ⁻¹] | 20.68 | 24.06 | 24.08 |
| <i>a</i> [Å] | 15.042(3) | 9.324(2) | 18.0889(9) |
| <i>b</i> [Å] | 5.0180(6) | 7.512(2) | 18.0889(9) |
| <i>c</i> [Å] | 10.306(1) | 9.687(2) | 15.4579(9) |
| β [°] | 90.88(2) | 106.82(2) | 90 |
| V [Å ³] | 777.8(2) | 649.5(3) | 5058.0(5) |
| Z | 2 | 2 | 16 |
| Refl. gemessen | 2888 | 2155 | 12862 |
| Refl. unabhängig | 1943 | 2020 | 1231 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0484) | (<i>R</i> _{int} = 0.0076) | (<i>R</i> _{int} = 0.0510) |
| <i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (beob. >2σ(<i>l</i>)) | 0.0450, 0.1071 | 0.0273, 0.0739 | 0.0174, 0.0212 |
| <i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle) | 0.0555, 0.1113 | 0.0287, 0.0784 | 0.0398, 0.0410 |
| GOOF <i>F</i> ² | 0.990 | 1.278 | 1.054 |
| Flack parameter | 0.02(5) | -0.03(3) | |
| Lösung | SIR97 | SHELXS86 | SIR97 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL93 | SHELXL93 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Enraf Nonius CAD4 | Stoe IPDS area det |

| | 6 | 14 | 15 |
|--|---|--|--|
| Summenformel | C ₂₈ F ₃₂ Te ₂ | C ₁₂ H ₆ Cl ₂ F ₄ Te | C ₁₄ F ₁₄ Cl ₂ Te |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 1199.44 | 424.68 | 632.63 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.4 × 0.32 × 0.11 | 0.2 × 0.17 × 0.07 | 0.33 × 0.16 × 0.04 |
| Farbe, Habitus | farblose Platte | gelbes Prisma | farblose Platte |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2</i> ₁ | <i>Pbca</i> | <i>P2</i> ₁ /n |
| Messtemperatur [K] | 200(3) | 200(3) | 200(3) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.366 | 2.202 | 2.414 |
| μ [cm ⁻¹] | 19.35 | 27.68 | 2.16 |
| <i>a</i> [Å] | 11.8276(9) | 11.1630(6) | 13.7666(7) |
| <i>b</i> [Å] | 13.003(1) | 8.2000(4) | 6.5075(3) |
| <i>c</i> [Å] | 12.022(1) | 27.987(1) | 20.544(1) |
| β [°] | 114.373(9) | 90 | 108.971(6) |
| V [Å ³] | 1683.9(3) | 2561.8(2) | 1740.5(1) |
| Z | 2 | 8 | 4 |
| Refl. gemessen | 13150 | 6562 | 3317 |
| Refl. unabhängig | 6150 | 2337 | 8517 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0289 | (<i>R</i> _{int} = 0.0502) | (<i>R</i> _{int} = 0.0335) |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (beob.) | 0.0284, 0.0730 | 0.0401, 0.0983 | 0.0247, 0.0657 |
| >2σ(<i>l</i>) | | | |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle) | 0.0299, 0.0737 | 0.0495, 0.1029 | 0.281, 0.0739 |
| GOOF <i>F</i> ² | 1.015 | 0.989 | 1.138 |
| Flack parameter | -0.01(1) | | |
| Lösung | SIR97 | SIR97 | SIR97 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL93 | SHELXL93 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Stoe IPDS area det | Stoe IPDS area det |

| | 22 | 27b | 28 |
|--|--|--|---|
| Summenformel | C ₁₂ H ₆ Br ₂ F ₄ Te | C ₆ H ₁₄ Br ₆ Te ₂ | C ₆ H ₁₄ Br ₆ Te |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 513.58 | 820.80 | 820.80 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.17 × 0.15 × 0.03 | 0.27 × 0.20 × 0.08 | 0.17 × 0.10 × 0.05 |
| Farbe, Habitus | gelbe Platte | gelbe Platte | gelbe Platte |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>P2₁/c</i> |
| Messtemperatur [K] | 200(3) | 200(2) | 200(2) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.509 | 3.134 | 3.171 |
| μ [cm ⁻¹] | 80.92 | 17.10 | 17.31 |
| <i>a</i> [Å] | 11.3495(5) | 11.4557(2) | 8.9561(2) |
| <i>b</i> [Å] | 8.4819(4) | 8.0060(1) | 13.0673(3) |
| <i>c</i> [Å] | 28.252(1) | 18.9770(4) | 15.2662(4) |
| β [°] | 90 | 91.5195(7) | 105.7997(8) |
| V [Å ³] | 2719.6(3) | 1739.85(5) | 1719.13(7) |
| Z | 8 | 4 | 4 |
| Refl. gemessen | 10149 | 28234 | 22329 |
| Refl. unabhängig | 2504 | 2723 | 3904 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0432) | (<i>R</i> _{int} = 0.0860) | (<i>R</i> _{int} = 0.0870) |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (beob. >2σ(<i>l</i>)) | 0.0211, 0.0452 | 0.0339, 0.0819 | 0.0444, 0.1053 |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (alle) | 0.0320, 0.0470 | 0.0418, 0.0861 | 0.0652, 0.1160 |
| GOOF <i>F</i> ² | 0.919 | 1.091 | 1.051 |
| Lösung | SIR97 | SIR97 | SIR97 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL97 | SHELXL97 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Nonius FR 591 | Nonius FR 591 |

| | 29 | 35 | 36 |
|---|---|---|---|
| Summenformel | C ₁₂ H ₂₂ Br ₆ Te ₂ | C ₁₂ H ₁₀ N ₆ Te | C ₁₂ F ₁₀ N ₆ Te |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 900.96 | 365.85 | 545.75 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.35 × 0.17 × 0.10 | 0.47 × 0.10 × 0.08 | 0.25 × 0.15 × 0.06 |
| Farbe, Habitus | gelbes Prisma | farblose Stäbchen | farblose Stäbchen |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2</i> ₁ | <i>Pbca</i> | <i>P2</i> ₁ / <i>c</i> |
| Messtemperatur [K] | 200(3) | 200(3) | 200(3) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.868 | 1.863 | 2.345 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.43 | 2.277 | 2.052 |
| <i>a</i> [Å] | 11.634(1) | 7.5801(4) | 15.311(1) |
| <i>b</i> [Å] | 8.6679(5) | 14.9046(9) | 6.1035(3) |
| <i>c</i> [Å] | 11.634(1) | 23.085(1) | 18.016(1) |
| β [°] | 117.236(9) | 90 | 113.348(9) |
| V [Å ³] | 1043.3(1) | 2608.0(3) | 1545.6(2) |
| Z | 2 | 8 | 4 |
| Refl. gemessen | 6900 | 8285 | 6923 |
| Refl. unabhängig | 3544 | 2295 | 2868 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0549) | (<i>R</i> _{int} = 0.0387) | (<i>R</i> _{int} = 0.0309) |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (beob. >2σ(1)) | 0.0332, 0.0807 | 0.0209, 0.0319 | 0.0204, 0.0361 |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (alle) | 0.0393, 0.0827 | 0.0429, 0.0447 | 0.0417, 0.0444 |
| GOOF <i>F</i> ² | 0.977 | 0.917 | 0.892 |
| Flack parameter | -0.46(6) | | |
| Lösung | SIR97 | SIR97 | SIR97 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL93 | SHELXL93 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Stoe IPDS area det | Stoe IPDS area det |

| | 38 | 39 | 40 |
|---|---|---|--|
| Summenformel | C ₂ H ₅ N ₉ Te | C ₃ H ₇ N ₉ Te | C ₆ H ₁₄ N ₁₈ Te ₂ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 282.72 | 296.75 | 593.50 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.13 × 0.10 × 0.07 | 0.40 × 0.12 × 0.07 | 0.18 × 0.05 × 0.02 |
| Farbe, Habitus | farblose Platte | farblose Stäbchen | farblose Platte |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| Messtemperatur [K] | 200(3) | 200(2) | 200(2) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.225 | 2.1313 | 2.060 |
| μ [cm ⁻¹] | 3.490 | 3.190 | 3.084 |
| <i>a</i> [Å] | 8.4530(2) | 8.7999(2) | 20.058(2) |
| <i>b</i> [Å] | 7.9094(2) | 7.9674(2) | 6.9620(3) |
| <i>c</i> [Å] | 12.6288(3) | 13.2334(3) | 15.030(1) |
| β [°] | 91.876(1) | 94.656(1) | 114.260(9) |
| V [Å ³] | 843.89(4) | 924.80(4) | 1913.5(2) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 2 |
| Refl. gemessen | 12252 | 13511 | 6478 |
| Refl. unabhängig | 1485 | 2114 | 1854 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0758) | (<i>R</i> _{int} = 0.0500) | (<i>R</i> _{int} = 0.0465) |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (beob. >2σ(1)) | 0.0284, 0.0395 | 0.0244, 0.0372 | 0.0238, 0.0448 |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (alle) | 0.0765, 0.1026 | 0.0621, 0.0892 | 0.0389, 0.0469 |
| GOOF <i>F</i> ² | 1.249 | 1.225 | 0.878 |
| Lösung | SIR97 | SIR97 | SIR97 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL93 | SHELXL93 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Nonius FR 591 | Stoe IPDS area det |

| | 42 | 47 | 48 |
|---|--|--|--|
| Summenformel | C ₉ H ₁₁ N ₉ Te | C ₂₄ F ₂₀ O ₂ Te ₂ · C ₆ H ₆ | C ₁₈ ClF ₁₅ Te · ½ C ₆ H ₆ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 372.87 | 1033.55 | 703.28 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.20 × 0.18 × 0.06 | 0.44 × 0.05 × 0.05 | 0.20 × 0.33 × 0.43 |
| Farbe, Habitus | gelbes Prisma | farblose Stäbchen | farblose Platte |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Messtemperatur [K] | 200(2) | 200(2) | 295(2) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 1.853 | 2.291 | 2.118 |
| μ [cm ⁻¹] | 2.229 | 2.104 | 1.605 |
| <i>a</i> [Å] | 7.5503(6) | 5.7065(1) | 10.946(3) |
| <i>b</i> [Å] | 23.581(1) | 10.9474(1) | 21.883(7) |
| <i>c</i> [Å] | 7.5094(6) | 12.1477(1) | 9.415(6) |
| α [°] | 90 | 81.5366(8) | 90 |
| β [°] | 91.295(9) | 86.8528(8) | 102 |
| γ [°] | 90 | 88.0700(5) | 90 |
| V [Å ³] | 1336.7(1) | 749.21(2) | 2206(1) |
| Z | 4 | 1 | 4 |
| Refl. gemessen | 8496 | 15182 | 3688 |
| Refl. unabhängig | 2575 | 3399 | 3452 |
| | (<i>R</i> _{int} = 0.0429) | (<i>R</i> _{int} = 0.0435) | (<i>R</i> _{int} = 0.0112) |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (beob. >2σ(1)) | 0.0228, 0.0536 | 0.0290, 0.0739 | 0.0318, 0.0791 |
| <i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (alle) | 0.0283, 0.0549 | 0.0376, 0.1011 | 0.0390, 0.0815 |
| GOOF <i>F</i> ² | 0.992 | 1.214 | 1.272 |
| Lösung | SIR97 | SIR97 | SHELXS86 |
| Verfeinerung | SHELXL93 | SHELXL93 | SHELXL93 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS area det | Stoe IPDS area det | Enraf Nonius CAD4 |

| 52 | |
|---|---|
| Summenformel | C ₁₂ F ₁₀ Te ₂ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 589.31 |
| Kristallgrösse [mm] | 0.35 × 0.30 × 0.25 |
| Farbe, Habitus | rotbraunes Prisma |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | R3 |
| Messtemperatur [K] | 200(3) |
| ρ _{ber.} [g cm ⁻³] | 2.703 |
| μ [cm ⁻¹] | 4.136 |
| a [Å] | 14.4006(7) |
| b [Å] | 14.4006(7) |
| c [Å] | 36.281(2) |
| β [°] | 90 |
| V [Å ³] | 90 |
| Z | 120 |
| Refl. gemessen | 6516(3) |
| Refl. unabhängig | 18 |
| R1, wR2 (beob. >2σ(I)) | 7807 |
| R1, wR2 (alle) | 2763 |
| | (R _{int} = 0.0265) |
| GOOF F ² | 0.0226, 0.0532 |
| Lösung | 0.0246, 0.0542 |
| Verfeinerung | 1.140 |
| Diffraktometer | SIR97 |
| | SHELXL93 |
| | Stoe IPDS area det |

F TABELLARISCHER ANHANG

1 AUSGEWÄHLTE RAMAN DATEN

| | $\nu_{\text{Te-Hal}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{Te-C}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|--|--|--------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Te}$ (1) | | 558 |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ (2) | | 501 |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{Te}$ (3) | | 496 |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ (4) | | 492 |
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeF}_2$ (5) | 476 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (6) | 476 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeF}_2$ (7) | 477 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ (8) | 479 | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_2$ (9) | 479 | 561 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeF}_2$ (10) | 481 | 521 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeF}_2$ (11) | 488 | 539 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeF}_2$ (12) | 485 | 515 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{TeF}_2$ (13) | 483 | 495 |

| | $\nu_{\text{Te-Hal}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{Te-C}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|--|--------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeCl}_2$ (14) | 276 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (15) | 280 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeCl}_2$ (16) | 281 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ (17) | 276 | |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ (18) | 275 | 494 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ (19) | 276 | 521 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ (20) | 271 | 491 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{TeCl}_2$ (21) | 273 | 493 |
| $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{TeBr}_2$ (22) | 171 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{TeBr}_2$ (23) | 169 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4)_2\text{TeBr}_2$ (24) | 171 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ (25) | 167 | |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ (26) | 165 | 507/485 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ (27a) | 189 | 599/582 |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ (28) | 245/223/203 | 453 |
| $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{TeBr}_3$ (29) | 236/226/200 | |
| $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (45) | 391 ($\nu_{\text{Te-CN}}$) | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (46) | 387 ($\nu_{\text{Te-CN}}$) | |

| | $\nu_{\text{Te-N}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\nu_{\text{Te-C}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (30) | 346 | 550/540 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (31) | 350 | 520/503 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (32) | 349 | 518/500 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (33) | 351 | 500 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (34) | 355 | 492 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (35) | 330 | |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (36) | 356 | |
| $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (37) | 402/371 | 559 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (38) | 406/369 | 499 |
| $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (39) | 405/367/350 | 596 |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (40) | 423/415/343 | 496 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (41) | 410/339 | |
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (42) | 407/354/339 | |
| TeCl_3N_3 (43) | 422/411 | |
| $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (44) | 416/358 | |

| | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ | $\delta(\text{N}_3)$ |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (30) | 2051/2046 | 1323/1270 | 652 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (31) | 2092/2059/2024 | 1319/1267/1219 | 648 |
| $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (32) | 2078/2069/2060/2026 | 1311/1197 | 646 |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (33) | 2061/2026 | 1315/1265/1212 | 647 |
| $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (34) | 2053/2023 | 1330/1305/1276 | 660 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (35) | 2060/2030 | 1318/1265 | 659 |
| $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (36) | 2059/2021 | 1316 | 649 |
| $\text{CH}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (37) | 2101/2075/2034 | 1320/1263/1233 | 660 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (38) | 2114/2060/2041/2035 | 1372–1215 | 664/648 |
| $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (39) | 2112/2059/2043 | 1315/1259/1249/1228 | 666/653 |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (40) | 2117/2095/2071/2042 | 1327/1267/1219 | 651 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (41) | 2111/2094/2063/2040 | 1317 | 652 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (42) | 2089/2071/2042 | 1379–1179 | 647 |
| TeCl_3N_3 (43) | 2109/2098/ | 1197 | 657 |
| $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ (44) | 2124/2109/2091 | 1187 | 657 |

2 Ausgewählte NMR Daten

| ^{125}Te [ppm] | [CDCl ₃] | ^{125}Te [ppm] | [CDCl ₃] |
|--|----------------------|---|----------------------|
| (C ₆ H ₃ F ₂) ₂ Te (1) | 203 | (C ₆ F ₅) ₂ TeBr ₂ (25) | 626 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄) ₂ Te (2) | 388 | (C ₂ H ₅) ₂ TeBr ₂ (26) | 864 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄) ₂ Te (3) | 317 | (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ TeBr ₂ (27a) | 830 |
| (C ₆ F ₅) ₂ Te (4) | 296 | <i>i</i> -C ₃ H ₇ TeBr ₃ (28) | 1626 |
| (C ₆ H ₃ F ₂) ₂ TeF ₂ (5) | 1085 ^(a) | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ TeBr ₃ (29) | 1610 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄) ₂ TeF ₂ (6) | 1051 | (C ₆ F ₅) ₂ Te(CN) ₂ (46) | 177 ^(b) |
| (CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄) ₂ TeF ₂ (7) | 1070 | (C ₆ F ₅) ₃ TeCl (48) | 384 |
| (C ₆ F ₅) ₂ TeF ₂ (8) | 1080 | (C ₆ F ₅) ₃ TeBr (49) | 398 |
| (CH ₃) ₂ TeF ₂ (9) | 1232 | (CF ₃ C ₆ F ₄) ₃ TeCl (50) | 390 |
| (C ₂ H ₅) ₂ TeF ₂ (10) | 1316 | (CF ₃ C ₆ F ₄) ₃ TeCl (51) | 396 |
| (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ TeF ₂ (11) | 1291 | (C ₆ F ₅) ₂ Te ₂ (52) | 307 |
| (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ TeF ₂ (12) | 1380 | (CH ₃) ₂ Te | 0 |
| (<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ TeF ₂ (13) | 1355 | (C ₂ H ₅) ₂ Te | 373 |
| (C ₆ H ₃ F ₂) ₂ TeCl ₂ (14) | 693 ^(a) | (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te | 271 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄) ₂ TeCl ₂ (15) | 656 | (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te | 695 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄) ₂ TeCl ₂ (16) | 665 | (<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ Te | 593 |
| (C ₆ F ₅) ₂ TeCl ₂ (17) | 665 | (C ₆ H ₅) ₂ Te | 709 |
| (C ₂ H ₅) ₂ TeCl ₂ (18) | 906 | (CH ₃) ₂ Te ₂ | 53 |
| (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ TeCl ₂ (19) | 871 | (C ₂ H ₅) ₂ Te ₂ | 185 |
| (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ TeCl ₂ (20) | 1114 | (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te ₂ | 125 |
| (<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ TeCl ₂ (21) | 1080 | (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te ₂ | 313 |
| (C ₆ H ₃ F ₂) ₂ TeBr ₂ (22) | 650 ^(a) | (C ₆ H ₅) ₂ Te ₂ | 440 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄) ₂ TeBr ₂ (23) | 647 | (2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) ₂ Te ₂ | 216 |
| (CF ₃ C ₆ F ₄ OC ₆ F ₄) ₂ TeBr ₂ (24) | 628 | (C ₆ H ₅) ₂ TeF ₂ | 1128 |

(^a) in DMSO-d₆; (^b) in C₆D₆

| | ¹²⁵ Te [ppm] [CDCl ₃] | ¹⁴ N, N _α [ppm] [CDCl ₃] | ¹⁴ N, N _β [ppm] [CDCl ₃] | ¹⁴ N, N _γ [ppm] [CDCl ₃] |
|--|---|---|---|---|
| (CH ₃) ₂ Te(N ₃) ₂ (30) | 835 | -294 | -137 | -202 |
| (C ₂ H ₅) ₂ Te(N ₃) ₂ (31) | 997 | n.b. | -137 | -250 |
| (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te(N ₃) ₂ (32) | 934 | n.b. | -137 | -246 |
| (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te(N ₃) ₂ (33) | 1147 | -300 | -136 | -207 |
| (<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ Te(N ₃) ₂ (34) | 1117 | -300 | -136 | -208 |
| (C ₆ H ₅) ₂ Te(N ₃) ₂ (35) | 983 | -289 | -137 | -200 |
| (C ₆ F ₅) ₂ Te(N ₃) ₂ (36) | 807 | -284 | -141 | -186 |
| CH ₃ Te(N ₃) ₃ (37) | 1405 (^a) | -325 | -137 | -244 |
| C ₂ H ₅ Te(N ₃) ₃ (38) | 1363 | n.b. | -140 | -243 |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ Te(N ₃) ₃ (39) | 1378 | n.b. | -140 | -238 |
| <i>i</i> -C ₃ H ₇ Te(N ₃) ₃ (40) | 1399 | n.b. | -140 | -240 |
| C ₆ H ₅ Te(N ₃) ₃ (41) | 1284 | n.b. | -139 | -228 |
| (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ Te(N ₃) ₃ (42) | 1252 (^b) | -324 | -141 | -286 |
| TeCl ₃ N ₃ (43) | 1670 | -267 | -146 | -172 |
| TeCl ₂ (N ₃) ₂ (44) | 1648 | -252 | -145 | -168 |

(^a) in CD₃CN; (^b) in CD₂Cl₂

G LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **35** (1840) 111.
- [2] F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **84** (1852) 69.
- [3] F. Wöhler, J. Dean, *Ann. Chem. Pharm. n. R.* **17** (1855) 233.
- [4] L. Tschugaeff, W. Chlopin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47** (1914) 1274.
- [5] J. J. Berzelius, *Schweiggers J. Chem. Phys.* **33** (1822) 29.
- [6] K. T. Higa, D. C. Harris, *Organometallics* **8** (1989) 1674.
- [7] K. K. Bhasin, V. Gupta, R. Khajuria, R. P. Sharma, *Indian J. Chem.* **25** (1993) 590.
- [8] V. Srivasta, R. Batheja, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.* **484** (1994) 93.
- [9] C. A. Kraus, C. Y. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.* **44** (1922) 1999.
- [10] K. Ramasamy, P. Shanmugam, *Z. Naturforsch., Teil B* **32** (1977) 605.
- [11] J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* **4** (1962) 862.
- [12] B. A. Trofimov, S. V. Amosova, N. K. Gurasova, V. A. Potapov, A. A. Tatarinova, *Sulfur Lett.* **1** (1983) 151.
- [13] J. T. B. Ferreira, A. R. M. Oliveira, J. V. Comasseto, *Synth. Commun.* **19** (1989) 239.
- [14] T. N. Bell, B. J. Pullman, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **16** (1963) 722.
- [15] A. Haas, *Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements*, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Suppl. Vol. 3, **1987**.
- [16] S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 563.
- [17] R. Kasemann, C. Lichenheim, G. Nowicki, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 213.
- [18] L. Engman, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 274.
- [19] A. Osuka, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5109.
- [20] D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina, W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, N. J. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4438.
- [21] T. S. Butcher, M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 5677.
- [22] F. F. Knapp Jr., K. R. Ambrose, A. P. Callaghan, *J. Nucl. Med.* **21** (1980) 251.

- [23] M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 245.
- [24] M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *Organometallics* **7** (1988) 245.
- [25] J. B. Mullin, J. C. Irvine, D. J. Ashen, *J. Cryst. Growth* **55** (1981) 455.
- [26] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 398.
- [27] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23** (1890) 3023.
- [28] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1836.
- [29] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchold, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 1334.
- [30] B. Krakow, R. C. Lord, G. O. Neely, *J. Mol. Spectrosc.* **27** (1968) 198.
- [31] E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **96** (1954) 497.
- [32] M. Kreuger, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444** (1974) 71.
- [33] K. O. Christe, D. Christen, H. Oberhammer, C. H. Schack, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4283.
- [34] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 4015.
- [35] D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972** 847.
- [36] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 504.
- [37] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **107** (1995) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 511.
- [38] T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **130** (1997) 443.
- [39] B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 1792.
- [40] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2899.
- [41] T. J. Maricich, V. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7770.
- [42] A. Haas, Th. Mischo, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 1902.
- [43] R. J. Shodza, J. A. Vernon, *J. Org. Chem.* **32** (1987) 2876.
- [44] M. Nojima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1979** 1811.

- [45] A. Hassner, A. S. Amarasekara, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5185.
- [46] J. F. Huot, F. Outurquin, C. Paulmier, *Chem. Lett.* **1991** 1957.
- [47] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
- [48] N. Wiberg, G. Schwenk, K.-H. Schmid, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1209.
- [49] R. F. Ziolo, K. Pritchett, *J. Organomet. Chem.* **116** (1976) 211.
- [50] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 1687.
- [51] W. Fimml, F. Sladky, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1131.
- [52] P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1609.
- [53] J. Aust, A. Haas, M. Kauch, A. Pritsch, B. Stange, *J. Fluorine Chem.* **96** (1999) 147.
- [54] S. Gockel, A. Haas, V. Probst, R. Boese, I. Müller, *J. Fluorine Chem.* **102** (2000) 301.
- [55] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, O. P. Ruscitti, *J. Organomet. Chem.* **577** (1999) 69.
- [56] W. R. McWhinnie, M. G. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 199.
- [57] F. A. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [58] K. K. Bhasin, V. Gupta, A. Gantam, R. P. Sharma, *Synth. Commun.* **20** (1990) 2191.
- [59] Y. Aso, H. Yamashita, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5627.
- [60] J. Kischkewitz, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **547** (1987) 167.
- [61] a) K. J. Wynne, P. S. Pearson, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 106; b) K. J. Wynne, P. S. Pearson, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1871.
- [62] D. P. Rainville, R. A. Zingaro, R. A. Meyers, *J. Fluorine Chem.* **16** (1980) 245.
- [63] B. Wilkes, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **27** (1980) 115.
- [64] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **41** (1985) 321.
- [65] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **48** (1990) 207.
- [66] M. Baum, J. Beck, A. Haas, W. Herrendorf, C. Monsé, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 11.

- [67] J. Aramini, R. J. Batchelor, C. H. W. Jones, F. W. B. Einstein, R. D. Sharma, *Can. J. Chem.* **47** (1987) 2643.
- [68] D. Naumann, L. Ehmanns, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1269.
- [69] C. H. W. Jones, R. D. Sharma, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 987.
- [70] S. Gockel, A. Haas, V. Probst, R. Boese, I. Müller, *J. Fluorine Chem.* **102** (2000) 301.
- [71] J. Beck, A. Haas, W. Herrendorf, H. Heuduk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 4463.
- [72] B. Krumm, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5222.
- [73] T. Lewe, D. Naumann, G. Nowicki, H. Scheider, W. Tyrre, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 122.
- [74] a) F. Krafft, R. E. Lyons, *Chem. Ber.* **27** (1884) 1768; b) W. H. H. Günther, J. Nepywoda, J. Y. C. Chun, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) 19; c) H. Reinboldt, N. Petragani, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1270.
- [75] W. McFarlane, F. J. Berry, B. C. Smith, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 139.
- [76] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569** (1989) 158.
- [77] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1359.
- [78] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 317.
- [79] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **40** (2001) *im Druck*.
- [80] H. J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 1251.
- [81] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 2047, und darin enthaltene Literaturangaben.
- [82] a) M. T. Chen, J. W. George, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 401; b) G. M. Bogolyubov, Y. N. Shlyk, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (1969) 1768; c) J.-L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **79** (1970) 353; d) L. Engman, M. P. Cava, *Organometallics* **1** (1982) 470; e) M. Akiba, M. V. Lakshmikantham, K.-Y. Jen, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4819.

- [83] a) I. Ruppert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3023; b) S. Herberg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492** (1982) 95.
- [84] a) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11** (1957) 339; b) R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79** (1967) 885; c) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **47** (1970) 18; d) R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.* (1963) 4672; e) R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 818; f) R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **39** (1961) 318; g) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, van Nostrand Reinhold, London, **1972**; h) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1991**.
- [85] F. J. Berry, A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 2306.
- [85] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Auflage, The Chemical Rubber Co., Cleveland/USA, **1971–1972**.
- [87] G. C. Hayward, P. J. Hendra, *J. Chem. Soc.* (1969) 1760.
- [88] R. F. Ziolo, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 229.
- [89] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, *Z. Anorg. Allg. Chem. zur Publikation eingereicht*.
- [90] W. R. McWhinnie, M. G. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 199.
- [91] J. H. Baily, J. E. Drake, M. L. Y. Wong, *Can. J. Chem.* **51** (1991) 1948.
- [92] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 251.
- [93] G. D. Christofferson, R. A. Sparks, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 782.
- [94] J. D. Korp, I. Bernal, J. C. Turley, G. E. Martin, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2556.
- [95] a) N. Petraghani, *Tetrahedron* **11** (1960) 15; b) M. T. Chen, J. W. George, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 401.
- [96] J. Bergmann, *Tetrahedron* **28** (1972) 3323.
- [97] G. D. Christofferson, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 249.
- [98] P. C. Srivasta, A. Singh, S. Bajpai, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **575** (1999) 261.
- [99] C. Knobler, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 612.

- [100] P. H. Bird, V. Kumar, B. C. Pant, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2487.
- [101] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *Acta Crystallogr.* **B38** (1982) 2677.
- [102] M. R. Detty, H. R. Luss, J. M. McKelvey, S. M. Geer, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1692.
- [103] N. Al-Salim, A. A. West, W. R. McWhinnie, T. A. Hamar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 2363.
- [104] S. C. Menon, H. B. Singh, R. P. Patel, K. Das, R. J. Butcher, *Organometallics* **16** (1997) 563.
- [105] T. S. Cameron, R. B. Amero, C. Chan, R. E. Cordes, *Cryst. Struct. Commun.* **9** (1980) 543.
- [106] M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [107] a) K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 299; b) K. J. Wynne, J. Puckett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1532.
- [108] W. Gombler, *Phosphorus and Sulfur* **38** (1988) 231.
- [109] a) M. Asahara, M. Tanaka, T. Erabi, M. Wada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 3494; b) Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **498** (1995) 49.
- [110] a) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512; b) R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 1.
- [111] W. Beck, W. Becker, W. Derbyshire, N. Cogan, A. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 245.
- [112] D. Herbison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **7** (1964) 515.
- [113] P. Geissler, T. M. Klapötke, H. J. Kroth, *Spectrochim. Acta* **51A** (1995) 1075.
- [114] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5426.
- [115] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [116] A. F. Janzen, K. Alam, B. J. Blackburn, *J. Fluorine Chem.* **42** (1983) 173.
- [117] X. Ou, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **101** (2000) 279.

- [118] C. Lau, H. Krautscheid, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1375.
- [119] J. Passmore, G. Schatte, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2311.
- [120] a) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 2149; b) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2359; c) A. Haas, J. Kaprowski, M. Pryka, *Chem. Ber.* **125** (1992) 789.
- [121] T. Chivers, X. Gao, N. Sandblom, G. Schatte, *Phosphorus and Sulfur* **136** (1998) 11.
- [122] K. Seppelt, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 33.
- [123] Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [124] M. J. Collins, J. A. Ripmeester, J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4113.
- [125] a) F. H. Musa, W. R. McWhinnie, A. W. Downs, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) C43; b) F. H. Musa, W. R. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 37.
- [126] R. Boese, J. Dworak, A. Haas, M. Pryka, *Chem. Ber.* **128** (1995) 477.
- [127] J. Aust, A. Haas, M. Kauch, A. Pritsch, B. Stange, *J. Fluorine Chem.* **96** (1999) 147.
- [128] S. Gockel, A. Haas, V. Probst, R. Boese, I. Müller, *J. Fluorine Chem.* **102** (2000) 301.
- [129] R. W. Gedridge Jr., D. C. Harris, K. T. Higa, R. A. Nissan, *Organometallics* **8** (1989) 2817.
- [130] D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Mogias, B. Wilkes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **608** (1992) 69.

- [131] a) S. A. Glover, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1980) 1338; b) C. S. Smith, J.-S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *Organometallics* **1** (1982) 350.
- [132] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 709.
- [133] T. M. Klapötke, B. Krumm, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [134] T. N. Bell, B. J. Pullman, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **16** (1963) 722.
- [135] D. Naumann, *persönliche Mitteilung*.
- [136] D. Seebach, A. K. Beck, *Chem. Ber.* **108** (1975) 314.
- [137] a) I. D. Sadekov, V. I. Minkin, *Rus. Chem. Rev.* **64** (1995) 491; b) E. Schulz-Lang, R. M. Fernandes Junior, E. T. Silveira, U. Abram, E. M. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1401.
- [138] W. Dukat, F. Gall, C. Meyer, D. Mootz, D. Naumann, G. Nowicki, K. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1269.
- [139] P. Llabres, O. Didberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr.* **B28** (1972) 2438.
- [140] O. P. Ruscitti, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- [141] H. Duddeck, P. Wagner, S. Gegner, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1205.
- [142] H. Eggert, O. Nielsen, L. Henriksen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1725.
- [143] H. Duddeck, P. Wagner, A. Biellaß, *Magn. Res. Chem.* **29** (1991) 248.
- [144] H. Duddeck, A. Biellaß, *Magn. Res. Chem.* **32** (1994) 303.
- [145] a) D. S. Stephenson, G. Binsch, *J. Magn. Res.* **32** (1978) 145; b) D. S. Stephenson, Programm DNMR5, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1994**.
- [146] K. L. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, O. P. Ruscitti, *Publikation in Vorbereitung*.
- [147] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Leipzig – Berlin – Heidelberg, Edition deutscher Verlag der Wissenschaften, **1993**.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

| | |
|-----------------------|----------------------------|
| Name | Oliver Ruscitti |
| Anschrift | Marsstr. 84, 80335 München |
| Geburtsdatum | 06.12.72 |
| Geburtsort | München |
| Staatsangehörigkeiten | deutsch und italienisch |
| Familienstand | ledig |

Schul Ausbildung

| | |
|-------------------|---|
| 09.1979 – 07.1981 | Grundschule Kath. Familienwerk e. V., Pullach |
| 09.1981 – 09.1983 | Grundschule an der Wilhelmstr., München |
| 09.1983 – 06.1992 | Gisela-Gymnasium, München |

Studium

| | |
|-------------------|---|
| 11.1992 – 05.1995 | Grundstudium Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München |
| 05.1995 | Diplomvorprüfung |
| 05.1995 – 07.1997 | Hauptstudium Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München |
| 07.1997 | Diplomhauptprüfung |
| 09.1997 – 03.1998 | Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Th. M. Klapötke |
| Seit 04.1998 | Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Th. M. Klapötke |

Berufstätigkeit

| | |
|-------------------|---|
| 09.1997 – 03.1998 | Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München |
| Seit 04.1998 | Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München |

PUBLIKATIONSLISTE

„Synthesis and characterization of dicyclohexyl telluride; Raman spectra and multinuclear NMR studies of dialkyl tellurides“

K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, O. P. Ruscitti, *J. Organomet. Chem.* **577** (1999) 69.

„First Synthesis and Structures of Aryltellurium(IV) Diazides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5426.

„Spectroscopic and Structural Studies on Polyfluorophenyl Tellurides and Tellurium(IV) Dihalides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **40** (2001) im Druck.

„New Aspects in the Chemistry of Aromatic and Fluoroaromatic Selenium and Tellurium Compounds: Similarities and Diversities“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.

„Chlorination and Bromination of Dialkyl Tellurides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

„The reactivity of perfluoroaryltellurium(IV) dihalides towards cyanide; crystal structures of $(C_6F_5)_3TeCl$ and $C_6F_5TeTeC_6F_5$ “

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *J. Fluorine Chem.*, zur Publikation eingereicht.

„Novel Organotellurium(IV) diazides and triazides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, A. Schiller, *Inorg. Chem.*, Manuskript in Vorbereitung.

Posterbeiträge:

„Synthesis and Chemistry of Fluorinated Aromatic Tellurium Halides and Pseudohalides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti,

16th *International Symposium on Fluorine Chemistry*, July 16–21, **2000**, Durham, 2P-72.

„Synthesis and Chemistry of Fluorinated Aromatic Tellurium Halides and Pseudohalides“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti,

8th *International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium*, August 6–11, **2000**, São Paulo, Brazil, PS-32.

Vorträge:

„New Aspects in the Chemistry of Aromatic and Fluoroaromatic Selenium and Tellurium Compounds: Similarities and Diversities“

T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti,

8th *International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium*, August 6–11, **2000**, São Paulo, Brazil, OC-03.