

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Die facettenreiche Chemie von
Alkylendioxy-Verbindungen des Tellurs:
 λ^4 -Tellane,
Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und
 λ^6 -Tellane

Felix W. Roßner

aus
Basel, Schweiz

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Absatz 3 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie und Pharmazie vom 29. Januar 1998, in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010, von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet. Verwendete Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

München, den 02. Januar 2012

Felix W. Roekner

Dissertation eingereicht am: 03. Januar 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am: 13. März 2012

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	8
Tabellenverzeichnis	11
Konventionen	13
1. Einleitung	17
1.1. Thematische Einordnung der Arbeit	17
1.2. Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur(IV) und Tellur(VI)	18
1.2.1. λ^4 -Tellane: $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_2$	18
1.2.2. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide: $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$	19
1.2.3. λ^6 -Tellane: $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ und $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_3$	21
2. Aufgabenstellung	23
3. Ergebnisse	24
3.1. Die drei untersuchten Verbindungsklassen	24
3.2. λ^4 -Tellane	26
3.2.1. Übersicht untersuchter Bis(alkylendioxy)- λ^4 -tellane	26
3.2.2. Methoden zur Synthese von λ^4 -Tellanen	28
3.2.3. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten	29
3.2.3.1. $\text{Te}(\text{trans-1,2-CptdH}_{-2})_2$ (3)	29
3.2.3.2. $\text{Te}(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})_2$ (4)	29
3.2.3.3. $\text{Te}[(1S,2S)\text{-trans-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (5)	29
3.2.3.4. $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6)	29
3.2.4. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten	31
3.2.4.1. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (7)	31
3.2.4.2. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})_2$ (8)	31
3.2.4.3. $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_{-2})_2$ (10)	34
3.2.4.4. $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})_2$ (11)	34
3.2.4.5. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_{-2})_2$ (12)	34
3.2.5. Weitere verwendete Substituenten	36
3.3. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide	37
3.3.1. Übersicht untersuchter Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und beobachteter diolfreier Verbindungen	37
3.3.2. Methoden zur Synthese von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden	40
3.3.3. Diolfreie Verbindungen	41
3.3.3.1. $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})]$ (13)	41
3.3.3.2. $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (14)	42
3.3.3.3. $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (15)	42

3.3.3.4.	$(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6]$ (16)	42
3.3.3.5.	$[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (17)	43
3.3.4.	Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten	45
3.3.4.1.	$\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]$ (18)	45
3.3.4.2.	$\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (19)	46
3.3.4.3.	$\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (20)	46
3.3.4.4.	$\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]$ (22)	47
3.3.4.5.	$\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (23)	47
3.3.4.6.	$\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (24)	49
3.3.4.7.	$\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (25)	51
3.3.4.8.	$\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (26)	51
3.3.5.	Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten	51
3.3.5.1.	$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (27)	53
3.3.5.2.	$[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (31)	54
3.3.5.3.	$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (33)	54
3.3.6.	Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten (nicht optimierte Synthesebedingungen)	57
3.3.6.1.	$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}3,4\text{H}_{-2})]^-$ (28)	57
3.3.6.2.	$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (29)	57
3.3.6.3.	$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]^-$ (30)	57
3.3.6.4.	$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (32)	57
3.3.6.5.	Weitere verwendete Pentosen	58
3.3.6.6.	$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Manf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (35)	58
3.3.6.7.	$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Galf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (37)	58
3.3.7.	Weitere verwendete Substituenten	58
3.4.	λ^6 -Tellane	60
3.4.1.	Übersicht untersuchter λ^6 -Tellane und beobachteter Nebenprodukte	60
3.4.2.	Methoden zur Synthese von λ^6 -Tellanen	62
3.4.3.	Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane	63
3.4.3.1.	$\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (42)	63
3.4.3.2.	$\text{Te}(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (43)	63
3.4.3.3.	$\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (44)	65
3.4.4.	Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane	65
3.4.4.1.	$\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47)	65
3.4.5.	Die Zweikernige Verbindung $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (48)	67
3.4.6.	Beobachtete Nebenprodukte	67
3.4.6.1.	Reaktion von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit	67
3.4.6.2.	Reaktion von Orthotellursäure mit Tetraphenylglycol	68
3.4.7.	Weitere verwendete Substituenten	70
3.5.	DFT-Rechnungen	71
3.5.1.	Strukturoptimierung und Frequenzanalyse	71
3.5.2.	Chemische Verschiebungen	71
3.5.3.	Bindungssituation	80
3.5.3.1.	NBO-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane	81
3.5.3.2.	NRT-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane	85

4. Diskussion	89
4.1. Grundlegende Eigenschaften und Gemeinsamkeiten der drei untersuchten Verbindungsklassen	89
4.1.1. Das Tellurzentrum	89
4.1.2. Verwendete Substituenten	89
4.1.3. Synthese und Hydrolyse der Verbindungen sowie NMR-Spektroskopie der Produkte in Lösung	90
4.1.3.1. Synthesen	90
4.1.3.2. Hydrolysestabilitäten	90
4.1.3.3. ^{125}Te -NMR-Verschiebungen	91
4.1.3.4. ^{13}C -NMR-CIS-Werte	91
4.1.3.5. NMR-Lösemittel	91
4.2. Spezifische Eigenschaften der drei untersuchten Verbindungsklassen	92
4.2.1. λ^4 -Tellane	92
4.2.2. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide	93
4.2.3. λ^6 -Tellane	100
4.3. DFT-Rechnungen	102
4.3.1. Strukturoptimierungen	102
4.3.2. NMR-Rechnungen	102
4.3.3. Bindungssituation	102
5. Zusammenfassung	106
6. Experimentelles	109
6.1. Analytische Methoden	109
6.1.1. Röntgendiffraktometrie	109
6.1.2. NMR-Spektroskopie	109
6.1.3. Schwingungsspektroskopie	109
6.1.4. Massenspektrometrie	110
6.1.5. Elementaranalysen	110
6.2. Edukte und Lösemittel	110
6.3. Eduktsynthese	112
6.3.1. Darstellung von Tetramethoxy- λ^4 -tellan	112
6.4. λ^4 -Tellane	113
6.4.1. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten	113
6.4.1.1. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-CptdH}_{-2})_2$ (3)	113
6.4.1.2. Darstellung von $\text{Te}(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2$ (4)	113
6.4.1.3. Darstellung von $\text{Te}[(1S,2S)\text{-}\textit{trans}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2}]_2$ (5)	114
6.4.1.4. Darstellung von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6)	115
6.4.2. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten	116
6.4.2.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})_2$ (7)	116
6.4.2.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}3,4\text{H}_{-2})_2$ (8)	117
6.4.2.3. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3,4\text{H}_{-2})_2$ (9)	118
6.4.2.4. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_{-2})_2$ (10)	118
6.4.2.5. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})_2$ (11)	119
6.4.2.6. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}2,3\text{H}_{-2})_2$ (12)	120
6.5. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide	121

6.5.1.	Diolfreie Verbindungen	121
6.5.1.1.	Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})]$ (13)	121
6.5.1.2.	Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (14)	121
6.5.1.3.	Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (15)	122
6.5.1.4.	Darstellung von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6]$ (16)	122
6.5.1.5.	Darstellung von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (17)	123
6.5.2.	Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten	123
6.5.2.1.	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]$ (18)	123
6.5.2.2.	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (19)	124
6.5.2.3.	Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (20)	124
6.5.2.4.	Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]$ (22)	125
6.5.2.5.	Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (23)	126
6.5.2.6.	Darstellung von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (24)	126
6.5.2.7.	Darstellung von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (25)	127
6.5.2.8.	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (26)	128
6.5.3.	Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten	128
6.5.3.1.	Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})]^-$ (27)	128
6.5.3.2.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})]^-$ (28)	129
6.5.3.3.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})]^-$ (29)	130
6.5.3.4.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_{-2})]^-$ (30)	130
6.5.3.5.	Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})]^-$ (31)	131
6.5.3.6.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx2,3H}_{-2})]^-$ (32)	131
6.5.3.7.	Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf1,2H}_{-2})]^-$ (33)	132
6.5.3.8.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Manf2,3H}_{-2})]^-$ (35)	132
6.5.3.9.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Galf1,2H}_{-2})]^-$ (37)	133
6.5.4.	Weitere verwendete Substituenten	133
6.5.4.1.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(1,3\text{-PrpdH}_{-2})]^-$ (38)	133
6.5.4.2.	Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{ThreH}_{-2})]^-$ (39)	134
6.6.	λ^6 -Tellane	135
6.6.1.	Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane	135
6.6.1.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (42)	135
6.6.1.2.	Darstellung von $\text{Te}(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (43)	136
6.6.1.3.	Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (44)	136
6.6.2.	Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane	137
6.6.2.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{EthdH}_{-2})_3$ (45)	137
6.6.2.2.	Darstellung von $\text{Te}(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})_3$ (46)	138
6.6.2.3.	Darstellung von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47)	138
6.6.3.	Zweikernige Verbindung: Darstellung von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (48)	139
6.6.4.	Beobachtete Nebenprodukte	140
6.6.4.1.	Reaktion von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit zu 49	140
6.6.4.2.	Reaktion von Orthotellursäure mit Tetraphenylglycol zu 50	140

A. Details der Röntgenstrukturanalysen

142

B. Projektionen der Elementarzellen	149
Quellen und Hilfsmittel	168
Lebenslauf	173
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	174

Abbildungsverzeichnis

1.1. Unterschiede in der räumlichen Struktur der in dieser Arbeit darzustellenden Zielverbindungen.	19
1.2. Octa- <i>O</i> -bis-(<i>R,R</i>)-tartrat Ditellan (<i>SAS</i>).	19
1.3. Ammoniumtrichlor(ethyldioxy)- λ^4 -tellanuid (<i>AS-101</i>).	20
1.4. Orthotellursäurepolysilylester.	22
3.1. Vereinfachte Synthesepfade.	25
3.2. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten λ^4 -Tellane mit 1,2-Diol-basierten Substituenten.	26
3.3. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten λ^4 -Tellane mit Glycose-basierten Substituenten.	27
3.4. Kristallstruktur von <i>syn/syn</i> -Te[(<i>1S,2S</i>)- <i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂] ₂ (<i>syn/syn-5</i>).	30
3.5. Intermolekulare Tellur-Sauerstoff-Kontakte in der Kristallstruktur von <i>syn/syn</i> -Te[(<i>1S,2S</i>)- <i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂] ₂ (<i>syn/syn-5</i>).	30
3.6. Kristallstruktur von <i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti-7</i>).	32
3.7. ¹³ C-NMR-Spektrum von Te(Me- β -D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (7).	32
3.8. Kristallstruktur von <i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Ribp3,4H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti-8</i>).	33
3.9. Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von <i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Ribp3,4H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti-8</i>).	33
3.10. ¹³ C-NMR-Spektrum von Te(Me- α -D-Manp2,3H ₋₂) ₂ (11).	35
3.11. ¹³ C-NMR-Spektrum von Te(Me- β -D-Galp2,3H ₋₂) ₂ (12).	35
3.12. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten Trichlor(alkyldioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol-basierten Substituenten und beobachteter diolfreier Verbindungen.	37
3.13. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten Trichlor(alkyldioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol- und Glycose-basierten Substituenten.	38
3.14. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten Trichlor(alkyldioxy)- λ^4 -tellanuide mit Glycose-basierten und weiteren verwendeten Substituenten.	39
3.15. Kristallstruktur von PPN[TeCl ₄ (OH)] · Dioxan (13 · Dioxan).	41
3.16. Kristallstruktur von PPN[TeCl ₄ (OMe)] (14).	42
3.17. Kristallstruktur von (PPN) ₂ [TeCl ₆] (15).	43
3.18. Kristallstruktur von (K@18K6) ₂ [TeCl ₆] in (K@18K6) ₃ [TeCl ₄ (OMe)][TeCl ₆] · 2 MeOH (16 · 2 MeOH).	44
3.19. Kristallstruktur von [TeCl ₄ (OMe)] ⁻ in (K@18K6) ₃ [TeCl ₄ (OMe)][TeCl ₆] · 2 MeOH (16 · 2 MeOH).	44
3.20. Kristallstruktur von [TeCl(OH)O _{2/2}] · DMA] _x (17).	45
3.21. Kristallstruktur von NH ₄ [TeCl ₃ (<i>rac</i> -1,2-PrpdH ₋₂)] (19).	46

3.22. Kristallstruktur von PPN[TeCl ₃ (2,3-ButdH ₋₂)] (20).	47
3.23. Kristallstruktur von PPN[TeCl ₃ (<i>cis</i> -1,2-CptdH ₋₂)] (22).	48
3.24. Kristallstruktur von PPN[TeCl ₃ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₂)] (23).	49
3.25. Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · HCl · MeOH (24 · HCl · MeOH).	50
3.26. Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · HCl · MeOH (24 · HCl · MeOH).	50
3.27. Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>rac-trans</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · MeOH (25 · MeOH).	52
3.28. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>rac-trans</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · MeOH (25 · MeOH).	52
3.29. Kristallstruktur von NH ₄ [TeCl ₃ (AnErytH ₋₂)] (26).	53
3.30. ¹³ C-NMR-Spektrum von [TeCl ₃ (Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂)] ⁻ (27).	54
3.31. ¹³ C-NMR-Spektrum von [TeCl ₃ (β-D-Ribf2,3H ₋₂)] ⁻ (31).	55
3.32. ¹³ C-NMR-Spektrum von [TeCl ₃ (α-D-Glcf1,2H ₋₂)] ⁻ (33).	56
3.33. ¹³ C-NMR-Spektrum von [TeCl ₃ (D-ThreH ₋₂)] ⁻ (39).	59
3.34. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten Bis(alkylendioxy)-λ ⁶ -tellane.	60
3.35. Übersicht der dargestellten und charakterisierten sowie quantenchemisch berechneten Tris(alkylendioxy)-λ ⁶ -tellane und bei den Synthesen beobachteter Nebenprodukte.	61
3.36. Kristallstruktur von Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂) ₂ (OH) ₂ (43).	64
3.37. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂) ₂ (OH) ₂ (43).	64
3.38. Kristallstruktur von Te(AnErytH ₋₂) ₃ (47).	66
3.39. Kristallstruktur von [Te(PinaH ₋₂) ₂ (O) _{2/2}] ₂ (48).	67
3.40. Vermuteter Bildungsmechanismus des Vollacetals 49	68
3.41. Kristallstruktur des Vollacetals 49	69
3.42. Kristallstruktur des Ethers 50	69
3.43. Korrelation experimenteller ¹³ C chemischer Verschiebungen und berechneter Abschirmkonstanten der λ ⁴ -Tellane.	78
3.44. Korrelation experimenteller ¹³ C chemischer Verschiebungen und berechneter Abschirmkonstanten der Trichlor(alkylendioxy)-λ ⁴ -tellanuide.	79
3.45. Korrelation experimenteller ¹³ C chemischer Verschiebungen und berechneter Abschirmkonstanten der Bis(alkylendioxy)-λ ⁶ -tellane und Tris(alkylendioxy)-λ ⁶ -tellane.	80
3.46. Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von <i>anti/anti</i> -Te(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti-7</i>).	82
3.47. Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von [TeCl ₃ (AnErytH ₋₂)] ⁻ (26).	83
3.48. Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂) ₂ (OH) ₂ (43).	84
3.49. Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von Te(AnErytH ₋₂) ₃ (47).	84
3.50. Ergebnisse der NRT-Analyse für <i>anti/anti</i> -Te(AnErytH ₋₂) ₂ (<i>anti/anti-6</i>).	86
3.51. Ergebnisse der NRT-Analyse für [TeCl ₃ (EthdH ₋₂)] ⁻ (18).	87
3.52. Ergebnisse der NRT-Analyse für [TeCl ₃ (AnErytH ₋₂)] ⁻ (26).	87
3.53. Ergebnisse der NRT-Analyse für TeCl ₂ (<i>rac-trans</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ (25).	88

3.54. Ergebnisse der NRT-Analysen für $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (43) und für $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47).	88
4.1. Vergleich von ^{125}Te -NMR-Verschiebungen.	91
4.2. Chlor-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentrationen in wässriger Lösung.	94
4.3. Vereinfachte Synthesepfade der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide.	97
B.1. Projektion der Elementarzelle von $\text{syn/syn-Te}[(1S,2S)\text{-trans-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (syn/syn-5).	149
B.2. Projektion der Elementarzelle von $\text{anti/anti-Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (anti/anti-7).	150
B.3. Projektion der Elementarzelle von $\text{anti/anti-Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})_2$ (anti/anti-8).	151
B.4. Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})] \cdot \text{Dioxan}$ (13 · Dioxan).	152
B.5. Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (14).	153
B.6. Projektion der Elementarzelle von $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (15).	154
B.7. Projektion der Elementarzelle von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (16 · 2 MeOH).	155
B.8. Projektion der Elementarzelle von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (17).	155
B.9. Projektion der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (19).	156
B.10. Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (20).	157
B.11. Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]$ (22).	158
B.12. Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (23).	159
B.13. Projektion der Elementarzelle von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (24 · HCl · MeOH).	160
B.14. Projektion der Elementarzelle von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (25 · MeOH).	161
B.15. Projektion der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (26).	162
B.16. Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (43).	163
B.17. Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47).	164
B.18. Projektion der Elementarzelle von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (48).	165
B.19. Projektion der Elementarzelle des Vollacetals 49	166
B.20. Projektion der Elementarzelle des Ethers 50	167

Tabellenverzeichnis

3.1.	Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von <i>anti/anti</i> -Te(Me-β-D-Ribp3,4H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti</i> - 8).	34
3.2.	Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · HCl · MeOH (24 · HCl · MeOH).	49
3.3.	Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von TeCl ₂ (<i>rac-trans</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · MeOH (25 · MeOH).	51
3.4.	Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂) ₂ (OH) ₂ (43).	63
3.5.	Vergleich berechneter und experimenteller Bindungslängen und -winkel der λ ⁴ -Tellane <i>syn/syn</i> - 5 , <i>anti/anti</i> - 7 und <i>anti/anti</i> - 8	71
3.6.	Vergleich berechneter und experimenteller Bindungslängen und -winkel der Trichlor(alkylendioxy)-λ ⁴ -tellanuide 19 , 20 und 22	72
3.7.	Vergleich berechneter und experimenteller Bindungslängen und -winkel der Trichlor(alkylendioxy)-λ ⁴ -tellanuide 23 und 26	72
3.8.	Vergleich berechneter und experimenteller Bindungslängen und -winkel der λ ⁶ -Tellane 43 und 47	72
3.9.	Korrigierte berechnete und experimentell ermittelte ¹³ C chemische Verschiebungen der λ ⁴ -Tellane 1–6	73
3.10.	Korrigierte berechnete und experimentell ermittelte ¹³ C chemische Verschiebungen der λ ⁴ -Tellane 7–12	74
3.11.	Korrigierte berechnete und experimentell ermittelte ¹³ C chemische Verschiebungen der Trichlor(alkylendioxy)-λ ⁴ -tellanuide 18–23 , 26 und 38	75
3.12.	Korrigierte berechnete und experimentell ermittelte ¹³ C chemische Verschiebungen der Trichlor(alkylendioxy)-λ ⁴ -tellanuide 27–37	76
3.13.	Korrigierte berechnete und experimentell ermittelte ¹³ C chemische Verschiebungen der λ ⁶ -Tellane 40–47	77
4.1.	Bekannte Halogen- und Alkoxy-substituierte λ ⁴ -Tellane und -Tellanuide.	96
4.2.	Vergleich der Ergebnisse von NBO-Analysen für <i>syn/syn</i> - 5 , <i>anti/anti</i> - 6 und <i>anti/anti</i> - 7	103
4.3.	Vergleich der Ergebnisse von NBO-Analysen für 18 , 19 , 26 , 43 und 47	104
4.4.	Vergleich der durch NRT-Analysen ermittelten natürlichen Bindungsordnungen für <i>syn/syn</i> - 5 , <i>anti/anti</i> - 6 , 18 , 25 , 26 , 43 und 47	105
6.1.	Verwendete Chemikalien.	110
6.1.	Verwendete Chemikalien (Fortsetzung 1).	111
6.1.	Verwendete Chemikalien (Fortsetzung 2).	112

A.1.	Details der Röntgenstrukturanalysen von <i>syn/syn</i> -Te[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂] ₂ (<i>syn/syn</i> - 5), <i>anti/anti</i> -Te(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti</i> - 7) und <i>anti/anti</i> -Te(Me-β-D-Ribp3,4H ₋₂) ₂ (<i>anti/anti</i> - 8).	142
A.2.	Details der Röntgenstrukturanalysen von PPN[TeCl ₄ (OH)] · Dioxan (13 · Dioxan), PPN[TeCl ₄ (OMe)] (14) und (PPN) ₂ [TeCl ₆] (15).	143
A.3.	Details der Röntgenstrukturanalysen von (K@18K6) ₃ [TeCl ₄ (OMe)][TeCl ₆] · 2 MeOH (16 · 2 MeOH), [TeCl(OH)O _{2/2} · DMA] _x (17) und NH ₄ [TeCl ₃ (<i>rac</i> -1,2-PrpdH ₋₂)] (19).	144
A.4.	Details der Röntgenstrukturanalysen von PPN[TeCl ₃ (2,3-ButdH ₋₂)] (20), PPN[TeCl ₃ (<i>cis</i> -1,2-CptdH ₋₂)] (22) und PPN[TeCl ₃ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₂)] (23).	145
A.5.	Details der Röntgenstrukturanalysen von TeCl ₂ (<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · HCl · MeOH (24 · HCl · MeOH), TeCl ₂ (<i>rac-trans</i> -1,2-ChxdH ₋₁) ₂ · MeOH (25 · MeOH) und NH ₄ [TeCl ₃ (AnErytH ₋₂)] (26).	146
A.6.	Details der Röntgenstrukturanalysen von Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH ₋₂) ₂ (OH) ₂ (43) und Te(AnErytH ₋₂) ₃ (47).	147
A.7.	Details der Röntgenstrukturanalysen von [Te(PinaH ₋₂) ₂ (O) _{2/2}] ₂ (48), des Vollacetals 49 und des Ethers 50	148

Konventionen

Einheiten und Bezeichnungen

- Physikalische Einheiten und Einheitenvorsätze werden in Übereinstimmung mit den Regelungen des internationalen Einheitensystems (SI) verwendet. Davon abweichend wird die Längeneinheit Angström bei interatomaren Abständen verwendet.
- Im laufenden Text wird bei der Verwendung der Begriffe „ ^{13}C -NMR“ und „ ^{125}Te -NMR“ die bei der Messung dieser Spektren routinemäßig durchgeführte Protonen-Breitbandentkopplung nicht explizit angegeben.
- Werte des CIS (*coordination induced shift*) werden gemäß Gleichung 0.1 auf Seite 16 berechnet. Positive Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung, negative Werte einer Hochfeldverschiebung.
- Kohlenstoffatome, die zwei Bindungen von einem Telluratom entfernt sind, werden als α -Kohlenstoffatome oder C_α bezeichnet. Kohlenstoffatome, die drei Bindungen von einem Telluratom entfernt sind, werden als β -Kohlenstoffatome oder C_β bezeichnet.
- In Abbildungen zu Röntgenstrukturanalysen wird folgendes Farbschema verwendet: Tellur (cyan), Kohlenstoff (schwarz), Wasserstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Kalium (dunkelblau), Chlor (grün), Phosphor (orange), Stickstoff (dunkelblau). In Projektionen von Elementarzellen wird für die Basisvektoren folgendes Farbschema verwendet: \vec{a} (rot), \vec{b} (grün), \vec{c} (blau).

Nomenklatur der Produkte

λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane erhalten ihre Bezeichnung ausgehend von den jeweiligen Tellanen (H_4Te und H_6Te), entsprechend der substitutiven Nomenklatur, in Einklang mit den aktuell gültigen IUPAC-Empfehlungen.^[1]

Abkürzungen für Diole und Polyole

Die Abkürzungen für Glycosen werden bei Bedarf zur Bezeichnung der Ringgröße mit den Suffixen „f“ für Furanosen, beziehungsweise „p“ für Pyranosen versehen.

AnEryt	Anhydroerythrit
Butd	Butandiol
Chxd	Cyclohexandiol
Cptd	Cyclopentandiol
Dmpd	2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (Neopentylglycol)
Ethd	Ethan-1,2-diol
Gal	Galactose
Glc	Glucose

Lyx	Lyxose
Man	Mannose
Pina	2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (Pinakol)
Prpd	Propandiol
Rib	Ribose
Thre	Threit
Tpgl	1,1,2,2-Tetraphenylglycol
Xyl	Xylose

Abkürzungen

2D	zweidimensional
äq	äquatorial
Amb-21	Amberlyst A-21
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ax	axial
ben	benachbart
BAD	Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellan
B.O.	Bindungsordnung
BSE	<i>biological system of the elements</i>
BSF	<i>batch scaling factor</i>
calc	<i>calculated</i> (berechnete Größe)
CAS	<i>chemical abstracts service</i>
CIS	<i>coordination-induced shift</i>
CN	<i>coordination number</i>
d	Dublett (bei NMR-Spektren)
DCI ⁺	Direkteinlass, chemische Ionisation, Detektion positiv geladener Ionen
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i>
esd	<i>estimated standard deviation</i>
f.	folgende (Singular)
FAB ⁺	<i>fast atom bombardment</i> , Detektion positiv geladener Ionen
FAB ⁻	<i>fast atom bombardment</i> , Detektion negativ geladener Ionen
ff.	folgende (Plural)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot(spektrometer)

geg	gegenüberliegend
ICP-AES	<i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
IL	Interleukin
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
18K6	18-Krone-6
LM	Lösemittel
m	Multipllett (bei NMR-Spektren)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NHO	<i>natural hybrid orbital</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance (spectroscopy)</i>
NPA	<i>natural population analysis</i>
NRT	<i>natural resonance theory</i>
o	oktaedrisch (bei NRT-Analysen)
obs	<i>observed</i> (beobachtete Größe)
po	pseudo-oktaedrisch (bei NRT-Analysen)
PP	Pseudopotential
ppm	<i>parts per million</i>
PPN	Bis(triphenylphosphan)-iminium
ptb	pseudo-trigonal-bipyramidal (bei NRT-Analysen)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (bei NMR-Spektren)
TAD	Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellan
THF	Tetrahydrofuran
TNF	<i>tumor necrosis factor</i>
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
ÜZ	Übergangszustand
vs.	<i>versus</i>
WA	Wasserabscheider
WW	Wechselwirkung
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Formelzeichen

α, β, γ	Winkel zwischen den Basisvektoren der Elementarzelle
a, b, c	Kantenlängen der Elementarzelle
c	Volumenkonzentration der Stoffmenge
d	Abstand
δ	isotrope chemische Verschiebung
$\Delta\rho_{\min/\max}$	minimale/maximale Restelektronendichte
E_{H}	Hartree-Energie
J	Absolutwert der skalaren Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
m	Masse
M	molare Masse
n	Stoffmenge
ρ_{calc}	aus kristallographischen Daten berechnete Raumdichte der Masse
r	Radius
R_{all}	konventioneller R -Wert (R_1 , alle Reflexe)
R_{int}	interner R -Wert (symmetrieäquivalente Reflexe)
R_{obs}	konventioneller R -Wert (R_1 , beobachtete Reflexe)
R_{σ}	mittleres $\sigma(I)/I$
σ	Abschirmkonstante (bei NMR-Rechnungen), Orbitalbezeichnung
T	Temperatur
$T_{\min/\max}$	minimale/maximale Transmission
θ	Beugungswinkel
\angle	Winkel
V	Volumen
w	Massenanteil
wR_{all}	gewichteter R -Wert (alle Reflexe in der Verfeinerung)
wR_{obs}	gewichteter R -Wert (beobachtete Reflexe)
S	Güteparameter (<i>goodness of fit</i>)
Z	Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle

Formeln

Werte des CIS (*coordination-induced shift*) $\Delta\delta$ eines Kerns X werden nach Gleichung 0.1 berechnet.

$$\Delta\delta(\text{X}) = \delta_{\text{Produkt}}(\text{X}) - \delta_{\text{Edukt}}(\text{X}) \quad (0.1)$$

1. Einleitung

1.1. Thematische Einordnung der Arbeit

Die Bioanorganische Chemie befindet sich im Grenzbereich zwischen Teilgebieten der Chemie, der Biologie und der Medizin – und damit im Zentrum der *life sciences*. Die Grundlagenforschung in diesem Bereich beschäftigt sich mit Transportformen und Transportmechanismen der Elemente in tierischen und pflanzlichen Organismen^[2] sowie der Biomineralisation.^[3,4] Des Weiteren steht die Ergründung und Bekämpfung von Erkrankungen des menschlichen Organismus im Mittelpunkt. Forschungserkenntnisse können somit zur Entwicklung von pharmakologisch aktiven Wirkstoffen und zur Verbesserung diagnostischer Verfahren herangezogen werden. Vor diesem Hintergrund werden beispielsweise von den p-Block-Elementen Diol- und Polyolester der jeweiligen Oxosäuren synthetisiert und untersucht.^[5–17] Zahlreiche Arbeiten führten bereits zu Verbindungen dieser Elemente mit Diolen und Polyolen, Hydroxycarbonsäuren, Glycosen und Nucleosiden. In der Reihe der Elemente Bor-Silicium-Arsen-Tellur wurden bereits Bor,^[5–8] Silicium^[9–12] und Arsen^[13] als Zentren realisiert. Außerdem existieren entsprechende Verbindungen des leichteren Tellur-Homologen, Selen.^[14,15] Es gibt viele weitere Beispiele für derartige Reaktionsprodukte, unter anderem mit Aluminium^[16] und Gallium^[16] sowie mit Germanium^[9,17] als Zentralelement.

Wird die erwähnte Reihe über das Tellur hinaus fortgesetzt befindet man sich bereits beim radioaktiven Astat, beim Überstreichen der homologen Reihe über das Tellur hinaus beim ebenfalls radioaktiven Polonium. Beim Fortschreiten innerhalb der fünften Periode trifft man auf Iod. In der Literatur finden sich kaum Hinweise auf Alkylendioxy-Verbindungen dieser Elemente. Einkristallröntgenstrukturen existieren nicht. Für Iod wurde 1984 die Umsetzung von Iodpentafluorid mit trimethylsilylierten Alkoholaten beschrieben.^[18] Für Polonium scheinen Ergebnisse in einem Konferenzbeitrag im Jahr 1967 über die Stabilität von Polonium(IV)-Chelat-Komplexen in Lösung erwähnt worden zu sein^[19] und für Astat wird keine Alkylendioxy-Chemie beschrieben.

Möglicherweise ist Tellur als Grenzfall der Elemente des p-Block zu sehen und es ist zunächst fraglich, ob es im Gegensatz zu Iod, Astat und Polonium als stabiles Zentrum isolierbarer Diol- oder Polyolverbindungen realisierbar ist, oder ob Experimente zur Synthese derartiger Verbindungen an dieser Stelle des Periodensystems zum Scheitern verurteilt sind.

Tellur entstammt zwar etymologisch dem lateinischen Begriff *tellus* (Erde), es steht jedoch nur an 75. Stelle der Elementhäufigkeiten in der Erdkruste, was etwa 0.002 ppm entspricht.^[20] Tellur wurde mit früheren analytischen Methoden weder in Böden und Meerwasser noch in Tieren und Pflanzen nachgewiesen.^[21] Allerdings fand es sich in manchen Kohlevorkommen, was die Schlussfolgerung nahelegte, dass dieses Element wohl in Urzeiten von Pflanzen aus dem Boden aufgenommen worden war.^[21] Es stellte sich vor diesem Hintergrund die Frage, ob ein so seltenes Element dennoch von Organismen aufgenommen und möglicherweise – wie die leichteren Homologen der sechsten Hauptgruppe (Sauerstoff, Schwefel und Selen), die alle für den Menschen essentiell sind – biochemisch eine Rolle spielen könnte. Erstaunlich war im Jahr 1967 die Entdeckung – unter Zuhilfenahme modernerer Analysemethoden wie Neutronenakti-

vierungsanalyse – dass im menschlichen Körper etwa 600 mg Tellur vorkommen und es damit mengenmäßig alle anderen Spurenelemente (außer Eisen, Zink und Rubidium) übertrifft.^[20]

Da es von Pflanzen aus dem Boden angereichert werden kann, wird Tellur dem Menschen über die Nahrungskette zugeführt,^[20] wobei Nüsse und Knoblauch besonders hohe Tellurkonzentrationen aufweisen. In den menschlichen Körper aufgenommen, wird es teilweise über den Verdauungstrakt^[22] oder exhalativ in Form von Dimethyltellan ausgeschieden, was sich über einen knoblauchartigen Atemgeruch bemerkbar machen kann.^[23]

Auch Bakterien sind in der Lage aufgenommenes Tellur, in Form von Tellurat (TeO_4^{2-}) oder Tellurit (TeO_3^{2-}), einer Reduktion zu Dimethyltellan zu unterziehen.^[24] Dieser Entgiftungsmechanismus wurde für Mikroorganismen und Pflanzen beschrieben.^[25] Bestimmte Mikroorganismen können Tellur(IV) und Tellur(VI) auch bis hin zu elementarem Tellur reduzieren.^[26] In mikrobiologischen Tests wird diese Reduktion und das damit verbundene Entstehen schwarzer Kolonien (Abscheidung elementaren Tellurs) beispielsweise zum Nachweis von *Staphylococcus aureus* auf Vogel-Johnson-Agar verwendet.^[27]

Im tierischen oder menschlichen Organismus ist die physiologische Funktion von Tellur bisher nicht geklärt und es wird als toxisches Spurenelement eingestuft.^[28–30] Allerdings untersuchten Fränzele und Markert im Jahr 2000 die (potentielle) Essentialität von verschiedenen Elementen unter Zuhilfenahme des BSE-Modells^[31] (*biological system of the elements*). Mittels dieses Modells und der Anwendung von stöchiometrischer Netzwerkanalyse ist es möglich Zusammenhänge zwischen physiologischer Funktion, evolutionärer Antwort und der Aufnahme von Elementen in biologische Systeme herzustellen.^[32] Die Autoren formulierten darauf aufbauend schließlich die Hypothese, dass Tellur sich eines Tages durchaus als essentiell herausstellen wird.^[31]

Unabhängig davon und trotz der Toxizität des Tellurs, besteht seit einigen Jahren ein großes Interesse an Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur zur medizinischen Anwendung und zahlreiche biochemische Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Wirkungsmechanismen und pharmazeutischer Nutzung einer solchen Verbindung.^[33–42] Aus chemischer Sicht finden sich in der Literatur allerdings nur wenige Informationen, die im Folgenden vorgestellt werden.

1.2. Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur(IV) und Tellur(VI)

Die wenigen bekannten 1,2-Alkylendioxy-substituierten λ^4 -Tellane zeigen biochemische Aktivität, die sie zur modernen Behandlung verschiedener Krankheiten qualifizieren. Die medizinische Relevanz der untersuchten Derivate und das einzige als Medikament erhältliche λ^4 -Tellanuid sollen beschrieben werden und als thematischer Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit zu synthetisierenden Produkte dienen. Abbildung 1.1 zeigt je einen Vertreter der drei zu untersuchenden Verbindungsklassen λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane, exemplarisch mit dem von Anhydroerythrit abgeleiteten Substituenten.¹

1.2.1. λ^4 -Tellane: $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_2$

In den vergangenen Jahren konnte gezeigt werden, dass Alkylendioxy- λ^4 -tellane – welche ein Tellur(IV)-Zentrum besitzen, an das zwei 1,2-Diol-basierte Substituenten gebunden sind – *in*

¹In einer allgemein definierten Molekülformel – wie $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_2$ – steht das „Diol“ für einen (polyfunktionellen) Alkylendioxy-Substituenten. Es kann sich dabei tatsächlich um Diole, oder aber um Glycosen handeln.

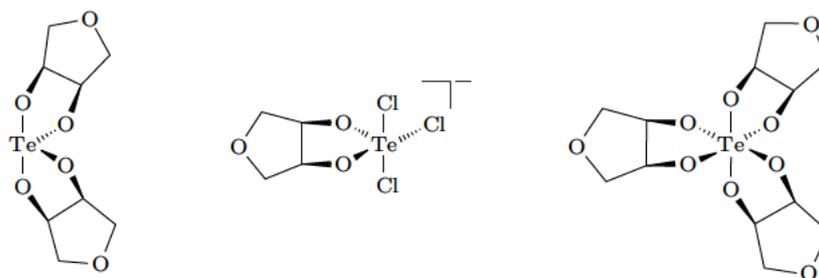


Abbildung 1.1.: Prinzipielle Unterschiede in der räumlichen Struktur der in dieser Arbeit darzustellenden Zielverbindungen (exemplarisch mit einem von Anhydroerythrit abgeleiteten Substituenten). Die Abbildung zeigt ein λ^4 -Tellan (links), ein Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanid (Mitte) sowie ein λ^6 -Tellan (rechts).

in vitro zur selektiven Inhibierung von Cystein-Proteasen herangezogen werden können, immunmodulierende Eigenschaften besitzen und daher potentielle Krebstherapeutika darstellen.^[43] Bisher ist auf diesem Gebiet aus chemischer Sicht allerdings nur wenig bekannt. Grundlagen sind der Literatur nur vereinzelt zu entnehmen, eine umfassende strukturierte Untersuchung dieser Verbindungsklasse, die auch komplexere und anspruchsvollere Substituenten mit einbezieht, fehlt bislang. Verbindungen mit Glycosen existieren nicht.

In der Literatur finden sich NMR-spektroskopische Daten für die am einfachsten aufgebauten Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur(IV) mit Substituenten, die sich von Ethan-1,2-diol,^[43,44] Pinakol^[44] und Propan-1,3-diol^[44] ableiten. Bisher sind zwei Kristallstrukturen dieser Verbindungsklasse literaturbekannt. Diese Verbindungen tragen auf Pinakol,^[45] beziehungsweise auf Brenzkatechin basierende Substituenten.^[46,47] In einer Dissertationsschrift finden sich zudem Kristallstrukturanalysen zu analog aufgebauten Verbindungen mit auf Ethan-1,2-diol, *meso*-Butan-2,3-diol, 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol und Anhydroerythrit basierenden Substituenten.^[48]

Eine laut Aussage der Autoren zufällig und unerwartet synthetisierte zweikernige Verbindung von Tellur(IV), mit zwei unter Einbezug der Säurefunktion verbrückenden, auf Weinsäure basierenden Substituenten (siehe Abbildung 1.2), wurde ebenfalls einkristallröntgendiffraktometrisch charakterisiert und biochemischen Tests unterzogen. Das von den Autoren als *SAS* bezeichnete Molekül wirkt *in vitro* als Protease-Inhibitor und soll im Gegensatz zu den oben genannten einkernigen Verbindungen in wässrigem Milieu erstaunlich stabil sein.^[41]

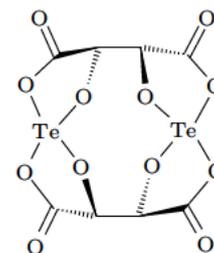


Abbildung 1.2.: Octa-*O*-bis-(*R,R*)-tartrat Ditelan (*SAS*).

1.2.2. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide: $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$

Der Nachteil der λ^4 -Tellane für eine medizinische Nutzung ist, offenbar mit Ausnahme des Weinsäure-Derivats, ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Daher werden sie als Modellverbindungen angesehen, die *in vitro* eine biochemische Wirkung zeigen, die sie *in vivo* – also unter physiologischen und daher wässrigen Bedingungen – nicht aufrecht erhalten können. Verbindungen des Typs $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$ sind möglicherweise von diesem Nachteil befreit, da das Tellur-Zentrum bei dieser Verbindungsklasse formal von fünf Substituenten umgeben ist und der Angriff von Wassermolekülen verlangsamt ablaufen sollte. Eine Literaturrecherche ergab,

dass lediglich eine solche Verbindung bisher strukturell aufgeklärt ist – mit einem auf Ethan-1,2-diol basierenden Substituenten.^[33,49,50] Erstmals einkristallröntgendiffraktometrisch charakterisiert wird $[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]^-$ mit dem Tetraphenylphosphonium-Kation als Gegenion im Jahr 1981 von Büscher et al., die an der Struktur primär den *trans*-Effekt untersuchten.^[49] Die gleiche Verbindung, allerdings mit dem kleineren Ammonium-Kation, wird erstmalig von Sredni et al. im Jahr 1987 beschrieben.^[33]

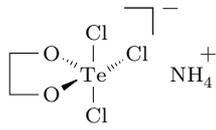


Abbildung 1.3.: Ammoniumtrichlor(ethylenedioxy)- λ^4 -tellanid (*AS-101*).

Es handelt sich dabei also um ein teilchloriertes monoanionisches Derivat, welches im Gegensatz zu den beschriebenen λ^4 -Tellanen nur einen organischen Substituenten trägt (siehe Abbildung 1.3). In Form von Ammoniumtrichlor(ethylenedioxy)- λ^4 -tellanid – oder $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]$, wie sie in dieser Arbeit zur systematischen Vergleichbarkeit genannt wird – wurde die Verbindung in zahlreichen biochemischen und medizinischen Studien untersucht und unter dem Handelsnamen *AS-101* in der Chemotherapie etabliert.^[34,35,37,38,42]

Krebstherapien wie sie heute angewandt werden, sehen oft eine Kombination der konventionellen Chemotherapie mit neuartigen Arzneistoffen vor. Zu den klassischen Therapiemethoden zählt die intravenöse Applikation von Zytostatika, welche Quervernetzungen der DNA hervorrufen. Dies führt zu einer Störung der helikalen Struktur und damit zu einer Hemmung der DNA-Transkription und -Replikation. Letztlich führt der durch Metallierung (Platinierung) induzierte DNA-Schaden zum programmierten Zelltod, der Apoptose.^[51] Zur Behandlung verwendete Medikamente sind beispielsweise unter den medizinischen Namen Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin bekannt. Ein großes Problem ist vor allem bei Cisplatin die Nephro- und Neurotoxizität. Es treten außerdem zahlreiche Nebenwirkungen wie Herzrhythmusstörungen, Schleimhautentzündungen oder allergische Reaktionen auf.^[52]

AS-101 schützt vor den Nebenwirkungen klassischer Bestrahlungs- und Chemotherapien wie Haarausfall^[35,38] und Knochenmarksschäden.^[35] Außerdem wird IL-10 (Interleukin-10) durch *AS-101* inhibiert,^[37,39,53,54] wodurch es Tumore für klassische Chemotherapien sensibilisiert und die Wirkung von Cytostatika – wie Cisplatin – verstärken kann.^[54] IL-10 ist ein antiinflammatorisches Cytokin, welches die Makrophagen-Aktivität und damit überschießende Immunabwehrreaktionen hemmt. Es inhibiert die Aktivierung der T-Zellen und schützt den Organismus bei leichten Infekten davor, sich durch übersteigerte Entzündungsprozesse selbst zu schaden. Bei schweren parasitären oder viralen Infekten, Sepsen oder Tumorerkrankungen ist diese Inhibition durch IL-10 jedoch nicht wünschenswert.^[40]

In klinischen Studien konnte zudem gezeigt werden, dass *AS-101* zur Erhöhung des γ -Interferon-Spiegels, der natürlichen Killerzellen-Aktivität, des TNF-Spiegels (*tumor necrosis factor*) und der IL-2-Level (Interleukin-2) führt.^[34] Auch die Inhibition von Cysteinproteasen durch *AS-101* wurde untersucht.^[55] Wegen seines immunmodulierenden Einflusses kommt *AS-101* als potentiell Medikament für verschiedene weitere Anwendungsgebiete in Frage.^[33] Beispielsweise gegen Autoimmunerkrankungen,^[36,56] zur Therapie viraler Infektionen^[57] und gegen Hauterkrankungen^[57]. Außerdem ist das Medikament in der AIDS-Therapie^[58] und zur Behandlung der Parkinson-Krankheit^[59] in der Erprobungsphase.

Der Weg zu *AS-101*-Analoge

Im Bereich der klassischen Krebstherapeutika wurden beispielsweise Cisplatin-Derivate dargestellt und auf ihre Wirksamkeit hin überprüft. In der Folge wurden Para- und Carboplatin entdeckt und als Therapeutika etabliert. Variierte Substituenten (beziehungsweise Abgangs-

gruppen) können dabei einen Einfluss auf die Wirkung, beziehungsweise Nebenwirkung und die Verträglichkeit des Medikaments haben sowie auf dessen intrazelluläre Verteilung.^[52]

Obwohl die physiologische Wirkung von *AS-101* in der Krebstherapie gut untersucht ist und weiterhin die Eignung als Therapeutikum für diverse andere Krankheiten überprüft wird, ist über Analoga dieser Verbindung kaum etwas bekannt. Kristallstrukturen solcher Verbindungen existieren nicht. Eine umfassende strukturierte Untersuchung, die auch komplexere und anspruchsvollere Substituenten mit einbezieht, fehlt bislang auch von dieser Verbindungsklasse, obwohl die Autoren von *AS-101*, in den Patentschriften von 1990 bis 1994, eine große Zahl an ähnlich aufgebauten Verbindungen theoretisch vorwegnehmen, um möglichst breiten Patentschutz zu erhalten.^[53,60–62]

Es finden sich Hinweise in der Literatur, dass durchaus Syntheseveruche stattgefunden haben. In ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 1991 berichten Zingaro et al. über problematische Synthesen im Bereich von *AS-101*-Analoga und zweifeln insbesondere die Existenz von Verbindungen mit Substituenten an, die sich von Glycosen ableiten.^[63] Die Autoren waren in der Lage, Reaktionen von Tellurtetrachlorid mit Propan-1,2-diol, Butan-1,2-diol und Pentan-1,2-diol durchzuführen und die jeweiligen Produkte NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Kristallstrukturanalysen dieser Verbindungen existieren jedoch nicht. Die Autoren sind der Ansicht, dass das Diol Einfluss auf die Art des gebildeten Produkts habe und beschreiben die Kristallstruktur der Verbindung $\text{TeCl}_2(\text{cis-ChxdH}_{-1})_2 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$, die aus einer Reaktion hervorging, welche – mit $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{cis-ChxdH}_{-2})]$ – ein anderes Zielprodukt hatte.

Die Autoren sind außerdem der Meinung, dass die untersuchten Verbindungen schnell zu Tellurdioxid hydrolysieren oder zu elementarem Tellur reduziert werden. Sie weisen auch darauf hin, dass beispielsweise eine Synthese mit Butan-2,3-diol aus unbekanntem Gründen fehlschlägt und dass allgemein die Reaktion von Tellurtetrachlorid mit Diolen sehr komplex sei. Weiterhin beschreiben sie das Auftreten von Nebenreaktionen und das teilweise rasche Ausfallen elementaren Tellurs, je nach Charakter des verwendeten Substituenten.

Büscher et al., konzentrierten sich offenbar nach der Veröffentlichung von $[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]^-$ auf rein anorganische mehrkernige Tellur-Verbindungen mit Halogensubstituenten^[64] und verfolgten die Untersuchung von Diol-Derivaten vermutlich nicht weiter.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Anwendbarkeit als Modellverbindung für medizinische Wirkstoffe im Falle von λ^4 -Tellanen gegeben ist und – im Falle von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden – die nachgewiesene medizinische Wirksamkeit einer Verbindung zur Zulassung eines Medikaments auf Tellur(IV)-Basis geführt hat. Trotz dieser Tatsachen wurden jedoch entweder keine Versuche unternommen mehr über Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur(IV) zu erfahren, oder es fanden Experimente statt und die Ergebnisse wurden wegen potentiell neuheitsschädlicher Veröffentlichung geheimgehalten. Möglicherweise waren durchgeführte Versuche auch schlicht nicht erfolgreich – eventuell ein weiterer Hinweis auf die problematische Alkylendioxy-Chemie von Tellur(IV).

1.2.3. λ^6 -Tellane: $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ und $\text{Te}(\text{DiolH}_{-2})_3$

Wie anfangs bereits erwähnt, sind einige Organismen in der Lage Tellur(VI) zu Tellur(IV) zu reduzieren. Mit den λ^6 -Tellanen stehen neutrale und hydrolysebeständige Tellur-Verbindungen zur Verfügung, die möglicherweise eine andere Pharmakokinetik zeigen können als bisher beschriebene Derivate von Tellur(IV). Des Weiteren zeigen auch Tellur(VI)-Verbindungen in Form von Tellurat-Komplexen Antitumor-Aktivität.^[65] Bisher finden sich von λ^6 -Tellanen nur vereinzelt (NMR-)Daten in der Literatur. Lockhart et al. beschreiben 1966 die Kinetiken der Oxi-

dation von einigen Glycol-Estern der Orthotellursäure mit Periodat.^[66] Fraser beschreibt 1975 die Synthese einer Verbindung mit drei Ethan-1,2-diol-basierten Substituenten ausgehend von Tellurhexafluorid.^[67] Bei Albeck et al. finden sich die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen an zwei Tellur(VI)-Verbindungen mit drei auf Ethan-1,2-diol basierenden, beziehungsweise mit zwei auf Citronensäure basierenden Alkylendioxy-Substituenten. Wie bei den von derselben Arbeitsgruppe untersuchten Tellur(IV)-Verbindungen (siehe Abschnitt 1.2.1) liegt der Fokus auch hier auf den biochemischen Eigenschaften, allerdings werden Synthese und Analytik nicht beschrieben.^[43]

In zwei literaturbekannten Kristallstrukturanalysen auf diesem Gebiet tragen die Verbindungen keine Alkylendioxy-Substituenten sondern existieren in Form von zwei Orthotellursäurepolysilylestern, wovon einer als zweikernige Verbindung mit verbrückenden Sauerstoffatomen vorliegt (siehe Abbildung 1.4).^[68] In der einzigen weiteren bekannten Kristallstruktur wurde der von Ethan-1,2-diol abgeleitete Substituent eingesetzt und ein Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellan aufgebaut.^[48]

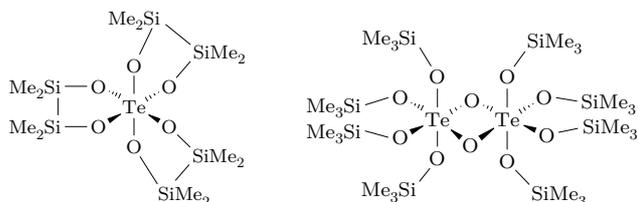


Abbildung 1.4.: Orthotellursäurepolysilylester.

Kristallstrukturen von Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellanen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten sind ausschließlich aus der Masterarbeit des Verfassers bekannt.^[69] Darin wurden Grundlagen geschaffen, die im Rahmen dieser Arbeit ergänzt und um eine Analyse von Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellanen erweitert werden sollen.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von bislang kaum erforschten λ^4 -Tellanen und Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden. Für λ^6 -Tellane werden ergänzende Versuche durchgeführt. Die Zielverbindungen sollen (polyfunktionelle) furanoide und pyranoide Alkylendioxy-Substituenten tragen, deren Komplexität und sterischer Anspruch variiert wird. Das in Kapitel 1 beschriebene Manko einer bislang ungenügenden Untersuchung der Alkylendioxy-Chemie von Tellur(IV) und Tellur(VI) soll damit behoben werden.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei darauf, mit einem sterisch möglichst variablen Tellur-Zentrum zu arbeiten, welches verschiedene räumlichen Strukturen zulässt und eine pseudo-trigonal-bipyramidale, pseudo-oktaedrische und oktaedrische Anordnung der Substituenten zu verwirklichen. Außerdem sollen die potentiell sehr vielfältigen Produkt-Bildungsreaktionen von Alkylendioxy-Verbindungen des Tellurs untersucht werden. Dazu sollen einerseits Wege ermittelt werden, die zur ausschließlichen Bildung von 1,2-Alkylendioxy-substituierten Tellanen und Tellaniden führen. Andererseits sollen auch Verbindungen synthetisiert werden, bei welchen außerdem Chlor- oder Hydroxysubstituenten am Tellur-Zentrum erhalten bleiben. Teilhalogenierte Tellurspezies und Einflussfaktoren auf deren Bildungstendenz sollen erforscht werden, während für teilhydroxylierte Tellurspezies die Eignung zur Kondensation zu zweikernigen Verbindungen untersucht werden soll.

Eine Teilmenge der synthetisierten Produkte soll unter physiologischen Bedingungen stabil sein um deren, in Kapitel 1 beschriebene, potentiell wichtige biologische Eigenschaften auch in wässrigen Milieus zu erhalten.

Die experimentellen Arbeiten werden durch quantenchemische Berechnungen von Molekülstrukturen (DFT), theoretischen chemischen Verschiebungen sowie NBO- und NRT-Analysen ergänzt. Die theoretischen werden den experimentellen Daten gegenübergestellt und auf Korrelation untersucht. Außerdem soll für Tellur(IV)- und Tellur(VI)-Verbindungen der Charakter der Tellur-Sauerstoff- beziehungsweise der Tellur-Chlor-Bindungen analysiert und beschrieben werden.

3. Ergebnisse

3.1. Die drei untersuchten Verbindungsklassen

Vor dem Hintergrund ihrer biochemisch relevanten Wirkung und einer aus chemischer Sicht bislang ungenügenden Untersuchung, wurden in dieser Arbeit Alkylendioxy-Derivate des Tellur in den zwei Oxidationsstufen +IV und +VI mit einem, zwei und drei organischen Substituenten sowie den drei räumlichen Strukturen pseudo-trigonal-bipyramidal, pseudo-oktaedrisch und oktaedrisch synthetisiert und analysiert. Begonnen wurden die Forschungsarbeiten mit vierbindigen λ^4 -Tellanen. Die Koordinationszahl (CN) wurde dann schrittweise über Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide (CN = 5) bis zu λ^6 -Tellanen (CN = 6) erhöht.

Die einzelnen Kategorien von Tellur-Verbindungen unterscheiden sich in Handhabung und Synthese entscheidend von einander. Die Vorgehensweise wurde generell so gewählt, dass Synthesen zunächst mit einfachen acyclischen Diolen durchgeführt wurden, um die dort gewonnenen Erkenntnisse dann schrittweise auf cyclische Diole und anschließend auf komplexe organische Substituenten, die sich von geschützten Kohlenhydraten und (sofern möglich) von reduzierenden Kohlenhydraten ableiten, zu übertragen. Allerdings zeigte sich häufig, dass Reaktionsbedingungen nicht nur nicht Kategorie-übergreifend [zwischen λ^4 - und λ^6 -Tellanen sowie Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden] sondern auch nicht Substituentenklassen-übergreifend (von einer Substituentenklasse zur nächst komplexeren) angewendet werden konnten und beispielsweise beim Verlassen cyclischer Diol-basierter Substituenten wieder komplett neu ermittelt werden mussten.

Eine Übersicht der möglichen Synthesepfade bietet Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite. Es sind exemplarisch einige typische Vertreter der drei Verbindungsklassen dargestellt. Im rechten Teil ist angedeutet, welche Produkte generell im Bereich der λ^6 -Tellane möglich sind. Zum einen die erwünschten TAD [Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane] oder BAD [Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane] und deren Kondensationsprodukt, zum anderen isolierbare Nebenprodukte von Redoxreaktionen sowie nicht weiter spezifizierbare Nebenprodukte. Der mittlere Teil gibt einen Einblick in die hoch variable Chemie der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und im linken Teil der Abbildung sind Verbindungen aufgeführt, die im Bereich der λ^4 -Tellane ausgehend von Tellurtetrachlorid synthetisiert werden können: das Tetramethoxytellan, welches als Edukt fungieren kann, ein teilchloriertes Derivat mit zwei über jeweils nur einen deprotonierten Sauerstoff gebundenen Cyclohexandiol-Molekülen und ein typisches Zielprodukt. Zugegebene Reaktanden und Reaktionsbedingungen werden angedeutet. Mit „Nebenprodukte“ sind all die grauen bis schwarzen Pulver oder farblosen bis gelben Harze und Öle gemeint, welche sich leicht bilden und meist nicht weiter analysierbar sind.

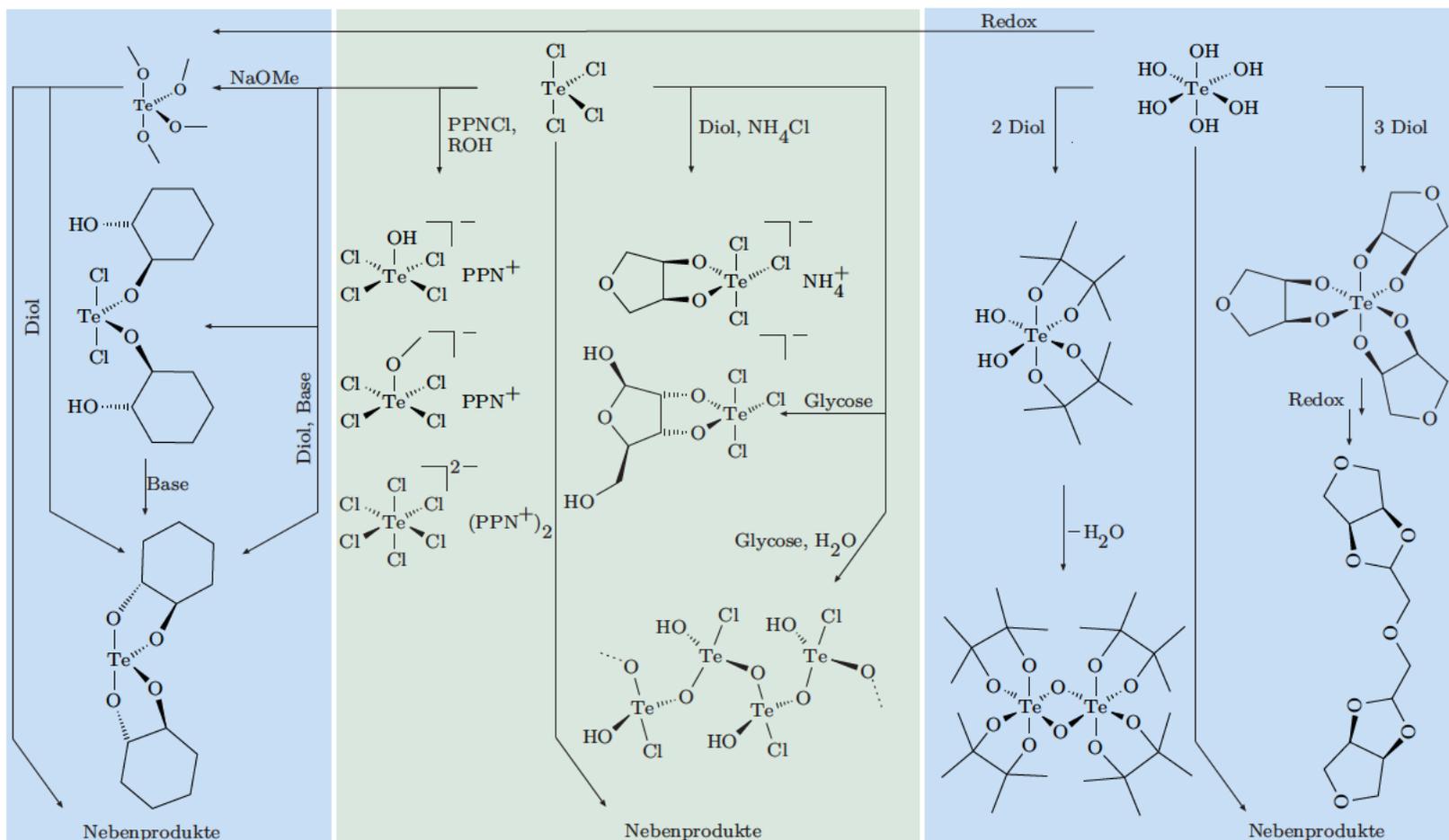


Abbildung 3.1.: Vereinfachte Synthesepfade der in dieser Arbeit untersuchten Alkylendioxy-Verbindungen des Tellurs: λ^4 -Tellane (links), monoanionische Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide (Mitte) sowie λ^6 -Tellane (rechts). Es ist zur Übersicht jeweils eine Auswahl an charakteristischen Verbindungen gezeigt. Die zusammenhängende Beschreibung jeder Verbindungsklasse ist den folgenden Abschnitten zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass auf jedem der drei untersuchten Gebiete eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen möglich ist. Auf die Bedingungen für selektive Darstellungen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.2. λ^4 -Tellane

Im Folgenden werden pseudo-trigonal-bipyramidale Bis(alkylendioxy)-Derivate von Tellur(IV) beschrieben. Es war möglich cyclische 1,2-Diol-basierte Substituenten einzusetzen, darüberhinaus konnten Verbindungen dargestellt werden, deren Substituenten sich von Glycosen ableiten.

3.2.1. Übersicht untersuchter Bis(alkylendioxy)- λ^4 -tellane

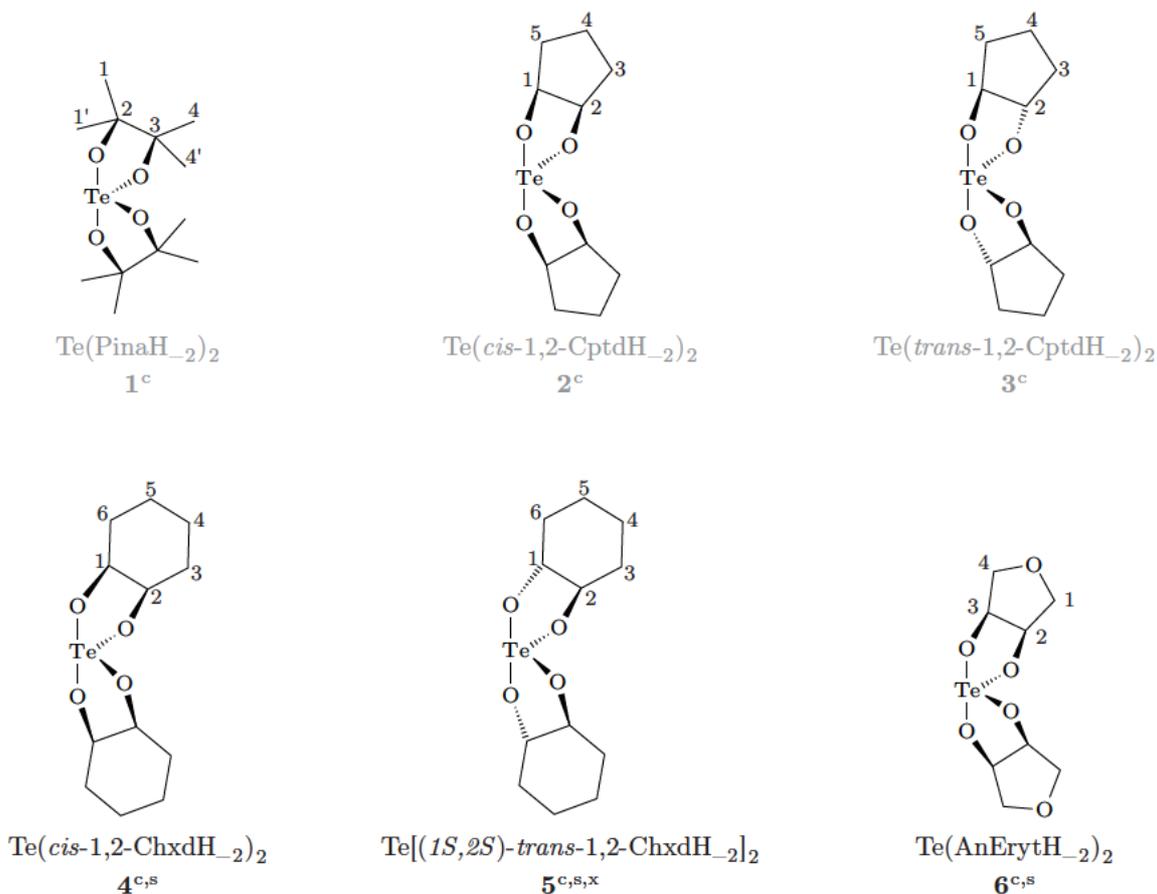


Abbildung 3.2.: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x) sowie quantenchemisch berechneten (c) λ^4 -Tellane mit 1,2-Diol-basierten Substituenten. Wurde eine Verbindung ausschließlich berechnet so ist die Bezeichnung grau dargestellt.

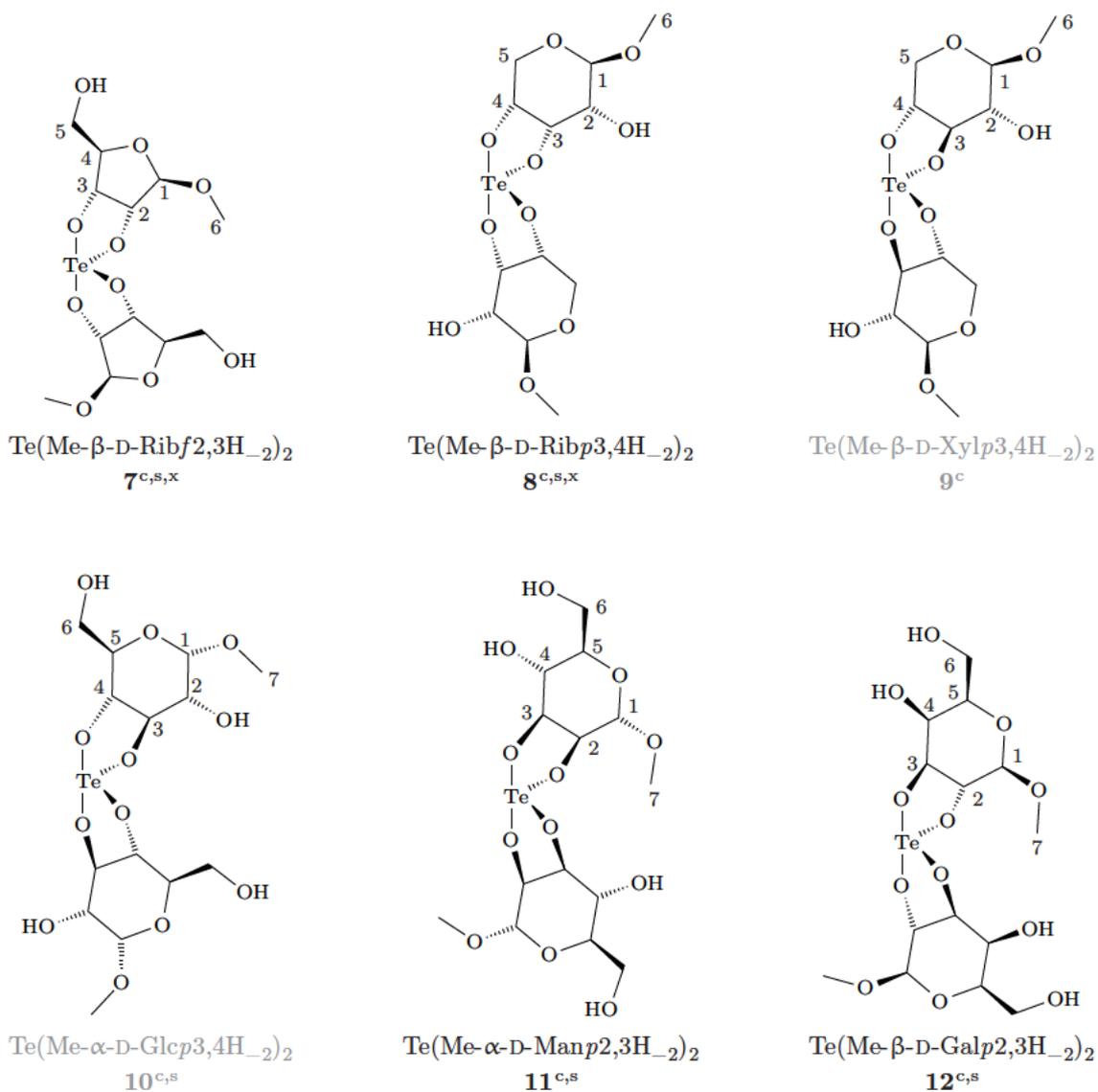


Abbildung 3.3.: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x) sowie quantenchemisch berechneten (c) λ^4 -Tellane mit Glycose-basierten Substituenten. Wurde eine Verbindung ausschließlich berechnet, oder konnte die Konnektivität nicht eindeutig geklärt werden, so ist die Bezeichnung grau dargestellt.

3.2.2. Methoden zur Synthese von λ^4 -Tellanen

Die folgende Aufstellung zeigt die zur Synthese angewandten Methoden, wobei 1–3 besser geeignet sind als 4 und 5. Diole und Glycosen wurden vor Verwendung getrocknet.

Methode 1

Tetramethoxy- λ^4 -tellan und die bimolare Menge Diol/Glycose wurden in Methanol 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Methode 2

Tellurtetrachlorid und die bimolare Menge Diol wurden in Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Schutzgas bei 0 °C tropfenweise mit der stöchiometrischen Menge Triethylamin versetzt und danach 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Methode 3

Tellurtetrachlorid und die bimolare Menge Glycose wurden je nach Löslichkeit in Methanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan gelöst. Es wurde ein Polymerharz mit Alkylamin-Funktion (Amberlyst A-21), statt dem bei Methode 2 verwendeten Triethylamin als Base eingesetzt und die Reaktionslösung unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur 8 h gerührt. Danach wurde das Polymerharz abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Methode 4

Tellurdioxid wurde im entsprechenden Diol als Lösemittel mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Diol wurde danach im Vakuum entfernt.

Methode 5

Tellurdioxid und die bimolare Menge Diol wurden in Methanol mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure oder Montmorillonit KSF versetzt und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde gegebenenfalls Montmorillonit KSF abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

3.2.3. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten

3.2.3.1. $\text{Te}(\textit{trans}\text{-1,2-CptdH}_{-2})_2$ (3)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *trans*-Cyclopentan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran wurde nach Zutropfen von Triethylamin und Filtration eine farblose Lösung erhalten. Das zu synthetisierende Produkt bildete sich – wie bei einem *trans*-1,2-furanoiden System zu erwarten – jedoch nicht.

3.2.3.2. $\text{Te}(\textit{cis}\text{-1,2-ChxdH}_{-2})_2$ (4)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran wurde nach Zutropfen von Triethylamin und Filtration eine farblose Lösung erhalten, aus der ein farblores Pulver von $\text{Te}(\textit{cis}\text{-1,2-ChxdH}_{-2})_2$ (4) ausfiel. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen mit jeweils drei Signalen (*syn/anti*-Isomerie bei λ^4 -Tellanen wird in Abschnitt 3.2.4.1 auf Seite 31 näher betrachtet), der C_α -CIS beträgt 2.6–2.8 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal, das sich jedoch nur schwach vom Rauschen abhebt. Eine Erhöhung der Pulszahl erbrachte keine Verbesserung (siehe auch Abschnitt 4.2.1 auf Seite 92 ff.).

3.2.3.3. $\text{Te}[(1S,2S)\text{-trans}\text{-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (5)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit $(1S,2S)$ -*trans*-Cyclohexan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran wurde nach Zutropfen von Triethylamin und Filtern eine farblose Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von *syn/syn*- $\text{Te}[(1S,2S)\text{-trans}\text{-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (*syn/syn*-5) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt sechs Signale, der C_α -CIS beträgt 3.7–5.8 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass *syn/syn*-5 mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ (Nr. 19) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Molekül von *syn/syn*-5 welches in Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite dargestellt ist. Durch Ausbildung intermolekularer Tellur-Sauerstoff-Kontakte entstehen Ketten entlang [1 0 0]. Ein Ausschnitt daraus ist in Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite visualisiert.

3.2.3.4. $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Anhydroerythrit im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran wurde nach Zutropfen von Triethylamin und Filtration eine farblose Lösung erhalten, aus der ein farblores Pulver von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6) ausfiel. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die in Lösung möglichen Isomere insgesamt sechs Signale, der C_α -CIS beträgt 3.4–5.1 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale.

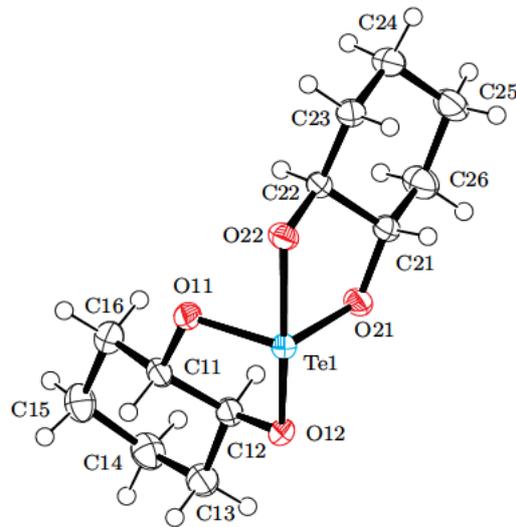


Abbildung 3.4.: Kristallstruktur von *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₂]₂ (*syn/syn*-5). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O11 1.9365(17), Te1–O21 1.9597(14), Te1–O12 2.0266(17), Te1–O22 2.0338(17). **Winkel** in Grad: O11–Te1–O21 99.48(7), O11–Te1–O12 83.20(7), O11–Te1–O22 83.81(7), O21–Te1–O12 81.87(7), O21–Te1–O22 81.72(7), O12–Te1–O22 157.05(7). **Torsionswinkel** in Grad: O11–C11–C12–O12 47.0(3), O21–C21–C22–O22 47.5(3). **Faltungsparemeter:**^[70] Te1–O11–C11–C12–O12: $Q_2 = 0.396(2)$ Å, $\phi_2 = 279.0(3)^\circ$, ${}^{C12}T_{C11}$; Te1–O21–C21–C22–O22: $Q_2 = 0.397(2)$ Å, $\phi_2 = 268.7(2)^\circ$, ${}^{C22}T_{C21}$.

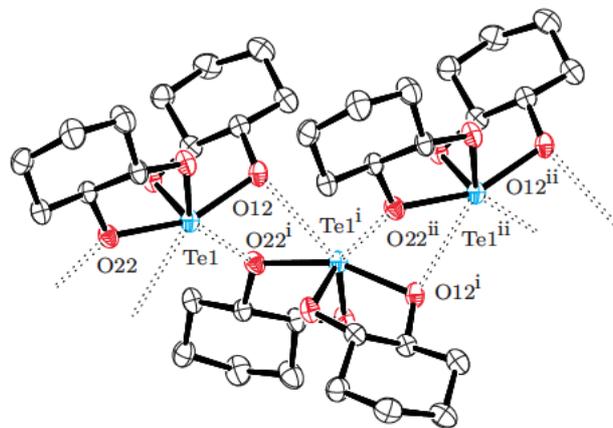


Abbildung 3.5.: Intermolekulare Tellur-Sauerstoff-Kontakte in der Kristallstruktur von *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₂]₂ (*syn/syn*-5). Die Wechselwirkungen verknüpfen die Moleküle zu Ketten entlang [100]. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: O12 \cdots Te1ⁱ 3.0474(18), Te1 \cdots O22ⁱⁱ 2.9903(17). **Symmetrieoperationen:** (i) $1/2 + x, 1/2 - y, -z$; (ii) $1 + x, y, z$.

3.2.4. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten

3.2.4.1. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (7)

Bei der Umsetzung von Tetramethoxy- λ^4 -tellan mit Methyl- β -D-ribofuranosid im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 in Methanol wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von *anti/anti*- $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (*anti/anti*-7) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt vierundzwanzig Signale, das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale. Der C_α -CIS beträgt 6.6–6.8 ppm.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass *anti/anti*-7 mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ (Nr. 18) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Molekül von *anti/anti*-7, welches in Abbildung 3.6 auf der nächsten Seite dargestellt ist. Wasserstoff-Brückenbindungen führen zu Schichten parallel (100), die über Tellur-Sauerstoff-Kontakte zu Doppelschichten verknüpft werden. Aufgrund von fehlgeordnetem Lösemittel in der Struktur, dessen Modellierung nicht gelang, wurde auf die Visualisierung von intermolekularen Kontakten und die tabellarische Nennung metrischer Parameter verzichtet.

NMR-Daten

Das in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vierundzwanzig Signale in sechs Signalgruppen, bestehend aus jeweils vier Signalen, was auf das Vorliegen dreier Isomere in Lösung schließen lässt (Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite). Plausibilitätsüberlegungen ergeben, dass die sterisch günstigste *anti/anti*-Verbindung (beide Substituenten zeigen voneinander weg) den intensivsten Signalsatz erzeugt, die *syn/anti*-Verbindung auf Grund ihrer Symmetrie zu einem doppelten Signalsatz führt, während die *syn/syn*-Verbindung (beide Substituenten zeigen aufeinander zu) wiederum einen Signalsatz erzeugt. Die Signale der Hauptspezies wurden über quantenchemische Rechnungen zugewiesen (siehe Tabelle 3.10 auf Seite 74).

3.2.4.2. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})_2$ (8)

Bei der Umsetzung von Tetramethoxy- λ^4 -tellan mit Methyl- β -D-ribofuranosid im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 in Methanol wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von *anti/anti*- $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})_2$ (*anti/anti*-8) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt sechs Signale (es bildet sich ausschließlich das *anti/anti*-Isomer), der C_α -CIS beträgt 3.8–4.4 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass *anti/anti*-8 mit sechs Formeleinheiten je Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ (Nr. 18) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eineinhalb Moleküle von *anti/anti*-8. Eines davon ist in Abbildung 3.8 auf Seite 33 dargestellt. Durch Ausbildung intermolekularer Tellur-Sauerstoff-Kontakte entstehen isolierte Trimere. Ein Ausschnitt eines solchen ist in Abbildung 3.9 auf Seite 33 visualisiert.

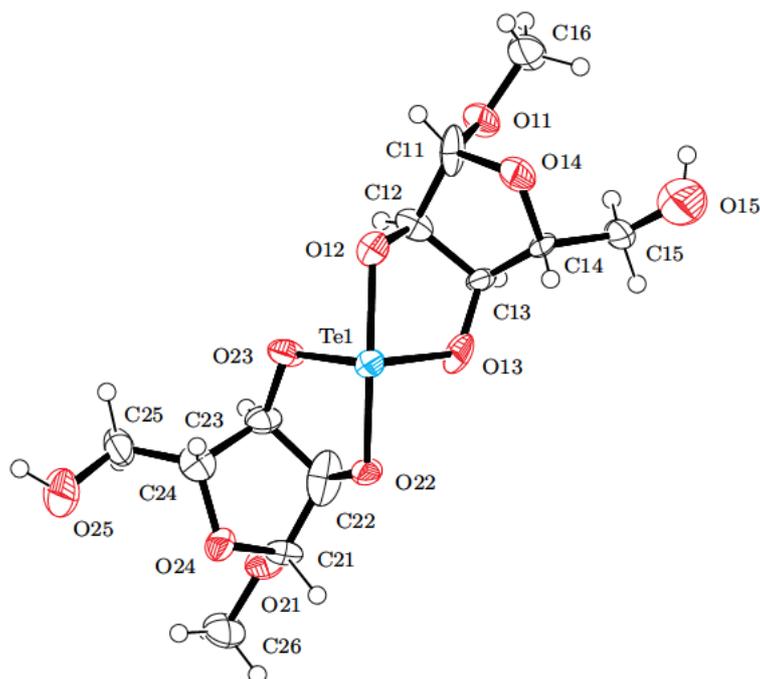


Abbildung 3.6.: Kristallstruktur von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribf_{2,3H-2})₂ (*anti/anti*-7). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O23 1.932(9), Te1–O13 1.941(10), Te1–O22 2.011(9), Te1–O12 2.024(9). **Winkel** in Grad: O23–Te1–O13 101.5(4), O23–Te1–O22 81.7(4), O13–Te1–O22 85.0(4), O23–Te1–O12 81.7(4), O13–Te1–O12 79.8(4), O22–Te1–O12 154.7(4). **Torsionswinkel** in Grad: O12–C12–C13–O13 34.7(15), O22–C22–C23–O23 35.3(18). **Faltungparameter:**^[70] Te1–O12–C12–C13–O13: $Q_2 = 0.304(13)$ Å, $\phi_2 = 248.4(19)^\circ$, E_{C12} ; Te1–O22–C22–C23–O23: $Q_2 = 0.311(15)$ Å, $\phi_2 = 251(2)^\circ$, E_{C22} .

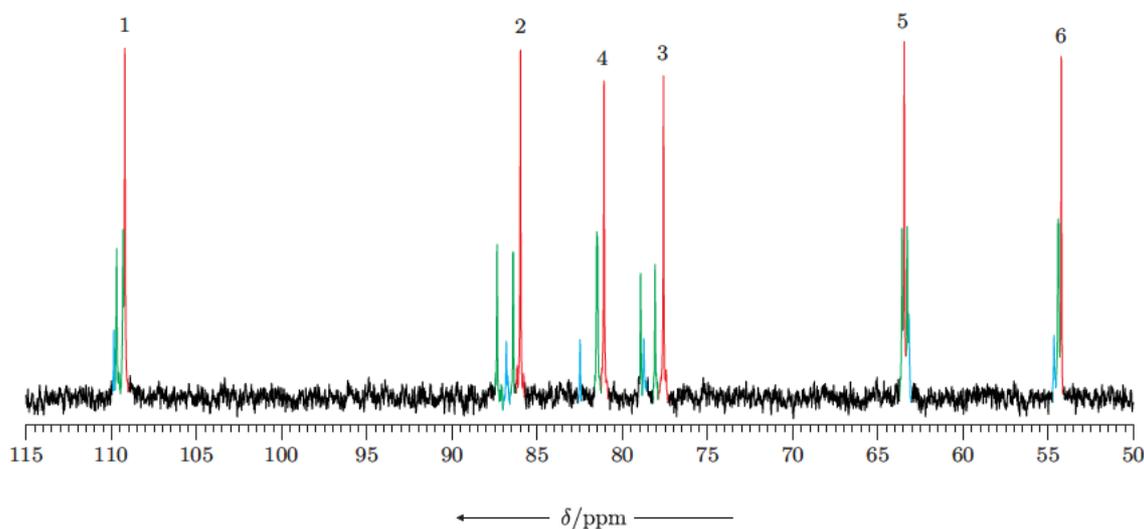


Abbildung 3.7.: ¹³C-NMR-Spektrum von Te(Me- β -D-Ribf_{2,3H-2})₂ (7) in DMSO-*d*₆. Die Signale der *anti/anti*-Verbindung sind rot dargestellt (beide Substituenten zeigen voneinander weg), die Signale der *syn/anti*-Verbindung sind grün, die Signale der *syn/syn*-Verbindung blau dargestellt.

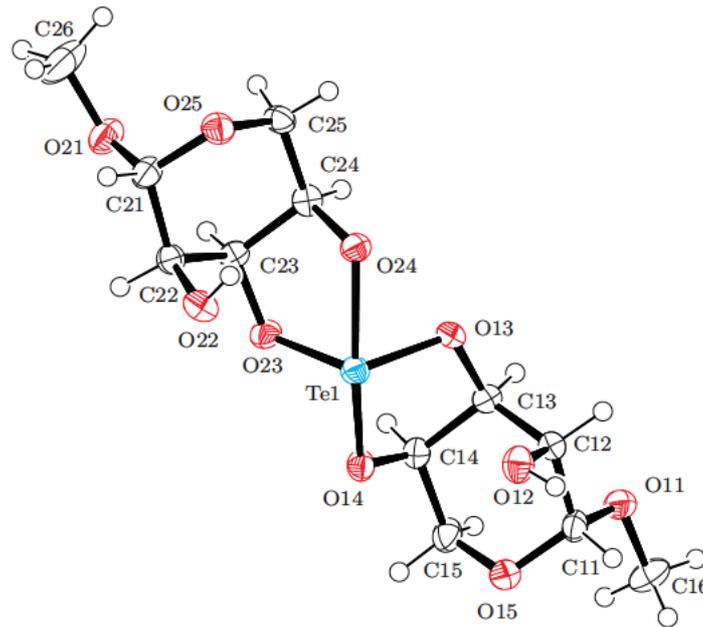


Abbildung 3.8.: Kristallstruktur von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H₂)₂ (*anti/anti*-8). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O13 1.941(3) [1.939(3)], Te1–O23 1.945(3), Te1–O14 1.983(3) [2.005(3)], Te1–O24 2.049(3). **Winkel** in Grad: O13–Te1–O23 100.69(14) [95.0(2)], O13–Te1–O14 82.24(12) [82.76(13)], O23–Te1–O14 84.05(13), O13–Te1–O24 79.90(12), O23–Te1–O24 80.86(12), O14–Te1–O24 153.96(14) [160.3(2)]. **Torsionswinkel** in Grad: O13–C13–C14–O14 –43.1(5) [–43.7(5)], O23–C23–C24–O24 –48.0(5). **Faltungparameter:**^[70] Te1–O13–C13–C14–O14: $Q_2 = 0.366(4)$ Å, $\phi_2 = 86.3(5)^\circ$, ${}^{C^{13}}T_{C^{14}}$ [$Q_2 = 0.374(5)$ Å, $\phi_2 = 98.1(5)^\circ$, ${}^{C^{33}}T_{C^{34}}$]; Te1–O23–C23–C24–O24: $Q_2 = 0.407(4)$ Å, $\phi_2 = 87.2(4)^\circ$, ${}^{C^{23}}T_{C^{24}}$.

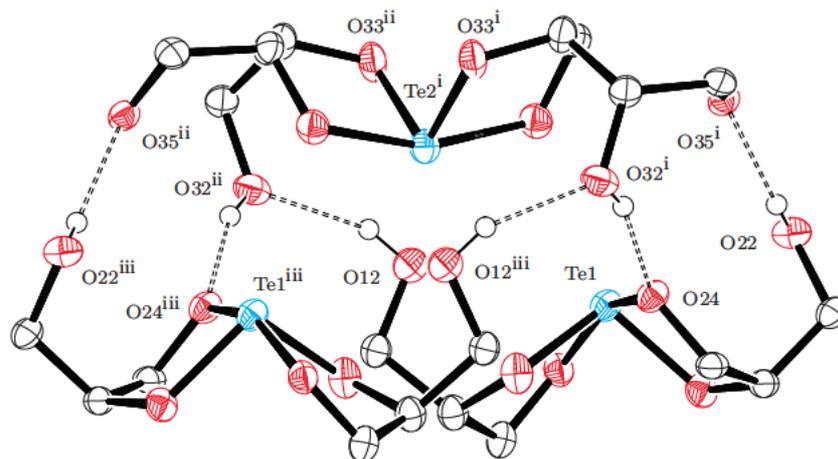


Abbildung 3.9.: Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H₂)₂ (*anti/anti*-8). Es ist die Bildung zweier isolierter Trimere zu beobachten, von denen eines dargestellt ist. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch unterbrochene Linien gekennzeichnet. Es sind jeweils nur die zur Visualisierung der intermolekularen Kontakte benötigten Molekül-Fragmente dargestellt. **Symmetrieoperationen:** (i) $1/2 + x, 1/2 - y, -z$; (ii) $1/2 - x, 1/2 + y, -z$; (iii) $1 - x, 1 - y, z$.

Tabelle 3.1.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H $_{-2}$) $_2$ (*anti/anti*-8). **Symmetrioperationen:** (i) $1/2 - x, 1/2 + y, -z$; (ii) $1/2 + x, 1/2 - y, -z$; (iii) $-1/2 + x, 1/2 - y, -z$.

D	H	A	$d_{DH}/\text{\AA}$	$d_{HA}/\text{\AA}$	$d_{DA}/\text{\AA}$	$\angle DHA$
O12	H12A	O32 ⁱ	0.84	2.08	2.795(5)	143°
O22	H22A	O35 ⁱⁱ	0.84	2.00	2.776(4)	153°
O32	H32A	O24 ⁱⁱⁱ	0.84	1.89	2.693(5)	160°

3.2.4.3. Te(Me- α -D-Glcp3,4H $_{-2}$) $_2$ (10)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- α -D-glucopyranosid im Stoffmengenverhältnis 1:2 und einem Überschuss an Amberlyst A-21 in Methanol wurde ein farbloser amorpher Feststoff erhalten. Es wird jedoch nur eine geringe Produktbildungstendenz beobachtet. Daher war es nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für Te(Me- α -D-Glcp3,4H $_{-2}$) $_2$ (10) die beste Übereinstimmung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben unverzehrtem Methyl- α -D-glucopyranosid-Edukt, sieben Produkt-Signale. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt drei Signale, die sich jedoch nur schwach vom Rauschen abheben. Eine Erhöhung der Pulszahl erbrachte keine Verbesserung (siehe auch Abschnitt 4.2.1 auf Seite 92 ff.).

3.2.4.4. Te(Me- α -D-Manp2,3H $_{-2}$) $_2$ (11)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- α -D-mannopyranosid im Stoffmengenverhältnis 1:2 und einem Überschuss an Amberlyst A-21 in Methanol wurde ein farbloser amorpher Feststoff von Te(Me- α -D-Manp2,3H $_{-2}$) $_2$ (11) erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale (siehe Abbildung 3.10 auf der nächsten Seite), der C_α -CIS beträgt 2.4–2.6 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.2.4.5. Te(Me- β -D-Galp2,3H $_{-2}$) $_2$ (12)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Stoffmengenverhältnis 1:2 und einem Überschuss an Amberlyst A-21 in Methanol wurde ein farbloser amorpher Feststoff von Te(Me- β -D-Galp2,3H $_{-2}$) $_2$ (12) erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite) zeigt sieben Signale. Der C_α -CIS beträgt 3.5–4.3 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale.

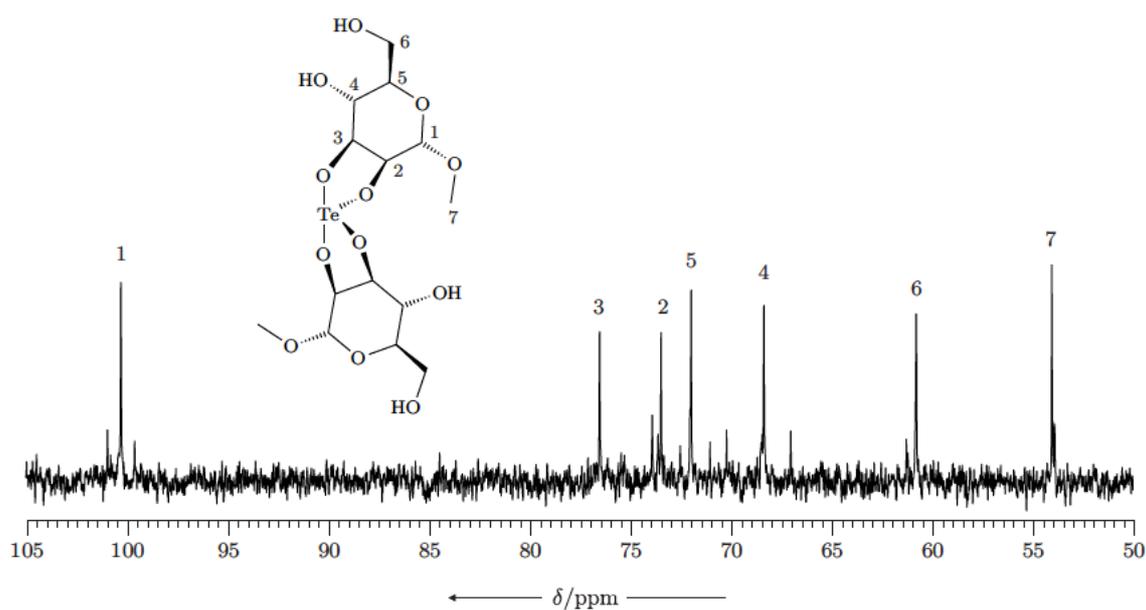


Abbildung 3.10.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}_{2,3}\text{H-}_2)_2$ (11) in $\text{DMSO-}d_6$. Die NMR-Signale sind über 2D-NMR-Techniken zugewiesen und durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.

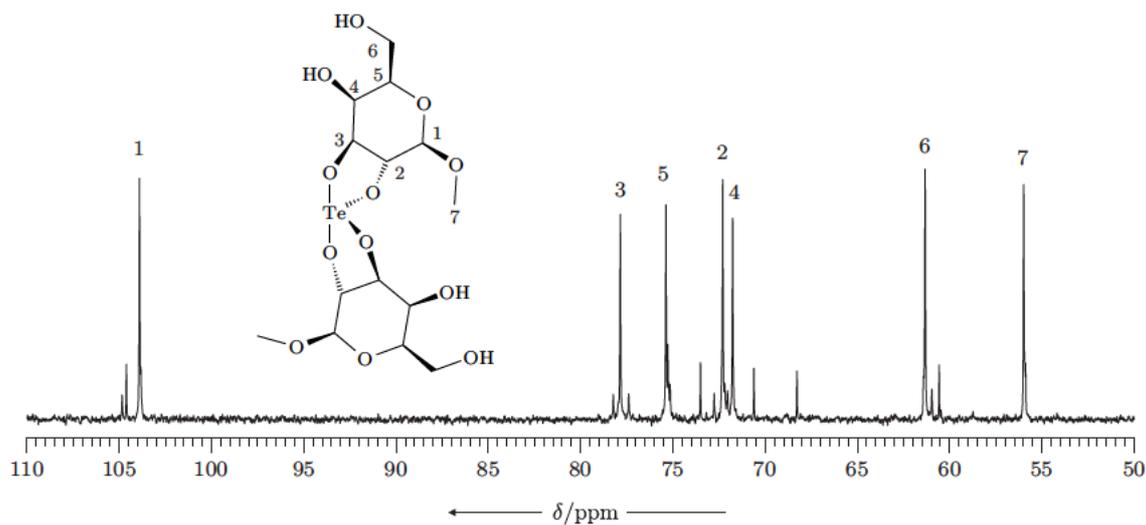


Abbildung 3.11.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}_{2,3}\text{H-}_2)_2$ (12) in $\text{DMSO-}d_6$. Die NMR-Signale sind über quantenchemische Rechnungen zugewiesen.

3.2.5. Weitere verwendete Substituenten

Es war keine Reaktion von Tellur(IV)-Edukten mit den eingesetzten Hydroxycarbonsäuren Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und Citronensäure zu erkennen. Lediglich bei Weinsäure konnte eine geringe Produktbildung beobachtet werden. Bei der Umsetzung von Tellur(IV)-Edukten mit Triolen und 1,3-Diolen (Propan-1,3-diol und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol) nach den bei 1,2-Diolen erfolgreichen Methoden, war keine Bildung eines gewünschten Produktes zu erkennen. Bei der Umsetzung von Tellur(IV)-Edukten mit reduzierenden Kohlenhydraten, nach den bei anderen Glycosen erfolgreichen Methoden, war für D-Arabinose, D-Xylose und D-Lyxose sowie für D-Mannose und D-Galactose in ^{13}C -NMR-Spektren keine Reaktion zu beobachten. Mit D-Ribose und D-Glucose war – neben intensiven Edukt-Signalen – eine Umsetzung zu mehreren, nicht näher charakterisierbaren Produktspezies erkennbar. Der jeweils erhaltene amorphe farblose Feststoff zeigt eine Vielzahl an nicht zuweisbaren Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

3.3. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide

Im Bereich der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide wurden zunächst mono- und dianionische anorganische Nebenprodukte untersucht, die keine organischen Substituenten tragen und präparativ einfach zugänglich sind. Verbindungen des Typs $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$ werden in den Abschnitten 3.3.4 und 3.3.5 beschrieben. Das „Diol“ in der Formel der Verbindung repräsentiert (polyfunktionelle) Alkylendioxy-Substituenten.

3.3.1. Übersicht untersuchter Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und beobachteter diolfreier Verbindungen

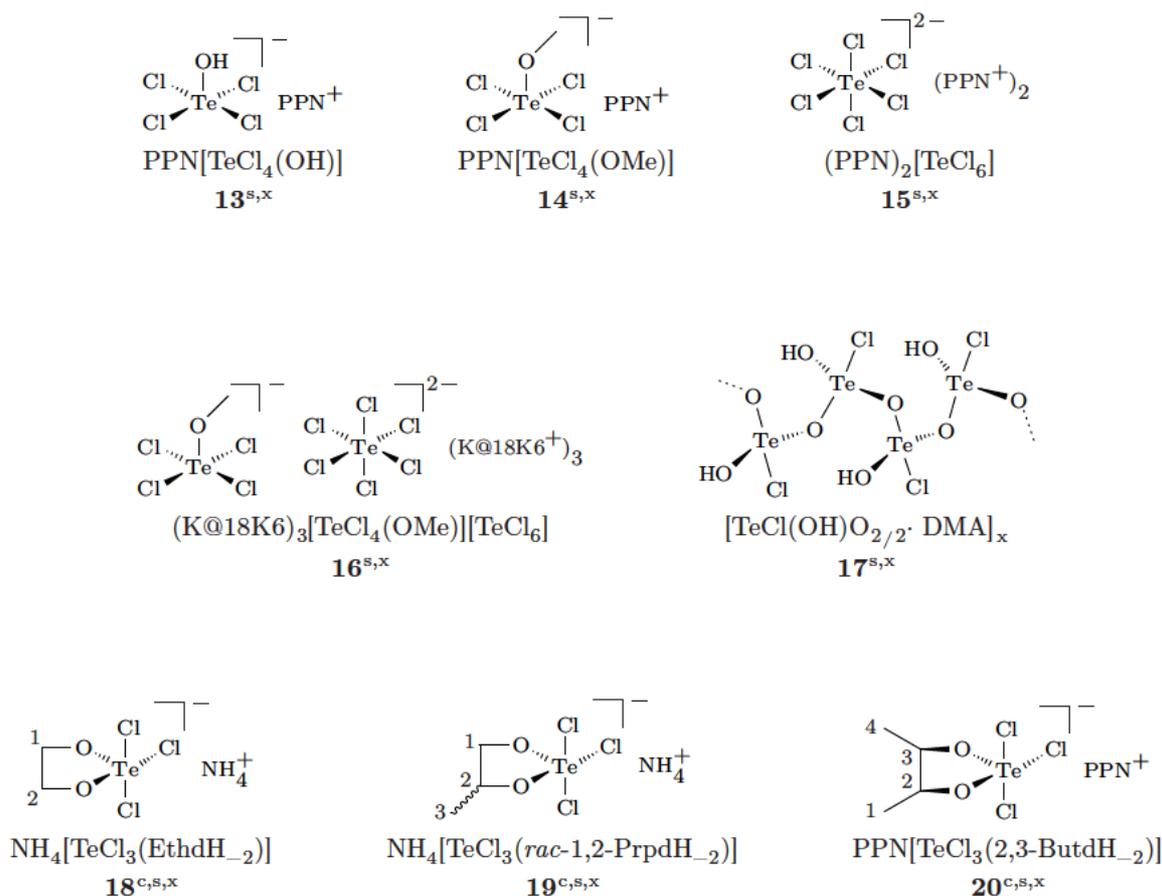


Abbildung 3.12.: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x) sowie quantenchemisch berechneten (c) Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol-basierten Substituenten (untere Reihe) und beobachteter diolfreier Verbindungen. Bei kristallin erhaltenen ionischen Produkten ist das entsprechende Kation mit angegeben. Quantenchemisch berechnet wurde bei ionischen Verbindungen das Anion.

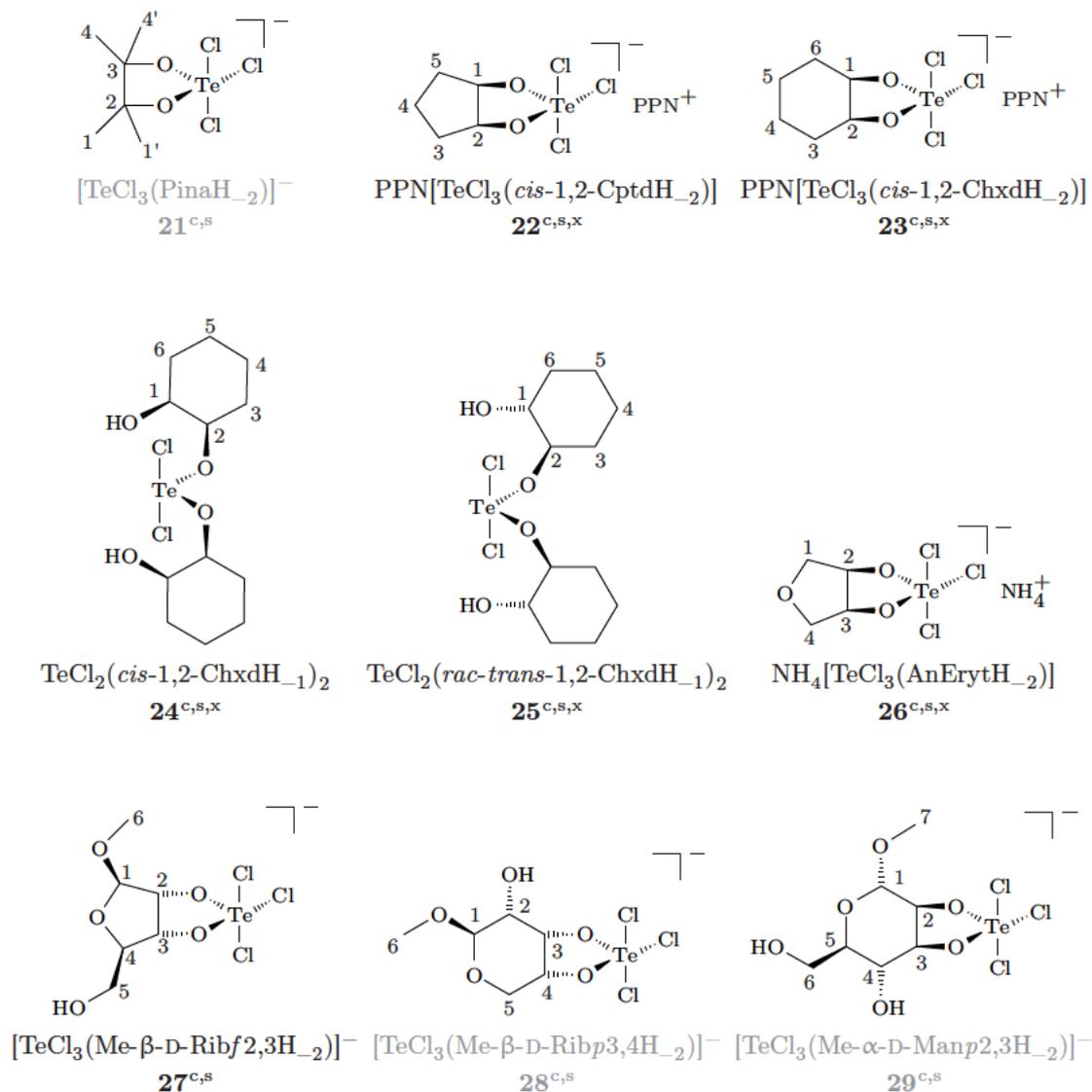


Abbildung 3.13.: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x) sowie quantenchemisch berechneten (c) Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol- und Glycose-basierten Substituenten. Bei kristallin erhaltenen ionischen Produkten ist das entsprechende Kation mit angegeben. Quantenchemisch berechnet wurde bei ionischen Verbindungen das Anion. Von Verbindungen mit grauer Bezeichnung konnte die Konnektivität nicht eindeutig geklärt werden. In diesen Fällen wurden die ^{13}C -NMR-Signale über quantenchemische Rechnungen zugewiesen.

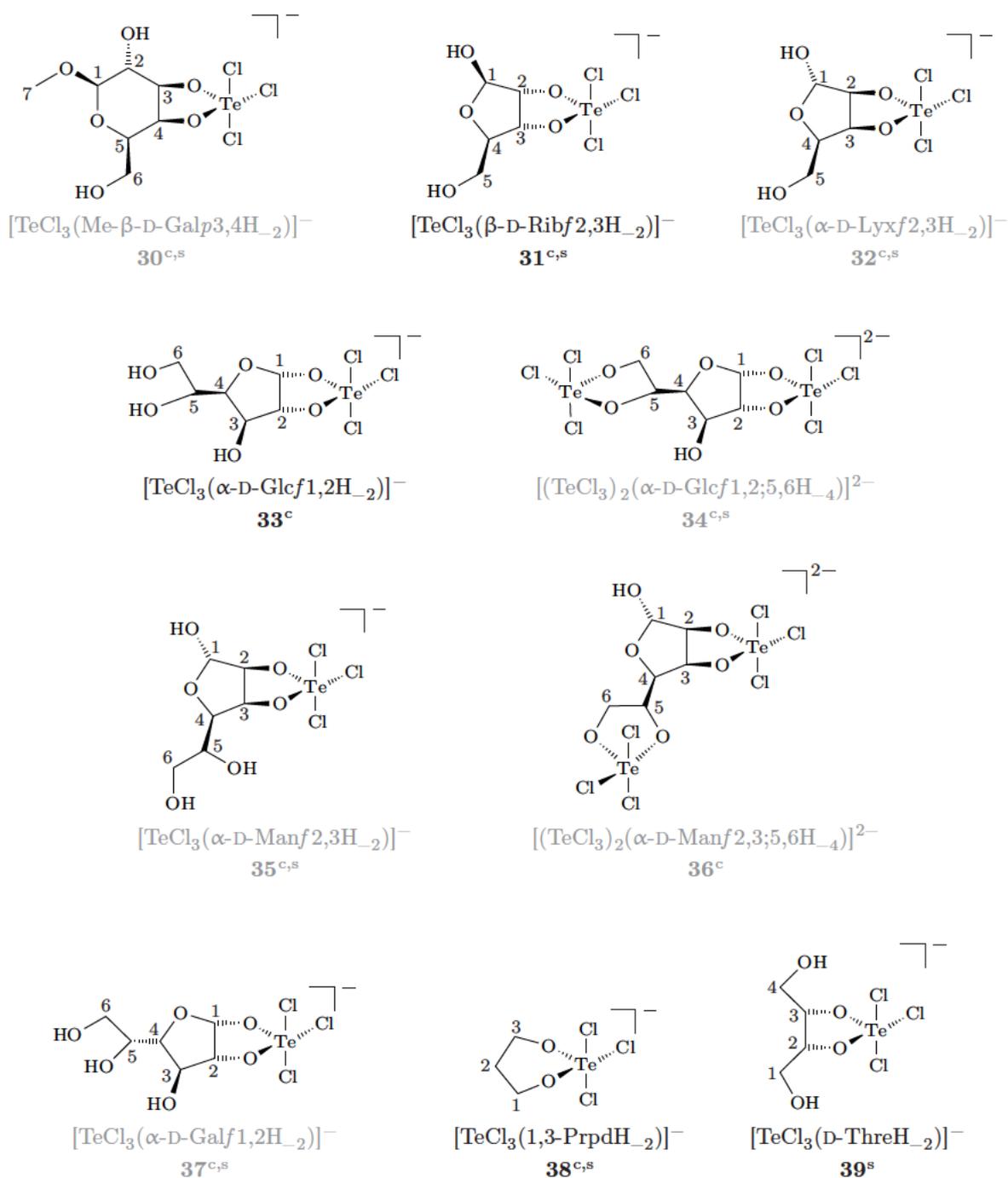


Abbildung 3.14.: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten (s) sowie quantenchemisch berechneten (c) Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Glycose-basierten und weiteren verwendeten Substituenten. Quantenchemisch berechnet wurde bei ionischen Verbindungen das Anion. Von Verbindungen mit grauer Bezeichnung konnte die Konnektivität nicht eindeutig geklärt werden. In diesen Fällen wurden die ^{13}C -NMR-Signale über quantenchemische Rechnungen zugewiesen.

3.3.2. Methoden zur Synthese von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden

Die folgende Aufstellung zeigt die zur Synthese angewandten Methoden. Diole und Glycosen wurden vor Verwendung getrocknet. Für Umsetzungen mit Diolen sind Methoden 1 und 2, für Reaktionen mit Glycosen hingegen ist Methode 8 am besten geeignet.

Methode 1

Tellurtetrachlorid wurde mit äquimolaren Mengen Diol und PPnCl [Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid] in Dichlormethan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösemittelvolumen im Vakuum langsam verringert bis ein Feststoff ausfiel.

Methode 2

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol und PPnCl wurden in Chloroform unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösemittelvolumen im Vakuum langsam verringert bis ein Feststoff ausfiel.

Methode 3

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol sowie Ammoniumchlorid wurden in Acetonitril unter Stickstoff-Schutzgas 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittelvolumen im Vakuum langsam verringert bis ein Feststoff ausfiel.

Methode 4

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol und Ammoniumchlorid (oder eine methanolische Lösung von KCl und Kronenether) wurden in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösemittelvolumen im Vakuum langsam verringert bis ein Feststoff ausfiel.

Methode 5

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol und Ammoniumchlorid wurden in Dimethylsulfoxid unter Stickstoff-Schutzgas 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittelvolumen im Vakuum langsam verringert bis ein Feststoff ausfiel.

Methode 6

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol sowie PPnCl wurden in Dimethylacetamid unter Stickstoff-Schutzgas 4 h bei 70 °C gerührt.

Methode 7

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol sowie Ammoniumchlorid wurden in Dimethylacetamid unter Stickstoff-Schutzgas 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

Methode 8

Tellurtetrachlorid und äquimolare Mengen Diol, beziehungsweise bimolare Mengen Glycose, wurden in Dimethylacetamid oder Dimethylformamid unter Stickstoff-Schutzgas 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

3.3.3. Diolfreie Verbindungen

Alle bei den Synthesen von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden erhaltenen diolfreien Verbindungen konnten kristallisiert und einkristallröntgendiffraktometrisch analysiert werden. ^{125}Te -NMR-Spektren in DMSO zeigen auf Grund von Austauschreaktionen mit dem Lösemittel keine Signale. Nach Wasserzugabe ist in der Regel das Signal eines Hydrolyseprodukts im Bereich von 1500 ppm zu beobachten.

3.3.3.1. $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})]$ (**13**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit PPNCl [Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid] im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in Dioxan wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich gelbe Kristalle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})] \cdot \text{Dioxan}$ (**13** · Dioxan) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale des Gegenions PPN^+ , das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt keine Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})] \cdot \text{Dioxan}$ (**13** · Dioxan) mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst zwei Ionenpaare von **13** sowie ein Dioxan-Molekül (siehe Abbildung 3.15).

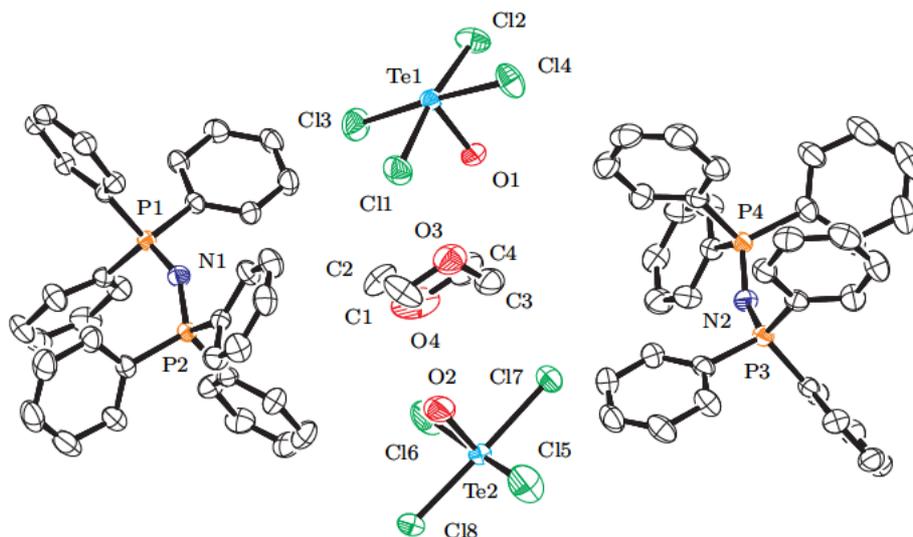


Abbildung 3.15.: Kristallstruktur von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})] \cdot \text{Dioxan}$ (**13** · Dioxan). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.886(2), Te1–Cl1 2.5028(10), Te1–Cl2 2.4826(10), Te1–Cl3 2.4925(10), Te1–Cl4 2.4936(10), Te2–O2 1.893(3), Te2–Cl5 2.4780(12), Te2–Cl6 2.4621(12), Te2–Cl7 2.5468(9), Te2–Cl8 2.4650(10). **Winkel** in Grad: O1–Te1–Cl2 84.87(8), O1–Te1–Cl3 88.68(9), Cl2–Te1–Cl3 91.55(4), O1–Te1–Cl4 87.19(9), Cl2–Te1–Cl4 88.25(4), Cl3–Te1–Cl4 175.87(4), O1–Te1–Cl1 86.85(8), Cl2–Te1–Cl1 171.70(4), Cl3–Te1–Cl1 88.77(4), Cl4–Te1–Cl1 90.83(3), O2–Te2–Cl6 88.20(13), O2–Te2–Cl8 88.33(10), Cl6–Te2–Cl8 90.44(4), O2–Te2–Cl5 84.56(13), Cl6–Te2–Cl5 172.76(6), Cl8–Te2–Cl5 89.00(4), O2–Te2–Cl7 89.25(10), Cl6–Te2–Cl7 89.70(4), Cl8–Te2–Cl7 177.57(4), Cl5–Te2–Cl7 90.54(4).

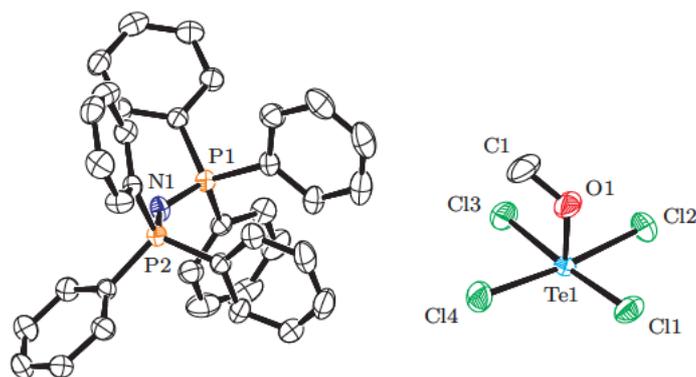


Abbildung 3.16.: Kristallstruktur von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (**14**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1-O1 1.9016(10), Te1-Cl2 2.4369(5), Te1-Cl3 2.4855(4), Te1-Cl1 2.4904(4), Te1-Cl4 2.5463(5). **Winkel** in Grad: O1-Te1-Cl2 87.75(4), O1-Te1-Cl3 91.63(3), Cl2-Te1-Cl3 88.442(16), O1-Te1-Cl1 84.79(3), Cl2-Te1-Cl1 89.236(16), Cl3-Te1-Cl1 175.813(14), O1-Te1-Cl4 87.36(4), Cl2-Te1-Cl4 174.267(15), Cl3-Te1-Cl4 88.694(15).

3.3.3.2. $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (**14**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit PPNCl im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in Methanol wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (**14**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale des Gegenions PPN^+ und der Methoxygruppe, das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt keine Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **14** mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Ionenpaar von **14**, welches in Abbildung 3.16 dargestellt ist.

3.3.3.3. $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (**15**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit PPNCl im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 in Dioxan wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich gelbe Kristalle von $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (**15**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale des Gegenions PPN^+ , das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt keine Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **15** mit sechs Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eineinhalb Formeleinheiten von **15**. Zur besseren Übersicht ist nur eine in Abbildung 3.17 auf der nächsten Seite dargestellt.

3.3.3.4. $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6]$ (**16**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Kaliumchlorid und 18K6 (18-Krone-6) im Stoffmengenverhältnis 2 : 3 : 3 in Methanol wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich gelbe

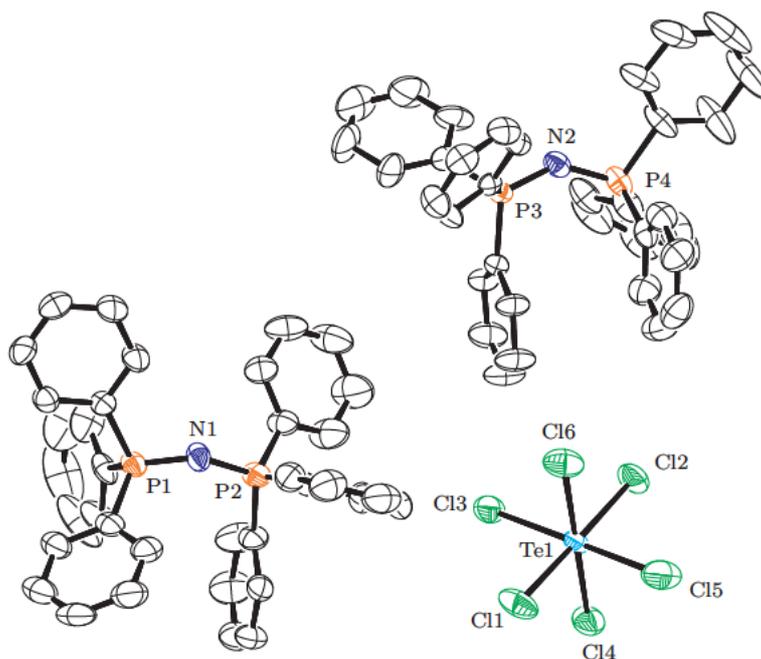


Abbildung 3.17.: Kristallstruktur von $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (**15**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–Cl1 2.4992(19), Te1–Cl2 2.5593(19) [2.564(2)], Te1–Cl3 2.5317(18) [2.524(2)], Te1–Cl4 2.538(2) [2.537(2)], Te1–Cl5 2.553(2), Te1–Cl6 2.528(2). **Winkel** in Grad: Cl1–Te1–Cl6 90.80(8), Cl1–Te1–Cl3 90.10(8), Cl6–Te1–Cl3 88.13(8), Cl1–Te1–Cl4 89.54(7), Cl6–Te1–Cl4 179.41(7), Cl3–Te1–Cl4 91.39(7) [88.67(8)], Cl1–Te1–Cl5 87.98(10), Cl6–Te1–Cl5 90.15(9), Cl3–Te1–Cl5 177.40(11), Cl4–Te1–Cl5 90.34(9), Cl1–Te1–Cl2 178.74(8), Cl6–Te1–Cl2 89.34(7), Cl3–Te1–Cl2 88.65(7) [87.71(8)], Cl4–Te1–Cl2 90.31(7) [90.30(8)], Cl5–Te1–Cl2 93.28(9).

Kristalle von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16** · 2 MeOH) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale von 18-Krone-6, das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt keine Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **16** · 2 MeOH mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein TeCl_6^{2-} -Ion, ein $[\text{TeCl}_4\text{OMe}]^-$ -Ion, zwei vollständige K@18K6^+ -Ionen, zwei halbe K@18K6^+ -Ionen, ein MeOH-Molekül sowie ein fehlgeordnetes MeOH-Molekül. Die Verbindungen sind in den Abbildungen 3.18 und 3.19 auf der nächsten Seite dargestellt. Zu Gunsten einer besseren Übersicht werden das $[\text{TeCl}_4\text{OMe}]^-$ -Ion und das TeCl_6^{2-} -Ion, letzteres mit den jeweiligen korrespondierenden Gegenionen, getrennt gezeigt.

3.3.3.5. $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit einem Zucker(-Derivat) im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in Dimethylacetamid, konnten, nach langsamer Zugabe von wenig Wasser, farblose hydrolysebeständige Kristalle von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**) erhalten werden. Die feinen Nadeln waren unlöslich in den üblichen NMR-Lösemitteln.

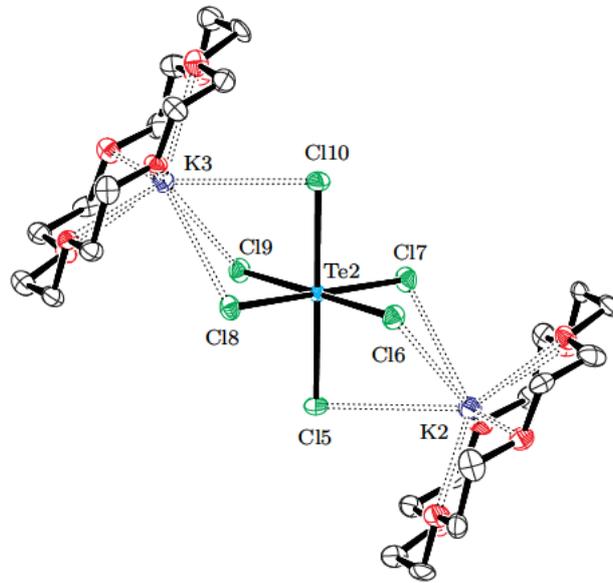


Abbildung 3.18.: Kristallstruktur von $(\text{K@18K6})_2[\text{TeCl}_6]$ in $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16** · 2 MeOH). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te2–Cl6 2.521(2), Te2–Cl8 2.522(2), Te2–Cl5 2.540(2), Te2–Cl9 2.541(2), Te2–Cl10 2.549(2), Te2–Cl7 2.555(2). **Winkel** in Grad: Cl6–Te2–Cl8 90.71(8), Cl6–Te2–Cl5 88.50(8), Cl8–Te2–Cl5 91.27(8), Cl6–Te2–Cl9 179.55(11), Cl8–Te2–Cl9 88.85(7), Cl5–Te2–Cl9 91.39(8), Cl6–Te2–Cl10 91.29(8), Cl8–Te2–Cl10 88.34(8), Cl5–Te2–Cl10 179.56(9), Cl9–Te2–Cl10 88.82(8), Cl6–Te2–Cl7 89.02(8), Cl8–Te2–Cl7 179.73(9), Cl5–Te2–Cl7 88.76(8), Cl9–Te2–Cl7 91.41(8), Cl10–Te2–Cl7 91.62(8).

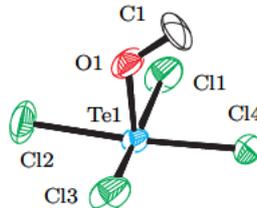


Abbildung 3.19.: Kristallstruktur von $[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]^-$ in $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16** · 2 MeOH). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Gegenionen und Solvens-Molekülen sowie von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.898(7), Te1–Cl3 2.450(3), Te1–Cl4 2.465(3), Te1–Cl2 2.477(3), Te1–Cl1 2.516(3). **Winkel** in Grad: O1–Te1–Cl3 87.6(2), O1–Te1–Cl4 93.1(2), O1–Te1–Cl2 82.5(2), O1–Te1–Cl1 86.3(2), Cl3–Te1–Cl2 91.33(12), Cl4–Te1–Cl2 175.58(12), Cl3–Te1–Cl1 173.67(12), Cl4–Te1–Cl1 89.31(11), Cl2–Te1–Cl1 89.64(12), Cl3–Te1–Cl4 89.26(11).

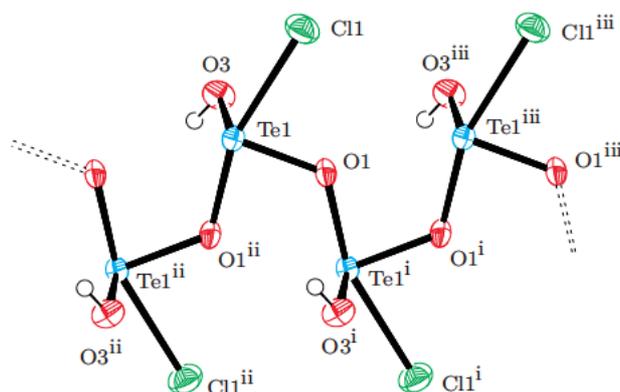


Abbildung 3.20.: Kristallstruktur von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von DMA-Molekülen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O3 1.891(9), Te1–O1 1.898(9), Te1–O1ⁱ 2.048(9), Te1–Cl1 2.556(3). **Winkel** in Grad: O3–Te1–O1 97.1(4), O3–Te1–O1ⁱ 90.5(4), O1–Te1–O1ⁱ 79.1(2), O3–Te1–Cl1 87.2(3), O1–Te1–Cl1 82.4(3), O1ⁱ–Te1–Cl1 160.9(3), Te1–O1ⁱ–Te1 124.8(4). **Symmetrieeoperationen:** (i) $1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$; (ii) $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (iii) $x, y - 1, z$.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **17** mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst die Wiederholeinheit $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]$. Ein Ausschnitt ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Pro Tellur befindet sich ein DMA-Molekül in der kristallisierten Verbindung, welches Wasserstoffbrücken zu den freien Hydroxygruppen der Polymerverbindung ausbildet (siehe auch Abbildung B.8 auf Seite 155).

3.3.4. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten

Für Verbindungen mit Alkylendioxy-Substituenten, die sich von 1,2-Diolen ableiten, konnten in allen untersuchten Fällen Kristalle erhalten und die Strukturen einkristallröntgendiffraktometrisch aufgeklärt werden. Die Verbindungen sind pseudo-oktaedrisch. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte sind häufig die Signale des jeweils abgespaltenen freien Diols zu sehen. Austauschreaktionen mit dem Lösemittel DMSO sind wohl die Ursache. DMF ist zur Vermeidung Lösemittel-induzierter Austauschreaktionen etwas besser geeignet. Andere NMR-Lösemittel (DMSO, MeOH) zeigten sich auf Grund von schlechterer Löslichkeit oder noch schnellerer Austauschreaktionen als ungeeignet. Gegenüber Hydrolyse sind Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol-basierten Substituenten über einen Zeitraum von Tagen kinetisch inert.

3.3.4.1. $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]$ (**18**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Ethan-1,2-diol und Ammoniumchlorid im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1 in Methanol wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich schwach gelbe Kristalle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]$ (**18**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal, der C_α -CIS beträgt 4.7 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal. Eine Zellbestimmung ergab die bereits literaturbekannten Zellparameter^[50] von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]$.

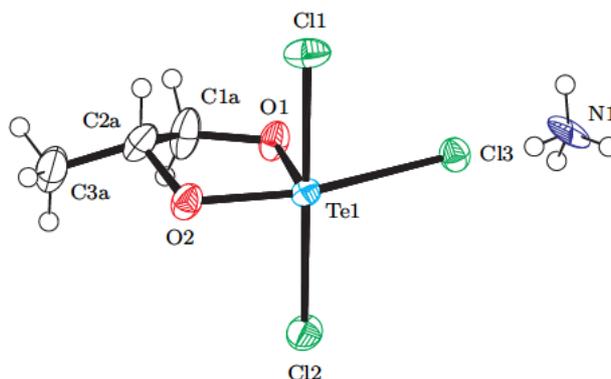


Abbildung 3.21.: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (**19**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.9385(16), Te1–O2 1.9385(16), Te1–Cl1 2.4895(6), Te1–Cl2 2.5535(6), Te1–Cl3 2.7603(6). **Winkel** in Grad: O1–Te1–O2 84.07(7), O1–Te1–Cl1 88.76(6), O2–Te1–Cl1 90.93(6), O1–Te1–Cl2 89.03(6), O2–Te1–Cl2 89.38(6), Cl1–Te1–Cl2 177.73(2), O1–Te1–Cl3 75.15(5), O2–Te1–Cl3 159.21(5), Cl1–Te1–Cl3 89.05(2), Cl2–Te1–Cl3 89.87(2). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C1a–C2a–O2 $-34.6(5)$. **Faltungsparemeter:**^[70] Te1–O1–C1a–C2a–O2: $Q_2 = 0.329(4)$ Å, $\phi_2 = 119.4(5)^\circ$, ${}^{O2}T_{C2a}$.

3.3.4.2. $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (**19**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *rac*-Propan-1,2-diol und Ammoniumchlorid im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1 in Methanol wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]$ (**19**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signale, der C_α -CIS beträgt 5.5–7.2 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **19** mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **19**, welche in Abbildung 3.21 dargestellt ist. Im Bereich des Diols liegt eine Fehlordnung vor. Die Position wird zu gleichen Teilen von beiden Enantiomeren des racemischen Substituenten besetzt. Auch in Raumgruppen niedrigerer Symmetrie wurde diese Fehlordnung beobachtet. Daher wurde für die endgültige Modellierung die höchstsymmetrische der in Frage kommenden Raumgruppen, $P2_1/c$, gewählt.

3.3.4.3. $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (**20**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit einem handelsüblichen Gemisch von *meso*- und *rac*-Butan-2,3-diol sowie PPNCl im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1 in Dichlormethan wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (**20**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale, der C_α -CIS beträgt 6.3–9.2 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **20** mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisiert. Es liegt eine schwer zu modellierende Fehlordnung von *meso*- und *rac*-Butandiol-Molekülen vor. Die asymmetrische

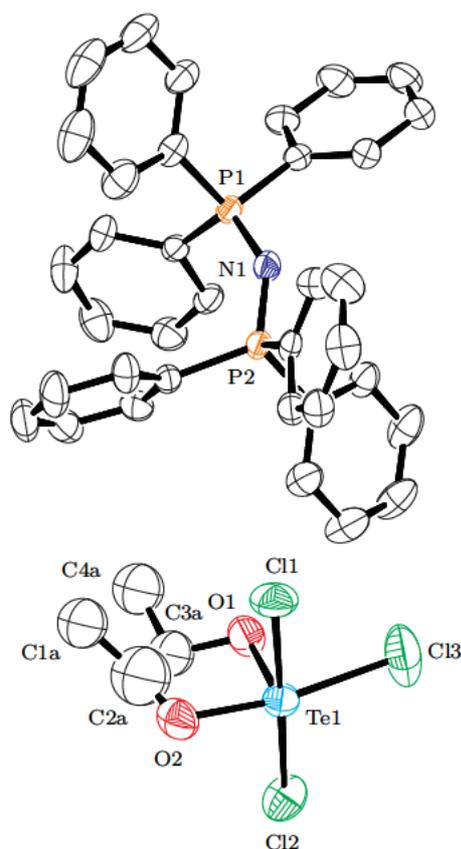


Abbildung 3.22.: Kristallstruktur von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]$ (**20**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.908(3), Te1–O2 1.972(3), Te1–Cl2 2.5110(11), Te1–Cl3 2.5278(13), Te1–Cl1 2.5613(12). **Winkel** in Grad: O1–Te1–O2 83.59(13), O1–Te1–Cl2 89.41(10), O2–Te1–Cl2 89.77(9), O1–Te1–Cl3 83.93(9), O2–Te1–Cl3 167.48(10), Cl2–Te1–Cl3 91.06(5), O1–Te1–Cl1 90.20(10), O2–Te1–Cl1 89.03(9), Cl2–Te1–Cl1 178.77(4), Cl3–Te1–Cl1 90.06(5). **Torsionswinkel** in Grad: O2–C2a–C3a–O1 $-49.2(17)$. **Faltungsparameter:**^[70] Te1–O1–C3a–C2a–O2: $Q_2 = 0.386(12)$ Å, $\phi_2 = 82.6(9)^\circ$, ${}^{C3a}T_{C2a}$.

Einheit umfasst ein Ionenpaar von **20**, welches in Abbildung 3.22 mit einem *meso*-Butandiol-Molekül dargestellt ist.

3.3.4.4. $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-CptdH}_{-2})]$ (**22**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *cis*-Cyclopentan-1,2-diol und PPNCl im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1 in Dichlormethan wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-CptdH}_{-2})]$ (**22**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale, der C_α -CIS beträgt 6.5–10.2 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **22** mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **22**, welche in Abbildung 3.23 auf der nächsten Seite dargestellt ist.

3.3.4.5. $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})]$ (**23**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und PPNCl im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1 in Dichlormethan wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})]$ (**23**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signale, der C_α -CIS beträgt 7.0 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

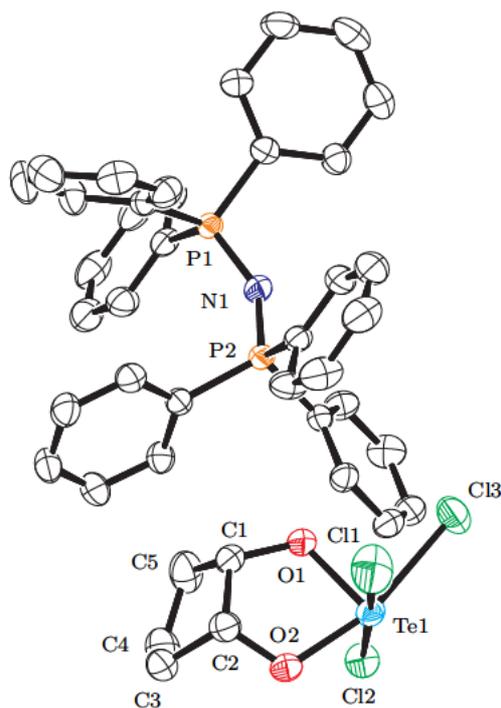


Abbildung 3.23.: Kristallstruktur von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_2)]$ (**22**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.9162(15), Te1–O2 1.9664(15), Te1–Cl1 2.4934(7), Te1–Cl3 2.5408(7), Te1–Cl2 2.5452(6). **Winkel** in Grad: O1–Te1–O2 83.03(6), O1–Te1–Cl1 90.22(6), O2–Te1–Cl1 88.03(5), O1–Te1–Cl3 81.10(5), O2–Te1–Cl3 164.12(5), Cl1–Te1–Cl3 91.59(3), O1–Te1–Cl2 89.41(6), O2–Te1–Cl2 88.48(5), Cl1–Te1–Cl2 176.51(2), Cl3–Te1–Cl2 91.78(2). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C1–C2–O2 $-23.7(3)$. **Faltungsparameter:**^[70] Te1–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.261(2)$ Å, $\phi_2 = 130.1(4)^\circ$, ${}^{O^2}T_{C_2}$.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **23** mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **23**, welche in Abbildung 3.24 auf der nächsten Seite dargestellt ist.

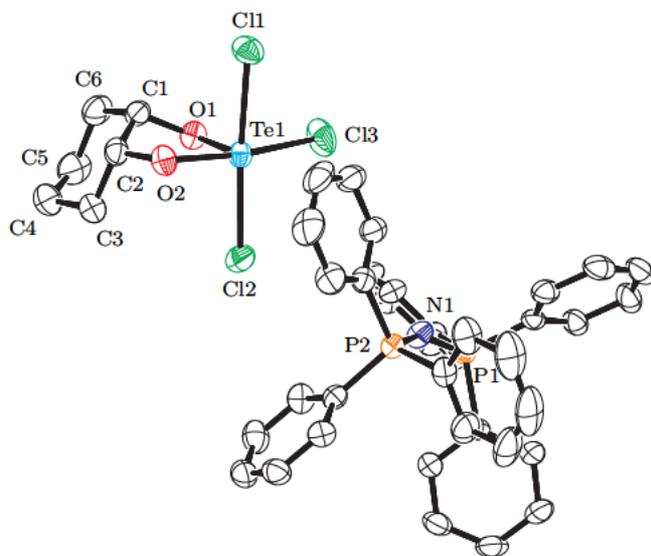


Abbildung 3.24.: Kristallstruktur von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (**23**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.9250(13), Te1–O2 1.9962(14), Te1–Cl1 2.5240(6), Te1–Cl2 2.5380(6), Te1–Cl3 2.5323(6). **Winkel** in Grad: O1–Te1–O2 82.59(6), O1–Te1–Cl1 90.14(4), O2–Te1–Cl1 90.83(4), O1–Te1–Cl3 82.42(5), O2–Te1–Cl3 164.89(5), Cl1–Te1–Cl3 87.31(2), O1–Te1–Cl2 89.53(4), O2–Te1–Cl2 93.96(4), Cl1–Te1–Cl2 175.11(2), Cl3–Te1–Cl2 87.82(2). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C1–C2–O2 45.2(2). **Faltungsparemeter:**^[70] Te1–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.408(2)$ Å, $\phi_2 = 251.3(2)^\circ$, E_{C1} .

3.3.4.6. $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (**24**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 in Methanol wurde eine schwach gelbe Lösung erhalten, aus der sich farblose Kristalle von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (**24** · HCl · MeOH) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei statt der erwarteten sechs Signale. Eine in Lösung gebildete symmetrische Verbindung ist wahrscheinlich. Eine Diskussion möglicher Spezies in Lösung und im kristallinen Produkt findet sich in Abschnitt 4.2.2 auf Seite 93. Der C_α -CIS beträgt 7.4 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **24** · HCl · MeOH mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **24** · HCl · MeOH, die in Abbildung 3.25 auf der nächsten Seite dargestellt ist. Aus Gründen der Ladungsbilanz ist ein Wasserstoff-Atom erforderlich, das aufgrund von Strukturdaten jedoch nicht lokalisiert werden konnte. Es ist für die Summenformel berücksichtigt.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen zwei Moleküle von **24** · HCl zu inversionssymmetrischen Dimeren. Ein solches ist in Abbildung 3.26 auf der nächsten Seite dargestellt.

Tabelle 3.2.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (**24** · HCl · MeOH). **Symmetrieoperation:** (i) $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$.

D	H	A	$d_{\text{DH}}/\text{Å}$	$d_{\text{HA}}/\text{Å}$	$d_{\text{DA}}/\text{Å}$	$\angle \text{DHA}$
O12	H12	O22 ⁱ	0.84	2.01	2.835(14)	166°

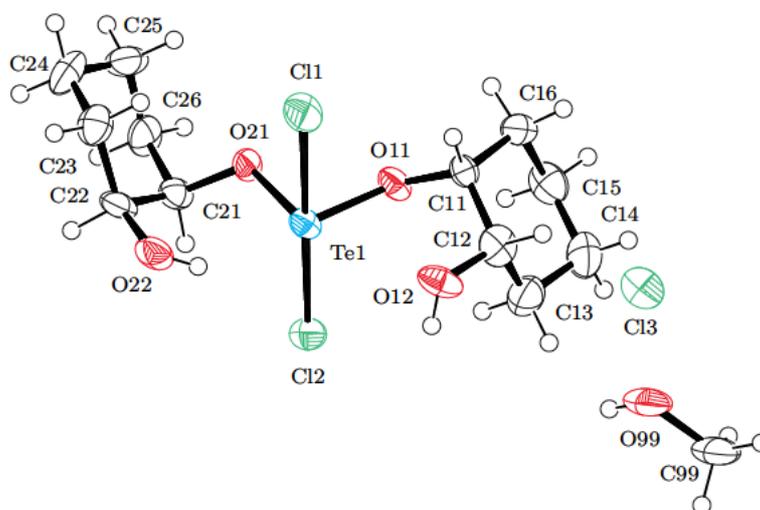


Abbildung 3.25.: Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ ($\mathbf{24} \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O11 1.906(9), Te1–O21 1.910(9), Te1–Cl1 2.477(4), Te1–Cl2 2.567(4). **Winkel** in Grad: O11–Te1–O21 86.5(4), O11–Te1–Cl1 90.3(3), O21–Te1–Cl1 88.7(3), O11–Te1–Cl2 88.1(3), O21–Te1–Cl2 89.1(3), Cl1–Te1–Cl2 177.35(14).

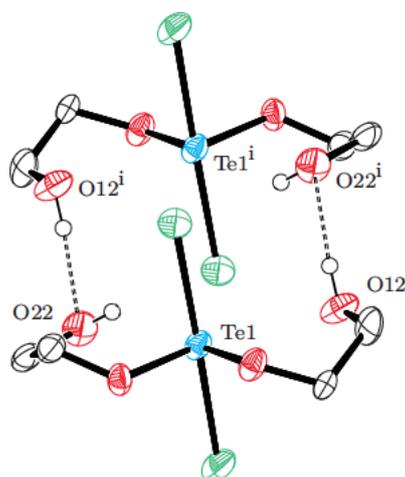


Abbildung 3.26.: Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ ($\mathbf{24} \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$). Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen zwei Moleküle von $\mathbf{24} \cdot \text{HCl}$ zu inversionssymmetrischen Dimeren. **Symmetrieoperation:** (i) $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$.

Tabelle 3.3.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH). **Symmetrioperationen:** (i) $2 - x, -y, -z$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x, 1/2 - y, 1/2 + z$.

D	H	A	$d_{\text{DH}}/\text{Å}$	$d_{\text{HA}}/\text{Å}$	$d_{\text{DA}}/\text{Å}$	$\angle \text{DHA}$
O12	H12a	O22 ⁱ	0.84	1.93	2.768(4)	176°
O22	H22a	O31 ⁱⁱ	0.84	1.80	2.628(4)	167°
O31	H31	O21 ⁱⁱⁱ	0.84	2.19	3.029(6)	173°

3.3.4.7. $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (**25**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Methanol wurde eine schwach gelbe Lösung erhalten, aus der sich gelbe Kristalle von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei statt der erwarteten sechs Signale. Eine in Lösung gebildete symmetrische Verbindung ist wahrscheinlich. Eine Diskussion möglicher Spezies in Lösung und im kristallinen Produkt findet sich in Abschnitt 4.2.2 auf Seite 93. Der C_α -CIS beträgt 8.0 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **25** · MeOH mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **25** · MeOH (siehe Abbildung 3.27 auf der nächsten Seite). Durch Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen entstehen inversionssymmetrische Ringe, die über Methanol-Moleküle weiter verknüpft werden. Ein solcher ist in Abbildung 3.28 auf der nächsten Seite dargestellt.

3.3.4.8. $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**26**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Anhydroerythrit und Ammoniumchlorid im Stoffmengenverhältnis 1:1:1 in Methanol wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der sich gelbe Kristalle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**26**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, der C_α -CIS beträgt 8.9 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **26** mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit von **26**, welche in Abbildung 3.29 auf Seite 53 dargestellt ist.

3.3.5. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten

Trotz der über lange Zeit aussichtslos scheinenden Synthesen einer bislang vollkommen unbekanntem Verbindungsklasse, deren Existenz auch in der Literatur in Frage gestellt wurde,^[63] konnten die Synthesebedingungen für einige Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Substituenten – die sich von Glycosen ableiten – in sehr umfangreichen Versuchsreihen solange optimiert werden, bis gezielt eine Produktspezies in Lösung erhalten werden konnte.

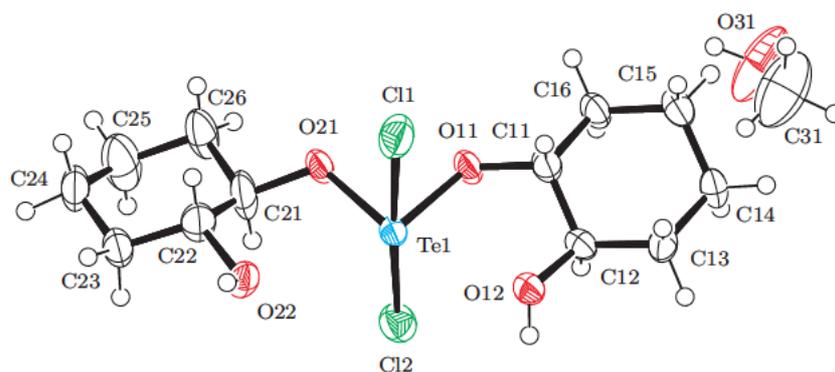


Abbildung 3.27.: Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O11 1.914(3), Te1–O21 1.936(3), Te1–Cl1 2.4854(13), Te1–Cl2 2.5089(12). **Winkel** in Grad: O11–Te1–O21 82.72(11), O11–Te1–Cl1 87.28(9), O21–Te1–Cl1 90.14(10), O11–Te1–Cl2 89.13(9), O21–Te1–Cl2 90.29(10), Cl1–Te1–Cl2 176.29(4). **Torsionswinkel** in Grad: O11–C11–C12–O12 –58.5(4).

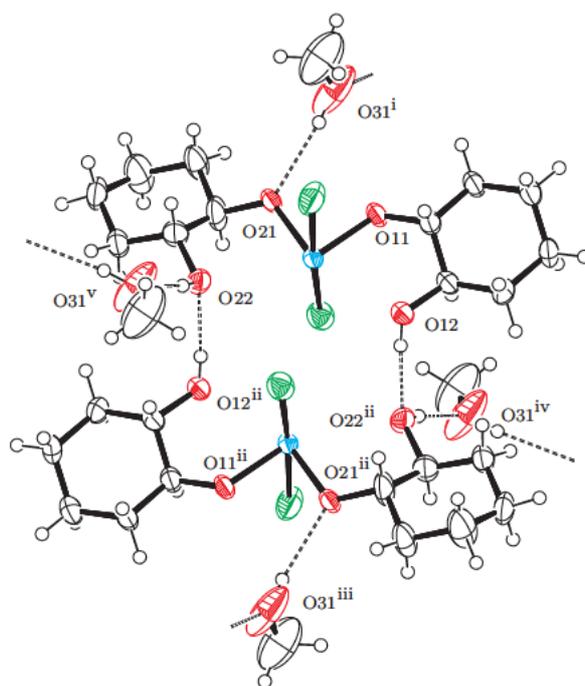


Abbildung 3.28.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH). Die über Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Ringstrukturen werden über Methanolkoleküle zu gewellten Schichten parallel (100) verknüpft. **Symmetrieeoperationen:** (i) $x, 1/2 - y, z - 1/2$; (ii) $2 - x, -y, -z$; (iii) $2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$; (iv) $2 - x, -y, 1 - z$; (v) $x, y, z - 1$.

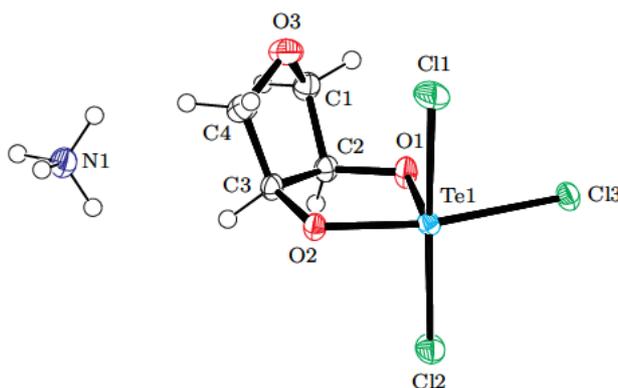


Abbildung 3.29.: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**26**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.9360(16), Te1–O2 1.9766(16), Te1–Cl2 2.4865(6), Te1–Cl1 2.5292(7), Te1–Cl3 2.6628(6). **Winkel** in Grad: O1–Te1–O2 82.02(7), O1–Te1–Cl2 89.44(6), O2–Te1–Cl2 90.94(5), O1–Te1–Cl1 90.06(6), O2–Te1–Cl1 90.73(5), Cl2–Te1–Cl1 178.18(2), O1–Te1–Cl3 76.41(5), O2–Te1–Cl3 158.39(5), Cl2–Te1–Cl3 87.65(2), Cl1–Te1–Cl3 90.53(2). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C2–C3–O2 –19.6(3). **Faltungsparameter:**^[70] Te1–O1–C2–C3–O2: $Q_2 = 0.168(2)$ Å, $\phi_2 = 88.3(6)^\circ$, ${}^{C2}T_{C3}$.

Für Umsetzungen mit den Glycosen Methyl- β -D-ribofuranosid und Ribose sowie Glucose konnten optimale Synthesebedingungen ermittelt werden. Am Beispiel von Ribose und Glucose ist ein von der Reaktionslösung einer unter nicht optimalen Bedingungen erfolgten Synthese aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum dem Spektrum einer aus einer optimierten Synthese hervorgegangenen Reaktionslösung gegenübergestellt (für Ribose siehe Abbildung 3.31 auf Seite 55). Für Synthesen mit anderen verwendeten Glycosen wurde diese Qualität der Produktbildung auch nach langen Optimierungsversuchen nicht erreicht. Die Synthesen sind vergleichend aufgeführt. NMR-Signale sind bei diesen Verbindungen über die am besten mit experimentell bestimmten Werten übereinstimmenden quantenchemischen Rechnungen zugewiesen.

Im Gegensatz zu den Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden mit Diol-basierten Substituenten, die gegen Hydrolyse über Tage kinetisch inert sind, zeigen sich die Glycose-Verbindungen als hydrolyseempfindlich. Bei Wasserzugabe zu gelösten Produktspezies ist die sofortige Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten. Die Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Glycose-basierten Substituenten sind daher für die in Kapitel 1 erwähnten medizinischen Anwendungsgebiete unter physiologischen Bedingungen ungeeignet. Allerdings erweitert die nachgewiesene Existenz einiger Vertreter dieser anfangs für nicht möglich gehaltenen Verbindungsklasse, die Kenntnisse auf dem untersuchten Gebiet um Substituenten, die in ihrer ursprünglichen Form komplexe virtuelle dynamische Bibliotheken in Lösung darstellen.

3.3.5.1. $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**27**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- β -D-ribofuranosid im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in Dimethylformamid wurde eine gelbe Lösung, die $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**27**) enthielt, erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt sechs Signale (siehe Abbildung 3.30), der C_α -CIS beträgt 9.2–10.1 ppm. Die Signale wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie zugewiesen. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

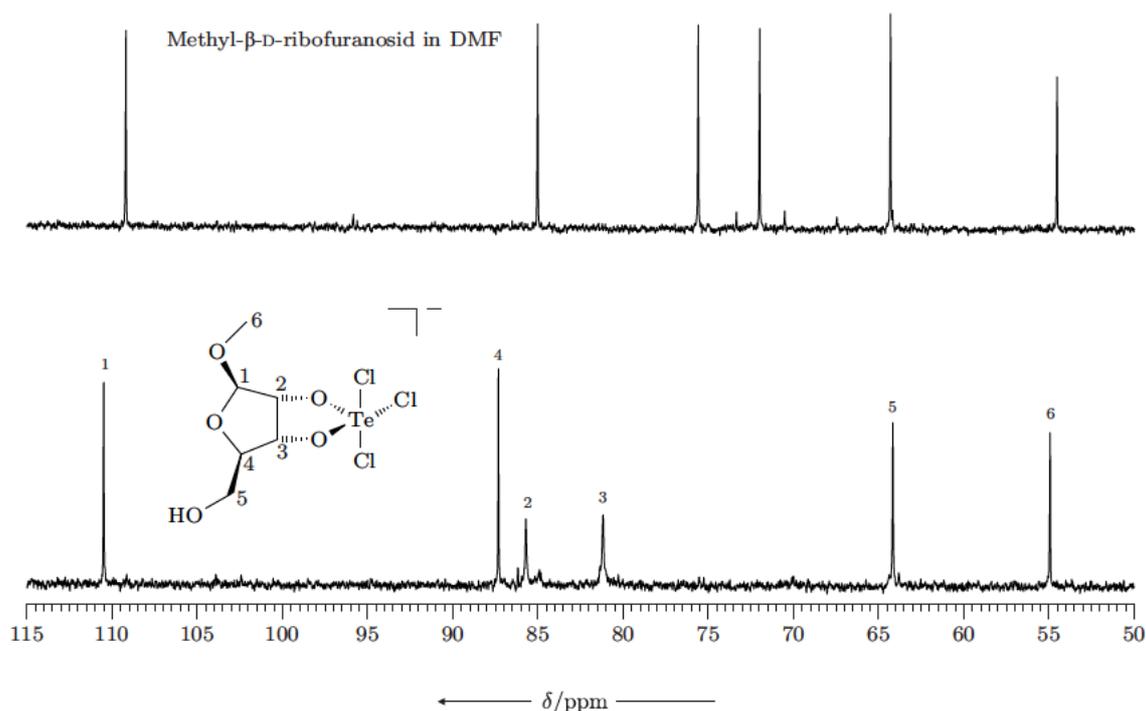


Abbildung 3.30.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)]^-$ (**27**) in DMF (unten). Die Signale wurden über 2D-NMR-Techniken zugewiesen. Im oberen Teil der Abbildung ist zum Vergleich ein Edukt-Spektrum von Methyl- β -D-ribofuranosid im selben Lösemittel gezeigt.

3.3.5.2. $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)]^-$ (**31**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Ribose im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in Dimethylformamid wurde eine gelbe Lösung, die $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)]^-$ (**31**) enthielt, erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt fünf Signale. Die Zuordnung erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 3.31). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.3.5.3. $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_2)]^-$ (**33**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Glucose im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung, die $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_2)]^-$ (**33**) enthielt, erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale (siehe Abbildung 3.32 auf Seite 56). Die Zuordnung der Signale erfolgte über 2D-NMR-Techniken. Allerdings konnte die Frage, ob Mono- oder Dimetallierung vorliegt nicht abschließend geklärt werden: bei Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Glucose im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 sind die Signale des Produkts der 2 : 1-Umsetzung zu sehen, allerdings verbleibt D-Glucose-Edukt in Lösung. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

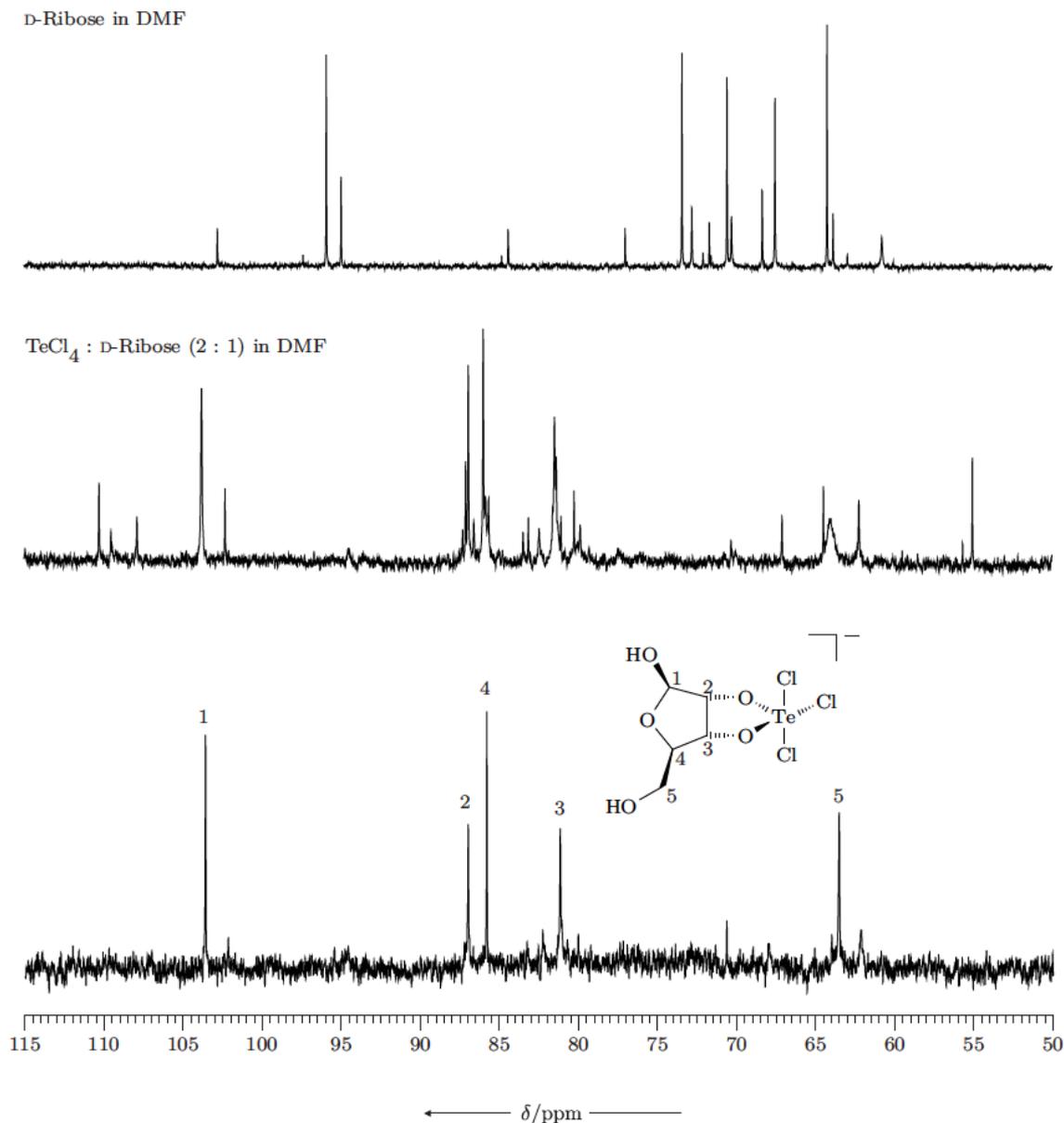


Abbildung 3.31.: ¹³C-NMR-Spektrum von [TeCl₃(β-D-Ribf2,3H₂)]⁻ (31) in DMF (unten). Die Signale wurden über 2D-NMR-Techniken zugewiesen. Im oberen Teil der Abbildung ist zum Vergleich ein Edukt-Spektrum von D-Ribose in DMF gezeigt. Darunter ist ein ¹³C-NMR-Spektrum der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Ribose unter nicht optimalen Bedingungen (zu lange Reaktionszeit, zu großes Lösemittelvolumen) dargestellt (Mitte).

D-Glucose in DMF

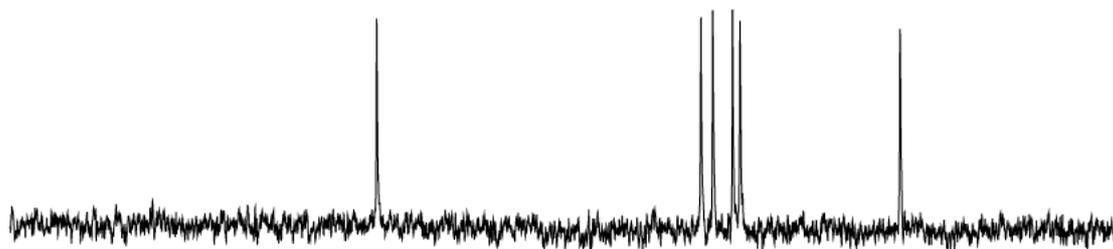
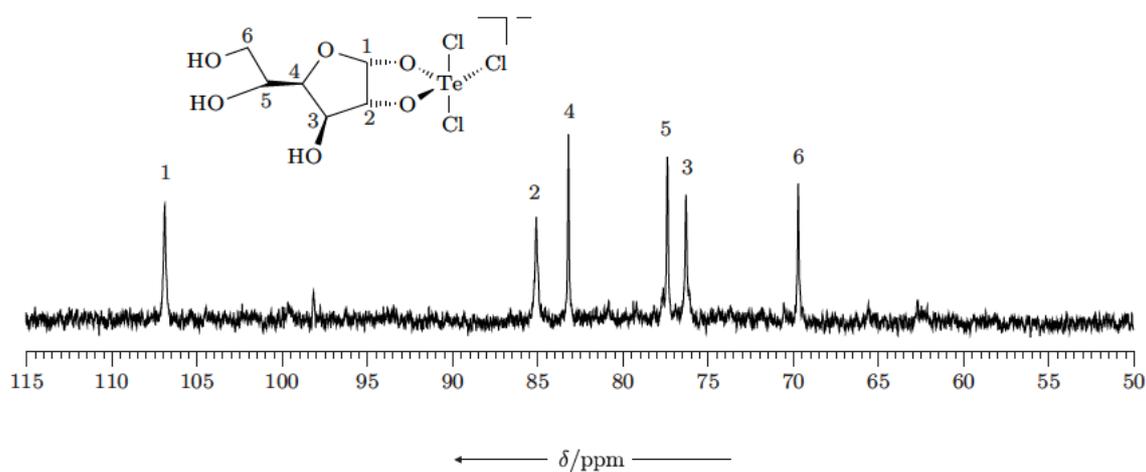
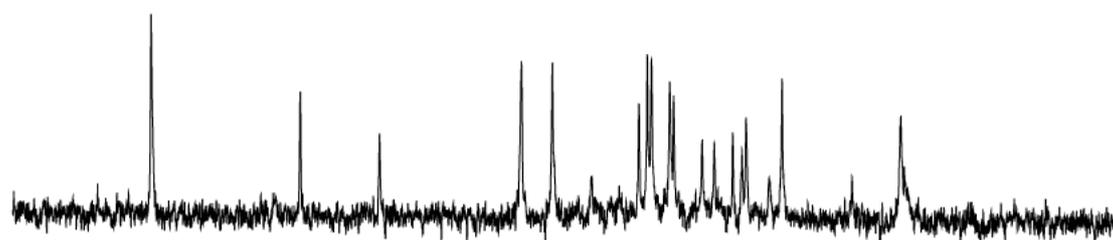
TeCl₄ : D-Glucose (2 : 1) in DMF

Abbildung 3.32.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glc}f1,2\text{H}_2)]^-$ (**33**) in DMF nach Reaktion unter optimalen Bedingungen (unten). Die Signale wurden über 2D-NMR-Techniken zugewiesen. Der obere Teil der Abbildung zeigt ein ^{13}C -NMR-Spektrum der D-Glucose in DMF. Darunter ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum nach Reaktion unter nicht optimalen Bedingungen (zu lange Reaktionszeit, zu großes Lösemittelvolumen) dargestellt (Mitte).

3.3.6. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten (nicht optimierte Synthesebedingungen)

Die für Methyl- β -D-ribofuranosid, Ribose und Glucose erfolgreichen Synthesebedingungen auf weitere Glycosen zu übertragen gelang oft nicht. Auch viele andere erprobte Methoden erwiesen sich nicht als geeignet. Meist war die Produktbildung bei den im Folgenden gezeigten Reaktionen gering. Es traten Nebenreaktionen (unter Schwarzfärbung der Reaktionslösung) auf, die Produktsignale in ^{13}C -NMR-Spektren waren verbreitert und von geringer Intensität.

3.3.6.1. $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_2)]^-$ (28)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- β -D-ribofuranosid im Stoffmengenverhältnis 2:1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Produkt-Signale. Es ist in der Reaktionslösung, auch nach optimierter Reaktionszeit, noch Methyl- β -D-ribofuranosid vorhanden. Die Produkt-Signale sind verbreitert und von sehr geringer Intensität. Es war daher nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_2)]^-$ (28) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.3.6.2. $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)]^-$ (29)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- α -D-mannopyranosid im Stoffmengenverhältnis 2:1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Produkt-Signale. Die Signale sind verbreitert und für 2D-NMR-Techniken zu intensitätsschwach. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)]^-$ (29) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.3.6.3. $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]^-$ (30)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Stoffmengenverhältnis 2:1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Produkt-Signale. Die Signale sind verbreitert und von geringer Intensität, die Produktbildungstendenz ist gering. Es war daher nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]^-$ (30) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.3.6.4. $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyxf2,3H}_2)]^-$ (32)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Lyxose im Stoffmengenverhältnis 2:1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den fünf Produkt-Signalen auch Signale des Edukts D-Lyxose. Die Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität. Es werden Nebenreaktionen (Schwarzfärbung der Reaktionslösung) beobachtet und die Produktbildungstendenz ist gering. Daher war es nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale

über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**32**) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis).

3.3.6.5. Weitere verwendete Pentosen

Für **Arabinose** und **Xylose** wird nur geringe Produktbildung beobachtet. Diese Glycosen bieten in ihrer zur Bindung an das Tellur-Zentrum favorisierten furanoiden Form nur an C1/C2 *cis*-ständige Hydroxygruppen an, was weit weniger günstig scheint als an C2/C3.

3.3.6.6. $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Man}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**35**)

Bei Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Mannose im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale. Die Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität. Es werden Nebenreaktionen (Schwarzfärbung der Reaktionslösung) beobachtet und die Produktbildungstendenz ist gering. Daher war es nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Man}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**35**) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis).

3.3.6.7. $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Gal}f1,2\text{H}_{-2})]^-$ (**37**)

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Galactose im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den sechs Produkt-Signalen auch Signale des Edukts D-Galactose. Die Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität. Es werden Nebenreaktionen (Schwarzfärbung der Reaktionslösung) beobachtet und die Produktbildungstendenz ist gering. Daher war es nicht möglich 2D-NMR-Techniken anzuwenden und die Konnektivität eindeutig zu klären. Die Zuordnung der Signale über quantenchemische Rechnungen ergab für $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Gal}f1,2\text{H}_{-2})]^-$ (**37**) die beste Übereinstimmung (siehe auch Tabelle 3.12 auf Seite 76). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

3.3.7. Weitere verwendete Substituenten

Mit **Ketohexosen** (D-Fructose und L-Sorbose) wurde bei gleicher Vorgehensweise wie bei Ribose und Glucose eine schnelle Schwarzfärbung der Reaktionslösungen beobachtet. Substituenten, die sich von diesen Kohlenhydraten ableiten, sind wesentlich empfindlicher gegenüber Redoxreaktionen und für die untersuchten Systeme ungeeignet.

Es wurden explorative Versuche unternommen zwitterionische Verbindungen zu synthetisieren, um die negative Ladung nicht durch Zugabe von Kationen-Donoren, sondern durch einen protonierbaren Substituenten auszugleichen, der dann durch seine positive Ladung für intramolekularen Ladungsausgleich sorgt und eine Kristallisation der Zielverbindung herbeiführt. Allerdings konnten mit **Aminoderivaten** von Diolen (wie 3-Amino-propan-1,2-diol) nur sehr geringe Bildungstendenzen der erwarteten Ziel-Verbindungen beobachtet werden. Es wurden auch Versuche unternommen Alkylendioxy-Substituenten einzusetzen, die sich von **1,3-** und

1,4-Diolen ableiten (Propan-1,3-diol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Butan-1,4-diol). Es ist jedoch nur im Falle von Propan-1,3-diol eine geringe, über NMR-Spektroskopie beobachtbare, Produktbildungstendenz festzustellen.

Propan-1,3-diol

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Propan-1,3-diol in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung erhalten, welche neben nicht umgesetztem Propan-1,3-diol auch $[\text{TeCl}_3(1,3\text{-PrpdH}_2)]^-$ (**38**) enthielt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Edukt-Signalen zwei Produkt-Signale, die vermutlich **38** zuzuordnen sind. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Hydroxycarbonsäuren

Bei Syntheseversuchen mit Hydroxycarbonsäuren (Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Weinsäure) nach den sonst erfolgreich angewandten Synthesemethoden war, wie auch schon bei den durchgeführten Synthesen im Bereich der λ^4 -Tellane, keine Umsetzung zu beobachten.

Zuckeralkohole

Typisch für Umsetzungen von Tellurtetrachlorid mit Zuckeralkoholen ist die deutliche Verbreiterung der Produkt-Signale in ^{13}C -NMR-Spektren und die sehr unvollständige Reaktion. Nur die Reaktionsprodukte der von Tetrosen abgeleiteten Zuckeralkohole (Threit und Erythrit) zeigen verwertbare NMR-Spektren. Exemplarisch ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Threit aufgeführt (Abbildung 3.33). Bei Versuchen mit anderen Zuckeralkoholen (Ribit, Arabit, Xylit, Glucit, Mannit, Galactit) wurden keine NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbaren Produkte erhalten. Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit D-Threit im Stoffmengenverhältnis 1:1 in Dimethylacetamid wurde eine gelbe Lösung, die $[\text{TeCl}_3(\text{D-ThreH}_2)]^-$ (**39**) enthielt, erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei stark verbreiterte Produkt-Signale. Der C_α -CIS beträgt 8.7 ppm (Abbildung 3.33). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Produkt-Signal.

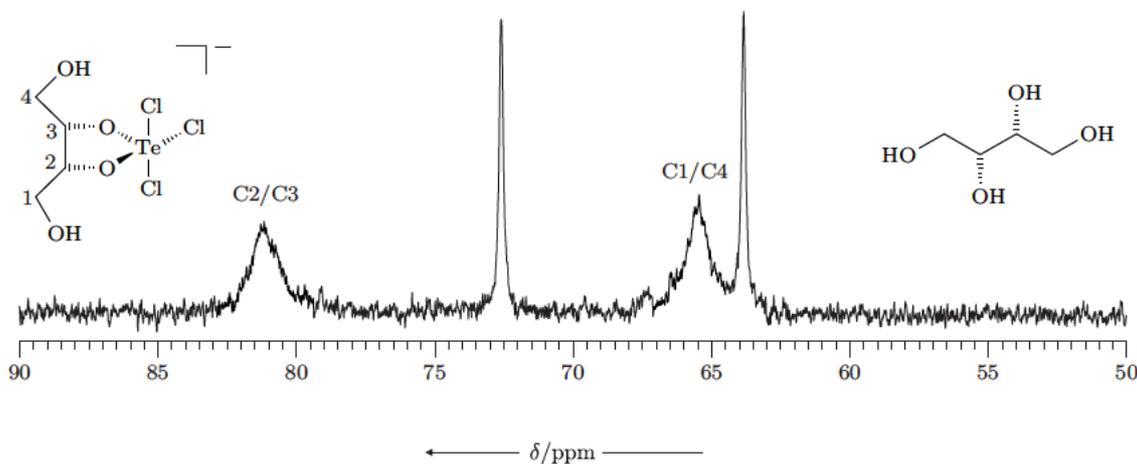


Abbildung 3.33.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{TeCl}_3(\text{D-ThreH}_2)]^-$ (**39**) in DMA. Die zwei scharfen Signale sind dem Edukt D-Threit zuzuordnen, welches im rechten Teil der Abbildung dargestellt ist.

3.4. λ^6 -Tellane

Hexakoordination lässt sich nicht nur mit Tellur(IV) in Form der bei den Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden beschriebenen dianionischen Verbindungen verwirklichen, sondern auch in Neutralverbindungen von Tellur(VI). Werden alle drei Bindungsstellen am Tellur-Zentrum mit Alkylendioxy-Substituenten besetzt, so wird ein Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellan (TAD) erhalten. Bei Besetzung von zwei Bindungsstellen, unter Erhalt zweier freier (*cis*-ständiger) Hydroxygruppen, werden Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane (BAD) gebildet. Im Folgenden werden die untersuchten oktaedrischen λ^6 -Tellane und im Rahmen der durchgeführten Synthesen beobachtete Nebenprodukte vorgestellt.

3.4.1. Übersicht untersuchter λ^6 -Tellane und beobachteter Nebenprodukte

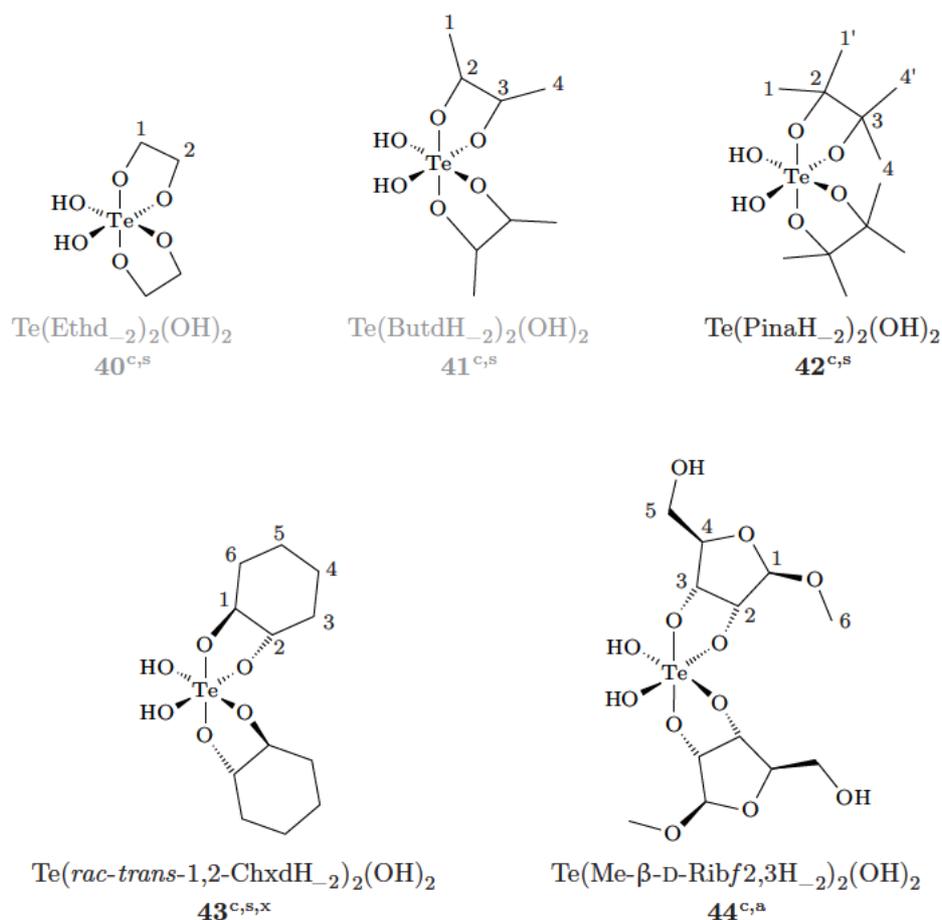


Abbildung 3.34.: Übersicht der dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x), quantenchemisch berechneten (c) sowie vermuteten (a) Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane mit freien *cis*-ständigen Hydroxygruppen. Wird eine Verbindung ausschließlich zur Untersuchung der Korrelation von berechneten und gemessenen ^{13}C -NMR-Daten herangezogen, so ist die Bezeichnung grau dargestellt.

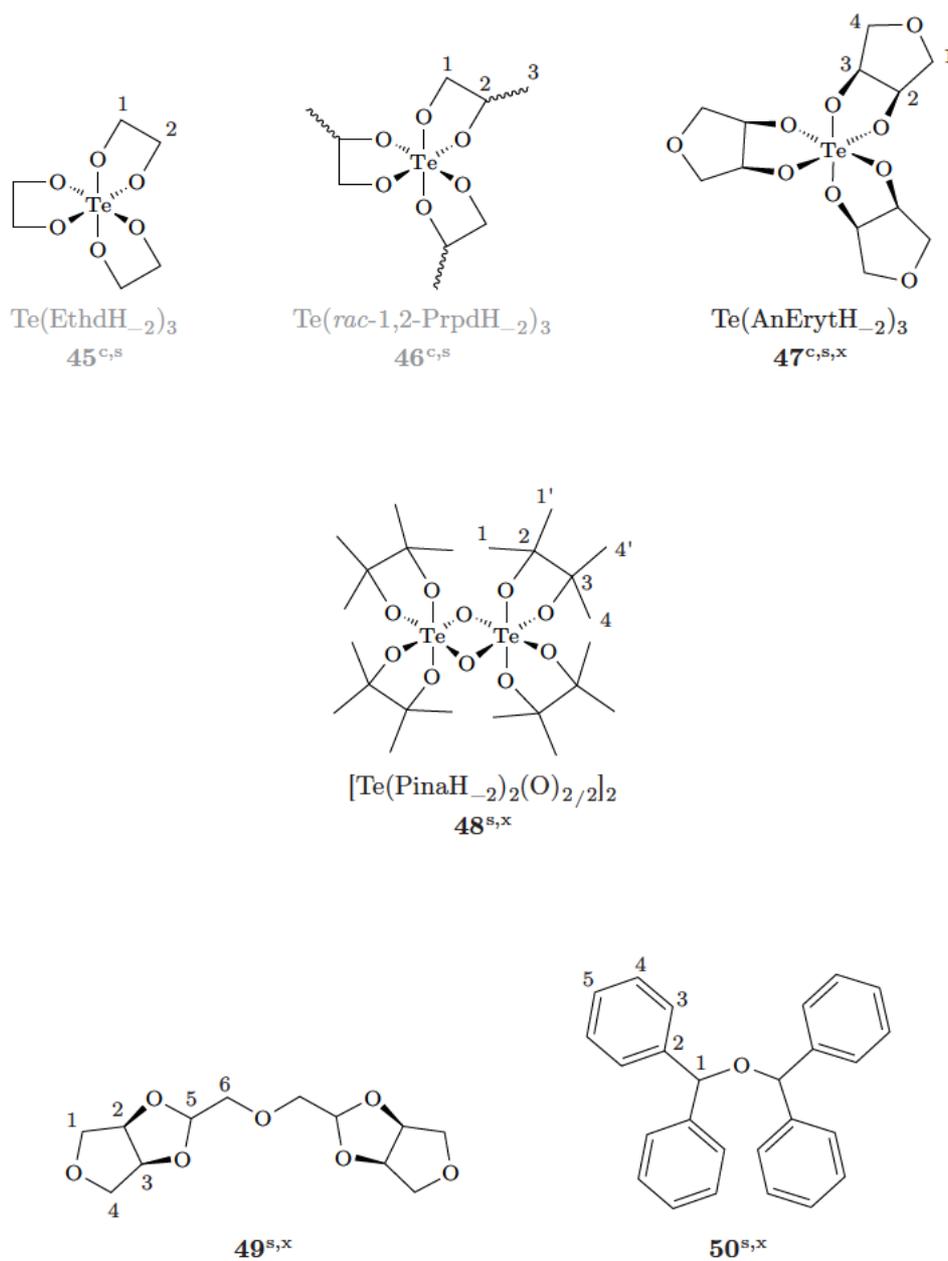


Abbildung 3.35.: Übersicht der dargestellten und charakterisierten (s), durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten (x) sowie quantenchemisch berechneten (c) Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane (oben), einer zweikernigen Verbindung (Mitte) und bei den durchgeführten Synthesen beobachteter Nebenprodukte (unten). Wird eine Verbindung ausschließlich zur Untersuchung der Korrelation von berechneten und gemessenen ^{13}C -NMR-Daten herangezogen, so ist die Bezeichnung grau dargestellt.

3.4.2. Methoden zur Synthese von λ^6 -Tellanen

Die folgende Aufstellung zeigt die zur Synthese angewandten Methoden, wobei Methode 1 für Umsetzungen mit oxidationsunempfindlichen Diolen am besten geeignet ist. Methode 2 kann für Umsetzungen mit sensibleren Diolen und Glycosen herangezogen werden.

Methode 1

Orthotellursäure und die bimolare/trimolare Menge Diol sowie katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure wurden in Methanol zunächst 12 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und der Reaktionsfortschritt überprüft. Danach folgte eine weitere Reaktionszeit von mehreren Wochen. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum bei Raumtemperatur teilweise entfernt.

Methode 2

Wie Methode 1, allerdings wurde die Reaktionslösung nur leicht erwärmt.

Methode 3

Orthotellursäure wurde mit katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in dem jeweils verwendeten Diol als Lösemittel erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige Diol durch Sublimation/Destillation entfernt.

Methode 4

Orthotellursäure und die bimolare/trimolare Menge Diol sowie *stöchiometrische* Mengen Aluminiumchlorid (Hexahydrat) wurden in Methanol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum teilweise entfernt.

Methode 5

Wie Methode 4, allerdings mit *katalytischen* Mengen an Aluminiumchlorid.

Methode 6

Orthotellursäure und die bimolare/trimolare Menge Diol sowie katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure wurden in Dimethoxyethan 25 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum teilweise entfernt.

Methode 7

Wie Methode 6, allerdings wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt.

Methode 8

Orthotellursäure und die bimolare/trimolare Menge Diol sowie katalytische Mengen Montmorillonit KSF wurden in Methanol 25 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde zunächst das Montmorillonit KSF abfiltriert, dann das Lösemittel im Vakuum teilweise entfernt.

Methode 9

Orthotellursäure und die bimolare/trimolare Menge Diol/Glycose sowie katalytische Mengen Montmorillonit KSF wurden in Methanol 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zunächst das Montmorillonit KSF abfiltriert, dann das Lösemittel im Vakuum teilweise entfernt.

Tabelle 3.4.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**). **Symmetrieoperation:** (i) $1 - x, -y, 1 - z$.

D	H	A	$d_{\text{DH}}/\text{\AA}$	$d_{\text{HA}}/\text{\AA}$	$d_{\text{DA}}/\text{\AA}$	$\angle \text{DHA}$
O3	H3	O2 ⁱ	0.84	1.89	2.721(3)	172°

Ziel der Synthesen war neben der Darstellung und Untersuchung von TAD mit cyclischen Substituenten auch die gezielte Kondensation zweier BAD zu einer zweikernigen Verbindung. Von $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**), $\text{Te}(\textit{rac}\text{-}\textit{trans}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) abgesehen, dienen Synthesen weiterer BAD und TAD ausschließlich ergänzend der Untersuchung der Korrelation von berechneten und experimentellen NMR-Daten. BAD sind schwierig als Reinstoffe zu erhalten und werden in einigen Fällen ausschließlich über ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dies gilt, abgesehen von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**), ebenfalls für TAD. Anhand von **47** ist exemplarisch die Optimierung der Synthesebedingungen und die Reaktion zu Produktspezies beschrieben.

3.4.3. Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane

3.4.3.1. $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**)

Bei der Umsetzung von Orthotellursäure mit Pinakol im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 in Methanol mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure wurden farblose Kristalle von $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**) erhalten. Die Kristallstruktur ist aus der Masterarbeit des Verfassers bekannt^[69] [die Verbindung wurde zur Weiterverwendung (Kondensation zweier Bausteine zu einer zweikernigen Verbindung) dargestellt (siehe Abschnitt 3.4.5 auf Seite 67)]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale, der C_α -CIS beträgt 2.6–2.8 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale.

3.4.3.2. $\text{Te}(\textit{rac}\text{-}\textit{trans}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**)

Bei der Umsetzung von Orthotellursäure mit *trans*-Cyclohexan-1,2-diol im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2 in Methanol mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure wurden farblose Kristalle von $\text{Te}(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale, das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt drei Signale. Der C_α -CIS beträgt 2.0–2.8 ppm.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **43** mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein halbes Molekül. Ein vollständiges ist in Abbildung 3.36 auf der nächsten Seite dargestellt. Im Bereich des Diols liegt eine Fehlordnung (nicht gezeigt) vor. Die Position wird zu gleichen Teilen von beiden Enantiomeren des racemischen Substituenten besetzt. Auch in Raumgruppen niedrigerer Symmetrie wurde diese Fehlordnung beobachtet. Daher wurde für die endgültige Modellierung die höchstsymmetrische der in Frage kommenden Raumgruppen, $C2/c$, gewählt.

Abbildung 3.37 auf der nächsten Seite zeigt einen Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems in der Kristallstruktur von **43**, welches zur Ausbildung von Strängen entlang $[001]$ führt. Metrische Parameter sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

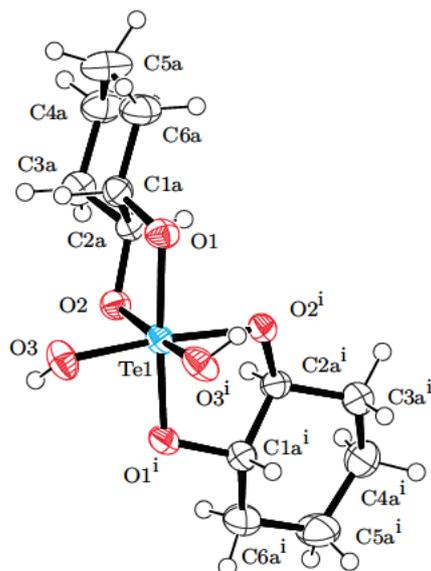


Abbildung 3.36.: Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_2)_2(\text{OH})_2$ (**43**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: Te–O1 1.931(2), Te–O2 1.9667(19), Te–O3 1.885(2). **Winkel** in Grad: O3–Te1–O3ⁱ 87.75(14), O3–Te1–O1ⁱ 90.06(9), O3–Te1–O1 96.65(10), O1–Te1–O1ⁱ 170.70(13), O3–Te1–O2ⁱ 174.80(8), O3–Te1–O2 91.35(10), O1–Te1–O2ⁱ 88.48(8), O1–Te1–O2 84.95(8), O2–Te1–O2ⁱ 90.00(12). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C1a–C2a–O2 51.1(6), C1a–C2a–C3a–C4a 64.1(6). **Faltungparameter:**^[70] Te1–O1–C1a–C2a–O2: $Q_2 = 0.433(6)$ Å, $\phi_2 = 275.6(4)^\circ$; $C^{2a}T_{C1a}$; C1a–C2a–C3a–C4a–C5a–C6a: $Q_2 = 0.185(12)$ Å, $\phi_2 = 67(3)^\circ$. **Symmetrieeoperation:** (i) $1 - x, y, 3/2 - z$.

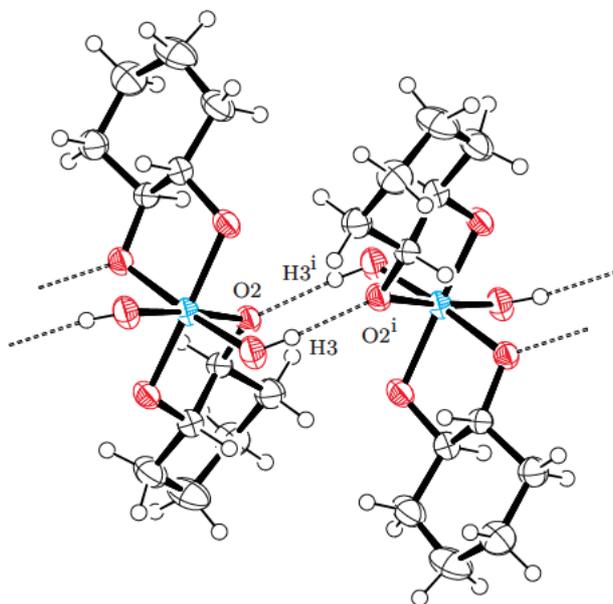


Abbildung 3.37.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_2)_2(\text{OH})_2$ (**43**) verknüpfen die Moleküle zu Strängen entlang $[001]$. **Symmetrieeoperation:** (i) $1 - x, -y, 1 - z$.

3.4.3.3. $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}_{2,3}\text{H}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (44)

Bei allen durchgeführten Umsetzungen von Orthotellursäure mit Methyl- β -D-ribofuranosid im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2 waren selbst nach langer Reaktionszeit unter verschiedenen Reaktionsbedingungen im ^{13}C -NMR-Spektrum nahezu ausschließlich Eduktsignale von Methyl- β -D-ribofuranosid zu beobachten. Durchgeführt wurden die Umsetzungen in Methanol und Dimethoxyethan, jeweils unter Säurekatalyse mit Toluolsulfonsäure oder Montmorillonit KSF bei Raumtemperatur, beziehungsweise unter Erwärmen der Reaktionslösung. Auch Umsetzungen unter Erhitzen des Lösemittels bis zum Sieden wurden erprobt.

Die Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen zu entstandenen Produktspezies war wegen der Isomeren-Vielfalt und deren sehr geringer Bildungstendenz nicht möglich. Daher wurden die ^{13}C -NMR-Signale über quantenchemische Rechnungen zugewiesen. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt viele, nicht zuweisbare Signale.

3.4.4. Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane

3.4.4.1. $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47)

Nach Erprobung von Dioxan, Dimethoxyethan und Methanol als Lösemittel, verschiedenen Reaktionstemperaturen und stark variiertes Reaktionszeit, konnte schließlich bei der Umsetzung von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit im Stoffmengenverhältnis von 1 : 3 in Methanol mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure eine farblose klare Lösung erhalten werden, aus der sich nach Monaten farblose Kristalle von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwölf Signale (wie auf Grund der C_1 -Symmetrie des Moleküls zu erwarten ist, siehe Abbildung 3.38 auf der nächsten Seite), der C_α -CIS beträgt 1.3–1.7 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

NMR-Daten

Der Vergleich eines nach zwölf Stunden, 48 Stunden und vier Tagen Reaktionszeit aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrums der Reaktionslösung mit einem nach mehreren Monaten aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum von **47**, zeigt ein für die untersuchten λ^6 -Tellane typisches Bild: In den – für diese Reaktion – „frühen“ Spektren ist noch viel nicht abreagiertes Edukt zu sehen, begleitet von einer großen Ansammlung unübersichtlicher und weit weniger intensiver Signale noch im Prozess der Bildung befindlicher Produktspezies. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach mehreren Monaten hat die Edukt-Konzentration stark ab und die Produkt-Konzentration stark zugenommen. Aus einer solchen Lösung konnten bei vorsichtigem Eindiffundieren von Diethylether Kristalle von **47** erhalten werden. Wird die Synthese bei zu hoher Temperatur durchgeführt, so wird ausschließlich das Vollacetal **49** erhalten. Wird der Syntheseversuch nach Stunden oder Tagen abgebrochen und die Reaktionslösung zur Übersättigung unter Vakuum von Teilen des Lösemittels befreit, bildet sich ein nicht weiter analysierbares farbloses Öl oder Harz.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **47** mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst zwei vollständige Moleküle von **47**, die in Abbildung 3.38 auf der nächsten Seite dargestellt sind (Die Abbildung gibt aus Gründen einer besseren Übersicht nicht die tatsächliche Anordnung der Moleküle in der asymmetrischen Einheit wieder). Es handelt sich bei den beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit um das Isomerenpaar des *syn/anti*-

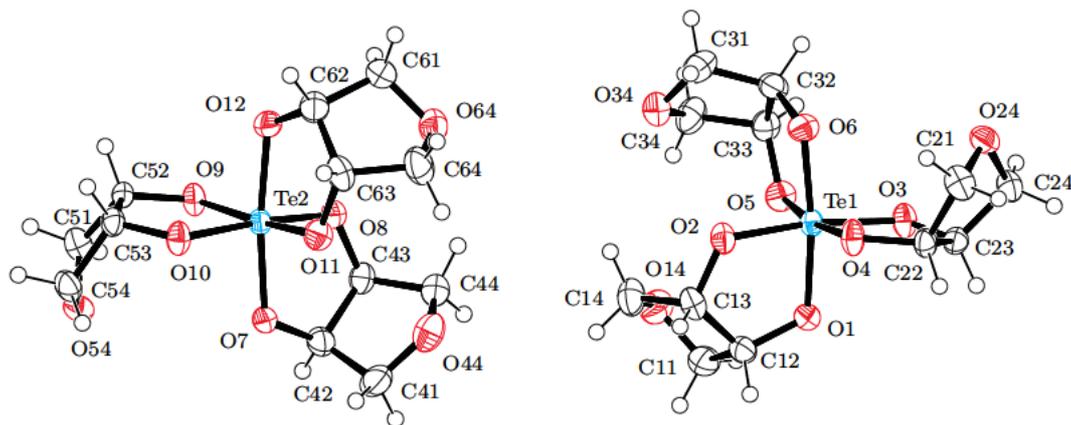


Abbildung 3.38.: Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{AnErytH}_2)_3$ (**47**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; die Abbildung gibt aus Gründen einer besseren Übersicht nicht die tatsächliche Anordnung der Moleküle in der asymmetrischen Einheit wieder. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.9262(18), Te1–O2 1.9232(17), Te1–O3 1.9264(16), Te1–O4 1.9254(17), Te1–O5 1.9186(17), Te1–O6 1.9265(18), Te2–O11 1.9139(17), Te2–O7 1.9191(17), Te2–O8 1.9213(16), Te2–O9 1.9231(16), Te2–O10 1.9240(16), Te2–O12 1.9289(17). **Winkel** in Grad: O5–Te1–O2 97.72(8), O5–Te1–O4 170.67(8), O2–Te1–O4 89.10(7), O5–Te1–O1 90.09(8), O2–Te1–O1 85.36(8), O4–Te1–O1 96.83(8), O5–Te1–O3 88.95(7), O2–Te1–O3 170.89(8), O4–Te1–O3 85.00(7), O1–Te1–O3 88.45(8), O5–Te1–O6 85.19(8), O2–Te1–O6 89.18(8), O4–Te1–O6 88.57(8), O1–Te1–O6 172.25(8), O3–Te1–O6 97.59(8), O11–Te2–O7 89.33(8), O11–Te2–O8 97.14(8), O7–Te2–O8 85.33(7), O11–Te2–O9 171.67(8), O7–Te2–O9 97.06(8), O8–Te2–O9 88.73(7), O11–Te2–O10 89.70(7), O7–Te2–O10 88.96(7), O8–Te2–O10 171.02(8), O9–Te2–O10 85.10(7), O11–Te2–O12 85.52(8), O7–Te2–O12 172.56(8), O8–Te2–O12 89.98(7), O9–Te2–O12 88.59(8), O10–Te2–O12 96.36(8). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C12–C13–O2 3.5(3), O3–C23–C22–O4 11.6(3), O5–C33–C32–O6 9.4(3), O7–C42–C43–O8 0.0(3), O9–C52–C53–O10 5.6(3), O11–C63–C62–O12 6.6(3). **Faltungsparameter:**^[70] Te1–O1–C12–C13–O2: $Q_2 = 0.0939(18)$ Å, $\phi_2 = 198.7(15)^\circ$, ${}^{01}T_{\text{Te1}}$; Te1–O3–C23–C22–O4: $Q_2 = 0.127(2)$ Å, $\phi_2 = 230.7(9)^\circ$, ${}^{03}T_{\text{C21}}$; Te2–O7–C42–C43–O8 $Q_2 = 0.0865(17)$ Å, $\phi_2 = 180.0(17)^\circ$, E_{Te2} ; Te2–O9–C52–C53–O10 $Q_2 = 0.0969(19)$ Å, $\phi_2 = 209.3(14)^\circ$, ${}^{09}E$.

Diastereomers (*syn*: alle Substituenten zeigen in die selbe Richtung; *anti*: zwei Substituenten zeigen in die selbe, der dritte in die entgegengesetzte Richtung). Es gibt keine Anhaltspunkte für die Bildung der *syn/syn*-Diastereomere, die als Δ/Λ -Isomere vorliegen könnten.

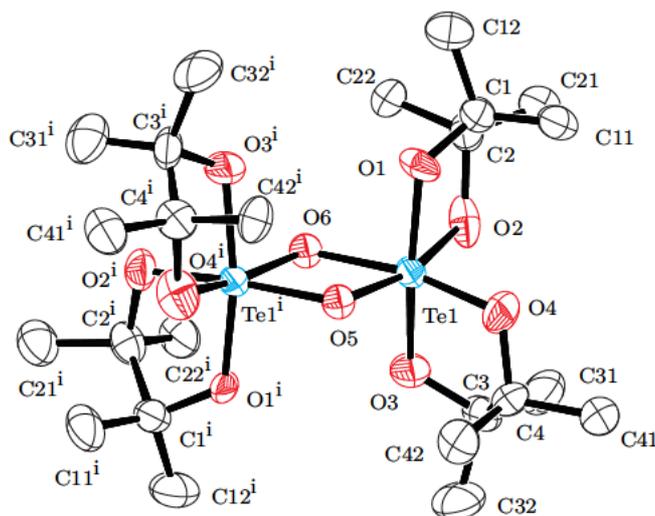


Abbildung 3.39.: Kristallstruktur von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (**48**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. **Atomabstände** in Å: Te1–O1 1.906(5), Te1–O2 1.998(10), Te1–O3 1.934(7), Te1–O4 1.838(10), Te1–O5 1.941(12), Te1–O6 1.980(13), Te1–Te1ⁱ 3.0130(9). **Winkel** in Grad: O4–Te1–O1 98.0(5), O4–Te1–O3 86.1(4), O1–Te1–O3 165.7(5), O4–Te1–O5 94.8(7), O1–Te1–O5 93.3(3), O3–Te1–O5 100.1(2), O4–Te1–O6 169.0(4), O1–Te1–O6 91.8(4), O3–Te1–O6 85.6(2), O5–Te1–O6 79.5(2), O4–Te1–O2 98.0(3), O1–Te1–O2 78.7(4), O3–Te1–O2 87.1(4), O5–Te1–O2 165.7(5), O6–Te1–O2 88.8(5), Te1–O6–Te1ⁱ 99.1(8), Te1–O5–Te1ⁱ 101.8(9). **Torsionswinkel** in Grad: O1–C1–C2–O2 –47.5(10), O3–C3–C4–O4 –46.2(10). **Faltungsparemeter:**^[70] Te1–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.446(11)$ Å, $\phi_2 = 82.6(11)^\circ$, ${}^{\text{C}1}T_{\text{C}2}$; Te1–O3–C3–C4–O4: $Q_2 = 0.417(11)$ Å, $\phi_2 = 91.9(12)^\circ$, ${}^{\text{C}3}T_{\text{C}4}$. **Symmetrieoperation:** (i) $-x - 1, y, -z - 2$.

3.4.5. Die Zweikernige Verbindung $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (**48**)

Bei der Kondensation zweier Äquivalente $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**) in Methanol entstand zunächst ein farbloses Öl, aus dem sich nach Wochen farblose Kristalle von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (**48**) bildeten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale, der C_α -CIS beträgt 2.6–2.8 ppm. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **48** mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein halbes Molekül. Ein vollständiges ist in Abbildung 3.39 dargestellt. Es handelt sich um einen Inversionszwilling, Anteil der Zwillingskomponente: 0.49(7). Eine Strukturlösung in höher symmetrischen Raumgruppen war nicht erfolgreich.

3.4.6. Beobachtete Nebenprodukte

3.4.6.1. Reaktion von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit

Bei höherer Temperatur wurde bei der Umsetzung von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit im Stoffmengenverhältnis von 1:3, statt $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) (siehe Abschnitt 3.4.4.1 auf Seite 65) das Vollacetal **49** erhalten. Der vermutete Bildungsmechanismus ist in Abbildung 3.40

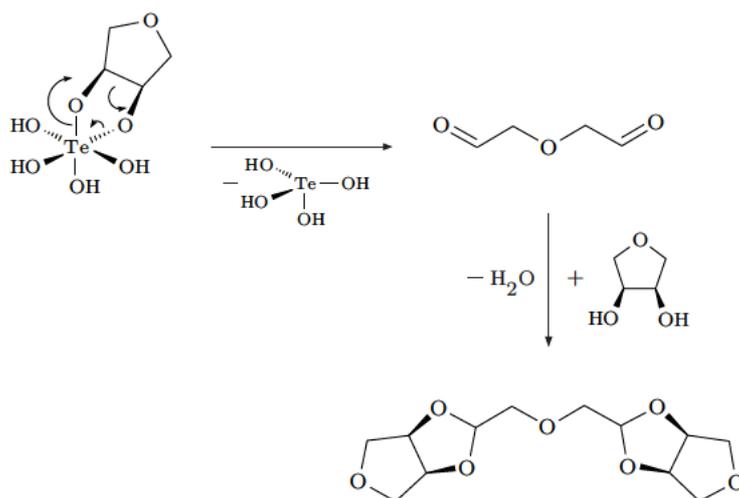


Abbildung 3.40.: Vermuteter Bildungsmechanismus des Vollacetals **49** (Glycolspaltung). Zunächst bindet ein Anhydroerythrit-Molekül an das Tellur-Zentrum. Dann findet eine Redoxreaktion statt, bei der Anhydroerythrit – unter Reduktion von Tellur(VI) zu Tellur(IV) – oxidiert wird. Im letzten Schritt kondensiert das entstandene Dialdehyd dann mit Anhydroerythrit zu dem Vollacetal **49**.

dargestellt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **49** mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein halbes Molekül. In Abbildung 3.41 auf der nächsten Seite ist ein vollständiges dargestellt. Es zeigt C_2 -Symmetrie im Festkörper und ist C_{2v} -symmetrisch in Lösung.

3.4.6.2. Reaktion von Orthotellursäure mit Tetraphenylglycol

Bei der Umsetzung von Orthotellursäure mit Tetraphenylglycol im Stoffmengenverhältnis von 1:3 wurde ein gelbes Öl erhalten, aus dem sich nach Tagen farblose Kristalle bildeten. Die Synthese führte nicht zur ursprünglich geplanten Zielverbindung, sondern stellt eine einfache Synthese für den gezeigten Ether **50** dar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt fünf Signale.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass **50** mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle in der zentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül von **50** welches in Abbildung 3.42 auf der nächsten Seite dargestellt ist.

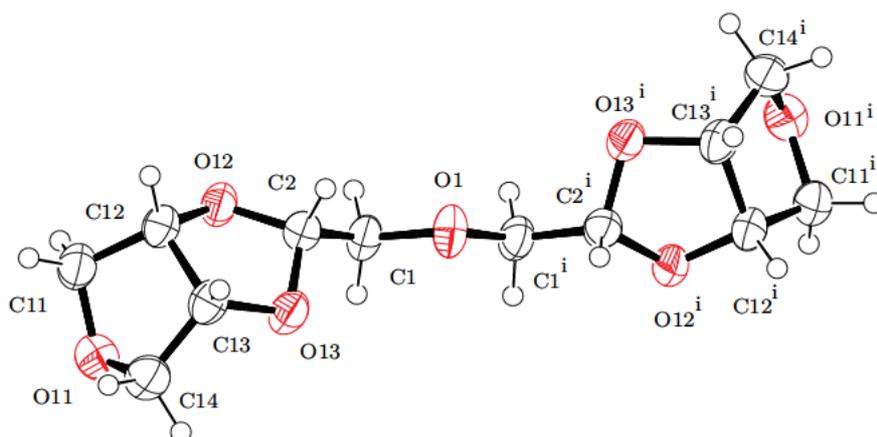


Abbildung 3.41.: Kristallstruktur des Vollacetals **49**. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: O1–C1 1.423(5), O11–C14 1.431(6), O11–C11 1.436(5), O12–C2 1.401(5), O12–C12 1.433(5), O13–C2 1.406(5), O13–C13 1.444(5). **Winkel** in Grad: C1–O1–C1ⁱ 112.0(4), C2–O12–C12 104.9(3), C2–O13–C13 104.6(3), C14–O11–C11 103.9(3). **Symmetrieoperation:** (i) $-x, y, 1/2 - z$.

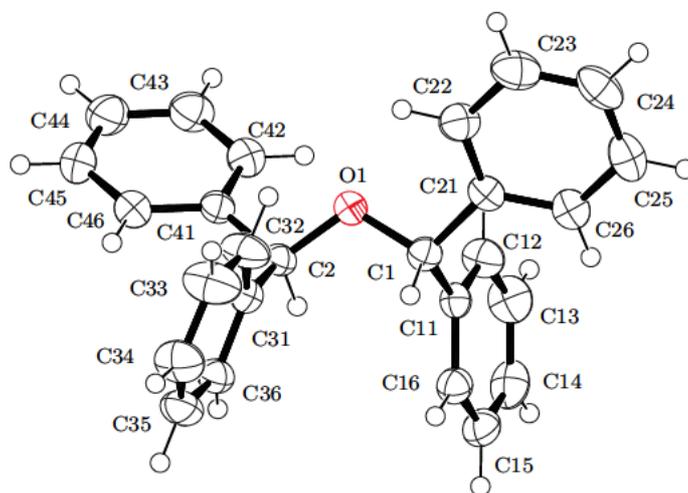


Abbildung 3.42.: Kristallstruktur des Ethers **50**. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. **Atomabstände** in Å: O1–C1 1.4412(14), O1–C2 1.4315(14). **Winkel** in Grad: C2–O1–C1 113.18(9).

3.4.7. Weitere verwendete Substituenten

Mit 1,3-Diolen (1,3-Propanediol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol) durchgeführte Synthesen führten nicht zu definierten Produkten. Alle mit Cyclodextrinen (α -, β -, γ -) durchgeführten Synthesversuche zeigten keine Reaktionstendenz. Mit den verwendeten Hydroxycarbonsäuren wurden keine definierten Produkte erhalten. Die Versuche weitere Glycose-basierte Substituenten einzusetzen erbrachten ebenfalls keine definierten Produkte. Es fand entweder, bei niedriger Temperatur, keine NMR-spektroskopisch nachweisbare Reaktion von Orthotellursäure mit den eingesetzten Glycosen statt oder sie wurden durch die bei erhöhter Temperatur ablaufenden Redoxreaktionen zerstört.

3.5. DFT-Rechnungen

3.5.1. Strukturoptimierung und Frequenzanalyse

Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen wurden mit **Gaussian 03**^[71] durchgeführt. Die für Strukturoptimierungen benötigten Atomkoordinaten wurden entweder aus mit **GaussView 4**^[72] modellierten Ausgangsstrukturen, oder – sofern vorhanden – direkt aus den Röntgenstrukturdaten der jeweiligen Verbindung entnommen. Die Strukturen wurden auf dem Niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP optimiert. 28 Rumpfelektronen (*small core*) des Tellurs wurden durch ein relativistisches effektives Potential ersetzt^[73] (Pseudopotential, PP), um den Rechenaufwand zu reduzieren. Sofern nicht anders angegeben wurden strenge Konvergenzkriterien (**opt=verytight**) und ein sehr feines Integrationsraster (**int=ultrafine**) verwendet. Das Programm **Gaussian 03** wurde außerdem angewiesen, erkannte Symmetrien bei der Optimierung zu ignorieren (**nosym**). Für alle erfolgreich beendeten Strukturoptimierungen wurden Frequenzanalysen durchgeführt um zu überprüfen, ob die optimierten Strukturen Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. In den Tabellen 3.5, 3.6, 3.7 und 3.8 sind jeweils zum Vergleich berechnete Bindungslängen und -winkel (DFT) den aus Einkristallröntgenstrukturanalysen (XRD) entnommenen experimentellen metrischen Parametern von λ^4 -Tellanen, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden und λ^6 -Tellanen gegenübergestellt.

3.5.2. Chemische Verschiebungen

Ausgehend von den optimierten Strukturen wurden ^{13}C -Abschirmkonstanten (σ_{calc}) auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnet. Die berechneten Werte sind für λ^4 -Tellane in Tabelle 3.9 und Tabelle 3.10, für Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanide in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 sowie für λ^6 -Tellane in Tabelle 3.13 neben den zugehörigen experimentellen Daten aufgeführt.

Mit **Gnuplot**^[74] wurde der Zusammenhang zwischen experimentellen ^{13}C chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten durch lineare Regressionsanalyse untersucht, um eine empirische Korrektur weiterer berechneter Werte zu ermöglichen. Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO- d_6 [einige Messungen von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden in DMF- d_7] durchgeführt.

Tabelle 3.5.: Vergleich auf dem Niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP berechneter (DFT) und experimenteller Bindungslängen und -winkel (XRD) der λ^4 -Tellane *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH $_{-2}$] $_2$ (*syn/syn*-**5**), *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribf2,3H $_{-2}$) $_2$ (*anti/anti*-**7**) und *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H $_{-2}$) $_2$ (*anti/anti*-**8**).

	<i>syn/syn</i> - 5		<i>anti/anti</i> - 7		<i>anti/anti</i> - 8	
	DFT	XRD	DFT	XRD	DFT	XRD
$d(\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}})$ in Å	2.048	2.034	2.030	2.024	2.061	2.016
$d(\text{Te}-\text{O}_{\text{äq}})$ in Å	2.004	1.960	1.993	1.932	1.997	1.943
$\angle(\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}})$ in °	159.90	157.05	160.28	154.76	158.27	153.96
$\angle(\text{O}_{\text{äq}}-\text{Te}-\text{O}_{\text{äq}})$ in °	102.38	99.48	101.22	101.43	99.96	100.69
$\angle(\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}-\text{O}_{\text{äq}})$ in °	81.92	83.20	81.48	79.83	83.04	81.76

Tabelle 3.6.: Vergleich auf dem Niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP berechneter (DFT) und experimenteller Bindungslängen und -winkel (XRD) der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide $[\text{TeCl}_3(\text{PrpdH}_{-2})]^-$ (**19**), $[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_{-2})]^-$ (**20**) und $[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]^-$ (**22**). Die Atombenennung (Tellur, Chlor, Sauerstoff) ist für alle Verbindungen analog gewählt.

	19		20		22	
	DFT	XRD	DFT	XRD	DFT	XRD
$d(\text{Te-O1}_{\text{äq}})$ in Å	1.999	1.939	1.992	1.909	1.994	1.916
$d(\text{Te-O2}_{\text{äq}})$ in Å	2.063	1.939	2.059	1.972	2.053	1.966
$d(\text{Te-Cl3}_{\text{äq}})$ in Å	2.574	2.760	2.577	2.528	2.569	2.541
$d(\text{Te-Cl2}_{\text{ax}})$ in Å	2.600	2.553	2.601	2.511	2.595	2.545
$d(\text{Te-Cl1}_{\text{ax}})$ in Å	2.588	2.490	2.589	2.561	2.606	2.493
$\angle(\text{O1}_{\text{äq}}\text{-Te-O2}_{\text{äq}})$ in °	81.58	84.07	81.46	83.59	81.45	83.03
$\angle(\text{Cl1}_{\text{ax}}\text{-Te-Cl2}_{\text{ax}})$ in °	176.61	177.73	176.62	178.77	175.61	176.51

Tabelle 3.7.: Vergleich auf dem Niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP berechneter (DFT) und experimenteller Bindungslängen und -winkel (XRD) der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide $[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]^-$ (**23**) und $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**). Die Atombenennung (Tellur, Chlor, Sauerstoff) ist für alle Verbindungen analog gewählt.

	23		26	
	DFT	XRD	DFT	XRD
$d(\text{Te-O1}_{\text{äq}})$ in Å	1.997	1.925	1.997	1.936
$d(\text{Te-O2}_{\text{äq}})$ in Å	2.069	1.996	2.060	1.977
$d(\text{Te-Cl3}_{\text{äq}})$ in Å	2.572	2.532	2.562	2.663
$d(\text{Te-Cl2}_{\text{ax}})$ in Å	2.597	2.538	2.616	2.486
$d(\text{Te-Cl1}_{\text{ax}})$ in Å	2.605	2.524	2.562	2.529
$\angle(\text{O1}_{\text{äq}}\text{-Te-O2}_{\text{äq}})$ in °	80.96	82.59	80.28	82.02
$\angle(\text{Cl1}_{\text{ax}}\text{-Te-Cl2}_{\text{ax}})$ in °	177.64	175.11	176.62	178.18

Tabelle 3.8.: Vergleich auf dem Niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP berechneter (DFT) und experimenteller Bindungslängen und -winkel (XRD) der λ^6 -Tellane $\text{Te}(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**).

	43^a		47^a	
	DFT	XRD	DFT	XRD
$d(\text{Te-O})$ in Å	1.996	1.931	1.999	1.926
$\angle(\text{O-Te-O})$ (geg) in °	172.45	170.70	170.29	170.66
$\angle(\text{O-Te-O})$ (ben) in °	84.45	84.95	83.71	84.99

^a Bei oktaedrischer Gestalt kann nicht zwischen axialer und äquatorialer Anordnung, jedoch zwischen benachbarten (ben) und gegenüberliegenden (geg) Te-O-Bindungen unterschieden werden.

Tabelle 3.9.: Auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnete und mit Gleichung 3.1 auf Seite 78 korrigierte (δ_{calc}) sowie experimentell ermittelte (δ_{obs}) ^{13}C chemische Verschiebungen der λ^4 -Tellane **1–6**. Die Werte der α -Kohlenstoffatome sind fett hervorgehoben. Zwei Wertepaare, deren berechnete Werte um mehr als vier ppm von den korrespondierenden experimentellen abweichen, sind für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt.

Verbindung	$^{13}\text{C1}$		$^{13}\text{C2}$		$^{13}\text{C3}$		$^{13}\text{C4}$		$^{13}\text{C5}$		$^{13}\text{C6}$	
	δ_{calc}	δ_{obs}										
	ppm	ppm										
<i>syn/anti</i> -Te(1,2-PinaH ₂) ₂ (<i>syn/anti-1</i>) ^a	23.9	25.6	80.5	80.1	80.8	80.1	24.8	25.6				
<i>anti/anti</i> -Te(<i>cis</i> -1,2-CptdH ₂) ₂ (<i>anti/anti-2</i>) ^b	79.4	78.8	79.6	78.8	33.8	33.3	22.7	21.7	33.3	33.3		
<i>anti/anti</i> -Te(<i>trans</i> -1,2-CptdH ₂) ₂ (<i>anti/anti-3</i>) ^c	84.3	–	82.3	–	24.8	–	22.0	–	25.5	–		
<i>syn/syn</i> -Te(<i>cis</i> -1,2-ChxdH ₂) ₂ (<i>syn/syn-4</i>) ^d	73.3	72.9	74.1	72.9	32.3	30.5	26.0	21.7	21.3	21.7	32.5	30.5
<i>syn/syn</i> -Te[(<i>1S,2S</i>)- <i>trans</i> -1,2-ChxdH ₂] ₂ (<i>syn/syn-5</i>)	78.6	79.7	79.0	79.7	31.4	32.6	26.6	24.4	26.8	24.4	32.8	32.6
<i>anti/anti</i> -Te(AnErytH ₂) ₂ (<i>anti/anti-6</i>) ^d	74.5	74.3	82.8	77.6	79.7	77.6	74.7	74.3				

^a Experimentelle NMR-Verschiebungen sind der Literatur entnommen.^[44]

^b Experimentelle NMR-Verschiebungen sind der Masterarbeit des Verfassers entnommen.^[69]

^c Wird im Experiment nicht beobachtet.

^d Konformationelle Flexibilität in Lösung und der flache Potentialverlauf in furanoiden Systemen sind für die Abweichung an C2, beziehungsweise C4 verantwortlich (siehe auch Tabelle 3.11 auf Seite 75).

Tabelle 3.10.: Auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnete und mit Gleichung 3.1 auf Seite 78 korrigierte (δ_{calc}) sowie experimentell ermittelte (δ_{obs}) ^{13}C chemische Verschiebungen der λ^4 -Tellane **7–12**. Die Werte der α -Kohlenstoffatome sind fett hervorgehoben. Ein Wertepaar, dessen berechneter Wert um mehr als vier ppm von dem korrespondierenden experimentellen abweicht, ist für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt.

Verbindung	$^{13}\text{C1}$		$^{13}\text{C2}$		$^{13}\text{C3}$		$^{13}\text{C4}$		$^{13}\text{C5}$		$^{13}\text{C6}$		$^{13}\text{C7}$	
	δ_{calc}	δ_{obs}												
	ppm	ppm												
<i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Ribf2,3H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 7)	108.8	109.2	85.9	86.0	75.8	77.6	90.4	81.1	62.4	63.3	53.0	54.2		
<i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Ribp3,4H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 8)	99.9	99.2	69.1	71.7	69.2	72.3	73.2	75.1	60.2	59.1	52.4	55.1		
<i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Xylp3,4H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 9) ^a	104.6	–	73.9	–	80.0	–	73.7	–	65.0	–	54.3	–		
<i>anti/anti</i> -Te(Me- α -D-Glcp3,4H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 10) ^a	101.2	99.7	74.0	74.3	75.8	76.9	74.9	74.5	72.5	71.2	63.6	60.2	53.0	54.6
<i>anti/anti</i> -Te(Me- α -D-Manp2,3H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 11)	100.0	100.4	76.4	73.5	76.8	76.6	69.5	68.4	70.1	72.0	61.4	60.8	51.8	54.1
<i>anti/anti</i> -Te(Me- β -D-Galp2,3H $_{-2}$) $_2$ (<i>anti/anti</i> - 12)	105.0	104.0	72.8	72.4	77.7	78.0	69.9	71.9	76.5	75.5	62.1	61.4	54.0	56.0

^a Wird im Experiment entweder nicht beobachtet, oder die Konnektivität kann nicht eindeutig geklärt werden. Die Werte sind daher für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.11.: Auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnete und mit Gleichung 3.3 auf Seite 79 korrigierte ^{13}C (δ_{calc}) sowie experimentell ermittelte (δ_{obs}) ^{13}C chemische Verschiebungen der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide **18–23**, **26** und **38**. Die Werte der α -Kohlenstoffatome sind fett hervorgehoben. Ein Wertepaar, dessen berechneter Wert um mehr als vier ppm von dem korrespondierenden experimentellen abweicht, ist für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt. Exemplarisch sind für zwei Vertreter der Verbindungsklasse auch die NMR-Verschiebungen des jeweiligen Moleküls im Übergangszustand (ÜZ), bei welchem der äquatoriale Chlorsubstituent eine mittlere Position einnimmt, mit angegeben. Außerdem wurde exemplarisch für **26** die Koordinationszahl (CN) am Tellurzentrum durch Entzug/Ergänzung eines Chlorsubstituenten um eins erniedrigt (CN–1), beziehungsweise erhöht (CN+1) um den Effekt auf die Verschiebung der α -Kohlenstoffatome zu demonstrieren. Die experimentellen Daten sind jeweils darunter aufgeführt.

Verbindung	$^{13}\text{C1}$		$^{13}\text{C2}$		$^{13}\text{C3}$		$^{13}\text{C4}$		$^{13}\text{C5}$		$^{13}\text{C6}$	
	δ_{calc} ppm	δ_{obs} ppm										
1,2-Diole												
$[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]^-$ (18)	67.3	67.5										
$[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]^-$ (19)	17.3	18.7	72.8	74.5	68.6	72.8						
$[\text{TeCl}_3(\text{2,3-ButdH}_{-2})]^-$ (20)	17.4	17.1	77.6	79.9	74.7	77.0	15.9	17.1				
$[\text{TeCl}_3(\text{PinaH}_{-2})]^-$ (21) ^a	25.3	–	83.9	–	81.3	–	24.4	–				
$[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]^-$ (22)	78.6	79.3	83.1	82.9	35.0	33.7	23.5	21.8	34.2	33.7		
$[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]^-$ (23)	69.8		77.7		29.4		25.5		21.1		30.5	
$[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]^-$ (ÜZ) ^b	79.5		81.6		28.8		26.1		21.1		31.0	
		77.1		77.1		30.2		21.5		21.5		30.2
1,3 Diole												
$[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (26)	73.9		75.8		83.3		75.0					
$[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (ÜZ)	73.3		89.0		89.0		73.3					
$[\text{TeCl}_2(\text{AnErytH}_{-2})]$ (CN–1)	71.8		93.2		93.2		71.8					
$[\text{TeCl}_4(\text{AnErytH}_{-2})]^{2-}$ (CN+1)	76.5		79.3		79.4		76.5					
		73.3		80.7		80.7		73.3				
$[\text{TeCl}_3(\text{1,3-PrpdH}_{-2})]^-$ (38)	59.5	61.5	29.7	32.6	61.7	61.5						

^a Wird im Experiment nicht beobachtet.

^b Die Flexibilität des Sechsrings ist für die Abweichung an C4 verantwortlich.

Tabelle 3.12.: Auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnete und mit Gleichung 3.3 auf Seite 79 korrigierte (δ_{calc}) sowie experimentell ermittelte (δ_{obs}) ^{13}C chemische Verschiebungen der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide **27–37**. Die Werte der α -Kohlenstoffatome sind fett hervorgehoben. Auch Wertepaare deren experimentelle Werte um mehr als vier ppm von den berechneten abweichen wurden für die Regressionsanalyse berücksichtigt (Gleichung 3.2 auf Seite 79). Da die Verschiebungen von Glycose-Verbindungen teilweise über quantenchemische Rechnungen zugewiesen sind, wurde zur Berechnung der korrigierten ^{13}C chemischen Verschiebungen auch hier die lineare Gleichung der Diol-Verbindungen (Gleichung 3.3) verwendet.

Verbindung	$^{13}\text{C}1$		$^{13}\text{C}2$		$^{13}\text{C}3$		$^{13}\text{C}4$		$^{13}\text{C}5$		$^{13}\text{C}6$		$^{13}\text{C}7$	
	δ_{calc} ppm	δ_{obs} ppm												
$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (27)	112.5	110.2	89.3	85.7	77.3	81.3	89.1	86.9	63.1	64.0	50.8	54.7		
$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}3,4\text{H}_{-2})]^-$ (28)	101.3	101.5	69.8	74.4	72.0	71.8	75.5	77.3	64.1	61.7	51.9	55.9		
$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (29)	96.4	101.8	73.0	72.9	77.2	77.3	69.2	68.3	82.1	81.0	59.1	62.4	52.3	54.5
$[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]^-$ (30)	104.4	105.1	70.0	71.9	76.5	77.1	77.3	83.0	75.4	76.4	64.1	61.8	51.8	56.1
$[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (31)	106.0	103.5	89.5	86.9	77.8	81.1	89.8	85.7	63.0	63.4				
$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (32)	103.7	103.2	83.6	81.5	85.1	82.3	81.1	78.7	61.3	63.7				
$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (33)	100.4	106.8	86.9	85.0	79.9	76.2	79.7	83.3	70.8	77.3	63.9	69.7		
$[(\text{TeCl}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcf}1,2;5,6\text{H}_{-2})_4]^{2-}$ (34) ^a	101.7		89.3		80.2		76.9		78.8		65.9			
$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Man}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (35)	101.6	103.4	84.5	82.9	80.1	76.8	82.8	82.5	73.9	69.5	59.3	63.0		
$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Man}f2,3;5,6\text{H}_{-2})]^-$ (36) ^a	102.8		83.6		86.5		80.8		75.9		66.6			
$[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Galf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (37)	99.9	103.6	89.3	86.1	78.4	76.5	89.5	84.3	69.7	68.4	66.4	62.1		

^a Zu Vergleichszwecken aufgeführt.

Tabelle 3.13.: Auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechnete und nach Gleichung 3.4 auf Seite 80 korrigierte (δ_{calc}) sowie experimentell ermittelte (δ_{obs}) ^{13}C chemische Verschiebungen der λ^6 -Tellane **40–47**. Die Werte der α -Kohlenstoffatome sind fett hervorgehoben.

Verbindung	$^{13}\text{C1}$		$^{13}\text{C2}$		$^{13}\text{C3}$		$^{13}\text{C4}$		$^{13}\text{C5}$		$^{13}\text{C6}$	
	δ_{calc}	δ_{obs}										
	ppm	ppm										
Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane												
Te(EthdH $_{-2}$) $_2$ (OH) $_2$ (40) ^a	60.7	–	60.2	–								
Te(ButdH $_{-2}$) $_2$ (OH) $_2$ (41) ^b	16.8	16.2	67.4	68.6	71.2	68.6	16.2	16.5				
Te(PinaH $_{-2}$) $_2$ (OH) $_2$ (42)	23.4	25.5	76.6	76.3	77.0	76.1	24.0	25.6				
Te(<i>trans</i> -1,2-ChxdH $_{-2}$) $_2$ (OH) $_2$ (43)	74.6	75.9	74.2	76.6	30.6	30.2	26.5	24.1	26.4	23.7	30.4	30.4
Te(Me- β -D-Ribf2,3H $_{-2}$) $_2$ (OH) $_2$ (44) ^c	104.9	108.6	76.1	75.5	73.0	72.5	86.4	85.8	64.9	63.3	51.3	54.9
Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane												
Te(EthdH $_{-2}$) $_3$ (45)	60.1	60.2	60.1	60.4								
Te(1,2-PrpdH $_{-2}$) $_3$ (46)	17.6	19.0	66.3	66.4	65.4	66.3						
Te(AnErytH $_{-2}$) $_3$ (47)	73.1	73.3	72.8	71.8	73.0	71.9	72.9	73.2				

^a Wird im Experiment nicht beobachtet.

^b Experimentelle NMR-Daten sind der Masterarbeit des Verfassers entnommen.

^c Wegen sehr geringer Produktbildung und nicht eindeutiger experimenteller Zuweisung, sind die experimentellen Werte den wahrscheinlichsten berechneten Werten zugeordnet. Dieser Datensatz wurde daher für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt.

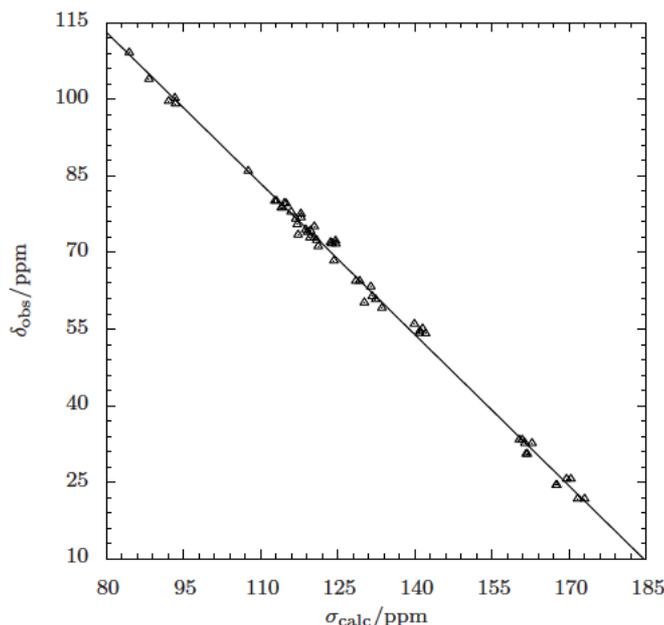


Abbildung 3.43.: Korrelation experimenteller (δ_{obs}) ^{13}C chemischer Verschiebungen und auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechneter Abschirmkonstanten (σ_{calc}) der λ^4 -Tellane. Der Zusammenhang wird durch die lineare Gleichung 3.1 beschrieben. Die NMR-Daten der berücksichtigten Verbindungen 1–8 und 10–12 sind in Tabelle 3.9 auf Seite 73 und Tabelle 3.10 auf Seite 74 aufgeführt.

λ^4 -Tellane

Für die Untersuchungen an λ^4 -Tellanen wurden die Daten von zehn Verbindungen berücksichtigt. Verbindungen mit Diol-basierten Substituenten: *syn/anti*-Te(1,2-PinaH₂)₂ (*syn/anti*-1), *anti/anti*-Te(*cis*-1,2-CptdH₂)₂ (*anti/anti*-2), *syn/syn*-Te(*cis*-1,2-ChxdH₂)₂ (*syn/syn*-4), *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₂]₂ (*syn/syn*-5), *anti/anti*-Te(AnErytH₂)₂ (*anti/anti*-6); Verbindungen mit Substituenten, die sich von Glycosen ableiten: *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribf2,3H₂)₂ (*anti/anti*-7), *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H₂)₂ (*anti/anti*-8), *anti/anti*-Te(Me- α -D-Glcp3,4H₂)₂ (*anti/anti*-10), *anti/anti*-Te(Me- α -D-Manp2,3H₂)₂ (*anti/anti*-11) und *anti/anti*-Te(Me- β -D-Galp2,3H₂)₂ (*anti/anti*-12). In Tabelle 3.9 auf Seite 73 und 3.10 auf Seite 74 sind experimentelle (δ_{obs}) und korrigierte berechnete (δ_{calc}) ^{13}C chemische Verschiebungen gegenübergestellt. Die lineare Gleichung 3.1 beschreibt die Korrelation zwischen experimentellen chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten der λ^4 -Tellane am besten. Sie ist in Abbildung 3.43 visualisiert.

$$\frac{\delta_{\text{obs}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} = -0.988(8) \cdot \frac{\sigma_{\text{calc}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} + 192.2(11) \quad (3.1)$$

Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide

Für die Untersuchungen an Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden, wurden die Daten von 15 Verbindungen berücksichtigt. Verbindungen mit Substituenten, die sich von Diolen ableiten: [TeCl₃(EthdH₂)]⁻ (18), [TeCl₃(PrpdH₂)]⁻ (19), [TeCl₃(2,3-ButdH₂)]⁻ (20), [TeCl₃(PinaH₂)]⁻ (21), [TeCl₃(*cis*-1,2-CptdH₂)]⁻ (22), [TeCl₃(*cis*-1,2-ChxdH₂)]⁻ (23), sowie [TeCl₃(AnErytH₂)]⁻ (26) und [TeCl₃(1,3-PrpdH₂)]⁻ (38); Verbindungen mit Glycose-basierten

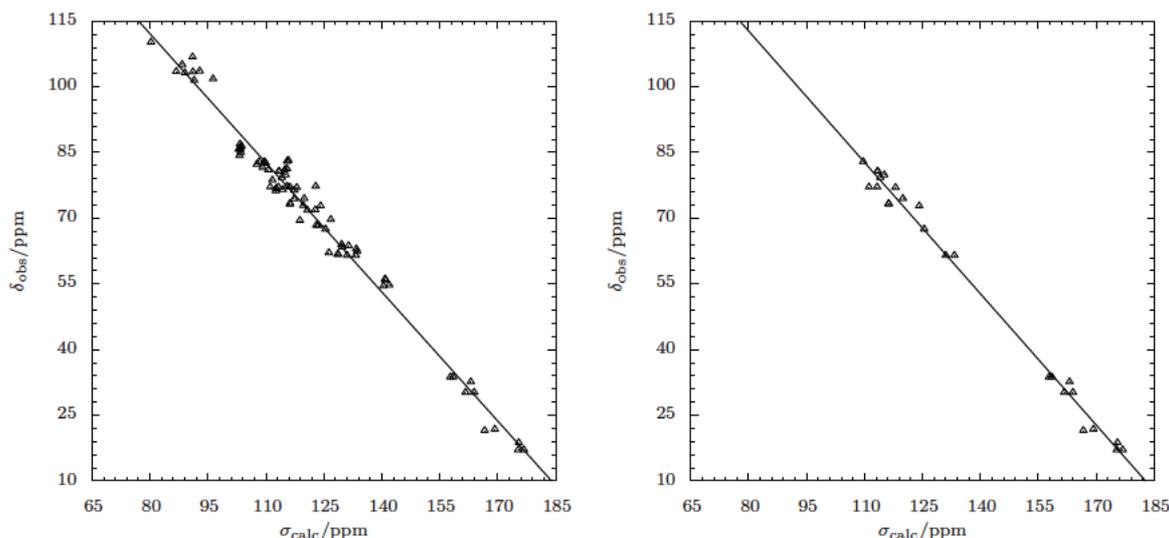


Abbildung 3.44.: Korrelation experimenteller ^{13}C chemischer Verschiebungen (δ_{obs}) und auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechneter Abschirmkonstanten (σ_{calc}) aller berechneten Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide (links) und für Verbindungen mit ausschließlich Diol-basierten Substituenten (rechts). Die Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten der berechneten Diol-Verbindungen wird durch die lineare Gleichung 3.3 beschrieben. Die Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten aller berechneten Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide wird durch die lineare Gleichung 3.2 beschrieben. Die NMR-Daten der berücksichtigten Verbindungen **18–23**, **26–32** und **38** sind in Tabelle 3.11 auf Seite 75 und Tabelle 3.12 auf Seite 76 aufgeführt.

Substituenten: $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Rib}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**27**), $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Rib}p3,4\text{H}_{-2})]^-$ (**28**), $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man}p2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**29**), $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]^-$ (**30**), $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Rib}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**31**), $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**32**) und $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (**33**). In den Tabellen 3.11 auf Seite 75 und 3.12 auf Seite 76 sind experimentelle (δ_{obs}) sowie berechnete und korrigierte (δ_{calc}) ^{13}C chemische Verschiebungen gegenübergestellt. Die lineare Gleichung 3.2 beschreibt die Korrelation zwischen experimentellen ^{13}C chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten aller Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide. Sie ist im linken Teil von Abbildung 3.44 visualisiert. Die lineare Gleichung 3.3 beschreibt die Korrelation zwischen experimentellen ^{13}C chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Diol-basierten Substituenten. Sie ist im rechten Teil von Abbildung 3.44 visualisiert.

$$\frac{\delta_{\text{obs}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} = -0.982(15) \cdot \frac{\sigma_{\text{calc}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} + 190.7(18) \quad (3.2)$$

$$\frac{\delta_{\text{obs}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} = -1.000(19) \cdot \frac{\sigma_{\text{calc}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} + 193(3) \quad (3.3)$$

λ^6 -Tellane

Für die Untersuchungen an λ^6 -Tellanen, wurden die Daten von sechs Verbindungen berücksichtigt: $\text{Te}(\text{ButdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**41**), $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**), $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$

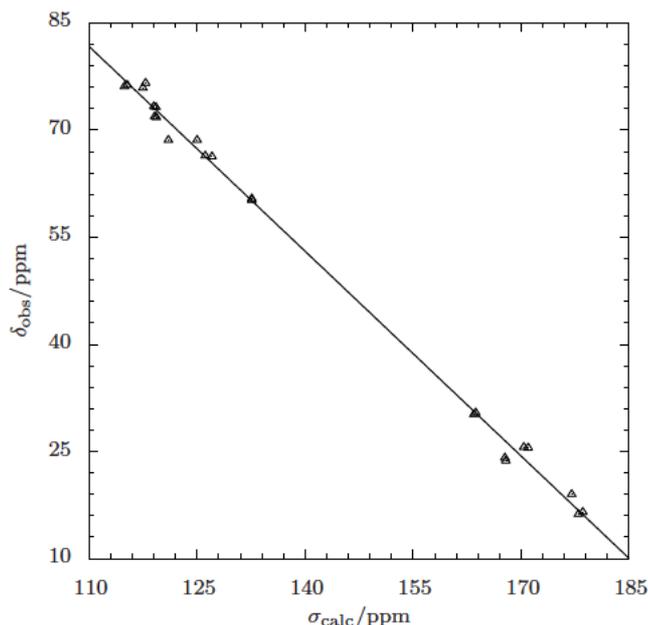


Abbildung 3.45.: Korrelation experimenteller ^{13}C chemischer Verschiebungen (δ_{obs}) und auf dem Niveau PBE1PBE/aug-cc-pVDZ-PP berechneter Abschirmkonstanten (σ_{calc}) der Bis(alkyldioxy)- λ^6 -tellane und Tris(alkyldioxy)- λ^6 -tellane. Der Zusammenhang wird durch die lineare Gleichung 3.4 beschrieben. Die NMR-Daten der berücksichtigten Verbindungen **41**, **42**, **43**, **45**, **46** und **47** sind in Tabelle 3.13 auf Seite 77 aufgeführt.

(**43**), $\text{Te}(\text{EthdH}_{-2})_3$ (**45**), $\text{Te}(1,2\text{-PrpdH}_{-2})_3$ (**46**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**). In Tabelle 3.13 auf Seite 77 sind experimentelle (δ_{obs}) und korrigierte berechnete ^{13}C chemische Verschiebungen (δ_{calc}) gegenübergestellt. Die lineare Gleichung 3.4 beschreibt die Korrelation zwischen experimentellen chemischen Verschiebungen und berechneten Abschirmkonstanten der λ^6 -Tellane am besten. Sie ist in Abbildung 3.45 visualisiert.

$$\frac{\delta_{\text{obs}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} = -0.956(12) \cdot \frac{\sigma_{\text{calc}}(^{13}\text{C})}{\text{ppm}} + 186.9(17) \quad (3.4)$$

3.5.3. Bindungssituation

Für einige ausgewählte optimierte Strukturen der λ^4 -Tellane, Trichlor(alkyldioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane wurden NBO-Analysen^[75–77] (*natural bond orbital*) mit NBO 5^[78] durchgeführt, um die Bindungssituationen an Tellur-Zentren verschiedener Oxidationsstufen [Tellur(IV) und Tellur(VI)] und Koordinationszahlen (vier, fünf und sechs) zu untersuchen. Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde NBOview^[78] verwendet. Wegen der Rundung auf zwei Nachkommastellen addieren sich die s-, p- und d-Anteile der Hybridisierungen unter Umständen nicht exakt zu eins.

Für einige ausgewählte optimierte Strukturen wurden auch NRT-Analysen^[79–81] (*natural resonance theory*) mit NBO 5^[78] durchgeführt und mit ChemDraw^[82] visualisiert. NRT-Analysen wurden herangezogen, um Grenzstrukturen zu untersuchen und eine Aussage über Gemeinsamkeiten und Unterschiede in Bezug auf Kovalenz und Ionizität der Tellur-Sauerstoff-Bindungen

in den untersuchten λ^4 -Tellanen, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden und λ^6 -Tellanen treffen zu können.

3.5.3.1. NBO-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanide und λ^6 -Tellane

anti/anti-Te(Me- β -D-Ribf_{2,3}H₋₂)₂ (*anti/anti*-7)

Exemplarisch für λ^4 -Tellane wurde die Bindungssituation in *anti/anti*-7 NBO-theoretisch untersucht. Die Analysen zeigen heteropolare Tellur-Sauerstoff-Bindungen. Der geringe Beitrag der Tellur-Orbitale (12.95 % Tellur-Charakter) zur Bindung wird von 5p-Atomorbitalen dominiert. Die Tellur-Beiträge (NHO) zu Tellur-Sauerstoff-Bindungen weisen Hybridisierungen von $s^{0.10} p^{0.69} d^{0.21}$ auf. Aufgrund des stark ionischen Bindungscharakters führen die nicht vernachlässigbaren d-Orbitalanteile an den Tellur-zentrierten natürlichen Hybridorbitalen nicht zu einer signifikanten d-Orbital-Besetzung, was durch das Ergebnis der natürlichen Populationsanalyse bestätigt wird ($s^{1.74} p^{2.00} d^{0.03}$). In Abbildung 3.46 auf der nächsten Seite sind Isolinien ausgewählter NBO von *anti/anti*-7 dargestellt. Störungstheoretische Berechnungen zweiter Ordnung ergeben energetisch günstige σ - σ^* -Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugation) zwischen bindenden und antibindenden Te-O-Orbitalen. Die Zweielektronenstabilisierungsenergien¹ betragen 194 kJ mol^{-1} (gegenüberliegend) [Abbildung 3.46 (a)]. Für benachbarte Te-O-Orbitale ergeben sich Zweielektronenstabilisierungsenergien von 130 kJ mol^{-1} (b). Die natürlichen Ladungen der Sauerstoffatome betragen -0.83 (äquatorial) und -0.87 (axial), für das Telluratom ergibt sich eine natürliche Ladung von $+2.24$.

[TeCl₃(AnErytH₋₂)]⁻ (26)

Exemplarisch für Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanide wurde die Bindungssituation in **26** NBO-theoretisch untersucht. Die Analysen zeigen heteropolare Tellur-Sauerstoff-Bindungen. Der geringe Beitrag der Tellur-Orbitale (12.42 % Tellur-Charakter) zur Bindung wird von 5p-Atomorbitalen dominiert. Tellur-Beiträge (NHO) zu Tellur-Sauerstoff-Bindungen weisen Hybridisierungen von $s^{0.07} p^{0.64} d^{0.30}$ auf. NBO-Analysen zeigen heteropolare Tellur-Chlor-Bindungen. Der geringe Beitrag der Tellur-Orbitale (14.37 % Tellur-Charakter) zur Bindung wird von 5p-Atomorbitalen dominiert. Die Tellur-Beiträge zu Tellur-Chlor-Bindungen weisen Hybridisierungen von $s^{0.04} p^{0.57} d^{0.39}$ auf. Aufgrund des stark ionischen Bindungscharakters führen die nicht vernachlässigbaren d-Orbitalanteile an den Tellur-zentrierten natürlichen Hybridorbitalen nicht zu einer signifikanten d-Orbital-Besetzung, was durch das Ergebnis der natürlichen Populationsanalyse bestätigt wird (NPA: $s^{1.85} p^{2.26} d^{0.04}$). In Abbildung 3.47 auf Seite 83 sind Isolinien ausgewählter NBO von **26** dargestellt. Störungstheoretische Berechnungen zweiter Ordnung ergeben energetisch günstige σ - σ^* -Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugation) zwischen benachbarten bindenden und antibindenden Te-O-Orbitalen. Die Zweielektronenstabilisierungsenergien betragen 122 kJ mol^{-1} (benachbart äquatorial, äquatorial) [Abbildung 3.47 (b)]. Für gegenüberliegende Te-Cl-Orbitale ergeben sich Zweielektronenstabilisierungsenergien von 376 kJ mol^{-1} (gegenüberliegend axial, axial) (a). Die natürlichen Ladungen der Sauerstoffatome betragen -0.86 und -0.82 , die der Chloratome -0.55 und -0.60 . Für das Telluratom ergibt sich eine natürliche Ladung von $+1.84$.

Te(*trans*-1,2-ChxdH₋₂)₂(OH)₂ (43)

Exemplarisch für Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane wurde die Bindungssituation in **43** NBO-theoretisch untersucht. Die Analysen zeigen heteropolare Tellur-Sauerstoff-Bindungen. Der gerin-

¹Donor-Akzeptor-Stabilisierungsenergie, um deren Betrag die beschriebene Resonanzstruktur stabiler ist als die Referenzstruktur.

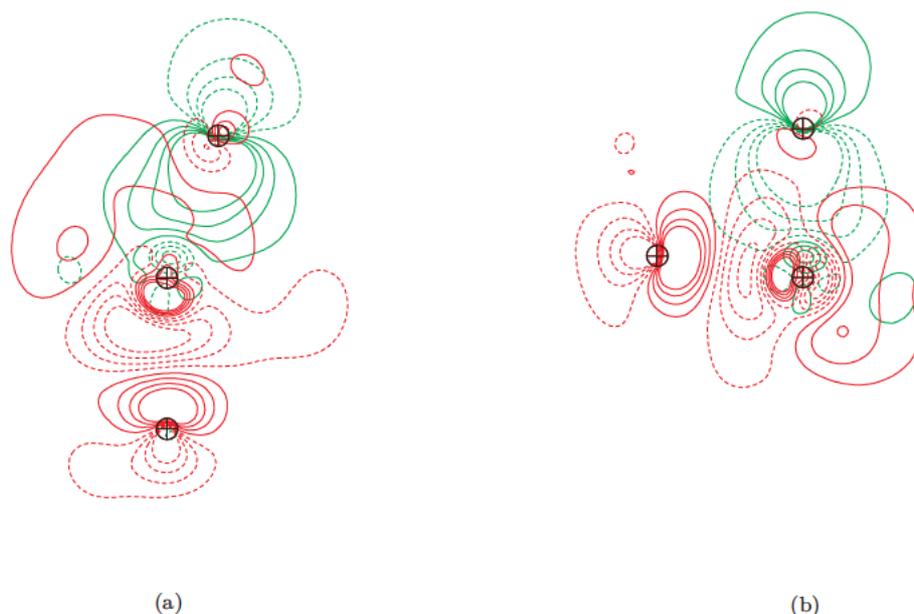


Abbildung 3.46.: Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribf2,3H₋₂)₂ (*anti/anti*-7). Die Isolinien repräsentieren Beträge der Wellenfunktion von 0.03, 0.08, 0.13 und 0.18. Durchgezogene Linien entsprechen einem positiven Vorzeichen der Wellenfunktion, unterbrochene Linien einem negativen Vorzeichen. Bindende Orbitale (σ) sind grün dargestellt, antibindende Orbitale (σ^*) rot. Atome, die sich in der Zeichenebene befinden, sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. (a) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden axialen besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen. (b) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen benachbarten axialen/äquatorialen besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen.

ge Beitrag der Tellur-Orbitale (15.94 % Tellur-Charakter) zur Bindung wird, wie auch bei Tellur(IV)-Verbindungen, von 5p-Atomorbitalen dominiert. Die Tellur-Beiträge (NHO) zu Tellur-Sauerstoff-Bindungen weisen Hybridisierungen von $s^{0.17}p^{0.50}d^{0.33}$ auf. Aufgrund des stark ionischen Bindungscharakters führen die nicht vernachlässigbaren d-Orbitalanteile an den Tellur-zentrierten natürlichen Hybridorbitalen nicht zu einer signifikanten d-Orbital-Besetzung, was durch das Ergebnis der natürlichen Populationsanalyse bestätigt wird ($s^{1.25}p^{1.64}d^{0.04}$). In Abbildung 3.48 auf Seite 84 sind Isolinien ausgewählter NBO von **43** dargestellt. Störungstheoretische Berechnungen zweiter Ordnung ergeben energetisch günstige σ - σ^* -Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugation) zwischen bindenden und antibindenden Te-O-Orbitalen. Die Zweielektronenstabilisierungsenergien betragen 254 kJ mol^{-1} (gegenüberliegend) [Abbildung 3.48 (a)]. Für benachbarte Te-O-Orbitale ergeben sich Zweielektronenstabilisierungsenergien von 257 kJ mol^{-1} (b). Die natürlichen Ladungen der Sauerstoffatome betragen -0.81 bis -0.83 , für das Telluratom ergibt sich eine natürliche Ladung von $+3.07$.

Te(AnErytH₋₂)₃ (47)

Exemplarisch für Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane wurde die Bindungssituation in **47** NBO-theoretisch untersucht. Die Analysen zeigen heteropolare Tellur-Sauerstoff-Bindungen. Der geringe Beitrag der Tellur-Orbitale (14.73 % Tellur-Charakter) zur Bindung wird von 5p-Atomorbitalen dominiert. Tellur-Beiträge (NHO) zu Tellur-Sauerstoff-Bindungen weisen Hybridisierungen von $s^{0.16}p^{0.50}d^{0.33}$ auf. Aufgrund des stark ionischen Bindungscharakters führen die nicht vernach-

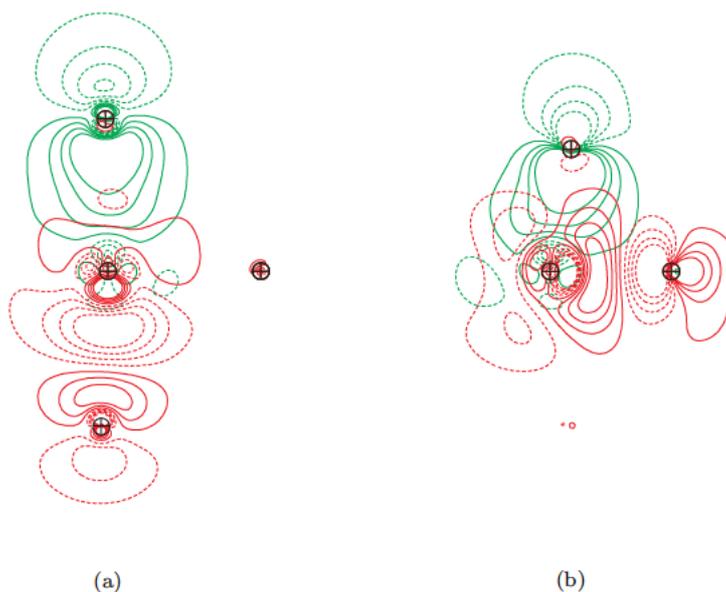


Abbildung 3.47.: Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_2)]^-$ (**26**). Die Isolinien repräsentieren Beträge der Wellenfunktion von 0.03, 0.08, 0.13 und 0.18. Durchgezogene Linien entsprechen einem positiven Vorzeichen der Wellenfunktion, unterbrochene Linien einem negativen Vorzeichen. Bindende Orbitale (σ) sind grün dargestellt, antibindende Orbitale (σ^*) rot. Atome, die sich in der Zeichenebene befinden, sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. (a) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden axialen besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-Cl-Orbitalen. (b) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen benachbarten äquatorialen besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen.

lässigbaren d-Orbitalanteile an den Tellur-zentrierten natürlichen Hybridorbitalen nicht zu einer signifikanten d-Orbital-Besetzung, was durch das Ergebnis der natürlichen Populationsanalyse bestätigt wird ($s^{1.29}p^{1.62}d^{0.04}$). In Abbildung 3.49 auf der nächsten Seite sind Isolinien ausgewählter NBO von **47** dargestellt. Störungstheoretische Berechnungen zweiter Ordnung ergeben energetisch günstige σ - σ^* -Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugation) zwischen bindenden und antibindenden Te-O-Orbitalen. Die Zweielektronenstabilisierungsenergien betragen 262 kJ mol^{-1} (gegenüberliegend) [Abbildung 3.49 (a)]. Für benachbarte Te-O-Orbitale ergeben sich Zweielektronenstabilisierungsenergien von 59 kJ mol^{-1} bis 297 kJ mol^{-1} (Mittelwert: 165 kJ mol^{-1}) (b). Die jeweils unterschiedlichen Zweielektronenstabilisierungsenergien rühren vermutlich von der Abweichung von 90° beziehungsweise 180° in der Bindungsgeometrie her. Die natürlichen Ladungen der Sauerstoffatome betragen -0.82 , für das Telluratom ergibt sich eine natürliche Ladung von $+3.05$.

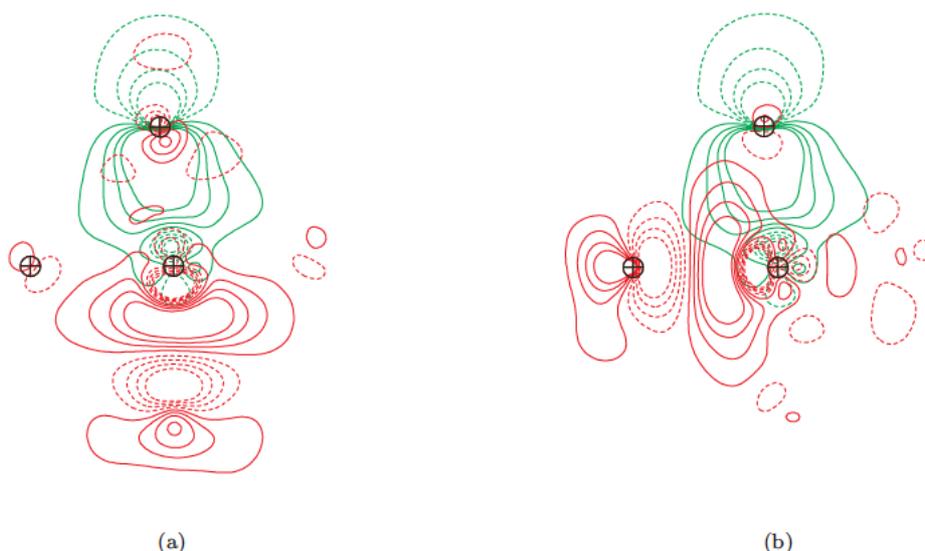


Abbildung 3.48.: Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_2)_2(\text{OH})_2$ (43). Die Isolinien repräsentieren Beträge der Wellenfunktion von 0,03, 0,08, 0,13 und 0,18. Durchgezogene Linien entsprechen einem positiven Vorzeichen der Wellenfunktion, unterbrochene Linien einem negativen Vorzeichen. Bindende Orbitale (σ) sind grün dargestellt, antibindende Orbitale (σ^*) rot. Atome, die sich in der Zeichenebene befinden, sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. (a) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen, (b) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen benachbarten besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen.



Abbildung 3.49.: Isoliniendarstellung ausgewählter NBO von $\text{Te}(\text{AnErytH}_2)_3$ (47). Die Isolinien repräsentieren Beträge der Wellenfunktion von 0,03, 0,08, 0,13 und 0,18. Durchgezogene Linien entsprechen einem positiven Vorzeichen der Wellenfunktion, unterbrochene Linien einem negativen Vorzeichen. Bindende Orbitale (σ) sind grün dargestellt, antibindende Orbitale (σ^*) rot. Atome, die sich in der Zeichenebene befinden, sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. (a) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen, (b) σ - σ^* -Wechselwirkungen zwischen benachbarten besetzten bindenden und unbesetzten antibindenden Te-O-Orbitalen.

3.5.3.2. NRT-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane

Die Ergebnisse von NRT-Analysen (*natural resonance theory*) der untersuchten λ^4 -Tellane zeigen immer mehrere mögliche Grenzstrukturen. Exemplarisch sind die zehn wichtigsten von *anti/anti*-Te(AnErytH₋₂)₂ (*anti/anti-6*) in Abbildung 3.50 auf der nächsten Seite dargestellt.

Auch für mehrere monoanionische Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und für eine nichtgeladene teilchlorierte Tellurspezies wurden NRT-Analysen durchgeführt. Bei allen untersuchten Verbindungen dieses Bereichs werden Grenzstrukturen beobachtet. Die zehn wichtigsten sind exemplarisch für [TeCl₃(EthdH₋₂)]⁻ (**18**), [TeCl₃(AnErytH₋₂)]⁻ (**26**) und TeCl₂(*rac-trans*-1,2-ChxdH₋₁)₂ (**25**) visualisiert (siehe Abbildung 3.51 bis Abbildung 3.53).

Exemplarisch für die untersuchten Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane und Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane wurden für Te(*trans*-1,2-ChxdH₋₂)₂(OH)₂ (**43**) und Te(AnErytH₋₂)₃ (**47**) NRT-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.54 auf Seite 88 gezeigt. Es ergibt sich jeweils eine einzige resultierende kovalente Struktur mit 100 % Gewichtung.

anti/anti-Te(AnErytH₋₂)₂ (*anti/anti-6*)

Die zehn wichtigsten Grenzstrukturen für *anti/anti-6* sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Es treten Grenzstrukturen auf, die den *long-bond*-Strukturen der *valence-bond*-Theorie entsprechen.^[83] Für die äquatorialen Tellur-Sauerstoff-Bindungen ergibt die Analyse der natürlichen Bindungsordnung einen Wert von 0.89, mit einem kovalenten Anteil von 42 % und einem ionischen Anteil von 58 %; für die axialen Tellur-Sauerstoff-Bindungen ergibt sich eine Bindungsordnung von 0.50, mit einem kovalenten Anteil von 30 % und einem ionischen Anteil von 70 %.

[TeCl₃(EthdH₋₂)]⁻ (**18**)

Die zehn wichtigsten Grenzstrukturen von **18** zeigt Abbildung 3.51 auf Seite 87. Die Analyse der natürlichen Bindungsordnung ergibt für die Tellur-Sauerstoff-Bindungen einen Wert von 0.65, mit einem kovalenten Anteil von 38 % und einem ionischen Anteil von 62 %; für die axialen Tellur-Chlor-Bindungen eine Bindungsordnung von 0.50, mit einem kovalenten Anteil von 38 % und einem ionischen Anteil von 62 %; für die äquatoriale Tellur-Chlor-Bindung eine Bindungsordnung von 0.63, mit einem kovalenten Anteil von 37 % und einem ionischen Anteil von 63 %.

[TeCl₃(AnErytH₋₂)]⁻ (**26**)

Exemplarisch für die untersuchten cyclischen Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide werden die zehn wichtigsten Grenzstrukturen von **26** visualisiert (Abbildung 3.52 auf Seite 87). Eine Analyse der natürlichen Bindungsordnung ergibt für die Tellur-Sauerstoff-Bindungen einen Wert von 0.62, mit einem kovalenten Anteil von 39 % und einem ionischen Anteil von 61 %; für die axialen Tellur-Chlor-Bindungen ergibt sich eine Bindungsordnung von 0.45, mit einem kovalenten Anteil von 42 % und einem ionischen Anteil von 58 %; für die äquatoriale Tellur-Chlor-Bindung eine Bindungsordnung von 0.62, mit einem kovalenten Anteil von 39 % und einem ionischen Anteil von 61 %.

TeCl₂(*rac-trans*-1,2-ChxdH₋₁)₂ (**25**)

Die zehn wichtigsten Grenzstrukturen von **25** zeigt Abbildung 3.53 auf Seite 88. Eine Analyse der natürlichen Bindungsordnung ergibt für die Tellur-Sauerstoff-Bindungen einen Wert von 0.94, mit einem kovalenten Anteil von 44 % und einem ionischen Anteil von 56 %; für die Tellur-Chlor-Bindungen ergibt sich eine Bindungsordnung von 0.49, mit einem kovalenten Anteil von

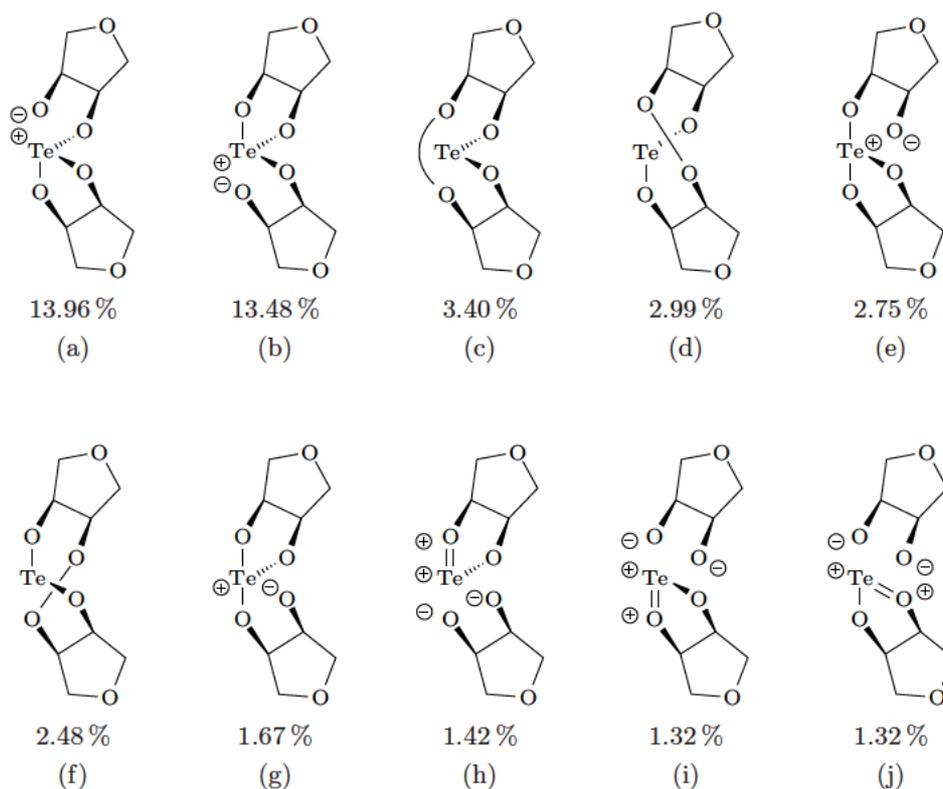


Abbildung 3.50.: Eine NRT-Analyse für *anti/anti*-Te(AnErytH₂)₂ (*anti/anti*-6) ergibt Grenzstrukturen, von welchen die zehn wichtigsten dargestellt sind (Gewichtung in %).

39 % und einem ionischen Anteil von 61 %.

Te(*trans*-1,2-ChxdH₂)₂(OH)₂ (43)

Für die sechs Tellur-Sauerstoff-Bindungen in **43** ergibt eine Analyse der natürlichen Bindungsordnung einen Wert von 1.0, mit einem kovalenten Anteil von 33 % und einem ionischen Anteil von 67 % (Abbildung 3.54 auf Seite 88).

Te(AnErytH₂)₃ (47)

Für die sechs Tellur-Sauerstoff-Bindungen in **47** ergibt eine Analyse der natürlichen Bindungsordnung einen Wert von 1.0, mit einem kovalenten Anteil von 30 % und einem ionischen Anteil von 70 % (Abbildung 3.54 auf Seite 88).

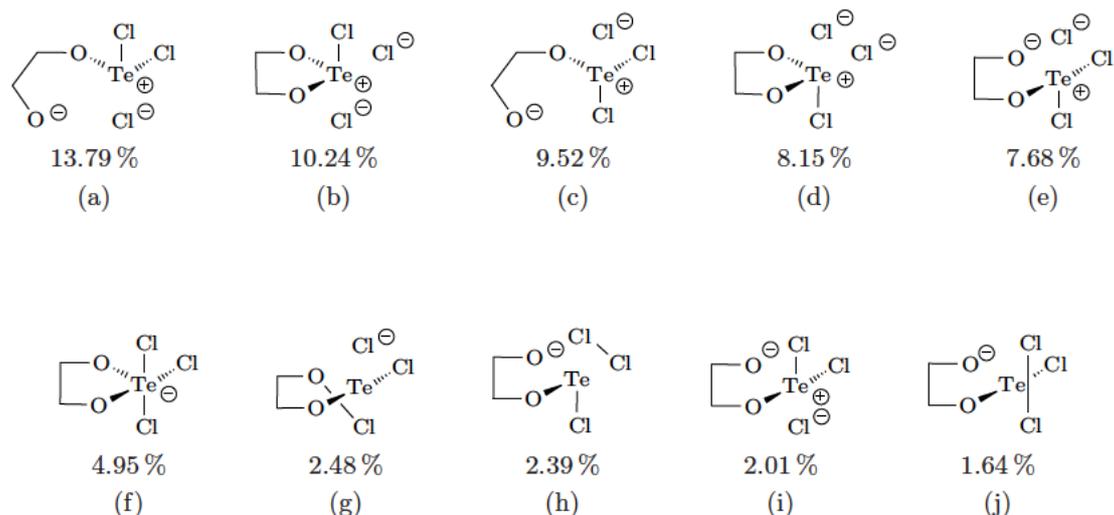


Abbildung 3.51.: Eine NRT-Analyse für $[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]^-$ (**18**) ergibt Grenzstrukturen, von welchen die zehn wichtigsten dargestellt sind (Gewichtung in %).

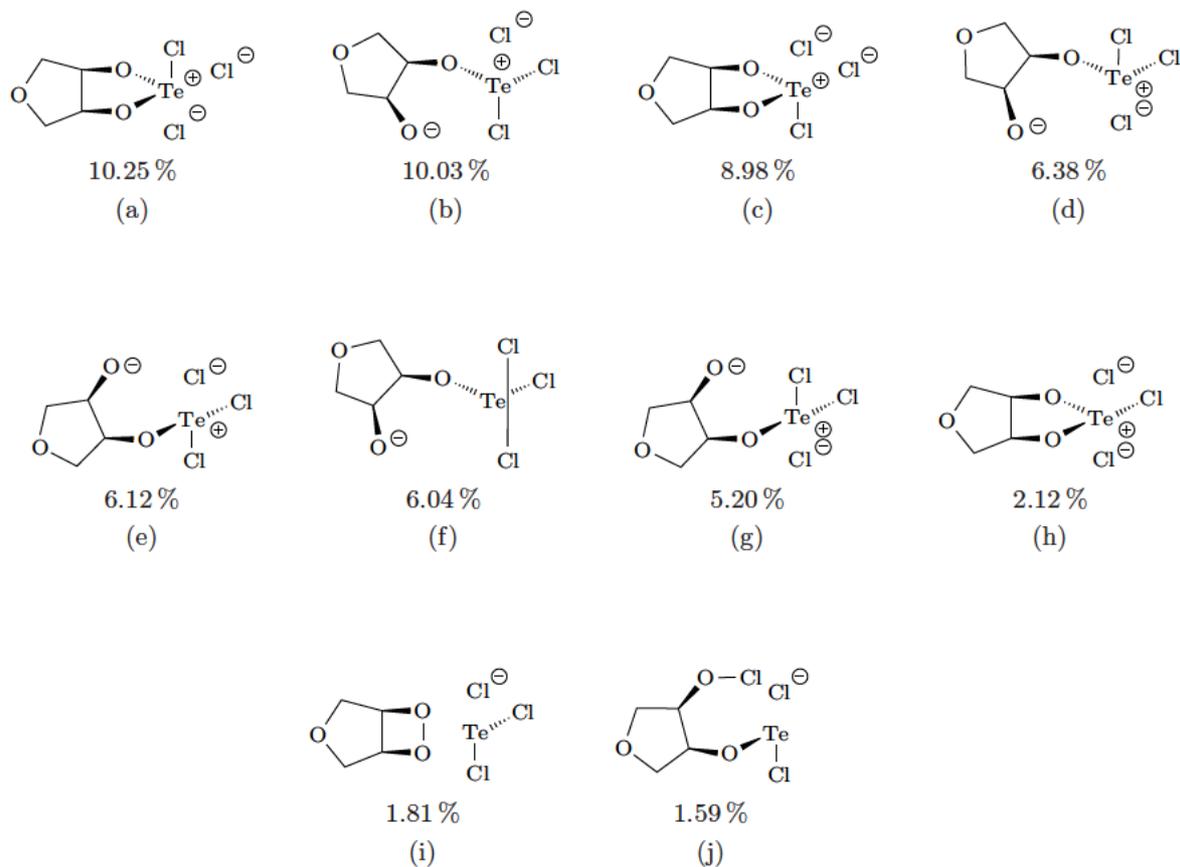


Abbildung 3.52.: Eine NRT-Analyse für $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**) ergibt Grenzstrukturen, von welchen die zehn wichtigsten dargestellt sind (Gewichtung in %).

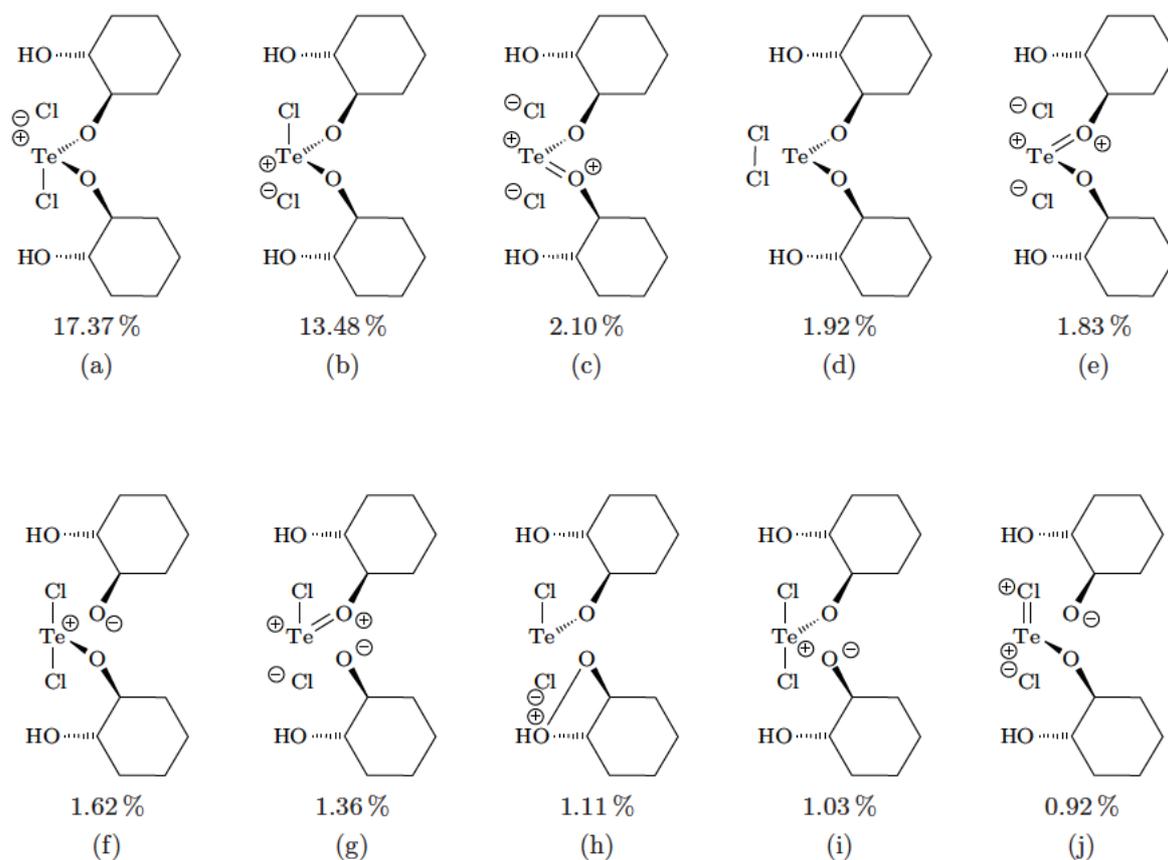


Abbildung 3.53.: Eine NRT-Analyse für $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (**25**) ergibt Grenzstrukturen, von welchen die zehn wichtigsten dargestellt sind (Gewichtung in %).

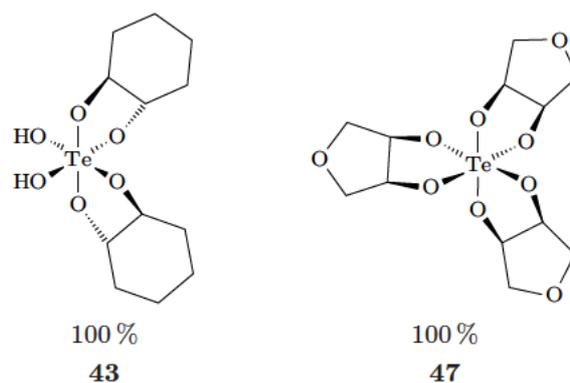


Abbildung 3.54.: NRT-Analysen für $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und für $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) ergeben die jeweils gezeigte kovalente Struktur mit 100 % Gewichtung. Weitere Grenzstrukturen treten nicht auf (siehe auch Abschnitt 4.3.3 auf Seite 105).

4. Diskussion

4.1. Grundlegende Eigenschaften und Gemeinsamkeiten der drei untersuchten Verbindungsklassen

Da sich die drei untersuchten Verbindungsklassen – λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane – hinsichtlich Synthese, Handhabung und chemischen Eigenschaften grundlegend voneinander unterscheiden, werden zunächst die wenigen Gemeinsamkeiten diskutiert und in Bezug auf das Tellurzentrum, die verwendeten Substituenten und die Synthesen sowie Hydrolysestabilitäten und ^{13}C -NMR-CIS-Werte Vergleiche angestellt. Eine ausführliche Diskussion, vor allem auch präparativer Besonderheiten der jeweiligen Verbindungsklasse, findet sich in Abschnitt 4.2. In Abschnitt 4.3 werden zusammenfassend die für die drei Verbindungsklassen durchgeführten DFT-Rechnungen in Bezug auf die Strukturoptimierungen, die NMR-Rechnungen und die Bindungssituation diskutiert.

4.1.1. Das Tellurzentrum

Da sowohl Tellur(IV) als auch Tellur(VI) (stark) oxidierend^[84] wirken¹ ergibt sich wegen möglicher ablaufender Redoxreaktionen ein schwerwiegendes Problem. Empfindliche Diolen oder Glycosen können in der Reaktionslösung bereits oxidativ zerstört werden, bevor sie in der Lage sind mit den eingesetzten Tellur-Edukten zu Zielprodukten zu reagieren. Ein Problem, das sich bei höherer Temperatur noch verschärft. Bei niedriger Temperatur dagegen ist unter Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit zu den Zielprodukten zu gering.

4.1.2. Verwendete Substituenten

Synthesen mit acyclischen Diolen verlaufen, nach Ermittlung geeigneter Tellur-Edukte und Reaktionsbedingungen, in der Regel erfolgreich. Sie zeigen sich unempfindlich auch gegenüber schroffen Reaktionsbedingungen und die Produkte lassen sich meist in kristalliner Form erhalten. Auch mit cyclischen Diolen laufen die Synthesen planmäßig ab, die Produkte lassen sich isolieren und charakterisieren, sowie meist kristallisieren und strukturell über Einkristallröntgenstrukturanalyse aufklären. Zumindest sofern die frühzeitige Bildung von Flittern und Pulvern, beziehungsweise von Ölen und Harzen vermieden werden kann.

Beim Übergang zu Glycosen tritt eine Vielzahl an Problemen auf. Sie sind bezüglich der Bedingungen, unter welchen sie umgesetzt werden können, sehr viel empfindlicher als Diolen und schon bei diesen war das Auffinden möglicher Reaktionsbedingungen ein komplexer und aufwändiger Prozess. Aufgrund ihres Polyolcharakters sind Glycosen über freie Hydroxygruppen zur Ausbildung verschiedener Bindungsmuster sowie zur Interaktion mit den verwendeten Lösemitteln in der Lage, was oft zu nicht eindeutig charakterisierbaren Produktgemischen führt, sofern überhaupt eine Reaktion stattfindet und der Substituent nicht vorher bereits oxidativ

¹Standardreduktionspotential E^0 der Reduktion von Te(IV) zu elementarem Tellur: 0.568 V; E^0 der Reduktion von Orthotellursäure [Te(VI)] zu Tellurdioxid [Te(IV)]: 1.02 V.^[85]

zerstört wird. Bei Methylglycosiden ist das anomere Zentrum durch eine Methoxygruppe geschützt, wodurch Pyranose- und Furanoseformen fixiert sind. Sie sind oxidationsempfindlicher als Diole aber weniger oxidationsempfindlich als ungeschützte, reduzierende Kohlenhydrate. Letztere sind im Sinne einer zielgerichteten Synthese am schwierigsten handzuhaben, da sie nicht nur sehr leicht Redoxreaktionen eingehen, sondern in Lösung als α - und β -Furanose- und -Pyranoseformen vorliegen, wodurch eine Vielzahl an Bindungsstellen und -mustern zur Verfügung steht.

4.1.3. Synthese und Hydrolyse der Verbindungen sowie NMR-Spektroskopie der Produkte in Lösung

4.1.3.1. Synthesen

Es konnte häufig beobachtet werden, dass Umsetzungen von Tellur-Edukten wie Tellurtetrachlorid, Tetramethoxy- λ^4 -tellan und Orthotellursäure mit Diolen und Glycosen entweder zu amorphen farblosen bis grauen Pulvern oder farblosen bis gelben Harzen führen, oder aber dass eine baldige Schwarzfärbung der Reaktionslösung auftritt, meist unter Ausfallen von schwarzen Flittern oder feinem schwarzen pulverförmigem Tellur(0). Die Harze zu vermeiden ist relativ leicht möglich, wenn das Lösemittelvolumen nur verringert wird, ohne das Lösemittel schließlich vollständig zu entfernen und das Produkt langsam aus der Lösung ausfallen kann. Die farblosen beziehungsweise schwarzen oder grauen Pulver zu vermeiden, welche nicht oder nur zu geringen Teilen aus Produkt bestehen, ist dagegen ungleich schwieriger [für Tellur(IV) siehe Abschnitt 4.2.1 auf Seite 92 und Abschnitt 4.2.2 auf Seite 93; für Tellur(VI) siehe Abschnitt 4.2.3 auf Seite 100].

4.1.3.2. Hydrolysestabilitäten

Alle untersuchten λ^4 -Tellane sind instabil gegenüber Hydrolyse, wobei Glycoseverbindungen empfindlicher reagieren als Diolverbindungen. Bei Hydrolyse-Experimenten wurde jeweils ein farbloser Niederschlag (teilweise TeO_2) erhalten, der keine Signale im ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigte, sowie ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem die Signale des eingesetzten Diol-/Glycose-Edukts zu sehen waren.

Bei Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden können folgende Fälle bei Wasserzugabe zu einer NMR-Probe in Methanol beziehungsweise DMA/DMF oder DMSO unterschieden werden: a) kein Niederschlag, b) schwarzer metallischer Niederschlag, oder c) farbloser flockiger Niederschlag. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanide mit acyclischen und cyclischen Diol-basierten Substituenten fallen in die erste Kategorie. Sie sind stabil gegenüber Hydrolyse, oder zumindest über den Beobachtungszeitraum (Tage) kinetisch inert. Bei Hydrolyseexperimenten mit allen anderen untersuchten Produkten ist immer die Bildung eines Niederschlags zu beobachten. Dieser ist entweder schwarz-metallisch oder farblos-flockig, manchmal auch eine Kombination aus beidem. Schwarze metallische Niederschläge treten vermutlich dann auf, wenn eine Redoxreaktion ablaufen kann, wenn also der Substituent leicht durch Tellur(IV) oxidierbar ist (Glycose-basierte Substituenten). Farblose flockige Niederschläge sind in der Regel bei etwas weniger oxidationsempfindlichen Substituenten zu beobachten (Zuckeralkohol-basierte Substituenten). Es bilden sich durch Hydrolyse vermutlich, wie von Zingaro et al. postuliert,^[63] Tellurdioxid oder zunächst verschiedene tellurhaltige Intermediate des Typs $[\text{TeCl}_n(\text{OH})_m]^{-(m+n)+4}$ (siehe auch Tabelle 4.1 auf Seite 96), möglicherweise gefolgt von einer Reduktion bis hin zu elementarem Tellur. Bei

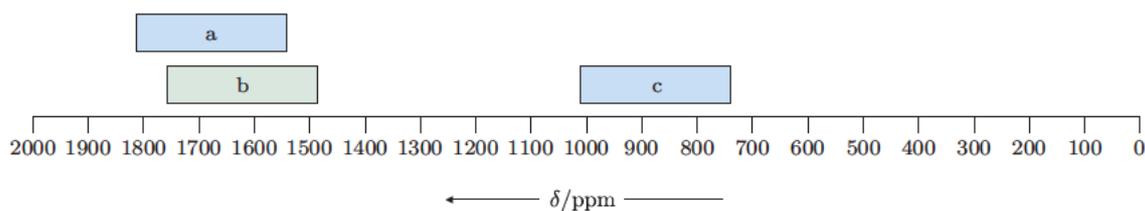


Abbildung 4.1.: Vergleich von ^{125}Te -NMR-Verschiebungen. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide (a), λ^4 -Tellane (b) und λ^6 -Tellane (c).

langsamer Zugabe von sehr wenig Wasser zu Reaktionslösungen der Umsetzungen von Tellurtrichlorid mit Glycosen in DMA, kann sich das beschriebene Polymer $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**) bilden. Das für Spezies der untersuchten Verbindungsklasse typische Signal um 1700 ppm im ^{125}Te -NMR-Spektrum verschwindet bei Wasserzugabe, während ein neues Signal eines Hydrolyseprodukts bei 1500 ppm zu beobachten ist. Die Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Glycose-basierten Substituenten sind daher, für die in Kapitel 1 erwähnten medizinischen Anwendungsgebiete unter physiologischen Bedingungen, ungeeignet.

Bei Zugabe einiger Tropfen Wasser zu NMR-Proben von λ^6 -Tellanen in DMSO, ist keine Veränderung der farblosen, klaren Lösung zu beobachten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vor und nach der Wasserzugabe die gleichen Signale. λ^6 -Tellane sind stabil, oder überaus kinetisch inert, gegenüber Hydrolyse.

4.1.3.3. ^{125}Te -NMR-Verschiebungen

Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, können in ^{125}Te -NMR-Spektren Tellur(IV)-Spezies (a, b) gut von Tellur(VI)-Spezies (c) unterschieden werden, da sie stark differierende Verschiebungsbereiche aufweisen. Die Signale von λ^4 -Tellanen (b) und Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden (a) überlappen in einem breiten Bereich.

4.1.3.4. ^{13}C -NMR-CIS-Werte

Bei λ^4 -Tellanen liegen die Werte des C_α -CIS bei etwa 3 ppm für cyclische Dirole und erreichen bis zu 7 ppm bei *cis*-furanoiden Systemen. Sie liegen damit über den bei λ^6 -Tellanen beobachteten Werten von 1 bis 3 ppm und tendenziell unter denjenigen der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide. Bei letzteren kann bei Verbindungen mit acyclischen und cyclischen Alkylendioxy-Substituenten, die sich von *cis*-1,2-Diolen ableiten, ein C_α -CIS von 5 bis 10 ppm beobachtet werden.

4.1.3.5. NMR-Lösemittel

Bei Verwendung ungeeigneter Lösemittel (in vielen Fällen beispielsweise Methanol) ist das über Röntgenstrukturanalyse nachgewiesene Produkt im ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund von Austauschreaktionen mit dem Lösemittel, nicht sichtbar.

4.2. Spezifische Eigenschaften der drei untersuchten Verbindungsklassen

4.2.1. λ^4 -Tellane

Präparatives

Bei Zugabe von Diol- oder Glycose-Lösungen (THF, MeOH, Dioxan) zu Lösungen von Tetramethoxy- λ^4 -tellan, jeweils im selben Lösemittel, wurden immer wieder schnelle Reaktionen zu in üblichen NMR-Lösemitteln unlöslichen, farblosen, pulvrigen, oft grau-stichigen Feststoffen beobachtet, die auch massenspektrometrisch nicht analysiert werden konnten. Vermutlich handelt es sich um Gemische von Tellur-Sauerstoff-Polymeren, Tellurdioxid sowie elementarem Tellur.

Bei Verwendung von Tellurtetrachlorid als Tellur(IV)-Quelle kann dieses Problem umgangen werden. Dabei wurde eine Lösung von Tellurtetrachlorid in THF zunächst mit einer Lösung des Diols im selben Lösemittel versetzt und anschließend vier Äquivalente Base zugegeben. Dieser Syntheseweg führt eleganter zum gewünschten Ziel – der Bildung der erwarteten *spiro*-Verbindungen.

Entsprechend der Sensibilität des eingesetzten (von Diolen oder Glycosen abgeleiteten) Substituenten musste der Charakter der Base variiert werden: Für Umsetzungen mit Diolen eignen sich harsche Bedingungen wie das Zutropfen von Triethylamin zur Reaktionslösung in Tetrahydrofuran, gefolgt von mehrstündigem Erhitzen zum Sieden unter Rückfluss. Geschützte Kohlenhydrate sind für diese Vorgehensweise zu empfindlich. Eine bei Raumtemperatur gerührte Reaktionslösung (Methanol oder Dioxan) unter Verwendung des basischen Polymerharzes Amberlyst A-21, zeigte sich als geeignet. Die für geschützte Kohlenhydrate ermittelten Synthesewege sind auf reduzierende Zucker nicht direkt übertragbar. Während bei Umsetzungen ersterer das erwartete Produkt entsteht, werden bei Reaktionen mit reduzierenden Zuckern undefinierte Produktgemische erhalten.

Kristalliner Feststoff

Cis- oder *trans*-1,2-Diol-basierte pyranoide Alkylendioxy-Substituenten (die sich von Diolen oder Glycosen ableiten lassen) konnten erfolgreich an Tellur gebunden werden. Wie erwartet gehen hingegen ausschließlich *cis*-1,2-Diol-basierte furanoide Alkylendioxy-Substituenten eine Bindung zu Tellur ein. 1,3-Bindungsmuster werden nicht beobachtet. In Kristallisationsversuchen konnten reproduzierbar Kristalle von den 1,2-Diol-basierten Verbindungen und von den zwei Produkten, deren Substituenten sich von Methyl- β -D-ribofuranosid und -ribopyranosid ableiten, erhalten werden. Erstaunlicherweise schlugen dagegen Kristallisationsversuche mit allen anderen Glycose-Verbindungen ebenso reproduzierbar fehl – es wurden in diesen Fällen lediglich amorphe Pulver gefunden.

^{13}C -NMR-Spektren

Oft (jedoch nicht immer) beobachtet und anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2$ (**7**) exemplarisch gezeigt, ist die *syn/syn*-, *anti/anti*- und *syn/anti*-Isomerenverteilung in Lösung. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls zeigt das *syn/anti*-Isomer (C_s -Symmetrie) zwölf, die anderen zwei Isomere (C_2 -Symmetrie) jeweils sechs Signale. Ein Signalsatz überwiegt den anderen an Intensität deutlich. Es handelt sich dabei um denjenigen des auskristallisierten *anti/anti*-Isomers. Bei diesem zeigen beide Substituenten voneinander weg und somit auf das freie Elektronenpaar des Tellur(IV)-Zentrums hin.

¹²⁵Te-NMR-Spektren

Die aufgenommenen ¹²⁵Te-NMR-Spektren zeigen oft, auch bei Messungen von wieder aufgelösten kristallinen Reinstoffen, schlechte Signal/Rausch-Verhältnisse. Dies ist vermutlich durch Wechselwirkungen mit dem verwendeten NMR-Lösemittel DMSO zu erklären, welches als Donor wirken und an dem pseudo-trigonal-bipyramidal von Substituenten umgebenen Zentrum angreifen kann. Es resultiert ein dynamisches System.

Nicht in jedem Falle sind die erwarteten Signale der drei Isomere zu sehen. Vermutlich liegen diese in manchen Fällen zu nahe aneinander und werden als ein verbreitertes Signal sichtbar.

4.2.2. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide

Theorien zur Bildung von Chlor- und Alkylendioxy-substituierten λ^4 -Tellanen und -Tellaniden

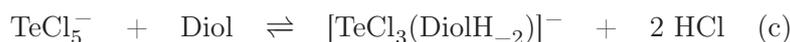
Wie in Kapitel 1 erwähnt, sind der Literatur nur sehr wenige Informationen zur präparativen Chemie der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide zu entnehmen. Allerdings wurden Diskussionen zur Bildung einiger Produktspezies im Bereich dieser Verbindungsklasse geführt, wie im Folgenden dargelegt werden soll. Die der Literatur entnommenen Erkenntnisse werden parallel zu eigenen Beobachtungen diskutiert.



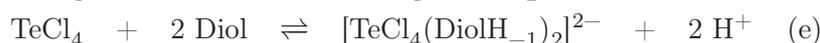
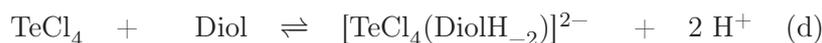
Aus einer Veröffentlichung von Büscher et al. aus dem Jahr 1981 geht hervor,^[49] dass Reaktion (a) leicht abläuft. Zumindest für die bereitwillige Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs wurden zahlreiche eigene Beispiele gefunden. Das resultierende Dianion Hexachlor- λ^4 -tellandiuid konnte mit entsprechenden Gegenionen häufig kristallisiert werden, wie zu Beginn von Abschnitt 3.3 dargelegt wurde.



Als nächsten Schritt schlagen Büscher et al. eine Dissoziation (b) des Hexachlor- λ^4 -tellandiuidions vor, was zur Bildung eines Chloridions und eines Pentachlor- λ^4 -tellanuidions führt, welches wiederum mit einem zugegebenen Diol reagiert (c).



Zingaro et al. postulieren hingegen die direkte Reaktion (d) von Tellurtetrachlorid mit dem Diol.^[63] Diese These erscheint vor dem Hintergrund durchgeführter Reaktionen zumindest genauso wahrscheinlich wie die oben beschriebene. In eigenen Versuchen wurde allerdings häufig beobachtet, dass einmal gebildetes Hexachlor- λ^4 -tellandiuid kaum wieder ein Chloridion abgibt – sicherlich vor allen Dingen eine Frage der Chloridionenkonzentration in Lösung. Festzuhalten ist die Erkenntnis, dass eine Erhöhung der Koordinationszahl des Tellur-Zentrums, von vier auf fünf oder sechs, sehr leicht vonstattengeht.



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in Lösung die aus Reaktion (d) hervorgehende Tellurspezies neben denjenigen, welche sich in Reaktionen (f) und (g) bilden, vorliegt. Die angenommenen

Gleichgewichte sind untereinander verschränkt. Sie lassen sich durch Manipulation äußerer Faktoren – vor allen Dingen Temperatur und Konzentration der Reaktionspartner – in die eine oder andere Richtung verschieben.



In eigenen Versuchen wird im Festkörper, abgesehen von diolfreien Chlor-substituierten λ^4 -Tellanen und -Tellanuiden, nahezu ausschließlich das Reaktionsprodukt (f), mit einem entsprechenden Gegenion gefunden. In zwei Fällen auch die Reaktionsprodukte von (h). Vermutlich können, ausgehend von dem Reaktionsprodukt von (d) auch zwei Chloridionen abgegeben werden, was zu einem Produkt (g) führt. Tellurtetrachlorid könnte zunächst auch zwei Diol-Moleküle aufnehmen, von denen jedes nur über ein deprotoniertes Sauerstoffatom gebunden ist (e) und danach zwei Chloridionen abgeben (h). Das Produkt aus Reaktion (h) kann als eine Art Zwischenstufe in kristalliner Form erhalten werden [zum Beispiel als $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH)], oder es lagert in Lösung wieder zu einem Reaktionsprodukt (f) um, was anhand der Analyse von NMR-Spektren vermutet wird.

Der Literatur ist zu entnehmen, dass in Lösung, in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration, eine Vielzahl an Chlor-substituierten λ^4 -Tellanen und -Tellanuiden vorliegt.^[86] Besonders hervorzuheben ist der starke Anstieg der Hexachlor- λ^4 -tellandiuidkonzentration bei zunehmender Chloridionenkonzentration (siehe Abbildung 4.2). Dies konnte in eigenen Experimenten auch in nicht-wässrigem Milieu mehrfach beobachtet und das Dianion mit verschiedenen Kationen kristallisiert und einkristallröntgendiffraktometrisch untersucht werden.

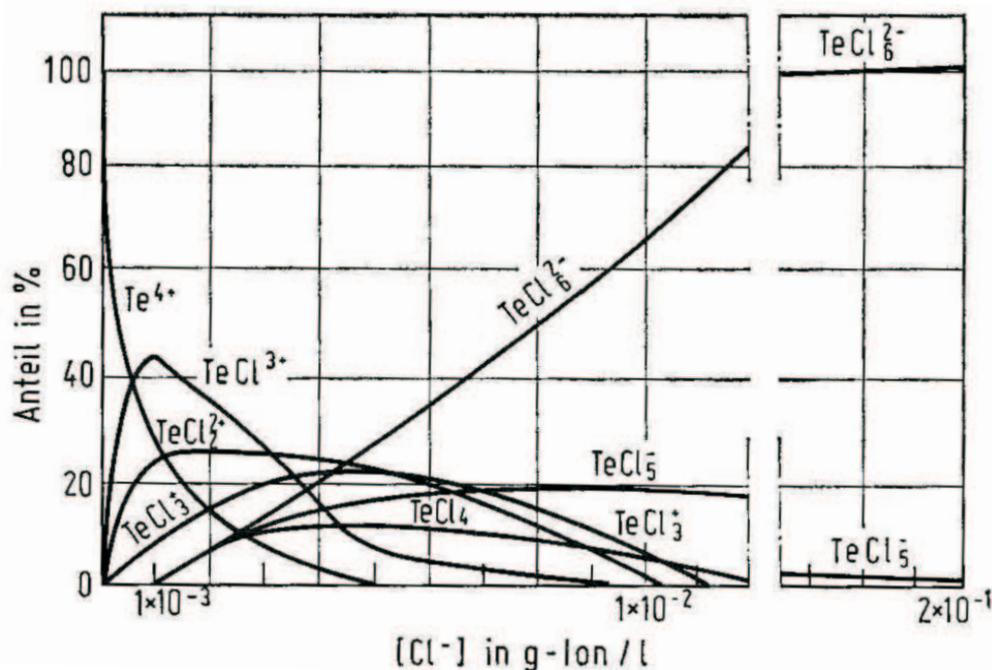


Abbildung 4.2.: Chlor-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentrationen in wässriger Lösung.^[86]

Bekannte Halogen- und Alkoxy-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide

Literaturrecherchen zeigen, dass in den letzten Jahren vor allem Anstrengungen unternommen wurden, Halogen-Verbindungen von Tellur(IV) zu synthetisieren und zu charakterisieren. Möglicherweise ist die hohe Komplexität und die schwierige Steuerbarkeit der Reaktionen die zu Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden führen ein Grund dafür, dass der Fokus sich von diesen, trotz deren (potentiell) bedeutenden biochemischen Eigenschaften, entfernt hat. In Tabelle 4.1 sind in der Literatur beschriebene Halogen- und Alkoxy-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide aufgeführt.

Präparatives

Es wurde bereits mehrfach auf die schwierig zu steuernden Synthesen im Bereich der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide hingewiesen. In diesem Abschnitt soll nun präzise auf die Probleme bei der Synthese von Verbindungen des Typs $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_2)]^-$ eingegangen werden.

In Abbildung 4.3 auf Seite 97 sind die bereits in Abbildung 3.1 auf Seite 25 grob skizzierten Synthesepfade der untersuchten Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide genauer dargestellt. Es sind prinzipiell zu unterscheidende Produktkategorien aufgeführt: kleine diolfreie Verbindungen, die sich bereitwillig bilden und gut mit dem PPN-Kation oder dem Ammonium-Kation kristallisiert werden können, eine Polymerverbindung, die aus den Glycose-Ansätzen in DMA in kristalliner Form erhalten werden kann sowie die eigentlichen Zielprodukte, die in Lösung dynamische Gleichgewichte zeigen.

Wie in Kapitel 1 bereits dargelegt, beschreiben Zingaro et al. 1991 Probleme bei der gezielten Synthese von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden und berichten von Nebenprodukten wie Dichlor[bis(alkoxy)]- λ^4 -tellanen und Hexachlor- λ^4 -tellandiuiden.^[63] Sie vertreten die These, dass der Reaktionsablauf primär von Art und Eigenschaften des Diols abhängt und zweifeln Reaktionen von Tellurtetrachlorid mit Glycosen an. Ihr Syntheserversuch eines λ^4 -Tellanuids mit drei Chlor- und einem Alkylendioxy-Substituenten, der sich von 2,3-Butandiol ableitet, schlägt fehl. Sie stellen weiterhin die These auf, es sei unwahrscheinlich, dass die zu synthetisierende Verbindungsklasse in wässrigem Milieu beständig sei. Die Autoren merken an, dass sich bei den durchgeführten Reaktionen ausgehend von Tellurtetrachlorid leicht elementares Tellur abscheidet, das dann für die eigentliche Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht.^[63] Auch Barton et al. berichten 1988, dass bei organischen Synthesen Tellur-Edukte aus diesem Grunde im Überschuss eingesetzt werden.^[87] Die Bildung elementaren Tellurs (als feiner schwarzer Tellurstaub zu erkennen) konnte in eigenen Synthesen bestätigt werden. Daher wurden, aufgrund von Tellur-verzehrenden Nebenreaktionen, statt dem stöchiometrisch korrekten einen Äquivalent Tellurtetrachlorid bei Umsetzungen mit Glycosen zwei Äquivalente eingesetzt.

Eine anfängliche Idee war, zunächst aus Tellurtetrachlorid und Ammoniumchlorid, Ammoniumpentachlor- λ^4 -tellanuid zu synthetisieren und diese Verbindung dann mit den gewünschten Diolen und Glycosen umzusetzen. Allerdings bildete sich bei diesen Versuchen, vermutlich aufgrund der zu hohen Chloridionenkonzentration, wiederum ausschließlich Hexachlor- λ^4 -tellandiuid, welches mit zahlreichen Gegenionen kristallisiert werden konnte.

Für die Synthese verwendete protische Lösemittel, wie Methanol, tauschen gegen die Substituenten aus und konkurrieren so um das Tellur(IV)-Zentrum. Es wird – mit einem entsprechenden Kation wie PPN^+ – $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OMe})]$ (**14**) erhalten, bei höherer Chloridionenkonzentration dagegen wiederum $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (**15**). Auch in aprotischen Lösemitteln wie Dioxan zeigte sich, dass zu hohe Chloridionenkonzentrationen in Lösung die Bildung von Hexachlor- λ^4 -tellandiuid begünstigen. Anhand von Grafik 4.2 auf der vorherigen Seite ist zu erkennen, wie viele verschiedene Chlor-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide in Lösung auftreten. Es wird ersichtlich,

Tabelle 4.1.: Bekannte Halogen- und Alkoxy-substituierte λ^4 -Tellane und -Tellanuide.

Halogen- und Alkoxy-substituierte Spezies	
TeCl_4	kommerziell erhältliches Edukt
TeCl^{3+} , TeCl_2^{2+} , TeCl_3^+ , TeCl_4 , TeCl_5^- , TeCl_6^{2-} (allgemein: $[\text{TeCl}_n]^{(4-n)+}$)	Spezies in wässrig-salzsaurer Lösung, in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration ^[86]
TeCl_6^{2-} , $\text{TeCl}_2(\text{OR})_2$	Spezies in alkoholischen Lösungen, nach Reaktion von TeCl_4 mit ROH ^[86]
$\text{TeCl}_{4-n}(\text{OR})_n$	Spezies in alkoholischen Lösungen, nach Reaktion von TeCl_4 mit ROH ^[86]
TeX_4OR^-	Spezies in alkoholischen Lösungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_9$) als Phosphoniumsalze isolierbar ^[49]
TeCl_4OH^-	Spezies in polaren Lösemitteln, Zwischenstufe bei Hydrolyse der Tetrahalogenide ^[49]
$[\text{L}_2\text{TeCl}_3]^+\text{Cl}^-$, TeCl_6^{2-}	Spezies in DMF, Aceton, DMSO nach Auflösen von TeCl_4 ^[86]
Mehrkernige Spezies	
Te_2Cl_9^-	Spezies aus einer salzsaurer Dioxan-Lösung isolierbar ^[64]
$\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$	Spezies aus schwach polaren aprotischen Lösemitteln isolierbar ^[49]
$\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$	Spezies aus schwach polaren aprotischen Lösemitteln isolierbar ^[49]
Ausschließlich Alkoxy-substituierte Spezies	
$\text{Te}(\text{OR})_3^+$	Spezies in methanolischer Lösung ^[49]
$\text{Te}(\text{OR})_5^-$	Spezies in methanolischer Lösung ^[49]
$\text{Te}_2(\text{OR})_9^-$	Spezies in methanolischer Lösung ^[49]

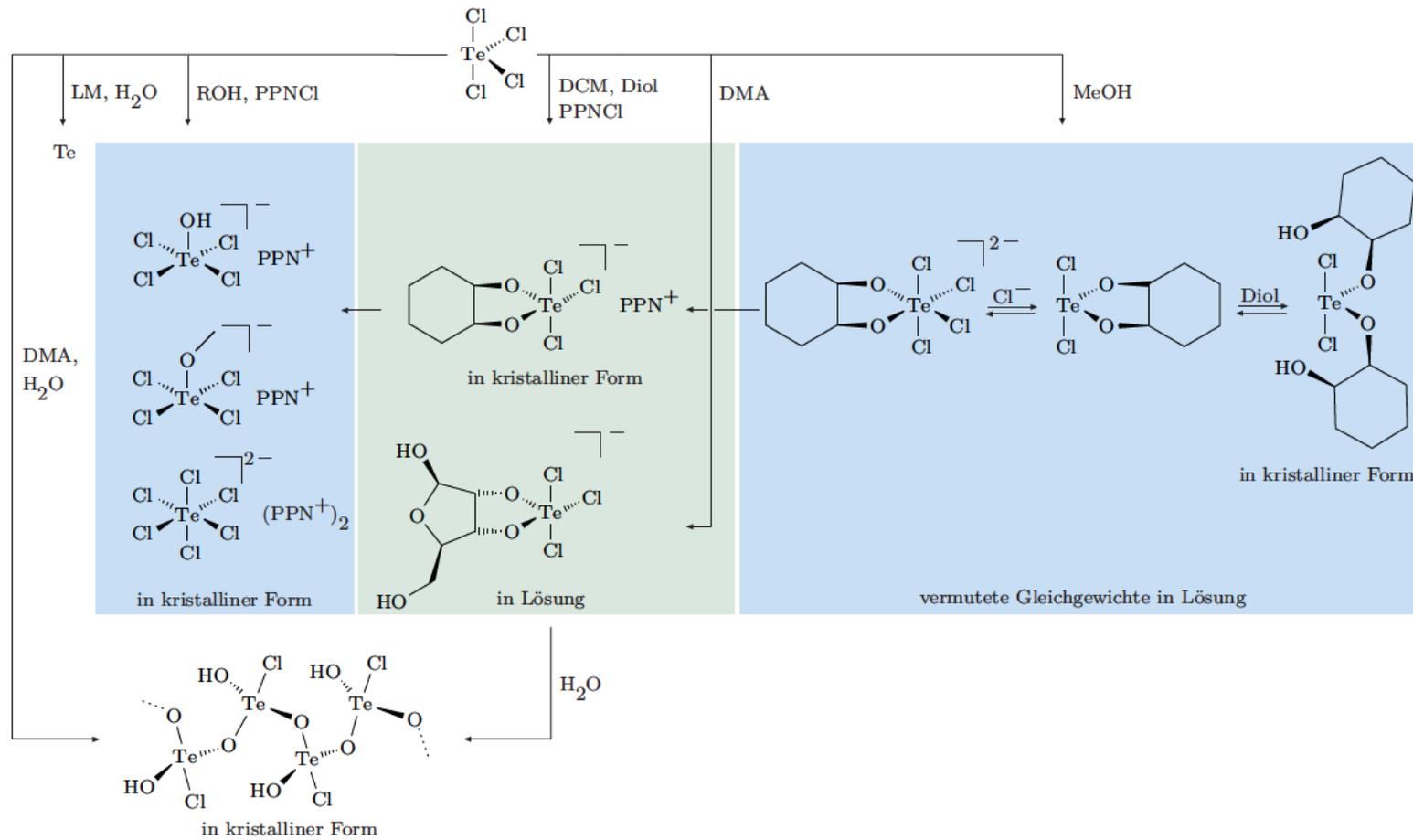


Abbildung 4.3.: Vereinfachte Synthesepfade der Trichlor(alkylenedioxy)- λ^4 -tellanuide.

dass Hexachlor- λ^4 -tellandiuid schnell zur wichtigsten und mit steigender Chloridionenkonzentration zur alleinigen Spezies wird. Diese Verbindung tritt in direkte Konkurrenz zur Bildung von $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_2)]^-$, und gewinnt in der Regel die Situation für sich. Weitere in der Grafik gezeigte Tellurspezies wurden in Rahmen dieser Arbeit vermutet, ihre Isolation war jedoch nicht das Ziel. Es ging vielmehr darum, trotz der komplexen Reaktion von Tellurtetrachlorid und der dynamischen Gleichgewichte in Lösung, die gewünschten Produkte zu synthetisieren.

Eine erhöhte Reaktionstemperatur sorgt zusätzlich für die bevorzugte Bildung von Hexachlor- λ^4 -tellandiuid. Zu starkes Einengen der Reaktionslösungen führt im Falle von Dichlormethan, Chloroform oder Methanol im Bereich der Diol-Derivate zur Kristallisation von diolfreien Produkten, im Falle von DMA/DMF im Bereich der Glycose-Derivate zur Zerstörung der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Spezies. Gut geeignete Lösemittel für die Synthese der Zielverbindungen mit Diol-basierten Substituenten sind Dichlormethan und Chloroform – für Produkte mit Glycose-basierten Substituenten dagegen DMA und DMF – unter Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen wie niedriger Temperatur und geringer Chloridionenkonzentration durch großes Lösemittelvolumen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Reaktion von Tellurtetrachlorid mit Diolen in Lösung sehr komplex ist. Die richtige Kombination von Reaktionstemperatur, Art des Lösemittels und Lösemittelvolumen ist für die Bildung des Zielprodukts essentiell und variiert für unterschiedliche Substituenten stark. In Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration weicht das System häufig über Nebenreaktionen aus, die zu diolfreien Produkten führen. Bei Reaktionen mit Glycosen summiert sich zu den schon mit Diolen komplexen Reaktionen noch die Problematik der höheren Zahl an Bindungsstellen, der größeren Sensibilität gegenüber Oxidation und der konformationellen Vielfalt. Häufig ist das Zielprodukt in Lösung zwar nachweisbar, wird das Lösemittelvolumen jedoch verringert, können nur noch diol- und glycosefreie Nebenprodukte isoliert werden. Es konnte gezeigt werden, dass ausschließlich *cis*-1,2-Diol-basierte Alkylendioxy-Substituenten (die sich von Diolen oder Glycosen ableiten lassen) an Tellur binden. Es sind pyranoide und furanoide Substituenten geeignet, wobei Systeme mit furanoiden Substituenten stark bevorzugt gebildet werden.

Spezies in Lösung und in Feststoffen – NMR vs. XRD

Bei Umsetzungen von Tellurtetrachlorid mit Diolen findet in protischen Lösemitteln ein Substituenten-Austausch statt, so dass die synthetisierten Spezies in der Regel NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden können. Wird dasselbe Produkt in einem aprotischen Lösemittel NMR-spektroskopisch untersucht, so wird das erwartete Spektrum einer Verbindung des Typs $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_2)]^-$ beobachtet. Allerdings kristallisiert oft dennoch ein anorganisches Nebenprodukt.

Bei Umsetzungen von Tellurtetrachlorid mit einigen Glycosen in DMF konnten Produkte erhalten werden, die in der Regel über 2D-NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen belegt wurden. Trotz der Tatsache, dass thermodynamisch ungünstigere furanoide Formen der eingesetzten Kohlenhydrate im Lösungsgleichgewicht Minderspezies darstellen, konnten bei Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten NMR-spektroskopisch ausschließlich Produkte nachgewiesen beziehungsweise vermutet werden, in welchen von diesen Minderspezies abgeleitete Substituenten vorkommen. Im Vergleich zu einem fixiert furanoiden System (Methyl- β -D-ribofuranosid) war die Umsetzung mit einem fixiert pyranoiden System (Methyl- β -D-ribofuranosid) weniger erfolgreich. Bei reduzierenden Glycosen ist eine Beteiligung der anomeren Hydroxygruppe an der Tellur-Sauerstoff-Bindung vermutlich nicht von Vorteil.

Kristallin erhalten wurden Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit acyclischen und cycli-

schen 1,2-Diol-basierten Substituenten. Bindungen zu Tellur werden auch im Kristall ausschließlich von *cis*-1,2-Diol-basierten Alkylendioxy-Substituenten aufgebaut. Kristalle dieser Verbindungen konnten vorsichtig aus Methanol, je nach Löslichkeit besser aus Dichlormethan oder Chloroform isoliert werden. Kristalle diolfreier Verbindungen wurden aus Methanol, Dioxan, DMSO und DMA erhalten. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Glycose-basierten Substituenten ließen sich aus dem für die Reaktion gut geeigneten Lösemittel DMA/DMF nicht kristallisieren. Kristallisationsversuche führen bei diesen Systemen in nahezu jedem Fall zu der neutralen molekularen Polymerverbindung $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**).

Ob sich die isolierte und einkristallröntgendiffraktometrisch aufgeklärte Zwischenstufe – wie $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH), mit zwei axialen Chlor-Substituenten und zwei über je eine Alkoholfunktion gebundenen Diol-Molekülen – bei der Synthese immer bildet, kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Im Bereich der λ^4 -Tellane ist, bei Zugabe von definierten Mengen Base zu einer Reaktionslösung von Tellurtetrachlorid und Diol, die Bildung der Zwischenstufe auf dem Weg zu einer Verbindung wie $\text{Te}[(1S,2S)\text{-trans-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (**5**) wahrscheinlich. Wie erwartet werden die äquatorialen Chloratome dabei zuerst substituiert.

NMR-Messwerte vs. NMR-Rechnungen

Wegen der bereits mehrfach erwähnten dynamischen Gleichgewichte, die bei Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden und deren Bildungsreaktionen in Lösung zu beobachten ist, bleibt zunächst unklar, inwiefern ein Chlor-Substituent das Zielmolekül $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$ wieder verlassen kann und eine symmetrische Neutralspezies zurückbleibt, oder ob ein weiterer Chlor-Substituent aufgenommen werden und statt der monoanionischen eine symmetrische dianionische Verbindung entstehen kann (und damit in Lösung andere Spezies vorliegen als im Kristall). Des Weiteren könnte wegen, auf der ^{13}C -NMR-Zeitskala, schnellen Austauschreaktionen des äquatorialen Chlor-Substituenten im Mittel eine ebenfalls symmetrische monoanionische Spezies vorliegen. Diese Annahmen gründen sich auf die Beobachtung, dass bei Berechnungen der ^{13}C chemischen Verschiebungen für die zwei α -Kohlenstoffatome zwei verschiedene Werte gefunden werden, im Experiment dagegen nur ein einziger für beide Kohlenstoffatome. Das würde darauf hindeuten, dass es einen Unterschied macht, ob die α -Kohlenstoffatome drei Bindungen entfernt am Tellur eine Bindung zum Chloratom „sehen“. Daher wurden auch Neutralspezies quantenchemisch berechnet, die nur zwei Chlor-Substituenten tragen, dianionische Spezies mit vier Chlor-Substituenten sowie ein Übergangszustand mit dem äquatorialen Chlor-Substituenten in mittlerer Position. In allen Fällen läge dann eine symmetrische Umgebung am Tellur-Zentrum vor und die α -Kohlenstoffatome sollten bei symmetrischen Diol-Substituenten die gleichen ^{13}C chemischen Verschiebungen zeigen. Ein Gewinn an Symmetrie könnte allerdings neben Austausch, beziehungsweise Oszillation des äquatorialen Chlor-Substituenten auch durch Dimerisierung in Lösung erklärt werden.

Exemplarisch wurden für Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide mit Substituenten, die sich von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und Anhydroerythrit ableiten, verschiedene Spezies quantenchemisch berechnet und auf ihre Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten hin überprüft (siehe Tabelle 3.11 auf Seite 75). Verglichen wurden beispielsweise die berechneten ^{13}C chemischen Verschiebungen der in kristalliner Form erhaltenen Verbindung $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**) und des Übergangszustands $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (ÜZ) sowie der Neutralspezies $[\text{TeCl}_2(\text{AnErytH}_{-2})]$ und des Dianions $[\text{TeCl}_4(\text{AnErytH}_{-2})]^{2-}$.

In ^{13}C -NMR-Experimenten von **26** wurde nur jeweils ein Wert für die äquivalenten Kohlenstoffatome C1/C4 und C2/C3 gefunden, auch bei – für das verwendete Lösemittel – maximaler Kühlung der NMR-Probe auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Aus der Rechnung für $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**), gehen

für die α -Kohlenstoffatome C2/C3 jedoch um sieben ppm unterschiedliche chemische Verschiebungen hervor. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ergibt sich für die berechnete dianionische Verbindung, welche durch Anlagerung eines weiteren Chloridions aus $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**) entsteht, beziehungsweise für den berechneten Übergangszustand bei $[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]^-$ (**23**) (siehe Tabelle 3.11 auf Seite 75).

Beim Übergang zu Glycose-basierten Substituenten werden die beschriebenen dynamischen Gleichgewichte der Tellur-Spezies in Lösung noch dadurch erweitert, dass diese Moleküle in ihrer ursprünglichen Form virtuelle dynamische Bibliotheken in Lösung darstellen. Vermutlich sind die beobachteten Abweichungen der berechneten von den experimentellen ^{13}C chemischen Verschiebungen ebenso wie bei den Diol-Verbindungen durch Austausch, beziehungsweise Oszillation des äquatorialen Chlor-Substituenten oder durch Dimerisierung zu erklären, wodurch vor allem die ^{13}C chemischen Verschiebungen der zwei α -Kohlenstoffatome beeinflusst werden. Für einige Glycosen ist daher die Aussage über das jeweils in Lösung erhaltene Produkt eher spekulativer Natur, da sich die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen nicht eindeutig mit den experimentellen Befunden decken.

4.2.3. λ^6 -Tellane

Präparatives: Zielverbindung vs. Nebenprodukt

Wie schon bei λ^4 -Tellanen und Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellaniden waren auch für λ^6 -Tellane diverse Versuchsreihen nötig, um die richtigen Reaktionsbedingungen für die gezielte Produktbildung zu ermitteln. Ein charakteristisches Beispiel hierfür ist der Einfluss von Reaktionstemperatur und -zeit auf die Produktbildung. Durch anfängliche Unkenntnis der zielführenden Reaktionsbedingungen konnten als Resultate einige Nebenprodukte isoliert und charakterisiert werden.

Die oxidierende Wirkung^[84] der als Tellur(VI)-Edukt eingesetzten Orthotellursäure begünstigt in einigen Fällen Redoxreaktionen, welche zu Tellur-freien organischen Molekülen (**49** und **50**) sowie zu elementarem Tellur oder Tellur(IV)-Verbindungen führen. Die Reduktion zu Tellur(IV)-Verbindungen konnte teilweise mit ^{125}Te -NMR-Spektren belegt werden, welche statt der für Tellur(VI) erwarteten Signale im Bereich 800–1000 ppm, Signale um 1600 ppm zeigten. Das Reaktionsprodukt der korrespondierenden Oxidation konnte im Falle der Umsetzung von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit in kristalliner Form erhalten und einkristallröntgendiffraktometrisch untersucht werden. Bei kurzem, starkem Erhitzen ist das Resultat ein Vollacetal (**49**), gebildet aus drei Anhydroerythrit-Molekülen (siehe Abschnitt 3.4.6.1 auf Seite 67), während die analoge Synthese unter milderer Bedingungen (niedrigere Temperatur über längere Zeit, in einem größeren Lösemittelvolumen) zu der gewünschten Zielverbindung $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) (siehe Abschnitt 3.4.4.1 auf Seite 65) führt (kinetische vs. thermodynamische Produktbildung).

Allerdings schlugen Synthesen mit manchen Diolen und den Glycosen – die nach der gleichen Methode durchgeführt wurden – fehl. Im Bereich der Glycosen konnte nach langer Reaktionszeit lediglich für $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**44**) eine sehr geringe Produktbildung in Lösung beobachtet werden.

Von experimenteller Seite besteht folgendes Dilemma: a) milde Reaktionsbedingungen können zum gewünschten Produkt führen, die Umsetzung benötigt dann jedoch trotz Säurekatalyse sehr lange Reaktionszeiten (Wochen bis Monate) für eine vollständige stöchiometrische Umsetzung; b) eine höhere Temperatur sollte die gewünschte Reaktion beschleunigen, führt jedoch zur

Bildung von (teilweise identifizierbaren) Nebenprodukten (bei Umsetzungen mit Diolen), oder aber zu nicht definierten, oft schwarzen Lösungen (bei Umsetzungen mit Glycosen) oder, je nach Lösemittelvolumen, zu gelben bis braunen oder schwarzen Gelen und Harzen.

Bei Verwendung von Dimethoxyethan als Lösemittel für Umsetzungen von Orthotellursäure mit geschützten Kohlenhydraten fällt oft schon während der Reaktion, oder beim Einengen der Reaktionslösung amorpher Feststoff aus. Bei diesem handelt es sich vermutlich um nicht klar definierte (polykondensierte) Tellur-Sauerstoff-Verbindungen mit unterschiedlichen, nicht zuweisbaren Signalen im ^{125}Te -NMR-Spektrum. Aufgrund der beschränkten Löslichkeit der Feststoffe muss davon ausgegangen werden, dass das ^{125}Te -NMR-Spektrum allerdings nichts über die tatsächliche Beschaffenheit des Feststoffs aussagt. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen in der Regel die Edukt-Signale des eingesetzten geschützten Kohlenhydrats. Bei Verwendung von Methanol oder Dioxan als Lösemittel tritt beim Einengen der Reaktionslösung Öl- oder Harzbildung auf.

Präparatives: Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane vs. Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane

Neben dem Ausweichen des Systems über Nebenreaktionen wird auch bei eingesetztem Überschuss des Diols eher die Bildung von Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellanen als von Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellanen beobachtet. Nur sehr lange Reaktionszeiten führen zu dieser Verbindungsklasse. Vermutlich bilden sich in Lösung zunächst Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane, deren Kristallisation – in diesem Falle – zu vermeiden ist. Dann wird die dritte Bindungsstelle besetzt und nach Monaten kann das resultierende Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellan [$\text{Te}(\text{AnErytH}_2)_3$ (**47**)] aus der Lösung kristallisiert werden. Unabhängig davon ob Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane oder Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane zu synthetisieren sind, ist spätestens beim Verlassen der Dirole (welche in der Regel harsche Reaktionsbedingungen verkraften) beim Übergang zu Glycosen eine Grenze erreicht. Die bei geschützten und vor allem bei sensiblen reduzierenden Kohlenhydraten nötigen milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur und lange Reaktionszeiten unter Säurekatalyse) führen nicht zum gewünschten Produkt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei niedriger Temperatur nur sehr langsam ablaufende Reaktionen beobachtet werden. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum werden Gele und Harze gebildet, die kaum zu analysieren sind. Selbst bei höheren Temperaturen findet in manchen Fällen keine Reaktion zum Produkt statt. Es liegt dann, auch nach mehreren Stunden Reaktionszeit, ausschließlich das eingesetzte Edukt in Lösung vor. In anderen Fällen finden bei höherer Temperatur Redoxreaktionen statt, die nicht zum Zielprodukt sondern zu Nebenprodukten führen. Eine Erhöhung der Temperatur, die bei Verwendung oxidationsempfindlicher Substituenten mit rascher Schwarzfärbung der Reaktionslösung einhergeht, ist daher nicht möglich. Gerade jener Parameter, welcher die Aktivierungsenergie der Reaktion liefert, kann in diesen Fällen nicht modifiziert werden. Ein effizienterer Katalysator wäre vonnöten.

^{125}Te -NMR-Spektren

In ^{125}Te -NMR-Spektren sind oft zwei Signale in unmittelbarer Nähe zu beobachten, in manchen Fällen drei. Es ist wahrscheinlich, dass in Lösung immer mehrere Isomere des erhaltenen Moleküls vorliegen (*syn/anti*-Isomere von BAD und TAD).

4.3. DFT-Rechnungen

4.3.1. Strukturoptimierungen

Die mittels dichtefunktionaltheoretischer Methoden bestimmten Bindungslängen und -winkel zeigen eine gute Übereinstimmung mit über Röntgenstrukturanalysen ermittelten Werten, was für die Eignung der verwendeten Methode und des verwendeten Basissatzes (B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP) zur quantenchemischen Modellierung der untersuchten Verbindungsklassen spricht. Generell stimmen ermittelte Bindungslängen besser überein als Bindungswinkel. Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten für Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide sind über den ionischen Charakter dieser Verbindungsklasse zu erklären. Die im Festkörper wirkenden Kräfte beeinflussen Bindungslängen und -winkel und sind bei Gasphasen-optimierten Strukturen nicht berücksichtigt. Es finden sich bei äquatorialen Chlor-Substituenten ($\text{Cl}_{\text{äq}}$) größere Abweichungen als bei axialen (Cl_{ax}), da Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Kristall, bevorzugt an der freien äquatorialen Bindungsstelle, auftreten.

4.3.2. NMR-Rechnungen

Für λ^4 -Tellane und λ^6 -Tellane stimmen die experimentell ermittelten und berechneten chemischen Verschiebungen gut überein. Probleme treten bei den Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden auf. Berechnete und experimentelle Werte weichen bei dieser Verbindungsklasse in einzelnen Fällen um bis zu 5 ppm von einander ab. Für eine weitere Diskussion, siehe Abschnitt 4.2.2 auf Seite 99.

4.3.3. Bindungssituation

Die Bindungssituation der λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane wurde mittels NBO- und NRT-Analysen untersucht und soll im Folgenden vergleichend diskutiert werden.

Vergleich der Ergebnisse von NBO-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane

NBO-Analysen zeigen die Existenz heteropolarer Tellur-Sauerstoff-Bindungen und eine vernachlässigbare Besetzung von d-Orbitalen der Valenzschale des Tellurs. Aufgrund der berechneten negativen Hyperkonjugationen ist eine komplett lokalisierte NBO-Beschreibung der Bindungssituationen nur als Ausgangspunkt für eine Beschreibung der Elektronenverteilung in delokalisierte Form geeignet. Die jeweils unterschiedlichen Zweielektronenstabilisierungsenergien für benachbarte Te-O-Orbitale bei $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**) rühren vermutlich von der Abweichung von 90° beziehungsweise 180° in der Bindungsgeometrie her.

Die Tabellen 4.2 auf der nächsten Seite und 4.3 auf Seite 104 zeigen eine Übersicht der Ergebnisse von NBO-theoretischen Untersuchungen für *syn/syn*- $\text{Te}[(1S,2S)\text{-trans-1,2-ChxdH}_{-2}]_2$ (*syn/syn*-**5**), *anti/anti*- $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (*anti/anti*-**6**), *anti/anti*- $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (*anti/anti*-**7**), $[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]^-$ (**18**), $[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]^-$ (**19**), $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**), $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**). Innerhalb der Verbindungsklassen zeigen sich ähnliche Trends, beispielsweise in Bezug auf den Tellur-Charakter der Tellur-Sauerstoff-Bindung, die Zweielektronenstabilisierungsenergien und die natürlichen Ladungen.

Tabelle 4.2.: Vergleich der Ergebnisse von NBO-Analysen für *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₋₂]₂ (*syn/syn*-**5**), *anti/anti*-Te(AnErytH₋₂)₂ (*anti/anti*-**6**) und *anti/anti*-Te(Me-β-D-Ribf2,3H₋₂)₂ (*anti/anti*-**7**).

	<i>syn/syn</i> - 5	<i>anti/anti</i> - 6	<i>anti/anti</i> - 7
Te–O			
Te-Charakter	13.60 % (ax) 19.52 % (äq)	13.00 % (ax) 18.28 % (äq)	12.95 % (ax) 18.73 % (äq)
Te-Beiträge (NHO)	s ^{0.11} p ^{0.68} d ^{0.21} (ax) s ^{0.08} p ^{0.82} d ^{0.10} (äq)	s ^{0.10} p ^{0.69} d ^{0.21} (ax) s ^{0.08} p ^{0.81} d ^{0.11} (äq)	s ^{0.10} p ^{0.69} d ^{0.21} (ax) s ^{0.08} p ^{0.80} d ^{0.11} (äq)
NPA	s ^{1.75} p ^{2.03} d ^{0.03}	s ^{1.75} p ^{1.98} d ^{0.03}	s ^{1.74} p ^{2.00} d ^{0.03}
σ-σ*-WW (geg)	222 kJ mol ⁻¹ (ax)	183 kJ mol ⁻¹ (ax)	194 kJ mol ⁻¹ (ax)
σ-σ*-WW (ben)	123 kJ mol ⁻¹ (ax/äq)	125 kJ mol ⁻¹ (ax/äq)	130 kJ mol ⁻¹ (ax/äq)
Ladung O (äq)	-0.83	-0.84	-0.83
Ladung O (ax)	-0.86	-0.88	-0.87
Ladung Te	+2.19	+2.25	+2.24

Tabelle 4.3.: Vergleich der Ergebnisse von NBO-Analysen für $[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_{-2})]^-$ (**18**), $[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_{-2})]^-$ (**19**), $[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]^-$ (**26**), $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**).

	18	19	26	43^a	47^a
Te–O					
Te-Charakter	12.77 % (äq)	12.82 % (äq)	12.42 % (äq)	15.94 %	14.73 %
Te-Beiträge (NHO)	$s^{0.07}p^{0.64}d^{0.30}$ (äq)	$s^{0.07}p^{0.64}d^{0.30}$ (äq)	$s^{0.07}p^{0.64}d^{0.30}$ (äq)	$s^{0.17}p^{0.50}d^{0.33}$	$s^{0.16}p^{0.50}d^{0.33}$
NPA	$s^{1.85}p^{2.25}d^{0.05}$	$s^{1.85}p^{2.26}d^{0.04}$	$s^{1.85}p^{2.26}d^{0.04}$	$s^{1.25}p^{1.64}d^{0.04}$	$s^{1.29}p^{1.62}d^{0.04}$
$\sigma\text{-}\sigma^*$ -WW (geg)				254 kJ mol ⁻¹	262 kJ mol ⁻¹
$\sigma\text{-}\sigma^*$ -WW (ben)	114 kJ mol ⁻¹ (äq/äq)	122 kJ mol ⁻¹ (äq/äq)	122 kJ mol ⁻¹ (äq/äq)	257 kJ mol ⁻¹	59–297 kJ mol ⁻¹
Ladung O (äq)	-0.82, -0.86	-0.82, -0.87	-0.82, -0.86	-0.81, -0.83	-0.82, -0.82
Ladung O (ax)					
Ladung Te	+1.83	+1.84	+1.84	+3.07	+3.05
Te–Cl_{ax}					
Te-Charakter	13.52 %	13.51 %	14.37 %		
Te-Beiträge (NHO)	$s^{0.04}p^{0.56}d^{0.40}$	$s^{0.04}p^{0.56}d^{0.40}$	$s^{0.04}p^{0.57}d^{0.39}$		
$\sigma\text{-}\sigma^*$ -WW (geg)	358 kJ mol ⁻¹	358 kJ mol ⁻¹	376 kJ mol ⁻¹		
Ladung Cl (äq)	-0.57	-0.57	-0.56		
Ladung Cl (ax)	-0.58	-0.57, -0.58	-0.55, -0.60		

^a Bei oktaedrischer Struktur kann nicht zwischen axialen und äquatorialen Te–O-Bindungen unterschieden werden.

Tabelle 4.4.: Vergleich der durch NRT-Analysen ermittelten natürlichen Bindungsordnungen (B.O.) und ionischer sowie kovalenter Anteile für *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₋₂]₂ (*syn/syn*-**5**), *anti/anti*-Te(AnErytH₋₂)₂ (*anti/anti*-**6**), [TeCl₃(EthdH₋₂)]⁻ (**18**), [TeCl₃(AnErytH₋₂)]⁻ (**26**), TeCl₂(*rac-trans*-1,2-ChxdH₋₁)₂ (**25**), Te(*trans*-1,2-ChxdH₋₂)₂(OH)₂ (**43**) und Te(AnErytH₋₂)₃ (**47**) [pseudo-trigonal-bipyramidal (ptb), pseudo-oktaedrisch (po), oktaedrisch (o)].

		<i>syn/syn</i> - 5	<i>anti/anti</i> - 6	18	26	25	43 ^a	47 ^a
		ptb	ptb	po	po	–	o	o
Te–O _{äq}	B.O.	0.90	0.89	0.65	0.62	0.94	1.0	1.0
	kovalent	44 %	42 %	38 %	39 %	44 %	33 %	30 %
	ionisch	56 %	58 %	62 %	61 %	56 %	67 %	70 %
Te–O _{ax}	B.O.	0.48	0.50					
	kovalent	32 %	30 %					
	ionisch	68 %	70 %					
Te–Cl _{ax}	B.O.			0.50	0.45	0.49		
	kovalent			38 %	42 %	39 %		
	ionisch			62 %	58 %	61 %		
Te–Cl _{äq}	B.O.			0.63	0.62			
	kovalent			37 %	39 %			
	ionisch			63 %	61 %			

^a Bei oktaedrischer Struktur kann nicht zwischen axialen und äquatorialen Te–O-Bindungen unterschieden werden.

Vergleich der Ergebnisse von NRT-Analysen für λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane

Die NRT-Analysen für λ^6 -Tellane ergeben im Gegensatz zu den für λ^4 -Tellane und Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide (siehe Abschnitt 3.5.3.2 auf Seite 85) durchgeführten Analysen nur eine einzige resultierende kovalente Struktur mit 100 % Gewichtung. Vermutlich scheitert der NRT-Algorithmus bei der Bestimmung von Grenzstrukturen aufgrund von hoher Molekülsymmetrie und gibt nur eine Struktur aus. Es wird ein stark ionischer Bindungscharakter ermittelt, aber nur eine (kovalente) Struktur gefunden.

Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse von NRT-Analysen für die λ^4 -Tellane *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₋₂]₂ (*syn/syn*-**5**) und *anti/anti*-Te(AnErytH₋₂)₂ (*anti/anti*-**6**), für die Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide [TeCl₃(EthdH₋₂)]⁻ (**18**) und [TeCl₃(AnErytH₋₂)]⁻ (**26**), für die Zwischenstufe TeCl₂(*rac-trans*-1,2-ChxdH₋₁)₂ (**25**) sowie für die λ^6 -Tellane Te(*trans*-1,2-ChxdH₋₂)₂(OH)₂ (**43**) und Te(AnErytH₋₂)₃ (**47**). Innerhalb der drei Verbindungsklassen [λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide, λ^6 -Tellane] sind in Bezug auf Kovalenz und Ionizität sehr ähnliche Tendenzen zu beobachten. Im Vergleich der Verbindungsklassen untereinander nimmt die Kovalenz mit zunehmender Koordinationszahl [in der Reihe λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide, λ^6 -Tellane] ab, während die Ionizität zunimmt.

5. Zusammenfassung

Das Krebstherapeutikum auf Tellurbasis (*AS-101*) und seine vielfältigen weiteren medizinischen Anwendungsmöglichkeiten wurden in zahlreichen biochemischen Studien untersucht. Dennoch wurden diese und ähnliche Substanzklassen nie systematisch aus chemischer Sicht betrachtet und es gibt keine oder nur sehr vereinzelte Informationen über Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur(IV) und Tellur(VI) in der Literatur, was große experimentelle Freiheit mit sich bringt. Dem gegenüber steht allerdings der Nachteil einer fehlenden Möglichkeit zur externen Orientierung im Bereich einer sehr variablenreichen und präparativ schwierig zu steuernden Chemie. Die in dieser Arbeit synthetisierten Produkte können den drei Verbindungsklassen λ^4 -Tellane, Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide und λ^6 -Tellane zugeordnet werden, die sich in Synthese und Eigenschaften grundlegend voneinander unterscheiden.

λ^4 -Tellane

Umesterungen ausgehend von Tetramethoxy- λ^4 -tellan, oder aber die Umsetzungen von Tellurtetrachlorid mit den jeweiligen 1,2-Diolen und Glycosen, unter stöchiometrischem Einsatz von Base, führten zu den gewünschten Zielverbindungen, welche über NMR-Spektroskopie und über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen wurden ergänzend eingesetzt.

Es konnte gezeigt werden, dass *cis*- oder *trans*-1,2-Diol-basierte Alkylendioxy-Substituenten (die sich von Diolen oder Glycosen ableiten lassen) an Tellur binden. Kristallin erhalten wurden λ^4 -Tellane mit cyclischen 1,2-Diol- und Glycose-basierten Substituenten. Es sind furanoide (ausschließlich *cis*-1,2-Diol-basierte) und pyranoide Substituenten geeignet, wie anhand der Diol-Derivate $\text{Te}(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2})_2$ (**4**), $\text{Te}[(1S,2S)\text{-}trans\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-2}]_2$ (**5**), $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**6**) und der Glycose-Verbindungen $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})_2$ (**7**), $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}3,4\text{H}_{-2})_2$ (**8**) und $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})_2$ (**11**) sowie $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}2,3\text{H}_{-2})_2$ (**12**) gezeigt werden konnte.

Die richtigen Reaktionsbedingungen waren lange nicht evident, ihre passende Wahl jedoch sowohl für einfach anmutende Umesterungen, als auch für basengesteuerte Umsetzungen mit Tellurtetrachlorid absolut entscheidend. Als ungewollte Nebenprodukte entstanden oft schon nach kurzer Reaktionszeit farblose bis graue Pulver, welche trotz des großen zur Verfügung stehenden analytischen Methodenarsenals nicht analysiert werden konnten und wohl aus Tellurioxid, nicht definierten Polymerverbindungen oder teilweise auch Spuren elementaren Tellurs bestanden. Tellurtetrachlorid kann als Tellurquelle für die untersuchten Tellur(IV)-Verbindungen eingesetzt und mit Diolen oder Glycosen, unter Verwendung von Base, zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden. Durch teilweisen Verzicht auf die Basenäquivalente konnten bei den synthetisierten Verbindungen zunächst zwei Chlorsubstituenten am Tellurzentrum erhalten werden, während zwei Diol-Moleküle jeweils über eine ihrer deprotonierten Hydroxygruppen an das Tellurzentrum gebunden sind. Dies ist bei $\text{TeCl}_2(\textit{cis}\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (**24** · HCl · MeOH) und $\text{TeCl}_2(\textit{rac}\text{-}trans\text{-}1,2\text{-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH) der Fall. Es wurde außerdem nach Möglichkeiten gesucht, in Anlehnung an das in Kapitel 1 beschriebene Krebstherapeutikum *AS-101*, Alkylendioxy-Derivate von Tellur(IV) gegenüber Hydrolyse zu desensibilisieren und gezielt pseudooktaedrische monoanionische λ^4 -Tellanuide mit drei erhaltenen Chlorsubstituenten am Tellur-Zentrum zu synthetisieren – die Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide.

Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide

Tellur(IV)-Spezies mit drei Chlor- und einem Alkylendioxy-Substituenten haben, unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Tellur-Zentrum, pseudo-oktaedrische Gestalt. Aufgrund des fünften Substituenten und des dadurch für Wasser-Moleküle erschwerten nucleophilen Angriffs, sollten sie geringere Hydrolyseempfindlichkeit zeigen. Eine Verbindungsklasse also, mit den Vorteilen der (potentiellen) medizinisch nutzbaren Eigenschaften der λ^4 -Tellane, jedoch ohne ihre Schwächen – der Hydrolyseempfindlichkeit. In der Literatur existierte bislang nur eine einzige solche Verbindung, das Krebstherapeutikum *AS-101* – welches mit dem Ethan-1,2-diol-basierten, den einfachsten organischen Alkylendioxy-Substituenten trägt. Die Vermutung, dass gezielte Substituentenvariation die biochemischen und medizinischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse beeinflussen wird, liegt nahe.

Obwohl die Synthese von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden mit komplexeren Substituenten bisher nicht gelang und deren Existenz in der Literatur sogar in Frage gestellt wurde,^[63] konnten Vertreter der Verbindungsklasse des Typs $[\text{TeCl}_3(\text{DiolH}_{-2})]^-$ in dieser Arbeit synthetisiert und teilweise mit positiv geladenen Gegenionen kristallisiert werden. Dazu waren lange Optimierungscyclen bereits für die Diol-Verbindungen nötig. Noch deutlich komplexer war die Steuerung von Reaktionen, die zu Glycose-Derivaten von Tellur(IV) führten. Dennoch konnten Verbindungen mit Glycosen in Form von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**27**), $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (**31**) und $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf}1,2\text{H}_{-2})]^-$ (**33**) verwirklicht werden.

Auf die Vielfalt teilchlorierter ionischer Tellurspezies^[49,86] und den Variablenreichtum der Chemie von Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden wurde in der Literatur hingewiesen.^[63] Beobachtungen, die in dieser Arbeit bei nahezu jeder durchgeführten Synthese bestätigt werden konnten. Die Variation der Parameter Konzentration der Reaktionsspezies in Lösung, Temperatur, Reihenfolge der Reaktandzugabe, sowie die An- oder Abwesenheit von Spuren von Wasser beeinflusste die Produkt- und Nebenproduktbildung entscheidend. So war es möglich, trotz der Anwesenheit von Diolen in der Reaktionslösung, stabile diolfreie (mono- und dianionische) Chlor- und Alkoxy-substituierte λ^4 -Tellanuide und -Tellandiuide zu synthetisieren. Es wurden Austausch-Reaktionen zwischen Diol- und Lösemittel-Molekülen, die um das Tellur-Zentrum konkurrieren und sogar Polykondensationen (in Anwesenheit von Glycosen) beobachtet. In zwei Fällen konnten Zwischenstufen $[\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (**24** · HCl · MeOH) und $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH)] „eingefroren“ und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden, die sich strukturell zwischen den λ^4 -Tellanen und den Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuiden befinden. Diese Verbindungen geben gleichzeitig einen Einblick in die Dynamik, welche in Lösung herrschen kann, sofern Chloridionen zugegen sind, die neben Diol- und Lösemittel-Molekülen ebenfalls um das Tellurzentrum konkurrieren. Die gezielte Steuerung der Produktbildung ist im Bereich der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide eine große Herausforderung, da das als Edukt eingesetzte Tellurtetrachlorid – ohne Zusatz von Base, zur Entfernung von HCl – zu einer Vielzahl an Produkten reagieren kann, welche in Lösung ein hohes Maß an Dynamik zeigen. Oft wurde kristallin ein anderes Produkt erhalten, als in Lösung vorhanden war. Die Zielverbindungen wurden über NMR-Spektroskopie und über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Es konnte gezeigt werden, dass ausschließlich *cis*-1,2-Diol-basierte Alkylendioxy-Substituenten (die sich von Diolen oder Glycosen ableiten lassen) an Tellur binden. Es sind pyranoide und furanoide Substituenten geeignet, wobei Systeme mit furanoiden Substituenten stark bevorzugt gebildet werden. Einkristallröntgenstrukturanalytisch konnten sowohl diolfreie, als auch Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten belegt werden. Experimentelle NMR-Daten

wurden bei Produkten mit Substituenten, die sich von Diolen und Glycosen ableiten, durch quantenchemische Rechnungen ergänzt. Die Verbindungsklasse der Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide zeichnet sich im Bereich ihrer Diol-Derivate (nicht jedoch ihrer Glycose-Derivate) durch Unempfindlichkeit (kinetische Inertheit) gegenüber Hydrolyse aus.

Es wurden die diolfreien Verbindungen PPN[TeCl₄(OH)] · Dioxan (**13** · Dioxan), PPN[TeCl₄(OMe)] (**14**), (PPN)₂[TeCl₆] (**15**), (K@18K6)₃[TeCl₄(OMe)][TeCl₆] · 2 MeOH (**16** · 2 MeOH) [TeCl(OH)O_{2/2} · DMA]_x (**17**), die Diol-Verbindungen NH₄[TeCl₃(EthdH₋₂)] (**18**), NH₄[TeCl₃(*rac*-1,2-Prpd H₋₂)] (**19**), PPN[TeCl₃(*meso*-2,3-ButdH₋₂)] (**20**), PPN[TeCl₃(*cis*-1,2-CptdH₋₂)] (**22**), PPN[TeCl₃(*cis*-1,2-ChxdH₋₂)] (**23**) und NH₄[TeCl₃(AnErytH₋₂)] (**26**) sowie die Glycose-Verbindungen [TeCl₃(Me- β -D-Ribf2,3H₋₂)]⁻ (**27**), [TeCl₃(β -D-Ribf2,3H₋₂)]⁻ (**31**) und [TeCl₃(α -D-Glcf1,2H₋₂)]⁻ (**33**) erhalten.

λ^6 -Tellane

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass oktaedrische Tellur(VI)-Spezies mit freien (*cis*-ständigen) Hydroxygruppen synthetisiert und zu zweikernigen Verbindungen kondensiert werden können. Es ist außerdem möglich, nicht nur zwei [Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane], sondern alle drei Bindungsstellen [Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellane] zu besetzen. Die Produkte sind unempfindlich gegenüber Hydrolyse. Es konnte gezeigt werden, dass *cis*- oder *trans*-1,2-Diol-basierte Alkylendioxy-Substituenten an Tellur binden. Bei den durchgeführten Synthesen wurden die Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane Te(PinaH₋₂)₂(OH)₂ (**42**) und Te(*rac-trans*-1,2-ChxdH₋₂)₂(OH)₂ (**43**), das Tris(alkylendioxy)- λ^6 -tellan Te(AnErytH₋₂)₃ (**47**), die über zwei Sauerstoff-Atome verbrückte zweikernige Verbindung [Te(PinaH₋₂)₂(O)_{2/2}]₂ (**48**) sowie Nebenprodukte in Form des Vollacetals **49** und des Ethers **50** erhalten, welche über NMR-Spektroskopie und über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Reaktionsbedingungen mussten auch im Bereich der λ^6 -Tellane lange modifiziert werden, um eine gezielte Produktbildung zu erreichen. Das größte Problem war die starke Tendenz dieser Systeme schwierig zu analysierende Gele und Harze undefinierter Produktgemische zu bilden. Des Weiteren liefen häufig Redoxreaktionen ab, die zur oxidativen Zerstörung des organischen Substituenten und zum Entstehen von anorganischen Tellur(IV)-Spezies oder elementarem Tellur führten. In einem Fall konnte als Oxidationsprodukt das Vollacetal **49** isoliert, kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Es wurden außerdem Versuche durchgeführt, statt Brønstedt-Säuren (wie Toluolsulfonsäure) Lewis-Säuren (wie AlCl₃) als Katalysator für die Reaktionen einzusetzen. Auch basische Bedingungen wurden erprobt. Schlussendlich führten jedoch die in Methanol unter homogener Säurekatalyse durchgeführten Reaktionen am effektivsten zu den gewünschten λ^6 -Tellanen.

Fazit

Es wurden Verbindungen des Tellurs in den Oxidationsstufen +IV und +VI mit einem, zwei oder drei organischen Substituenten – die sich von Diolen und Glycosen ableiten – mit zum Teil weiteren Substituenten – wie Chlor oder Hydroxygruppen – sowie den drei räumlichen Strukturen pseudo-trigonal-bipyramidal, pseudo-oktaedrisch und oktaedrisch in neutraler, monoanionischer und dianionischer Form synthetisiert und charakterisiert. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch quantenchemische Berechnungen ergänzt, um Korrelationen der NMR-Daten und die Eigenschaften der Tellur-Sauerstoff- und Tellur-Chlor-Bindungen zu untersuchen.

Anfangs wurde beschrieben, dass es bisher auf dem in dieser Arbeit untersuchten Gebiet, der Alkylendioxy-Verbindungen von Tellur, kaum Erkenntnisse gab. Dieses Manko ist nun behoben.

6. Experimentelles

6.1. Analytische Methoden

6.1.1. Röntgendiffraktometrie

Messungen wurden auf den Einkristall-Diffraktometern *Nonius Kappa CCD* und *Oxford XCalibur 3* durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes *SHELX-97*^[88]. Wasserstoffatome wurden in berechneten (idealisierten) Positionen fixiert. Bei Datensätzen hoher Qualität wurden Methyl- und Hydroxygruppen bei der Verfeinerung als rotierende Gruppen behandelt. Die isotropen Temperaturfaktoren der an Kohlenstoffatome (Sauerstoffatome) gebundenen Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache (1.5-fache) der Werte der jeweiligen Trägeratome festgelegt. Absorptionskorrekturen mit *SADABS (multi-scan)* wurden durchgeführt, wenn $\mu \cdot r > 0.1$ war (wobei r der Radius einer volumengleichen Kugel ist). *PLATON*^[89] wurde verwendet um die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen auf eventuell zunächst nicht erkannte höhere Symmetrie zu überprüfen und um Faltungparameter nach Cremer und Pople^[70] zu berechnen. Die graphische Darstellung von Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe der Programme *ORTEP 3*^[90] für Strukturabbildungen und *PovRay*^[91] für Projektionen von Elementarzellen. Thermische Ellipsoide repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 %. Die Lage der Symmetrieelemente in Elementarzellen wurde der Literatur^[92] entnommen.

6.1.2. NMR-Spektroskopie

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden mit den NMR-Spektrometern *JEOL Eclipse 270*, *JEOL Eclipse 400* und *JEOL EX-400* aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösemittel (für ¹³C-NMR-Messungen), beziehungsweise die enthaltenen Spuren an undeutertem Lösemittel (für ¹H-NMR-Messungen) dienten als interner sekundärer Standard für die Referenzierung. Die Referenzwerte wurden der Literatur^[93] entnommen. Für die Referenzierung von ¹²⁵Te-NMR-Spektren diente (C₆F₅)₂Te in CDCl₃ als externer Standard.

In Einzelfällen überlagern bei den untersuchten λ^4 -Tellanen die ¹H-NMR-Signale der Isomere (teilweise auch mit Signalen der Triethylammoniumionen), so dass sie nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Dies ist bei den entsprechenden Verbindungen angegeben. Auch bei Trichlor(ethyldioxy)- λ^4 -tellaniden konnten vereinzelt ¹H-NMR-Signale nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Aufgrund von in Lösung vorliegenden Produkt-Isomerengemischen wurde auf die Analyse von ¹H-NMR-Spektren bei den untersuchten λ^6 -Tellanen verzichtet.

6.1.3. Schwingungsspektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem *Perkin Elmer Spectrum BX* FT-IR-Spektrometer mit einer *Smiths DuraSamplIR II* ATR-Einheit oder einem *Jasco FT/IR 460 Plus* Spektrometer mit einer *PIKE MIRacle* ATR-Einheit in Substanz gemessen. Sofern Produkte nicht restlos von Triethylammoniumionen (in Einzelfällen bei λ^4 -Tellanen beobachtet) oder Edukt-Resten des

organischen Substituenten (in Einzelfällen bei λ^6 -Tellanen beobachtet) befreit werden konnten, wurde auf die Aufnahme von Infrarot-Spektren verzichtet.

6.1.4. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs *JEOL JMS-700* aufgenommen. Die Analyse der Trichlor(ethylendioxy)- λ^4 -tellanuide gestaltete sich oft als problematisch, da eine Reaktion mit der verwendeten Matrix (Nitrobenzylalkohol) oder dem Standard erfolgt. Außerdem stören Chloridionen die Messung.¹ Von denjenigen Produkten, die als Feststoff erhalten wurden, ist in der Regel das Ergebnis einer massenspektrometrischen Analyse angegeben. Bei Glycose-Verbindungen, welche ausschließlich in Lösung erhalten wurden, konnte dagegen nur in Ausnahmefällen eine massenspektrometrische Analyse durchgeführt werden.

6.1.5. Elementaranalysen

CHN-Elementaranalysen wurden mit einem *Elementar vario EL* und einem *Elementar vario micro cube* Analysator durchgeführt. Trotz der Verwendung kristalliner Produkte, weichen die Ergebnisse für alle Messungen stark von den theoretisch ermittelten Werten ab. Vermutlich ist die Methode für die Proben ungeeignet.

ICP-AES-Elementaranalysen (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*) wurden mit einem *Varian VISTA* Simultanspektrometer durchgeführt. Die Ergebnisse weichen für alle Messungen stark von den theoretisch ermittelten Werten ab. Vermutlich ist das Aufschlussverfahren für die Proben nicht geeignet.

6.2. Edukte und Lösemittel

Verwendete Chemikalien, deren Hersteller beziehungsweise Lieferant und Spezifikationen können Tabelle 6.1 entnommen werden.

Tabelle 6.1.: Verwendete Chemikalien.

	CAS-Nr.	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
Acetonitril	75-05-8	Acros	99.9 %
Aluminiumchlorid Hexahydrat	7784-13-6	Aldrich	≥ 99.0 %
Amberlyst A-21	9049-93-8	Aldrich	–
Ammoniumchlorid	12125-02-9	Zentrale Campus-Versorgung	–
Anhydroerythrit	4358-64-9	Aldrich	95 %
Bis(triphenylphosphin)- iminiumchlorid (PPNCl)	21050-13-5	Dr. Böttcher	–
Butan-2,3-diol (<i>rac+meso</i>)	5341-95-7	Acros	97 %
Chloroform	67-66-3	Aldrich	≥ 99 %
Chloroform- <i>d</i>	865-49-6	Aldrich	99.8 Atom- % D
Cyclohexan	110-82-7	Acros	99.5 %

¹Armin Andres, persönliche Mitteilung.

Tabelle 6.1.: Verwendete Chemikalien (Fortsetzung 1).

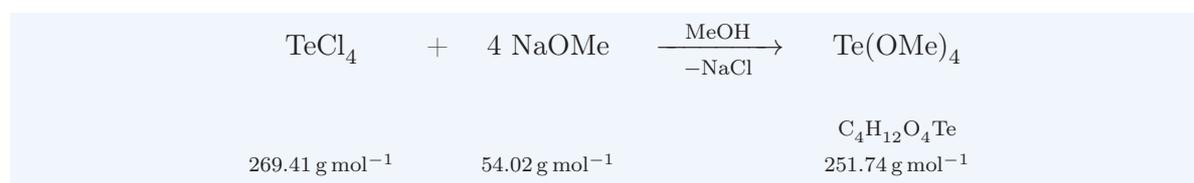
	CAS-Nr.	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
<i>cis</i> -Cyclohexan-1,2-diol	1792-81-0	Acros	99 %
<i>rac-trans</i> -Cyclohexan-1,2-diol	1460-57-7	Acros	98 %
(<i>1S,2S</i>)- <i>trans</i> -Cyclohexan-1,2-diol	57794-08-8	Aldrich	99.0 %
<i>cis</i> -Cyclopentan-1,2-diol	5057-98-7	Aldrich	98 %
<i>trans</i> -Cyclopentan-1,2-diol	1460-57-7	Aldrich	98 %
Dichlormethan (DCM)	75-09-2	Acros	99.8 %
Diethylether	60-29-7	Fluka	≥ 99.8 %
Dimethoxyethan (DME)	110-71-4	Fluka	≥ 98.0 %
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (DMA)	127-19-5	Sigma	≥ 99.5 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	68-12-2	Sigma	≥ 99.5 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid- <i>d</i> ₇	4472-41-7	Sigma	≥ 99.5 %
2,2-Dimethylpropan-1,3-diol	126-30-7	Fluka	≥ 98.0 %
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆ (DMSO)	67-68-5	Aldrich	99.8 Atom- % D
Dioxan	123-91-1	Fluka	≥ 99.5 %
Ethan-1,2-diol	107-21-1	Fluka	≥ 99.5 %
D-Galactose	59-23-4	Fluka	≥ 99 %
D-Glucose	492-62-6	Fluka	≥ 99.5 %
Kaliumchlorid	7447-40-7	Grüssing	99.5 %
18-Krone-6	17455-13-9	Fluka	≥ 99 %
D-Lyxose	1114-34-7	Fluka	≥ 99 %
D-Mannose	3458-28-4	Fluka	≥ 99 %
Methanol	67-56-1	Fluka	≥ 99.5 %
Methanol- <i>d</i> ₄	811-98-3	Aldrich	99.8 Atom- % D
Methyl-β-D-galactopyranosid	1824-94-8	Fluka	≥ 98 %
Methyl-α-D-glucopyranosid	97-30-3	Sigma	≥ 99 %
Methyl-α-D-mannopyranosid	617-04-9	Fluka	≥ 99.0 %
Methyl-β-D-ribofuranosid	7473-45-2	AK Klüfers	Literaturvorschrift ^[94]
Methyl-α-D-ribofuranosid	17289-61-1	Glycon	99.1 %
Methyl-β-D-xylopyranosid	612-05-5	TCI	≥ 96 %
Montmorillonit KSF	1318-93-0	Acros	–
Natrium	7440-23-5	Aldrich	99.9 %
Natriumhydroxid	1310-73-2	Zentrale Campus-Versorgung	–
Orthotellursäure	7803-68-1	Fluka	≥ 99.0 %
Pentan	109-66-0	Fluks	≥ 98.0 %
Pinakol	76-09-5	Aldrich	<i>anhydrous</i>
<i>rac</i> -Propan-1,2-diol	57-55-6	Fluka	≥ 99.5 %

Tabelle 6.1.: Verwendete Chemikalien (Fortsetzung 2).

	CAS-Nr.	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
Propan-1,3-diol	504-63-2	Fluka	≥ 97.0 %
D-Ribose	50-69-1	Senn Chemicals	–
Tellurtetrachlorid	10026-07-0	Aldrich	99 %
Tetrahydrofuran (THF)	109-99-9	Fluka	≥ 99.5 %
Tetraphenylglycol	464-72-2	Fluka	99 %
D-Threit	2418-52-2	Aldrich	≥ 98 %
Toluol	108-88-3	Fluka	<i>anhydrous</i> , 99.8 %
<i>para</i> -Toluolsulfonsäure	6192-52-5	Riedel-de Haën	–
Triethylamin	121-44-8	Riedel-de Haën	99 %

6.3. Eduktsynthese

6.3.1. Darstellung von Tetramethoxy- λ^4 -tellan



Ausgangsstoffe

Natrium, Tellurtetrachlorid, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Dreihalskolben (250 mL) mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde Natrium (4.50 g, 196 mmol) in Methanol (50 mL) unter Stickstoff-Schutzgas aufgelöst und eine Lösung von Tellurtetrachlorid (12.8 g, 47.3 mmol) in Methanol (15 mL) unter Kühlung (0 °C) über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Die erhaltene Suspension wurde 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C) und anschließend unter Stickstoff-Schutzgas filtriert. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser Feststoff (7.82 g, 31.1 mmol, 66 %).

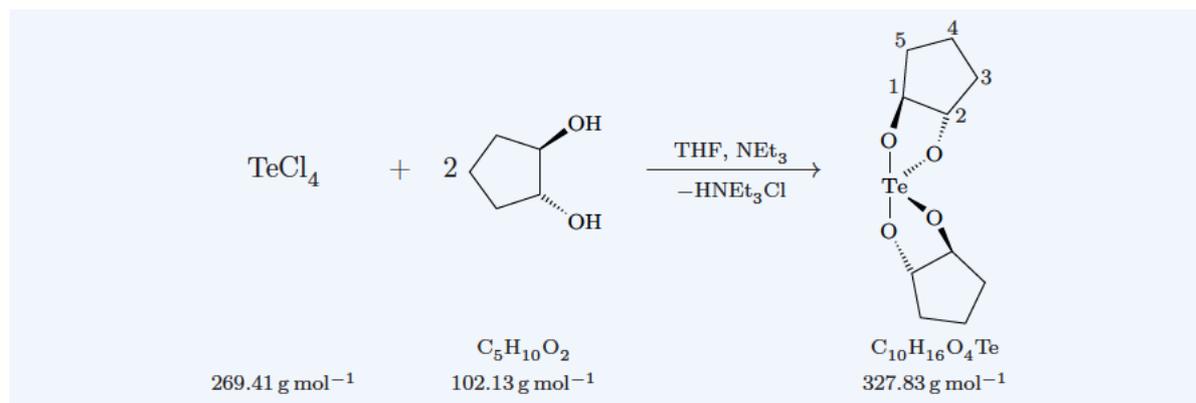
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CDCl_3 , 24.8 °C) δ /ppm: 51.9.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, CDCl_3 , 25.1 °C) δ /ppm: 1518.

MS (FAB^+) m/z berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 253.0; gefunden 253.0 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.4. λ^4 -Tellane

6.4.1. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten

6.4.1.1. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{trans-1,2-CptdH}_2)_2$ (3)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, *trans*-Cyclopentan-1,2-diol, Triethylamin, THF (Tetrahydrofuran).

Durchführung

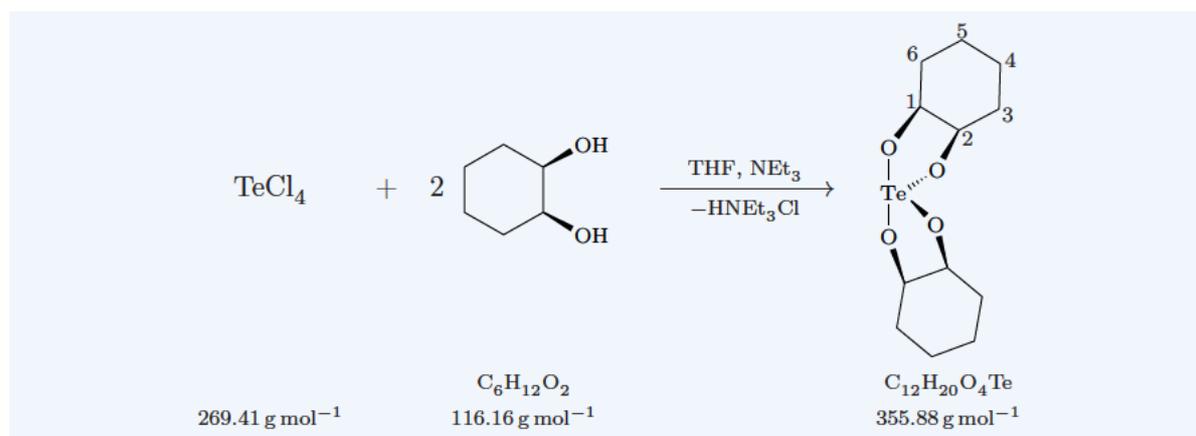
In einem ausgeheizten Dreihalskolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.33 g, 1.23 mmol) und *trans*-Cyclopentan-1,2-diol (0.25 g, 2.45 mmol) in Tetrahydrofuran 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Eiskühlung mittels eines Tropftrichters mit Triethylamin (0.51 g, 5.00 mmol, 0.70 mL) versetzt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 70 °C), dann das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser, amorpher Feststoff.

¹H-NMR (399.8 MHz, DMSO-*d*₆, 23.0 °C) δ/ppm: keine Produktsignale.

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆, 22.8 °C) δ/ppm: keine Produktsignale.

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 23.2 °C) δ/ppm: keine Produktsignale.

MS (FAB⁺) *m/z*: keine sinnvoll zuweisbaren Strukturfragmente.

6.4.1.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{cis-1,2-ChxdH}_2)_2$ (4)

Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol, Triethylamin, THF.

Durchführung

In einem ausgeheizten Dreihalskolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und *cis*-Cyclohexan-1,2-diol (0.23 g, 2.00 mmol) in Tetrahydrofuran 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Eiskühlung mittels eines Tropftrichters mit Triethylamin (0.51 g, 5.00 mmol, 0.70 mL) versetzt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 70 °C), dann das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser Feststoff (0.25 g, 0.70 mmol, 70 %).

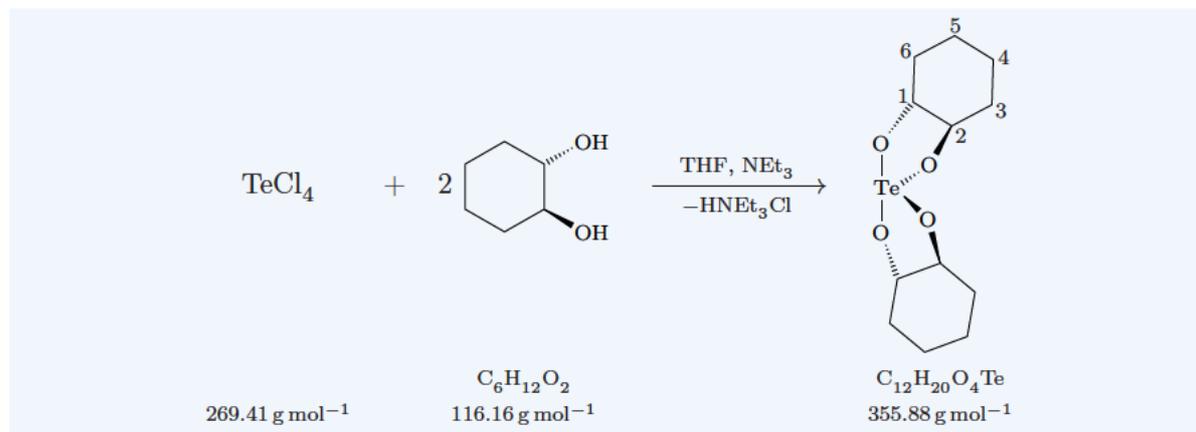
¹H-NMR (399.8 MHz, DMSO-*d*₆, 25.2 °C) δ/ppm: 4.25–4.18 (m, C1H/C2H; Nebenisomer, 16 %), 4.17–4.09 (m, C1H/C2H; Hauptisomer, 54 %), 3.98–3.91 (m, C1H/C2H; Nebenisomer, 30 %), 1.90–1.10 (m, C3H, C4H, C5H, C6H; alle Isomere).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆, 25.5 °C) δ/ppm: Hauptisomer (54 %): 72.3 (C1/C2), 30.1 (C3/C6), 21.1 (C4/C5); Nebenisomer (16 %): 72.3, 30.5, 21.7; Nebenisomer (30 %): 72.9/72.5, 30.4, 21.5.

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 23.4 °C) δ/ppm: 1636.

HRMS (FAB⁺) *m/z* berechnet für C₁₂H₂₁O₄Te ([M + H]⁺): 357.0484; gefunden 357.0478 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 2931, 2857, 2603, 2498, 2360, 1457, 1440, 1398, 1370, 1358, 1330, 1292, 1261, 1198, 1144, 1118, 1088, 1078, 1038, 1022, 978, 956, 914, 884, 855, 814, 776, 694, 631.

6.4.1.3. Darstellung von Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₂]₂ (5)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, (1*S*,2*S*)-*trans*-Cyclohexan-1,2-diol, Triethylamin, THF.

Durchführung

In einem ausgeheizten Dreihalskolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und (1*S*,2*S*)-*trans*-Cyclohexan-1,2-diol (0.23 g, 2.00 mmol) in Tetrahydrofuran 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Eiskühlung mittels eines Tropftrichters mit Triethylamin (0.51 g, 5.00 mmol, 0.70 mL) versetzt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 70 °C), dann das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser, kristalliner Feststoff

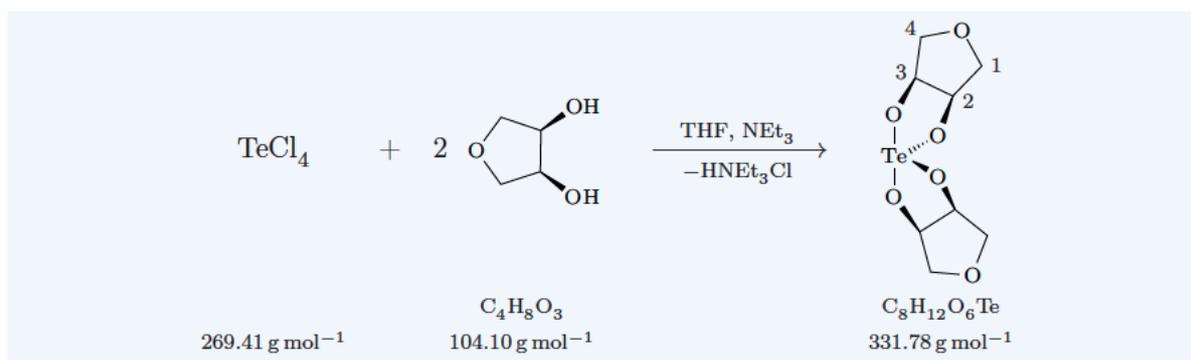
(0.22 g, 0.62 mmol, 62%).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 25.1 °C) δ /ppm: 79.7/77.6 (C1/C2), 32.6/32.5 (C3/C6), 24.4/24.3 (C4/C5). Das Spektrum zeigt auch Signale von Triethylammonium-Ionen.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.5 °C) δ /ppm: 1565.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 359.05; gefunden 359.05 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.4.1.4. Darstellung von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, Anhydroerythrit, Triethylamin, THF.

Durchführung

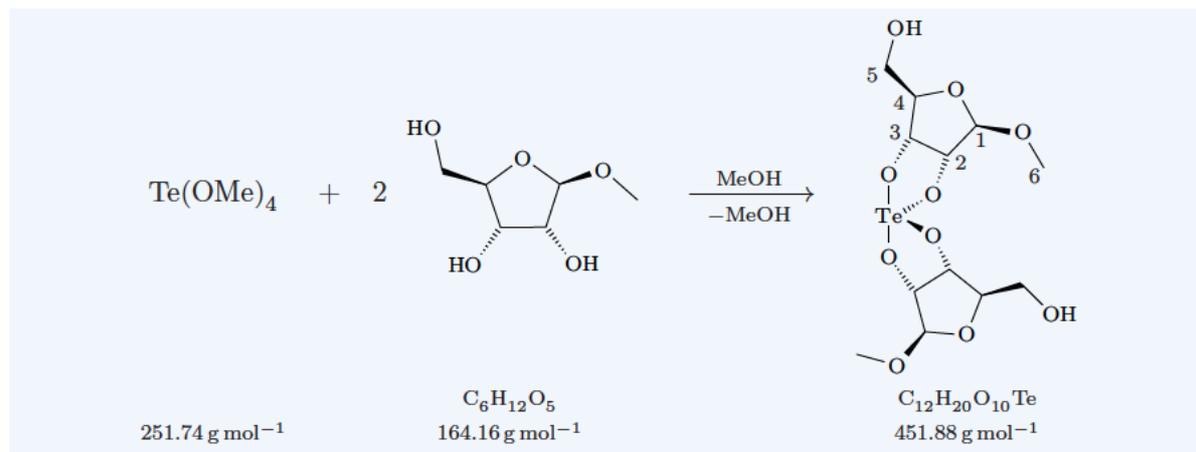
In einem ausgeheizten Dreihalskolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und Anhydroerythrit (0.21 g, 2.00 mmol, 0.16 mL) in Tetrahydrofuran 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Eiskühlung mittels eines Tropftrichters mit Triethylamin (0.51 g, 5.00 mmol, 0.70 mL) versetzt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 70 °C), dann das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser Feststoff (0.29 g, 0.87 mmol, 87%).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 22.9 °C) δ /ppm: Hauptisomer: 77.0 (C2/C3), 74.0 (C1/C4); Nebenisomer: 77.6/77.5 (C2/C3), 74.3/74.1 (C1/C4). Das Spektrum zeigt auch Signale von Triethylammonium-Ionen.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.1 °C) δ /ppm: 1810, 1775.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 335.0; gefunden 335.3 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.4.2. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten

6.4.2.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}_{2,3\text{H}_2})_2$ (7)**Ausgangsstoffe**

Tetramethoxy- λ^4 -tellan, Methyl- β -D-ribofuranosid, Methanol.

Durchführung

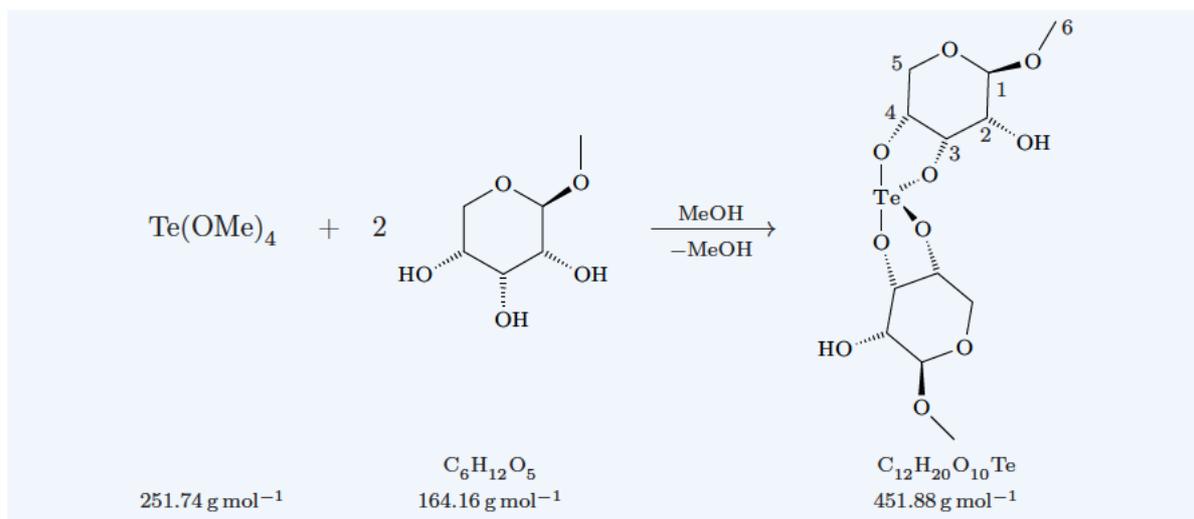
In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine farblose Lösung von $\text{Te}(\text{OMe})_4$ (1.0 g, 3.97 mmol) und Methyl- β -D-ribofuranosid (1.30 g, 7.95 mmol) in Methanol 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser, kristalliner Feststoff (1.51 g, 3.34 mmol, 84 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.1 °C) δ /ppm: Hauptisomer: 109.2 (C1), 86.0 (C2), 81.1 (C4), 77.6 (C3), 63.3 (C5), 54.2 (C6); Nebenisomer 1: 109.7, 109.3, 87.4, 86.4, 81.5, 81.4, 78.9, 78.1, 63.6, 63.3, 54.4, 54.3; Nebenisomer 2: 109.8, 86.8, 82.5, 78.7, 63.2, 54.7.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 22.8 °C) δ /ppm: 1771, 1737, 1710.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 453.0; gefunden 453.2 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3356, 2935, 2839, 2162, 1629, 1447, 1243, 1197, 1091, 1037, 968, 941, 899, 835, 802, 758, 638.

6.4.2.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_2)_2$ (8)**Ausgangsstoffe**

Tetramethoxy- λ^4 -tellan, Methyl- β -D-ribofuranosid, Methanol.

Durchführung

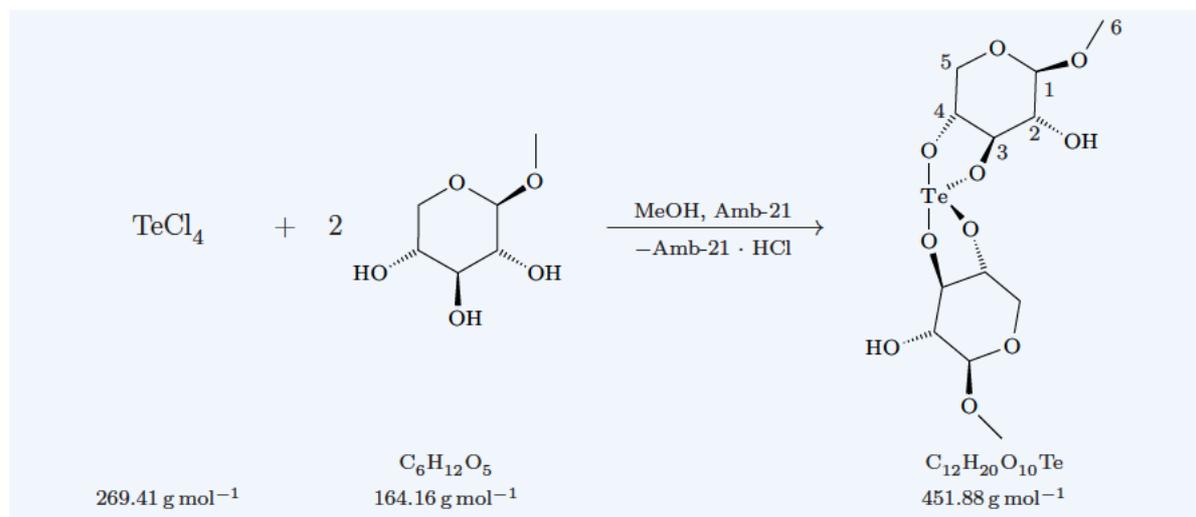
In einem ausgeheizten Schlenkkolben (100 mL) wurde eine farblose Lösung von $\text{Te}(\text{OMe})_4$ (1.0 g, 3.97 mmol) und Methyl- β -D-ribofuranosid (1.30 g, 7.95 mmol) in Methanol 5 h unter Stickstoff-Schutzgas unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser, kristalliner Feststoff (1.43 g, 3.16 mmol, 80 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 22.8 °C) δ /ppm: 99.2 (C1), 75.1 (C4), 72.3 (C3), 71.7 (C2), 59.1 (C5), 55.1 (C6).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 22.4 °C) δ /ppm: 1604.

HRMS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 453.0179; gefunden 453.0136 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

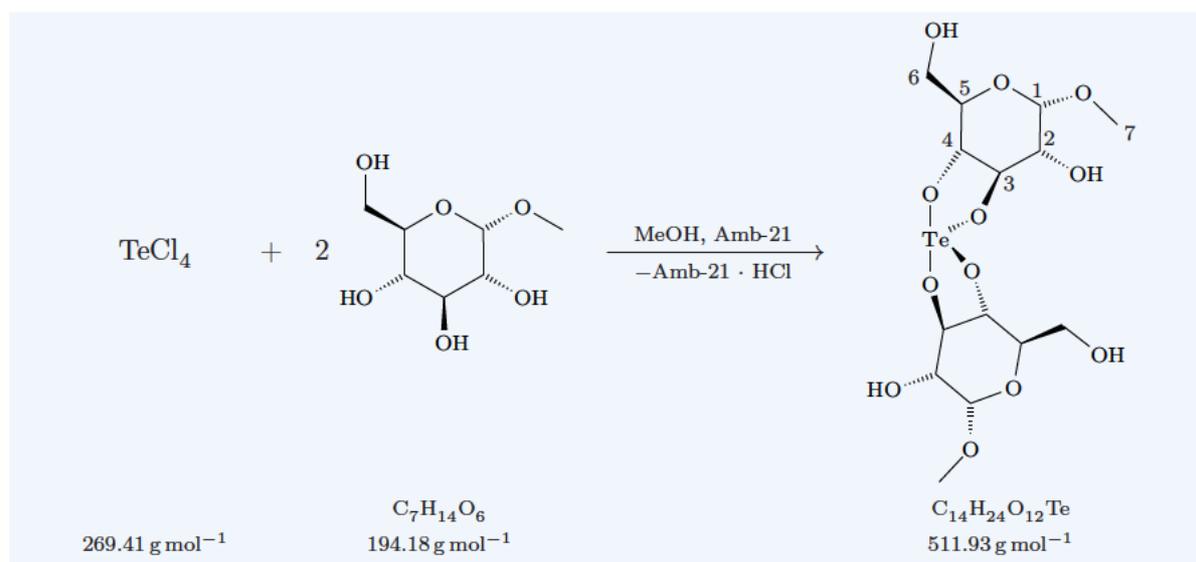
IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3386, 2937, 1449, 1410, 1355, 1334, 1280, 1251, 1200, 1129, 1097, 1060, 1050, 989, 968, 916, 870, 843, 836, 807, 794, 735, 657, 642, 633, 617, 609.

6.4.2.3. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)_2$ (9)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Methyl-β-D-xylopyranosid, Amb-21 (Amberlyst A-21), Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und Methyl-β-D-xylopyranosid (0.33 g, 2.00 mmol) in Methanol 5 h unter Stickstoff-Schutzgas mit einem Überschuss Amberlyst A-21 versetzt und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Danach wurde Amberlyst A-21 abfiltriert und das Lösemittelvolumen im Vakuum verringert. Dabei verblieb ein farbloser amorpher Feststoff, der zu großen Teilen aus dem Edukt Methyl-β-D-xylopyranosid bestand. Auch Methoden, die bei anderen Synthesen erfolgreich waren, führten nicht zum Zielprodukt.

6.4.2.4. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2)_2$ (10)

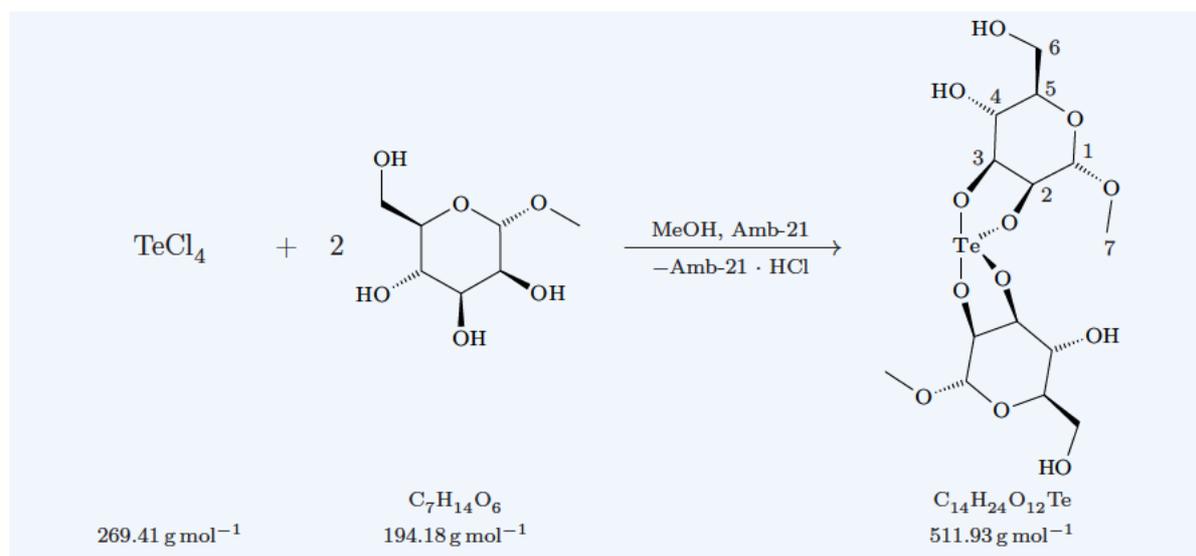
Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, Methyl- α -D-glucopyranosid, Amb-21, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und Methyl- α -D-glucopyranosid (0.39 g, 2.00 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas mit einem Überschuss Amberlyst A-21 versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Amberlyst A-21 und Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser amorpher Feststoff, der zu großen Teilen aus dem Edukt Methyl- α -D-glucopyranosid bestand. Auch Methoden, die bei anderen Synthesen erfolgreich waren, führten nicht effektiver zum Zielprodukt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 24.2 °C) δ /ppm: 99.7, 76.9, 74.5, 74.3, 71.2, 60.2, 54.6.

6.4.2.5. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)_2$ (11)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Methyl- α -D-mannopyranosid, Amb-21, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und Methyl- α -D-mannopyranosid (0.39 g, 2.00 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas mit einem Überschuss Amberlyst A-21 versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Amberlyst A-21 und Entfernen des Lösemittels im Vakuum verblieb ein farbloser amorpher Feststoff (0.38 g, 0.75 mmol, 75 %).

^1H -NMR (399.8 MHz, DMSO- d_6 , 22.3 °C) δ /ppm: 4.68 (s, 2H; C1H), 4.25 (dd, (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, (dd $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2H; C3H), 3.84 (d, (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2H; C2H), 3.31–3.23 (m, 2H; C5H), 3.21–3.12 (m, 2H; C4H), 3.69–3.62 (m, 2H; C6H_a), 3.46–3.39 (m, 2H; C6H_b), 3.27 (s, 6H; C7H₃).

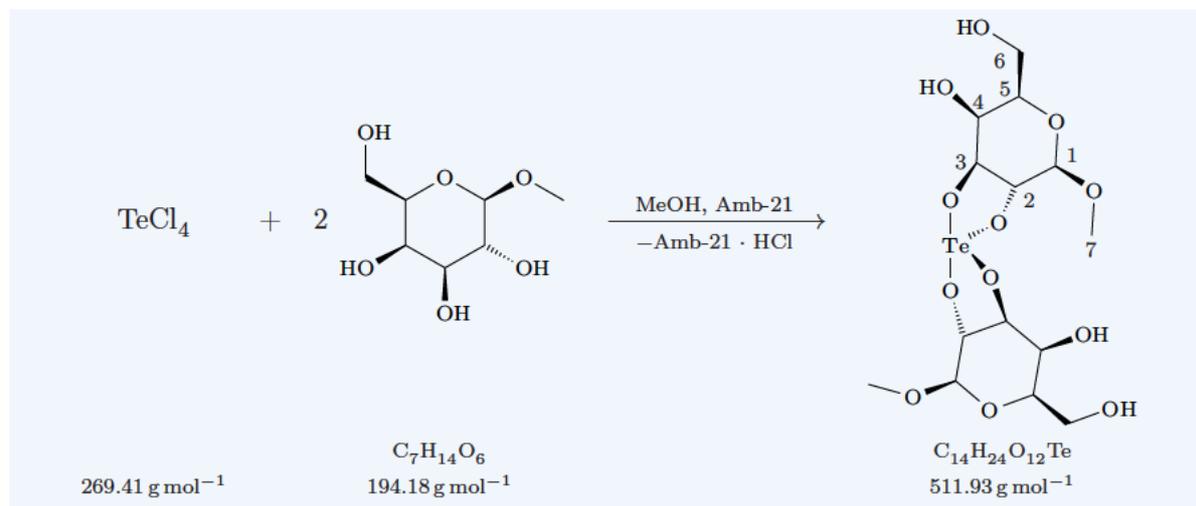
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 23.1 °C) δ /ppm: 100.4 (C1), 76.6 (C3), 73.5 (C2), 72.0 (C5), 68.4 (C4), 60.8 (C6), 54.1 (C7).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.0 °C) δ /ppm: 1594.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 513.0; gefunden 513.3 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3317, 2904, 1466, 1372, 1505, 1257, 1195, 1133, 1062, 994, 962, 899, 814, 713.

6.4.2.6. Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_2)_2$ (12)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, Methyl- β -D-galactopyranosid, Amb-21, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkkolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.00 mmol) und Methyl- β -D-galactopyranosid (0.39 g, 2.00 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas mit einem Überschuss Amberlyst A-21 versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Amberlyst A-21 verblieb beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum ein farbloser amorpher Feststoff (0.44 g, 0.86 mmol, 86 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 24.1 °C) δ /ppm: 104.0 (C1), 78.0 (C3), 75.5 (C5), 72.4 (C2), 71.9 (C4), 61.4 (C6), 56.0 (C7).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 22.6 °C) δ /ppm: 1653, 1631.

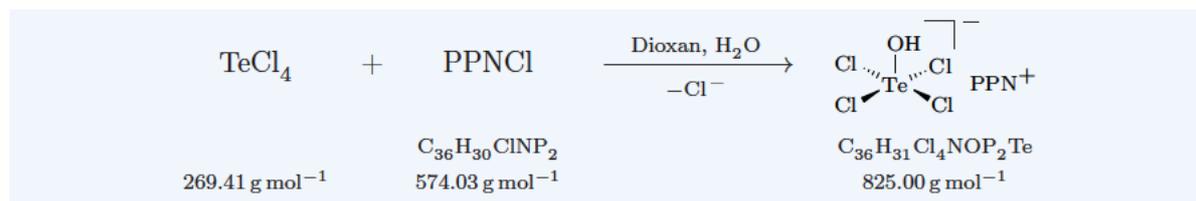
HRMS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 515.0408; gefunden 515.0428 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3367, 2892, 2359, 2337, 1644, 1450, 1367, 1292, 1250, 1202, 1136, 1061, 1025, 934, 897, 871, 794, 743, 694.

6.5. Trichlor(alkylendioxy)- λ^4 -tellanuide

6.5.1. Diolfreie Verbindungen

6.5.1.1. Darstellung von PPN[TeCl₄(OH)] (13)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, PPNCl [Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid], Dioxan.

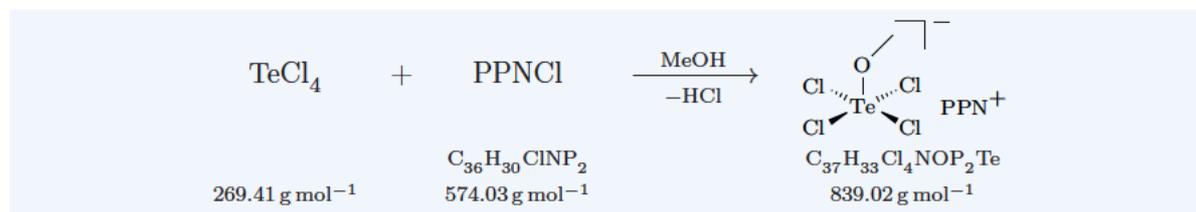
Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid (1.2 g, 2.0 mmol) in Dioxan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein gelber Feststoff, der aus Dioxan umkristallisiert wurde (Dioxan-Addukt, 1.3 g, 1.4 mmol, 68 %). Die Verbindung wurde ausschließlich über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 22.6 °C) δ /ppm: keine Produktsignale.

MS (FAB⁻) *m/z*: keine sinnvoll zuweisbaren Strukturfragmente.

6.5.1.2. Darstellung von PPN[TeCl₄(OMe)] (14)



Ausgangsstoffe

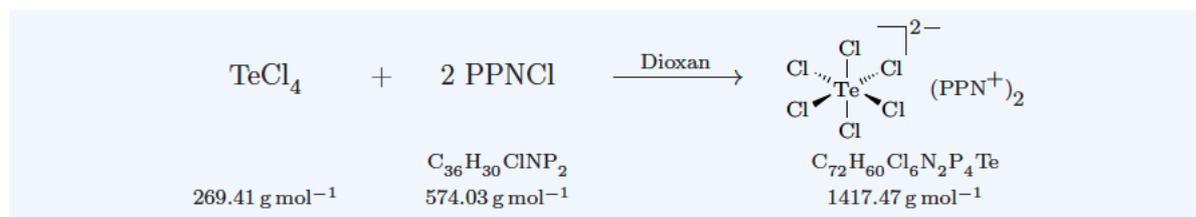
Tellurtetrachlorid, PPNCl, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid (1.2 g, 2.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein farbloser Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wurde (1.4 g, 1.6 mmol, 82 %). Die Verbindung wurde ausschließlich über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 23.4 °C) δ /ppm: keine Produktsignale.

MS (FAB⁻) *m/z*: keine sinnvoll zuweisbaren Strukturfragmente.

6.5.1.3. Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{TeCl}_6]$ (15)**Ausgangsstoffe**

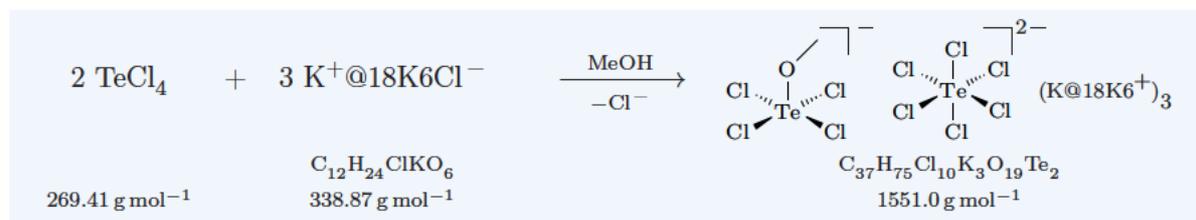
Tellurtetrachlorid, PPNCl, Dioxan.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine farblose Lösung von Tellurtetrachlorid (0.27 g, 1.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid (1.2 g, 2.0 mmol) in Dioxan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 105 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum wurde ein gelber kristalliner Feststoff erhalten (1.1 g, 1.4 mmol, 78 %). Die Verbindung wurde ausschließlich über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.1 °C) δ /ppm: keine Produktsignale.

MS (FAB $^-$) m/z : keine sinnvoll zuweisbaren Strukturfragmente.

6.5.1.4. Darstellung von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6]$ (16)**Ausgangsstoffe**

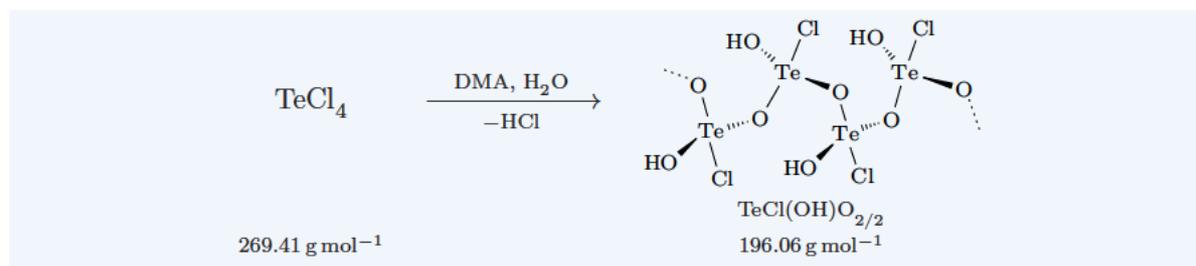
Tellurtetrachlorid, Kaliumchlorid, 18-Krone-6 (18K6), Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) in Methanol mit einer Lösung von Kaliumchlorid (0.23 g, 3.0 mmol) und 18-Krone-6 (0.80 g, 3.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas vereinigt und 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben gelbe Kristalle (MeOH-Addukt, 2.2 g, 1.4 mmol, 70 %). Die Verbindung wurde ausschließlich über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 22.7 °C) δ /ppm: keine Produktsignale.

MS (FAB $^-$) m/z : keine sinnvoll zuweisbaren Strukturfragmente.

6.5.1.5. Darstellung von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (17)**Ausgangsstoffe**

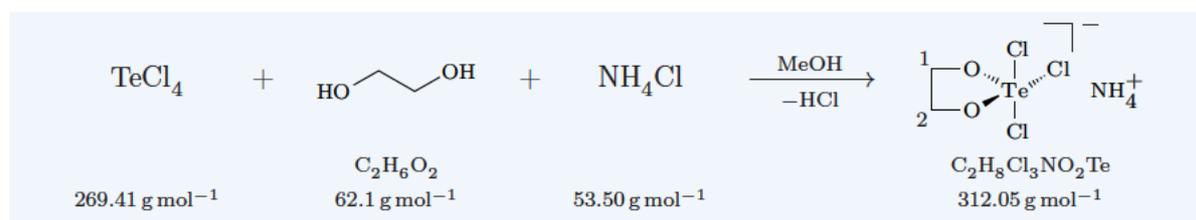
Tellurtetrachlorid, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine farblose Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) in DMA unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Anwesenheit einer (geschützten) Glycose erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C) und nach dem Abkühlen mit Wasser (0.2 mL) versetzt. Nach einigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle (DMA-Addukt, 0.54 g, 1.9 mmol, 95 %). Auf Grund der polymeren Struktur und der damit verbundenen Schwerlöslichkeit, konnten keine Massen- oder NMR-Spektren erhalten werden. Die Verbindung wurde primär über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3368, 2952, 2362, 1716, 1600, 1502, 1428, 1400, 1263, 1189, 1146, 1063, 1021, 964, 874, 848, 733, 678, 658.

6.5.2. Verbindungen mit 1,2-Diol-basierten Substituenten

6.5.2.1. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{EthdH}_2)]$ (18)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Ethan-1,2-diol, Ammoniumchlorid, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), Ethan-1,2-diol (0.12 g, 2.0 mmol) und Ammoniumchlorid (0.11 g, 2.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein schwach gelber kristalliner Feststoff (0.51 g, 1.6 mmol, 82 %).

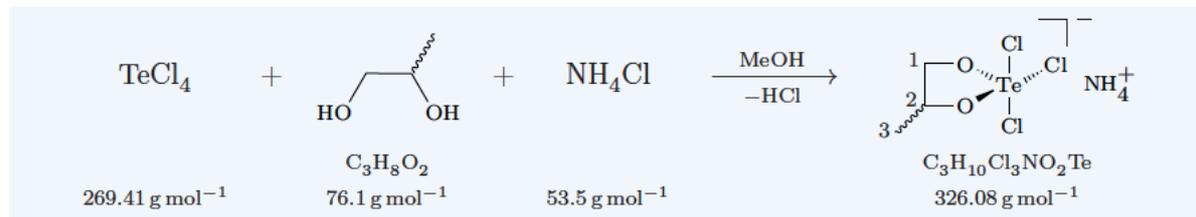
$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 21.1 °C) δ /ppm: 3.15 (s, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.0 °C) δ /ppm: 67.5 (C1/C2).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 22.8 °C) δ /ppm: 1700.

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3239, 2951, 2359, 2340, 2119, 1991, 1716, 1635, 1559, 1542, 1531, 1456, 1395, 1368, 1332, 1287, 1219, 1179, 1078, 1024, 863, 669, 656.

6.5.2.2. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_2)]$ (19)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, *rac*-Propan-1,2-diol, Ammoniumchlorid, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), *rac*-Propan-1,2-diol (0.15 g, 2.0 mmol) und Ammoniumchlorid (0.11 g, 2.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein farbloser Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wurde (0.61 g, 1.9 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 21.1 °C) δ /ppm: 3.70–3.60 (m, 1H; C2H), 3.60–3.50 (m, 2H; C1H₂), 1.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 3H; C3H₃).

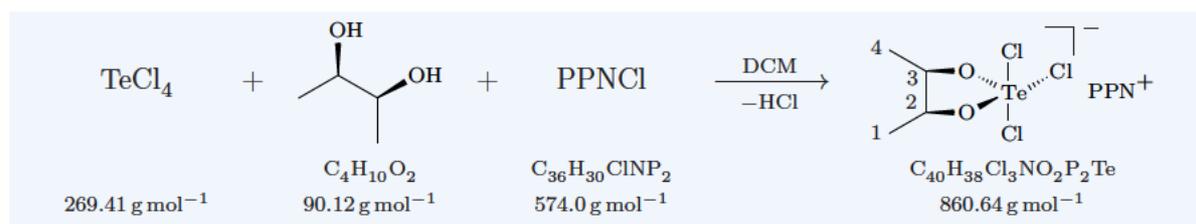
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.4 °C) δ /ppm: 74.5 (C2), 72.8 (C3), 18.7 (C1).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 22.9 °C) δ /ppm: 1707.

HRMS (FAB⁻) m/z berechnet für $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Te}$ ($[\text{M}-\text{NH}_4]^-$): 308.8466; gefunden 308.8462 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3195, 2978, 2933, 2363, 2121, 1618, 1585, 1561, 1531, 1394, 1381, 1337, 1286, 1234, 1122, 1068, 2030, 980, 915, 874, 836, 743, 703, 660.

6.5.2.3. Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_2)]$ (20)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, Butan-2,3-diol (Gemisch von *meso*- und *rac*-), PPNCl, DCM (Dichlormethan).

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), Butan-2,3-diol (0.18 g, 2.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-iminium-

chlorid (1.1 g, 2.0 mmol) in Dichlormethan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 45 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein farbloser kristalliner Feststoff (1.21 g, 1.4 mmol, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, DMSO- d_6 , 21.2 °C) δ /ppm: 4.85–4.75 (m, 1H), 3.95–3.88 (m, 1H), 1.21–1.15 (m, 6H; CH_3).

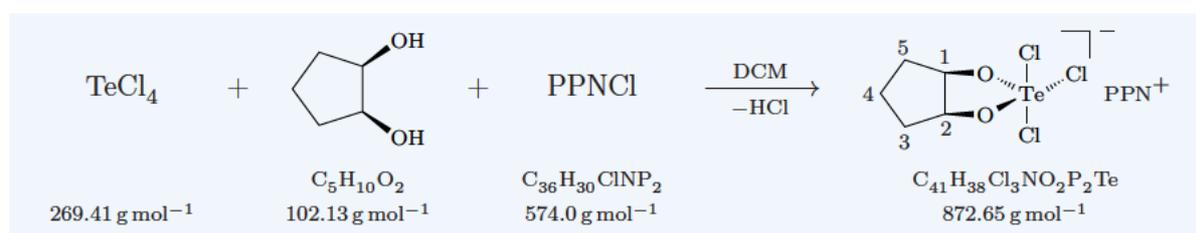
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 22.8 °C) δ /ppm: 79.9, 77.0 (C2/C3); 19.2, 17.1 (C1/C4).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.1 °C) δ /ppm: 1655.

MS (FAB $^-$) m/z berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Te}$ ($[\text{M}-\text{PPN}]^-$): 322.9; gefunden 322.9 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3344, 3057, 2977, 2880, 2360, 1481, 1437, 1409, 1372, 1287, 1266, 1183, 1161, 1114, 1070, 1052, 1025, 1008, 997, 913, 888, 863, 822, 796, 754, 722, 691, 659.

6.5.2.4. Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_2)]$ (22)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, *cis*-Cyclopentan-1,2-diol, PPNCl, DCM.

Durchführung

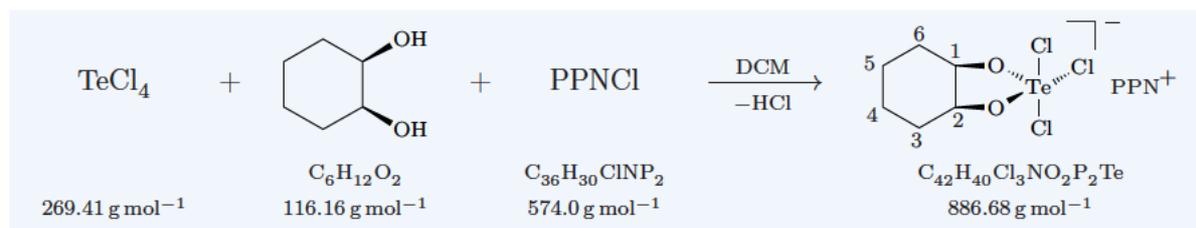
In einem ausgeheizten Schlenkkolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), *cis*-Cyclopentan-1,2-diol (0.20 g, 2.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-iminiumchlorid (1.1 g, 2.0 mmol) in Dichlormethan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 45 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein farbloser kristalliner Feststoff (0.16 g, 1.8 mmol, 90 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 25.0 °C) δ /ppm: 82.9, 79.3 (C1/C2), 33.7 (C3/C5), 21.8 (C4).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 25.1 °C) δ /ppm: 1780.

MS (FAB $^-$) m/z berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Te}$ ($[\text{M}-\text{PPN}]^-$): 334.9; gefunden 335.0 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3382, 2942, 2912, 2360, 2341, 1587, 1508, 1481, 1437, 1288, 1268, 1222, 1184, 1162, 1114, 1073, 1025, 996, 983, 932, 890, 838, 796, 752, 722, 690.

6.5.2.5. Darstellung von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (23)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol, PPNCl, DCM.

Durchführung

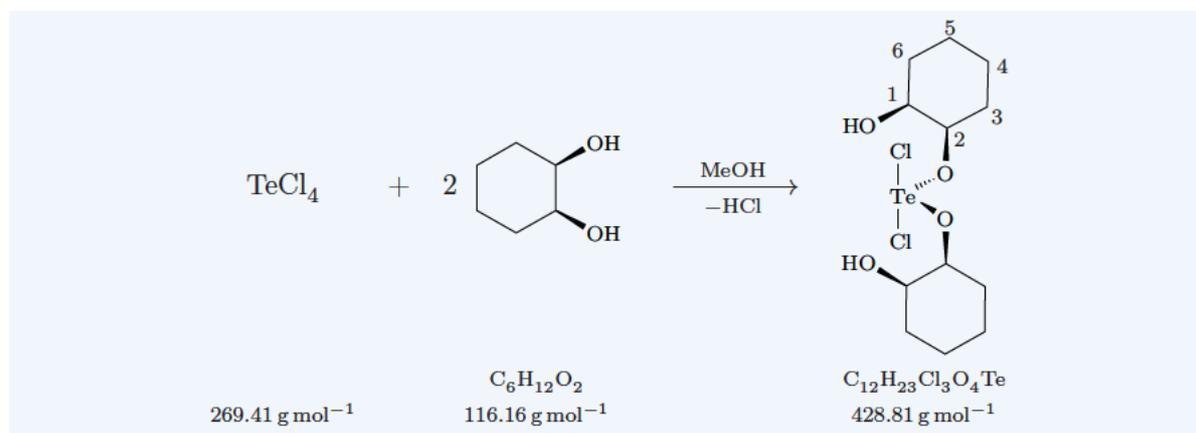
In einem ausgeheizten Schlenkkolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), *cis*-Cyclohexan-1,2-diol (0.23 g, 2.0 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-imminiumchlorid (1.1 g, 2.0 mmol) in Dichlormethan unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 45 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein farbloser Feststoff, der aus Dichlormethan umkristallisiert wurde (0.17 g, 1.9 mmol, 93%).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆, 22.9 °C) δ/ppm: 77.1 (C1/C2), 30.2 (C3/C6), 21.5 (C4/C5).

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 22.8 °C) δ/ppm: 1712.

MS (FAB⁻) *m/z* berechnet für C₆H₁₀Cl₃O₂Te ([M-PPN]⁻): 348.9; gefunden 349.0 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3055, 2938, 2857, 1575, 1555, 1541, 1508, 1480, 1436, 1366, 1296, 1283, 1261, 1183, 1163, 1113, 1043, 1023, 997, 978, 940, 910, 886, 853, 797, 747, 721, 691, 668.

6.5.2.6. Darstellung von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (24)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol, Methanol.

Durchführung

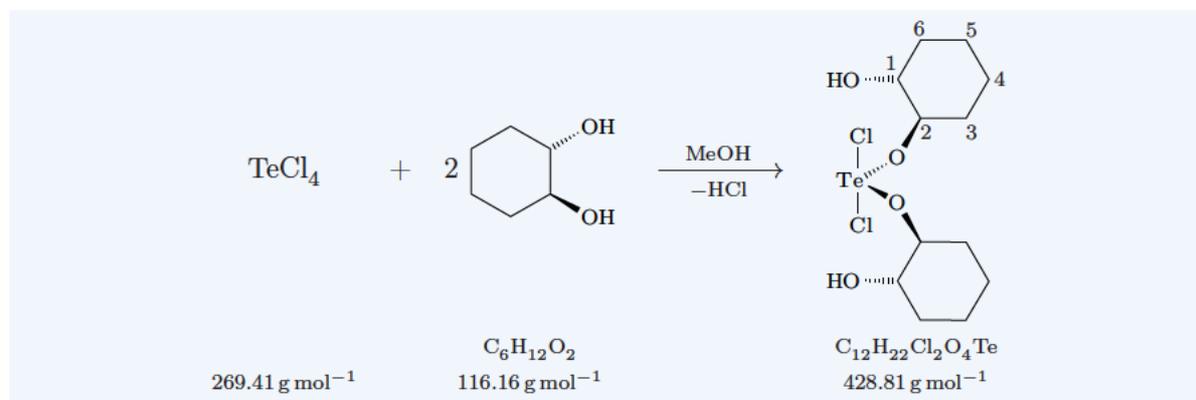
In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und *cis*-Cyclohexan-1,2-diol (0.46 g, 4.0 mmol) unter Stickstoff-Schutzgas in Methanol 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben farblose Kristalle, welche aus Methanol umkristallisiert wurden (HCl-MeOH-Addukt, 0.76 g, 1.5 mmol, 76 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 23.1 °C) δ /ppm: 77.1 (C1/C2), 29.6 (C3/C6), 21.3 (C4/C5).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.3 °C) δ /ppm: 1719.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Te}$ ($[\text{M}-2\text{HCl} + \text{H}]^+$): 359.2; gefunden 359.2 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3494, 3355, 3257, 2931, 2859, 1449, 1404, 1347, 1296, 1233, 1201, 1114, 1064, 1043, 1008, 951, 921, 889, 854, 816, 790, 661, 627.

6.5.2.7. Darstellung von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2$ (25)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol, Methanol.

Durchführung

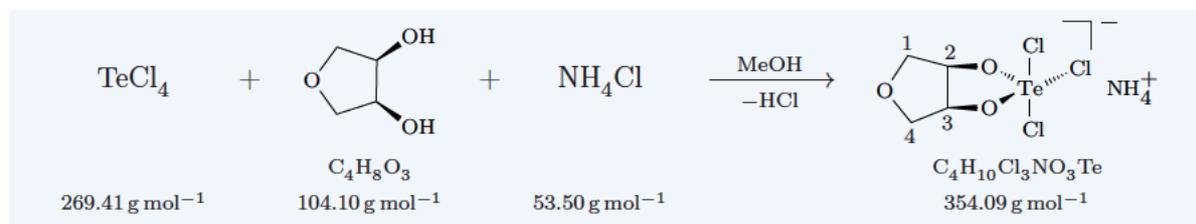
In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine schwach gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol (0.46 g, 4.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben gelbe Kristalle, welche aus Methanol umkristallisiert wurden (MeOH-Addukt, 0.51 g, 1.1 mmol, 55 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 23.2 °C) δ /ppm: 81.9 (C1/C2), 32.7 (C3/C6), 24.2 (C4/C5).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 23.3 °C) δ /ppm: 1664.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Te}$ ($[\text{M}-2\text{HCl} + \text{H}]^+$): 359.2; gefunden 359.2 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3491, 3357, 3258, 2930, 2858, 1450, 1404, 1347, 1296, 1270, 1233, 1201, 1127, 1115, 1086, 1064, 1043, 1008, 951, 928, 921, 890, 855, 845, 790, 661.

6.5.2.8. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_2)]$ (26)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Anhydroerythrit, Ammoniumchlorid, Methanol.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol), Anhydroerythrit (0.21 g, 2.0 mmol) und Ammoniumchlorid (0.11 g, 2.0 mmol) in Methanol unter Stickstoff-Schutzgas 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieb ein schwach gelber Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wurde (0.65 g, 1.8 mmol, 92 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.3 °C) δ /ppm: 80.7 (C2/C3), 73.3 (C1/C4).

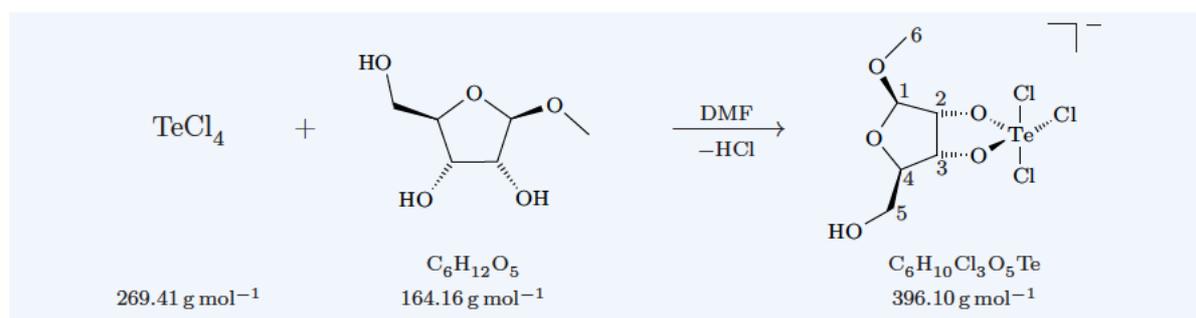
$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.2 °C) δ /ppm: 1797.

HRMS (FAB⁻) m/z berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Te}$ ($[\text{M}-\text{NH}_4]^-$): 336.8445; gefunden 336.8415 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3189, 3061, 2959, 2925, 2870, 2360, 2341, 1991, 1636, 1556, 1508, 1434, 1411, 1367, 1328, 1283, 1252, 1209, 1186, 1164, 1108, 1057, 1019, 984, 933, 908, 875, 840, 795, 746, 725, 691, 668.

6.5.3. Verbindungen mit Glycose-basierten Substituenten

Bei Umsetzungen von Tellurtetrachlorid mit Glycosen wurden statt dem stöchiometrisch korrekten einen Äquivalent zwei eingesetzt (siehe auch Abschnitt 4.2.2 auf Seite 95).

6.5.3.1. Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)]^-$ (27)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Methyl-β-D-ribofuranosid, DMF (Dimethylformamid).

Durchführung

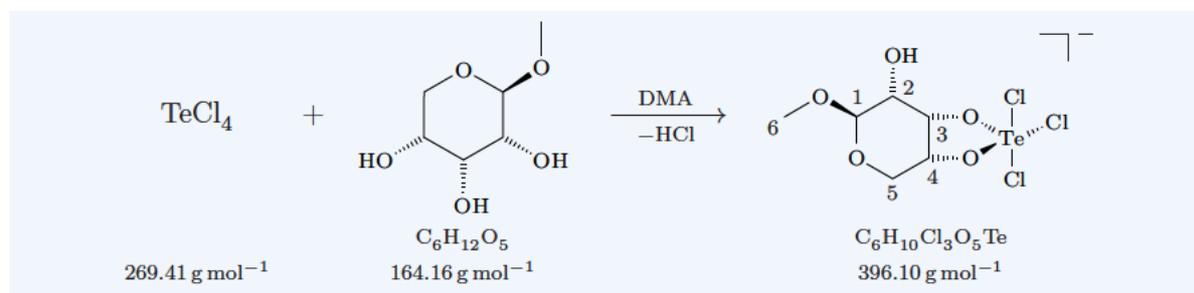
In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (1.08 g, 4.0 mmol) und Methyl- β -D-ribofuranosid (0.33 g, 2.0 mmol) in DMF unter Stickstoff-Schutzgas 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, DMF- d_7 , 21.2 °C) δ /ppm: 5.00–4.96 (m, 2H; C1H, C3H), 4.80 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H; C2H), 4.29–4.26 (m, 1H; C4H), 3.60–3.50 (m, 2H; C5H₂), 3.30 (s, 3H; C6H₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF- d_7 , 25.0 °C) δ /ppm: 110.2 (C1), 86.9 (C4), 85.7 (C2), 81.3 (C3), 64.0 (C5), 54.7 (C6).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126.1 MHz, DMF- d_7 , 25.0 °C) δ /ppm: 1735.

MS (FAB⁻) m/z berechnet für C₆H₁₀Cl₃O₅Te ([M]⁻): 396.9; gefunden 396.9 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.5.3.2. Versuch der Darstellung von [TeCl₃(Me- β -D-Ribp3,4H₂)]⁻ (28)**Ausgangsstoffe**

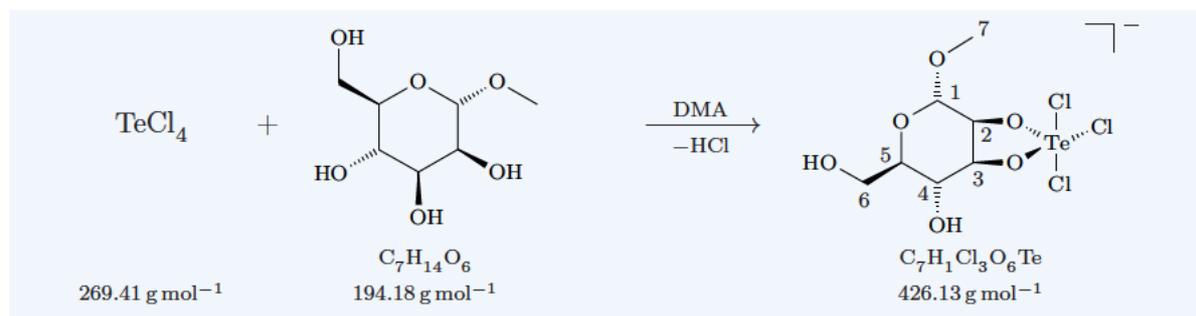
Tellurtetrachlorid, Methyl- β -D-ribofuranosid, DMA (Dimethylacetamid).

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine farblose Lösung von Tellurtetrachlorid (1.08 g, 4.0 mmol) und Methyl- β -D-ribofuranosid (0.33 g, 2.0 mmol) in Dimethylacetamid 2 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die Umsetzung war unvollständig, es sind Edukt-Reste von Methyl- β -D-ribofuranosid vorhanden. Angegeben sind die intensitätsschwachen Produkt-Signale.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMA, 23.3 °C) δ /ppm: 101.5, 77.3, 74.4, 71.8, 61.7, 55.9.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126.1 MHz, DMA, 23.2 °C) δ /ppm: 1652.

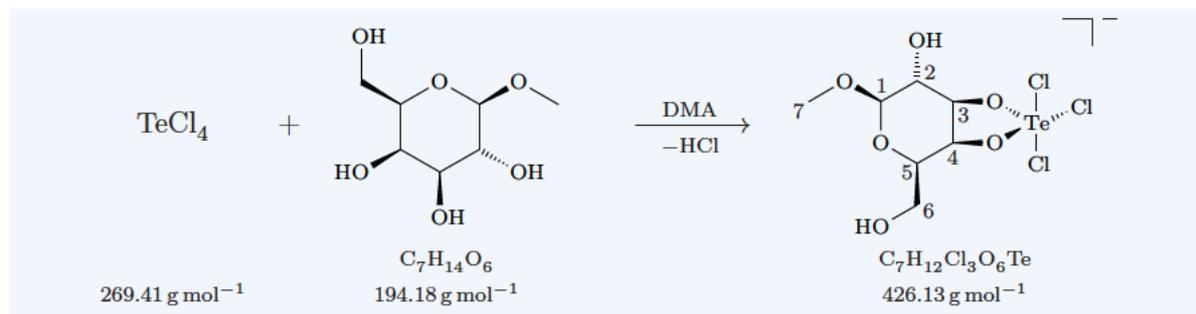
6.5.3.3. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)]^-$ (29)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Methyl- α -D-mannopyranosid, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (1.08 g, 4.0 mmol) und Methyl- α -D-mannopyranosid (0.39 g, 2.0 mmol) in Dimethylacetamid 2 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMA, 22.7 °C) δ /ppm: 101.8, 81.0, 77.3, 72.9, 68.3, 62.4, 54.5.
 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMA, 23.3 °C) δ /ppm: 1626.

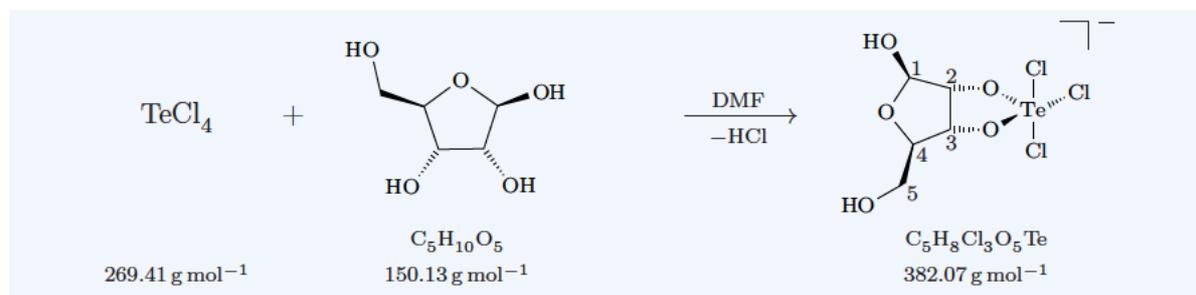
6.5.3.4. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]^-$ (30)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, Methyl- β -D-galactopyranosid, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (1.08 g, 4.0 mmol) und Methyl- α -D-galactopyranosid (0.39 g, 2.0 mmol) in Dimethylacetamid 2 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die Umsetzung war unvollständig, es sind Edukt-Reste von Methyl- α -D-galactopyranosid vorhanden. Angegeben sind die intensitätsschwachen Produkt-Signale.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMA, 22.6 °C) δ /ppm: 105.1, 83.0, 77.1, 76.4, 71.9, 61.8, 56.1.
 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMA, 23.0 °C) δ /ppm: 1694.

6.5.3.5. Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^-$ (31)**Ausgangsstoffe**

Tellurtetrachlorid, D-Ribose, DMF.

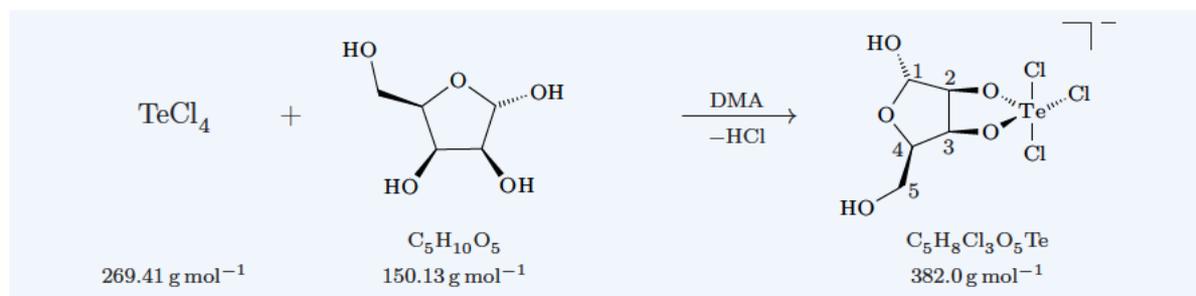
Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr (20 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Ribose (0.15 g, 1.0 mmol) in Dimethylformamid 1.5 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt.

¹H-NMR (399.8 MHz, DMF-*d*₇, 21.3 °C) δ /ppm: 5.35 (d, ³*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1H; C1H), 5.03 (dd, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.9 Hz, 1H; C3H), 4.75 (dd, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, ³*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1H; C2H), 4.20 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 4.5 Hz, 1H; C4H), 3.62 (d, ³*J*_{H,H} = 4.4 Hz, 2H; C5H₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMF-*d*₇, 25.0 °C) δ /ppm: 103.5 (C1), 86.9 (C2), 85.7 (C4), 81.1 (C3), 63.4 (C5).

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMF-*d*₇, 25.0 °C) δ /ppm: 1745.

6.5.3.6. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^-$ (32)**Ausgangsstoffe**

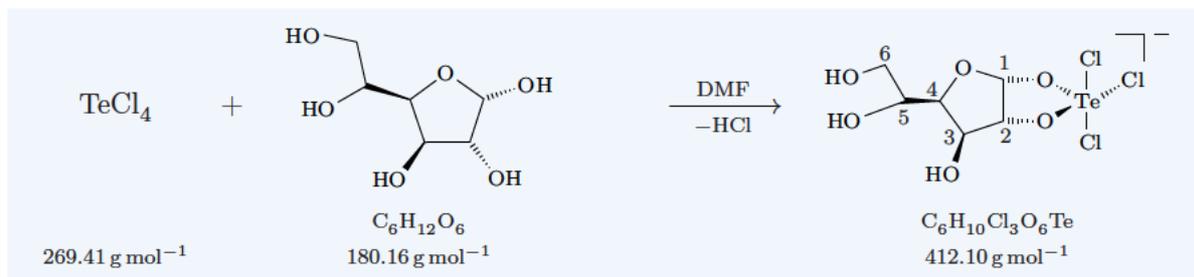
Tellurtetrachlorid, D-Lyxose, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (25 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Lyxose (0.15 g, 1.0 mmol) in Dimethylacetamid 2 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die angegebenen Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMA, 24.2 °C) δ /ppm: 103.2, 82.3, 81.5, 78.7, 63.7.
 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMA, 24.4 °C) δ /ppm: 1677.

6.5.3.7. Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Glcf1,2H}_2)]^-$ (33)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, D-Glucose, DMF.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (25 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Glucose (0.18 g, 1.0 mmol) in Dimethylformamid 1.5 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt.

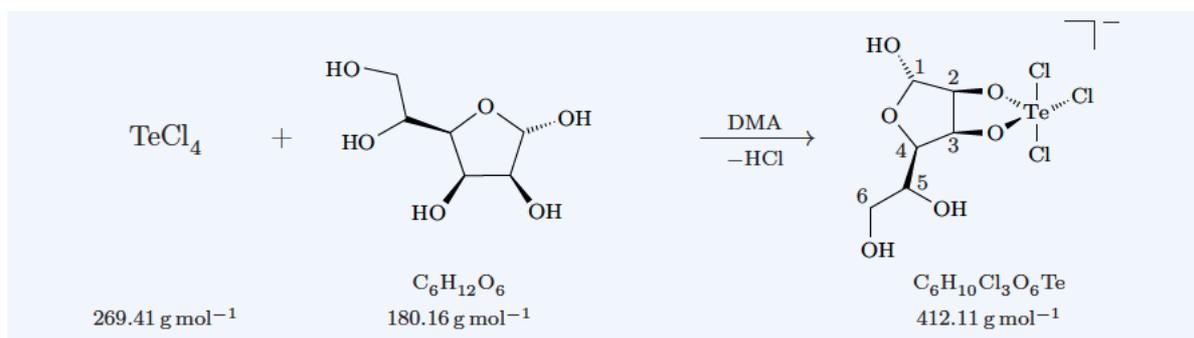
^1H -NMR (399.8 MHz, DMSO-*d*₆, 21.1 °C) δ /ppm: 6.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$ Hz, 1H; C1H), 4.90–4.82 (m, 1H; C6H_a), 4.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 1H; C2H), 4.60–4.50 (m, 1H; C3H), 4.54–4.49 (m, 1H; C4H), 4.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H; C5H), 4.11–4.03 (m, 1H; C6H_b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMF-*d*₇, 22.6 °C) δ /ppm: 106.8 (C1), 85.0 (C2), 83.2 (C4), 77.3 (C5), 76.2 (C3), 69.7 (C6).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMF-*d*₇, 23.7 °C) δ /ppm: 1693.

MS (FAB⁻) m/z berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{O}_6\text{Te}$ ($[\text{M}]^-$): 412.9; gefunden 412.9 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.5.3.8. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Manf2,3H}_2)]^-$ (35)



Ausgangsstoffe

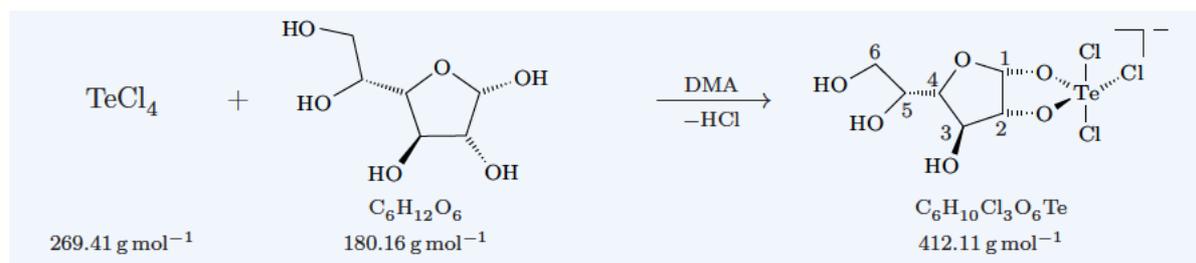
Tellurtetrachlorid, D-Mannose, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (25 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Mannose (0.18 g, 1.0 mmol) in Dimethylacetamid 1.5 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die angegebenen Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMA, 22.0 °C) δ /ppm: 103.4, 82.9, 82.5, 76.8, 69.5, 63.0.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMA, 22.2 °C) δ /ppm: 1761.

6.5.3.9. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\alpha\text{-D-Galf1,2H}_2)]^-$ (37)**Ausgangsstoffe**

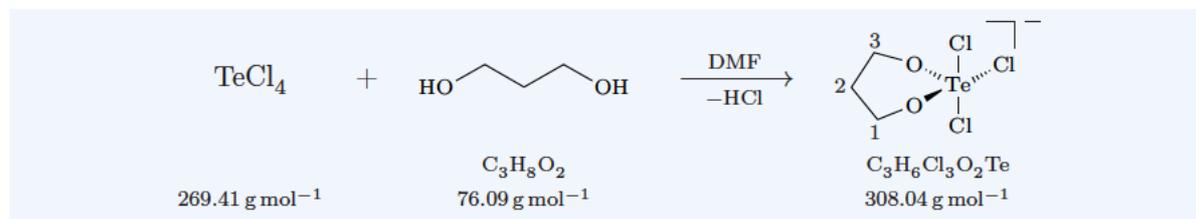
Tellurtetrachlorid, D-Galactose, DMA.

Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (25 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Galactose (0.18 g, 1.0 mmol) in Dimethylacetamid 1.5 h unter Stickstoff-Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die Umsetzung ist unvollständig, es sind Edukt-Reste von D-Galactose vorhanden. Die angegebenen Produkt-Signale sind verbreitert und von geringer Intensität.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMA, 22.2 °C) δ /ppm: 103.6, 86.1, 84.3, 76.5, 68.4, 62.1.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMA, 23.3 °C) δ /ppm: 1682.

6.5.4. Weitere verwendete Substituenten**6.5.4.1. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(1,3\text{-PrpdH}_2)]^-$ (38)****Ausgangsstoffe**

Propan-1,3-diol, Tellurtetrachlorid, DMF.

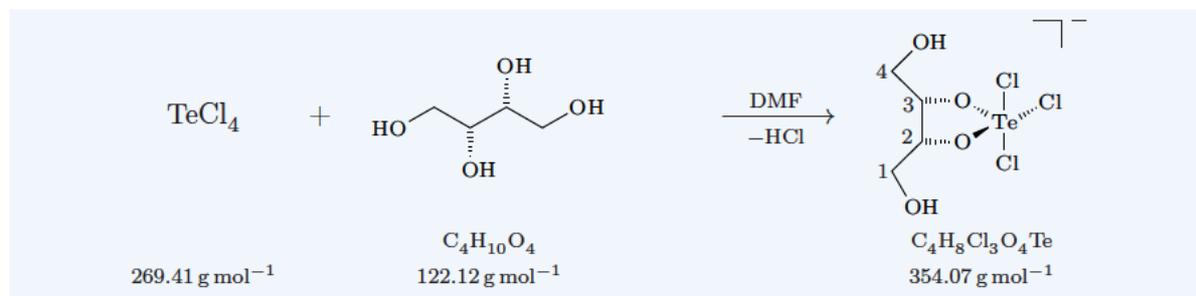
Durchführung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und Propan-1,3-diol (0.15 g, 2.0 mmol) in Dimethylformamid unter Stickstoff-

Schutzgas 5 h gerührt. Die Umsetzung ist unvollständig, es sind Edukt-Reste von Propan-1,3-diol vorhanden. Angegeben sind die intensitätsschwachen Produkt-Signale.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMF, 21.6 °C) δ /ppm: 61.5 (C1/C3), 32.6 (C2).
 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMF, 22.6 °C) δ /ppm: 1611.

6.5.4.2. Versuch der Darstellung von $[\text{TeCl}_3(\text{ThreH}_2)]^-$ (39)



Ausgangsstoffe

Tellurtetrachlorid, D-Threit, DMF.

Durchführung

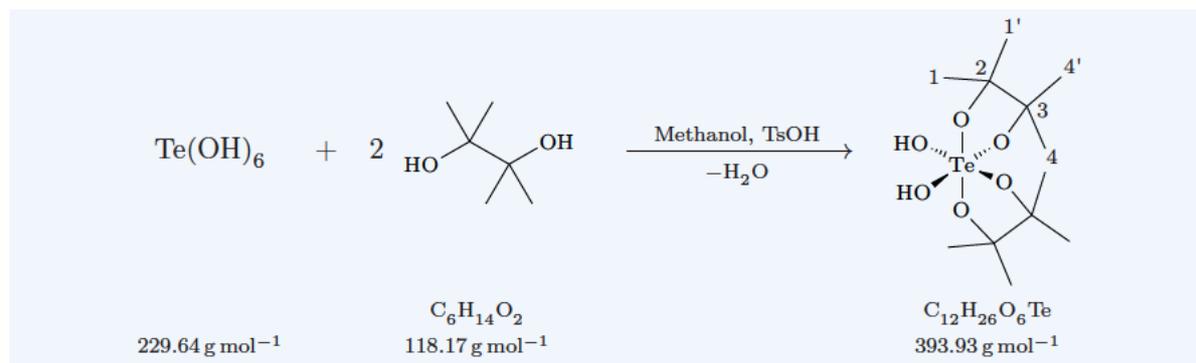
In einem ausgeheizten Schlenkkolben (100 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tellurtetrachlorid (0.54 g, 2.0 mmol) und D-Threit (0.24 g, 2.0 mmol) in Dimethylformamid unter Stickstoff-Schutzgas 5 h erwärmt (Ölbadtemperatur 40 °C). Die Umsetzung ist unvollständig, es sind Edukt-Reste von D-Threit vorhanden. Angegeben sind die intensitätsschwachen Produkt-Signale.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMF, 22.9 °C) δ /ppm: 81.4 (C2/C3), 65.3 (C1/C4).
 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMF, 22.9 °C) δ /ppm: 1629.

6.6. λ^6 -Tellane

6.6.1. Bis(alkylendioxy)- λ^6 -tellane

6.6.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (42)



Ausgangsstoffe

Orthotellursäure, Pinakol, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

Durchführung

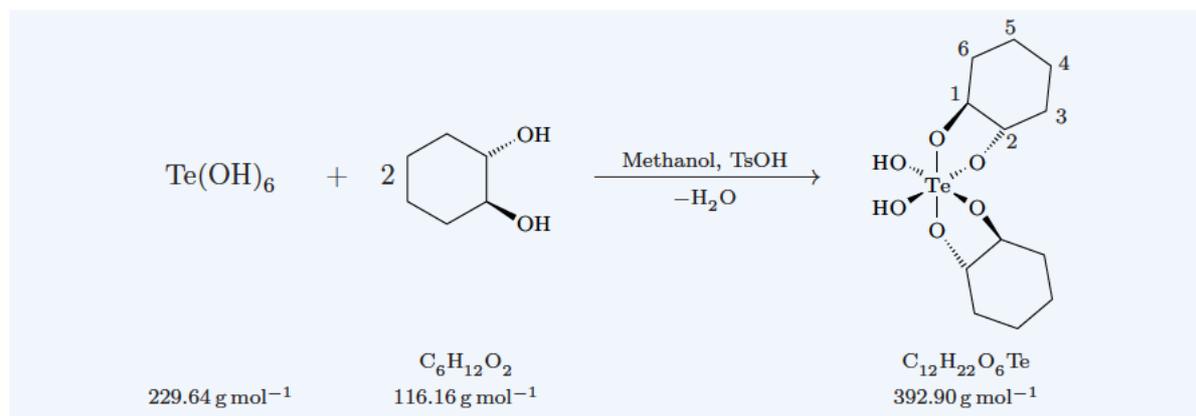
In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.92 g, 4.0 mmol) und Pinakol (0.95 g, 8.0 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol unter Rückfluss am Wasserabscheider 5 h zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C) und dabei das Lösemittelvolumen auf etwa die Hälfte verringert. Aus der farblosen Flüssigkeit bildeten sich nach einigen Tagen farblose Kristalle (0.89 g, 2.3 mmol, 56 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.8 °C) δ /ppm: 76.3, 76.1 (C2/C3); 25.6, 25.5 (C1/C1', C4/C4').

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23.3 °C) δ /ppm: 876, 872.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Te}$ ($[\text{M} + 2\text{H}]^+$): 398.1; gefunden 398.0 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3219, 2977, 2940, 2409, 1471, 1445, 1388, 1377, 1367, 1205, 1157, 1133, 944, 868, 846, 833, 717, 662, 607.

6.6.1.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_2)_2(\text{OH})_2$ (43)**Ausgangsstoffe**

Orthotellursäure, *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

Durchführung

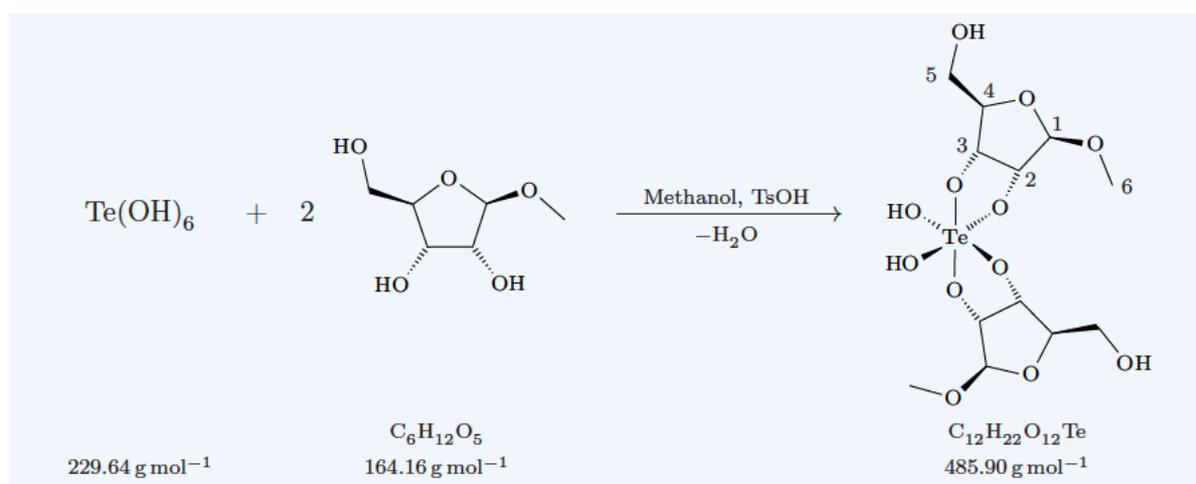
In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.23 g, 1.00 mmol) und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol (0.23 g, 2.00 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben farblose Kristalle (0.31 g, 0.8 mmol, 79 %).

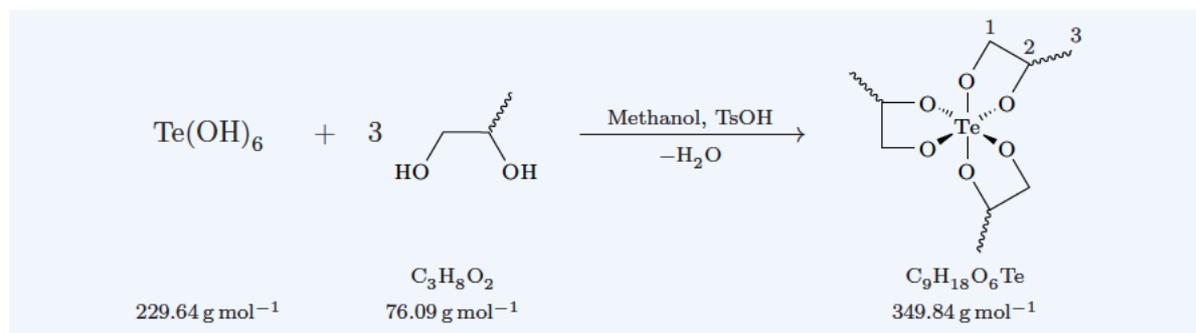
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-*d*₆, 25.3 °C) δ/ppm: 76.6, 75.9 (C1/C2); 30.4, 30.2 (C3/C6); 24.1, 23.7 (C4/C5).

¹²⁵Te{¹H}-NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 23.7 °C) δ/ppm: 899, 898, 895.

MS (FAB⁺) *m/z* berechnet für C₁₂H₂₁O₅Te ([M-OH]⁺): 375.1; gefunden 375.1 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3272, 2932, 2889, 2858, 2241, 1641, 1453, 1399, 1364, 1288, 1231, 1195, 1121, 1063, 1025, 855, 815, 791, 659.

6.6.1.3. Versuch der Darstellung von $\text{Te}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_2)_2(\text{OH})_2$ (44)

6.6.2.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{rac-1,2-PrpdH}_2)_3$ (46)**Ausgangsstoffe**

Orthotellursäure, *rac*-1,2-Propandiol, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

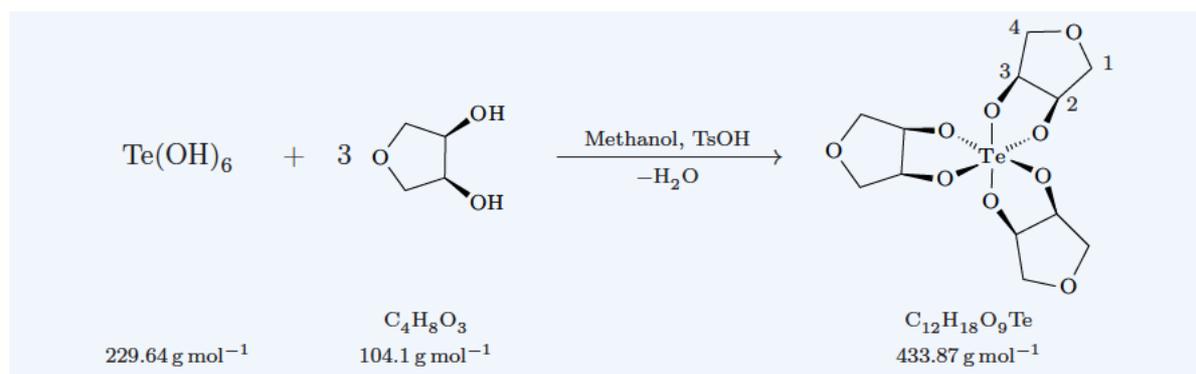
Durchführung

In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.23 g, 1.0 mmol) und *rac*-1,2-Propandiol (0.23 g, 3.00 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach Reduktion des Lösemittelvolumens im Vakuum wurde ein farbloses Öl erhalten. Die NMR-Spektren zeigen noch Signale nicht verbrauchten Edukts. Auch Methoden, die bei anderen Synthesen erfolgreich waren, führten nicht zum Reinprodukt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆, 23.9 °C) δ /ppm: 67.1, 66.4, 66.3 (C1/C2); 19.9, 19.1, 19.0 (C3).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO-*d*₆, 24.1 °C) δ /ppm: 1052, 1050, 1048.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 351.0; gefunden 351.1 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

6.6.2.3. Darstellung von $\text{Te}(\text{AnErytH}_2)_3$ (47)**Ausgangsstoffe**

Orthotellursäure, Anhydroerythrit, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

Durchführung

In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.23 g, 1.0 mmol) und Anhydroerythrit (0.31 g, 3.0 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in

Methanol 16 d unter Rühren erwärmt (Ölbadtemperatur 45 °C). Durch Eindiffundieren von Diethylether in die erhaltene Reaktionslösung konnten nach mehreren Monaten farblose Kristalle erhalten werden. (0.38 g, 0.9 mmol, 88 %).

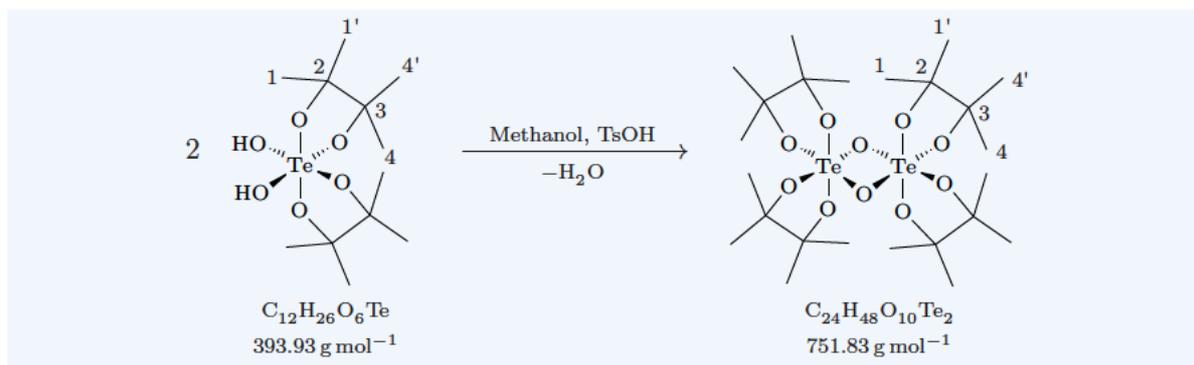
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 25.0 °C) δ /ppm: 73.59, 73.58, 73.51, 73.27, 73.22, 73.17 (C1/C4); 71.85, 71.82, 71.78, 71.65, 71.64, 71.62 (C2/C3).

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 25.0 °C) δ /ppm: 1141.

HRMS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{Te}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 437.0091; gefunden 437.0109 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3402, 2984, 2964, 2854, 2168, 1990, 1722, 1460, 1368, 1338, 1266, 1222, 1208, 1104, 1063, 1017, 997, 930, 906, 814, 720, 628.

6.6.3. Zweikernige Verbindung: Darstellung von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (48)



Ausgangsstoffe

$\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**42**), *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

Durchführung

In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von **42** (0.79 g, 2.00 mmol) und katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Das Lösemittelvolumen wurde im Hochvakuum verringert. Nach Wochen bildeten sich farblose Kristalle (1.10 g, 1.5 mmol, 73 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 23.7 °C) δ /ppm: 76.3, 76.1 (C2/C3), 26.0, 25.7, 25.6, 25.5 (C1/C1', C4/C4').

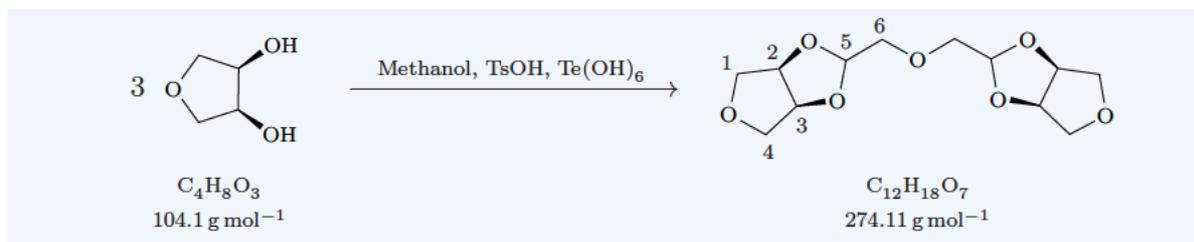
$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, DMSO- d_6 , 24.6 °C) δ /ppm: 895.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{O}_{10}\text{Te}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 753.1; gefunden 753.2 (mit charakteristischem Te-Isotopenmuster).

IR $\tilde{\nu}$ /cm: 3392, 2975, 2936, 2392, 2349, 2288, 1650, 1467, 1446, 1376, 1367, 1210, 1157, 1134, 1006, 946, 870, 845, 831, 720, 665, 640.

6.6.4. Beobachtete Nebenprodukte

6.6.4.1. Reaktion von Orthotellursäure mit Anhydroerythrit zu 49

**Ausgangsstoffe**

Orthotellursäure, Anhydroerythrit, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

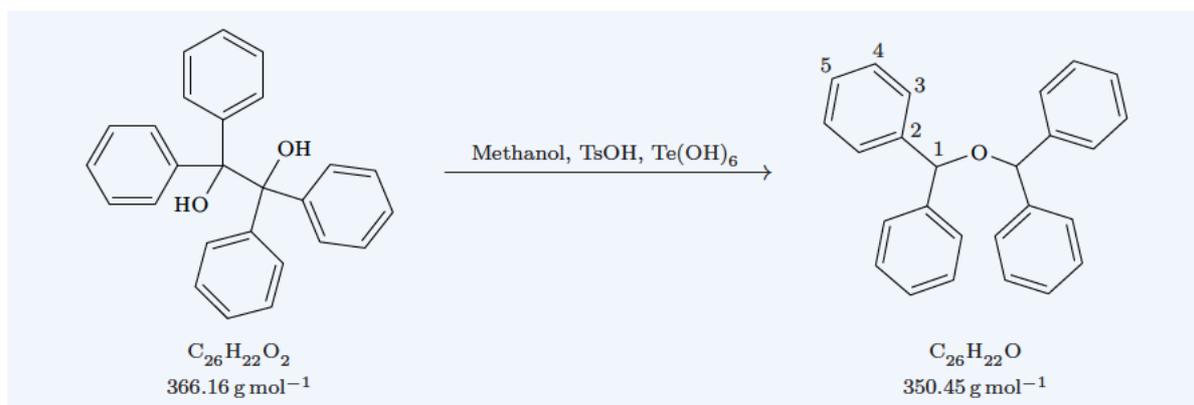
Durchführung

In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.23 g, 1.00 mmol), und Anhydroerythrit (0.31 g, 3.0 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol 2 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben farblose Kristalle.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 23.8 °C) δ /ppm: 103.7 (C5), 80.8 (C6), 73.5, 72.3 (C1–C4). Es sind auch mögliche Halbacetale zu sehen.

MS (FAB⁺) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_7$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 275.1; gefunden 275.2.

6.6.4.2. Reaktion von Orthotellursäure mit Tetraphenylglycol zu 50

**Ausgangsstoffe**

Orthotellursäure, Tetraphenylglycol, *para*-Toluolsulfonsäure, Methanol.

Durchführung

In einem Rundkolben (100 mL) wurde eine Lösung von Orthotellursäure (0.23 g, 1.00 mmol) und Tetraphenylglycol (1.10 g, 3.00 mmol) sowie katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 75 °C). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum verblieben farblose Kristalle.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 22.3 °C) δ /ppm: 142.2 (C2), 128.8, 127.4, 126.6 (C3–C5), 79.6 (C1).

MS (FAB $^-$) m/z berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$): 349.2; gefunden 349.2.

A. Details der Röntgenstrukturanalysen

Tabelle A.1.: Details der Röntgenstrukturanalysen von *syn/syn*-Te[(1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-ChxdH₋₂]₂ (*syn/syn*-**5**), *anti/anti*-Te(Me-β-D-Ribf2,3H₋₂)₂ (*anti/anti*-**7**) und *anti/anti*-Te(Me-β-D-Ribp3,4H₋₂)₂ (*anti/anti*-**8**).

	<i>syn/syn</i> - 5	<i>anti/anti</i> - 7	<i>anti/anti</i> - 8
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Te	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ Te	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ Te
$M/(\text{g mol}^{-1})$	355.88	451.88	451.88
Farbe	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Plättchen	Stab
Größe (mm ³)	0.10 × 0.08 × 0.05	0.42 × 0.14 × 0.08	0.06 × 0.02 × 0.02
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 2_1 2_1 2$	$P 2_1 2_1 2$
$a/\text{Å}$	6.7108(2)	7.6355(16)	12.35960(10)
$b/\text{Å}$	9.6690(2)	24.317(10)	20.7854(3)
$c/\text{Å}$	20.2177(4)	10.011(3)	9.03440(10)
$V/\text{Å}^3$	1311.86(5)	1858.8(10)	2320.93(5)
Z	4	4	6
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.802	1.615	1.940
μ/mm^{-1}	2.269	1.643	1.974
Absorptionskorrektur	multi-scan	–	–
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.616, 0.893	–	–
gemessene Reflexe	36158	11663	15350
$\theta/^\circ$	3.20–27.50	3.74–26.06	3.30–25.02
Indizierungsbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 26$	$-9 \leq h \leq 8$ $-29 \leq k \leq 29$ $-11 \leq l \leq 12$	$-14 \leq h \leq 14$ $-24 \leq k \leq 24$ $-10 \leq l \leq 10$
unabhängige Reflexe	3015	3236	4099
beobachtete Reflexe ^a	2713	2278	3778
R_{int}	0.0702	0.0410	0.0886
R_{σ}	0.0286	0.1015	0.0583
Reflexe in Verfeinerung	3015	3236	4099
Parameter	154	210	318
Restraints	0	18	0
Wichtung	0.0214, 0.0000	0.1186, 0.0000	0.0103, 2.6328
Flack-Parameter/BSF	0.023(19)	–0.07(7)	–0.02(2)
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.0251 (0.0197)	0.0818 (0.0650)	0.0361 (0.0304)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.0440 (0.0428)	0.1947 (0.1873)	0.0540 (0.0521)
S	1.062	1.107	1.047
max. shift/esd	0.000	0.000	0.001
$\Delta\rho_{\text{min/max}}/(e\text{Å}^{-3})$	–0.729, 0.798	–1.029, 4.272 (2.92 Å von O25)	–0.746, 0.862

^a $I > 2\sigma(I)$.

Tabelle A.2.: Details der Röntgenstrukturanalysen von PPN[TeCl₄(OH)] · Dioxan (**13** · Dioxan), PPN[TeCl₄(OMe)] (**14**) und (PPN)₂[TeCl₆] (**15**).

	13 · Dioxan	14	15
Summenformel	C ₃₆ H ₃₁ Cl ₄ NOP ₂ Te, 0.4225 C ₄ H ₈ O ₂	C ₃₇ H ₃₃ Cl ₄ NOP ₂ Te	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₆ N ₂ P ₄ Te
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	862.08	838.98	1417.40
Farbe	gelb	farblos	gelb
Habitus	Block	Plättchen	Plättchen
Größe (mm ³)	0.18 × 0.12 × 0.10	0.04 × 0.04 × 0.02	0.28 × 0.17 × 0.10
<i>T</i> /K	200(2)	200(2)	200(2)
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	11.01260(10)	10.7068(3)	28.8351(17)
<i>b</i> /Å	13.22850(10)	13.0707(3)	13.2683(7)
<i>c</i> /Å	26.4139(2)	13.3915(3)	27.2749(14)
<i>α</i> /°	90.0216(6)	90	90
<i>β</i> /°	99.6823(6)	104.2731(13)	109.233(3)
<i>γ</i> /°	91.2562(7)	90	90
<i>V</i> /Å ³	3792.22(5)	1816.23(7)	9852.8(9)
<i>Z</i>	4	2	6
<i>ρ</i> _{calc} /(g cm ⁻³)	1.510	1.534	1.433
<i>μ</i> /mm ⁻¹	1.184	1.232	0.839
gemessene Reflexe	32626	12501	264896
<i>θ</i> /°	3.13–27.46	3.14–26.02	3.16–27.59
Indizierungsbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
unabhängige Reflexe	17272	7028	22669
beobachtete Reflexe ^a	13476	6357	15997
<i>R</i> _{int}	0.0261	0.0249	0.1282
<i>R</i> _σ	0.0403	0.0442	0.0578
Reflexe in Verfeinerung	17272	7028	22669
Parameter	868	416	1150
Restraints	0	1	0
Wichtung	0.0518, 4.6531	0.0172, 0.6244	0.0389, 68.8571
Flack-Parameter/BSF	–	-0.050(12)	–
<i>R</i> _{all} (<i>R</i> _{obs})	0.0597 (0.0409)	0.0366 (0.0296)	0.1213 (0.0860)
<i>wR</i> _{all} (<i>wR</i> _{obs})	0.1112 (0.1015)	0.0605 (0.0576)	0.2023 (0.1894)
<i>S</i>	1.025	1.055	1.100
max. shift/esd	0.001	0.002	0.001
<i>Δρ</i> _{min/max} /(eÅ ⁻³)	-0.886, 2.862	-0.461, 0.488	-4.271, 1.623

^a *I* > 2σ(*I*).

Tabelle A.3.: Details der Röntgenstrukturanalysen von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16** · 2 MeOH), $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**) und $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_-2)]$ (**19**).

	16 · 2 MeOH	17	19
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{83}\text{Cl}_{10}\text{K}_3\text{O}_{21}\text{Te}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClNO}_3\text{Te}$	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{Te}$
$M/(\text{g mol}^{-1})$	1615.05	283.18	326.07
Farbe	gelb	farblos	farblos
Habitus	Stab	Stab	Plättchen
Größe (mm^3)	$0.28 \times 0.07 \times 0.03$	$0.23 \times 0.02 \times 0.01$	$0.09 \times 0.07 \times 0.02$
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	27.1169(13)	24.9647(7)	14.8440(4)
$b/\text{Å}$	8.7316(3)	4.34570(10)	8.8268(3)
$c/\text{Å}$	36.9766(18)	18.7655(6)	7.66640(10)
$\beta/^\circ$	131.560(3)	123.007(2)	101.125(2)
$V/\text{Å}^3$	6551.1(5)	1707.27(8)	985.61(4)
Z	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.638	2.203	2.197
μ/mm^{-1}	1.553	3.752	3.782
Absorptionskorrektur	–	–	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	–	–	0.828, 1
gemessene Reflexe	35218	6669	26889
$\theta/^\circ$	3.77–24.34	3.30–27.45	3.56–27.52
Indizierungsbereich	$-28 \leq h \leq 31$ $-9 \leq k \leq 9$ $-41 \leq l \leq 41$	$-32 \leq h \leq 32$ $-5 \leq k \leq 5$ $-24 \leq l \leq 24$	$-19 \leq h \leq 19$ $-11 \leq k \leq 11$ $-9 \leq l \leq 9$
unabhängige Reflexe	8959	1947	2251
beobachtete Reflexe ^a	4514	1728	2022
R_{int}	0.0858	0.0409	0.0388
R_σ	0.1430	0.0321	0.0179
Reflexe in Verfeinerung	8959	1947	2251
Parameter	671	95	103
Restraints	614	0	0
Wichtung	0.0636, 0.0000	0.0318, 168.3553	0.0181, 0.7401
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.1327 (0.0561)	0.0675 (0.0618)	0.0230 (0.0185)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.1360 (0.1200)	0.1829 (0.1806)	0.0439 (0.0423)
S	0.877	1.217	1.121
max. shift/esd	0.000	0.000	1.538
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}/(e\text{Å}^{-3})$	–0.908, 2.352	–1.887, 4.045	–0.569, 0.743

^a $I > 2\sigma(I)$.

Tabelle A.4.: Details der Röntgenstrukturanalysen von PPN[TeCl₃(2,3-ButdH₋₂)] (**20**), PPN[TeCl₃(*cis*-1,2-CptdH₋₂)] (**22**) und PPN[TeCl₃(*cis*-1,2-ChxdH₋₂)] (**23**).

	20	22	23
Summenformel	C ₄₀ H ₃₈ Cl ₃ NO ₂ P ₂ Te	C ₄₁ H ₃₈ Cl ₃ NO ₂ P ₂ Te	C ₄₂ H ₄₀ Cl ₃ NO ₂ P ₂ Te
$M/(\text{g mol}^{-1})$	860.60	872.61	886.64
Farbe	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Block	Block
Größe (mm ³)	0.38 × 0.27 × 0.20	0.22 × 0.18 × 0.11	0.25 × 0.21 × 0.16
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	9.7690(10)	9.9445(2)	11.56690(10)
$b/\text{Å}$	12.2491(8)	11.8324(2)	11.95370(10)
$c/\text{Å}$	17.7567(18)	17.9259(3)	15.6666(2)
$\alpha/^\circ$	106.103(7)	106.0210(10)	106.3430(10)
$\beta/^\circ$	103.230(8)	104.0990(10)	91.2170(10)
$\gamma/^\circ$	94.083(7)	93.0120(10)	104.4380(10)
$V/\text{Å}^3$	1966.5(3)	1950.00(6)	2003.24(4)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.453	1.486	1.470
μ/mm^{-1}	1.076	1.087	1.059
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.738, 0.827	0.808, 1	0.771, 1
gemessene Reflexe	14337	67295	69475
$\theta/^\circ$	4.18–26.29	3.45–27.76	3.43–27.57
Indizierungsbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 15$ $-22 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-23 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$
unabhängige Reflexe	7937	9048	9165
beobachtete Reflexe ^a	5694	7294	7828
R_{int}	0.0391	0.0788	0.0534
R_{σ}	0.0593	0.0440	0.0305
Reflexe in Verfeinerung	7937	9048	9165
Parameter	439	451	460
Restraints	14	0	0
Wichtung	0.0623, 0.0000	0.0344, 0.5360	0.0311, 0.6541
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.0645 (0.0439)	0.0465 (0.0293)	0.0378 (0.0261)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.1134 (0.1072)	0.0761 (0.0710)	0.0682 (0.0645)
S	0.980	1.051	1.063
max. shift/esd	0.000	0.002	0.002
$\Delta\rho_{\text{min/max}}/(e\text{Å}^{-3})$	-0.784, 1.125	-0.552, 0.666	-0.689, 0.473

^a $I > 2\sigma(I)$.

Tabelle A.5.: Details der Röntgenstrukturanalysen von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ (**24** · HCl · MeOH), $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ (**25** · MeOH) und $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**26**).

	24 · HCl · MeOH	25 · MeOH	26
Summenformel	$[\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Te}]^+$, Cl^- , $1/2 (\text{CH}_4\text{O})$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Te}$, CH_4O	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{Te}$
$M/(\text{g mol}^{-1})$	481.27	460.84	354.08
Farbe	farblos	gelb	gelb
Habitus	Stab	Stab	Block
Größe (mm^3)	$0.20 \times 0.04 \times 0.03$	$0.20 \times 0.09 \times 0.09$	$0.07 \times 0.06 \times 0.04$
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	24.7721(15)	9.4783(11)	10.7403(2)
$b/\text{Å}$	20.7977(14)	16.349(3)	11.6344(3)
$c/\text{Å}$	7.9942(6)	13.583(2)	9.10990(10)
$\beta/^\circ$	108.779(4)	117.175(10)	114.2580(10)
$V/\text{Å}^3$	3899.4(5)	1872.5(5)	1037.83(3)
Z	8	4	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.640	1.635	2.266
μ/mm^{-1}	1.949	1.889	3.609
Absorptionskorrektur	–	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	–	0.828, 1	0.823, 1
gemessene Reflexe	11671	10988	30791
$\theta/^\circ$	3.23–25.09	3.99–25.26	4.07–27.49
Indizierungsbereich	$-26 \leq h \leq 29$ $-24 \leq k \leq 24$ $-9 \leq l \leq 9$	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 19$ $-15 \leq l \leq 14$	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-11 \leq l \leq 11$
unabhängige Reflexe	3469	3367	2372
beobachtete Reflexe ^a	2063	2259	2064
R_{int}	0.0843	0.0377	0.0517
R_σ	0.0700	0.0606	0.0245
Reflexe in Verfeinerung	3469	3367	2372
Parameter	196	191	109
Restraints	0	0	0
Wichtung	0.1279, 140.5786	0.0390, 0.0000	0.0147, 0.9148
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.1419 (0.0881)	0.0582 (0.0312)	0.0274 (0.0203)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.2761 (0.2352)	0.0744 (0.0666)	0.0429 (0.0407)
S	1.062	0.944	1.084
max. shift/esd	0.000	0.000	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}/(e\text{Å}^{-3})$	–2.390, 1.855	–0.445, 1.107	–0.614, 0.578

^a $I > 2\sigma(I)$.

Tabelle A.6.: Details der Röntgenstrukturanalysen von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})_2(\text{OH})_2$ (**43**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (**47**).

	43	47
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Te}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{Te}$
$M/(\text{g mol}^{-1})$	389.90	433.86
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Plättchen	Plättchen
Größe (mm^3)	$0.18 \times 0.12 \times 0.05$	$0.10 \times 0.07 \times 0.01$
T/K	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	22.8253(7)	29.7801(3)
$b/\text{Å}$	6.5508(2)	8.44250(10)
$c/\text{Å}$	9.9325(3)	11.35600(10)
$\beta/^\circ$	97.918(2)	98.1190(10)
$V/\text{Å}^3$	1470.99(8)	2826.49(5)
Z	4	8
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.761	2.039
μ/mm^{-1}	2.041	2.152
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.505, 1	0.705, 1
gemessene Reflexe	5657	23402
$\theta/^\circ$	3.24–27.58	3.15–27.52
Indizierungsbereich	$-29 \leq h \leq 29$ $-8 \leq k \leq 8$ $-12 \leq l \leq 12$	$-38 \leq h \leq 38$ $-10 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
unabhängige Reflexe	1699	6494
beobachtete Reflexe ^a	1591	5464
R_{int}	0.0552	0.0366
R_{σ}	0.0360	0.0302
Reflexe in Verfeinerung	1699	6494
Parameter	101	397
Restraints	12	0
Wichtung	0.0465, 0.6715	0.0112, 2.6734
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.0306 (0.0285)	0.0363 (0.0254)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.0746 (0.0731)	0.0488 (0.0457)
S	1.069	1.044
max. shift/esd	0.000	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}/(e\text{Å}^{-3})$	-0.691, 1.750	-0.425, 0.673

^a $I > 2\sigma(I)$.

Tabelle A.7.: Details der Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (**48**), des Vollacetals **49** und des Ethers **50**.

	48	49	50
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{Te}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$
$M/(\text{g mol}^{-1})$	751.82	274.26	350.44
Farbe	farblos	farblos	farblos
Habitus	Nadel	Plättchen	Block
Größe (mm^3)	$0.10 \times 0.01 \times 0.01$	$0.20 \times 0.10 \times 0.02$	$0.37 \times 0.34 \times 0.28$
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	XCalibur
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2$	$C2/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	19.9844(15)	24.378(2)	9.2461(19)
$b/\text{\AA}$	6.8519(7)	4.7298(5)	22.417(5)
$c/\text{\AA}$	11.6962(10)	11.3022(12)	9.770(5)
$\beta/^\circ$	108.328(5)	103.093(6)	105.05(3)
$V/\text{\AA}^3$	1520.3(2)	1269.3(2)	1955.5(11)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.642	1.435	1.190
μ/mm^{-1}	1.967	0.119	0.071
gemessene Reflexe	4862	3879	9664
$\theta/^\circ$	3.16–25.06	3.43–25.07	3.83–26.34
Indizierungsbereich	$-23 \leq h \leq 23$ $-8 \leq k \leq 8$ $-13 \leq l \leq 13$	$-28 \leq h \leq 28$ $-5 \leq k \leq 5$ $-13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 10$ $-23 \leq k \leq 28$ $-12 \leq l \leq 12$
unabhängige Reflexe	2661	1119	3962
beobachtete Reflexe ^a	2324	728	2315
R_{int}	0.0385	0.1614	0.0377
R_σ	0.0597	0.0985	0.0599
Reflexe in Verfeinerung	2661	1119	3962
Parameter	161	87	244
Restraints	29	0	0
Wichtung	0.0604, 11.4915	0.1174, 2.2606	0.0410, 0.0000
Flack-Parameter/BSF	0.49(7)	–	–
$R_{\text{all}} (R_{\text{obs}})$	0.0596 (0.0485)	0.1303 (0.0866)	0.0777 (0.0380)
$wR_{\text{all}} (wR_{\text{obs}})$	0.1336 (0.1234)	0.2304 (0.2013)	0.0853 (0.0774)
S	1.131	1.046	0.861
max. shift/esd	0.001	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\text{min/max}}/(e\text{\AA}^{-3})$	–0.892, 1.614	–0.308, 0.297	–0.157, 0.136

^a $I > 2\sigma(I)$.

B. Projektionen der Elementarzellen

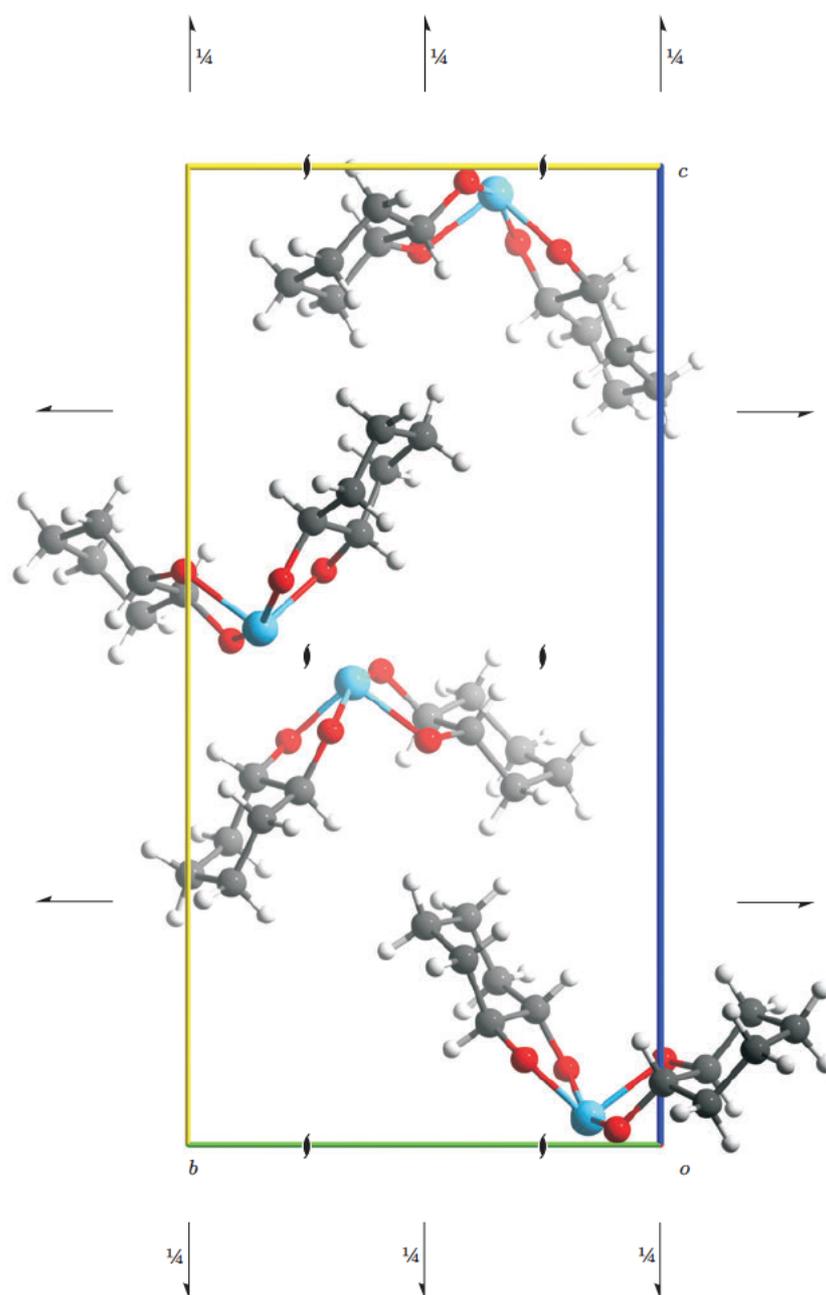


Abbildung B.1.: Projektion der Elementarzelle von $syn/syn-Te[(1S,2S)-trans-1,2-ChxdH_2]_2$ ($syn/syn-5$) entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet.

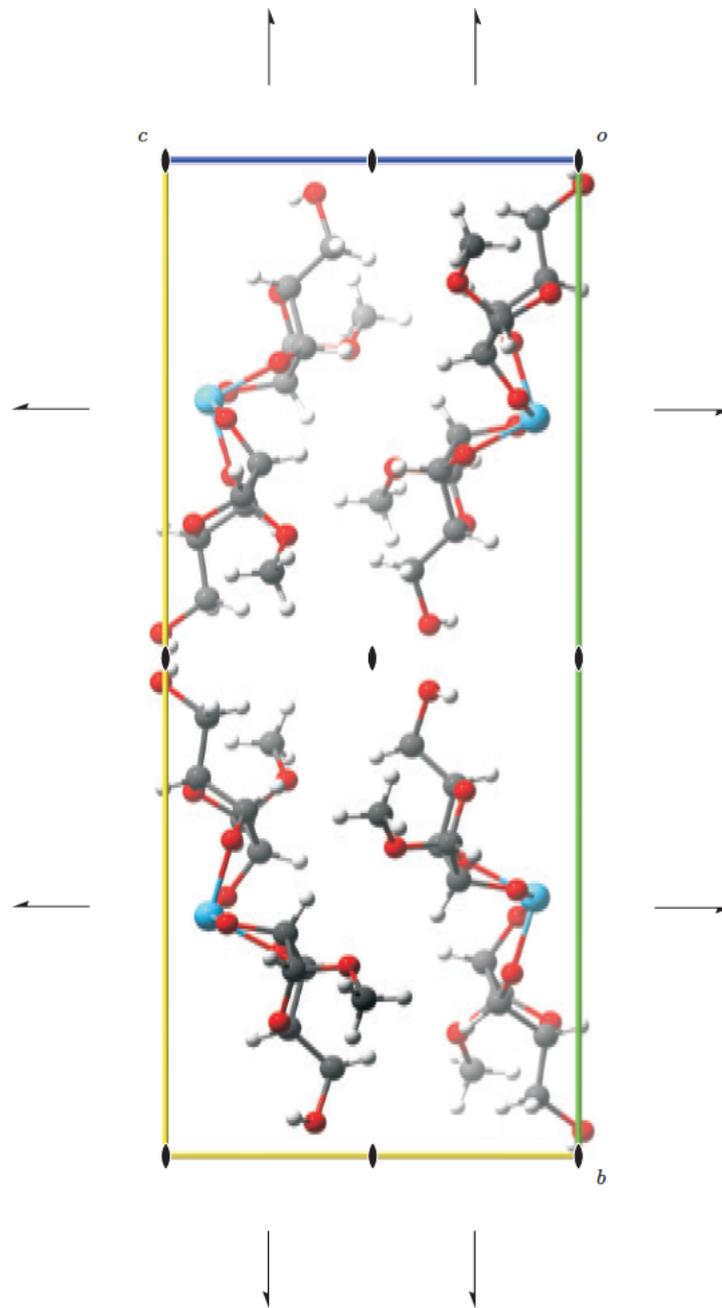


Abbildung B.2.: Projektion der Elementarzelle von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribf_{2,3H-2})₂ (*anti/anti-7*) entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12$ eingezeichnet.

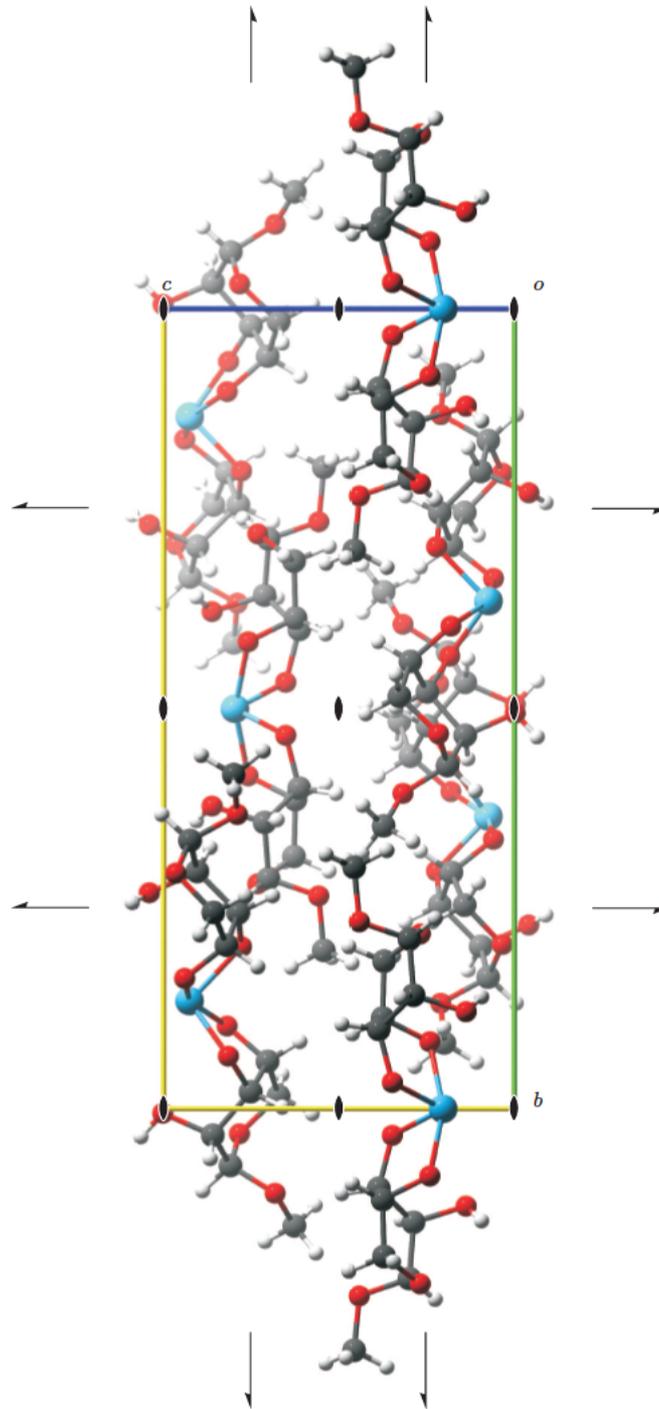


Abbildung B.3.: Projektion der Elementarzelle von *anti/anti*-Te(Me- β -D-Ribp3,4H₋₂)₂ (*anti/anti*-8) entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12$ eingezeichnet.

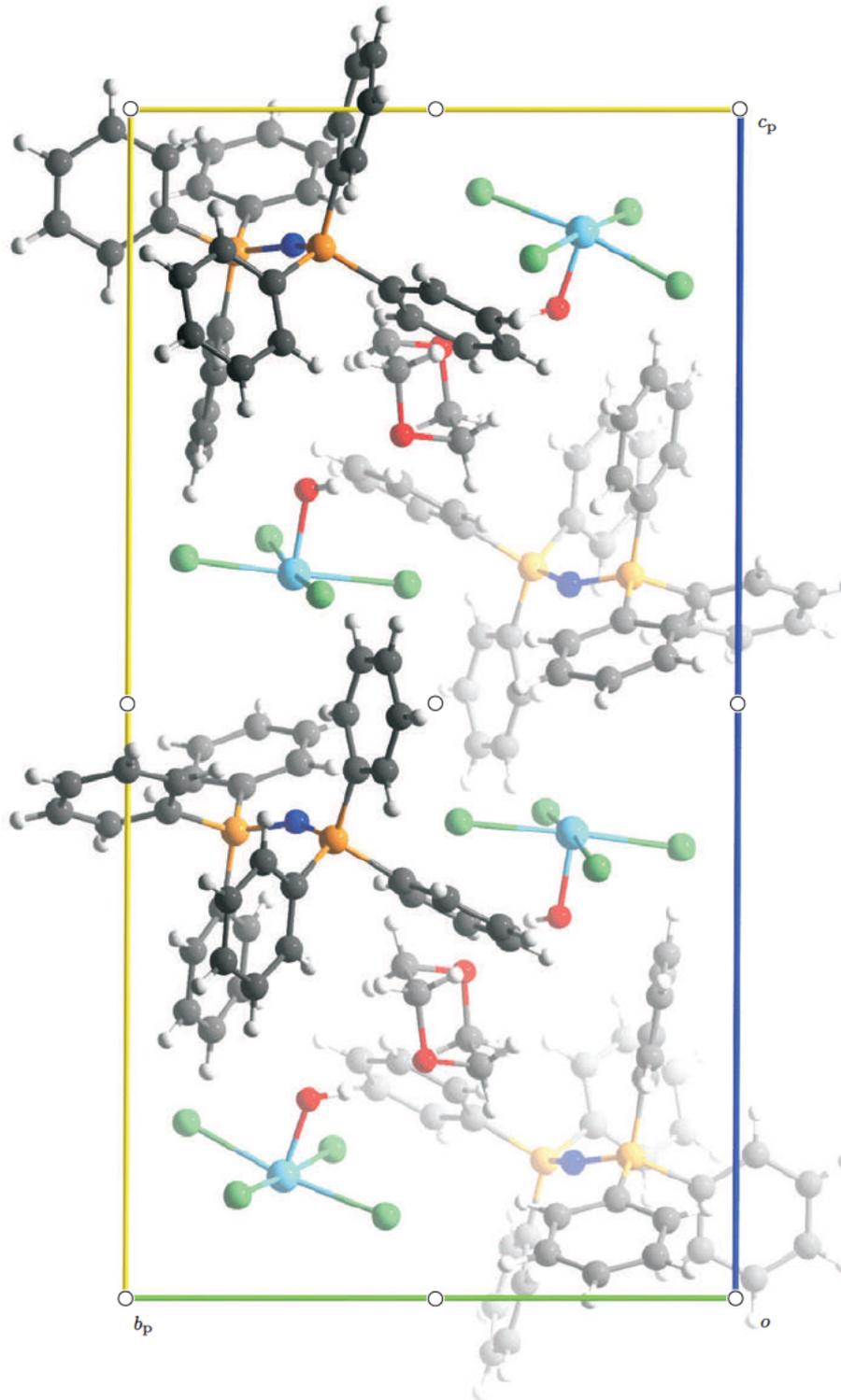


Abbildung B.4.: Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_4(\text{OH})] \cdot \text{Dioxan}$ ($\mathbf{13} \cdot \text{Dioxan}$) entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet.

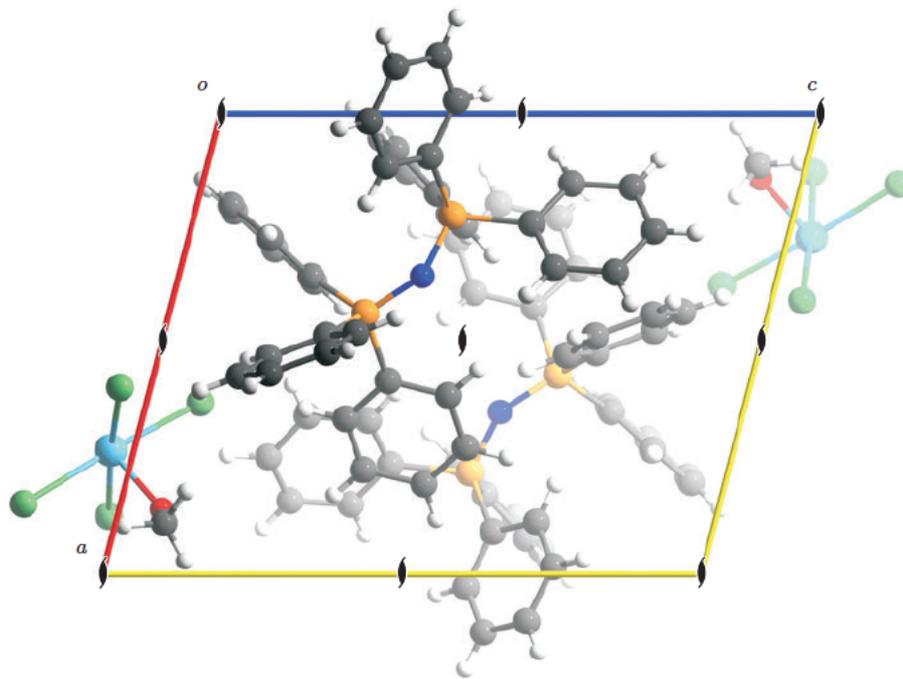


Abbildung B.5.: Projektion der Elementarzelle von PPN[TeCl₄(OMe)] (**14**) entlang [0 1 0]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet.

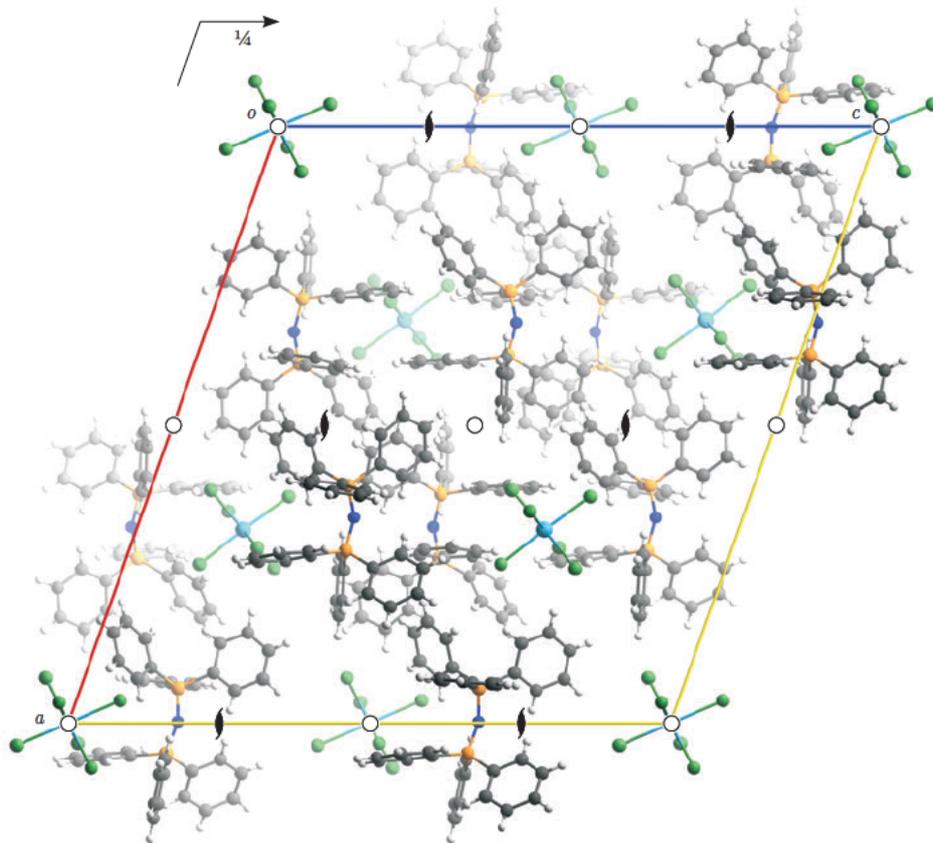


Abbildung B.6.: Projektion der Elementarzelle von $(PPN)_2[TeCl_6]$ (15) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

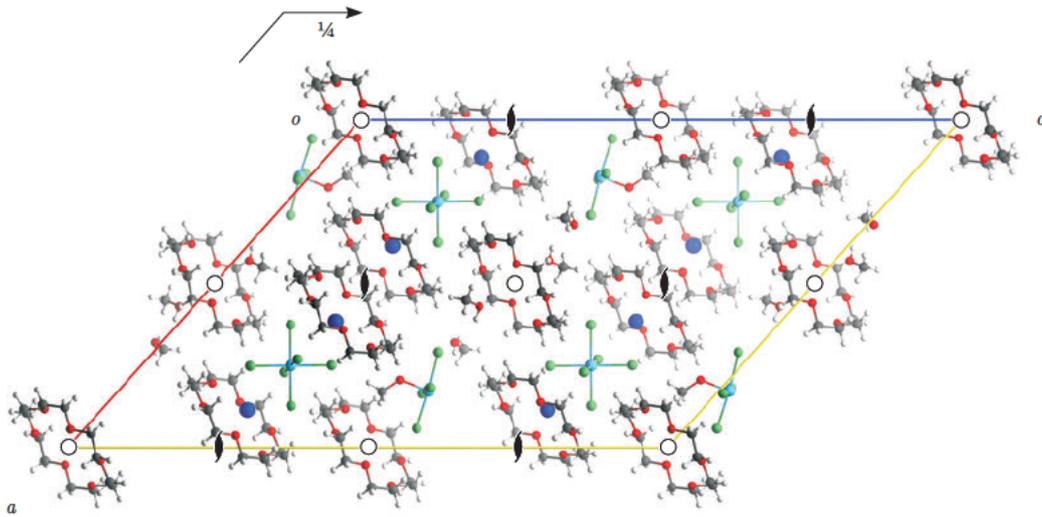


Abbildung B.7.: Projektion der Elementarzelle von $(\text{K@18K6})_3[\text{TeCl}_4(\text{OMe})][\text{TeCl}_6] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16** · 2 MeOH) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

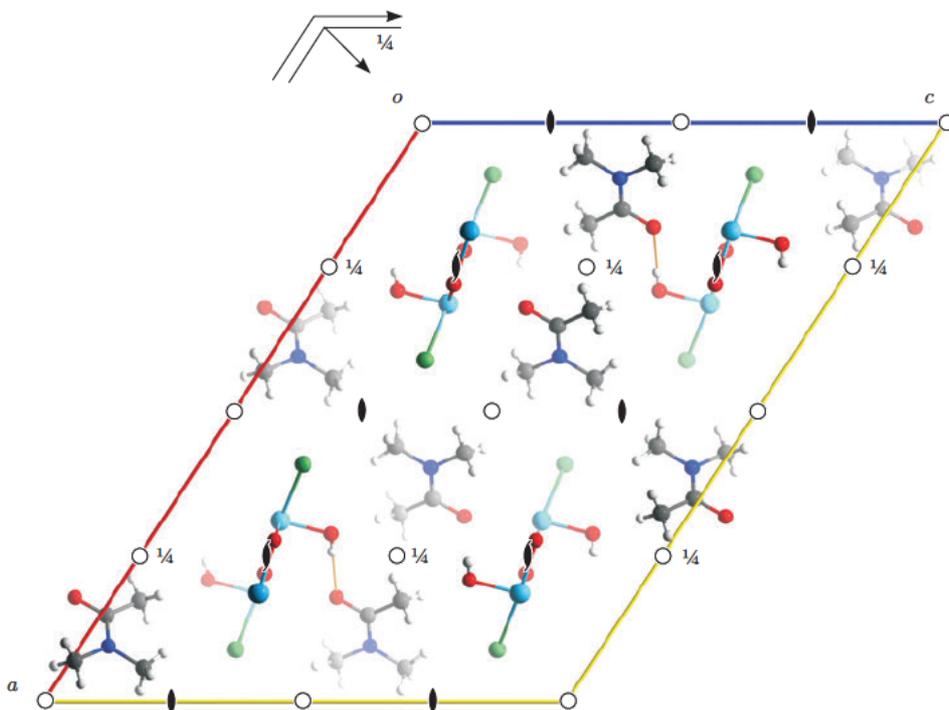


Abbildung B.8.: Projektion der Elementarzelle von $[\text{TeCl}(\text{OH})\text{O}_{2/2} \cdot \text{DMA}]_x$ (**17**) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet.

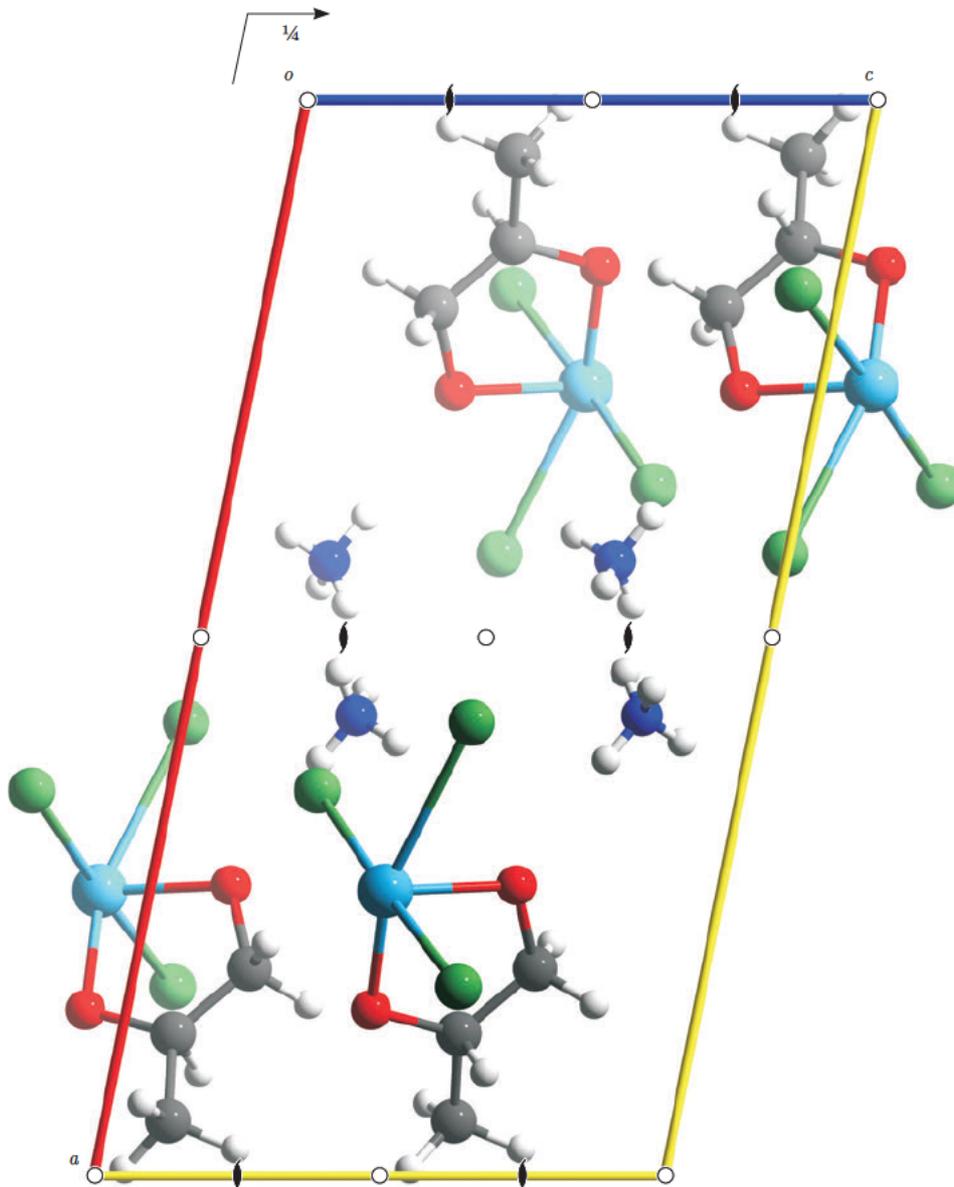


Abbildung B.9.: Projektion der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{rac-1,2-PrpdH}_2)]$ (19) entlang $[010]$.
Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

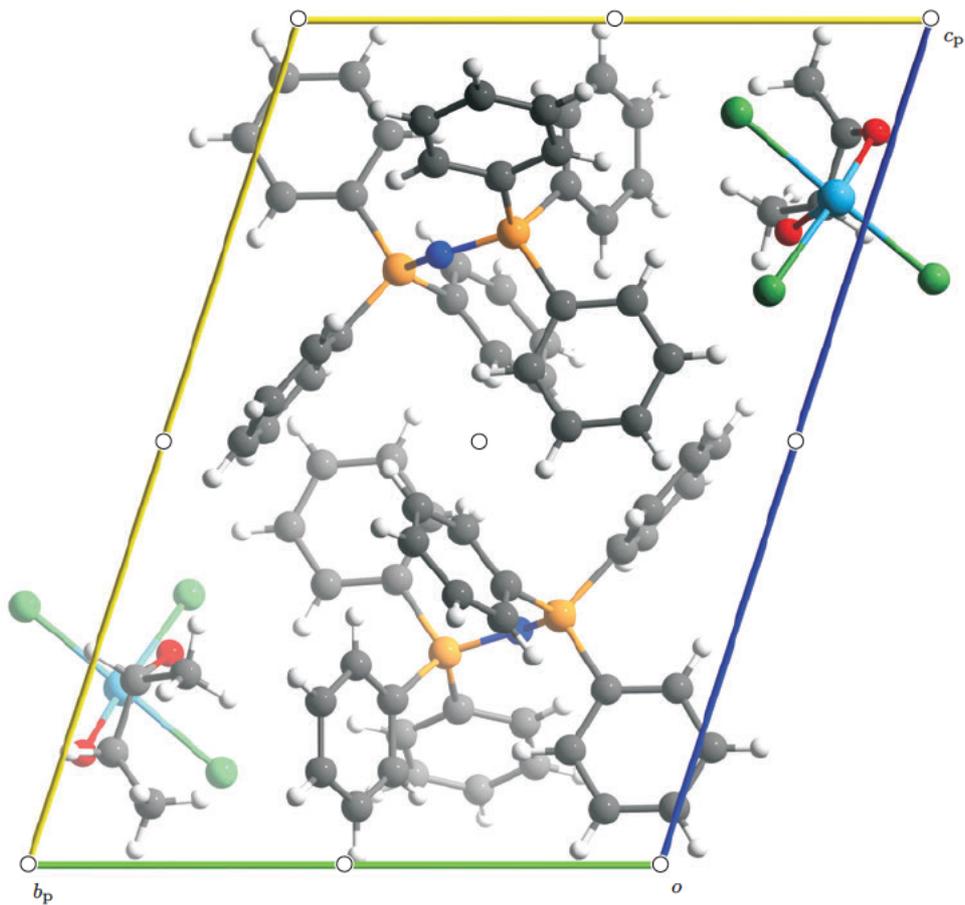


Abbildung B.10.: Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(2,3\text{-ButdH}_2)]$ (**20**) entlang $[100]$.
Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet.

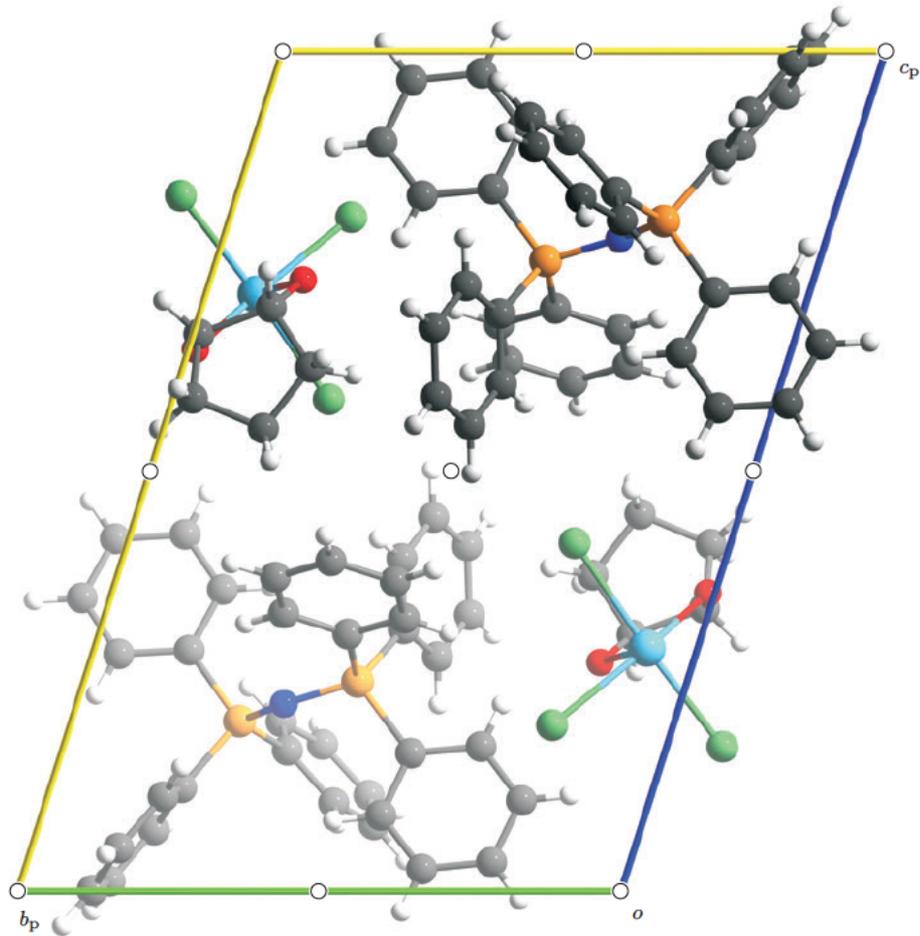


Abbildung B.11.: Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-CptdH}_2)]$ (**22**) entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet.

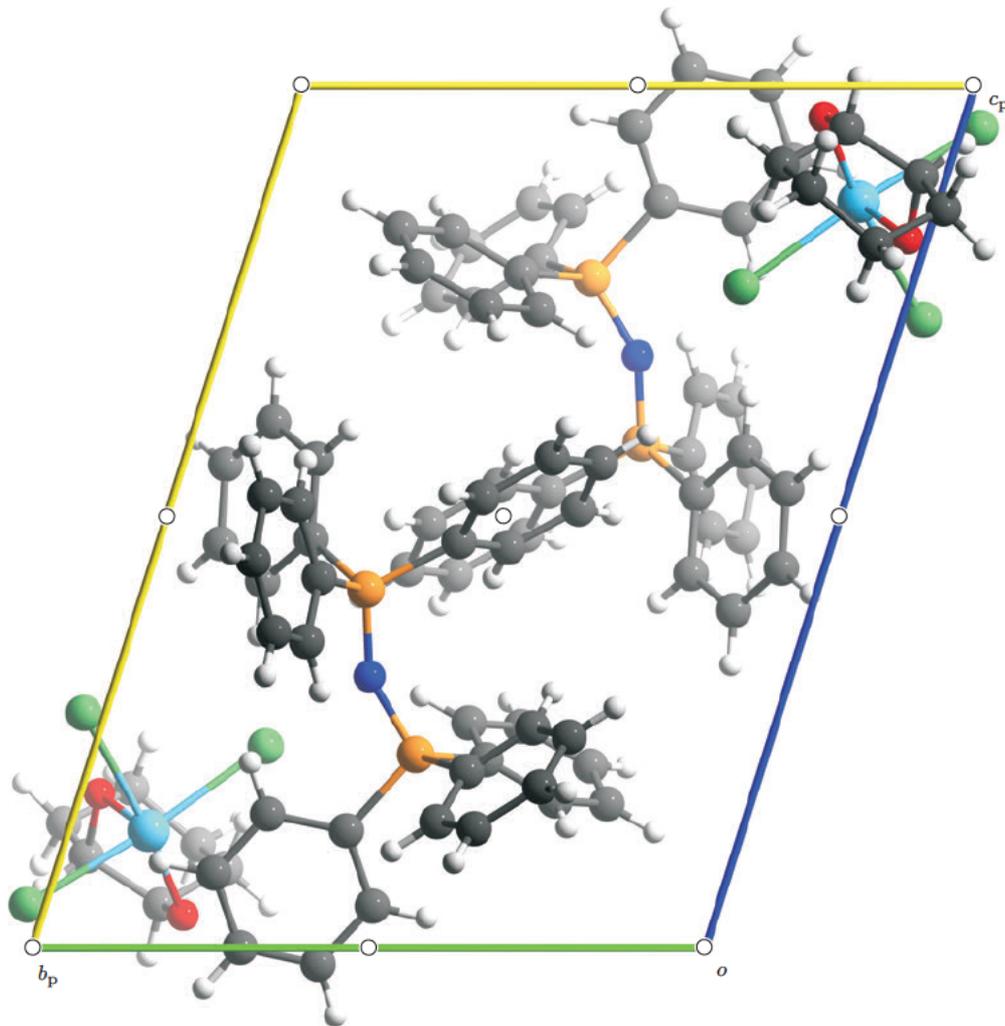


Abbildung B.12.: Projektion der Elementarzelle von $\text{PPN}[\text{TeCl}_3(\text{cis-1,2-ChxdH}_2)]$ (**23**) entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet.

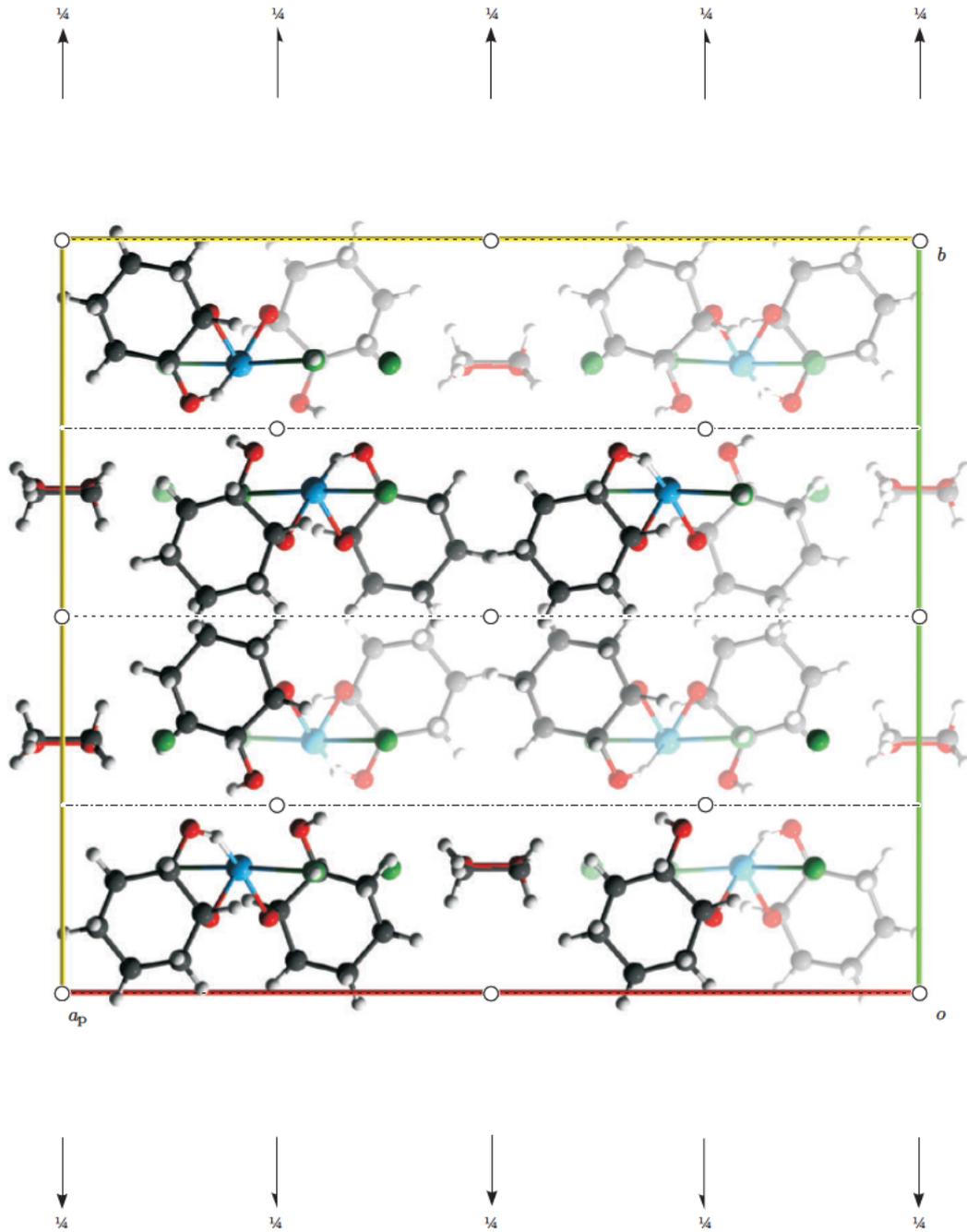


Abbildung B.13.: Projektion der Elementarzelle von $\text{TeCl}_2(\text{cis-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$ ($24 \cdot \text{HCl} \cdot \text{MeOH}$) entlang $[001]$. Ein (Solvens-)Methanolmolekül befindet sich auf spezieller Lage. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet.

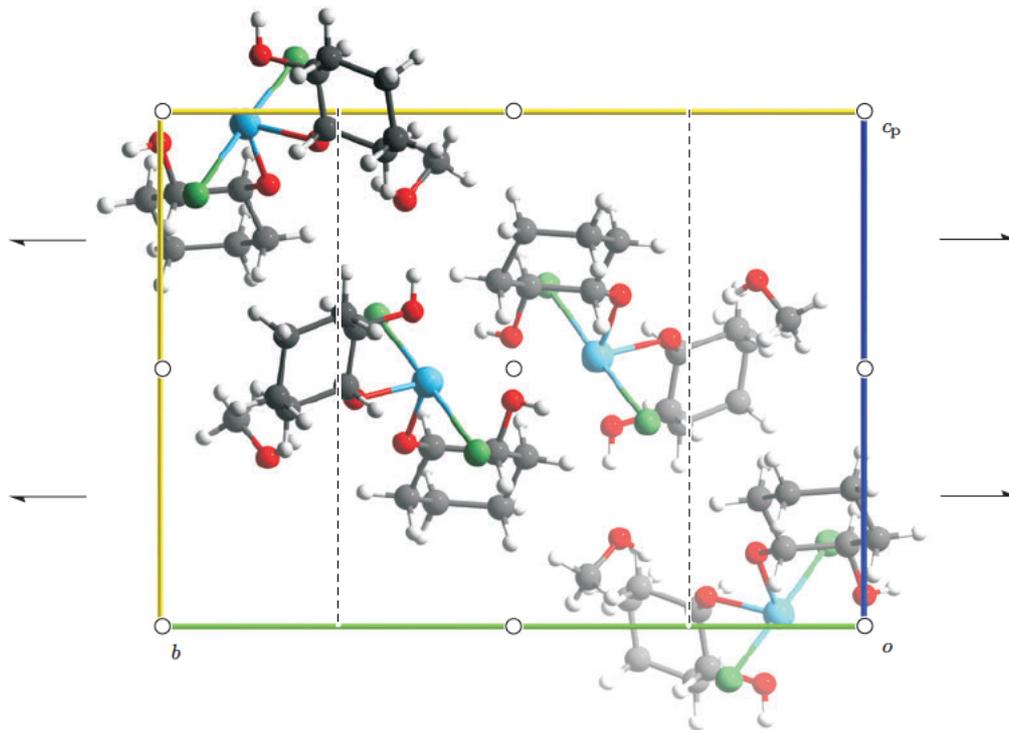


Abbildung B.14.: Projektion der Elementarzelle von $\text{TeCl}_2(\text{rac-trans-1,2-ChxdH}_{-1})_2 \cdot \text{MeOH}$ ($25 \cdot \text{MeOH}$) entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

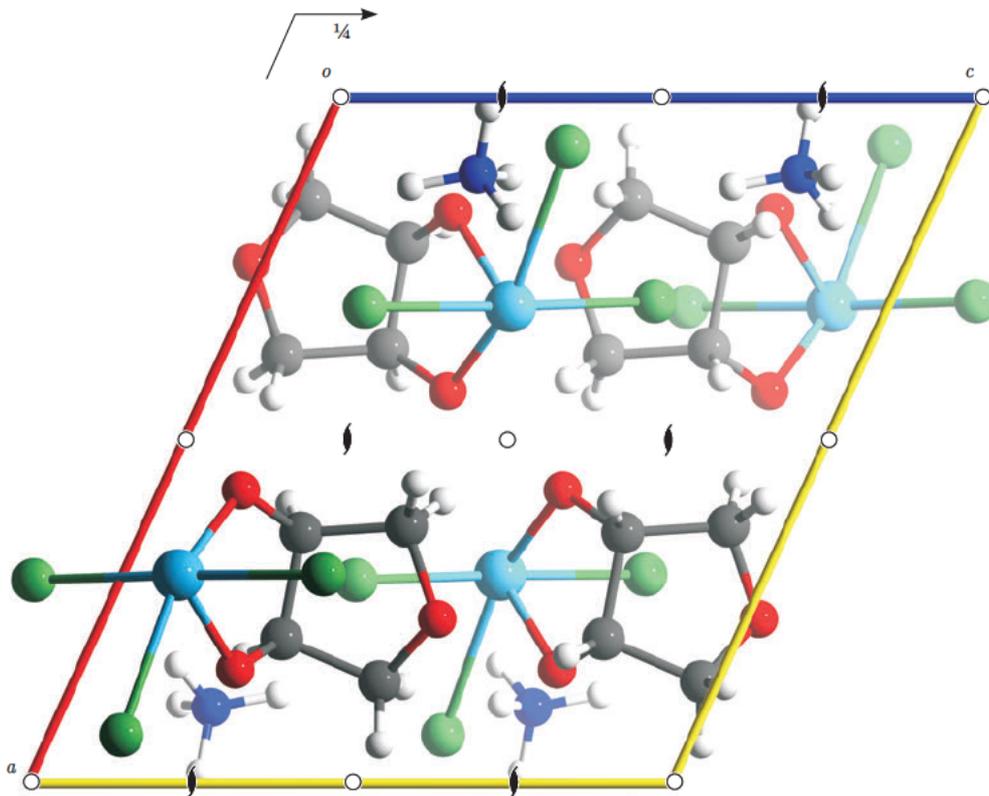


Abbildung B.15.: Projektion der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{TeCl}_3(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**26**) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

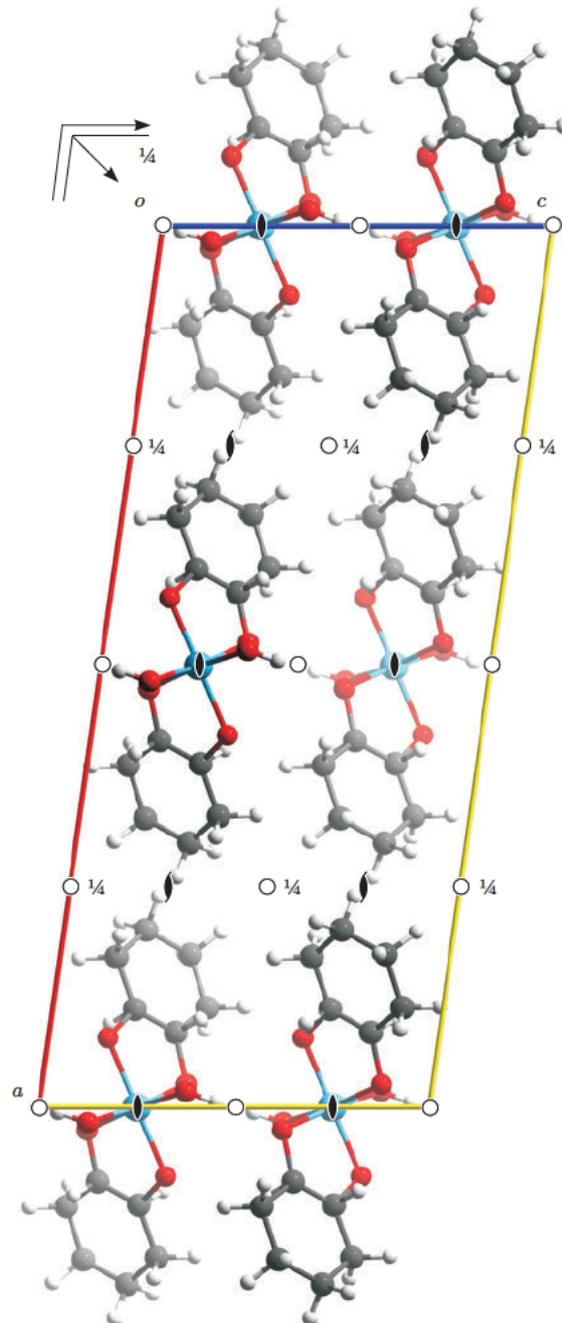


Abbildung B.16.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{trans-1,2-ChxdH}_2)_2(\text{OH})_2$ (**43**) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet.

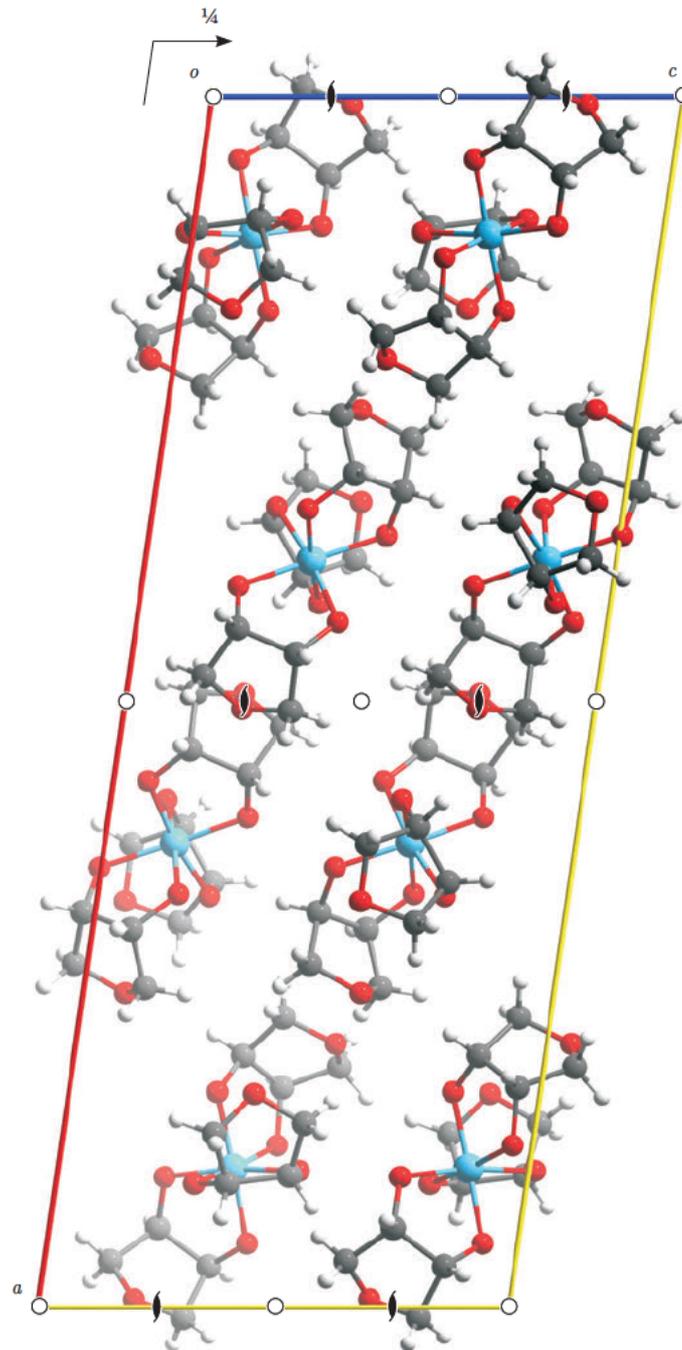


Abbildung B.17.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_3$ (47) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet.

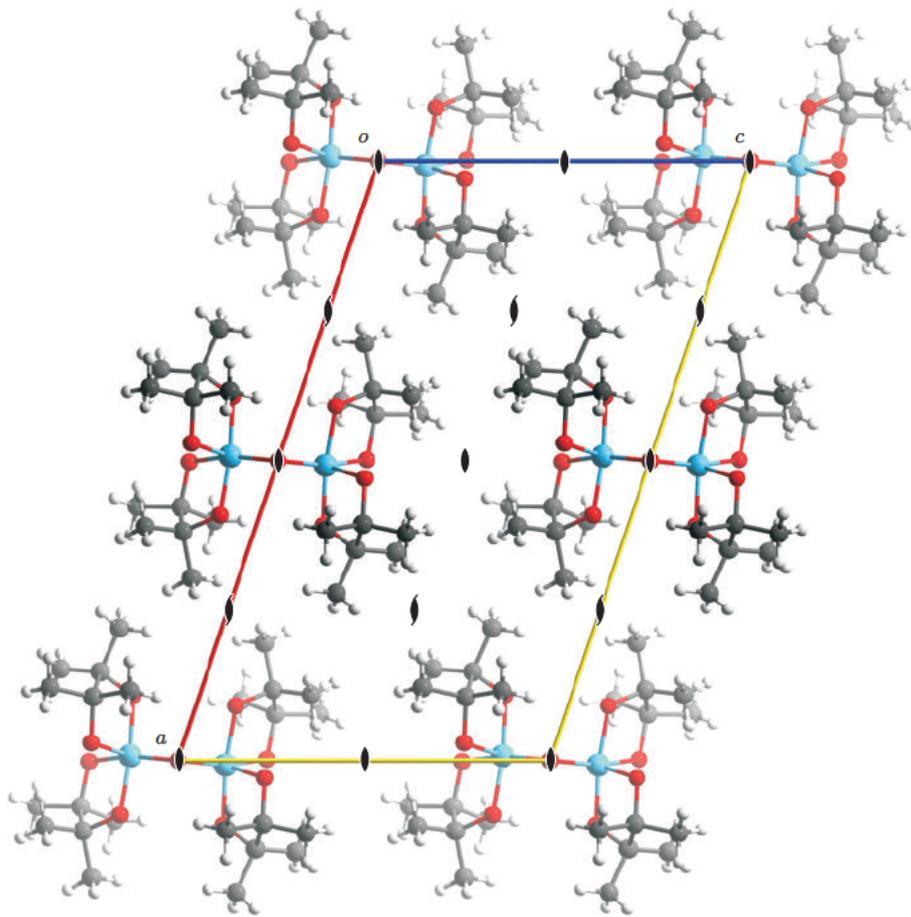


Abbildung B.18.: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Te}(\text{PinaH}_{-2})_2(\text{O})_{2/2}]_2$ (48) entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe C_2 eingezeichnet.

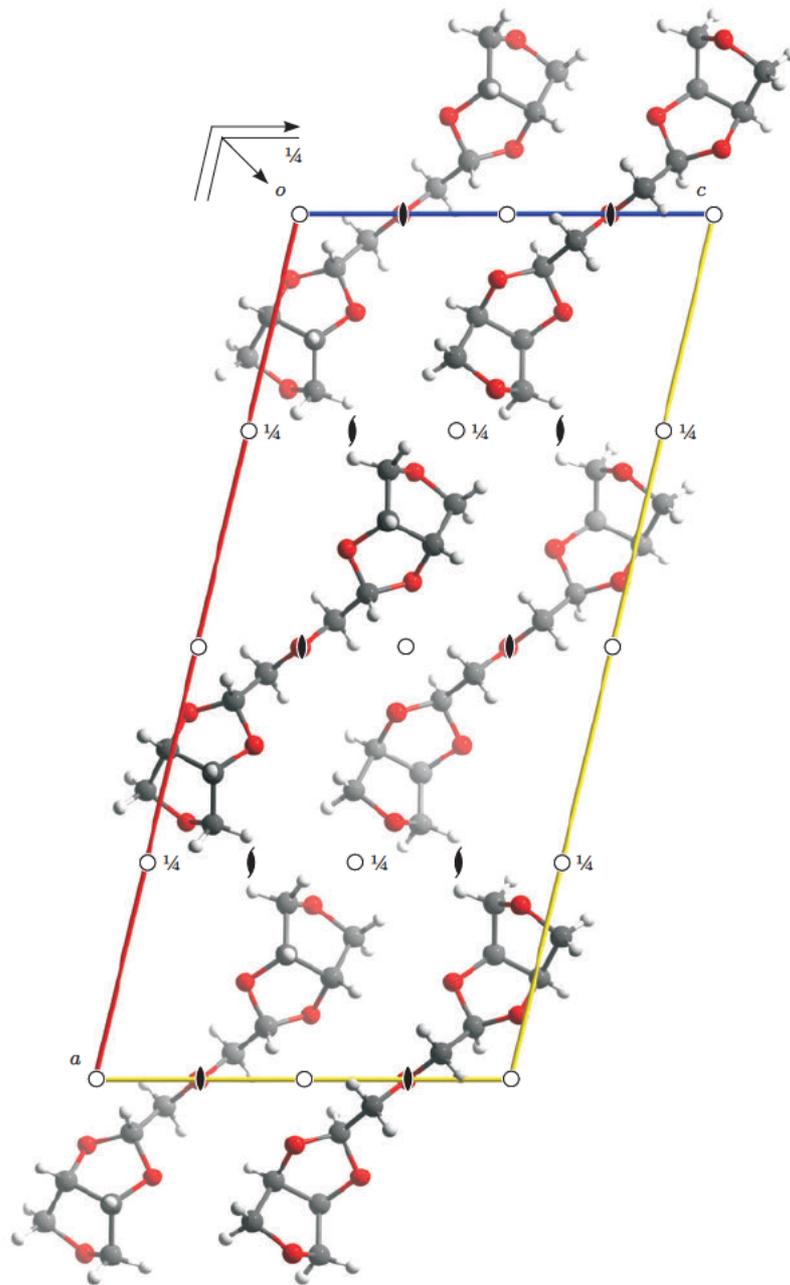


Abbildung B.19.: Projektion der Elementarzelle des Vollacetals **49** entlang $[0\ 1\ 0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet.

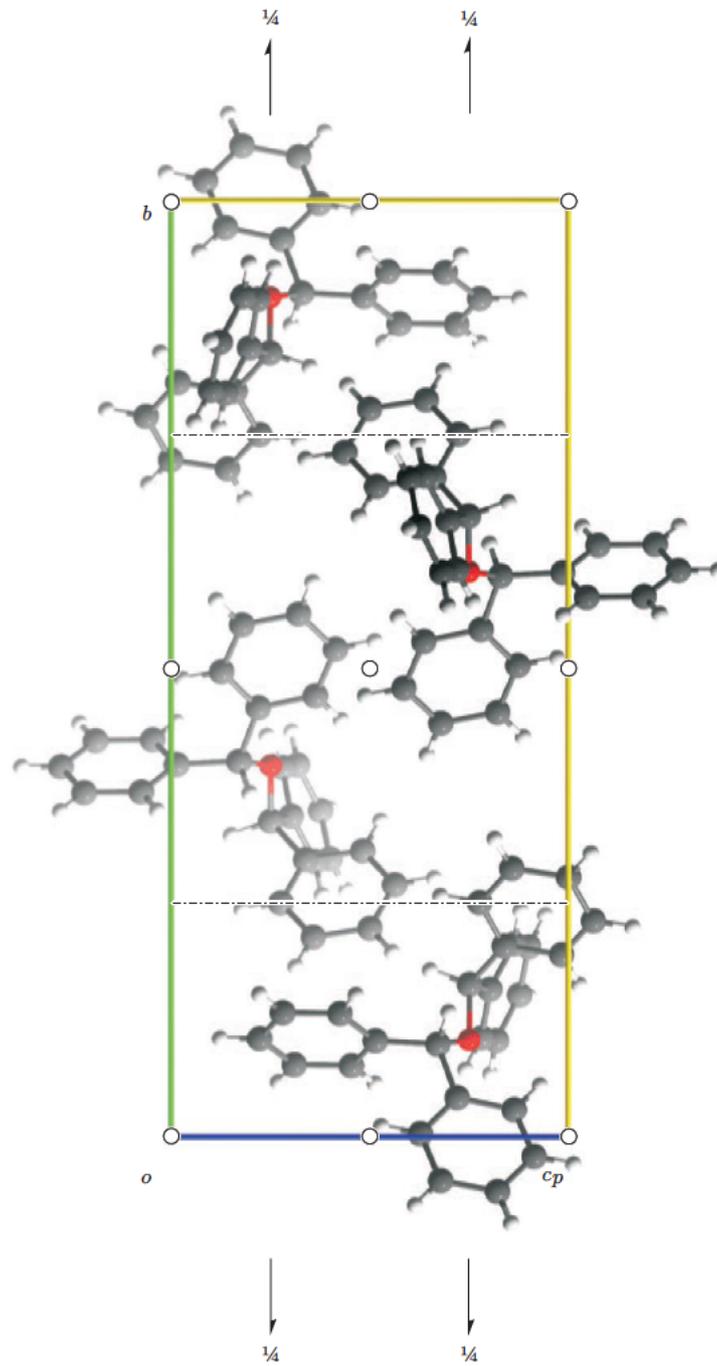


Abbildung B.20.: Projektion der Elementarzelle des Ethers **50** entlang [1 0 0]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet.

Quellen und Hilfsmittel

- [1] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge, **2005**.
- [2] C. T. G. Knight, S. D. Kinrade, *A primer on the aqueous chemistry of silicon*. In *Studies in Plant Science*, Band 8, 57–84; Elsevier Science B.V., **2001**.
- [3] N. Poulsen, M. Sumper, N. Kröger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 12075–12080.
- [4] M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059–2065.
- [5] K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292.
- [6] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445.
- [7] M. M. Reichvilser, *Borsäure- und Boronsäureester von Kohlenhydraten*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [8] M. M. Reichvilser, C. Heinzl, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 498–502.
- [9] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 541–543.
- [10] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1058–1062.
- [11] P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem.–Eur. J.* **2004**, *10*, 4538–4545.
- [12] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [13] R. Betz, P. Klüfers, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 925–935.
- [14] P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 384–396.
- [15] R. Betz, M. Pfister, M. M. Reichvilser, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1393–1396.
- [16] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.
- [17] P. Klüfers, C. Vogler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 908–912.
- [18] H. J. Frohn, W. Pahlmann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *26*, 243–256.
- [19] H. Koch, W. D. Falkenberg, *On the stability of chelate-complexes of polonium(IV)*. In *Solvent Extraction Chemistry*, 26–31; New York, John Wiley and Sons, Inc., **1967**.
- [20] H. A. Schroeder, J. Buckmann, J. J. Balassa, *J. Chron. Dis.* **1967**, *20*, 147–161.

- [21] V. Goldschmidt, *Geochemistry*, Clarendon, Oxford, **1958**.
- [22] T. Kron, C. Hansen, E. Werner, *J. Trace Elem. Elect. H.* **1991**, 5, 239–244.
- [23] A. Taylor, *Biol. Trace Elem. Res.* **1996**, 55(3), 231–239.
- [24] R. S. T. Basnayake, J. H. Bius, O. M. Akpolat, T. G. Chasteen, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 499–510.
- [25] T. G. Chasteen, R. Bentley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1–26.
- [26] S. M. Baesman, T. D. Bullen, J. Dewald, D. Zhang, S. Curran, F. S. Islam, T. J. Beveridge, R. S. Oremland, *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, 73, 2135–2143.
- [27] R. A. Vogel, M. Johnson, *Publ. Hlth. Lab.* **1961**, 18, 131–133.
- [28] L. M. Klevay, *Pharmacology & Therapeutics. Part A: Chemotherapy, Toxicology and Metabolic Inhibitors* **1976**, 1, 223–229.
- [29] P. Garberg, L. Engman, V. Tolmachev, H. Lundqvist, R. G. Gerdes, I. A. Cotgreave, *Int. J. Biochem. Cell. Biol.* **1999**, 31, 291–301.
- [30] T. G. Chasteen, R. Bentley, *Handbook of Chalcogen Chemistry*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [31] S. Fränzle, B. Markert, *Sci. Total Environ.* **2000**, 249, 223–241.
- [32] B. Markert, *Sci. Total Environ.* **1994**, 155, 221–228.
- [33] B. Sredni, R. R. Caspi, A. Klein, Y. Kalechman, Y. Danziger, M. BenYa'akov, T. T. F. Shalit, M. Albeck, *Nature* **1987**, 330, 173–176.
- [34] A. Shani, T. Tichler, R. Catane, M. Gurwith, L. A. Rozenszajn, A. Gezin, E. Levi, M. Schlesinger, Y. Kalechman, H. Michlin, *Nat. Immun. Cell Growth Regul.* **1990**, 9, 182–190.
- [35] B. Sredni, R.-H. Xu, M. Albeck, U. Gafter, R. Gal, A. Shani, T. Tichler, J. Shapira, I. Bruderman, R. Catane, B. Kaufman, J. K. Whisnant, K. L. Mettinger, Y. Kalechman, *Int. J. Cancer* **1996**, 65, 97–103.
- [36] Y. Kalechman, U. Gafter, J. P. Da, M. Albeck, D. Alarcon-Segovia, B. Sredni, *J. Immunol.* **1997**, 159, 2658–2667.
- [37] G. Strassmann, T. Kambayashi, C. O. Jacob, D. Sredni, *Cell. Immunol.* **1997**, 176, 180–185.
- [38] B. Sredni, R. Gal, I. J. Cohen, J.-E. Dazard, D. Givol, U. Gafter, B. Motro, S. Eliyahu, M. Albeck, H. M. Lander, Y. Kalechman, *FASEB J.* **2004**, 18, 400–402.
- [39] Y. Kalechman, U. Gafter, T. Weinstein, A. Chagnac, I. Freidkin, A. Tobar, M. Albeck, B. Sredni, *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 24724–24732.
- [40] G. Grütz, *J. Leukoc. Biol.* **2005**, 77, 3–15.

- [41] S. Yosef, M. Brodsky, B. Sredni, A. Albeck, M. Albeck, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 1601–1606.
- [42] G. Frei, M. Kremer, K.-M. Hanschmann, S. Krause, M. Albeck, B. Sredni, B. Schnierle, *British Journal of Dermatology* **2008**, *158*, 578–586.
- [43] A. Albeck, H. Weitman, B. Sredni, M. Albeck, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1704–1712.
- [44] D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, Y. F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2340–2347.
- [45] R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3071–3075.
- [46] O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1473–1483.
- [47] T. A. Annan, A. Ozarowski, Z. Tian, D. G. Tuck, *Dalton Trans.* **1992**, *20*, 2931–2938.
- [48] R. Betz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [49] K. Büscher, S. Heuer, B. Krebs, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1981**, *36*, 307–312.
- [50] M. Albeck, T. Tamari, B. Sredni, *Synthesis* **1989**, 635–636.
- [51] P. J. O'Dwyer, J. P. Stevenson, S. Johnson, *Drugs* **2000**, *59*, 19–27.
- [52] W. Voigt, A. Dietrich, H.-J. Schmoll, *Pharm. Unserer Zeit* **2006**, *35*, 134–143.
- [53] M. Albeck, B. Sredni, *Patentschrift, EP 0 311 138 B1*, **1994**.
- [54] B. Sredni, M. Weil, G. Khomenok, I. Lebenthal, S. Teitz, Y. Mardor, Z. Ram, A. Orenstein, A. Kershenovich, S. Michowiz, Y. I. Cohen, Z. H. Rappaport, I. Freidkin, M. Albeck, D. L. Longo, Y. Kalechman, *Cancer Res.* **2004**, *64*, 1843–1852.
- [55] M. Brodsky, S. Yosef, R. Galit, M. Albeck, D. L. Longo, A. Albeck, B. Sredni, *J. Interferon Cytokine Res.* **2007**, *27*, 453–462.
- [56] M. Blank, B. Sredni, M. Albeck, E. Mozes, Y. Schoenfeld, *Clin. Exp. Immunol.* **1990**, *79*, 443–447.
- [57] M. Friedman, I. Bayer, I. Letko, R. Duvdevani, O. Zavarov-Levy, B. Ron, M. Albeck, B. Sredni, *British Journal of Dermatology* **2009**, *160*, 403–408.
- [58] A. Vonsover, S. Loya, B. Sredni, M. Albeck, T. Gotlieb-Stematsky, O. Araf, A. Hizi, *AIDS research and human retroviruses* **1992**, *8(5)*, 613–623.
- [59] B. Sredni, R. Geffen-Aricha, W. Duan, M. Albeck, F. Shalit, H. M. Lander, N. Kinor, O. Sagi, A. A. S. Yosef, M. Brodsky, D. Sredni-Kenigsbuch, T. Sonino, D. L. Longo, M. P. Mattson, G. Yadid, *FASEB J.* **2007**, *21*, 1870–1883.
- [60] B. Sredni, L. Pavliv, M. Albeck, *Patentschrift, US 4 929 739*, **1990**.
- [61] B. Sredni, M. Albeck, *Patentschrift, US 4 946 437*, **1990**.
- [62] M. Albeck, B. Sredni, *Patentschrift, US 5 093 135*, **1992**.

- [63] R. A. Zingaro, H. M. K. K. Pathirana, J. H. Reibenspies, E. A. Meyers, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1991**, *62*, 91–99.
- [64] O. Reich, S. Hasche, S. Bonmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 411–418.
- [65] A. R. Khokhar, Q. Xu, Z. H. Siddik, *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *53*, 295–301.
- [66] W. L. Lockhart, M. M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2619–2626.
- [67] G. W. Fraser, G. D. Meikle, *Dalton Trans.* **1975**, 1033–1036.
- [68] M. Driess, C. von Hänisch, K. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 493–496.
- [69] F. W. Roefner, *Alkylendioxy- λ^6 -tellane*, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [70] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03/D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [72] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *Gauss-View, Version 4.1.2*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2006**.
- [73] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113–11123.
- [74] T. Williams, C. Kelley, R. Lang, J. Campbell, E. Gershon, A. Woo, *Gnuplot, Version 4.2*, **2007**.
- [75] L. Goodman, R. R. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2006**, *28*, 269–275.
- [76] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1958**, *83*, 735–746.
- [77] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [78] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.

- [79] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [80] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610–627.
- [81] E. D. Glendening, J. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628–646.
- [82] *CambridgeSoft ChemDraw, Version 8*, **2004**.
- [83] R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901–1916.
- [84] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 725, 758–760.
- [85] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*, **2007**, Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [86] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Erg.-Bd., B 2, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 77–110.
- [87] D. H. R. Barton, J.-P. Finet, C. Giannotti, M. Thomas, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*, 2671–2674.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [89] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, es wurde jeweils die zum Zeitpunkt der Strukturverfeinerung aktuelle Version verwendet.
- [90] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [91] *Persistence of Vision Raytracer*, <http://www.povray.org/>.
- [92] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*; 5. Auflage, Springer, Berlin, **2002**.
- [93] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [94] R. Barker, H. G. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4605–4609.

Felix Roßner

Persönliche Daten

Geburtsort

Nationalität

Geburtsjahr

Berufserfahrung

2008 – 2011 Wissenschaftlicher Angestellter,
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie

2007 – 2008 Studentische Hilfskraft,
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie

Akademische Laufbahn

2008 – 2011 Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Klüfers

2007 – 2008 Masterstudium (Chemie),
Ludwig-Maximilians-Universität München

2003 – 2007 Bachelorstudium (Chemie und Biochemie),
Ludwig-Maximilians-Universität München

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Anmerkung: Teilweise wurde in alphabetischer Autorenenreihenfolge veröffentlicht.

Molekülchemie

- Moritz M. Reichvilser, Felix W. Roessner, Peter Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2009**, *65*, o33.
- Richard Betz, Martin Stapel, Maximilian Pfister, Felix W. Roessner, Moritz M. Reichvilser, Peter Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2391–2396.
- Richard Betz, Peter Klüfers, Moritz M. Reichvilser, Felix W. Roessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 696–700.

Festkörperchemie

- Johanna S. Knyrim, Jana Friedrichs, Stephanie Neumair, Felix Roessner, Yvonne Floredo, Stefanie Jakob, Dirk Johrendt, Robert Glaum, Hubert Huppertz, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 168–176.
- Johanna S. Knyrim, Felix Roessner, Stefanie Jakob, Dirk Johrendt, Isabel Kinski, Robert Glaum, Hubert Huppertz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9256–9259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 9097–9100.