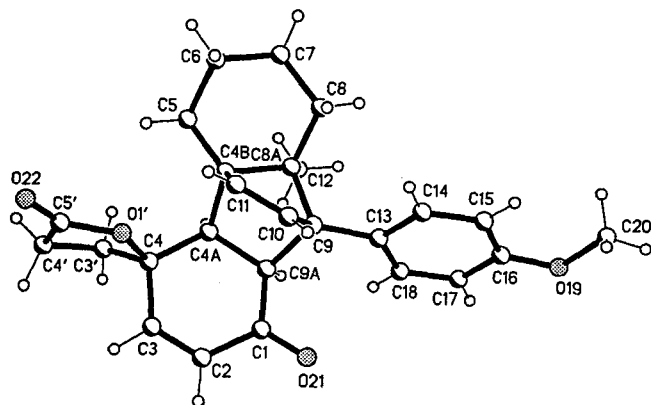


Schema 3.

zieren, ließen die spektroskopischen Daten auch der Verbindung **17** noch Zweifel an der absoluten Konfiguration. Da wir an Konfigurations-Aktivitäts-Studien interessiert waren, hatten wir auch das Addukt des Diens (*R*)-**1** bereitet; diese Serie lieferte für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen *ent*-**12** sowie *ent*-**17**. Wegen der konformativen Flexibilität der Spiro-Fünfringe wurden die Röntgenstrukturanalysen bei tiefer Temperatur durchgeführt^[10]; in der Tat lieferten sie den endgültigen Strukturbeweis (Abb. 1).

Abb. 1. Struktur des Spirolacton-Addukts *ent*-**12** im Kristall.

Experimentelles

Spirolacton-Addukt 12: Eine Lösung von 240 mg (1 mmol) Dien **1b** und 164 mg (1 mmol) Spirolacton **11** in 0.4 mL frisch destilliertem Dichlormethan wird in einem Teflonschlauch 14 Tage bei 20 °C einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel erhält man 372 mg (0.92 mmol, 92%) eines weißen Feststoffs (Schmp. 157 °C). $[\alpha]_D^{20} = -192.8^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3); UV/Vis (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 225$ nm; IR (KBr): $\nu = 2925$ (m), 2862 (w), 1779 (vs), 1669 (s), 1516 (s), 1291 (m), 1177 (s), 1042 (w), 910 (w), 825 (w) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.47$ (bd, $^3J(\text{H,H}) = 16$ Hz, 1H), 0.82 (s, 3H), 1.10–2.85 (m, 12H), 3.8 (s, 3H), 3.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz, 1H), 5.82 (d, $^3J(\text{H,H}) = 14$ Hz, 1H), 5.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 1H), 6.12 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 14$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1$ Hz, 1H), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11$ Hz, 2H), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.2$, 21.0, 23.8, 27.16, 27.2, 22.8, 38.8, 49.4, 50.1, 55.1, 61.5, 62.3, 71.8, 84.2, 113.1, 128.4, 129.1, 130.8, 136.2, 138.4, 149.1, 158.4, 175.8, 198.1; MS (130 °C): m/z (%): 405 (1) [$M^+ + 1$], 404 (3) [M^+], 279 (1), 240 (30), 225 (11), 197 (9), 164 (39), 149 (9), 136 (17), 122 (34), 107 (21), 91 (100), 82 (23), 73 (37). Hochauflösungs-MS ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$): ber. 404.1988, gef. 404.1999.

Spiroether-Addukt 16: Eine Lösung von 240 mg (1 mmol) Dien **1b** und 150 mg (1 mmol) Spiroether **15** in 0.4 mL frisch destilliertem Dichlormethan wird in einem Teflonschlauch 14 Tage bei 20 °C einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kiesel-

gel erhält man 336 mg (0.86 mmol, 86%) eines weißen Schaumes. $[\alpha]_D^{20} = -133.1^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3); UV/Vis (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 226$ nm; IR (KBr): $\nu = 2920$ (m), 2861 (w), 1666 (s), 1515 (s), 1250 (s), 1181 (m), 1034 (m), 824 (w), 752 (w) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.44$ (bd, $^3J(\text{H,H}) = 14$ Hz, 1H), 0.80 (s, 3H), 1.10–1.45 (m, 5H), 1.7–2.1 (m, 5H), 2.35 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3$ Hz, 1H), 2.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 1H), 3.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 1H), 3.8–3.9 (m, 4H), 4.0 (m, 1H), 5.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz, 1H), 5.8 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6$ Hz, 1H), 6.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6$ Hz, 1H), 6.47 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1$ Hz, 1H), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H); MS (120 °C): m/z (%): 391 (1) [$M^+ + 1$], 390 (3) [M^+], 241 (22), 240 (100), 225 (17), 197 (12), 165 (6), 150 (17), 121 (11), 90 (8), 83 (21), 66 (7); Hochauflösungs-MS ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$): ber. 390.2195, gef. 390.2187.

Eingegangen am 3. September 1994 [Z 7289]

Stichworte: Diels-Alder-Reaktion · Asymmetrische Synthesen

- [1] E. Winterfeldt, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 827–843.
- [2] M. Hansen, B. Wegener, E. Winterfeldt, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 345–350.
- [3] M. Göres, E. Winterfeldt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- [4] Y. Tamura, T. Yakura, J. Haruta, Y. Hita, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3927–3930.
- [5] F. Buzzetti, E. Gäumann, R. Hütter, W. Keller-Schierlein, L. Neipp, V. Prelog, H. Zähner, *Pharm. Acta Helv.* **1963**, 38, 871; I. Sattler, C. Gröne, A. Zeeck, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6583–6587.
- [6] E. L. Eliel, Sr. M. C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5347–5349, zit. Lit.; H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 443–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 429–441.
- [7] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 314.
- [8] Dr. P. E. Hammann, persönliche Mitteilung, Hoechst AG, Frankfurt am Main.
- [9] C. Petrier, J.-L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2347–2350.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von *ent*-**12** (bei -130°C): orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 981.9(3)$, $b = 1061.0(3)$, $c = 1999.1(4)$ pm, $Z = 4$, Datensammlung: Stoe-STADI-4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 2188 Reflexe. Strukturlösung: direkte Methoden; Strukturverfeinerung: anisotrop auf F^2 (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), H-Atome mit starren Methylgruppen oder Riding-Modell; $wR(F^2) = 0.145$, konventionelles $R(F) = 0.061$ für 273 Parameter. Im Spiro-Fünfring konnten C- und O-Atome eindeutig unterschieden und sämtliche H-Atome identifiziert werden. Die absolute Konfiguration konnte nicht direkt, sondern nur über die bekannte Konfiguration des Edukts ermittelt werden. – Röntgenstrukturanalyse von *ent*-**17** (bei -130°C): isostruktuell zu *ent*-**12**, $a = 989.9(3)$, $b = 1077.5(3)$, $c = 1976.6(4)$ pm. Messung wie bei *ent*-**12**. Verfeinerung: im Spiro-Fünfring wiesen die Atome C4', C5' hohe Auslenkungsparameter auf, O1' und C3' konnten jedoch eindeutig unterschieden werden. 2134 Reflexe, $wR(F^2) = 0.131$, konventionelles $R(F) = 0.052$ für 264 Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401277 (*ent*-**12**) sowie CSD-401278 (*ent*-**17**) angefordert werden.

Isolierte kronenförmige Te_8 -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$

William S. Sheldrick* und Michael Wachhold

Die Strukturchemie der tellurreichen Telluride ist in den letzten Jahren intensiv erforscht worden^[1]. In Analogie zu den leichteren Homologen Schwefel und Selen sind kettenförmige Anionen Te_n^{2-} bekannt^[2], die sich von den unendlichen Helices der thermodynamisch stabilen Elementmodifikation ableiten lassen^[3]. Allerdings spiegeln die Anionenstrukturen der meisten untersuchten Telluride die Neigung des schwereren Homologen wider, höhere Koordinationszahlen als zwei zu erreichen. Charakteristisch ist die Bildung von T-förmigen Baueinheiten

[*] Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. M. Wachhold
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094420

TeTe_3^- (z.B. in $\text{NaTe}_3^{[4]}$ oder $\text{CsTe}_4^{[5]}$) oder von quadratisch-planaren Baueinheiten TeTe_4^- (z.B. in $\text{Rb}_2\text{Te}_5^{[6]}$ oder $\text{Cs}_2\text{Te}_5^{[7]}$). Bekannt sind sowohl endlos ein- bis dreidimensional aufgebaute anionische Verbände als auch solche, die nur isolierte Baueinheiten enthalten^[1].

Die Synthese von binären Caesiumtelluriden erfolgte bisher vorwiegend aus den Elementen durch Hochtemperaturschmelz-^[5, 8] oder Ammonothermalreaktion^[2, 6, 7]. Eine Alternative bietet die Reduktion von Cs_2TeO_3 (für Cs_2Te , Cs_2Te_3) oder von $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (für Cs_2Te_2) mit H_2 bei Temperaturen zwischen 663 und 703 K^[9].

Wir haben neulich über die Herstellung des bislang tellurreichsten Tellurids RbTe_6 berichtet, das bei der Umsetzung von Rb_2CO_3 mit Te in überhitztem Methanol bei 190 °C nur dann entsteht, wenn Ge zugegen ist^[10]. Offensichtlich erfolgt die Bildung des Rubidiumtellurids über eine Oberflächenreaktion. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nun die Reaktion von M_2CO_3 (M = K, Rb, Cs) mit Te und As_2Te_3 unter analogen Bedingungen untersucht, bei der sich tellurreiche Telluride nämlich $\text{K}_2\text{Te}_3^{[2]}$, Gemische von $\text{RbTe}_6^{[10]}$ und $\text{Rb}_2\text{Te}_5^{[6]}$ sowie $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ und $\text{CsTe}_4^{[5]}$, in guten Ausbeuten (30–70 %) bilden. Die Umsetzung von Cs_2CO_3 mit As_2Te_3 allein in überhitztem Methanol bei 195 °C liefert ausschließlich die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$, die eine einzigartige Kristallstruktur aufweist^[11].

Im Kristallgitter von $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ (Abb. 1) befinden sich sowohl kronenförmige Te_8 -Ringe als auch schichtförmig angeordnete

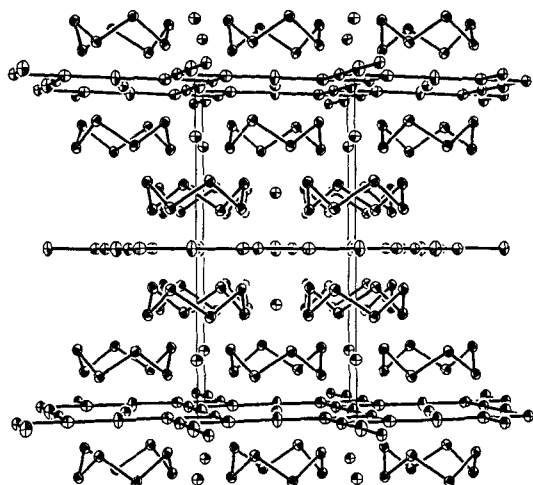


Abb. 1. Projektion der Festkörperstruktur von $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ senkrecht zu [100].

Anionen ${}^{2-}_\infty[\text{Te}_4\text{Te}_{4/2}^{3-}]$. Ein Vergleich der Abstände und Winkel in den Te_8 -Ringen mit denen der Elementarstrukturen von S, Se und Te läßt die Schlußfolgerung zu, daß die negative Ladung in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ nach dem Zintl-Klemm-Konzept vollständig auf die schichtförmig angeordneten Anionen übertragen wird. So sind die Te-Te-Abstände und Te-Te-Te-Winkel von 2.8345(8) Å bzw. 103.14(2)° in der helicalen Kette der thermodynamisch stabilen Elementmodifikation von Tellur^[3] nur geringfügig größer als die Durchschnittswerte von 2.80(2) Å und 100.0(16)° in den Te_8 -Ringen von $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$. Die Te_8 -Krone ergänzt als Endglied die durch die Elementstrukturen der leichteren Homologen S und Se aufgestellten Reihe^[12]. So verkleinert sich der durchschnittliche X-X-X-Winkel von 108.2(6) in $\alpha\text{-S}_8^{[13]}$ über 105.7(16) in $\alpha\text{-Se}_8^{[14]}$ zu 100.0(16)° in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$; der Wert für den Torsionswinkel X-X-X-X nimmt dagegen innerhalb der Reihe zu. Entsprechende Mittelwerte sind 98.5(19) in $\alpha\text{-S}_8$, 101.3(32) in $\alpha\text{-Se}_8$ und 106.8(3)° in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$. Im Gegensatz zu der weitgehend un-

gestörten Kronenkonformation der Te_8 -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ weisen die bekannten ionischen Spezies Te_8^{2-} und Te_8^{2+} jeweils bicyclische Strukturen auf. In $[\text{K}(\text{15Krone-5})_2]\text{Te}_8$ sind die Anionen Te_8^{2-} sowohl aus einem Vier- als auch einem Fünfring aufgebaut, die über ein zentrales, nahezu quadratisch-planares Telluratom miteinander verknüpft sind^[15]. Die Struktur des Te_8^{2+} -Ions in $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$ kann dagegen als Bicyclus aus zwei kondensierten Fünfringen beschrieben werden, von denen jeder eine Briefumschlagkonformation einnimmt^[16]. Die Stabilisierung des als Elementmodifikation unbekannten kronenförmigen Te_8 -Rings^[12] erfolgt in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ in der Koordinationssphäre des Caesiumatoms Cs(1), das von den Telluratomen Te(2) zweier Te_8 -Ringe würfelförmig umgeben wird (Abb. 2). In einer neueren Arbeit von Chivers et al. wurde ein schwaches Signal bei $\delta = 848$ im ^{125}Te -NMR-Spektrum einer S-Te-Schmelze unter Vorbehalt einem Te_8 -Ring zugeordnet^[17].

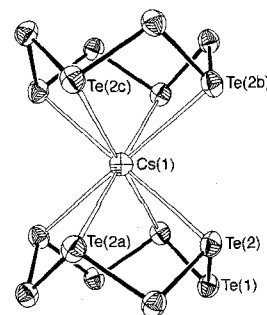


Abb. 2. Koordination des Caesiumatoms Cs(1) durch zwei Te_8 -Ringe. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cs(1)-Te(2) 3.892(1); Te(2)-Cs(1)-Te(2a) 67.61(1), Te(2)-Cs(1)-Te(2b) 76.22(2), Te(1)-Cs(1)-Te(2c) 112.29(1).

Das bisher nicht beobachtete Polyanion ${}^{2-}_\infty[\text{Te}_4\text{Te}_{4/2}^{3-}]$ enthält sowohl linear- als auch pseudo-trigonal-bipyramidal, T-förmig koordinierte Te-Atome. Durch die Art der Verknüpfung entstehen Te_4 - und Te_{12} -Quadrate (Abb. 3). In der Anionenstruktur

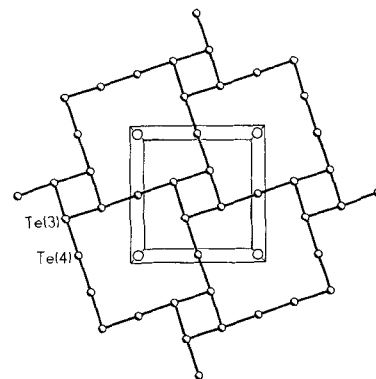


Abb. 3. Ausgedünntes 4^4 -Netz der schichtförmig aufgebauten Anionen ${}^{2-}_\infty[\text{Te}_4\text{Te}_{4/2}^{3-}]$ mit Elementarzelle. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te(3)-Te(3) 3.003(2), Te(3)-Te(4) 3.077(1); Te(3)-Te(4)-Te(3) 180, Te(3)-Te(3)-Te(3) 90, Te(3)-Te(3)-Te(4) 88.53(4); 178.53(4).

von CsTe_4 , die aus verknüpften TeTe_3^- -Baugruppen aufgebaut ist, beträgt der mittlere Te-Te-Abstand 2.97 Å^[15]. Für die formalen TeTe_3^- -Gruppen in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ führt die Überschußladung erwartungsgemäß zu einer Aufweitung des mittleren Te-Te-Abstands auf 3.03 Å. Die Ableitung aus einem planaren 4^4 -Einfachnetz erfolgt für $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ durch Entfernen von Zweifünftel aller Te-Atome.

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ weist zwei sekundäre Te(3)-Te(2)- sowie vier sekundäre Te(4)-Te(2)-Wechselwirkungen der

Länge 3.424(1) bzw. 3.444(1) Å zwischen den schichtförmig aufgebauten Anionen und den Te₈-Ringen auf. An der Koordination des Cs(2)-Atoms sind die Ringatome Te(1) (4 × 4.096(1) Å, 4 × 4.330(1) Å) und Te(2) (4 × 4.152(1) Å) und die Atome Te(3) der Te-Schicht (4 × 4.129(1) Å) beteiligt (Abb. 1).

Im Kristallgitter von Cs₃Te₂₂ sind somit zwei Teilstrukturen, die entgegengesetzte Aspekte der Tellurchemie verkörpern, durch eine Kationenstabilisierung vereint. Die kronenartigen Te₈-Ringe erinnern an die Elementstrukturen der leichteren Homologen S und Se, die anionischen Schichten $_{\infty}^2[\text{Te}_6^{2-}]$ können dagegen von der α-Po-Struktur des schwereren Homologen abgeleitet werden^[1, 18].

Experimentelles

0.157 g (0.48 mmol) Cs₂CO₃ und 0.518 g (0.97 mmol) As₂Te₃ werden in 0.5 mL Methanol in einer geschlossenen Glasampulle unter Argon auf 195 °C erhitzt (Heizrate 10 °C h⁻¹). Nach 2 d wird die Ampulle mit einer Rate von 3 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur gekühlt. Aus dem Bodenkörper wachsen grauschwarze, metallisch glänzende Kristalle von Cs₃Te₂₂ in 70 % Ausbeute. Röntgenographische Pulverdiagramme lassen sich widerspruchsfrei für Cs₃Te₂₂ indizieren.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7331]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Festkörperstrukturen · Tellurverbindungen

Rechnungen sprechen für die Existenz von Cu^{III}-Zwischenstufen in Additions- und Substitutionsreaktionen mit Dialkylcupraten**

Andrea E. Dorigo, Jutta Wanner und Paul von Ragué Schleyer*

Dialkylcuprate werden in der organischen Synthesechemie als nucleophile Reagentien intensiv genutzt. Es wurde ausführlich darüber diskutiert, ob diese Spezies als Elektronenübertragungsreagentien^[1] oder als Nucleophile^[2] fungieren; der Mechanismus ist jedoch noch immer ungeklärt. Ein nucleophiles Verhalten wurde von Corey und Boaz^[2] für die Addition an ungesättigte Bindungen und von Goering et al.^[3] sowie Kreft^[4] für Substitutionsreaktionen vorgeschlagen. Ein Schwachpunkt scheint in beiden Fällen die Beteiligung einer Cu^{III}-Zwischenstufe zu sein^[5]. Einen experimentellen Hinweis auf die Existenz von Trialkylkupferverbindungen gibt es bislang nicht. Im folgenden zeigen wir durch Rechnungen, daß Trimethylkupfer Cu(CH₃)₃ tatsächlich einem Energieminimum entspricht, wenn das Kupferzentrum durch Donoren wie Wasser oder Ammoniak stabilisiert wird. Auf einigen der verwendeten Theorieniveaus entspricht Cu(CH₃)₃ schon ohne derartige Donoren einem Minimum. Dies stützt die Annahme, daß in Gegenwart von Ether als Solvens und/oder stickstoffhaltigen Liganden, wie sie im allgemeinen in Dialkylcuprat-Reaktionen eingesetzt werden, intermediär Trialkylkupferverbindungen auftreten. Wir zeigen weiterhin, daß Cu(CH₃)₃ und das anorganische Molekül CuF₃^[6] ähnliche Geometrien haben, mit dem Unterschied jedoch, daß das Kupferatom in ersterem eine viel kleinere „natürliche“ Ladung (natural charge) trägt. Sie entspricht vielmehr der in organischen Cu^{II}-Spezies wie [CuCH₃]⁺ und Cu(CH₃)₂.

Quantenmechanische ab-initio-Rechnungen^[7, 8] wurden für Cu(CH₃)₃ und seine Komplexe mit H₂O und NH₃ sowie zum Vergleich für CuH₃ und die entsprechenden Komplexe durchgeführt. Für die MP2-Optimierungen der Strukturen 1–10 (Abb. 1) wurde zunächst ein Split-valence-Basisatz^[9] (Basisatz A) verwendet. Der zweite, größere Basisatz (als APOL bezeichnet), der aus dem Basisatz A und zusätzlichen Polarisationsfunktionen^[10, 11] für Kupfer und alle direkt daran gebundenen Atome bestand, wurde für alle Strukturen außer 7 eingesetzt. Die mit den beiden Basisätzen optimierten Geometrien sind für alle Systeme ähnlich. Energierechnungen auf dem QCISD/APOL-Niveau wurden für die MP2/APOL-Geometrien der Strukturen 5, 8 und 9 (Ethan) durchgeführt. Die Natur eines jeden stationären Punktes (d. h., ob es sich um ein Minimum oder um einen Sattelpunkt handelt) wurde durch analytische Frequenzrechnungen auf dem MP2/A- und dem MP2/APOL-Niveau geklärt. Weiterhin wurden für 5 Geometrien und Frequenzen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des nichtlokalen Austauschfunktionals von Becke et al.^[12] und des Korrelationsfunktionals von Lee, Yang und Parr^[13] berechnet. Dieser Formalismus wird im folgenden mit BLYP bezeichnet. Hierbei wurde der APOL-Basisatz eingesetzt. Um den Einfluß des Ethermediums nachzuahmen, wurde die Solvatisierung der Struktur 5 mit der SCRF-Methode unter-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. E. Dorigo, Dipl.-Chem. J. Wanner
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/859-132

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Professor Kisch (Universität Erlangen-Nürnberg) für hilfreiche Diskussionen.

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [2] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263; B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684; D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *615*, 489.
- [3] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670; C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *ibid. Sect. C* **1989**, *45*, 941.
- [4] P. Böttcher, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 144.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145.
- [6] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81.
- [7] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [8] K. A. Chuntanov, A. N. Kuznetsov, V. M. Federov, S. P. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1982**, *18*, 1108; M. G. Adamson, J. E. Leighty, *J. Nucl. Mater.* **1983**, *114*, 327; G. Prins, E. H. P. Cordfunke, *J. Less-Common Met.* **1984**, *104*, L1.
- [9] J. W. Hobbs, R. J. Pulham, *J. Chem. Res. Synop.* **1994**, *68*; *ibid.* **1994**, *156*.
- [10] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993.
- [11] Kristallstrukturanalyse von Cs₃Te₂₂: tetragonal, *I*4/m, *a* = *b* = 9.586(1), *c* = 20.537(4) Å, *V* = 1887.2(5) Å³, *ρ*_{ber.} = 5.64 g cm⁻³, *F*(000) = 2618, 1421 unabhängige Reflexe wurden bei *T* = 295 K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung gemessen (ω-Scan, 2θ_{max} = 60°, empirische Absorptionskorrektur mit ψ-Scans). Nach Lösung der Struktur durch Direkte Methoden [19] wurde die Struktur mit SHELXL-93 [19] gegen |*F*²| zu *R* = 0.051 [für 1146 Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*)] bzw. *wR*₂ = 0.128 für 35 Parameter verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58655 angefordert werden.
- [12] R. S. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1.
- [13] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *2260*.
- [14] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *313*.
- [15] B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1414.
- [16] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293; J. Beck, *ibid.* **1994**, *106*, 172 bzw. **1994**, *33*, 163.
- [17] T. Chivers, R. S. Laitinen, K. J. Schmidt, J. Taavitsainen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 337.
- [18] R. J. Desardo, R. C. Lange, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1837.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, A Program for Structure Determination, Göttingen, **1986**; SHELXL-93, A Program for Structure Refinement, Göttingen, **1993**.