

phie (Aluminiumoxid/2% Essigester in Hexan,  $R_f = 0.7$ ) ergab 0.98 g (95%) reines **4**. Schmp. 61–62 °C (Ether). Analyse ber. für  $C_{17}H_{14}N_2$ : C 82.90, H 5.73, N 11.37; gef. C 83.06, H 5.78, N 11.19.  $^1H$ -NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 4.25 (s, 3 H), 7.11 (d, 1 H), 7.36–721 (m, 5 H), 7.70 (t, 1 H), 7.81 (dt, 1 H), 8.22 (d, 1 H), 8.46 (d, 1 H), 8.67 (dd, 1 H).

**2: 4** (0.9 g, 3.6 mmol) wurde in 11 mL kalter Schwefelsäure (97proz.) gelöst. Die Temperatur der Lösung wurde auf –10 °C eingestellt und dann Salpetersäure (1.5 mL, 100proz.) tropfenweise unter heftigem Rühren zugegeben. Die Lösung wurde weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen, mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeengt, chromatographiert (Aluminiumoxid/Ether-Hexan 1:1,  $R_f = 0.7$ ) und ergaben 0.9 g (75%) **2**. Umkristallisieren aus Ether/Hexan lieferte **2I** (Schmp. 110–110.5 °C), während aus Ethanol **2II** (Schmp. 118–118.5 °C) erhalten wurde. Analyse ber. für  $C_{17}H_{12}N_4O_4$ : C 60.71, H 3.60, N 16.66; gef. C 60.81, H 3.60, N 16.50.  $^1H$ -NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 4.69 (s, 2 H), 7.30 (d, 1 H), 7.82–763 (m, 4 H), 8.11 (d, 1 H), 8.28 (d, 1 H), 8.41 (dd, 1 H), 8.64 (d, 1 H), 8.86 (d, 1 H).

**5: 2** (0.5 g, 1.5 mmol) wurde in 5 mL wasserfreiem THF unter Argon gelöst. Zu dieser Lösung wurden zwei Tropfen wasserfreies Triethylamin und 10 mL [D<sub>6</sub>]Ethanol zugesetzt. Die Lösung wurde eine Woche auf 40 °C erwärmt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die aus der Lösung ausgefallenen weißen Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Die NMR-Analyse zeigte 92–95% Deuterierung ausschließlich in der Benzylposition.

Eingegangen am 9. Juni 1995 [Z 8075]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Nitroverbindungen · Photochromie · Protonentransfer · Tautomerie

- [1] M. Irie, R. Iga, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2480; A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwatchakun, M. Irie, *ibid.* **1990**, *23*, 1517; F. P. Shvartsman, V. A. Krongauz, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6448; J.-C. Anzai, K. Sakamura, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 888; I. Willner, S. Rubin, R. Shatzmiller, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8690.
- [2] *Optical Processing and Computing* (Hrsg.: A. Arsenault), Academic Press, New York, **1989**; R. R. Birge, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 683; *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen), North Holland, **1989**; *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani, F. Scandola), Ellis Horwood, New York, **1991**; J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 133.
- [3] M. T. Reetz, S. Höger, K. Harms, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 181.
- [4] A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4010.
- [5] E. Hadjoudis, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1990**, *40*, 685, zit. Lit.
- [6] G. M. J. Schmidt in *Solid State Photochemistry* (Hrsg.: D. Ginsburg), VCH, Weinheim, **1976**; T. Kawato, H. Koyama, H. Kanatomi, M. Isshiki, *J. Photochem.* **1985**, *28*, 103; T. Kawato, H. Kanatomi, H. Koyama, T. Igrashi, *ibid.* **1986**, *33*, 199; H. Koyama, T. Kawato, H. Kanatomi, H. Matsushita, K. Yonetani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 579.
- [7] A. E. Chichibabin, B. M. Kuindzhi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1580.
- [8] H. Sixl, R. Warta, *Chem. Phys.* **1985**, *94*, 147.
- [9] Siehe z.B.: D. Margerum, J. L. Miller, E. Saito, M. S. Brown, H. S. Mosher, R. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2434.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2I** (und **2II**):  $C_{34}H_{24}N_8O_8$  ( $C_{17}H_{12}N_4O_4$ ),  $M_r = 672.6$  (336.3), orthorhombisch (monoklin), Raumgruppe  $Pna_2_1$  ( $P2_1/c$ ),  $a = 14.051(4)$  (8.340(3)),  $b = 5.159(2)$  (12.740(4)),  $c = 42.017(9)$  (14.408(4)) Å,  $\beta = 90^\circ$  (92.13(2) $^\circ$ ),  $V = 3045.8$  (1529.8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (4),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.467$  (1.46) g cm<sup>−3</sup>,  $\lambda(Cu_K\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 8.602$  (8.563) cm<sup>−1</sup>,  $T = 173$  K, Kristallabmessungen  $0.38 \times 0.12 \times 0.1$  (0.32  $\times$  0.2  $\times$  0.18). Die kristallographischen Daten wurden auf einem PHILIPS-PW1100/16-Diffraktometer aufgenommen,  $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$  (0/20 Scans); 2053 (1903) unabhängige Reflexe, 1270 (1381) mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden beobachtet und für die Strukturverfeinerung verwendet: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $|F_0|$  verfeinert bis  $R = 0.06$  (0.037),  $R_w = 0.09$  (0.053) für 301 (226) Variablen. GOF = 1.723 (1.256). Eine nach der Konvergenz erstellte Differenzelektronendichtekarte zeigte kein Signal mit mehr als 0.1 (0.05) e Å<sup>−3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) Durch Differenz-FT-IR-Messungen bestätigt. b) Die Reaktion wurde über mindestens fünf Halbwertszeiten verfolgt. Im Fall der Kristalle von **5I** ergab sich für die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls ein zweifach exponentielles Abfall, der sich aus den einfachen Exponentialfunktionen der Spuren von nichtdeuteriertem **2** und von **5** zusammensetzt. c) Die Daten der Elementarzellen der beiden deuterierten Polymorphe waren innerhalb der experimentellen Fehler mit denen der nicht-deuterierten identisch (siehe Lit. [10]).
- [12] Hergestellt nach einer modifizierten Vorschrift zur Synthese von 6-Chlor-2,2'-bipyridin: D. B. Moran, G. O. Morton, J. D. Albright, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 1071.

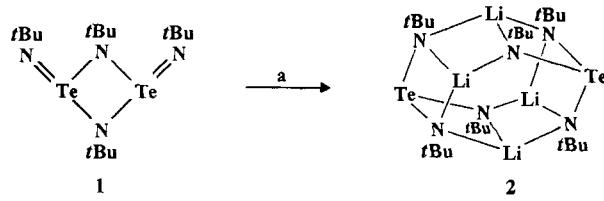
## Das Tris(*tert*-butylimido)tellurit-Dianion in einer Te<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>-Käfigverbindung\*\*

Tristram Chivers\*, Xiaoliang Gao und Masood Parvez

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

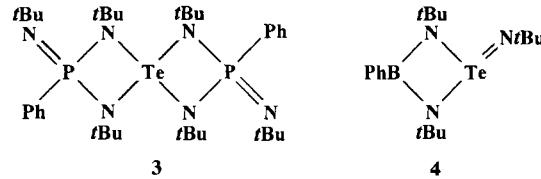
Die Entwicklung der Tellur-Stickstoff-Chemie wurde viele Jahre lang durch den explosiven Charakter einfacher Verbindungen wie Te<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[1, 2]</sup> und K<sub>2</sub>[Te(NH)<sub>3</sub>]<sup>[2]</sup> behindert. In jüngster Zeit führte jedoch die Entdeckung von sicher handhabbaren Te-N-Reagentien zu bedeutenden Fortschritten. Viele Te-N-Verbindungen haben Strukturen und/oder gehen Reaktionen ein, die entweder einzigartig sind oder zumindest deutlich von denen ihrer leichteren Chalkogen-Analoga abheben<sup>[3]</sup>. So sind zum Beispiel die drei Telluratome in den zwölfgliedrigen Ringen von (XTeNSN)<sub>3</sub>N (X = Cl, F) über eine  $\mu_3$ -Nitridobrücke verbunden<sup>[4]</sup>, das Te<sup>II</sup>-Derivat (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NTeN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet nach Oxidation mit AsF<sub>5</sub> ein monomeres Radikalkation<sup>[5]</sup>, das Kation Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> hat eine bicyclische Struktur<sup>[6]</sup> und *N,N'*-Di-*tert*-butyltellur(IV)-diimid liegt als thermisch stabiles Dimer (*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*N**t*Bu) **1** vor<sup>[7]</sup>.

Charakteristisch für Schwefel(IV)-diimide RN=S=NR ist die quantitative Bildung von [RNS(R')NR]Li, wenn sie mit R'Li-Reagentien umgesetzt werden<sup>[8]</sup>. Die Strukturen dieser Organolithiumaddukte konnten erst kürzlich aufgeklärt werden<sup>[9]</sup>. Wir berichten hier über die Reaktion des Dimers **1** mit Phenyllithium oder besser noch mit *t*BuNHLi, die [(*t*BuN)<sub>3</sub>TeLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **2** ergab (Schema 1). In Komplex **2** liegt ein Te<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>-Käfig



Schema 1. a) + 4 *t*BuNHLi, – 2 *t*BuNH<sub>2</sub>.

vor, der das erste strukturell charakterisierte Trisimidotellurit-Ion Te(NR)<sub>3</sub><sup>2-</sup> (R = *t*Bu) enthält. Dieses Dianion ist isoelektronisch mit dem kürzlich beschriebenen Trianion Sb(NR)<sub>3</sub><sup>3-</sup> (R = PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), das als Trolithiumderivat einen Sb<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>-Käfig bildet<sup>[10]</sup>. Wird **2** mit zwei Moläquivalenten PhPCl<sub>2</sub> oder PhBCl<sub>2</sub> umgesetzt, so entstehen das spirocyclische Te<sup>IV</sup>-Derivat Ph(*t*BuN)P(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>P(N*t*Bu)Ph **3** bzw. der Vierring PhB(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*N**t*Bu) **4**.



[\*] Prof. Dr. T. Chivers, Dr. X. Gao, Dr. M. Parvez

Department of Chemistry  
The University of Calgary  
Calgary, Alberta, T2N 1N4 (Kanada)  
Telefax: Int. + 403/289-9488

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) gefördert.

Verbindung **2** erhielten wir überraschenderweise zunächst aus der Reaktion von **1** mit Phenyllithium in 35% Ausbeute (zusammen mit Diphenyltellurid) als feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab die dimeren Struktur von **2**. Danach fanden wir heraus, daß **2** in 91% Ausbeute entsteht, wenn man **1** in Toluol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit vier Moläquivalenten  $t\text{BuNHLi}$  versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmen läßt.

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen eines  $\text{Te}_2\text{N}_6\text{Li}_4$ -Käfigs in **2** (Abb. 1)<sup>[11]</sup>. Alle Lithium-

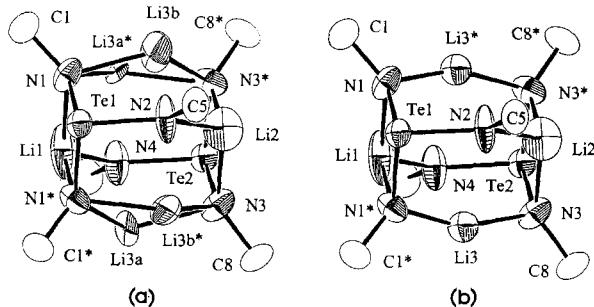
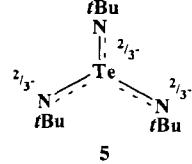


Abb. 1. Struktur des Dimers **2** im Kristall, a) mit allen Li-Plätzen (mit je 50% Besetzung auf Li(3a) und Li(3b)), b) als gemittelte Struktur mit Li(3) und Li(3)\* jeweils auf den Mittelpunkten zwischen zwei der Fehlordnungslagen. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind nur die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der  $t\text{Bu}$ -Gruppen an den Stickstoffatomen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] sind im Text erwähnt. Die Sternchen kennzeichnen symmetriekäquivalente Atome (Symmetrieroberfläche:  $x, 1/2 - x, z$ ).

atome sind nicht solvatisiert (Umkristallisierung aus Toluol), und die fehlgeordneten Atome Li(3) und Li(3)\* besetzen jeweils zwei Lagen zu je 50 %. Abbildung 1 zeigt sowohl die fehlgeordnete als auch die gemittelte Struktur des  $\text{Te}_2\text{N}_6\text{Li}_4$ -Käfigs. Im Dimer  $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Li}_2]_2$  mit einem  $\text{W}_2\text{N}_6\text{Li}_4$ -Käfig sind alle vier Lithiumatome fehlgeordnet (mit 2/3-Besetzung)<sup>[12]</sup>. Im Hinblick auf die geschätzten Werte von 2.05 bzw. 1.83  $\text{\AA}$  für  $\text{Te}^{IV}$ -N-Einfach- bzw. -Doppelbindungen<sup>[13]</sup> passen der mittlere Te-N-Abstand von 1.980  $\text{\AA}$  und die verzerrt pyramidalen Koordinationssphären an den Te-Zentren mit N-Te-N-Bindungswinkeln von 93.6° gut zu der Beschreibung von **2** als Dilithiumderivat des Tris(*tert*-Butylimido)tellurit-Dianions  $\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3^{2-}$ , das man als Resonanzhybrid **5** darstellen kann (das freie Elektronenpaar am Te-Atom wurde weggelassen).

Es ist eine allgemeine Regel, daß die Li-N-Bindungslängen mit steigender Koordinationszahl der Li-Zentren zunehmen<sup>[14]</sup>; in den  $\text{Te}_2\text{N}_6\text{Li}_4$ -Käfigen von **2** sind jedoch beide Typen von Lithiumatomen dreifach koordiniert. Die mittleren Li-N-Abstände für Li(1) und Li(2) betragen 1.93(2) bzw. 2.07(2)  $\text{\AA}$ , während die mittleren Li-N-Abstände von Li(3a) und Li(3b) 2.08(3), 2.14(3) und 2.20(2)  $\text{\AA}$  groß sind, wobei sich der längste davon in der „Taille“ des Käfigs befindet (Abb. 1a und Schema 1). So kann das Dimer **2** als verzerrtes hexagonales Prisma betrachtet werden (vgl.  $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{NPh})_6]^{[15a]}$  und  $[\text{RAI}(\text{NR}')_6]^{[15b]}$ ). Den Li-Li-Abständen von 2.25(3)–2.35(3)  $\text{\AA}$  kann keine bindende Wechselwirkung zugeschrieben werden<sup>[6]</sup>.

Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^7\text{Li-NMR}$ -Spektren von **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weisen im Temperaturbereich von 185–298 K Singulets bei  $\delta = 1.34$  bzw. 5.7 auf. Organostickstoff-Lithiumverbindungen haben in Lösung meist einen anderen Assoziationsgrad als im Festkörper<sup>[16]</sup>. Um die Struktur von **2** in Lösung vollständig zu charakterisieren, müssen weitere NMR-Untersuchungen und Messungen der Molekülmasse durchgeführt werden.



Die neuartige Käfigverbindung **2** ist das erste strukturell charakterisierte Triimidotellurit-Ion  $\text{Te}(\text{NR})_3^{2-}$ . Die Verbindung  $\text{K}_2[\text{Te}(\text{NH})_3]$  **6**, die vermutlich das unsubstituierte Ion  $\text{K}_2[\text{Te}(\text{NH})_3]$  **6**

$\text{Te}(\text{NH})_3^{2-}$  enthält, wurde schon vor vielen Jahren in nicht angegebener Ausbeute in Form von farblosen Kristallen aus der bemerkenswerten Reaktion von Diphenyltellurid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhalten, aber nur aufgrund analytischer Daten charakterisiert<sup>[21]</sup>. Verbindung **6** ist *hochexplosiv*, wohingegen man **2** ohne Furcht vor Explosionen handhaben kann; es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder THF. Das  $\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3^{2-}$ -Ion ist formal isoelektronisch mit dem Tellurit-Ion  $\text{TeO}_3^{2-}$  und ein potentiell vielseitiger Baustein zum Aufbau von Cyclen (oder Käfigen), die auch andere Hauptgruppenelemente enthalten, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Wird **2** mit zwei Moläquivalenten  $\text{PhPCl}_2$  in Hexan bei  $-100^{\circ}\text{C}$  und anschließend unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur umgesetzt, bilden sich orange Kristalle der spirocyclischen Verbindung **3** sowie elementares Tellur. Komplex **3** wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-spektroskopisch (siehe *Experimentelles*) und durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[17]</sup> charakterisiert. Die spirocyclische Struktur von **3** (Abb. 2) ist

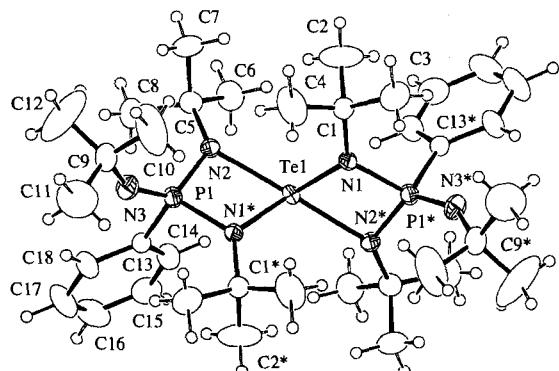


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]:  $\text{Te}(1)\text{-N}(1)$  2.034(5),  $\text{Te}(1)\text{-N}(2)$  2.212(5),  $\text{P}(1)\text{-N}(1)$  1.736(5),  $\text{P}(1)\text{-N}(2)$  1.646(5),  $\text{P}(1)\text{-N}(3)$  1.498(6);  $\text{N}(1)\text{-Te}(1)\text{-N}(1)^*$  103.4(3),  $\text{N}(1)\text{-Te}(1)\text{-N}(2)$  110.6(2),  $\text{N}(1)\text{-Te}(1)\text{-N}(2)^*$  68.2(2),  $\text{N}(2)\text{-Te}(1)\text{-N}(2)^*$  178.2(3),  $\text{Te}(1)\text{-N}(2)\text{-P}(1)$  97.3(2),  $\text{Te}(1)\text{-N}(1)^*\text{-P}(1)$  101.3(3),  $\text{N}(1)^*\text{-P}(1)\text{-N}(2)$  89.7(2). Die Sternchen kennzeichnen symmetriekäquivalente Atome (Symmetrieroberfläche:  $2 - x, y, 1/2 - z$ ).

vergleichbar mit der des erst kürzlich bestimmten vergleichbaren Komplexes  $\text{PhB}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{BPh}$ <sup>[18]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß der Borkomplex aus  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{PhB}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Li}_2$  (im Molverhältnis 1:2) direkt in einer Metathesereaktion entsteht, während bei der Herstellung von **3** ein Redoxprozeß und ein Transfer von  $t\text{Bu}$ -Gruppen vom Tellur zum Phosphorzentrum unter Bildung von elementarem Tellur stattfindet. Die Umsetzung von **2** mit zwei Moläquivalenten  $\text{PhBCl}_2$  liefert dagegen den neuen viergliedrigen  $\text{BN}_2\text{Te}$ -Ring **4** in Form von gelben Kristallen in ca. 30 % Ausbeute, gemeinsam mit dem bekannten cyclischen Tellur(II)-imid ( $t\text{BuNTE}$ )<sub>3</sub><sup>[17]</sup>. Die Struktur von **4** wurde ebenfalls durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 3)<sup>[19]</sup>. Die B-N-Bindungslängen (1.45–1.46  $\text{\AA}$ ) und die fast planare Koordinationsgeometrie an den verbrückenden Stickstoffatomen (Winkelsumme 356.7°) sprechen für einen beträchtlichen Mehrfachbindungsanteil<sup>[20]</sup>. Die endo- und exocyclischen Te-N-Bindungslängen von 2.081 bzw. 1.878  $\text{\AA}$  gleichen denen des Tellurdiimid-Dimers **1**<sup>[7]</sup> sowie Einfach- bzw. Doppelbindungen.

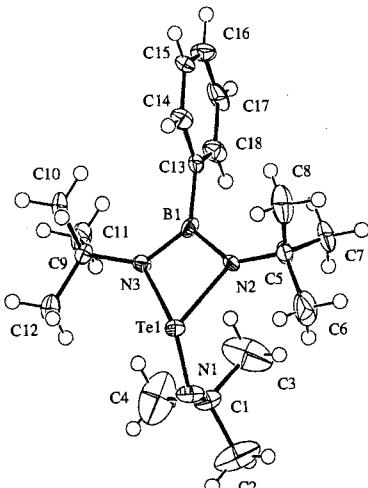


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: B(1)-N(2) 1.46(1), B(1)-N(3) 1.45(1), Te(1)-N(1) 1.878(7), Te(1)-N(2) 2.081(7), Te(1)-N(3) 2.081(6); N(2)-B(1)-N(3) 104.1(8), B(1)-N(2)-Te(1) 93.6(6), B(1)-N(3)-Te(1) 94.1(5), N(2)-Te(1)-N(3) 67.0(3), N(1)-Te(1)-N(2) 113.0(3), N(1)-Te(1)-N(3) 111.8(3).

Im Hinblick auf die erst jüngst bewiesene Fähigkeit des Triothellurit-Ions  $\text{TeS}_3^{2-}$ , mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen neuartige Schichtstrukturen zu bilden<sup>[21]</sup>, lässt dies auch für die Ligandeneigenschaften von **5** auf interessante Ergebnisse hoffen.

#### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von  $t\text{BuNH}_2$  (0.360 g, 4.49 mmol) in 30 mL Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Röhren zu einer orangen Lösung von  $\text{Te}_2(\text{N}t\text{Bu})_4$  (0.60 g, 1.11 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Während sich die Lösung auf  $23^\circ\text{C}$  erwärmt, wird sie fast farblos. Nach 5 h wird das Volumen der Lösung auf ca. 0.5 mL reduziert und die entstehenden farblosen Kristalle schnell mit 5 mL kaltem Toluol ( $-30^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Eine weitere Charge Kristalle erhält man aus dem Filtrat bei  $-20^\circ\text{C}$ , wenn das Volumen auf ca. 1 mL reduziert wird. Die vereinigten Ausbeuten von **2** betragen 0.718 g (1.01 mmol, 91%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.34$  (s);  $^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Te}$ ):  $\delta = 152.6$  (s);  $^7\text{Li-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 4.0 M  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5.7$  (s).

**3:** Eine Lösung von  $\text{PhPCl}_2$  (0.050 g, 0.282 mmol) in 10 mL Hexan wird bei  $-100^\circ\text{C}$  unter Röhren zu einer farblosen Lösung von  $[\text{Li}_2\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3]_2$  (0.100 g, 0.141 mmol) in 20 mL Hexan getropft; dabei entsteht eine orange Lösung. Beim Erwärmen auf  $23^\circ\text{C}$  bildet sich ein schwarzer Niederschlag aus elementarem Tellur. Die Mischung wird weitere 10 h gerührt und danach filtriert. Nach Volumenreduktion des orangen Filtrats auf 3 mL bilden sich innerhalb einiger Stunden große Plättchen. Eine zweite Charge erhält man durch Abkühlen der eingeengten Mutterlauge (ca. 0.5 mL) auf  $-20^\circ\text{C}$ . Die vereinigten Ausbeuten von **3** betragen 87 mg (0.113 mmol, 40%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.9-8.1$  (m), 7.05–7.3 (m, 5 H), 1.66 (d,  $J = 1.46$  Hz, 9 H), 1.60 (s, 9 H), 1.35 (s, 9 H).  $^{31}\text{P}({}^1\text{H})\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -37.9$  [s,  $J({}^{125}\text{Te}, {}^{31}\text{P}) = 121.5$  Hz];  $^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Te}$ ):  $\delta = -254.0$  [t,  $J({}^{125}\text{Te}, {}^{31}\text{P}) = 124.2$  Hz].

**4:** Eine Lösung von  $\text{PhBCl}_2$  (0.118 g, 0.741 mmol) in 5 mL Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von  $[\text{Li}_2\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3]_2$  (0.263 g, 0.371 mmol) in 20 mL Toluol gegeben. Die farblose Lösung wird innerhalb von 20 min orange. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt hat, wird noch 2 h weitergerührt und danach durch eine feine Fritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 2 mL Diethylether gelöst. Nach Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  können farblose Kristalle von **4** (0.092 g, 0.215 mmol, 29%) isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.2-7.6$  (m, 5 H), 1.70 (s, 9 H), 1.11 (s, 18 H);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 36.0$  (s). Nach der Isolierung von **4** erhalten wir einige orangefarbene Kristalle von  $\text{Te}_3(\text{N}t\text{Bu})_3$  (identifiziert aus  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten [7]) aus einer Pentan-Lösung des Rückstands.

Von **2**, **3** und **4** erhielten wir zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 27. Juni 1995 [Z 8140]

**Stichworte:** Heterocyclen · Lithiumverbindungen · Stickstoffverbindungen · Tellurverbindungen · Tris(*tert*-butylimido)tellurit

- [1] S. Strecker, C. Mahr, *Z. Anorg. Chem.* **1934**, 221, 199.
- [2] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 1071.
- [3] a) M. Björgvinnsson, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1992**, 10, 2353; b) A. Haas, J. Kasprowski, M. Pryka, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 301.

- [4] a) H. W. Roesky, J. Münenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 61; b) J. Münenberg, H. W. Roesky, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2986.
- [5] M. Björgvinnsson, T. Heinze, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1677.
- [6] A. Haas, M. Pryka, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 11.
- [7] T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2359.
- [8] a) J. Kuypers, K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 64; b) J. Kuypers, P. C. Keizer, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 1.
- [9] a) F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 127; b) S. Freitag, W. Kolodziejek, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3479.
- [10] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1277.
- [11] Kristalldaten für **2**:  $C_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $M = 354.85$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62),  $a = 19.380(3)$ ,  $b = 17.551(4)$ ,  $c = 10.341(2)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 3517(1)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.366 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1448$ ,  $\lambda = 0.71069$   $\text{\AA}$ ,  $T = 220(1)$  K,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 16.79 \text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer mit der  $\omega/2\theta$ -Methode gesammelt. Dazu wurde ein farbloser, prismenförmiger Kristall ( $0.45 \times 0.30 \times 0.28$  mm $^3$ ) in einer Glaskapillare präpariert. Von 3533 gemessenen Reflexen wurden 2040 als beobachtet eingestuft ( $I > 3.00 \sigma(I)$ ). Die Daten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer Absorptionskorrektur unterzogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SAPI91; Fan Hai-Fu, Rigaku Corp., Tokio, 1991) gelöst und mit der Fourier-Methode erweitert (DIRDIF92). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Eines der Lithiumatome ist fehlgeordnet und auf zwei Lagen ( $\text{Li}(3a)$ ,  $\text{Li}(3b)$ ) mit gleicher Besetzung verteilt. Die Wasserstoffatome wurden berechnet, jedoch nicht verfeinert. Die Verfeinerung (volle Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren) konvergierte bei  $R = 0.036$  und  $R_w = 0.036$ . Alle Berechnungen für **2**, **3** und **4** wurden mit dem Programm paket *xtsan* (Molecular Structure Corp.) durchgeführt [19 b].
- [12] A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 896.
- [13] a) J. Münenberg, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, S. Besser, R. Herbst-Irmer, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 199; b) H. W. Roesky, J. Münenberg, R. Bohra, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 339.
- [14] M. Veith, S. Müller-Becker in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, 1992, S. 132.
- [15] a) T. Hascall, K. Ruhland-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 356; b) C. E. Housecroft, *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, Oxford University Press, Oxford, 1994, S. 24.
- [16] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 58.
- [17] Kristalldaten für **3**:  $C_{36}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{P}_2\text{Te}$ ,  $M = 770.49$ , monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15),  $a = 26.598(4)$ ,  $b = 9.195(1)$ ,  $c = 17.799(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 109.24(1)$ °,  $V = 4109(1)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.245 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1616$ ,  $\lambda = 0.71069$   $\text{\AA}$ ,  $T = 296(1)$  K,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.32 \text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden von einem orangen Plättchen ( $0.4 \times 0.45 \times 0.07$  mm $^3$ ), das in einer Glaskapillare montiert wurde, gesammelt. Von 3975 gemessenen Reflexen wurden 2043 als beobachtet eingestuft ( $I > 3.00 \sigma(I)$ ). Die Daten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur unterzogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SAPI91) gelöst und mit der Fourier-Methode erweitert. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung (volle Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren) konvergierte bei  $R = 0.044$  und  $R_w = 0.043$ . Siehe auch Lit. [19 b].
- [18] H.-J. Koch, H. W. Roesky, S. Besser, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 571.
- [19] a) Kristalldaten für **4**:  $C_{18}\text{H}_{32}\text{BN}_3\text{Te}$ ,  $M = 428.88$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61),  $a = 19.845(2)$ ,  $b = 17.799(2)$ ,  $c = 11.656(2)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 4117.1(8)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.384 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1744$ ,  $\lambda = 0.71069$   $\text{\AA}$ ,  $T = 150$  K,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 14.48 \text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden von einem farblosen Plättchen ( $0.55 \times 0.30 \times 0.17$  mm $^3$ ) gesammelt, das auf einem Glasfaden befestigt war. Von 5280 gemessenen Reflexen wurden 2634 als beobachtet eingestuft ( $I > 3.00 \sigma(I)$ ). Die Daten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer Absorptionskorrektur unterzogen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (PATTY) und mit der Fourier-Methode erweitert. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung (volle Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren) konvergierte bei  $R = 0.051$  und  $R_w = 0.055$ . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2**–**4** können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [20] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, 1984, S. 1062.
- [21] T. J. McCarthy, X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2944; b) X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1890; c) *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1238.