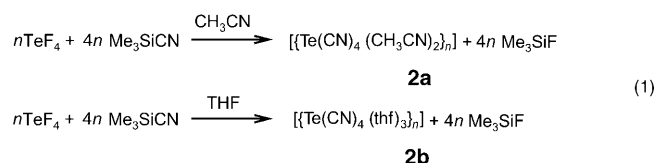


# Synthese und Strukturuntersuchung von Tellurtetracyanid-Solvaten: Pseudopolymorphie bei $\text{Te}(\text{CN})_4$ und $\text{TeF}_4$ \*\*

Dieter Lentz\* und Małgorzata Szwak

Das 1908 entdeckte Tellurdicyanid (**1**)<sup>[1]</sup> galt bis vor kurzem als einzige bekannte binäre Cyanverbindung des Tellurs. Seine Chemie blieb allerdings weitgehend unerforscht, und es wurden auch nur wenige spektroskopische Daten ermittelt.<sup>[2]</sup> Kürzlich berichteten Klapötke et al. über die Untersuchung der Kristallstruktur von **1** sowie die Synthese eines äußerst instabilen Tellurtetracyanids, das durch ein Raman-Spektrum und seinen Zerfall in **1** und Dicyan charakterisiert wurde.<sup>[3]</sup> Außerordentlich explosives Tellurtetraazid wurde von Klapötke et al.<sup>[4]</sup> und Christe et al. erhalten,<sup>[5]</sup> doch fehlen auch für diese Verbindung Strukturdaten. Weitere homoleptische Pseudohalogenide des Tellurs in der Oxidationsstufe iv sind unseres Wissens nicht bekannt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Pseudohalogenverbindungen der Chalkogene haben wir Tellurtetrafluorid mit Trimethylsilylcyanid (TMSCN) in Acetonitril oder Tetrahydrofuran umgesetzt und dabei die kristallinen Tellurtetracyanid-Solvate  $[\{\text{Te}(\text{CN})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_n]$  (**2a**) und  $[\{\text{Te}(\text{CN})_4(\text{thf})_3\}_n]$  (**2b**) erhalten [Gl. 1]. Beide Verbindungen verlieren



das eingelagerte Lösungsmittel leicht und zersetzen sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur sowohl im Feststoff als auch in Lösung zu **1** ( $\delta(^{125}\text{Te}, \text{THF}) = 547 \text{ ppm}$ ,  $\delta(^{13}\text{C}, \text{THF}) = 86.6 \text{ ppm}$ ) und Dicyan ( $\tilde{\nu}(\text{CN}, \text{Gasphase}) = 2157 \text{ cm}^{-1}$ ). Dennoch gelang es, **2b** und die gemischt substituierten Verbindungen  $\text{TeF}_x(\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 4, 2, 1$ ) durch  $^{125}\text{Te}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen zu charakterisieren

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, M. Szwak  
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
Institut für Chemie – Anorganische und Analytische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8385-2424  
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

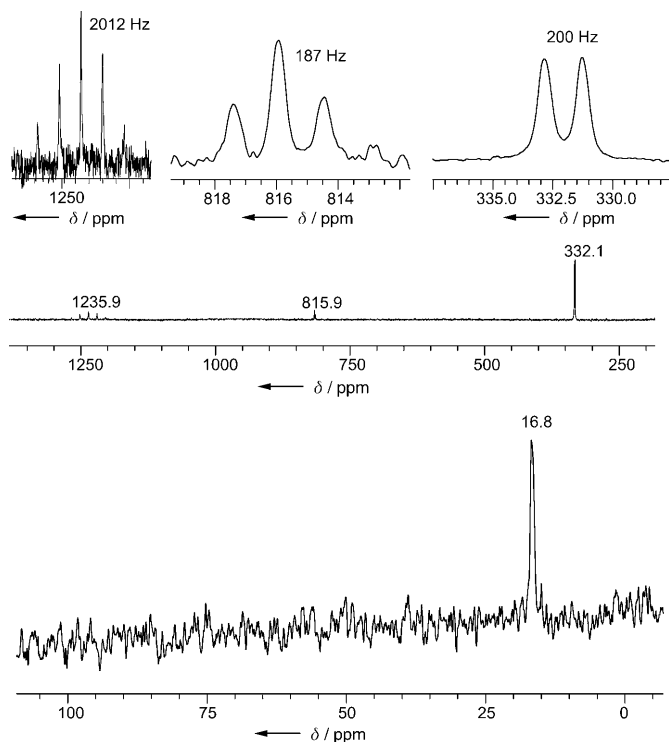
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sowie die Strukturen von **2a** und **2b** durch Einkristallstrukturanalyse aufzuklären (Abbildungen 2–4).<sup>[6]</sup>

Das <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum (Abbildung 1) einer Mischung aus TeF<sub>4</sub> und einem Unterschuss an TMSCN in [D<sub>8</sub>]THF zeigt



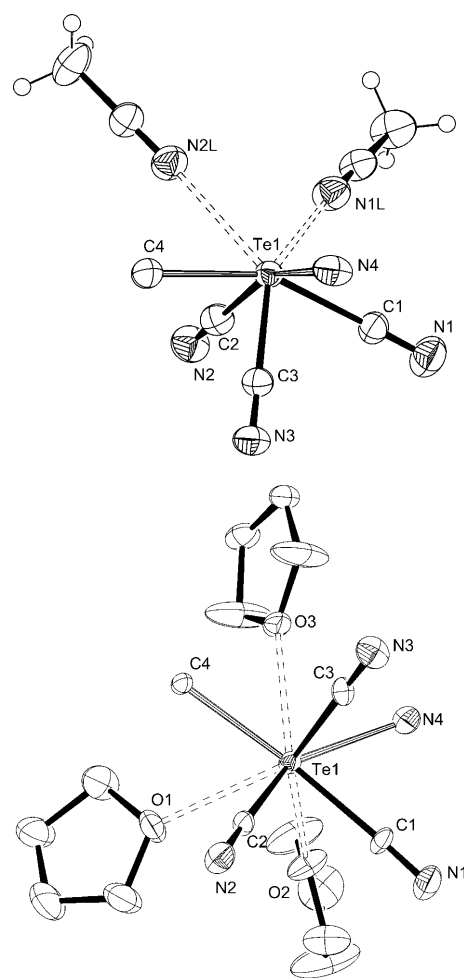
**Abbildung 1.** <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum von TeF<sub>x</sub>(CN)<sub>4-x</sub> (*x* = 4, 2, 1) bei –100°C (oben) und **2b** bei –80°C (unten) in [D<sub>8</sub>]THF, externer Standard: Dimethyltellurid.

bei –100°C ein Quintett bei  $\delta = 1235.9$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 2012$  Hz) für TeF<sub>4</sub>, ein Triplet bei  $\delta = 815.9$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 187$  Hz) für TeF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> und ein Dublett bei  $\delta = 332.1$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 200$  Hz) für TeF(CN)<sub>3</sub>. Entsprechend finden sich im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum außer dem Signal für Me<sub>3</sub>SiF noch drei Signale mit <sup>125</sup>Te-Satelliten bei  $\delta = -45.1$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 2000$  Hz) für TeF<sub>4</sub>,  $\delta = -12.8$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 196$  Hz) für TeF(CN)<sub>3</sub> und  $\delta = -80.3$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) \approx 182$  Hz) für TeF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>. Bei –100°C erfolgt also kein intermolekularer Austausch der Fluoridsubstituenten. Die kleinen <sup>19</sup>F-<sup>125</sup>Te-Kopplungskonstanten in TeF<sub>x</sub>(CN)<sub>4-x</sub> (*x* = 1, 2) im Vergleich mit jenen von TeF<sub>4</sub> und TeF<sub>2</sub>(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 2812$  Hz)<sup>[7]</sup> lassen darauf schließen, dass sich in diesen Verbindungen die Fluoratome in den axialen Positionen der nach dem VSEPR-Modell zu erwartenden  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Struktur befinden, wie dies auch für TeF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[8]</sup> ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 234$  Hz) beobachtet wurde. Im Falle von TeF<sub>4</sub> erfolgt selbst bei –100°C ein schneller intramolekularer Austausch. Beim Erwärmen verschwinden die skalaren Kopplungen der <sup>19</sup>F-Kerne mit dem <sup>125</sup>Te-Kern aufgrund intermolekularer Fluorid austauschs.

Die Aufnahme der <sup>125</sup>Te- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2b** bei –80°C wird durch die geringe Löslichkeit von **2b** in THF stark erschwert; eine gesättigte Lösung enthält ca. 25–50  $\mu\text{mol}$  **2b** in 0.7–1.0 mL [D<sub>8</sub>]THF. Das <sup>125</sup>Te-NMR-Spek-

trum von **2b** zeigt bei –80°C ein Singulett bei  $\delta = 16.8$  ppm, das sich beim Erwärmen auf –30°C zu  $\delta = 45.0$  ppm verschiebt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei –80°C findet man außer den Signalen von Trimethylfluorsilan und dem Lösungsmittel [D<sub>8</sub>]THF zwei Signale bei  $\delta = 111.6$  und 114.2 ppm, die den CN-Substituenten zugeordnet werden. <sup>125</sup>Te-Satelliten sind bei dem gegebenen Signal-Rausch-Verhältnis nicht zu erkennen. Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum (–80°C) von **2b** zeigt drei Banden für die CN-Valenzschwingungen bei 2153 (m), 2178 (w) und 2185 cm<sup>–1</sup> (w).

Die Festkörperstrukturen von **2a** und **2b** unterscheiden sich stark von der für das isolierte Te(CN)<sub>4</sub>-Molekül mit Ab-initio-Methoden berechneten Struktur<sup>[3]</sup> mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie ( $\psi$ -trigonal-bipyramidal unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares), da im Festkörper sowohl **2a** als auch **2b** Koordinationspolymere in Form gewinkelter Ketten bilden (Abbildungen 2–4). Beide Verbindungen haben trigonal-



**Abbildung 2.** Struktur der Monomereinheit von **2a** (ORTEP,<sup>[15]</sup> Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, oben) und **2b** (ORTEP,<sup>[15]</sup> Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, unten) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **2a/2b**: Te1–C1 2.217(4)/2.166(7), Te1–C2 2.102(4)/2.157(7), Te1–C3 2.116(4)/2.086(7), Te1–C4 2.397(3)/2.482(7), Te1–N4 2.601(4)/2.567(8); C4–Te1–N4 91.0(1)/128.1(2), C1–Te1–C2 86.9(1)/78.2(3), C1–Te1–C3 79.1(1)/84.4(3), C2–Te1–C3 86.0(1)/86.6(3), C1–Te1–C4 154.3(1)/148.2(3), C2–Te1–N4 158.5(1)/149.1(3).

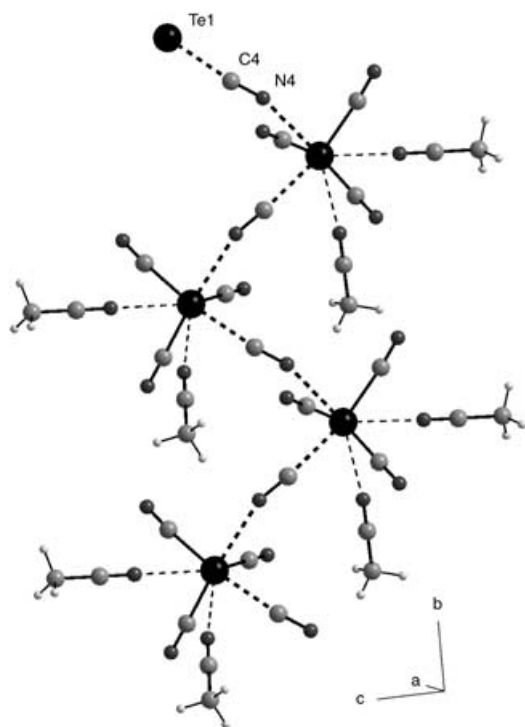


Abbildung 3. Polymerkette von **2a** (Diamond<sup>[16]</sup>).

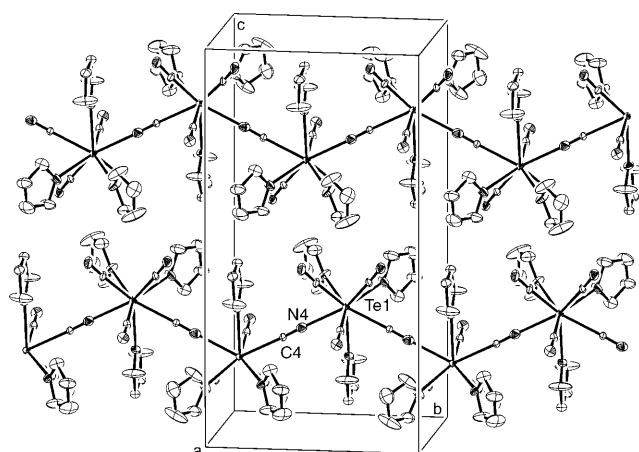


Abbildung 4. Elementarzelle von **2b** (ORTEP,<sup>[15]</sup> Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome).

pyramidale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Baueinheiten, die unter Koordinationserweiterung über unsymmetrische CN-Brücken ( $\text{Te}-\text{C} < \text{Te}-\text{N}$ ) zu Ketten verknüpft sind. Die  $\text{Te}-\text{C}$ -Abstände zu den terminalen CN-Gruppen liegen zwischen 2.086 und 2.217 Å. In **2a** findet man zwei kleine Abstände und einen größeren Abstand, während in **2b** ein kleiner Abstand und zwei etwas größere Abstände auftreten. Die  $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$ -Bindungswinkel liegen zwischen 78 und 87° (ein kleiner und zwei größere Bindungswinkel).

Die Strukturen von **2a** und **2b** unterscheiden sich in der Verknüpfung der  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Einheiten und der Koordination der Solvat-Moleküle. In **2a** wird die trigonale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Pyramide durch die Brückenatome C4 ( $d_{\text{Te1}-\text{C4}} = 2.397(3)$  Å) und N4 ( $d_{\text{Te1}-\text{N4}} = 2.601(4)$  Å) zur stark verzerrten quadrati-

schen Pyramide ergänzt. Beide Abstände sind deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien.<sup>[9]</sup> Der Bindungswinkel zu den Brückenatomen ( $\angle_{\text{C4}-\text{Te1}-\text{N4}}$ ) beträgt 91.0(1)°. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre durch die beiden Acetonitril-Moleküle, die sehr große  $\text{Te}-\text{N}$ -Abstände (2.728(4), 2.866(4) Å) aufweisen. Für **2b** ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings ist die quadratische Pyramide noch stärker verzerrt und  $d_{\text{Te1}-\text{C4}}$  mit 2.482(7) Å noch größer. Auch fällt der Winkel zu den Brückenatomen mit 128.1(2)° deutlich größer aus. Drei THF-Moleküle sind durch Dipolwechselwirkungen in großem Abstand (2.700(7)–2.774(7) Å) an das Telluratom koordiniert. In beiden Strukturen ist der Platz, der dem freien Elektronenpaar zugeschrieben werden kann, frei von Lösungsmittelmolekülen und Ligandaten. Beide Verbindungen lassen sich als  $[\text{Te}(\text{CN})_3]\text{CN}$  beschreiben, allerdings kommt in **2b** der ionische Charakter noch mehr zum Tragen.

Zum Vergleich wurden auch die Strukturen der bisher noch nicht charakterisierten Solvate  $[\text{TeF}_4(\text{thf})_2]$  (**3a**)<sup>[6]</sup> (Abbildung 5) und  $[\{\text{TeF}_4(\text{toluol})\}_n]$  (**3b**)<sup>[6]</sup> (Abbildung 6) aufge-

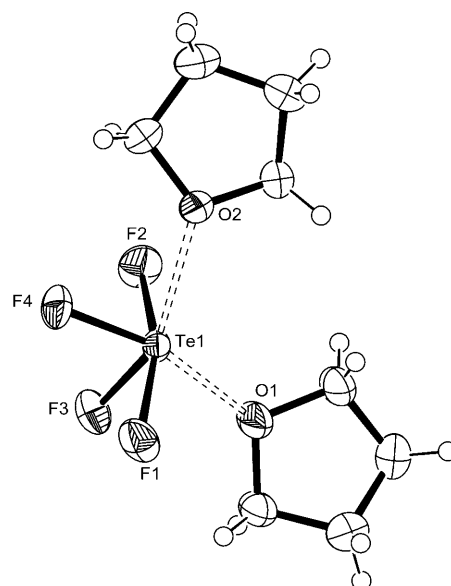
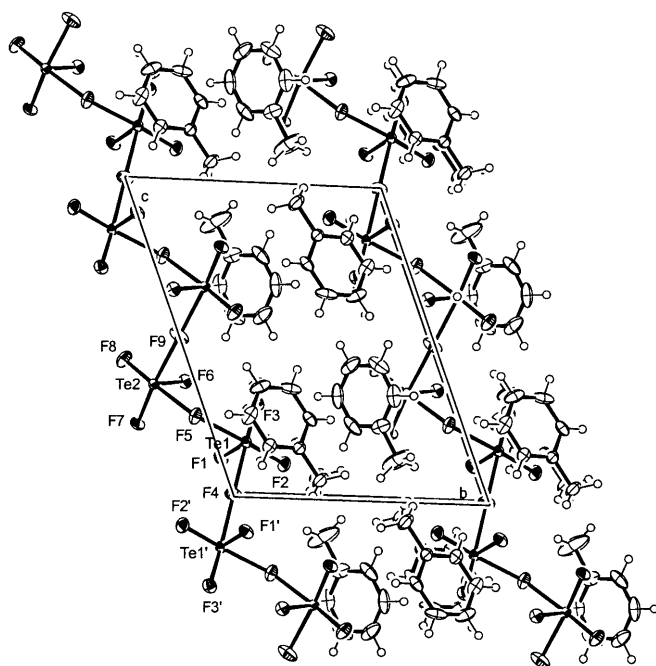


Abbildung 5. Struktur von **3a** (ORTEP,<sup>[15]</sup> Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Te1}-\text{F1}$  1.966(2),  $\text{Te1}-\text{F2}$  1.941(2),  $\text{Te1}-\text{F3}$  1.862(2),  $\text{Te1}-\text{F4}$  1.867(2),  $\text{Te1}-\text{O1}$  2.448(2),  $\text{Te1}-\text{O2}$  2.697;  $\text{F1}-\text{Te1}-\text{F2}$  161.33(7),  $\text{F3}-\text{Te1}-\text{F4}$  86.98(6),  $\text{F1}-\text{Te1}-\text{F3}$  80.97(6),  $\text{F1}-\text{Te1}-\text{F4}$  84.74(7),  $\text{F2}-\text{Te1}-\text{F3}$  82.15(7),  $\text{F2}-\text{Te1}-\text{F4}$  86.45,  $\text{F3}-\text{Te1}-\text{O2}$  155.89,  $\text{F4}-\text{Te1}-\text{O1}$  160.89(7),  $\text{O1}-\text{Te1}-\text{O2}$  122.95.

klärt. Überraschenderweise ist **3a** im Unterschied zu **2a**, **2b** und **3b** aus monomeren,  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen  $\text{TeF}_4$ -Einheiten mit der entsprechend dem VSEPR-Modell zu erwartenden  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Struktur aufgebaut. Erwartungsgemäß sind die Abstände zu den axialen Fluoratomaten ca. 0.1 Å größer als zu den äquatorialen Fluoratomaten. Wegen des sterischen Einflusses des freien Elektronenpaars am Tellur sind die Winkel  $\angle_{\text{F1}-\text{Te1}-\text{F2}}$  bzw.  $\angle_{\text{F3}-\text{Te1}-\text{F4}}$  deutlich kleiner als 180 und 120°. Es fällt auf, dass  $d_{\text{Te1}-\text{O1}}$  mit 2.448(2) Å deutlich kleiner ist als  $d_{\text{Te1}-\text{O2}}$  mit 2.697(2) Å und die entsprechenden  $\text{Te}-\text{O}$ -Abstände in **2b**.



**Abbildung 6.** Elementarzelle von **3b** (ORTEP,<sup>[15]</sup> Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Blick entlang  $\bar{1}00$ ). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te–F(apical) 1.846(3)–1.847(4), Te–F(basal) 1.873(4)–1.886(4), Te–F(Brücke) 2.171(4)–2.23(4), Te1–C(arom.) 3.151(7)–3.449(7), Te2–C(arom.) 3.202(7)–3.356(7); F5–Te2–F9 95.33(9), F4–Te1–F5 100.39(9).

Die Strukturen von **2a** und **2b** lassen sich mit den Strukturen von **3b** (Abbildung 6) und von kristallinem Tellurtetrafluorid vergleichen,<sup>[10]</sup> in denen die trigonal-pyramidalen  $\text{TeF}_3$ -Einheiten durch zwei *cis*-ständige Brückenfluoratomene zur quadratischen Pyramide ergänzt werden. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe in **3b** sind 3.151(7)–3.449(7) Å von den nächsten Telluratomen entfernt. Diese Abstände sind damit kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.8 Å).<sup>[11]</sup> Tellurtetrachlorid hingegen ist tetramer mit einer Heterocubanstruktur, die durch Verknüpfung von vier  $\text{TeCl}_3$ -Einheiten durch Brückenchloratome entsteht.<sup>[12]</sup>

Überraschend ist, dass mit dem gleichen Solvat-Molekül, Tetrahydrofuran,  $\text{TeF}_4$  eine pseudopolymorphe Struktur mit isolierten  $\text{TeF}_4$ -Einheiten bildet,  $\text{Te}(\text{CN})_4$  dagegen ein Koordinationspolymer, das als  $[\{\text{Te}(\text{CN})_3(\text{thf})_3(\mu\text{-CN})\}_n]$  zu beschreiben ist. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Solvat-Moleküle auf die supramolekulare Chemie und die Bildung pseudopolymorpher Strukturen<sup>[13]</sup> der Tellurhalogenide und -pseudohalogenide sind derzeit in Arbeit.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheizten Apparaturen unter Argon oder im Vakuum durchgeführt.  $\text{TeF}_4$  wurde in einem automatischen Handschuhkasten gehandhabt. Flüchtige Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und an einer Vakuumapparatur einkondensiert.

**2a:** Zu 0.2 g (1 mmol)  $\text{TeF}_4$  in einem 50-mL-Schlenk-Kolben werden 5 mL Acetonitril kondensiert, und das  $\text{TeF}_4$  wird durch Erwärmen auf Raumtemperatur gelöst. Zu 0.45 g (4.5 mmol)

TMSCN in einem 50-mL-Schlenk-Kolben werden 4 mL Acetonitril kondensiert. Zunächst wird auf Raumtemperatur erwärmt, und danach werden beide Lösungen erneut auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Belüften mit Argon wird die  $\text{TeF}_4$ -Lösung durch einen Teflonschlauch zur TMSCN-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf  $-6^\circ\text{C}$  erwärmt. Die farblose klare Reaktionslösung wird im Kältebad in einem Tiefkühlschrank ( $-30^\circ\text{C}$ ) aufbewahrt. Über Nacht kristallisiert **2a** in Form farbloser, blättchenförmiger Kristalle aus.

**2b:** Zu 0.1 g (0.5 mmol)  $\text{TeF}_4$  in einem 50-mL-Schlenk-Kolben werden 15 mL THF kondensiert, und das  $\text{TeF}_4$  wird durch Erwärmen auf Raumtemperatur gelöst. Zu 0.25 g (2.5 mmol) TMSCN in einem 100-mL-Schlenk-Kolben werden 20 mL THF kondensiert, das TMSCN wird bei Raumtemperatur gelöst und die Mischung auf  $-68^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Belüften mit Argon wird die auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte  $\text{TeF}_4$ -Lösung über einen Teflonschlauch innerhalb von 5 min unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf  $-6^\circ\text{C}$  erwärmt (von  $-10$  nach  $-6^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min). Ein Großteil des Lösungsmittels und Trimethylfluorsilan ( $^{19}\text{F}$ -NMR, Decett bei  $\delta = -157$  ppm) werden bei  $-68^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt. Nach erneutem Erwärmen auf  $-8^\circ\text{C}$  wird der Kolben mit dem Kältebad in einer Tiefkühltruhe ( $-84^\circ\text{C}$ ) aufbewahrt. Über Nacht kristallisiert **2b** in Form nadelförmiger, farbloser Kristalle aus.

**3a:** Kristalle von **3a** wurden erstmals erhalten, nachdem beim Versuch der Umsetzung von  $\text{TeF}_4$  mit einem Äquivalent TMSCN in Toluol der bei Raumtemperatur im Vakuum nicht flüchtige Rückstand aus THF umkristallisiert wurde (bei  $-80^\circ\text{C}$ ). Die Verbindung kann auch direkt durch Kristallisation von  $\text{TeF}_4$  aus THF erhalten werden.

**3b:** Kristalle von **3b** werden durch langsames Abkühlen einer Lösung von 0.1 g (0.5 mmol)  $\text{TeF}_4$  in 1.5 mL Toluol auf  $-84^\circ\text{C}$  erhalten.

NMR-Spektren: 5–10 mg  $\text{TeF}_4$  werden in einem Handschuhkasten in ein 5-mm-Duran-Glas-NMR-Rohr mit Magnetührstab und Schliff gefüllt. Hierzu werden an einer Glasvakuumapparatur ca. 0.5 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  unter Kühlung mit fl.  $\text{N}_2$  kondensiert. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur löst sich das  $\text{TeF}_4$  vollständig. Nun werden weitere ca. 0.3 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  sowie ca. 25 mg TMSCN unter Kühlung mit fl.  $\text{N}_2$  kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam unter Rühren auf  $-6^\circ\text{C}$  erwärmt. Der Magnetührstab wird aus der Lösung genommen, die Probe mit fl.  $\text{N}_2$  gekühlt und das NMR-Rohr im Vakuum abgeschmolzen. Bis zur Messung werden die Proben bei  $-84^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Messung erfolgte an einem JEOL-Lambda-400-Multikern-NMR-Spektrometer bei Temperaturen zwischen  $-100$  und  $-20^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 17. Januar 2005,  
veränderte Fassung am 7. April 2005  
Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

**Stichwörter:** Cyanide · Festkörperstrukturen · Pseudohalogene · Pseudopolymorphie · Tellur

- [1] H. E. Cocksedge, *J. Chem. Soc.* **1908**, 93, 2175–2177.
- [2] H. P. Fritz, H. Keller, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1524–1533.
- [3] T. M. Klapötke, B. Krumm, J. C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4764–4769.
- [4] T. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6024–6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5843–5846.
- [5] R. Haiges, J. A. Boat, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851.
- [6] Kristallstrukturanalysen: Farblose Kristalle von **2a**, **2b**, **3a** und **3b** wurden wie oben beschrieben erhalten. Einige Kristalle werden zusammen mit etwas Mutterlauge mit einer Pipette auf ein Filterpapier übertragen, das sich im Stickstoffkaltgasstrom



einer in der Literatur<sup>[14]</sup> beschriebenen Apparatur befindet. Unter dem Mikroskop wird ein geeigneter Kristall ausgewählt, mit Siliconfett auf einem Glasfaden befestigt und ohne Unterbrechung der Kühlung in den Kaltgasstrom eines Diffraktometers überführt. BRUKER-AXS, SMART CCD, MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 173 \text{ K}$ . **2a**: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Te,  $M = 313.79$ , monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 6.006(1)$ ,  $b = 8.328(2)$ ,  $c = 11.976(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.097(8)^\circ$ ,  $V = 598.6(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.741 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.464 \text{ mm}^{-1}$ , 7471 gemessene Reflexe, gemittelt zu 3597 [ $R(\text{int}) = 0.014$ ] kristallographisch unabhängigen Reflexen, empirische Absorptionskorrektur (SADABS<sup>[17]</sup>), Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97<sup>[18]</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop auf berechneten Positionen (riding model), 138 verfeinerte Parameter, GOOF = 1.083,  $R_1 = 0.0188$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.0488$  (alle Daten),  $\rho(\text{max./min}) = 0.996$  und  $-0.383 \text{ e \AA}^{-3}$ , Flack-Parameter 0.00(2); eine Vertauschung von C4 und N4 führt zu  $R_1 = 0.0200$ , sodass die Zuordnung der Stickstoff- und Kohlenstoffatome eindeutig ist. **2b**: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Te,  $M = 447.99$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.473(2)$ ,  $b = 11.030(3)$ ,  $c = 20.505(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.627(7)^\circ$ ,  $V = 1914.3(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.554 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.574 \text{ mm}^{-1}$ , 17163 gemessene Reflexe, gemittelt zu 3927 [ $R(\text{int}) = 0.113$ ] kristallographisch unabhängigen Reflexen, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97<sup>[18]</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop auf berechneten Positionen (riding model), 217 verfeinerte Parameter, GOOF = 1.035,  $R_1 = 0.0566$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1474$  (alle Daten),  $\rho(\text{max./min}) = 1.416$  und  $-0.851 \text{ e \AA}^{-3}$ , es wurde nicht versucht, eine Fehlordnung einiger Kohlenstoffatome der THF-Moleküle, die sich in sehr großen anisotropen Auslenkungsparametern äußert, mit Splitatomlagen zu verfeinern. **3a**: C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Te,  $M = 347.81$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.816(2)$ ,  $b = 9.390(2)$ ,  $c = 10.465(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109.140(4)$ ,  $\beta = 101.744(6)$ ,  $\gamma = 100.421(5)^\circ$ ,  $V = 596.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.935 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.524 \text{ mm}^{-1}$ , 7429 gemessene Reflexe, gemittelt zu 3579 [ $R(\text{int}) = 0.0134$ ] kristallographisch unabhängigen Reflexen, empirische Absorptionskorrektur (SADABS<sup>[17]</sup>), Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97<sup>[18]</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop auf berechneten Positionen (riding model), 137 verfeinerte Parameter, GOOF = 1.059,  $R_1 = 0.0191$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.0475$  (alle Daten),  $\rho(\text{max./min}) = 0.984$  und  $-0.501 \text{ e \AA}^{-3}$ . **3b**: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Te,  $M = 295.73$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.583(2)$ ,  $b = 10.446(2)$ ,  $c = 13.131(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107.632(4)$ ,  $\beta = 96.929(4)$ ,  $\gamma = 108.243(4)^\circ$ ,  $V = 914.4(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.148 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.260 \text{ mm}^{-1}$ , 11412 gemessene Reflexe, gemittelt zu 5418 [ $R(\text{int}) = 0.0239$ ] kristallographisch unabhängigen Reflexen, em-

pirische Absorptionskorrektur (SADABS<sup>[17]</sup>), Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97<sup>[18]</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop auf berechneten Positionen (riding model), 222 verfeinerte Parameter, GOOF = 1.166,  $R_1 = 0.0384$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.0735$  (alle Daten),  $\rho(\text{max./min}) = 1.437$  und  $-0.903 \text{ e \AA}^{-3}$ . CCDC-259967 (**2a**), CCDC-259968 (**2b**), CCDC-259969 (**3a**) und CCDC-260727 (**3b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- [7] R. Damerius, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2821–2826; M. J. Collins, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2608–2614.
- [8] D. Naumann, S. Herberg, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 19, 205–212; H. Breut, B. Wilkes, D. Naumann, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1113–1115.
- [9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**; *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, (Hrsg.: L. Sutton), Spec. Publ. 11 and 18, The Chemical Society London, **1958** und **1965**; C. H. Suresh, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5940–5944; P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 505–511. Die angegebenen Kovalenzradien von Tellur liegen zwischen 1.35 und 1.40 Å, die für sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatome um 0.77 Å und für Stickstoffatome zwischen 0.70 und 0.75 Å.
- [10] R. Kniep, L. Korte, R. Kryschie, W. Poll, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 351–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 388–389; A. J. Edwards, F. E. Hewaidy, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2977–2980.
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [12] A. Alemi, E. Soleimani, Z. A. Starikova, *Acta Chim. Slov.* **2000**, 47, 89–98; B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2795–2800.
- [13] J. Ulrich, M. J. Jones, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 19–23.
- [14] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 1806–1813.
- [15] ORTEP3 for Windows – L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [16] DIAMOND Version 2.1d – K. Brandenburg, Crystal Impact GbR **1996**.
- [17] SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1996**; R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33–38.
- [18] SHELX97—Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1998**.