

Kurzmitteilung / Short Communication

Synthese und Struktur eines viergliedrigen Tellur – Stickstoff-Rings

Jörg Münzenberg, Mathias Noltemeyer und Herbert W. Roesky*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Juli 1989

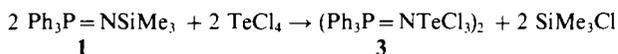
Key Words: Phosphoranes, imino- / Tellurium, pentacoordinated

Synthesis and Structure of a Four-Membered Tellurium – Nitrogen Ring

Reaction of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**1**) with TeCl_4 leads to $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{NTeCl}_3)_2$ (**3**). Single crystals of **3** were obtained by recrystallization from CH_2Cl_2 ; they contain two molecules of solvent. **3** forms a four-membered planar Te_2N_2 ring with alternating Te – N bonds.

Die Chemie der acyclischen und cyclischen Schwefel – Stickstoff-Verbindungen ist in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden¹⁾. Im Gegensatz dazu sind die Beiträge aus der Selen – Stickstoff-Chemie²⁾ bescheiden und Tellur – Stickstoff-Verbindungen weitgehend unbekannt³⁾. Die Entwicklung in der Schwefel – Stickstoff-Chemie ist hauptsächlich durch die zentrale Rolle des S_4N_4 geprägt. Während das entsprechende Se_4N_4 wegen seines hochexplosiven Charakters nur einen begrenzten Einsatz gestattet, ist eine definierte Verbindung im Tellur-System unbekannt. Bei der Reaktion von Tellurhalogeniden mit wasserfreiem Ammoniak nimmt man die Bildung von Tellurnitriden an. Struktur und Zusammensetzung sind nicht gesichert⁴⁾.

In einer Reihe von Arbeiten konnten wir und andere zeigen, daß sich Se – N-Bindungen durch geeignete Substituenten stabilisieren lassen^{2,5)}. So reagiert $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**1**) mit SeCl_4 zu $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSeCl}_3$ (**2**) einem über Chloro-Brücken verknüpften Dimeren. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **2** eine besonders kurze Se – N-Bindung enthält, so daß der $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Ligand sehr geeignet erschien auch Te – N-Bindungen zu stabilisieren. Dazu haben wir **1** mit TeCl_4 in Toluol umgesetzt.



$(\text{Ph}_3\text{P}=\text{NTeCl}_3)_2$ (**3**) entsteht in 63proz. Ausbeute als gelblicher, kristalliner Feststoff. In der Gasphase beobachtet man im FI-Massenspektrum als schwerstes Ion $\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_2$ ($m/z = 476$). Wir nahmen zunächst eine Verknüpfung über Chloro-Brücken an, wie sie aus der Struktur des TeCl_4 bekannt ist⁶⁾. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{NTeCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Abb. 1) zeigt jedoch, daß die Dimerenbildung über Stickstoff-Atome erfolgt und ein viergliedriger Te_2N_2 -Ring entsteht. Das Molekül **3** (Abb. 1) ist centrosymmetrisch, und Te_2N_2 ist daher planar. Während im TeCl_4 das Tellur-Atom verzerrt oktaedrisch koordiniert ist und das freie Elektronenpaar weitgehend delokalisiert ist, beobachtet man in **3** eine tetragonal-pyramidale Anordnung des Tellurs. Unter Berücksichtigung des sterisch wirksamen freien Elektronenpaares kommt man zu einer Ψ -oktaedrischen Umgebung am Tellur-Atom. Der Phenyl-Rest C_{11} bis C_{16} steht ekliptisch zu Te (Te – N – P – C_{11}

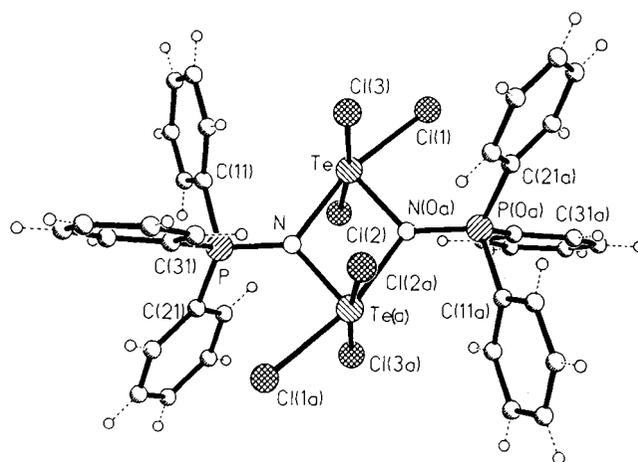


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall (ohne Lösungsmittel)

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm^2]; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Te	645(1)	3594(1)	4291(1)	29(1)
C1(1)	979(2)	3423(2)	2242(1)	53(1)
C1(2)	3325(2)	3552(2)	3559(1)	46(1)
C1(3)	-1803(2)	3247(2)	5095(2)	49(1)
N	122(5)	4336(4)	6041(3)	27(2)
P	630(2)	3309(1)	7170(1)	29(1)
C(11)	1494(6)	1614(5)	6723(4)	32(3)
C(12)	598(7)	969(6)	6668(5)	44(3)
C(13)	1183(8)	-376(7)	6366(6)	58(4)
C(14)	2669(8)	-1062(7)	6164(6)	61(4)
C(15)	3545(7)	-430(6)	6232(6)	52(3)
C(16)	2964(7)	896(6)	6512(5)	44(3)
C(21)	1911(6)	3764(6)	7478(5)	34(3)
C(22)	1655(7)	3996(7)	8633(6)	50(3)
C(23)	2641(8)	4369(8)	8817(6)	63(4)
C(24)	3899(9)	4517(8)	7872(7)	70(5)
C(25)	4179(7)	4285(7)	6740(6)	54(4)
C(26)	3177(6)	3910(6)	6535(5)	41(3)
C(31)	-856(6)	3038(5)	8547(5)	33(3)
C(32)	-2303(6)	3649(6)	8638(5)	43(3)
C(33)	-3399(7)	3324(6)	9719(6)	52(3)
C(34)	-3077(7)	2418(6)	10678(6)	53(3)
C(35)	-1611(8)	1769(7)	10572(5)	58(4)
C(36)	-498(7)	2063(6)	9505(5)	45(3)
C1(1')	2773(5)	107(5)	968(4)	182(3)
C1(2')	3217(5)	-138(4)	3218(3)	165(3)
C'	3944(6)	-246(19)	1713(5)	343(18)

–3.5 Å) mit einem Abstand seines Ringzentrums zu Te von 392 pm. In **3** finden wir sehr unterschiedliche Te–N- und Te–Cl-Bindungslängen (Tab. 2). Dabei sind die apicalen N–Te-Abstände kurz (199.5 pm) und die äquatorialen lang (228.3). Vergleichsweise findet man für das $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TeCl}_3$, Te–N-Abstände von 210 und 219 pm³¹. Die Te–Cl-Abstände sind vergleichbar mit denen im $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TeCl}_3$ (246.7 pm) und im $\text{PPh}_3^{\oplus}[\text{TeCl}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]^{\ominus}$ (253.6 pm)⁷¹. CH_2Cl_2 liegt in einer Packungslücke mit einem Abstand $\text{Cl}2' \cdots \text{Cl}3$ von 379 pm. Atomkoordinaten werden in Tab. 1 mitgeteilt⁸¹.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $(\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Te-Cl(1)	244.3 (3)	Te-Cl(2)	256.3 (3)
Te-Cl(3)	247.3 (3)	Te-N	228.2 (5)
Te-N(Oa)	199.6 (4)	N-P	163.5 (5)
N-Te(a)	199.6 (4)	P-C(11)	179.9 (6)
P-C(21)	179.6 (8)	P-C(31)	179.5 (5)
Cl(1)-Te-Cl(2)	89.8(1)	Cl(1)-Te-Cl(3)	91.0(1)
Cl(2)-Te-Cl(3)	171.3(1)	Cl(1)-Te-N	165.6(1)
Cl(2)-Te-N	91.4(1)	Cl(3)-Te-N	90.0(1)
Cl(1)-Te-N(Oa)	91.2(1)	Cl(2)-Te-N(Oa)	94.4(1)
Cl(3)-Te-N(Oa)	94.3(1)	N-Te-N(Oa)	74.4(2)
Te-N-P	122.9(2)	Te-N-Te(a)	105.6(2)
P-N-Te(a)	130.4(3)	N-P-C(11)	105.1(3)
N-P-C(21)	114.4(3)	N-P-C(31)	114.6(3)

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, die *VW-Stiftung* und den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden in getrockneten Apparaturen unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel werden nach Standardmethoden getrocknet. Tellur(IV)-chlorid wird vor dem Einsatz in der Reaktion frisch sublimiert. – Das IR-Spektrum wird als Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 180, das Massenspektrum mit einem Varian-Gerät CH5 aufgenommen. Es werden jeweils nur die stärksten Banden und Peaks aufgeführt. Das ³¹P-NMR-Spektrum erhielten wir mit einem Bruker-Gerät WP 80 Y mit 85proz. H₃PO₄ als externem Standard. – Die Elementaranalysen wurden im analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität angefertigt.

1,1,3,3-Hexachlor-2,4-bis(triphenylphosphoranyliden)-1λ⁵,3λ⁵,2λ⁴,4λ⁴-ditelluraazetidin (3): Zu 2.69 g (10 mmol) Tellur(IV)-chlorid in 100 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung langsam (6 h) 2.45 g (7 mmol) **1** in 100 ml Toluol. Nach Beendigung der Zugabe

läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt bei dieser Temp. ca. 12 h. Der entstandene schmutzig-weiße Niederschlag wird abgetrennt und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 2.2 g (63%) eines leicht gelblichen Pulvers. Einkristalle werden aus Methylencchlorid erhalten, sie enthalten Lösungsmittelmoleküle. – Schmp. 182 C. – IR: $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ st, 1100 sst, 720 sst, 695 sst. – ³¹P-NMR (CD₃CN): $\delta = 36.3$ (s). – FI-MS: m/z (%) = 476 (34) [M⁺ – Cl].

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Te}_2$ (1020.5) Ber. C 42.37 H 2.96 Cl 20.84 N 2.75
Gef. C 41.8 H 3.2 Cl 21.2 N 2.7

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3⁸¹: **3** kristallisiert mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 triklin, $P\bar{1}$, mit den Gitterkonstanten $a = 1053.0(7)$, $b = 1054.1(9)$, $c = 1228.9(9)$ pm, $\alpha = 72.83(6)$, $\beta = 65.13(6)$, $\gamma = 67.50(6)$, $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.75 \text{ Mgm}^{-3}$. 5155 Röntgenintensitäten wurden mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung bis $2\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$ gemessen und einer Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastung unterworfen. 2888 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ wurden für die Verfeinerung verwendet: $R = 0.036$, $R_w = 0.049$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00002 \cdot F_o^2$.

CAS-Registry-Nummern

1: 13892-06-3 / 3; 122442-99-3 / 3 · 2 CH_2Cl_2 ; 122518-65-4 / TeCl_4 ; 10026-07-0

¹¹ H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22** (1979) 239; T. Chivers, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 166; T. Chivers, *Chem. Rev.* **85** (1989) 341.

²¹ H. W. Roesky, K.-L. Weber, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2686; A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **41** (1987) 340.

³¹ E. Hey, C. Ergezinger, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 205.

⁴¹ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Frankfurt 1984; H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210; O. Schmitz-DuMont, B. Ross, *Angew. Chem.* **79** (1967) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 1071.

⁵¹ H. W. Roesky, K.-L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Noltemeyer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 565.

⁶¹ B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* **82** (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 463; *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2795.

⁷¹ K. Büscher, S. Heur, B. Krebs, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 307.

⁸¹ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53957, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[208/89]