Synthese und struktureller Vergleich einiger Tellur(IV)-Iminat

Syntheses and Structural Comparison of Some Tellurium(IV) Iminates

Jörg Münzenberg, Herbert W. Roesky, Mathias Noltemeyer, Susanne Besser und Regine Herbst-Irmer

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

Z. Naturforsch. **48b**, 199–208 (1993); eingegangen am 3. September 1992

Diphenylsulfiminates, Diphenylketiminates, X-Ray, ^{125}Te NMR Spectra

Te–N compounds with Ph_2SN and Ph_2CN ligands were synthesized by treating TeCl_4 , TeF_4 , and ArTeCl_3 ($\text{Ar} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) with the corresponding silylated ligand precursors **1** and **5**. The ^{125}Te NMR spectra of the compounds $\text{Cl}_3\text{TeNSPh}_2$ **2**, $\text{Cl}_2\text{Te(NSPh}_2)_2$ **3**, $\text{ArTe}(\text{Cl}_2)\text{NSPh}_2$ **4**, $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{NCPh}_2)_2$ **6**, $\text{F}_2\text{Te}(\text{NCPh}_2)_2$ **7** and $\text{ArTe}(\text{Cl}_2)\text{NCPh}_2$ **8** have been determined. The X-ray structures of the compounds **2**·Pyridin, **3** and **8** show Cl-bridged dimers in the solid state, while **6** and **7**·0.5 MeCN are monomeric. In the diphenylsulfiminates **2**·Pyridin and **3** short Te–N bond distances are found.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung von Verbindungen mit Te–N-Bindungen erhielten wir aus Reaktionen von Tellur(IV)chlorid und -fluorid mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid die strukturanalogen Tellurhalogenidnitride ($\text{XTeNSN})_3\text{N}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [1, 2].

Die Bindungslängen der Te–N-Bindungen in diesen Verbindungen entsprechen denen bereits literaturbekannter Te–N-Einfachbindungen [3]. Im Gegensatz dazu sind in den Telluriminophosphoranaten ($\text{Cl}_3\text{TeNPPH}_3$)₂, $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{NPPH}_3)_2$ und $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{Cl}_2)\text{NPPH}_3$ kurze Te–N-Bindungen enthalten [4, 5]. Wir waren jetzt daran interessiert zu untersuchen, wie sich die verwandten Liganden Ph_2SN und Ph_2CN als Substituenten in diesen Systemen verhalten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
zeitD-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0200-0199/\$ 01.00/0

destilliert. Käuflich erworbenes Tellur(IV)chlorid wurde vor seinem Einsatz frisch sublimiert. Tellur(IV)fluorid erhielten wir nach einer Methode von Seppelt [6]. *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid wurde entsprechend einer Vorschrift von Rheinboldt dargestellt [7].

Die IR-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen NaCl-Platten auf einem Bio-Rad-FTS-7-Spektrometer gemessen. Nur starke (st) und sehr starke (sst) Banden werden angegeben.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhielten wir mit einem Bruker-AM 250-Gerät mit Me_4Si als externem Standard. ^{125}Te -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-MSL 400-Spektrometer bei Raumtemperatur mit Me_2Te als externem Standard gemessen.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian-CH 5- oder Finnigan-MAT 8230-Gerät aufgenommen. Die Ionisation der Verbindungen wurde mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) ausgeführt.

Elementaranalysen fertigte das analytische Labor des Instituts für Anorganische Chemie an.

Darstellung von Trichlorodiphenylsulfiminatotelluran(IV)- Pyridinaddukt (**2**·Pyridin)

Zu einer Lösung von Tellur(IV)chlorid (0,54 g, 2 mmol) in Toluol (40 ml) tropfte man bei R.T. eine Lösung von **1** (0,54 g, 2 mmol) im gleichen Lösungsmittel (40 ml). Nach 10 h Rühren bei R.T. filtrierte man den entstandenen weißen Niederschlag ab. Umkristallisation aus Pyridin/Toluol lieferte das Pyridinaddukt **2**·Pyridin (0,62 g, 1,2 mmol) (60%) vom Schmp. 212 °C.

IR: 1597 (st), 1448 (sst), 1211 (sst), 1064 (st), 1008 (st), 942 (sst), 755 (sst), 744 (sst), 692 (sst), 630 (st) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,18$ –

7,87 (m), 8,63 (d) ppm. – ^{125}Te -NMR (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 1676$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 300$ Hz) ppm. – MS (m/z): 400 (M–Cl, 24%), 186 (Ph_2S , 100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NSTe} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (513,34)

Ber. C 39,78 H 2,95 N 5,46%,

Gef. C 40,3 H 3,3 N 5,9%.

Darstellung von

Dichlorobis(diphenylsulfiminato)telluran(IV) (3)

Eine Lösung von Tellur(IV)chlorid (0,54 g, 2 mmol) in Toluol (60 ml) tropfte man bei R.T. zu einer Lösung von **1** (1,20 g, 4,4 mmol) im gleichen Lösungsmittel (40 ml). Der nach 12 h Rühren ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert. Man erhielt **3** (0,73 g, 1,2 mmol) als farbloses Pulver (62%) mit dem Schmp. 153 °C.

IR: 1444 (sst), 1077 (st), 1066 (st), 894 (sst), 683 (sst) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,30$ – $7,80$ (m) ppm. – ^{125}Te -NMR-Spektrum (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 1760$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 442$ Hz) ppm. – MS (m/z): 565 (M–Cl, 15%), 186 (Ph_2S , 100%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Te}$ (599,07)

Ber. C 48,77 H 3,33 N 4,68%,

Gef. C 47,8 H 3,5 N 4,7%.

Darstellung von

Dichlorodiphenylsulfiminato-p-anisyltelluran(IV) (4)

Eine Suspension von *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid (0,68 g, 2,0 mmol) in Toluol (40 ml) wurde tropfenweise bei R.T. mit einer Lösung von **1** (0,55 g, 2,0 mmol) im gleichen Lösungsmittel (20 ml) versetzt. Nach 10 h Rühren bei R.T. wurde noch 2 h auf 80 °C erhitzt. Die entstehende klare Lösung wurde von wenig schwarzem Öl abdekantiert und im Vakuum eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus Methylenchlorid/Hexan ergab **4** (0,59 g, 1,2 mmol) (58%) vom Schmp. 138 °C.

IR: 1581 (st), 1492 (st), 1301 (st), 1256 (sst), 1173 (st), 1061 (st), 1021 (st), 915 (sst), 828 (st), 801 (st), 736 (st) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3,79$ (s, 3H), 6,94 (d, $^3J = 9$ Hz, 2H), 7,38–7,89 (m, 10H), 8,02 (d, $^3J = 9$ Hz, 2H) ppm. – ^{125}Te -NMR (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 1436$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Hz) ppm. – MS (m/z): 472 (M–Cl, 5%), 214 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NOSTe}$ (505,92)

Ber. C 45,11 H 3,39 N 2,77%,

Gef. C 44,3 H 3,4 N 2,5%.

Darstellung von

Dichlorobis(diphenylketiminato)telluran(IV) (6)

Eine Lösung von Tellur(IV)chlorid (0,55 g, 2,0 mmol) in Toluol (50 ml) tropfte man bei R.T. zu einer Lösung von **5** (1,03 g, 4,1 mmol) in Toluol (20 ml). Die entstandene grünliche Lösung rührte man noch 7 h bei gleicher Temperatur und destillierte dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wurde auf eine Fritte gebracht und mit 12 ml Acetonitril extrahiert. Kühlen des Extrakts auf –30 °C und Filtration des farblosen kristallinen Niederschlags ergab Verbindung **6** (0,27 g, 0,5 mmol) (24% bezogen auf Tellur(IV)chlorid). Schmp. 193 °C.

IR: 1585 (st), 1548 (sst), 1443 (sst), 1281 (st), 1262 (sst), 1077 (st, sch), 1026 (st), 792 (sst), 771 (sst), 705 (sst), 694 (sst), 668 (st) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,15$ – $8,0$ (m) ppm. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 127,1$, 128,4, 129,2, 130,5, 131,0, 132,8, 137,5, 142,4, 181,7 ppm. – ^{125}Te -NMR (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 1327$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 47$ Hz) ppm. – MS (m/z): 525 (M–Cl, 2%), 180 (Ph_2CN , 100%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Te}$ (558,96)

Ber. C 55,86 H 3,60 N 5,01%,

Gef. C 55,1 H 3,5 N 4,9%.

Darstellung von

Difluorobis(diphenylketiminato)telluran(IV) (7)

Bei R.T. wurde eine Suspension von Tellur(IV)-fluorid (0,50 g, 2,5 mmol) in Ether (20 ml) mit einer Lösung von **5** (1,52 g, 6,0 mmol) im gleichen Lösungsmittel (30 ml) versetzt. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der nach 4 h Rühren bei R.T. abfiltriert wurde. Extraktion des Rohprodukts mit heißem Acetonitril (12 ml) und Kühlen des Extrakts auf –10 °C ergab **7** (0,63 g, 1,2 mmol) (48% berechnet auf Tellur(IV)fluorid). Schmp. 183 °C.

IR: 1588 (sst), 1563 (sst), 1445 (sst), 1270 (st, sch), 1026 (st), 947 (st), 790 (sst), 708 (sst), 697 (sst), 671 (st) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,32$ – $7,97$ (m) ppm. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 128,5$, 128,9, 131,1, 138,1, 179,1 ppm. – ^{19}F -NMR (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = -74,7$ (s, $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 96$ Hz) ppm. – ^{125}Te -NMR (Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 1393$ (t, $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 96$ Hz) ppm. – MS (m/z): 528 (M, 4%), 490 (M–2F, 5%), 180 (Ph_2CN , 100%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{Te}$ (526,06)

Ber. C 59,36 H 3,83 N 5,33%,

Gef. C 57,9 H 3,8 N 5,5%.

*Darstellung von**Dichlorodiphenylketiminato-p-anisyltelluran(IV) (8)*

Eine Suspension von *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid (1,02 g, 3,0 mmol) in Chloroform (20 ml) wurde bei R.T. tropfenweise mit einer Lösung von **5** (1,04 g, 4,1 mmol) in Chloroform (40 ml) versetzt. Nach 1 h Rühren bei R.T. entstand eine klare gelbe Lösung, die noch weitere 16 h bei 60 °C gerührt wurde. Nach Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt **8** als weißes Pulver (0,88 g, 1,8 mmol) (60% bezogen auf *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid). Schmp. 193 °C (Zersetzung).

IR: 1584 (sst), 1559 (st), 1550 (st), 1491 (sst), 1258 (sst), 1176 (sst), 1057 (st), 1025 (sst), 823 (sst), 704 (sst), 695 (sst), 664 (st) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,86 (s, 3H), 7,10 (d, ³J = 9 Hz, 2H), 7,42 (t, ³J = 7 Hz, 2H), 7,52–7,68 (m, 6H), 7,77, 8,16 (d, ³J = 9 Hz, 2H) ppm. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55,5, 115,3, 127,4, 128,5, 129,0, 129,1, 130,4, 131,1, 132,9, 133,8, 136,9, 142,1, 162,4, 182,6 ppm. – ¹²⁵Te-NMR (Pyridin/Toluol): δ = 1139 (s, Δν_{1/2} = 38 Hz) ppm. – MS (*m/z*): 452 (M–Cl, 13%), 180 (Ph₂CN, 100%).

C₂₀H₁₇Cl₂NO₂Te (485,87)

Ber. C 49,44 H 3,53 N 2,88%,

Gef. C 49,3 H 3,6 N 2,8%.

Kristallstrukturuntersuchungen von 2·Pyridin, 3, 6, 7·0,5 MeCN und 8

Die Intensitätsmessungen für die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem STOE-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer (Verbindung **3**) bei –120 °C bzw. STOE-Siemens-AED 2-Diffraktometer bei Raumtemperatur (Verbindungen **2·Pyridin**, **6**, **7·0,5 MeCN** und **8**) durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Datensammelungsverfahren und der Kristalldaten wird in Tab. I gegeben. In allen Fällen wurde Mo-Kα-Strahlung (λ = 71,073 pm) verwendet. Es wurden semi-empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter und Patterson-Methoden gelöst. Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome, die ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert wurden, wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Abb. 1–5 zeigen die Strukturen der Verbindungen im Kristall. Tab. II bis VI geben die Atomkoordinaten, Tab. VII bis XI ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56594, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung von **2·Pyridin**, **3**, **6**, **7·0,5 MeCN** und **8**.

Verbindung	2·py	3	6	7·0,5 MeCN	8
Summenformel	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ STe	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ S ₂ Te	C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Te	C ₂₆ H ₂₀ F ₂ N ₂ Te·0,5 C ₂ H ₃ N	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂ Te
M _r	513,3	599,0	558,9	546,6	485,8
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P 1	P 2 ₁ /n	C 2/c	P 1
Gitterkonstanten (pm, °)					
a =	1056,7(2)	1001,7(2)	1039,1(2)	1223,8(2)	881,7(2)
b =	1664,9(2)	1071,0(2)	1481,8(2)	1421,9(2)	926,7(2)
c =	1163,1(2)	1320,4(3)	1549,2(2)	2748,9(4)	1297,0(3)
α =		73,38(1)			94,69(2)
β =	103,98(2)	73,34(1)	90,13(2)	91,70(2)	103,97(2)
γ =		62,36(1)			102,42(2)
Zellvolumen (nm ³)	1,9857(10)	1,1825(4)	2,3854(12)	4,781(2)	0,9943(5)
Formeleinheiten Z	4	2	4	8	2
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1,72	1,68	1,56	1,52	1,62
Absorptionskoeffizient μ _{Mo-Kα} (mm ⁻¹)	2,01	1,68	1,49	1,28	1,77
Kristallgröße (mm)	0,6×0,6×1	0,2×0,3×0,3	0,3×0,6×1	0,4×0,5×0,5	0,4×0,7×0,7
Reflexe bis 2θ _{max} (°)	45	45	45	45	45
Gemessen	4002	3634	4663	4223	5010
Symmetrieunabhängig	2589	3083	3100	3101	2583
Mit F _o > pσ(F _o); p	3	3	3	3	3
Beobachtete Reflexe m	2268	2801	2750	2710	2517
Verfeinerte Parameter n	217	281	280	295	226
Goodness of fit [Σ w(F _o – F _c) ² / (m – n)] ^{1/2}	2,01	1,26	1,54	1,62	2,05
R = Σ F _o – F _c / Σ F _o	0,076	0,022	0,028	0,029	0,021
wR = R _g = [Σ w(F _o – F _c) ² / Σ w F _o ²] ^{1/2}	0,085	0,024	0,036	0,035	0,031
Wichtungsschema w ⁻¹ = σ ² (F _o) + g F _o ² , g	0,0008	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³) max/min	2,4/–2,5	0,3/–0,3	0,57/–0,48	0,27/–0,39	0,22/–0,38

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2**·py.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Te(1)	1344(1)	725(1)	1577(1)	42(1)
Cl(1)	1033(3)	1822(2)	2899(3)	66(1)
Cl(2)	1769(3)	– 496(2)	355(3)	65(1)
Cl(3)	1586(3)	1658(2)	23(3)	79(1)
N(1)	1141(7)	– 157(5)	3183(7)	48(3)
C(12)	1770(10)	– 26(7)	4294(9)	62(4)
C(13)	1667(12)	– 511(8)	5193(11)	74(5)
C(14)	882(12)	– 1170(8)	4951(11)	76(5)
C(15)	233(12)	– 1326(7)	3804(12)	75(5)
C(16)	397(11)	– 806(6)	2945(10)	59(4)
N(2)	3172(8)	762(5)	2442(7)	52(3)
S(1)	4232(2)	590(2)	1667(2)	46(1)
C(21)	5422(8)	1377(6)	2130(8)	47(3)
C(22)	5343(11)	1886(7)	3019(9)	61(4)
C(23)	6277(11)	2470(7)	3324(12)	83(6)
C(24)	7247(12)	2543(8)	2769(12)	80(5)
C(25)	7307(12)	2046(8)	1887(13)	87(6)
C(26)	6364(10)	1448(8)	1562(10)	74(5)
C(31)	5146(9)	– 257(6)	2388(8)	46(3)
C(32)	4946(11)	– 550(7)	3427(9)	61(4)
C(33)	5681(13)	– 1215(8)	3932(10)	81(5)
C(34)	6555(12)	– 1570(8)	3422(12)	81(5)
C(35)	6693(12)	– 1284(7)	2369(11)	72(5)
C(36)	6022(11)	– 616(7)	1822(10)	65(4)

* U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Te(1)	1541(1)	5334(1)	3548(1)	21(1)
Cl(1)	2106(1)	3871(1)	5456(1)	30(1)
Cl(2)	925(1)	6864(1)	1733(1)	32(1)
N(1)	3715(3)	4932(3)	3147(2)	23(1)
N(2)	1788(3)	3598(3)	3159(2)	25(1)
S(1)	4540(1)	4428(1)	2006(1)	20(1)
S(2)	351(1)	3532(1)	2892(1)	22(1)
C(1)	5748(3)	2533(3)	2314(2)	21(2)
C(2)	5597(3)	1851(3)	3364(3)	27(2)
C(3)	6394(4)	379(4)	3601(3)	32(2)
C(4)	7324(4)	– 392(4)	2788(3)	31(2)
C(5)	7441(4)	312(4)	1737(3)	32(2)
C(6)	6647(3)	1781(3)	1481(3)	27(2)
C(7)	5922(3)	5191(3)	1547(2)	21(1)
C(8)	6864(3)	5000(3)	549(3)	26(2)
C(9)	7899(4)	5618(4)	179(3)	33(2)
C(10)	7975(4)	6427(4)	790(3)	34(2)
C(11)	7023(4)	6623(4)	1769(3)	32(2)
C(12)	5981(3)	6015(3)	2154(3)	26(2)
C(13)	1339(3)	2062(3)	2167(2)	23(2)
C(14)	464(4)	1642(4)	1803(3)	29(2)
C(15)	1208(4)	506(4)	1258(3)	35(2)
C(16)	2788(4)	– 179(4)	1051(3)	35(2)
C(17)	3642(4)	275(4)	1403(3)	30(2)
C(18)	2926(4)	1393(3)	1969(3)	26(2)
C(19)	– 512(3)	2670(3)	4101(2)	21(1)
C(20)	327(4)	1785(3)	4882(3)	26(2)
C(21)	– 383(4)	1196(3)	5829(3)	31(2)
C(22)	– 1924(4)	1531(4)	5974(3)	32(2)
C(23)	– 2763(4)	2421(4)	5188(3)	32(2)
C(24)	– 2062(4)	3011(3)	4231(3)	27(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 1. Kristallstruktur von **2**·Pyridin. Abb. 2. Kristallstruktur von **3**.

Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **6**.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Te(1)	1331(1)	2998(1)	3522(1)	49(1)
Cl(1)	2252(1)	2898(1)	4995(1)	70(1)
Cl(2)	465(1)	2942(1)	2019(1)	67(1)
N(1)	221(3)	1899(2)	3756(2)	52(1)
C(1)	– 744(3)	1990(2)	4264(2)	45(1)
C(11)	– 1490(3)	1172(2)	4493(2)	47(1)
C(12)	– 1033(3)	322(2)	4261(2)	56(1)
C(13)	– 1712(4)	– 448(3)	4474(3)	65(1)
C(14)	– 2846(4)	– 379(3)	4928(3)	68(2)
C(15)	– 3308(4)	448(3)	5156(3)	70(2)
C(16)	– 2645(3)	1230(2)	4942(2)	59(1)
C(21)	– 1147(3)	2883(2)	4644(2)	45(1)
C(22)	– 1162(4)	3004(2)	5529(2)	60(1)
C(23)	– 1463(4)	3835(3)	5870(3)	73(2)
C(24)	– 1739(4)	4548(3)	5339(3)	70(2)
C(25)	– 1721(4)	4433(3)	4464(3)	66(2)
C(26)	– 1447(3)	3602(3)	4109(2)	54(1)
N(2)	2781(3)	2184(2)	3132(2)	51(1)
C(2)	3889(3)	2556(2)	3027(2)	47(1)
C(31)	4999(3)	1956(2)	2860(2)	50(1)
C(32)	6135(3)	2292(3)	2501(2)	63(1)
C(33)	7146(4)	1708(3)	2337(3)	71(2)
C(34)	7041(4)	809(3)	2526(3)	74(2)
C(35)	5944(4)	463(3)	2871(3)	69(2)
C(36)	4912(3)	1041(3)	3043(2)	57(1)
C(41)	4118(3)	3548(2)	3071(2)	52(1)
C(42)	4884(4)	3921(3)	3709(3)	64(1)
C(43)	5027(4)	4849(3)	3752(3)	79(2)
C(44)	4442(4)	5400(3)	3161(4)	85(2)
C(45)	3701(4)	5045(3)	2529(3)	80(2)
C(46)	3530(3)	4119(3)	2467(3)	62(1)

* U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **7**·**0,5 MeCN**.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Te(1)	4475(1)	3153(1)	1350(1)	58(1)
F(2)	4001(2)	3892(2)	1912(1)	80(1)
F(1)	4993(2)	2673(2)	726(1)	81(1)
N(1)	3769(2)	4162(2)	950(1)	59(1)
C(1)	2809(3)	4084(2)	742(1)	52(1)
C(11)	2470(3)	4873(2)	426(1)	51(1)
C(12)	3242(3)	5373(3)	171(1)	65(1)
C(13)	2932(4)	6133(3)	– 113(2)	75(2)
C(14)	1866(4)	6406(3)	– 137(2)	82(2)
C(15)	1092(3)	5926(3)	115(2)	77(2)
C(16)	1388(3)	5158(3)	393(1)	62(1)
C(21)	2032(3)	3293(2)	813(1)	51(1)
C(22)	1786(3)	2955(3)	1266(2)	74(2)
C(23)	1074(4)	2211(4)	1304(2)	99(2)
C(24)	623(4)	1788(3)	903(2)	93(2)
C(25)	834(3)	2121(3)	452(2)	74(2)
C(26)	1526(3)	2871(3)	403(2)	60(1)
N(2)	5825(2)	3940(2)	1383(1)	64(1)
C(2)	6737(3)	3594(2)	1533(1)	51(1)
C(31)	7724(3)	4203(2)	1499(1)	54(1)
C(32)	8679(3)	4002(3)	1766(2)	68(1)
C(33)	9578(3)	4594(3)	1728(2)	81(2)
C(34)	9542(3)	5363(3)	1423(2)	77(2)
C(35)	8622(4)	5547(3)	1162(2)	78(2)
C(36)	7694(3)	4990(3)	1199(2)	68(1)
C(41)	6897(3)	2625(2)	1732(1)	50(1)
C(42)	7471(3)	1954(3)	1486(2)	69(2)
C(43)	7603(4)	1062(3)	1672(2)	80(2)
C(44)	7166(4)	837(3)	2110(2)	86(2)
C(45)	6597(4)	1495(4)	2356(2)	90(2)
C(46)	6454(3)	2388(3)	2168(2)	71(2)
N(53)	5000	7328(5)	2500	124(3)
C(52)	5000	6553(6)	2500	90(3)
C(51)	5000	5548(5)	2500	170(5)

* U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 3. Kristallstruktur von **6**. Abb. 4. Kalottenmodell von **7**.

Tab. VI. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **8**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^*
Te(1)	980(1)	1695(1)	1570(1)	50(1)
Cl(1)	-1129(1)	-744(1)	1124(1)	71(1)
Cl(2)	3067(1)	4083(1)	2138(1)	80(1)
N(1)	445(2)	2056(2)	2993(2)	51(1)
C(1)	-766(3)	2630(3)	2996(2)	46(1)
C(11)	2726(3)	572(3)	2245(2)	48(1)
C(12)	2914(3)	-659(3)	1674(3)	58(1)
C(13)	4103(3)	-1363(3)	2119(3)	65(1)
C(14)	5093(3)	-814(3)	3145(3)	61(1)
O(4)	6283(3)	-1412(3)	3662(2)	88(1)
C(4)	6571(4)	-2658(4)	3116(4)	108(2)
C(15)	4898(3)	439(3)	3706(2)	62(1)
C(16)	3724(3)	1128(3)	3268(2)	56(1)
C(21)	-1752(3)	3111(3)	2045(2)	52(1)
C(22)	-1113(5)	4364(4)	1621(3)	80(2)
C(23)	-2031(6)	4771(4)	722(3)	95(2)
C(24)	-3553(5)	3970(4)	231(3)	84(2)
C(25)	-4184(4)	2736(5)	642(3)	91(2)
C(26)	-3303(3)	2308(4)	1548(2)	72(1)
C(31)	-1189(3)	2815(3)	4032(2)	47(1)
C(32)	-2091(4)	3817(3)	4208(2)	66(1)
C(33)	-2455(4)	4013(4)	5189(3)	79(1)
C(34)	-1955(4)	3189(4)	5966(3)	76(1)
C(35)	-1080(4)	2170(4)	5804(3)	74(1)
C(36)	-684(3)	1994(3)	4830(2)	61(1)

* U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 5. Kristallstruktur von **8**.Tab. VII. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **2**·Pyridin.

Te(1)–N(2)	195,1(7)	Cl(1)–Te(1)–Cl(2)	175,0(1)
Te(1)–Cl(1)	246,0(3)	Cl(1)–Te(1)–Cl(3)	92,5(1)
Te(1)–Cl(2)	258,1(3)	Cl(2)–Te(1)–Cl(3)	91,7(1)
Te(1)–Cl(3)	244,3(3)	Cl(1)–Te(1)–N(1)	85,3(2)
N(2)–S(1)	162,4(9)	Cl(2)–Te(1)–N(1)	90,4(2)
Te(1)–N(1)	242,5(8)	Cl(3)–Te(1)–N(1)	177,5(2)
		Cl(1)–Te(1)–N(2)	85,4(3)
		Cl(2)–Te(1)–N(2)	91,5(3)
		Cl(3)–Te(1)–N(2)	95,4(3)
		N(1)–Te(1)–N(2)	83,3(3)
		Te(1)–N(2)–S(1)	116,0(4)

Geometrie im intermolekularen Te_2Cl_2 -Ring

Te(1)–Cl(2a)	352,7(3)	Cl(2)–Te(1)–Cl(2a)	79,8
Te(1)–Te(1a)	472,5(2)	Te(1)–Cl(2)–Te(1a)	100,2

Tab. VIII. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **3**.

Te(1)–Cl(1)	261,8(1)	Cl(1)–Te(1)–Cl(2)	177,3(1)
Te(1)–Cl(2)	254,5(1)	Cl(1)–Te(1)–N(1)	86,7(1)
Te(1)–N(1)	195,1(3)	Cl(1)–Te(1)–N(2)	89,1(1)
Te(1)–N(2)	195,6(3)	Cl(2)–Te(1)–N(1)	94,1(1)
N(1)–S(1)	160,7(3)	Cl(2)–Te(1)–N(2)	93,4(1)
N(2)–S(2)	161,3(4)	N(1)–Te(1)–N(2)	94,9(1)
		Te(1)–N(1)–S(1)	114,9(2)
		Te(1)–N(2)–S(2)	119,9(1)

Geometrie im intermolekularen Te_2Cl_2 -Ring

Te(1)–Cl(1a)	328,6	Cl(1)–Te(1)–Cl(1a)	87,4
Te(1)–Te(1a)	429,3	Te(1)–Cl(1a)–Te(1a)	92,6

Tab. IX. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **6**.

Te(1)–Cl(1)	247,6(1)	Cl(1)–Te(1)–Cl(2)	174,4(1)
Te(1)–Cl(2)	249,7(1)	Cl(1)–Te(1)–N(1)	90,4(1)
Te(1)–N(1)	202,9(3)	Cl(1)–Te(1)–N(2)	87,3(1)
Te(1)–N(2)	202,3(3)	Cl(2)–Te(1)–N(1)	86,3(1)
N(1)–C(1)	128,4(4)	Cl(2)–Te(1)–N(2)	88,2(1)
N(2)–C(2)	128,7(4)	N(1)–Te(1)–N(2)	89,9(1)
		Te(1)–N(1)–C(1)	118,0(2)
		Te(1)–N(2)–C(2)	116,7(2)

Tab. X. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **7**·0,5 MeCN.

Te(1)–F(1)	196,8(2)	F(1)–Te(1)–F(2)	168,0(1)
Te(1)–F(2)	197,1(2)	F(1)–Te(1)–N(1)	85,1(1)
Te(1)–N(1)	198,9(3)	F(1)–Te(1)–N(2)	86,9(1)
Te(1)–N(2)	199,5(3)	F(2)–Te(1)–N(1)	85,1(1)
N(1)–C(1)	129,7(4)	F(2)–Te(1)–N(2)	85,9(1)
N(2)–C(2)	127,7(4)	N(1)–Te(1)–N(2)	88,0(1)
		Te(1)–N(1)–C(1)	123,7(2)
		Te(1)–N(2)–C(2)	120,9(2)

Tab. XI. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **8**.

Te(1)–Cl(1)	252,2(1)	Cl(1)–Te(1)–Cl(2)	176,2(1)
Te(1)–Cl(2)	248,0(1)	Cl(1)–Te(1)–N(1)	89,1(1)
Te(1)–N(1)	203,2(2)	Cl(1)–Te(1)–C(11)	89,6(1)
Te(1)–C(11)	209,9(3)	Cl(2)–Te(1)–N(1)	87,3(1)
N(1)–C(1)	129,2(4)	Cl(2)–Te(1)–C(11)	89,0(1)
		N(1)–Te(1)–C(11)	91,7(1)
		Te(1)–N(1)–C(1)	117,6(2)

Geometrie im intermolekularen Te₂Cl₂-Ring

Te(1)–Cl(1a)	357,4	Cl(1)–Te(1)–Cl(1a)	82,1
Te(1)–Te(1a)	465,0	Te(1)–Cl(1a)–Te(1a)	97,9

Ergebnisse und Diskussion

Diphenylsulfiminate des Tellur(IV)

Durch Umsetzungen von Tellur(IV)chlorid und *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid mit N-Trimethylsilyl-S,S-diphenylsulfimin **1** [8] konnten die Derivate **2** bis **4** in Ausbeuten um 60% synthetisiert werden.

Verbindung **2** kristallisierte nach der Reinigung als Pyridinaddukt aus.

Die IR-Spektren der Verbindungen zeichnen sich durch dominierende Banden im Bereich von 890 bis 950 cm⁻¹ aus. Ähnliche Absorptionsbanden sind auch für die Verbindungen Ph₂SNVOF₂ (960 cm⁻¹) und (Ph₂SNFeCl₂)₂ (910 cm⁻¹) gefunden worden [9].

Die Massenspektren der Verbindungen enthalten neben den M–Cl zuzuordnenden Fragmenten geringer Intensität noch Signale bei *m/z* = 186 (Ph₂S) bei **2** und **3** und 214 (C₁₄H₁₄O₂) bei **4** als intensitätsstärkste Peaks.

Die ¹²⁵Te-NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigen Singulets sehr unterschiedlicher Li-

nienbreiten. Während das Signal der am Te-Atom mit einem Arylrest substituierten Verbindung **4** nur eine mittlere Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$ = 120 Hz) aufweist, findet man in den Spektren von **2** ($\Delta\nu_{1/2}$ = 300 Hz) und **3** ($\Delta\nu_{1/2}$ = 442 Hz) breite Signale. Ordnet man die Verbindungen in eine Reihe zunehmender Tieffeldverschiebung an, so erhält man die Reihenfolge **4** (δ = 1436 ppm), **2** (δ = 1676 ppm) und **3** (δ = 1760 ppm). Diese Reihenfolge stimmt mit der der analogen Iminophosphoranate überein (*p*-MeOC₆H₄Te(Cl)₂NPPh₃ δ = 1358 ppm, (Cl₃TeNPPh₃)₂ δ = 1536 ppm und Cl₂Te(NPPh₃)₂ δ = 1604 ppm) [10].

Die Strukturen der Verbindungen **2**·Pyridin und **3** konnten röntgenographisch aufgeklärt werden. Einkristalle von **2**·Pyridin konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pyridin/Toluol auf –10 °C erhalten werden. Auf die gleiche Weise waren Einkristalle von **3** aus einer gesättigten Lösung in Methylenchlorid/Hexan zugänglich.

Die Kristallstrukturen von **2**·Pyridin und **3** (vgl. Abb. 1 und 2) zeigen jeweils über einen planaren Te₂Cl₂-Ring miteinander verknüpfte, zentrosymmetrische Koordinationsdimere mit unsymmetrischen Cl-Brücken. Die Anbindungsstellen der verbrückenden Cl-Atome liegen jeweils in einer *trans*-Position zu einem Diphenylsulfimino-Liganden. Während in **2**·Pyridin die Te-Atome durch den Diphenylsulfimino-Substituenten, das koordinierende Pyridin-Molekül und jeweils zwei endständige und verbrückende Cl-Atome eine angenähert oktaedrische Koordinationssphäre haben, sind die Te-Atome in **3** ψ -oktaedrisch von Liganden umgeben.

Die Te–N-Bindungen zu den Diphenylsulfimino-Liganden in **2**·Pyridin (195,1(7) pm) und **3** (195,1(3) und 195,6(3) pm) sind deutlich kürzer als die anderer literaturbekannter formaler Te–N-Einfachbindungen [3], zeigen aber eine deutliche Differenz zu dem nach Pauling [11] berechneten Bindungsabstand einer Te–N-Doppelbindung (183 pm). Kürzere Te–N-Bindungsabstände sind bisher nur in den Iminophosphoranaten Cl₂Te(NPPh₃)₂ und *p*-MeOC₆H₄Te(Cl)₂NPPh₃ (in beiden Verbindungen im Mittel 191,8 pm) gefunden worden [5]. Die kurzen Te–N-Bindungsabstände korrespondieren mit vergleichsweise langen S–N-Bindungslängen (162,4(9) in **2**·Pyridin bzw. 160,7(3) und 161,3(4) pm in **3**). Zusammen mit den S–N–Te-Bindungswinkeln (116,0(4)° in **2**·Pyri-

din sowie 114,9(2) und 119,9(1)° in **3**), die auf eine sp^2 -artige Elektronenverteilung an den N-Atomen hinweisen, macht dies eine Bindungsbeschreibung der S–N–Te-Einheit nach **1a** und **1b** wahrscheinlich.

Die Te–Cl-Bindungen der endständigen und verbrückenden Cl-Atome in **2·Pyridin** und **3** sind unterschiedlich lang. Die Bindungslängen zu den endständigen Cl-Atomen (246,0(3) pm und 244,3(3) pm in **2·Pyridin** und 254,5(1) pm in **3**) sind erheblich kürzer als die zu den verbrückenden Cl-Atomen (in **2·Pyridin** 258,1(3) pm und in **3** 261,8(1) pm). Die kürzeren Te–Cl-Bindungslängen in **2·Pyridin** im Vergleich zu **3** lassen sich durch die tiefere Meßtemperatur bei der Strukturbestimmung von **3** sowie eine mögliche höhere Ladungsabstoßung durch eine höhere negative Partialladung an den Te-Atomen in **3** verstehen.

Auffallend an der Kristallstruktur von **2·Pyridin** ist der geringe Platzbedarf des verbleibenden freien Elektronenpaars am Te-Atom. Während in der Struktur von **2·Pyridin** keine freie Koordinationsstelle mehr für das freie Elektronenpaar zur Verfügung steht, ist in **3** eine freie Oktaederposition *trans* zum N(2)-Atom des zweiten Diphenylsulfiminato-Liganden vorhanden.

Obwohl stereochemisch inaktive freie Elektronenpaare in Festkörperstrukturen von Verbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente relativ häufig beobachtet werden, konnte bisher noch keine allgemeine Erklärung für dieses Phänomen gegeben werden. Für vierfach koordinierte Bismut-Anionen der Form $[\text{BiCl}_2(\text{M}(\text{CO})_n\text{C}_5\text{H}_5)_2]^-$ ($\text{M}(\text{CO})_n = \text{Fe}(\text{CO})_2, \text{Mo}(\text{CO})_3$) wurde der Übergang von der erwarteten ψ -trigonal-bipyramidalen Koordination zu einer eher tetraedrischen mit einer negativen Hyperkonjugation erklärt [12, 13]. Die oktaedrische Koordination der Te-Atome in kristallinem $(\text{TeCl}_4)_4$ [14] und $[\text{TeX}_6]^{2-}$ -Anionen [15] wurde mit der Delokalisation des freien Elektronenpaars in schwach antibindende Orbitale begründet und auch elektronenspektroskopisch für $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ und $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ nachgewiesen [16].

Aufgrund der unterschiedlichen Umgebung der Te-Atome in **2·Pyridin** kann keine dieser beiden

Ansätze zur Erklärung des geringen Platzbedarfs des freien Elektronenpaars in diesen Verbindungen herangezogen werden.

Diphenylketiminate des Tellur(IV)

Umsetzungen von *p*-Methoxyphenyltellurtrichlorid, Tellur(IV)chlorid und Tellur(IV)fluorid mit N-Trimethylsilyl-diphenylketimin **5** [17] ergaben die Verbindungen **6**, **7** und **8**.

Die Einführung eines einzelnen Diphenylketimino-Substituenten am Tellur(IV)chlorid zur Darstellung eines zu **2** und dem Iminophosphoranat $(\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_3)_2$ [4] analogen Ketiminats $\text{Ph}_2\text{CNTeCl}_3$ gelang nicht. Zwar ließ sich eine solche Verbindung massenspektroskopisch im Rohprodukt einer Umsetzung von **5** mit Tellur(IV)chlorid im entsprechenden Molverhältnis nachweisen, bei der Aufarbeitung zersetzte sie sich jedoch zu **6**.

In den IR-Spektren der Verbindungen **6**, **7** und **8** sind Schwingungsabsorptionen der C=N-Gruppierung im Bereich von 1530 bis 1550 cm^{-1} zu finden.

Die Signale des Imin-C-Atoms des Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** bis **8** sind im Vergleich zu dem Signal der Ausgangsverbindung **5** um einige ppm zu tiefem Feld verschoben. Während die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **8** für die Phenyl-C-Atome des Ketiminato-Substituenten acht verschiedene Signale zu finden sind, erkennt man im Spektrum der Verbindung **7** nur vier.

Wie schon für die analogen Verbindungen **3** und **4** sowie die Iminophosphoranate $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{NPPH}_3)_2$ und *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{Cl}_2)\text{NPPH}_3$ gefunden [10], ist auch hier die ^{125}Te -NMR-Verschiebung der Verbindung **6** zu tieferem Feld als die der Verbindung **8** verschoben. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum der Verbindung **7** (s. Abb. 6) zeigt ein Triplett, das durch

Abb. 6. ^{125}Te -NMR-Spektrum von **7** in Pyridin/ C_6D_6 . Der Mittelpunkt des Signals liegt bei 1393 ppm. Die Kopplungskonstante $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ beträgt 96 Hz.

die direkt an das Te-Atom gebundenen F-Atome zustande kommt. Die Kopplungskonstante $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ ist kleiner als bei mit organischen Resten substituierten Tellurfluoriden [18, 19].

In den Massenspektren der Verbindungen treten die Fragmente $\text{M}-\text{Cl}$ bzw. M als Signale mit höchstem m/z -Verhältnis auf. Die Signale mit der größten Intensität ($m/z = 180$) entsprechen dem Fragment Ph_2CN .

Die Kristallstrukturen von **6**, **7·0,5 MeCN** und **8** wurden röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Geeignete Einkristalle von **6** und **7·0,5 MeCN** wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung der Verbindungen in Acetonitril auf Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle von **7** enthalten vier Moleküle Acetonitril je Zelle. Verbindung **8** kristallisiert beim Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung in Toluol aus.

Die strukturalanalogen Verbindungen **6** und **7** liegen im Festkörper als diskrete Moleküle vor (vgl. Abb. 3 und 4). Die Te-Atome sind jeweils von zwei Halogenatomen und zwei Diphenylketiminato-Substituenten verzerrt ψ -trigonal-bipyramidal koordiniert. Die axiale Lage der Halogenatome in diesen Strukturen kann sowohl mit sterischen als auch mit elektronischen Faktoren [20] begründet werden.

Im Gegensatz dazu liegen in der Kristallstruktur von **8** wie in den Strukturen von **2** und **3** über Cl-Atome verbrückte Koordinationsdimere vor (vgl. Abb. 5). Die Koordinationsstelle der verbrückenden Cl-Atome liegt auch hier wieder in *trans*-Stellung zum sperrigsten Liganden. Das Te_2Cl_2 -Ring-system ist planar.

Die Te–N-Bindungsabstände in den Verbindungen **6**, **7** und **8** liegen in einem Bereich von 199 bis 203 pm. Auffallend ist die gegenüber den Te–N-Bindungen in **6** (202,9(3) und 202,3(3) pm) und **8** (203,2 pm) verkürzten Bindungen in **7** (198,9(3) und 199,5(3) pm). Diese Bindungsverkürzung kann als Konsequenz einer höheren Lewis-Acidität des Te-Atoms in **7** verstanden werden, die durch die stärker elektronegativen F-Substituenten hervorgerufen wird. Die Bindungslängen stimmen in etwa mit denen der bereits von Neidlein *et al.* und Bertini *et al.* beschriebenen Tellurcarbiminaten überein (in beiden Fällen im Mittel 203,3 pm) [21, 22]. Die Bindungsabstände lassen nicht auf eine Doppelbindungsverstärkung der Te–N-Bindung schließen.

Die Bindungswinkel der C–N–Te-Einheit (117° bis 124°) in den Verbindungen weisen auf eine sp^2 -artige Elektronenverteilung an den N-Atomen hin. Auch hier werden in **7** ($120,9(2)$ und $123,7(2)^\circ$) wieder deutlich andere Bindungswinkel gefunden als bei **6** ($116,7(2)$ und $118,0(2)^\circ$) und **8** ($117,6(2)^\circ$).

Die Te–Cl-Bindungen in **6** (247,6(1) und 249,7(1) pm) und die Bindung zu den nichtverbrückenden Cl-Atomen in **8** (248,0(1) pm) haben eine vergleichbare Länge. Die Bindung des verbrückenden Cl(1)-Atoms in **8** ist, wie auch schon in **2** und **3**, etwas länger (252,2(1) pm).

Bisher sind nur wenige Te(IV)–F-Verbindungen strukturell aufgeklärt worden. Neben der Kristallstruktur des Tellur(IV)fluorids [23, 24] sind nur noch die Strukturen von KTeF_5 [25], $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_3$ [26], $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ [27], Ph_2TeF_2 [28], $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ [19], 2,2-Difluor-1,2,2,3-tetrahydrobenzo[c]tellurophen [29] und $(\text{FTeNSN})_3\text{N}$ [2] bekannt. In allen diesen Verbindungen mit Ausnahme des KTeF_5 und **7** liegen verbrückende F-Atome vor. Die Te–F-Bindungslänge in **7** entspricht denen nichtverbrückender F-Atome in den zitierten Verbindungen.

In den Strukturen von **6**, **7·0,5 MeCN** und **8** sind sterisch aktive freie Elektronenpaare zu beobachten. Während sich der sterische Einfluß des

freien Elektronenpaars in **6** und **7** in kleinen N–Te–N- und X–Te–X-Bindungswinkeln (X = F, Cl) äußert, ist dieser Einfluß in **8** weniger ausgeprägt. Hier steht dem freien Elektronenpaar wenig mehr als eine normale Oktaederposition zur Verfügung.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Verbindungen **6**, **7** und **8** ist die unterschiedliche Neigung zur Erhöhung der Koordinationszahl der Te-Atome. Während in **8** die Koordinationszahl durch Anbindung eines Cl-Atoms eines Nachbarmoleküls auf fünf erhöht wird, ist dies in **6** und **7** wegen der größeren sterischen Abschirmung des Te-Atoms durch zwei Diphenylketiminato-Liganden nicht mehr möglich (vgl. Abb. 4).

Ein Vergleich der Diphenylsulfiminate mit den Diphenylketiminaten des Tellurs zeigt eine unterschiedliche Fähigkeit der beiden N-Liganden zur

Stabilisierung von Te–N-Bindungen über mesomere Effekte. Während in den Diphenylsulfiminaten **2** und **3** und den bereits erwähnten Iminophosphoranaten kurze Te–N-Bindungen mit einem ausgeprägten Mehrfachbindungsanteil auftreten, fehlt eine solche Stabilisierung in den Diphenylketiminaten **6**, **7** und **8**. Dies weist auf die Wichtigkeit des zum Te-Atom β -ständigen Atom des Liganden hin. Die Resonanzformulierung **1c** fällt dementsprechend für die Beschreibung der Bindungssituation in Iminaten des Tellurs nicht ins Gewicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] H. W. Roesky, J. Münzenberg und M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102**, 73 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 61 (1990).
- [2] J. Münzenberg, H. W. Roesky, S. Besser, R. Herbst-Imer und G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **31**, 2986 (1992).
- [3] M. Björgvinsson und H. W. Roesky, *Polyhedron* **10**, 2353 (1991) und dort zitierte Literatur.
- [4] J. Münzenberg, M. Noltemeyer und H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **122**, 1915 (1989).
- [5] H. W. Roesky, J. Münzenberg, R. Bohra und M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **418**, 339 (1991).
- [6] K. Seppelt, *Inorg. Synth.* **20**, 33 (1980).
- [7] H. Rheinboldt, in E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein und K. Ziegler (Herausg.): *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 1153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955).
- [8] H. W. Roesky, M. Zimmer, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1377 (1988).
- [9] H. W. Roesky, M. Zimmer, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1490 (1988).
- [10] J. Münzenberg und H. W. Roesky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Kap. 7, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- [12] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless und N. C. Norman, *Polyhedron* **10**, 123 (1991).
- [13] W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen und S. E. Stratford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1967.
- [14] B. Buss und B. Krebs, *Inorg. Chem.* **10**, 2795 (1971).
- [15] D. S. Urch, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5775.
- [16] D. A. Couch, C. J. Wilkins, G. R. Rossmann und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 307 (1970).
- [17] C. H. Chan und E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9**, 231 (1967).
- [18] D. Naumann und S. Herberg, *J. Fluorine Chem.* **19**, 205 (1982).
- [19] J. Aramini, R. J. Batchelor, C. H. W. Jones, F. W. B. Einstein und R. D. Sharma, *Can. J. Chem.* **65**, 2643 (1987).
- [20] B. M. Gimarc und S. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2340 (1978).
- [21] R. Neidlein, D. Knecht, A. Gieren und C. Ruiz-Pérez, *Z. Naturforsch.* **42b**, 84 (1987).
- [22] V. Bertini, P. Dapporto, F. Lucchesini, A. Segal und A. De Munno, *Acta Crystallogr.* **C40**, 653 (1984).
- [23] A. J. Edwards und F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2977.
- [24] R. Kniep, L. Korte, R. Kryschi und W. Poll, *Angew. Chem.* **96**, 351 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 388 (1984).
- [25] A. J. Edwards und M. A. Mouty, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 703.
- [26] C. Lau, J. Passmore, E. K. Richardson, T. K. Whidden und P. S. White, *Can. J. Chem.* **63**, 2273 (1985).
- [27] H. Prent, B. Wilkes und D. Naumann, *Acta Crystallogr.* **C46**, 1113 (1990).
- [28] F. J. Berry und A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2306.
- [29] D. Dakternieks, R. D. Giacomo, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.* **349**, 95 (1988).