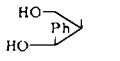
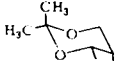
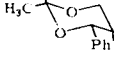
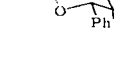
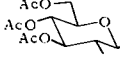
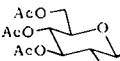
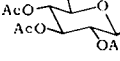
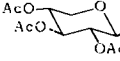
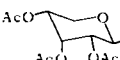


Substitutionsprodukte zugänglich sind. 3-Diazo-3H-pyrazole **1** reagieren mit primären Aminen zu 3-monosubstituierten 1-Pyrazolyltriazenen **2**, die in Einzelfällen aus der Reaktionslösung (CH_2Cl_2) auskristallisieren (z. B. mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ für $\text{R}^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ und $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$). Dehydriert man die Triazene **2**^[3] in Lösung oder in Suspension mit Blei(IV)-acetat, so entstehen die farblosen bis orange gelben Pyrazolotetrazole **4**.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte von **4a–4n**; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, [a].

4	R^1	R^3	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	4-O ₂ NC ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅	69	215–217
b	3-F ₃ CC ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅	78	150–152
c	CH ₃ O ₂ CCH ₂ —	C ₆ H ₅	61	139–140
d	CH ₃ O ₂ CCH ₂ —	CH ₃ O ₂ C	54	121–123
e	HOCH ₂ CH ₂ —	C ₆ H ₅	65	126–128
f		C ₆ H ₅	63	154–156
g		C ₆ H ₅	58	103–104
h		CH ₃ O ₂ C	81	98–100
i [b]		Br	60	151–153
j		C ₆ H ₅	45	146–147
k		C ₆ H ₅	58	122–123
l [b]		Br	61	133–136
m		C ₆ H ₅	37	141–143
n		C ₆ H ₅	21	122–124

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten. Die Ausbeuten sind auf 1H-Pyrazol-3-amine, Vorstufen von **1**, bezogen. [b] $\text{R}^2 = \text{H}$.

Diese neue Synthese für das bicyclische System **4** zeichnet sich durch große Variabilität bezüglich R^1 , R^2 und R^3 aus (Tabelle 1). Aus Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-glucosamin und *O*-acetylierten Pento- und Hexo-1-pyranosylaminen werden die Glycoside **4j–4n** gebildet, wobei in **4k–4n** nach den ¹H-NMR-Spektren ($J_{1,2} = 8.5\text{--}9.5$ Hz) die Heterocyclen β -glycosidisch mit den Zuckerresten verknüpft sind. Die *N*-Glycoside **4k–4n** sind im kristallinen Zustand stabil; in protonischen Lösungsmitteln tritt jedoch langsam unter Abspaltung des Zuckerrestes Ringöffnung zum entsprechenden 3-Azido-1H-pyrazol ein.

Bei der neuen Ringsynthese **1**→**4** wird das Stickstoffatom eines primären Amins in einer [7 + 1]-Cycloreaktion^[5] in den Heterobicyclus eingebaut; auf eine Kupplung (**1**→**2**) und eine Dehydrierung (**2**→**3**) folgt eine 1,8-Elektrocyclisierung^[7] zum 1,2,3,3a,4-Pentaazapentalen-System **4**.

Eingegangen am 24. Mai,
in veränderter Fassung am 23. Juli 1982 [Z 52]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1508–1514

[2] c) R. R. Schmidt, J. Karg, W. Guillard, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2433.

[3] Bisher wurde erst eine unter Cyclisierung verlaufende Dehydrierung eines Triazens beschrieben: A. Messmer, A. Gelleri, *Angew. Chem.* 77 (1965) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 154.

[5] G. Ege, K. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1567.

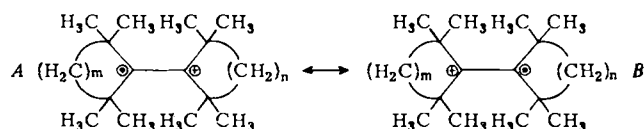
[7] So bezeichnet in Anlehnung an 1,5-Elektrocyclisierungen; vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; frühere Beispiele für 1,8-Elektrocyclisierungen siehe E. N. Marvell: *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York 1980, S. 379 ff.

Ist das ungepaarte Elektron in Radikalkationen sterisch gehinderter Alkene lokalisiert oder delokalisiert?*

Von Horst Eierdanz und Armin Berndt*

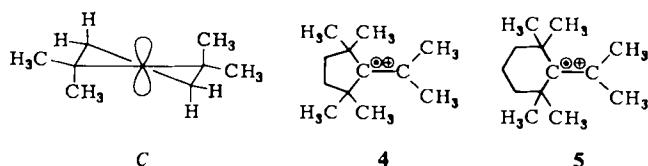
Für die sterisch gehinderten Radikalkationen **1–3** wurde kürzlich^[1] ein Elektronenaustausch zwischen den *lokalisierten* Strukturen **A** und **B** postuliert; dessen Frequenz soll mit zunehmender sterischer Hinderung stark abnehmen, und **3** soll sich ESR-spektroskopisch wie ein Alkylradikal verhalten.

Wir haben jetzt durch ¹³C-Markierung eines sp²-C-Atoms von **3** gezeigt, daß das ungepaarte Elektron in **3** – und damit auch in den weniger gehinderten Radikalkationen **1** und **2** – *delokalisiert* ist.



1, $m = n = 1$; **2**, $m = 1$, $n = 2$; **3**, $m = n = 2$

Die *lokalisierte* Struktur **A** oder **B** für **3** wurde daraus abgeleitet, daß nur 12 der insgesamt 24 Methylprotonen und nur vier der insgesamt acht Methylenprotonen zu einer Aufspaltung des ESR-Spektrums führen. Hieraus wurde geschlossen, daß das ungepaarte Elektron mit Protonen „nur einer Cyclopentyliden-Hälfte“^[1] koppelt. Der Befund ist aber auch mit einer *delokalisierten* Struktur **A**↔**B** in Einklang, wenn man annimmt, daß die Cyclopentylidenringe in einer im Vergleich zur ESR-Zeitskala fixierten Konformation **C**^[2] mit insgesamt je vier axialen und äquatorialen Methylgruppen und Methylenprotonen vorliegen, von denen nur je eine Sorte mit dem ungepaarten Elektron koppelt.

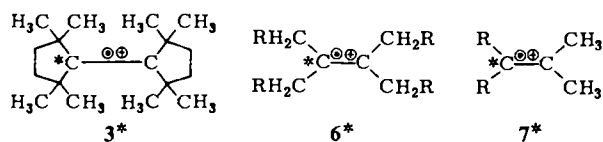


Diese Alternative erscheint zunächst wenig ansprechend, da sie mit einer hohen Inversionsbarriere^[6b] und verschwindend kleinen Kopplungskonstanten für die Hälfte aller Protonen^[6c] vereinbart werden muß. Einen Hinweis darauf, daß sie dennoch zutreffen könnte, erhielten wir bei der Untersuchung der Radikalkationen **4** und **5** ($a_{\text{H-CH}_3}^{\text{H}} = 14.3$ bzw. 13.8 G), die bei -90°C ESR-Kopplungskonstanten von 2.3 bzw. 2.5 G (**3**: 2.03 G^[1]) für nur sechs der zwölf γ -Methylprotonen aufweisen.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Eierdanz
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eindeutig sollten sich die Alternativen anhand des ^{13}C -markierten Radikals 3^* unterscheiden lassen: für die lokalisierte Elektronenstruktur sind zwei Kopplungskonstanten mit ähnlichen Werten wie für ein tertiäres Alkylradikal (ca. 45 G für das Radikalzentrum und ca. 12 G für das benachbarte sp^2 -C-Atom mit der positiven Ladung) zu erwarten, für die delokalisierte Elektronenstruktur dagegen nur eine Kopplungskonstante, die – wie in den delokalisierten Radikalkationen $6^{*13)}$ ($a^{\text{C}} = 8.5$ G) und 7^* (bei -40°C : $a^{\text{H}} = 14.8$ G (6H), $a^{\text{H}} = 0.65$ G (18H), $a^{\text{C}} = 8.6$ G, $g = 2.0027$) – ca. 9 G betragen sollte.



* = ^{13}C -markiert; $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

In der Carbonylgruppe ^{13}C -markiertes Cyclopentanon erhielten wir in 38% Ausbeute durch Umsetzung der Dimagnesium-Verbindung des 1,4-Dibrombutans^[4] mit $^{13}\text{CO}_2$ (24% ^{13}C) in Tetrahydrofuran; 3^* wurde dann wie beschrieben^[5] hergestellt. Das ESR-Spektrum von 3^* läßt sich mit den Kopplungskonstanten für die Protonen^[1] sowie einer ^{13}C -Kopplungskonstante von 8.8 G^[6a] simulieren; dies beweist die delokalisierte Elektronenstruktur $A \leftrightarrow B$ für 3 . Die weniger gehinderten Radikale 1 und 2 sollten die gleiche Elektronenstruktur haben. Die für 2 beobachteten^[1] temperaturabhängigen Linienbreiteneffekte dürften statt auf Elektronenaustausch auf Ringinversion des Cyclopentylidenringes beruhen, die wegen der geringeren sterischen Hinderung mit höherer Frequenz stattfindet als in 3 .

Eingegangen am 23. April,
ergänzt am 11. Mai 1982 [Z 17]

- [1] F. Gerson, J. Lopez, A. Krebs, W. Krüger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 95.
[2] U. Burkert, *Tetrahedron* 37 (1981) 333.
[3] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 870; unveröffentlichte Ergebnisse.
[4] In Anlehnung an: J. von Braun, W. Sobocki, *Chem. Ber.* 44 (1911) 1918.
[5] A. A. Millard, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1834; A. Krebs, W. Rüger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1305.
[6] a) Zusätzlich beobachteten wir bei 3 und 3^* eine ^{13}C -Kopplungskonstante für vier C-Atome in natürlicher Anreicherung mit $a^{\text{C}} = 9.8$ G, die wir den C-Atomen der vier axialen Methylgruppen zuordnen. b) Die Barriere muß höher sein als ca. 8 kcal/mol, da selbst bei $+30^\circ\text{C}$ die Breite der Hyperfeinlinien nur 0.07 G beträgt und somit keine Inversion zu erkennen ist (F. Gerson, persönliche Mitteilung). c) Dies ist sowohl aus der geringen ESR-Linienbreite als auch aus der Tatsache ersichtlich, daß im ENDOR-Spektrum keine Signale bei der Frequenz des freien Protons auftreten (F. Gerson, persönliche Mitteilung).

Ein neuer dreidimensionaler Tellur-Bauverband: Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von AgTe_3 **

Von Klaus-Jürgen Range*, Manfred Zabel, Franz Rau,
Freia von Krziwanek, Rupert Marx und Beate Panzer

Seit langem ist bekannt, daß die Kettenstruktur der trigonalen, halbleitenden Tellurmodifikation^[1a] durch eine

[*] Prof. Dr. K.-J. Range, Dr. M. Zabel, F. Rau, F. von Krziwanek, R. Marx, B. Panzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

relativ geringe Atomverschiebung aus der kubischen Struktur des metallischen α -Poloniums^[1b] abgeleitet werden kann^[1c, d]. Eine bereits vor nahezu 35 Jahren diskutierte metallische Tellurmodifikation mit α -Po-Struktur^[1c] konnte bisher aber nicht realisiert werden^[2]. Die jetzt von uns unter hohen Drücken synthetisierte, im System Ag-Te bisher nicht bekannte Verbindung AgTe_3 enthält einen dreidimensionalen Tellur-Bauverband, der sehr enge Beziehungen zur α -Po-Struktur aufweist.

Wir fanden AgTe_3 erstmals bei der Hochdruck-Zersetzung von AgGaTe_2 in einer NH_4Cl -Schmelze (20 kbar, 900°C , 60 min). Die spröde, goldfarbene, metallisch glänzende Substanz entsteht rein durch Hochdruckreaktion aus den Elementen in einer modifizierten Belt-Apparatur^[3] bei $P > 12$ kbar, $T = 100$ – 1200°C (Druck-Kapsel aus gesintertem BN, 30 min) und anschließendes Abschrecken auf Normalbedingungen. AgTe_3 ist bei Normaldruck nur metastabil, die Umwandlung zum thermodynamisch stabilen Gemenge aus $\text{Ag}_5\text{-}_x\text{Te}_3$ und Te ^[4] läuft bei 1 bar und 300°C in wenigen Minuten quantitativ ab. Sie ist – insbesondere an größeren Reguli – schon visuell an dem abrupten Übergang von Goldglanz zu Silberglanz leicht zu erkennen.

Die Kristallstruktur von AgTe_3 läßt sich am einfachsten übersehen, wenn eine innenzentrierte, pseudokubische ($\alpha = 90.15^\circ$) Aufstellung der rhomboedrischen Elementarzelle (Fig. 1) gewählt wird. In dieser besetzen die Ag-Atome Würfecken und -mitten, die Te-Atome Flächen- und Kantennitten. Damit ist die Kristallstruktur von AgTe_3 das erste Beispiel für eine Kombination der (leicht verzerrten) kubischen Gitterkomplexe I und $\text{J}^{*15a)}$ und als 1:3-Ordnungsvariante des α -Polonium-Typs aufzufassen.

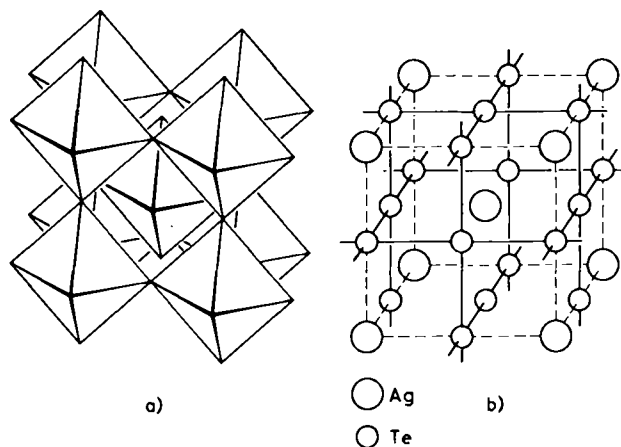


Fig. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AgTe_3 : a) Anordnung der AgTe_3 -Oktaeder, b) dreidimensionaler Verband der Telluratome. – Kristallographische Daten ($T = 293$ K): $R3m$, $a = 8.645$, $c = 5.272$ Å, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 3$; 3 Ag in 3 a mit $z = 0.0$, 9 Te in 9 b mit $x = 0.1672$, $z = 0.3413$; $R = 5.53\%$ (207 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$).

Ag ist oktaedrisch durch Te koordiniert (Ag-Te: $3 \times 302.2(5)$, $3 \times 308.3(5)$ pm), jedes Te durch ein Quadrat aus vier weiteren Te umgeben, das durch zwei Ag zu einem Te_4Ag_2 -Oktaeder komplettiert wird (Abstände: $4 \times \text{Te-Te}$ 305.2(5), $1 \times \text{Ag-Te}$ 302.2(5), $1 \times \text{Ag-Te}$ 308.3(5) pm). Die TeTe-Abstände im dreidimensionalen Tellurverband kommen dem für metallisches Tellur mit α -Po-Struktur postulierten^[1c] Wert von 302 pm nahe, die Valenzwinkel am Te betragen nahezu 90° (89.79, 89.84, 90.52°). Metallischer Glanz und metallische Leitfähigkeit ($\rho(20\text{ K}) = 1.5 \cdot 10^{-6}$, $\rho(300\text{ K}) = 100 \cdot 10^{-6} \Omega\text{ cm}$) von AgTe_3 zeigen darüber hinaus, daß seine Beschreibung als Ag-stabilisiertes kubisches Tellur möglich ist und mehr als nur formale Bedeutung hat.