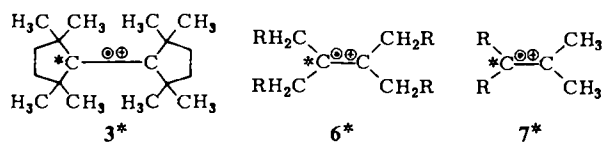


Eindeutig sollten sich die Alternativen anhand des ^{13}C -markierten Radikals 3^* unterscheiden lassen: für die lokalisierte Elektronenstruktur sind zwei Kopplungskonstanten mit ähnlichen Werten wie für ein tertiäres Alkylradikal (ca. 45 G für das Radikalzentrum und ca. 12 G für das benachbarte sp^2 -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 geringen 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.

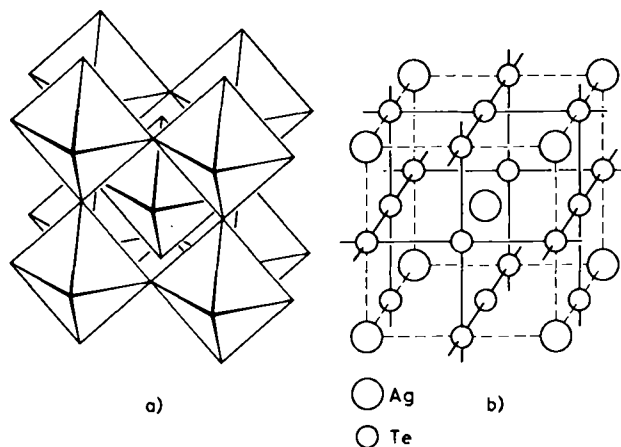


Fig. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AgTe_3 : a) Anordnung der AgTe_3 -Oktaeder, b) dreidimensionaler Verband der Telluratome. – Kristallographische Daten ($T = 293$ K): $R3m$, $a = 8.645$, $c = 5.272$ Å, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 3$; 3 Ag in 3a mit $z = 0.0$, 9 Te in 9b mit $x = 0.1672$,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

AgTe₃ weist eine Phasenbreite auf, die stark vom Präparationsdruck abhängt. Proben, die bei 25 kbar und 1200 °C hergestellt wurden, zeigen ein Homogenitätsgebiet von 75.6 bis 60.8 Atom-% Te. Bei 10 kbar/1200 °C reicht dieser Bereich nur noch von 75.0 bis 73.0 Atom-% Te. Aus Dichtemessungen und den Intensitäten der Röntgenreflexe folgt, daß in den Phasen mit von AgTe₃ abweichender Zusammensetzung keine Lücken im Te-Teilgitter auftreten, sondern ein Ersatz von Tellur durch Silber entsprechend der Formulierung Ag_{1+x}Te_{3-x} stattfindet. Etwa ein Drittel des Tellurs im AgTe₃ kann durch Selen ersetzt werden, ohne daß sich die Struktur verändert. Versuche zur Herstellung von CuTe₃ und AuTe₃ waren bisher erfolglos. Verwandt mit AgTe₃ ist vermutlich eine Phase, die Luo und Klement^[5b] durch rasches Abschrecken von Ag-Te-Schmelzen als dünne Filme erhielten, röntgenographisch jedoch nur unzureichend charakterisieren konnten.

Eingegangen am 23. März 1982 [Z 184]

- [1] a) A. J. Bradley, *Philos. Mag.* 48 (1924) 477; b) W. H. Beamer, C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 569; 17 (1949) 1293; c) A. von Hippel, *ibid.* 16 (1948) 372; d) S. C. Abrahams, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 407.
 [2] In der oberhalb 70 kbar stabilen Hochdruckmodifikation γ-Te mit β-Polonium-Struktur hat zwar jedes Telluratom sechs äquidistante Nachbarn, die Valenzwinkel (103°) weichen jedoch stark von 90° ab: J. C. Jamieson, D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1149.
 [3] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
 [4] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York 1958, S. 55-57.
 [5] a) E. E. Hellner, *Struct. Bonding* 37 (1979) 61; b) H.-L. Luo, W. Klement jr., *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1870.

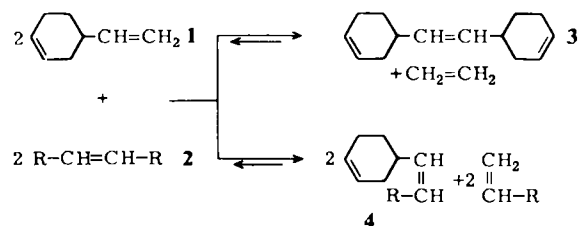
Synthese primärer Alkylarene ohne Benzol via Olefin-Metathese**

Von Siegfried Warwel*, Heinz Ridder und Wolfgang Winkelmüller

Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Höhere Alkylarene als wichtige Tensidvorprodukte werden in der Technik durch Alkylierung von Benzol mit höheren Olefinen oder Alkylchloriden (C₁₀-C₁₃) hergestellt, wobei stets Gemische von Stellungsisomeren resultieren^[1]. Wir entwickelten einen neuen Syntheseweg, der kein Benzol erfordert und ausschließlich primäre Alkylarene (1-Phenylalkane) ergibt.

Ausgangsverbindung unserer zweistufigen Synthese ist das auch im technischen Maßstab aus Butadien leicht zugängliche 4-Vinylcyclohexen 1^[5]. Das Kohlenstoffgerüst der primären Alkylarene wurde durch Metathese von 1 mit symmetrischen Monoolefinen 2 erhalten (Katalysator: WCl₆/Et₂O/Sn(n-C₄H₉)₄ oder Re₂O₇/Al₂O₃).



[*] Prof. Dr. S. Warwel, Dr. H. Ridder, W. Winkelmüller
 Institut für Technische Chemie und Petrochemie
 der Technischen Hochschule
 Woringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Olefin-Metathese, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 8. Mitteilung: S. Warwel, E. Janssen, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 266.

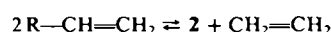
Von den beiden möglichen Parallelreaktionen - Homometathese von 1 zu 1,2-Dicyclohexenylethylen 3 und Comethese von 1 mit 2 zu 1-(3-Cyclohexenyl)-1-alkenen 4 - erwies sich letztere bei Überschuß von 2 als deutlich bevorzugt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Metathese von 4-Vinylcyclohexen 1 mit symmetrischen Olefinen 2 zu 4 [a].

R	2	Umsatz von 1 [%]	Selektivität 1→4 [%]
CH ₃	2-Buten	84	92
n-C ₄ H ₉	5-Decen	84	84
n-C ₆ H ₁₃	7-Tetradecen	82	91
n-C ₈ H ₁₇	9-Octadecen	80	86

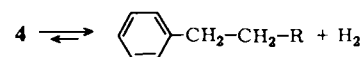
[a] Katalysator: WCl₆:Et₂O:Sn(n-C₄H₉)₄ = 1:1:2; WCl₆:1:2 = 1:165:330; CHCl₃ als Lösungsmittel; 50 °C; 1 h.

Die verwendeten symmetrischen Olefine 2 wurden mit Ausnahme von 2-Buten durch Metathese von α-Olefinen gemäß



hergestellt^[7], jedoch konnten die α-Olefine auch direkt zur Synthese von 4 herangezogen werden.

Die Umwandlung von 4 in primäre Alkylarene gelang durch isomerisierende Dehydrierung an K/Al₂O₃ (K: 4 = 1:10; 120 °C; 2 h; Umsatz: 100%; Selektivität 88-95%).



Der von Ruckelshauß und Kosswig^[10] zur Herstellung von Ethylbenzol aus 1 verwendete Isomerisierungskatalysator Na/Al₂O₃ war nicht ausreichend aktiv.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Synthesestufe war mit typischen Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren möglich. An Pd/Al₂O₃ oder Pt/Al₂O₃ konnte 4 in der Gasphase bei 350 °C und kontinuierlicher Versuchsführung im Durchflußreaktor - unabhängig von der Kettenlänge der Alkylgruppe - mit Umsätzen von >99% und Selektivitäten von 95-98% in primäre Alkylarene umgewandelt werden.

Eingegangen am 22. März 1982 [Z 180]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1525-1534

- [3] F. Asinger, B. Fell, H. Verbeek, J. Fernandez-Bustillo, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.* 20 (1967) 786, 852.
 [5] I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) C39; DOS 2350689 (1972); *Chem. Abstr.* 81 (1974) 25013.
 [7] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
 [10] G. Ruckelshauß, K. Kosswig, *Chem.-Ztg.* 101 (1977) 103.

Synthese von Spirorenon, einem neuen stark wirksamen Aldosteron-Antagonisten

Von Dieter Bittler, Helmut Hofmeister, Henry Laurent, Klaus Nickisch, Robert Nickolson, Karl Petzoldt und Rudolf Wiechert*

Spirolacton (7α-Acetylthio-3-oxo-17α-pregn-4-en-21,17-carbolacton)^[1] ist ein kompetitiver Antagonist des

[*] Prof. Dr. R. Wiechert, Dr. Bittler, Dr. H. Hofmeister, Dr. H. Laurent, Dr. K. Nickisch, Dr. R. Nickolson, Dr. K. Petzoldt
 Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen
 Müllerstraße 170-178, D-1000 Berlin 65