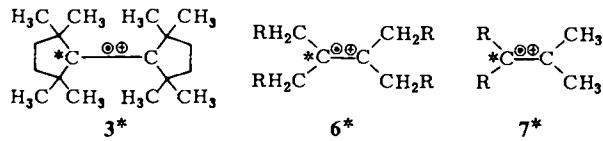


Eindeutig sollten sich die Alternativen anhand des ^{13}C -markierten Radikals 3^* unterscheiden lassen: für die lokalisierte Elektronenstruktur sind *zwei* Kopplungskonstanten mit ähnlichen Werten wie für ein tertiäres Alkylradikal (ca. 45 G für das Radikalzentrum und ca. 12 G für das benachbarte sp^2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



* = ^{13}C -markiert; 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. Sobecki, *Chem. Ber.* 44 (1911) 1918.
- [5] A. A. Millard, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1834; A. Krebs, W. Krüger, *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 Krizwanek, 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 Krizwanek, 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, $T=100\text{--}1200^\circ\text{C}$ (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 $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ und $\text{Te}^{[4]}$ 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 Würfelsecken und -mitten, die Te-Atome Flächen- und Kantenmitten. Damit ist die Kristallstruktur von AgTe_3 das erste Beispiel für eine Kombination der (leicht verzerrten) kubischen Gitterkomplexe I und $\text{J}^{[5a]}$ und als 1:3-Ordnungsvariante des α -Polonium-Typs aufzufassen.

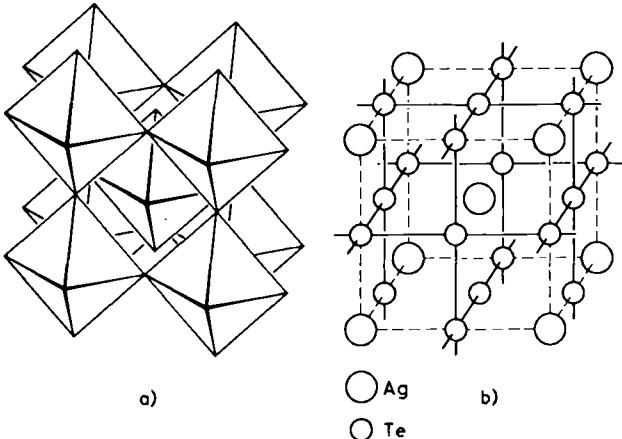


Fig. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AgTe_3 : a) Anordnung der AgTe_6 -Oktaeder, b) dreidimensionaler Verband der Telluratome. – Kristallographische Daten ($T=293$ K): $\text{R}3\text{m}$, $a=8.645$, $c=5.272$ Å, $\gamma=120^\circ$, $Z=3$; 3 Ag in 3 a mit $z=0.0$, 9 Te in 9 b mit $x=0.1672$, $z=0.3413$; $R=5.53\%$ (207 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$).

Ag ist oktaedrisch durch Te koordiniert ($\text{Ag-Te}: 3 \times 302.2(5)$, $3 \times 308.3(5)$ pm), jedes Te durch ein Quadrat aus vier weiteren Te umgeben, das durch zwei Ag zu einem $\text{Te}(\text{Te}_4\text{Ag}_2)$ -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 Te-Te -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 ($\rho(20\text{K})=1.5 \cdot 10^{-6}$, $\rho(300\text{K})=100 \cdot 10^{-6}$ Ω cm) von AgTe_3 zeigen darüber hinaus, daß seine Beschreibung als Ag-stabilisiertes kubisches Tellur möglich ist und mehr als nur formale Bedeutung hat.

