

sung auf eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 , engt ein und erhält 34.5 g **7** (75%), $\text{Fp} = 110 - 112^\circ\text{C}$. (Die Wasserabspaltung erfolgt manchmal recht spontan und sollte daher in einem großen, maximal zur Hälfte gefüllten Kolben erfolgen). $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, 200 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS) von **7**: $\delta = 1.65$ und 1.66 (2 Singulets für CH_3 an C2); 1.90 und 2.15 (2 Singulets für Acetyl- CH_3); $2.1 - 2.3$ (2 ABX-Systeme für 2 H an der Methanobrücke); $3.5 - 3.8$ (2 AB-Systeme für 2 H an C3); 4.81 und 5.37 (dd, H an C5); $6.8 - 7.3$ (Multiplett, 4 arom. H). IR (KBr) von **7**: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von **10g**: $\delta = 1.70$ (s, CH_3 an C2); 2.2 (ABX-Multiplett von Methano- CH_2); 2.73 (d, CH_3 an NH); 3.6 (AB-Quartett für 2 H an C3); 4.63 (q, NH, verbreitert); 5.11 (H an C5); $6.8 - 8.2$ (3 arom. H); 6.81 (d), 8.02 (dd), 8.15 (d).

Eingegangen am 16. Mai 1991 [Z 4632]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

2, 118-93-4; **3**, 51862-91-6; **4**, 137232-97-4; **5**, 137232-98-5; 7-MeO-**5**, 137232-99-6; **7**, 137233-00-2; **10a**, 137233-01-3; **10b**, 137233-02-4; **10c**, 137233-03-5; **10d**, 137233-04-6; **10e**, 137233-05-7; **10f**, 137233-06-8; **10g**, 137233-07-9; **10h**, 137233-08-0.

- [1] V. A. Ashwood, F. Cassidy, M. C. Coldwell, J. M. Evans, T. C. Hamilton, D. R. Howlett, D. M. Smith, G. Stemp, *J. Med. Chem.* **33** (1990) 2667.
- [2] D. W. Robertson, M. I. Steinberg, *J. Med. Chem.* **33** (1990) 1529.
- [3] H. J. Kabbe, *Synthesis* 1978, 886.
- [4] H. J. Kabbe, A. Widdig, *Angew. Chem.* **94** (1982) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 247.
- [5] R. H. Wiley, O. H. Borum, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2005.
- [6] Kristalldaten von **7**. Modifikation 1: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $\text{N4-C4a} = 134.6\text{ pm}$, Bindigkeit $\text{N4-C4a} = 1.4$, Torsionswinkel $\text{C5-N4-C4a-O} = -3.2^\circ$. Modifikation 2: Triklin, Raumgruppe $P1$, $\text{N4-C4a} = 132.8\text{ pm}$, Bindigkeit $\text{N4-C4a} = 1.55$, Torsionswinkel $\text{C5-N4-C4a-O} = 173.5^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55553, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zweifache Insertion von Alkinen in Chrom-Kohlenstoff-Bindungen β -donorsubstituierter Vinylcarbenchrom-Komplexe – ein einfacher Zugang zu Cyclopenta[b]pyranen**

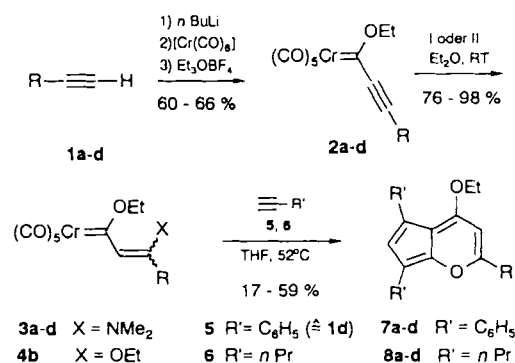
Von Frank Stein, Michael Duetsch, Rolf Lackmann, Mathias Noltemeyer und Armin de Meijere*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Fischer-Carben-Komplexe haben mittlerweile Eingang in die präparative Organische Chemie gefunden^[1]. Von besonderem Interesse ist dabei die Cycloaddition von α,β -ungesättigten Fischer-Carben-Komplexen mit Alkinen, die sogenannte Dötz-Reaktion, die bei 1-Alkoxy-carben-Komplexen zu Phenol- oder zu Cyclohexadienonderivaten führt^[2]. Über die Herstellung und das chemische Verhalten β -donorsubstituierter Fischer-Carben-Komplexe wurde bereits mehrfach berichtet^[3], jedoch nicht über deren Umsetzungen mit Alkinen. Kürzlich informierten wir über das ungewöhnliche Verhalten der – durch Michael-Addition von Dimethylamin an

Alkynylcarben-Komplexe in exzellenten Ausbeuten leicht zugänglichen – (β -Dimethylamino)vinylcarbenchrom-Komplexe bei Behandlung mit Alkinen^[4]. Dabei entstehen nämlich Cyclopentadiene, jedoch nur dann mit guten Ausbeuten, wenn die β -Position gleichzeitig einen Cyclopropylsubstituenten trägt. Um zu testen, ob der Donorcharakter der Cyclopropylgruppe bei diesen Reaktionen einen wesentlichen Einfluß ausübt, haben wir jetzt einen entsprechenden Komplex **3a** mit einem 1'-Ethoxycyclopropylrest hergestellt.

Auf üblichem Weg^[3a, 5] wurde aus Alkin^[6], Hexacarboxylnylchrom und nach anschließender Alkylierung **2a** hergestellt. Danach wurde **3a** mit guter Ausbeute durch Addition von Dimethylamin an **2a** erhalten (Schema 1). Überraschen-



Schema 1. Cyclopenta[b]pyran **7** und **8** aus 2-Alkynylidenchrom-Komplexen **2** (Ausbeuten siehe Tabelle 1). I: HNMe_2 , 5 s; II: 5% EtONa EtOH , 10 s. **1**–**8**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, OEt (**a**), $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$ (**b**), $t\text{-C}_4\text{H}_9$ (**c**), C_6H_{13} (**d**). RT = Raumtemperatur.

derweise lieferte **3a** bei der Reaktion mit Phenylacetylen **5** weder das entsprechende Cyclopentadien^[4] noch das erwartete Produkt der Dötz-Reaktion^[2], Cyclohexadienon. Stattdessen isolierte man (17% Ausbeute) einen dunkelroten Feststoff, der nach $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und massenspektrometrischen Daten nur durch Einführung zweier Alkinmoleküle und eines Carbonylliganden sowie Eliminierung von Dimethylamin entstanden sein konnte. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte als Produkt das Cyclopenta[b]pyran **7a** (Abb. 1)^[7]. **7a** ist einer der mit Azulen

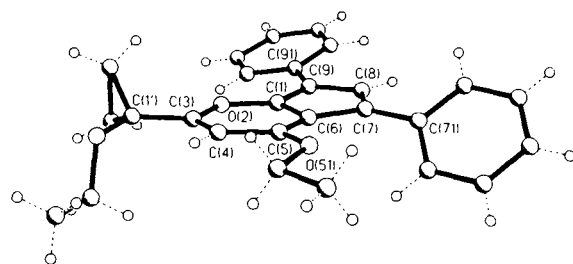


Abb. 1. Molekülstruktur von **7a** im Kristall (SCHAKAL-Zeichnung) [9]. Wichtige Bindungslängen [pm]: C(1)–O(2) 137.4(2), C(1)–C(6) 143.7(2), C(1)–C(9) 137.6(2), O(2)–C(3) 134.8(2), C(3)–C(4) 135.1(2), C(3)–C(1') 148.3(2), C(4)–C(5) 142.0(2), C(5)–C(6) 138.0(2), C(5)–O(51) 133.7(2), C(6)–C(7) 144.7(2), C(7)–C(8) 138.0(3), C(7)–C(71) 147.5(2), C(8)–C(9) 143.7(2), C(9)–C(91) 146.5(3); Winkel zwischen den Ebenen C(1)–O(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6) und C(1)–C(6)–C(7)–C(8)–C(9) 3.7° . Punktierte Atome sind Sauerstoffatome.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. F. Stein, Dipl.-Chem. M. Duetsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
Dr. R. Lackmann
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg
Dr. M. Noltemeyer[†]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[†] Kristall-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Hoechst AG und Hüls AG danken wir für Chemikalienspenden. R. L. und M. D. danken der Studienstiftung des Deutschen Volkes bzw. der Deutschen Forschungsgemeinschaft (im Rahmen des Graduiertenkollegs Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter, fluider Phase) für Promotionsstipendien.

isoelektronischen Heterobicyclen, der sogenannten Pseudoazulene^[7, 8]. Sein Gerüst weicht mit einem Winkel von 3.7° zwischen den Ringen nicht signifikant von der Planarität ab.

Mit einem achtfachen Überschuß an Alkin **5** konnte **7a** aus **3a** mit einer Ausbeute von 41% erhalten werden. Da

derartige Pseudoazulene trotz intensiver Forschung bisher nur durch vielstufige Synthesen mit teilweise stark eingeschränktem Substitutionsmuster und/oder niedrigen Ausbeuten zugänglich waren^[7,8], wurde geprüft, ob sich dieser Syntheseweg in bezug auf die eingesetzten Alkine **1a–d** sowie **5** und **6** verallgemeinern läßt (siehe Schema 1).

Tatsächlich entstehen auch die Cyclopenta[*b*]pyrane **7b–d** und **8a–d** bei der Umsetzung der (β -Dimethylaminovinyl)carbenchrom-Komplexe **3a–d** mit Phenylacetylen **5** bzw. mit 1-Pentin **6**. Dabei liefert der besonders leicht zugängliche Komplex **3b** mit dem (2'-Ethoxy-prop-2'-yl)-Rest die besten Ausbeuten (siehe Tabelle 1). Im Gegensatz zu 2-cyclopropyl-

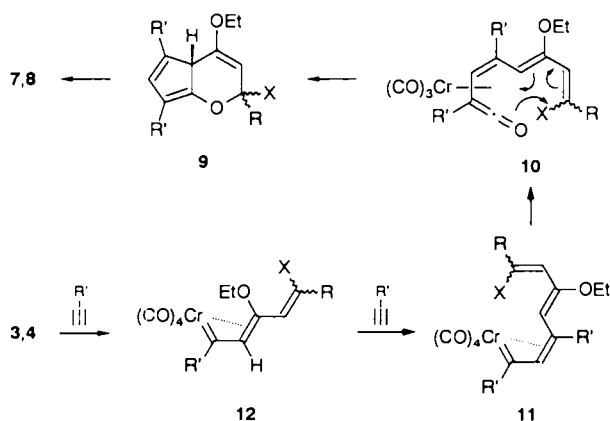
Tabelle 1. Michael-Additionen von HNMe₂ und HOEt an (Alkinylthoxymethylen)chrom-Komplexe **2** und Umsetzung der 3-donorsubstituierten 1-Chroma-2-ethoxydiene **3** und **4** [11] zu Cyclopenta[*b*]pyranen **7** und **8**.

Ausgangs-komplex	R	Michael-Addukt	X	Ausbeute [%]	R'	Cyclopenta[<i>b</i>]pyran	Ausbeute [%]
2a		3a	NMe ₂	95	Ph <i>n</i> Pr	7a 8a	41 17
2b	C(CH ₃) ₂ OEt	3b	NMe ₂	80	Ph <i>n</i> Pr	7b 8b	51 52 [a]
2c	<i>t</i> Bu	3c	NMe ₂	84	Ph <i>n</i> Pr	7c 8c	59 43
2d [3a]	Ph	3d [3b]	NMe ₂	86	Ph <i>n</i> Pr	7d 8d	24 19
2b	C(CH ₃) ₂ OEt	4b	OEt	76	Ph	7b	27

[a] Umsatzbereinigte Ausbeute 66 %.

substituierten (2-Ethoxyvinylcarben)chrom-Komplexen^[10] reagiert das Ethanoladdukt aus **2b** mit **5** auch zu **7b**, wenn auch mit geringerer Ausbeute. Demnach ist für die Cyclopenta[*b*]pyranbildung aus **3a–d** und **4b** allein die quartäre Gruppe und der Heterosubstituent in β -Position verantwortlich.

Im bezug auf den Mechanismus der Bildung von **7** und **8** ist sicherlich der letzte Schritt eine 1,4-Eliminierung von Dimethylamin bzw. Ethanol aus dem Dihydroderivat **9**, das durch eine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition aus dem (Trienylketen)tricarbenchrom-Komplex **10** entstehen dürfte. Letzteres wäre das Resultat einer CO-Insertion in ein 1-Chroma-(2*Z*,4*Z*)-octatetraen **11**, das durch zweifache Insertion der Alkine **5** oder **6** in die Chrom-Kohlenstoff-Bindung von **3** bzw. **4** gebildet würde. Dabei müßte die erste Insertion überwiegend zu (*Z*)-**12** führen, da sonst auf dieser Stufe CO-Insertion und nachfolgende Cyclisierung zum Cyclohexadienon^[12] stattfinden könnte. Verantwortlich für die (*Z*)-Konfiguration



Schema 2. Zum Mechanismus der Bildung von Cyclopenta[*b*]pyranen **7** und **8** aus **3** bzw. **4**.

der neu gebildeten Doppelbindung in (*Z*)-**12** dürfte der sterische Anspruch des Restes R im 1-Chroma-1,3-dien **3** oder **4** sein, der bei (*Z*)-Konfiguration der 3,4-Doppelbindung und angenommener Coplanarität einen möglichst großen Abstand von der 4-Ethoxygruppe bzw. vom 3-H anstrebt. Für **3b** wurde durch NOE-Messungen^[12] eine (*Z*)-Konfiguration der 3,4-Doppelbindung nachgewiesen, während das Dimethylamin- und das Ethanol-Addukt an (Cyclopropylethinyl)pentacarbenylchrom-Komplexe^[4] (*E*)-konfiguriert entsteht. Das Ethanol-Addukt **4b** aus **2b** fiel dagegen als (*E/Z*)-Gemisch an [(*E*)/(*Z*) = 1.5:1].

Ein Vergleich der Absorptionsbanden in den UV-Spektren von **7a** und **8a** mit denen von carbocyclischen Analoga ist nur qualitativ möglich, da die entsprechend substituierten Azulene unbekannt sind. Die Spektren von **7a** und **8a** sind jedoch denen bekannter Pseudoazulene sehr ähnlich^[8d–f], man findet starke Absorptionen bei λ_{\max} (log ϵ) = 204 (4.55) bzw. 220 (4.22), 233 (4.50) bzw. 262 (3.98), 308 (4.53) bzw. 341 nm (3.80) und eine sehr breite Bande im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei 484 (3.02) bzw. 455 (2.52) nm.

Tabelle 2. Spektroskopische Daten von **3b** und **7b** [11].

3b: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, zusätzlich 1 D-NOE): δ = 0.83 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H; OCH₂CH₃), 1.02 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H; OCH₂CH₃), 1.17 (s, 6 H; CH₃, {2-H}-CH₃ (+ 9.8 %)), 2.58 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 2.76 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂), 4.58 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂), 6.32 (s, 1 H; 2-H), ¹³C-NMR (62.896 MHz, C₆D₆, DEPT): δ = 15.69 (+, OCH₂CH₃), 15.75 (+, OCH₂CH₃), 26.62 (+, CH₃), 45.08 (+, N(CH₃)₂), 59.02 (–, OCH₂), 72.76 (–, OCH₂), 78.74 (C_{quart}, C(CH₃)₂), 115.88 (C_{quart}, C-2), 165.71 (C_{quart}, C-3), 220.50, 224.55 (C_{quart}, C=O), 276.51 (C_{quart}, C-1). MS (EI, 70 eV): m/z = 405 (M⁺, 3 %), 377 (M – CO⁺, 4 %), 349 (M – 2 CO⁺, 6 %), 321 (M – 3 CO⁺, 27 %), 293 (M – 4 CO⁺, 4 %), 265 (M – 5 CO⁺, 32 %), 177 (80 %), 124 (100 %), 52 (Cr⁺, 74 %). Korrekte C,H-Analyse.

7b: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H; OCH₂CH₃), 1.49 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H; OCH₂CH₃), 1.66 (s, 6 H; C(CH₃)₂), 3.43 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂), 4.28 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂), 6.57 (s, 1 H; 6-H), 7.06–7.25 (m, 2 H; *para*-Phenyl-H), 7.28–7.48 (m, 4 H; *meta*-Phenyl-H), 7.38 (s, 1 H; 3-H), 7.60–7.69 (m, 2 H; *ortho*-Phenyl-H), 7.83–7.92 (m, 2 H; *ortho*-Phenyl-H). ¹³C-NMR (62.896 MHz, C₆D₆, DEPT): δ = 14.47 (+, OCH₂CH₃), 15.91 (+, OCH₂CH₃), 26.27 (+, CH₃), 59.09 (–, OCH₂), 64.95 (OCH₂), 76.72 (C_{quart}, C(CH₃)₂), 91.52 (+, C-6), 107.70 (C_{quart}), 108.78 (C_{quart}), 117.16 (C_{quart}), 124.23 (+, *para*-Phenyl-C), 124.74 (+, C-3), 124.85 (+, *para*-Phenyl-C), 125.40 (+, *meta*-Phenyl-C), 127.40 (+, *meta*-Phenyl-C), 128.54 (+, *ortho*-Phenyl-C), 129.20 (+, *ortho*-Phenyl-C), 135.64 (C_{quart}, Phenyl-C), 138.44 (C_{quart}, Phenyl-C), 148 (C_{quart}), 160.58 (C_{quart}), 168.10 (C_{quart}). MS (EI, 70 eV): m/z = 400 (M⁺, 100 %), 372 (M – C₂H₂⁺, 26 %), 356 (9 %), 338 (18 %), 298 (8 %), 286 (10 %), 259 (22 %), 202 (11 %), 129 (22 %), 111 (7 %), 85 (7 %), 69 (4 %), 59 (13 %), 55 (C₂H₃O⁺, 6 %), 44 (14 %). Berechnet für m/z (M⁺) 400.2038, gefunden 400.2038.

Arbeitsvorschrift

4-Ethoxy-2-(2'-ethoxy-prop-2'-yl)-5,7-di-*n*-propylcyclopenta[*b*]pyran **8b**: Eine Lösung von 304 mg (0.75 mmol) **3b** und 410 mg (6 mmol) 1-Pentin **6** in 15 mL Tetrahydrofuran wurde in einer verschlossenen Pyrex-Flasche 7 d auf 52 °C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat zur Trockene eingedunstet und an 50 g Kieselgel chromatographiert (Pentan/Diethylether 1:1, R_F = 0.66), Ausbeute 148 mg (59 %) **8b**, rote Kristalle, Fp = 132 °C; daneben wurden noch 28 mg (9 %) Ausgangsverbindung **3b** wiedergewonnen. Spektroskopische Daten von **3b** und **7b** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Eingegangen am 7. Juni 1991 [Z 4684]

- [1] Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim 1983; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5813; d) K.-S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 9; e) K. H. Dötz in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988.

- [2] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 644; b) K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2033; c) P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1132.
- [3] a) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) C47; b) E. O. Fischer, H. J. Kalder, *ibid.* 131 (1977) 57; c) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* 123 (1990) 611; d) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* 123 (1990) 1847; e) R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.* 123 (1990) 2047; f) L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1092.
- [4] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* 1991, 324.
- [5] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 164.
- [6] H. C. Miltzer, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse; H. C. Miltzer, *Dissertation*, Universität Hamburg 1990.
- [7] Unseres Wissens ist dies die erste Kristallstrukturanalyse eines Cyclopenta[b]pyrans. Die Struktur eines Cyclopenta[b]thiopyrans ist zu finden bei: Y. Hasegawa, Y. Kai, K. Miki, N. Tanka, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3065.
- [8] a) G. V. Boyd, F. W. Clark, *J. Chem. Soc. (C)* 1966, 860; b) R. Matusch, K. Hartke, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2594; c) Y. Aso, M. Jyoda, S. Fujisawa, S. Yamaguchi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3061; d) M. Iyoda, Y. Aso, M. Nakagawa, *Heterocycles* 18 (1982) 137; e) H.-J. Timpe, A. V. El'cov, N. I. Ritscev, *Chimia* 28 (1974) 657; f) A. Olszowski, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 256.
- [9] Triklone Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 898.6(5)$, $b = 1106.9(7)$, $c = 1142.6(7)$ pm, $\alpha = 103.88(6)$, $\beta = 93.50(4)$, $\gamma = 98.26(4)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$, 3807 ausgewertete Reflexe mit $2\theta \leq 45^\circ$, $\text{MoK}\alpha$, $R = 0.0521$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55781, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Lackmann, M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS) charakterisiert und ihre Summenformeln durch Elementaranalysen oder hochauflösende Massenspektren bestätigt.
- [12] Für die Durchführung der NOE-Experimente danken wir Herrn Dr. V. Sinnwell, Universität Hamburg.

Synthese und Struktur des ersten Tellur(III)-Radikalkations**

Von Már Björgvinsson, Thorsten Heinze, Herbert W. Roesky*, Frank Pauer, Dietmar Stalke und George M. Sheldrick*

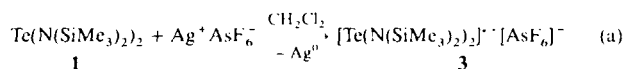
Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl man Verbindungen mit direkter Tellur-Stickstoff-Bindung seit einiger Zeit in der organischen Synthese einsetzt^[1], sind ihre Strukturen erst in den achtziger Jahren zweifelsfrei aufgeklärt worden^[2–12]. Unser Interesse an Te-N-Verbindungen ist vor allem durch die Isolierung des Tricyclotellurnitrids $(\text{CTeNSN})_3\text{N} \cdot 3\text{DMF}$ ^[10] geweckt worden. Bis vor kurzem fehlten jedoch stabile Vorstufen für die Herstellung von neuen Te-N-Verbindungen. Erst im letzten Jahr gelang uns die Synthese von $\text{Te}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **1** in ziemlich guter Ausbeute^[12]. Bei unseren Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von **1** gegenüber Silber-Ionen haben wir das AsF_6^- -Salz des ersten Te^{III}-Radikalkations, $[\text{Te}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^+ \text{2}^{\cdot+}$, isoliert und dessen Struktur bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Prof. G. M. Sheldrick, Dr. M. Björgvinsson, Dipl.-Chem. T. Heinze, Dr. F. Pauer, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für M. B.) gefördert. Wir danken Dr. D. Marsh und B. Angerstein vom Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, für das Messen von ESR-Spektren.

Durch Aufwärmen einer kalten Mischung (-78°C) von **1** und $\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$ in CH_2Cl_2 auf Raumtemperatur entstand eine blaue Lösung von **3** [Gl. (a)].



Große Kristallblöcke von **3** wurden aus der Lösung isoliert und die Struktur im Kristall bei tiefen Temperaturen röntgenographisch bestimmt^[13]. Die Kristalle von **3** bestehen aus $2^{\cdot+}$ -Ionen, die so von zwei AsF_6^- -Ionen koordiniert sind, daß Ketten mit alternierender Abfolge von Kationen und Anionen entstehen (Abb. 1). Der mittlere Te-N-Abstand

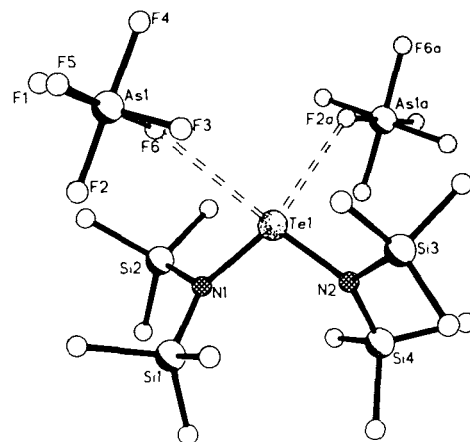


Abb. 1. Die Struktur von $2^{\cdot+}$ und seinen am nächsten benachbarten AsF_6^- -Ionen im Kristall (Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt). Gestrichelte Linien symbolisieren relativ kurze interionische Abstände. Wichtige Abstände [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] für $2^{\cdot+}$: Te1-N1 196.4(4), Te1-N2 196.8(4), N1-Si1 179.5(4), N1-Si2 180.0(4), N2-Si3 179.4(4), N2-Si4 179.2(4), N1-Te1-N2 106.8(1), Te1-N1-Si1 123.4(2), Te1-N1-Si2 114.6(2), Te1-N2-Si3 114.2(2), Te1-N2-Si4 122.5(2), Si1-N1-Si2 120.7(2), Si3-N2-Si4 121.3(2), N2-Te1-N1-Si1 51.7, N2-Te1-N1-Si2 -141.0, N1-Te1-N2-Si3 -139.3, N1-Te1-N2-Si4 56.3. Für das AsF_6^- -Ion gelten folgende Abstände und Bindungswinkel: As-F 165.9(5) 169.8(4) pm, F-As-F 87.2(4)–91.5(5)°. Die Fluoratome in der As-F1-F2-F3-F4-Ebene sind fehlgeordnet^[13].

in $2^{\cdot+}$ (196.6(4) pm) ist 8 pm kürzer als der im neutralen Analogon **1**^[12], was auf Mehrfachbindungsanteile hinweist. Außerdem sind die Si-N-Abstände länger, der mittlere Si-N-Te-Bindungswinkel ist größer, der mittlere Si-N-Si-Bindungswinkel kleiner und die Pyramide, die aus den Atomen N, Si, Si und Te gebildet wird, flacher als in **1**. Diese Resultate stimmen gut mit der Vorstellung überein, daß die Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an das Telluratome beim positiv geladenen $2^{\cdot+}$ stärker ist. Weiterhin treten zwei interionische Te-F-Abstände in **3** auf (318.6(1) (F2) und 317.9(1) pm (F6)), die kürzer sind als der van-der-Waals-Abstand (355 pm^[14], 353 pm^[15]).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** in Lösung zeigt ein relativ breites Signal ($\Delta\nu_{1,2} = 18 \text{ Hz}$), wie man es für ein Radikal erwartet, das ESR-Spektrum in CDCl_3 nur ein einzelnes breites Signal ($\Delta\nu_{1,2} \approx 15 \text{ G}$), was auf eine kleine Spindichte an den Stickstoffatomen hinweist. Ähnliches gilt für die isovalenten Pnictogenanaloge von $2^{\cdot+}$, $[\text{P}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^+ \text{4}^{\cdot+}$ und $[\text{As}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^+ \text{5}^{\cdot+}$ ^[16]. Aus den Kopplungskonstanten der Hyperfeinstrukturen von **4** und **5** folgte ferner, daß sich das ungepaarte Elektron in einem p-Orbital des Pnictogenatoms befindet. Es wird vermutet, daß sich $2^{\cdot+}$ ähnlich verhält. Wenn man also annimmt, daß in **1** die Elektronenpaare um das Tellur so angeordnet sind, wie man es nach der VSEPR-Theorie für eine AX_2E_2 -Verbindung erwartet^[17], so würde