

Lösungen in 0.05%igem Tween-80/H₂O untersucht. Die Lösungen wurden durch Filtration durch ein Acrodisc-Filter (0.45 µ) sterilisiert. Die Zelllinien wurden nach Standardtechniken gezüchtet und versorgt. Zur Bestimmung der Cytotoxizität wurde das National Cancer Institute(NCI)-Protokoll verwendet [10]. Die Cytotoxizität wird als ED₅₀ in µg mL⁻¹ angegeben, d. h. als die Konzentration der Verbindung die nach drei Tagen 50% des Zellwachstums inhibiert hat. Das Wachstum fester Tumorzelllinien wurde mit Kristallviolet/Methanol durch Messung bei 580 nm in einem Plättchenzähler [11] bestimmt.

Einbaustudien: ³H-markierte Vorstufen (2 µCi) wurden in 10⁶ L-1210-Lymphoid-Leukämiezellen während 60 min eingebaut. Die Reaktion wurde mit kalten Säuren gestoppt und die Lösung filtriert [12]. Der Einbau in DNA, RNA oder Protein wird in dpm pro 10⁶ Zellen angegeben. Die Verbindungen wurden bei Konzentrationen von 25, 50 und 100 µM inkubiert.

Untersuchung der Topoisomerase-Inhibierung: Die DNA des P4-Phagen wurde nach der Methode von Liu et al. [13] isoliert. L1210-Topoisomerase-II wurde isoliert und die Enzymaktivität nach Miller et al. [14] bestimmt. Die Wirkstoffe wurden in Konzentrationen zwischen 0 und 100 µM während 1 h gemessen und VP-16 als Standard verwendet. IC₅₀-Werte (50% Inhibition der Proteinmenge) wurden densitometrisch bestimmt.

Eingegangen am 23. Januar,
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z 10029]

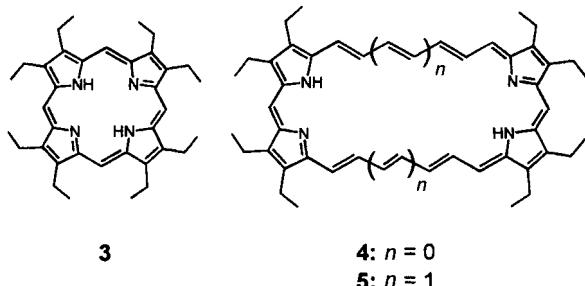
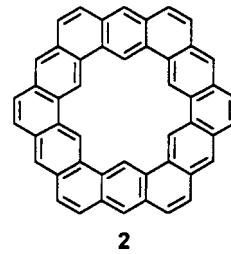
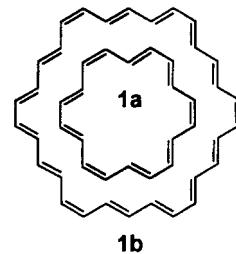
Stichwörter: Bor · Cytostatica · Eisen · Sandwichkomplexe · Topoisomerasen

- [1] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1153–1181, zit. Lit.
- [2] a) K. E. Dombrowski, W. Baldwin, J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 281–306; b) P. Köpf-Maier, H. Köpf, *Struct. Bonding*, **1988**, *70*, 103–185.
- [3] a) C. A. Plumb, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1992**, *11*, 1665–1671; b) *ibid.* **1992**, *11*, 1672–1680.
- [4] a) P. Köpf-Maier, H. Köpf, E. W. Neuse, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 456–457; b) E. W. Neuse, B. S. Mojapelo, J. Ensling, *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 135–141; c) N. Motohashi, R. Meyer, S. R. Gollapudi, K. R. Bhattacharjee, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 205–217; d) C.-W. Ong, J.-Y. Jeng, S.-S. Juang, C.-F. Chen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 929–932; e) L. V. Popova, V. N. Babin, Y. A. Belousov, Y. S. Nekrasov, A. E. Snegireva, N. P. Borodina, G. M. Shaposhnikova, O. B. Bychenko, P. M. Raevskii, N. B. Morozova, A. I. Ilyina, K. G. Shitkov, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 85–94; f) V. J. Fiorina, R. J. Dubois, S. Brynes, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 393–395.
- [5] A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 107–112.
- [6] Kristallstrukturanalyse von $\mathbf{1}^+ \text{-AsF}_6^-$: $M_r = 445.66$, $0.40 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.4551(4)$, $b = 27.945(2)$, $c = 7.0102(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.405(5)^\circ$, $V = 1654.9(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.789 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 29.44 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 49.7^\circ$, $T = 295 \text{ K}$, 11105 gemessene, davon 2836 unabhängige Reflexe, $1868 > 3.0 \sigma$, 254 Parameter, Restelektronendichte $+0.77/-0.77 \text{ e\AA}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden mit einem MSC/RAXIS-IIc-Flächendetektor unter Verwendung von graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden (teXsan-Programmpaket, Molecular Structure Corp.) gegen F verfeinert um den Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F)$ zu minimieren. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und Wasserstoffatome wurden in Form konstanter Beiträge zu den Strukturfaktoren berücksichtigt und nicht verfeinert. $R_1 = 0.0612$, $R_2 = 0.0650$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100113“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk)
- [7] Y.-K. Yan, D. M. P. Mingos, T. E. Müller, D. J. Williams, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1735–1741.
- [8] Verbindungen mit ED₅₀-Werten von weniger als 4 µg mL⁻¹ nach drei Tagen werden bezüglich Reduktion des Tumorzellwachstums als signifikant aktiv angesehen.
- [9] Na⁺- und K⁺/AsF₆⁻- sowie –SbF₆⁻-Salze waren als cytotoxische Wirkstoffe gegenüber L-1210-Zellen bei gleichen molaren Anionenkonzentrationen wie bei $\mathbf{1}^+ \text{-AsF}_6^-$ und $\mathbf{1}^+ \text{-SbF}_6^-$ inaktiv. Auch unterdrückten sie weder DNA- noch RNA-Synthesen (60 min bei 100 µM).
- [10] R. I. Geran, N. H. Greenberg, M. M. Macdonald, A. M. Schumacher, B. J. Abbott, *Cancer Chemother. Rep. Part 3* **1972**, *3*, 7–24.
- [11] A. Leibovitz, J. C. Stinson, W. B. McCombs III, C. E. McCoy, K. C. Mazur, N. D. Mabry, *Cancer Res.* **1976**, *36*, 4562–4569.
- [12] L.-L. Liao, S. M. Kupchan, S. B. Horwitz, *Mol. Pharmacol.* **1976**, *12*, 167–176.
- [13] L. F. Liu, J. L. Davis, R. Calendar, *Nucleic Acids. Res.* **1981**, *9*, 3979–3989.
- [14] K. G. Miller, L. F. Liu, P. T. Englund, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 9334–9339.

Hexavinyllogene Porphyrine mit aromatischen 30 π-Elektronensystemen**

Christian Eickmeier und Burchard Franck*

Bei Pionierarbeiten über cyclisch konjugierte Verbindungen gelang es Sondheimer et al.^[11] nach der Synthese des aromatischen [18]Annulens **1a** bis zum [30]Annulen der Struktur **1b** vorzustoßen. Obwohl dessen π -Elektronenzahl der $(4n+2)$ -Regel^[22] für aromatische Systeme entspricht, war es nicht stabil. Eine perfekte konformativ stabilisierende Stabilisierung des äußeren C₃₀-Perimeters liegt im Kekulen **2** von Staab und Diederich^[33] vor. Darin lassen jedoch die anellierten benzoiden π -Elektronen-sextets keine Konjugation zu einem 30 π -Perimeter zu. Wie in neuerer Zeit zahlreiche Beispiele zeigten, können planare Cyclo-polyene unter Erhaltung der peripheren Konjugation durch Eingliederung von Pyrroleinheiten^[4–7] stabilisiert werden, doch wurde noch keine dem [30]Annulen **1b** entsprechende aromatische Verbindung synthetisiert.



Nachdem wir gefunden hatten, daß das *tetravinylogene* Porphyrin **4** ein stabiles, aromatisches 26 π -Elektronensystem hat,^[8] stellte sich die Frage, ob die stabilisierende Wirkung der Pyrroleinheiten darüber hinaus für ein *hexavinylloges* Porphyrin **5**, das dem [30]Annulen **1b** von Sondheimer et al.^[11] in der Größe seines Perimeters entspräche, ausreichen würde. Erschwerend kam hinzu, daß die Synthese von **5** über ein hochreaktives Pyrrol-polyen **11** (Schema 1) verlaufen müßte.

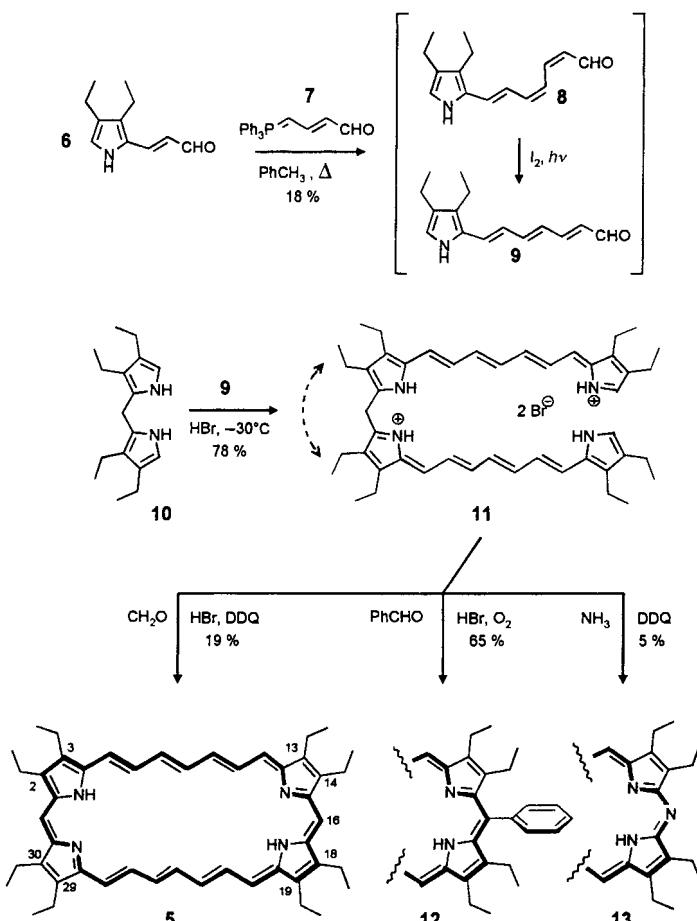
Hier berichten wir über die erste Synthese eines hexavinyllogen Porphyrins mit einem aromatischen 30 π -Elektronensystem (**5**). Diesem Octaethyl[30]porphyrin kommt außer seiner Bedeutung für das Verständnis der Aromatizität auch prak-

[*] Prof. Dr. B. Franck
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. +251/83 39972
E-mail: franck@uni-muenster.de
Dr. C. Eickmeier
Boehringer Ingelheim KG
D-55216 Ingelheim am Rhein

[**] Neuartige Porphyrinoide, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert. – 15. Mitteilung: [7].

tisches Interesse zu, da es sich bei der Stammverbindung, dem Octaethyl[30]porphyrin 3,^[9] um das in Chemie und Medizin meistverwendete Porphyrin handelt.

Schlüsselbaustein für die Synthese des Octaethyl[30]porphyrins 5 war das hexavinyloge Biladien-bishydrobromid oder Bilaoctaen 11 (Schema 1). Dieses ließ sich in einer zweistufigen



Schema 1. Synthese des hexavinylogen Biladiens 11 und dessen Cyclokondensation zu den Octaethyl[30]porphyrinen 5, 12 und 13 [13].

Synthese aus dem Pyrrolylacrolein 6^[4c, 10] gewinnen. Dessen Kettenverlängerung durch Wittig-Reaktion mit dem Phosphoran 7^[11] und eine säurekatalysierte Kondensation mit dem Dipyrrolylmethan 10^[12] führten zum dunkelgrünen Bishydrobromid 11. Das 7-(3,4-Diethylpyrrol-2-yl)hepta-2,4,6-trienal 8/9 fiel als Gemisch der (4E)- und (4Z)-Isomere an, aus dem das *all*-E-Produkt 9 durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether/Cyclohexan 2:1) und Umkristallisation (Ether/n-Hexan) als rostrotes Kristallisat abgetrennt wurde. Das ölige (4Z)-Isomere 8 gab nach Isomerisierung mit $I_2/h\nu$ (24 h, Tageslicht) weiteres 9.

Das Bilaocetaensalz 11, das zwei heptavinyloge Amidinstrukturen enthält, erwies sich als luftstabil, zersetzte sich aber in Lösung. Seine Cyclokondensation mit Formaldehyd gelang in methanolischer HBr. Das nach anschließender In-situ-Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) isolierte, in Lösung tiefviolette 2,3,13,14,18,19,29,30-Octaethyl[30]porphyrin(7,1,7,1) 5^[14] wurde durch zweimalige FSC^[15] (Kieselgel, $CH_2Cl_2/MeOH$ 10:1) gereinigt. 5 ist in Substanz und in Lösung nicht unzersetzt haltbar, konnte jedoch vollständig charakterisiert werden.^[13] Das wesentlich stabilere

16-Phenyl[30]porphyrin 12 ließ sich durch säurekatalysierte Kondensation des Biladiens 11 mit Benzaldehyd im Überschuss gewinnen.^[13] Hier reichte Luftsauerstoff zur Dehydrierung der primär entstandenen cyclischen Zwischenstufe aus. Nach SC (Kieselgel, $CH_2Cl_2/MeOH$ 20:1) fiel 12 in Form feiner grüner Nadeln an. Die hohe Ausbeute von 65% kann wie bei früheren Untersuchungen^[4g, 7] einer Begünstigung der Haarnadelkonformation von 11 (Schema 1) durch die mit dem Doppelpfeil angedeutete sterische Abstoßung der Ethylgruppen in der Dipyrrolylmethan-Einheit („helicaler Effekt“^[4g]) zugeschrieben werden. In der Reihe der neuen [30]Porphyrine ist die Stabilität des 16-Aza[30]porphyrins 13 am geringsten.^[13] Seine Synthese gelang nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Kondensation des Biladiensalzes 11 mit $NH_3/MeOH$ bei Raumtemperatur in Gegenwart der stöchiometrischen Menge an DDQ.

Trotz geringer Löslichkeiten konnte für die [30]Porphyrine 5 und 12 ein Nachweis der Aromatizität durch diatropie Ringstromeffekte in den 1H -NMR-Spektren erbracht werden. Dies gelang in $[D_6]DMSO/[D_1]TFA$ (Abb. 1). Bei 5 beträgt die maximale Differenz

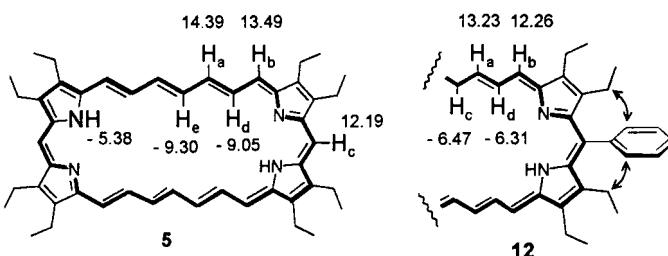


Abb. 1. 1H -NMR-chemische Verschiebungen des [30]Porphyrins 5 und des 16-Phenyl-[30]porphyrins 12 [13].

$\Delta\delta$ zwischen den δ -Werten der inneren (H_e) und äußeren (H_a) Protonen 23.7. Dieser Ringstromeffekt ist etwas geringer als beim [26]Porphyrin 4 ($\Delta\delta = 24.1$)^[8] und zeigt an, daß beim Übergang von 4 nach 5 *keine* weitere Zunahme der Aromatizität nach dem Ringstromkriterium erfolgte. Daraus läßt sich schließen, daß beim 30π -Perimeter von 5 mit seinen zwei langen C_7 -Brücken möglicherweise die Grenze einer planaren Stabilisierung mit Hilfe von vier Pyrroleinheiten erreicht ist.

Aufschlußreich für die Abhängigkeit des Ringstromeffektes von der Planarität des Ringsystems sind die δ -Werte des 16-Phenyl[30]porphyrins 12 (Abb. 1). So ist die maximale Differenz der δ -Werte von inneren (H_e) und äußeren Protonen (H_a) mit $\Delta\delta = 19.7$ vier Einheiten kleiner als bei 5. In Einklang mit früheren Erkenntnissen^[16] kann dies unter anderem durch eine Deplanarisierung des 30π -Perimeters durch Wechselwirkung der Phenylgruppe mit den benachbarten Ethylresten erklärt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Gültigkeit der $(4n + 2)$ -Regel von E. Hückel^[22] für die Aromatizität cyclisch konjugierter Systeme vom Typ der Annulene auch bei höheren Systemen zu erkennen ist, sofern es gelingt, deren Planarität zu stabilisieren. Die Stabilisierung der 30π -Systeme von 5, 12 und 13 durch vier Pyrroleinheiten folgt dem Porphyrin-Vorbild der Natur.

Eingegangen am 24. März 1997 [Z 10275]

Stichwörter: Annulene · Aromatizität · Porphyrinoide · Wittig-Reaktion

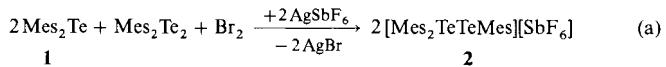
- [1] a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284; b) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91.
- [2] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286; b) S. Kikuchi, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 194–201.
- [3] H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [4] *Vinyloge Porphyrine*: a) R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4225–4228; b) E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 710–711; c) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100–1101; d) B. Franck, M. Gosmann, DOS DE 3,635,820, 28. April 1988, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 97748u]; e) B. Franck, H. König, C. Eickmeier, DOS DE 4,029,768, 26. März 1992, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 26197d]; f) B. Franck, H. König, C. Eickmeier, M. Völker, Th. Wessel, DE 4,029,768, Eur. Pat. Appl. EP 477,611, 1. April 1992, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 7740j]; g) B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 503–510.
- [5] *Vinyloge Porphyrine*: a) N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1385–1387; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143–152.
- [6] *Expandierte Porphyrine*: a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509–1512; b) J. L. Sessler, A. K. Burrel, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273.
- [7] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795–1811.
- [8] T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1201–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1148–1151.
- [9] a) H. Fischer, R. Bäumler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *468*, 58–98; b) H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *695*, 133–143.
- [10] M. Gosmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 163–168.
- [11] M. J. Berenguer, J. Castells, R. M. Galard, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 495–496.
- [12] J. B. Paine, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2826–2835.
- [13] Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten von **5**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO/[D₆]TFA, TMS): δ = −9.30 [t, J = 12.8 Hz, 2H, (CH)₃-CH(CH₃)₃], −9.05 [m, 4H, CHCH(CH₃)₃CHCH], −5.38 (s, NH), 12.19 (s, 2H, Monomethinbrücken-CH), 13.49 [d, J = 13.9 Hz, 4H, CH(CH₃)CH], 14.39 [t, J = 12.8 Hz, 4H, (CH)₂CHCH(CH₃)₂]; IR (KBr): ν = 2960, 2920, 2860 (CH), 1440 cm^{−1} (konj. C = C); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 545 (5.62), 717 nm (4.55); UV/VIS (CH₂Cl₂/TFA): λ_{max} (log ε) = 562 (5.77), 588 (5.36), 761 nm (4.56); MS (70 eV): m/z (%) = 690 (34) [M⁺], 661 (8) [M⁺ − C₂H₅], 345 (8) [M⁺/2]; hochauflösendes MS: C₄₈H₅₀N₄: ber. 690.4662, gef. 690.4679. −12: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO/[D₆]TFA, TMS): δ = −6.72, −6.47, −6.31 (3t, J = 13.3 Hz, je 2H, CHCHCHCHCHCH), −3.09, −1.72 (2s, NH), 8.15–8.21 (m, 3H, m- und p-Phenyl-H), 8.86 (d, J = 6.5 Hz, 2H, o-Phenyl-H), 10.95 (s, 1H, Monomethinbrücken-CH), 12.26 [br. d, 2H, (CH)₆CH], 12.42 [d, J = 13.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₃], 13.23 [t, J = 12.9 Hz, (CH)₂CHCH(CH₃)₂]; IR (KBr): ν = 3400 (NH), 2960, 2920, 2860 (CH), 1590 cm^{−1} (konj. C = C); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 553 (5.67), 599 (5.00), 726 nm (4.66); UV/VIS (CH₂Cl₂/TFA): λ_{max} (log ε) = 574 (5.74), 778 nm (4.64); MS (70 eV): m/z (%) = 766 (100) [M⁺], 736 (32) [M⁺ − C₂H₅], 689 (20) [M⁺ − C₆H₅], 383 (100) [M⁺/2]; hochauflösendes MS: C₅₄H₆₂N₄: ber. 766.4975, gef. 766.4989; korrekte C,H,N-Analyse: −13: UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 519 nm; UV/VIS (CH₂Cl₂ + 1% TFA): λ_{max} = 550, 567 nm; MS (70 eV): m/z (%) = 691 (38) [M⁺], 662 (4) [M⁺ − C₂H₅]; hochauflösendes MS: C₄₈H₅₀N₄: ber. 691.4614, gef. 691.4600.
- [14] Zur Nomenklatur der vinylogen Porphyrine siehe Lit. [4c, g]. In Anlehnung an die Bezeichnung der Annulene wird die Anzahl der π-Elektronen des aromatischen Perimeters in eckigen Klammern vorangestellt. Der Name schließt ab mit der Angabe der C-Atomzahlen in den *meso*-Brücken zwischen den Pyrrolketten, beginnend oben links, in runden Klammern. Somit handelt es sich z. B. beim Porphyrinsystem von **5** um das [30]Porphyrin(7.1.7.1).
- [15] FSC = Flash-Säulenchromatographie nach W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925; Kieselgel (Merck), Korngröße <0.063 mm, N₂-Überdruck 1.3 bar.
- [16] B. Franck, G. Krautstrunk, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1069–1073.

Synthese eines triiodidartigen Pentamesityltellur-Kations durch Anlagerung von Dimesityltellurid an das außergewöhnlich elektrophile Trimesityltelluronium-Ion**

Jörg Jeske, Wolf-Walther du Mont* und Peter G. Jones

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Analogie der linearen Te₃-Baugruppen einiger nichtklassischer Polytelluride und Polytelluridchelatkomplexe^[1–5] zum bekannten I₃[−]-Ion führt zur Frage, ob für die Existenz derartiger triiodidähnlicher Te₃[−]-Einheiten Matrixeffekte oder Metallkoordination essentiell sind^[3] und ob hypervalente Te₃[−]-Einheiten ähnlich reaktiv wie das I₃[−]-Ion sind. Eine Modellreaktion, deren Studium Antworten auf diese Fragen geben könnte, wäre der gezielte Aufbau linearer Te₃[−]-Einheiten aus „normalvalenten“ Te- und Te₂-Einheiten. Aufgrund von Rechnungen werden für hypothetische Te₃[−]-Ionen bei Annahme eines Te-Te-Abstands von 307.7 pm (linear koordiniertes Te in der [Cs₂Te₆]^{2−}-Schicht von Cs₃Te₂₂)^[6] lineare Strukturen für n = 3–5 vorausgesagt.^[7] Das durch formale Anlagerung von Te^{2−} an Te₂^{2−} gebildete, zu I₃[−]-isoelektronische Te₃^{4−}-Ion^[3, 7] wurde bisher weder in festem Zustand noch in Lösung nachgewiesen. Hingegen ist das erste, kationische Pentaarylderivat des hypothetischen Te₃^{4−}-Ions bemerkenswert beständig. Die jetzt gelungene Synthese von [Mes₅Te₃]⁺ nutzt die ausgeprägte Elektrophilie des Ditelluronium-Ions [Mes₃Te₂]⁺, an das sich Mes₂Te I glatt anlagern lässt (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl). Gewöhnliche Telluronium-Ionen gehen mit Tellurnucleophilen nur sehr schwache Wechselwirkungen ein,^[8] doch im Triarylditelluronium-Ion [Mes₃Te₂]⁺ wird die Lewis-Acidität des zweibindigen Telluratoms durch das benachbarte Telluroniumzentrum außergewöhnlich gesteigert. Entsprechende Trialkyldisulfonium-Ionen [R₂SSR]⁺^[9] lassen sich zwar in Synthesen zur Übertragung von RS[−]-Einheiten nutzen,^[10] sie neigen aber nicht zur Oktettüberschreitung durch Kation-Anion-Wechselwirkung^[11] oder durch Anlagerung von weiterem Dialkylsulfid. Die Synthese des stabilen Ditelluroniumsalzes [Mes₃Te₂][SbF₆]² gelang durch Koordination von dem aus Dimesityltellurid, Brom und Silberhexafluoroantimonat in situ hergestellten MesTe⁺-Ion an **1** [Gl. (a)].



Die Auffassung des Ditelluronium-Ions in **2** als durch die Lewis-Base **1** donorstabilisiertes Mesityltellurenyl-Kation Mes-Te⁺ wird durch die Wechselwirkungen der Kationen von **2** mit den SbF₆[−]-Gegenionen in festem Zustand gestützt (siehe Kristallstrukturanalyse^[12]). Die Struktur des Kations von **2** unterscheidet sich grundsätzlich von der des zugrundeliegenden Ditellurids^[13] und von denen bekannter Disulfonium-Ionen.^[11] In **2** bilden jeweils zwei Kationen und zwei Anionen durch sekundäre Te · · · F-Wechselwirkungen ringförmige Einheiten (Abb. 1). Die Koordinationsgeometrien beider Telluratome in **2**

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/3915387
E-mail: dumont@mac1.anchem.nat.tu-bs.de

[**] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: Lit. [8].