

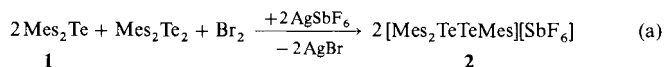
- [1] a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284; b) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91.
- [2] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286; b) S. Kikuchi, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 194–201.
- [3] H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. 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. Burrell, *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: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_2]\text{TFA}$, TMS): $\delta = -9.30$ [t, $J = 12.8$ Hz, 2H, $(\text{CH})_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_3$], -9.05 [m, 4H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$], -5.38 (s, NH), 12.19 (s, 2H, Monomethinbrücken-CH), 13.49 [d, $J = 13.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 14.39 [t, $J = 12.8$ Hz, 4H, $(\text{CH})_2\text{CHCHCH}(\text{CH}_3)_2$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960, 2920, 2860$ (CH), 1440 cm^{-1} (konj. C = C); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 545 (5.62), 717 nm (4.55); UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} (log ϵ) = 562 (5.77), 588 (5.36), 761 nm (4.56); MS (70 eV): m/z (%): 690 (34) [M^+], 661 (8) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 345 (8) [$M^+ / 2$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4$: ber. 690.4662, gef. 690.4679. – 12: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_2]\text{TFA}$, TMS): $\delta = -6.72, -6.47, -6.31$ (3t, $J = 13.3$ Hz, je 2H, CHCHCHCHCHCHCH), $-3.09, -1.72$ (2s, NH), $8.15\text{--}8.21$ (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, $(\text{CH})_6\text{CH}$], 12.42 [d, $J = 13.3$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 13.23 [t, $J = 12.9$ Hz, $(\text{CH})_2\text{CHCHCH}(\text{CH}_3)_2$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ (NH), 2960, 2920, 2860 (CH), 1590 cm^{-1} (konj. C = C); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 553 (5.67), 599 (5.00), 726 nm (4.66); UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} (log ϵ) = 574 (5.74), 778 nm (4.64); MS (70 eV): m/z (%) = 766 (100) [M^+], 736 (32) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 689 (20) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 383 (100) [$M^+ / 2$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_4$: ber. 766.4975, gef. 766.4989; korrekte C,H,N-Analyse. – 13: UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} = 519 nm; UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$ TFA): λ_{max} = 550, 567 nm; MS (70 eV): m/z (%) = 691 (38) [M^+], 662 (4) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{N}_4$: 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 Pyrrolkernen, 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, N_2 -Überdruck 1.3 bar.
- [16] B. Franck, G. Krautstrunk, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1069–1073.

Synthese eines triiodidartigen Pentamesityltritellur-Kations durch Anlagerung von Dimesityltellurid an das außergewöhnlich elektrophile Trimesitylditelluronium-Ion**

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

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Analogie der linearen Te_3 -Baugruppen einiger nicht-klassischer Polytelluride und Polytelluridchelatekomplexe^[1–5] zum bekannten I_3^- -Ion führt zur Frage, ob für die Existenz derartiger triiodidähnlicher Te_3 -Einheiten Matrixeffekte oder Metallkoordination essentiell sind^[3] und ob hypervalente Te_3 -Einheiten ähnlich reaktiv wie das I_3^- -Ion sind. Eine Modellreaktion, deren Studium Antworten auf diese Fragen geben könnte, wäre der gezielte Aufbau linearer Te_3 -Einheiten aus „normal-valenten“ Te - und Te_2 -Einheiten. Aufgrund von Rechnungen werden für hypothetische Te_3^{2+} -Ionen bei Annahme eines Te-Te-Abstands von 307.7 pm (linear koordiniertes Te in der $[\text{Cs-Te}_6]^{2+}$ -Schicht von Cs_3Te_2)^[6] lineare Strukturen für $n = 3\text{--}5$ vorausgesagt.^[7] Das durch formale Anlagerung von Te^{2+} an Te_2^{2-} gebildete, zu I_3^- -isoelektronische Te_3^{2+} -Ion^[3, 7] wurde bisher weder in festem Zustand noch in Lösung nachgewiesen. Ingegen ist das erste, kationische Pentaarylderivat des hypothetischen Te_3^{4+} -Ions bemerkenswert beständig. Die jetzt gelungene Synthese von $[\text{Mes}_5\text{Te}_3]^+$ nutzt die ausgeprägte Elektrophilie des Ditelluronium-Ions $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$, an das sich Mes_2Te 1 glatt anlagern läßt (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl). Gewöhnliche Telluronium-Ionen gehen mit Tellurnucleophilen nur sehr schwache Wechselwirkungen ein,^[8] doch im Triarylditelluronium-Ion $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$ wird die Lewis-Acidität des zweibindigen Telluratoms durch das benachbarte Telluroniumzentrum außerordentlich gesteigert. Entsprechende Trialkyldisulfonium-Ionen $[\text{R}_2\text{SSR}]^+$ ^[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 $[\text{Mes}_3\text{Te}_2][\text{SbF}_6]$ **2** gelang durch Koordination von dem aus Dimesitylditellurid, 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 SbF_6^- -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 $\text{Te} \cdots \text{F}$ -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].

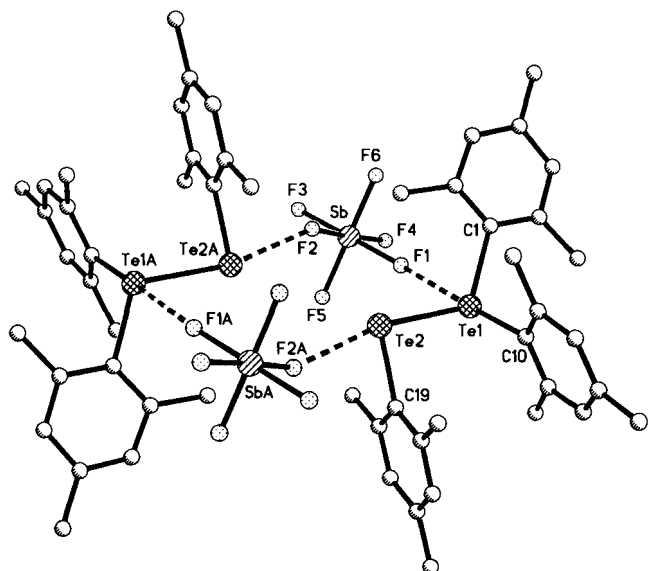
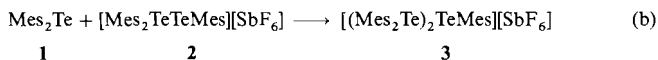


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Symmetrieeoperator für Äquivalente A: 1-x, 2-y, 1-z; Te1-Te2 276.45(5), Te1-F1 308.9(3), Te2-F2A 276.8(3) pm; C1-Te1-Te2 112.76(12), C10-Te1-F1 175.65(12), Te2-Te1-C10 95.34(11), Te2-Te1-F1 88.94(6), C19-Te2-Te1 86.18(12), Te1-Te2-F2A 168.27(9), C19-Te2-F2A 83.01(14)°.

lassen sich als pseudotrigonal-bipyramidal beschreiben, wenn man die Te-F-Kontakte berücksichtigt. Bezogen auf Te1 (ein freies Elektronenpaar, 10-Te-4^[14]) befindet sich das benachbarte F-Atom in apicaler Position (C10-Te1-F1 175.6°) und das benachbarte zweibindige Te2 in äquatorialer Position. In der Koordinationsumgebung von Te2 wird die T-Struktur (Te1-Te2-F2A 168.3°, Te1-Te2-C19 86.2°, C19-Te2-F2A 83°) deutlich. Der Grund dafür ist, daß in **2** das zweibindige Telluratom in α -Position wesentlich stärkeren Kontakt zum Gegenion hat als das die Formalladung tragende Telluroniumzentrum (Te2-F2A 276.8 pm, Te1-F1 308.9 pm). Dieses überraschende Phänomen, durch das sich das Kation in **2** von Disulfonium-Ionen deutlich unterscheidet, läßt sich mit dem bekannten Acceptorverhalten von Iodophosphonium-Ionen vergleichen: So gibt es in festem [tBu₃PI][BF₄] Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen den F-Atomen nicht fehlgeordneter Tetrafluoroborat-Ionen und dem Iodat am Oniumzentrum, aber keine P...F-Kontakte.^[15] Die F2A...Te2-Te1-($n \rightarrow \sigma^*$)-Wechselwirkung geht einher mit einer um etwa 6 pm längeren Te-Te-Bindung als die in Mes₂Te₂,^[13] die Abstände $d(\text{Te1-Te2})$ und $d(\text{Te2-F2A})$ sind somit fast gleich lang. Diese starke Kation-Anion-Wechselwirkung in **2** deutet auf einen ausgeprägten elektrophilen Charakter der Te-Atome in α -Position zum Telluroniumzentrum hin. Das rötlich-schwarze **2** reagiert mit weiterem **1** tatsächlich glatt unter Anlagerung an Te2 zum braunroten **3** [Gl. (b)], das das neuartige Pentamesityltritellur-Kation enthält. **2** läßt sich somit als Salz eines Tellurenium-Kations auffassen, das trotz Koordination durch ein Diaryltellurnucleophil noch nicht gesättigt ist.^[16, 17]



Verbindung **3** ist in Dichlormethan wesentlich besser löslich als **2**, so daß ein ¹²⁵Te-NMR-Spektrum der Lösung gemessen werden konnte. Die beiden Mes₂Te-Gruppen im Kation von **3** sind magnetisch äquivalent. Die (verschieden starke) Verbreiterung der beiden ¹²⁵Te-NMR-Signale von **3** und das Fehlen von Te-Te-Kopplungen deuten auf dynamische Austauschgleichgewichte in Lösung hin; nach Zusatz von **1** werden keine separaten Signale für **1** und die terminalen Te-Atome von **3** beobachtet, es

findet also bei Raumtemperatur rascher Platzwechsel von koordiniertem **1** mit freiem **1** statt. Kristalle von **3** enthalten [Mes₂Te₃]⁺- und SbF₆⁻-Ionen sowie CH₂Cl₂ (Abb. 2). Im Kation von **3** liegt eine annähernd lineare Te₃-Einheit vor.

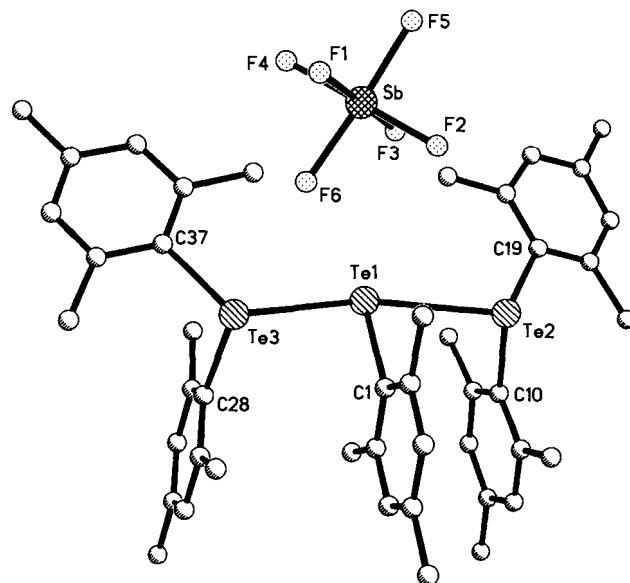


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (ohne Dichlormethan). Te1-Te2 304.91(10), Te1-Te3 297.91(10) pm; Te2-Te1-Te3 159.51(3)°; kleinster Abstand zu den Fluor-atomen Te1-F3 390.9(11), Te3-F6 358.3(15) pm.

Die Te-Te-Bindungslängen unterscheiden sich um etwa 7 pm, doch beide sind deutlich länger als die Einfachbindung in **2**. Der eine Te...F-Kontakt in **3** (Te3-F6 358.3 pm, viel größerer Abstand als in **2**) geht einher mit einer Verkürzung der benachbarten Te-Te-Bindung (Te3-Te1 297.9 pm), die andere Te-Te-Bindung ist entsprechend länger (Te1-Te2 304.9 pm). Der gemittelte Te-Te-Abstand von **3** (301.5 pm) gehört zu den kleineren Te-Te-Abständen bekannter linearer Te-Te-Te-Baugruppen (z. B. im I₃⁻-analogen Te₃⁴⁻-Ion von NaTe: linear: $d(\text{Te-Te})$ 308 pm, terminal: $d(\text{Te-Te})$ 282 pm).^[1, 18] Es handelt sich demnach beim Kation von **3** zweifellos um ein leicht asymmetrisches triiodidähnliches Ion, bei dem die Valenzschale des zentralen Telluratoms zum Dezett erweitert ist. **3** ist die erste Organotellurverbindung mit einer „hypervalenten“ Te₃-Einheit.

Die Anlagerung von **1** an **2** zu **3** ist die erste wohldefinierte Vereinigung zweier Elektronenoktett-Tellur-Spezies zu einer linearen Elektronendezett-Te₃-Spezies. Der einfache Zugang zu **2** und **3** und die bemerkenswerten Acceptoreigenschaften des Kations von **2** lassen erwarten, daß Ditelluronium-Ionen für die Synthese neuartiger kationischer Organotellurverbindungen und für Dotierungsexperimente von Bedeutung sein werden. Die Analogie der Bildung von **3** zur bekannten Reaktion von Iod mit Iodid, die ähnlichen Bindungsverhältnisse (homonucleare $n \rightarrow \sigma^*$ -Donor-Acceptor-Wechselwirkung oder 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung) sowie die kinetische Labilität der beständigen Te₃-Einheit in **3** lehren, in welcher enger Beziehung die erst im vergangenen Jahrzehnt in ihrer Bedeutung erkannten ungewöhnlichen Eigenschaften vieler Polytelluride zu bekannten Phänomenen der Chemie des Iods stehen.

Experimentelles

2: 0.55 g (1.5 mmol) Mes₂Te **1** und 0.49 g (0.75 mmol) Mes₂Te₂ in 30 mL Dichlormethan wurden mit 0.12 g (0.75 mmol) Br₂ oxidiert und anschließend mit 0.50 g (1.5 mmol) AgSbF₆ in 5 mL Dichlormethan versetzt. Die anfänglich braune Lösung färbte sich dabei sofort blutrot, und Silberbromid schied sich langsam ab. Im Dun-

keln wurde 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Zur nunmehr braunen Lösung wurden 50 mL Hexan gegeben, das Produkt wurde als violettbraunes Pulver erhalten. Nach der Diffusionsmethode (Dichlormethanol/Hexan) wurde ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten. Ausbeute 0.94 g (74 %); Schmp. 189 °C (Zers.); $C_{27}H_{33}F_6SbTe_2$; $M = 848.50 \text{ g mol}^{-1}$; ber. C 38.22, H 3.92; gef. C 38.37, H 4.03; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.05$ (2H), 2.34 (6H), 2.32 (3H); $^{125}\text{Te-NMR}$: Signal aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht beobachtet; Positiv-Ionen-FAB-MS (NBA): m/z (%): 741 (5, $[\text{Mes}_3\text{Te}_3]^+$), 613 (40, $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$), 494 (22, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 368 (100, $[\text{Mes}_2\text{Te}]^+$), 248 (24, $[\text{MesTe} - \text{H}]^+$), 119 (70, Mes^+); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z (%): 494 (7, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^-$), 472 (2.5, $[\text{Sb}_2\text{F}_{12}]^-$), 235 (100, $[\text{SbF}_6]^-$), 216 (2, $[\text{SbF}_5]^-$), 197 (2, $[\text{SbF}_4]^-$).

3: 0.43 g (0.5 mmol) **2** und 0.25 g (0.7 mmol) **1** wurden in 2 mL Dichlormethan unter Erwärmen aufgenommen und anschließend bei -18°C kristallisiert, um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Nach dem Filtrieren zerfielen die durchsichtig-rotbraunen nadelförmigen Kristalle beim Trocknen im Vakuum zu einem braunen Pulver (Ausbeute, Schmelzpunkt und Elementaranalyse beziehen sich auf die lösungsmittelfreie Substanz). Ausbeute 0.45 g (74 %); Schmp. 169 °C (Zers.); $C_{45}H_{55}F_6SbTe_3$; $M = 1214.47 \text{ g mol}^{-1}$; ber. C 44.50, H 4.56; gef. C 44.64, H 4.48; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.04$ (2H), 2.32 (6H), 2.30 (3H); $^{125}\text{Te-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 854$, 388 (20proz. Überschuss an **1**: 842, 385); Positiv-Ionen FAB-MS (NBA) m/z (%): 741 (2, $[\text{Mes}_3\text{Te}_3]^+$), 613 (40, $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$), 494 (14, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 368 (100, $[\text{Mes}_2\text{Te}]^+$), 248 (20, $[\text{MesTe} - \text{H}]^+$), 119 (55, Mes^+); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z (%): 494 (7, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^-$), 472 (3, $[\text{Sb}_2\text{F}_{12}]^-$), 235 (100, $[\text{SbF}_6]^-$), 216 (2, $[\text{SbF}_5]^-$), 197 (2, $[\text{SbF}_4]^-$).

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 16. Mai 1997 [Z 10101]

Stichwörter: Chalkogene · Hypervalente Verbindungen · Kationen

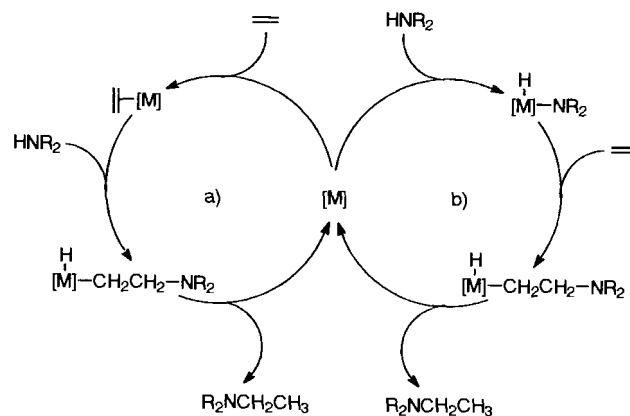
- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759–772.
- [2] D. Y. Valentine, O. B. Cavin, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 1389–1396.
- [3] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2109–2111.
- [4] a) U. Müller, C. Grebe, B. Neumüller, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 500–506; b) B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *ibid.* **1993**, 619, 1414–1418.
- [5] a) M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 231–232; b) D. M. Smith, L. C. Roof, M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. C. Bollinger, M. A. Pell, R. J. Salm, J. A. Ibers, *ibid.* **1996**, 35, 4999–5006.
- [6] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 490–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 450–451.
- [7] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 390–397.
- [8] W.-W. du Mont, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2822–2824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2653–2655.
- [9] T. P. Hilditch, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 1394–1399; D. J. Pettit, G. K. Helmkamp, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2932–2933.
- [10] a) G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Lucchini, G. Modena, *Synthesis* **1976**, 677–678; b) B. M. Trost, T. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3225–3228, zit. Lit.
- [11] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1095–1100; R. Minkwitz, H. Prenzel, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 750–755.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: **2**: $C_{27}H_{33}F_6SbTe_2$, $M_r = 848.48$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 843.52(10)$, $b = 1424.2(2)$, $c = 2459.7(3)$ pm, $\beta = 90.977(5)^\circ$, $V = 2.9544(6) \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.908 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; Kristallgröße $0.52 \times 0.40 \times 0.40$ mm; Siemens-R3-Diffraktometer, 2θ -Bereich $6-50^\circ$, 5931 Reflexe, 5189 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0156$). Absorptionskorrektur nach Psi-Scans. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS90); Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93). Wasserstoffatome mit Riding-Modell oder frei drehbaren Methylgruppen verfeinert. Endgültiger $wR2$ -Wert = 0.0713 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0290$, 334 Parameter und 234 Restriktionen; max. $\Delta\rho$ 701 en m^{-3} . – **3**: $C_{48}H_{61}Cl_6F_6SbTe_3$, $M_r = 1469.22$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 818.1(2)$, $b = 2184.3(4)$, $c = 3158.4(6)$ pm, $V = 5.604(2) \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.741 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; Kristallgröße $0.66 \times 0.50 \times 0.45$ mm, 2θ -Bereich $6-50^\circ$, Psi-Scans, 12315 Reflexe, 9747 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0362$); Struktur- und Verfeinerung wie oben, $wR2 = 0.1855$, $R1 = 0.0645$, 574 Parameter und 429 Restriktionen; max. $\Delta\rho$ 1701 en m^{-3} . Der relativ hohe Residualwert ist eine Folge der fehlgeordneten Dichlormethanmoleküle. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100-165“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

- [13] A. Edelmann, S. Brooker, N. Bertel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 305–309.
- [14] „10-Te-4“ bedeutet: 10 Valenzelektronen am zentralen Te-Atom, an das 4 Substituenten gebunden sind: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753–7759.
- [15] M. Bätcher, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49/50, 147–150.
- [16] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, 37, 723–729.
- [17] W.-W. du Mont, H.-H. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 761–766.
- [18] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 311–321.

Anti-Markownikow-Funktionalisierung von Olefinen: rhodiumkatalysierte oxidative Aminierungen von Styrolen**

Matthias Beller,* Martin Eichberger und Harald Trauthwein

Amine und deren Derivate sind als Naturstoffe, pharmakologische Wirkstoffe, Feinchemikalien und Farbstoffe von großer Bedeutung für die Organische Chemie. Trotz der zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten von Aminen ist die direkte Addition von Ammoniak sowie primären und sekundären Aminen an Olefine nur sehr wenig untersucht.^[1] Der Vorteil direkter Aminierungen von Olefinen gegenüber klassischen Verfahren^[2] ist, daß prinzipiell keine Koppelprodukte gebildet werden, d. h., alle Atome der Ausgangsmoleküle sind in den Produktmolekülen noch vorhanden (100 % Atomökonomie). Übergangsmetallkatalysierte Aminierungen von Olefinen können grundsätzlich auf zwei Wegen ablaufen (Schema 1):^[3] a) Koordinative Bindung eines Olefins, z. B. Ethen, an das Zentralatom eines elektronenarmen Metallkomplexes aktiviert das Olefin für einen



Schema 1. Übergangsmetallkatalysierte Aminierung von Olefinen am Beispiel von Ethen. a) Erster Schritt ist die koordinative Bindung des Olefins an das Metallzentrum. b) Erster Schritt ist die Insertion eines Metallkomplexes in die N-H-Bindung.

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dipl.-Chem. M. Eichberger, Dipl.-Chem. H. Trauthwein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13473
E-mail: mbeller@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Anti-Markownikow-Funktionalisierungen von ungesättigten Verbindungen, 1. Mitteilung. Wir danken den Firmen Degussa AG, Heraeus AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. Für Anregungen und Diskussionen danken wir den Herren Dr. J. Herwig, Dr. H. Geißler, Dr. R. Fischer und Prof. Dr. K. Kühlein (alle Hoechst AG, Frankfurt). Harald Trauthwein dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.