

$\delta = 3.8$, dq (5-H), $^3J_{4^{\prime},5^{\prime}} = 2 \text{ Hz}$ ^[19]]. Die massenspektrometrische Fragmentierung von (8b) entspricht dem von Vigevani et al.^[10] für Methyl-3-N-acetyl-4-O-acetyl-L-daunosaminid angegebenen Muster.

Versuche, mit L-(+)-Weinsäure-dimethylester als Schutzgruppe haben gezeigt, daß nach der allylischen Aminierung eine Trennung in die Enantiomere möglich ist. Die Acetalisierung mit 2,3-Butandiol verläuft jedoch besser, so daß die Reaktionsfolge (3) → (7) bei Verwendung optisch aktiver Diole die Basis für eine besonders leistungsfähige Synthese des D- oder L-Daunosamins sein sollte.

Eingegangen am 29. Mai 1978 [Z 29]

- [1] F. Arcamone, S. Penco, A. Vigevani, S. Redaelli, G. Franchi, A. DiMarco, A. M. Casazza, T. Dasdia, F. Formelli, A. Necco, C. Soranzo, J. Med. Chem. 18, 703 (1975).
- [2] a) J. P. Marsh, C. W. Mosher, E. M. Acton, L. Goodman, Chem. Commun. 1967, 973; b) D. Horton, W. Weckerle, Carbohydr. Res. 44, 227 (1975).
- [3] a) W. W. Lee, H. Y. Wu, J. F. Christensen, L. Goodman, D. W. Henry, J. Med. Chem. 18, 768 (1975); K. Heyns, M.-jong Lim, J. In Park, Tetrahedron Lett. 1976, 1477; I. Dyong, H. Bendlin, Chem. Ber. 111, 1677 (1978); b) W. W. Lee, H. Y. Wu, J. J. Marsh Jr., C. W. Mosher, E. M. Acton, L. Goodman, D. W. Henry, J. Med. Chem. 18, 767 (1975); F. Szariczkai, I. Pelyvás, R. Bognár, G. Bujás, Tetrahedron Lett. 1975, 1111; F. Arcamone, A. Bargiotti, G. Cassinelli, S. Penco, S. Hanessian, Carbohydr. Res. 46, C3 (1976).
- [4] A. Klemmer, G. Rodemeyer, Chem. Ber. 107, 2612 (1974).
- [5] W. H. Watanabe, L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc. 79, 2828 (1957).
- [6] J. K. Crandall, C. F. Mayer, J. Org. Chem. 35, 3049 (1970).
- [7] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 98, 269 (1976).
- [8] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. 1976, 1973.
- [9] Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (8b) stimmen mit denen von Methyl-3-N-acetyl-4-O-acetyl-L-daunosaminid überein: vgl. F. Arcamone, G. Cassinelli, G. Franceschi, R. Mondelli, P. Orezzi, S. Penco, Gazz. Chim. Ital. 100, 949 (1970).
- [10] A. Vigevani, B. Gioia, G. Cassinelli, Carbohydr. Res. 32, 321 (1974).

K₂Te₃, das erste binäre Alkalimetallpolytellurid mit Te₂²⁻-Ionen^[**]

Von Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer^[*]

Im System K/Te ist bisher nur die Verbindung K₂Te^[1,2] strukturell bekannt, doch wurden schon früh von Klemm et al.^[2] aufgrund magnetischer Untersuchungen dieses Systems auch Polytelluride postuliert. Bei der Untersuchung von Zintl-Phasen mit aggregierten Anionenteilstrukturen konnten wir nun die Verbindung K₂Te₃ aus den Elementen synthetisieren und in einkristalliner Form isolieren. Die Verbindung kristallisiert in metallisch grauen Leisten, die zumeist sehr verwachsen sind.

Die Struktur dieses ersten binären Alkalimetallpolytellurids wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten eines einkristallinen Bruchstücks bestimmt (Stoe Stadi IV, Mo_{Kα}, 700 Reflexe, $R = 0.099$). K₂Te₃ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit $a = 1593.8(5)$, $b = 1009.7(5)$, $c = 468.6(3)$ pm [K auf 8 d mit $x = 0.3776(6)$, $y = 0.0303(13)$, $z = 0.2892(20)$; Te¹ auf 4c mit $x = 0.4815(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.8152(7)$; Te² auf 4c mit $x = 0.2594(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.7020(8)$; Te³ auf 4c mit $x = 0.1223(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.3267(7)$].

Anionische Bauelemente dieser Struktur sind gewinkelte Te₃-Kettenstücke (Abb. 1), die gegensinnig in Ebenen $\perp b$ bei $y = 0.25$ bzw. $y = 0.75$ angeordnet sind. Die Te—Te-Abstände

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. H. Paulus, Abteilung für Strukturforschung an der THD, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.

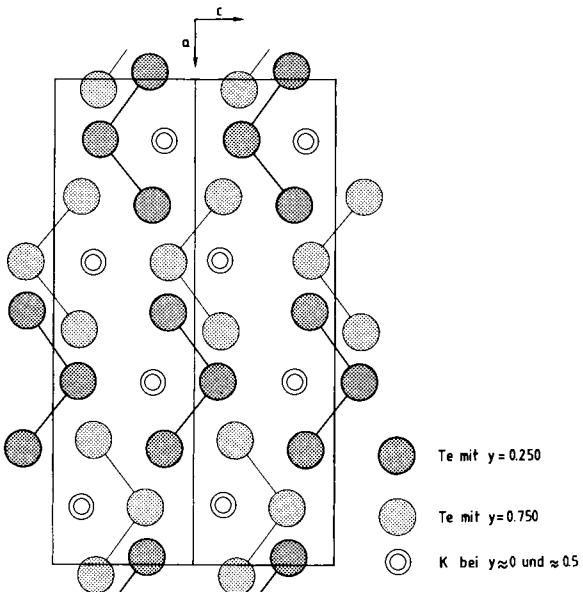


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung in K₂Te₃ auf die a,c-Ebene.

de innerhalb solcher Gruppen betragen 280.2 und 280.5 pm und sind damit kürzer als im α -Tellur (283.4 pm), der Bindungswinkel (104.38°) ist gegenüber dem im α -Tellur (103.2°) geringfügig aufgeweitet. Zwischen den Te-Atomen benachbarter Te₃-Gruppen beträgt der kürzeste Abstand 357.9 pm (die Schraubenketten im α -Tellur sind 349.4 pm voneinander entfernt). Die K-Atome haben acht Te-Nachbarn in Abständen von 349.5 bis 400.6 pm, als Koordinationspolyeder findet man ein stark verzerrtes vierseitiges Antiprisma.

Interessant ist der Vergleich von K₂Te₃ mit dem Cryptat (C₁₈H₃₆N₂O₆K)₂Te₃^[3], das ebenfalls ein gewinkeltes Te₃²⁻-Ion enthält, welches allerdings bezüglich der Bindungslängen wesentlich unsymmetrischer gebaut ist. Die Existenz und Struktur des K₂Te₃ zeigen, daß polyanionische Verbände in der 6. Hauptgruppe nicht auf Selenide und Sulfide beschränkt sind und das Auftreten von Te₃²⁻-Ionen nicht an Cryptatkationen als Gegenionen gebunden ist.

Arbeitsvorschrift

Ein stöchiometrisches Gemenge von Kalium und Tellur wurde unter trockenem, sauerstofffreiem Argon in sorgfältig entgaste Quarzampullen eingeschlossen. Diese wurden in Eisenbomben eingeschweißt, innerhalb 4 h langsam auf ca. 600°C aufgeheizt und 12 h bei 250°C getempert [Analyse ausgelesener Einkristalle: Te 82.9 (ber. 83.04) %, K 16.1 (ber. 16.96) %].

Eingegangen am 21. Juni 1978 [Z 32]

- [1] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 40, 588 (1934).
- [2] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 281 (1939).
- [3] A. Cisar, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 632 (1977).

Synthese von Aryl- und Heteroarylisocyaniden aus Nitrosoverbindungen^[**]

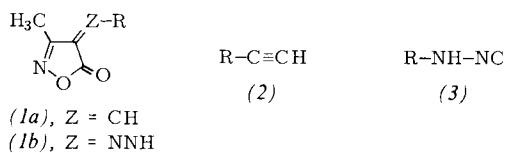
Von Curt Wentrup, Uschi Stutz und Hans-Joachim Wollweber^[*]

Wir haben vor kurzem die Darstellung von Aryl- und Heteroarylacylenen (2)^[1] durch thermische Zersetzung von 4-

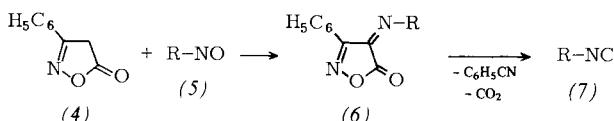
[*] Prof. Dr. C. Wentrup, U. Stutz, Dipl.-Chem. H.-J. Wollweber
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Arylmethylen-isoxazol-5(4H)-onen (*1a*) und die Erzeugung und Umlagerung der aus den Hydrazonen (*1b*) erhaltenen Isocyanamine (*3*)^[2] beschrieben. Wir berichten jetzt über die Synthese bisher unbekannter Klassen von Heteroaryl-isocyaniden, die auch die Herstellung sonst nur schwer zugänglicher Arylisocyanide ermöglicht.

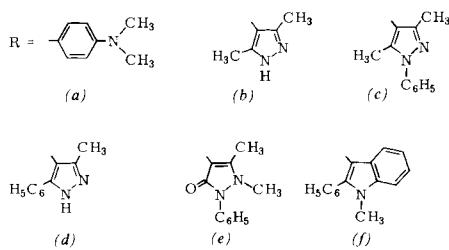


3-Phenyl-4-(*p*-dimethylaminophenyl)iminoisoxazol-5(4H)-on (*6a*) entsteht leicht durch Kondensation von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (*5a*) mit 3-Phenylisoxazol-5(4H)-on (*4*) in Ethanol^[3]. (*6a*) zersetzt sich am Schmelzpunkt (165°C)



unter Bildung von Benzonitril, CO₂ und *N,N*-Dimethyl-4-isocyanoanilin (*7a*). Das Isocyanid (*7a*) entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man (*6a*) im Hochvakuum bei 130–140°C in einer Sublimationsapparatur zersetzt oder in der Gasphase bei 150°C pyrolysiert. Für präparative Zwecke wird (*6a*) zweckmäßig in Toluol bei 90°C (30 h) zersetzt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und des Benzonitrils und Sublimation des Rückstandes bei 60°C im Vakuum entsteht das Isocyanid (*7a*) in analytischer Reinheit^[4] und 94% Ausbeute (siehe Tabelle 1) [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.9 (s, 6H), 6.6 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.2 (d, J = 9 Hz, 2H)].

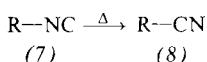
Tabelle 1. 4-Iminoisoxazolone (*6*) und Isocyanide (*7*).



Verb.	(6)		T [°C] [b]	(7)		ν _{NC} [cm ⁻¹]
	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]		Ausb. [%]	Fp [°C]	
a	80	165	90	94	60	2120
b	62	140	100	95	135	2120
c	60	161	110	97	67	2130
d	40	101	95	95	130–132	2130
e	86	153–155	100	92	178	2120
f	54	155	100	92	99	2120

[a] Bezogen auf Nitrosoverbindungen (*5*). [b] Zersetzung von (*6*) in Toluol.

(*7a*) war bisher^[5,6] nur in Mischung mit dem isomeren Nitril (*8a*) bekannt, und es war erklärt worden^[5], daß (*7a*) wegen seiner Instabilität nur IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Wir finden dagegen, daß (*7a*) thermisch recht beständig ist. Durch Pyrolyse von (*6a*) oberhalb ca. 350°C in der Gasphase bildet sich eine Mischung aus (*7a*) und (*8a*), und bei 800°C erhält man nur das Nitril (*8a*).



In ähnlicher Weise zersetzen sich die Pyrazol- und Indolderivate (*6b*)–(*6f*) in Toluollösung in über 90% Ausbeute zu den Isocyaniden (*7b*)–(*7f*) (Tabelle 1)^[4]. Durch Pyrolyse in der Gasphase oberhalb 500°C werden die isomeren Nitrile (*8b*)–(*8f*) erhalten. Die Verbindungen (*7b*)–(*7f*) sind die ersten Isocyanide der Pyrazol- und Indolreihe. In der Tat kennt man in der Heterocyclenchemie überhaupt nur sehr wenige Isocyanide^[7]. Die hohe Ausbeute und die äußerst einfache Arbeitsweise ermöglichen eine breite Anwendung der hier beschriebenen Methode zur Synthese von Aryl- und Heteroaryl-isocyaniden und zur Synthese der isomeren Nitrile.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (*6f*): Eine Suspension von 0.75 g (3.2 mmol) 1-Methyl-3-nitroso-2-phenylindol (*5f*) in 40 ml Ethanol wurde zu einer warmen, gesättigten Lösung von 0.52 g (3.2 mmol) (*4*) in Ethanol gegeben. Nach Zusatz von drei Tropfen Piperidin wurde die grüne Lösung rot-violett. Die Mischung wurde 15 min auf dem Wasserband erhitzt und dann zur Kristallisation auf 0°C abgekühlt. Die dunkelbraun-violetten Kristalle von (*6f*) wurden aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert; Ausbeute 0.645 g.

Synthese von (*7f*): Eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) (*6f*) in 30 ml Toluol wurde 20 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel und Benzonitril wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 80–85°C/0.01 Torr sublimiert; Ausbeute 56 mg [¹H-NMR (CCl₄/CDCl₃ 10:1): δ = 3.66 (s, 3H), 7.2–7.7 (m, 9H)].

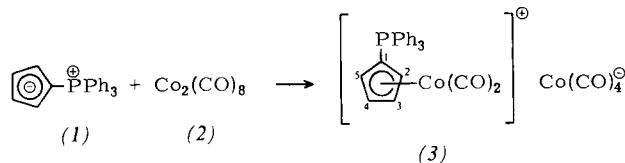
Eingegangen am 28. Juni 1978 [Z 37]

- [1] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976); C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 90, 643 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 609 (1978).
- [2] W. Reichen, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 59, 2618 (1976).
- [3] A. Meyer, Ann. Chim. Phys. [9] 1, 252 (1914).
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten charakterisiert.
- [5] E. Müller, B. Narr, Z. Naturforsch. B 16, 845 (1961).
- [6] E. Grigat, R. Pütter, Chem. Ber. 99, 2361 (1966).
- [7] I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 24ff.

Synthese und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+ \cdot [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; Cyclotrimerisation von Alkinen mit diesem Ylidkomplex^[**]

Von Norman L. Holy, Norman C. Baenziger und R. M. Flynn^[*]

Wir fanden, daß sich beim Zusammengießen von Triphenylphosphoniocyclopentadienid (*1*) und Octacarbonylcobalt (*2*) in Tetrahydrofuran unter Stickstoff der neue^[1] Ylid-Metall-Carbonyl-Komplex (*3*) bildet (siehe Arbeitsvorschrift). Der Komplex (*3*) wurde durch Kristallstrukturanalyse als $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+ \cdot [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ charakterisiert^[2].



- [*] Prof. Dr. N. L. Holy [+]
Department of Chemistry, Western Kentucky University
Bowling Green, KY 42101 (USA)
- N. C. Baenziger, R. M. Flynn
Department of Chemistry, University of Iowa
Iowa City, IA 52240 (USA)
- [+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch das WKU Faculty Research Program sowie teilweise (N. L. H.) durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.