

$\delta = 3.8$, dq (5-H), $^3J_{4^{\alpha}, 5^{\beta}} = 2 \text{ Hz}$ ^[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. Szariczakai, 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.

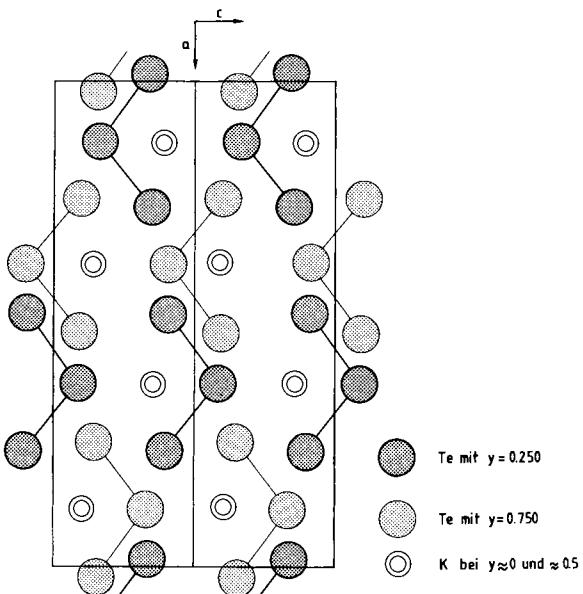


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung in K₂Te₃ auf die a,c-Ebene.

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.