

Lichtbogenlampe) und in den vorgekühlten Probenraum (160 K) eines Bruker-AM-500-NMR-Spektrometers eingeführt. Man beginnt mit der Datensammlung nach Einstellen des thermischen Gleichgewichts bei 160 K. (Achtung: Es ist entscheidend, **1** im Glaszustand zu photolysieren; die Photolyse von **1** in Lösung führt zu dimeren Produkten.)

Eingegangen am 24. Oktober 1992 [Z 5646]

- [1] G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4591–4592.
- [2] T. A. Manuel, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3941–3945.
- [3] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**; b) A. J. Deeming in [3a], Vol. 4, Kap. 31.3; B. R. James in [3a], Vol. 8, Kap. 51.
- [4] Einige η^3 -Allyl(hydrido)-Komplexe von Übergangsmetallen der 2. und 3. Reihe sind weniger reaktiv, so daß sie spektroskopisch und/oder kristallographisch charakterisiert werden konnten. Weiterführende Literatur siehe: W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4246–4262; J.-M. Zhuang, D. Sutton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1516–1527. Eine frühe Arbeit über einen η^3 -Allyl(hydrido)nickel-Komplex wurde nicht weiterverfolgt: H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 736–737.
- [5] Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 530–540; T. M. Barnhart, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5434–5435.
- [6] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Fe-Organische Verbindungen*, Vol. B5, S. 31–67; A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 395–403; J. W. Faller, M. A. Adams, *ibid.* **1979**, *170*, 71–80; Y.-M. Wu, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1839–1845; M. Brookhart, J. Yoon, S. K. Noh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4117–4118.
- [7] Daß wir keine kleinen Kopplungskonstanten beobachten konnten, ist auf geringe Mengen an paramagnetischen Verunreinigungen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ zurückzuführen.
- [8] Wir schließen das *mer*-Isomer von **2** als mögliche Struktur aus, da dieses fünf nicht äquivalente Allylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum zeigen würde. Basierend auf der geringen Übereinstimmung des beobachteten ^1H -NMR-Spektrums mit dem von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)]$ [4], schließen wir $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)]$ als mögliche Struktur aus.
- [9] Obwohl dieses Resonanzsignal eine Schulter eines intensiven Solvenssignals ist, können wir es aufgrund der 1-D- und 2-D-COSY- und -NOESY-Spektren zuverlässig H_α zuordnen. Die relative Intensität des Signals von H_α wurde durch Integration der Differenzspektren bestimmt.
- [10] C. Landis, V. S. Allured, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9493–9499. Während Vorzeichen und Größe von NOE-Intensitäten stark von der Korrelationszeit abhängen, ist dies für die relativen Intensitäten nicht der Fall.
- [11] Spektroskopiedaten für *exo-2a*: ^1H -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = –12.20 (br, s, 1 H), 1.80 (2 H), 2.56 (d, 2 H, J = 5 Hz), 5.19 (m, 1 H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = 44.2 (t, $J(\text{C,H})$ = 170 Hz), 87.6 (d, $J(\text{C,H})$ = 163 Hz), 210.7 (d, $J(\text{C,H})$ = 12 Hz), 212.2 (d, $J(\text{C,H})$ = 18 Hz).
- [12] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124.
- [13] H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1588–1594. ^1H -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = 3.37 (m, 1 H), 2.63 (d, 1 H, J = 7.3 Hz), 2.38 (d, 1 H, J = 12.3 Hz), 1.78 (d, 3 H, J = 4.4 Hz); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 240 K): δ = 24, 41, 57, 212.

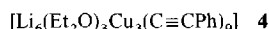
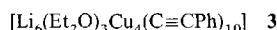
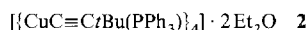
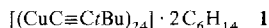
Neuartige Alkynylkupfer(I)-Komplexe und Lithiumalkynylcuprate**

Von Falk Olbrich, Jürgen Kopf und Erwin Weiss*

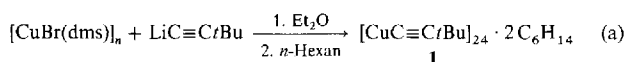
Alkynylkupfer(I)-Verbindungen^[1,2] können basenfrei, basenstabilisiert durch Neutralliganden wie Amine und Phosphane oder als Alkynylcuprate wie $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{CuPh}_2)\}_2]$ ^[3] vorkommen. Strukturell charakterisiert sind polymere Phenylethynylkupfer(I) $[\text{CuC}\equiv\text{CPh}]_n$ ^[4], stabilisierte Verbindungen wie $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh}(\text{PR}_3)\}_4]$ und die kürzlich von uns untersuchten Addukte mit 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-

4-cycloheptin (TMTCH) $[(\text{CuC}\equiv\text{CtBu})_4(\eta^2\text{-tmtch})_2]$ und $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh}(\eta^2\text{-tmtch})\}_2]$ ^[5]. Strukturdaten von Alkali-metallalkynylcupraten sind bisher nicht bekannt.

Wir berichten über die ungewöhnliche Stapelstruktur des aus 24 Einheiten bestehenden *tert*-Butylethynylkupfer(I)-Komplexes **1**, über das durch Triphenylphosphan stabilisierte Tetramer **2** sowie über erste Untersuchungen an den Lithiumalkynylcupraten **3** und **4**. Röntgenstrukturanalysen belegen die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Alkynylliganden.



Der Cu^{I} -Komplex **1** wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften^[6] aus Kupfer(I)-bromiddimethylsulfid (dms = Dimethylsulfid)^[7] und $\text{LiC}\equiv\text{CtBu}$ gemäß Gleichung (a) in 18 % Ausbeute synthetisiert.



Eine Kristallstrukturanalyse von **1**^[8,9] ergab eine für Cu-Komplexe ungewöhnliche Stapelstruktur (Abb. 1), ein Aggregat aus 24 $\text{CuC}\equiv\text{CtBu}$ -Einheiten. An ein zentrales, verzerrtes Cu_6 -Oktaeder (Cu1-Cu3 und Cu1'-Cu3' , Inversionszentrum im Mittelpunkt) sind an zwei gegenüber liegenden Seiten $\text{CuC}\equiv\text{CtBu}$ -Moleküle angelagert. Die am

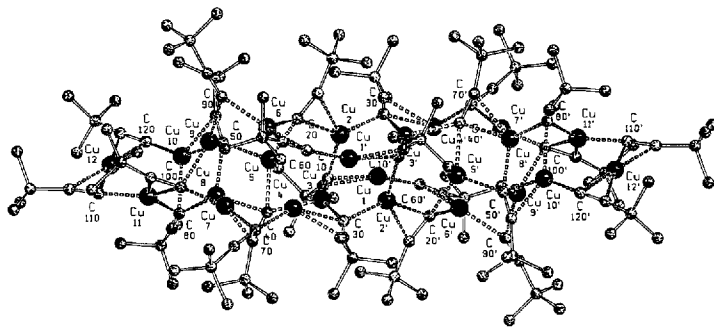


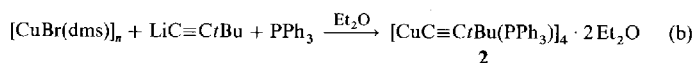
Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Einige Abstände [pm]: $\mu_4\text{-}\eta^2$: Cu5-C50 215.3(4), Cu8-C50 206.6(4), Cu9-C50 220.5(5), Cu10-C50 209.0(4), Cu10-C51 208.9(4).

äußeren Rand des Aggregats positionierten Cu-Atome Cu12 und Cu12' sind linear von zwei η^2 -gebundenen $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ -Liganden koordiniert. Alle anderen $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ -Liganden sind verbrückend und weisen vielfältige Koordinationsstypen auf: $\mu_2\text{-}\eta^1$, $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\mu_3\text{-}\eta^1$ und $\mu_3\text{-}\eta^2$. Darüber hinaus wird der neuartige $\mu_4\text{-}\eta^2$ -Koordinationsmodus beobachtet: das Alkynyl-Anion C50-C55 koordiniert vier unterschiedliche Cu-Atome (Abstände Cu-C50 207–220 pm), und zusätzlich tritt eines der Cu-Atome mit dem C_β -Atom des Liganden (C51) in Wechselwirkung. Man findet sehr unterschiedliche $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände von 247–342 pm. Die Cu-C-Bindungen sind 190–257 pm lang (vgl. $[\text{CuC}\equiv\text{CPh}]_n$: $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 242–247, Cu-C 198–213 pm). Ähnliche Stapelstrukturen mit unterschiedlichen Assoziationsgraden wurden bei $[\text{Li}_{12}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{12}(\text{thf})_4]$ ^[10], $[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4]$ und $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4]$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)^[11] beobachtet.

* Prof. Dr. E. Weiss, Dr. F. Olbrich, Priv.-Doz. Dr. J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

** Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 48. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 47. Mitteilung: S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293.

Die bekannte Verbindung **2**^[12] wurde durch eine neue Synthesemethode entsprechend Gleichung (b) in 4% Ausbeute erhalten:



Nach der Röntgenstrukturanalyse von **2**^[13] bilden die vier Cu-Atome ein fast regelmäßiges Tetraeder (Cu...Cu 260–265 pm), über dessen Cu₃-Dreiecksflächen die C≡CtBu-Liganden μ₃-koordiniert sind (Cu1–C10 215.1(10) pm; Abb. 2). Weiterhin bindet jedes Cu-Atom einen PPh₃-Liganden (Cu–P 223–224 pm). Ähnliche Werte für die Atomabstände werden in den isostrukturellen Komplexen $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh(PPh}_3)_4\}]^{[14]}$ und $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh(PPh}_2\text{py)}_4\}]^{[15]}$ beobachtet.

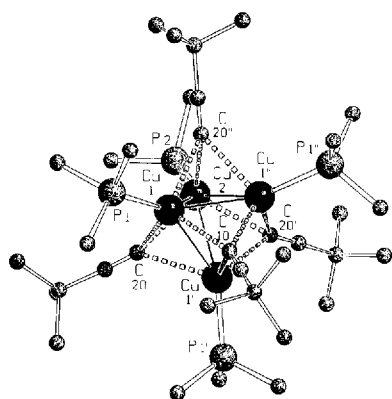
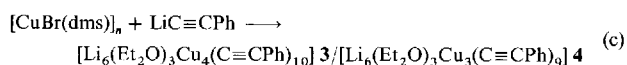


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle, Phenylringe sind durch ein C-Atom angedeutet).

Organocuprate gehören bekanntlich zu den wichtigsten Synthonen der organischen Synthese. Neben den einfachen Organocupraten wie R₂CuLi und $[\{\text{Li(OEt)}_2(\text{CuPh}_2)\}_2]^{[13]}$ (Gilman-Cuprate, low order (LO) organocuprates) gewinnen Organocuprate höherer Ordnung (HO organocuprates) zunehmende Bedeutung^[16]. Ihre Strukturen^[17] sind Gegenstand einer lebhaften, teilweise kontroversen Diskussion^[18]. Dabei wurde auch die auf NMR-Untersuchungen basierende Meinung vertreten, daß HO-Cuprate in Lösung nicht existieren, sondern zu LO-Cupraten, die im Gleichgewicht miteinander stehen, zerfallen^[18a].

Wir synthetisierten nun erste Lithiumalkynylcuprate **3** und **4** entsprechend Gleichung (c) aus $[\text{CuBr(dms)}]_n$ und einem



Überschuß an Phenylethynyllithium. Die Bildung der gelben, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Produkte hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

Vom Tetracuprat **3**^[19] konnte die Festkörperstruktur bestimmt werden (Abb. 3); es ist eines der wenigen strukturell charakterisierten Organocuprate höherer Ordnung^[16] und besteht aus zwei verknüpften Struktureinheiten **A** und **B**.

A ist ein $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]^{3-}$ -Anion, in dem das Cu-Atom von vier C_α-Atomen der C_α≡C_βPh-Liganden tetraedrisch umgeben ist (C–Cu–C 108–111°, Cu–C 197–202 pm). Diese Struktureinheit ist für Organokupferverbindungen neu und erinnert an das in $[\{\text{Na(tmeda)}\}_3][\text{LiPh}_4]$ gefundene Tetraphenyllithat(3–)^[20]. Der große Ladungsüberschuß am Kupferatom ist bemerkenswert und könnte zu einer erhöhten Nucleophilie dieser Baueinheit führen. Die Basisfläche

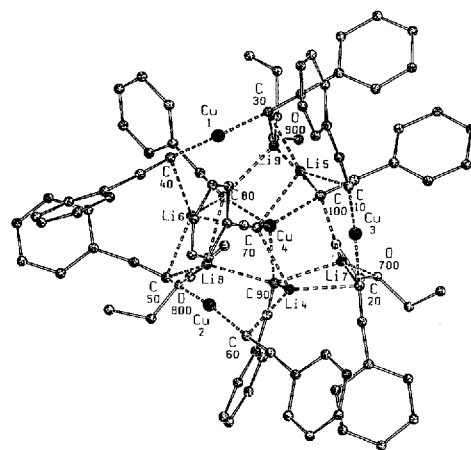
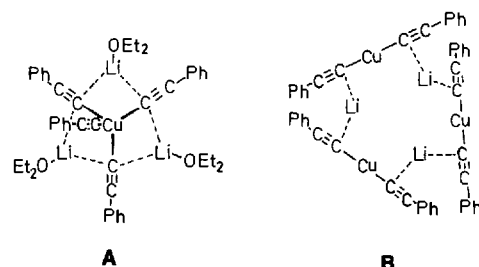


Abb. 3. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome).

des CuC₄-Tetraeders wird von den C_α-Atomen C80, C90 und C100 gebildet, die Spitze von C70. Unterhalb der Basisfläche liegen drei solvatisierte Li-Atome (Li7–Li9), gleichfalls tetraedrisch koordiniert durch ein O-Atom des Ethermoleküls, zwei C_α-Atome der C_α≡C_βPh-Liganden aus Strukturteil **A** (Li–C 230–236 pm) sowie ein weiteres C_α-Atom aus **B**.



Auf Teilstruktur **A** ist entlang der dreizähligen Achse des Tetraeders Einheit **B** als „Krone“ gesetzt. **B** enthält einen leicht gewellten Cu₃Li₃-Sechsering (Cu1–Cu3, Li4–Li6; max. Abweichung der Atome von der besten Ebene 13 pm). Diese Ebene liegt 162 pm über dem Cu4-Atom. Die Cu- und Li-Atome werden durch Phenylethynylliganden verbrückt.

Alle zehn C_α-Atome der Phenylethynylliganden sind Verbindungspunkte zwischen den Teilen **A** und **B**. Somit sind auch die Li-Atome im Cu₃Li₃-Sechsering tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben. Innerhalb der Krone liegen, wie in $[\{\text{Li(OEt)}_2(\text{CuPh}_2)\}_2]^{[13]}$, lineare Cuprat-Anionen $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$ vor (C–Cu–C 170–173°, Cu–C 183–189 pm).

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von $[\text{CuBr(dms)}][7]$ (0.84 g, 4.1 mmol) in 40 mL Et₂O tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 90 min eine Lösung von LiC≡CtBu (0.72 g, 8.2 mmol) in 75 mL Ether. Es wird 20 h gerührt, bis fast zur Trockene eingengt (Ölpumpenvakuum) und 2 h mit 50 mL *n*-Hexan bei 50°C extrahiert. Nach Einengen der Lösung auf 1/3 des Volumens kristallisiert **1** bei 7°C in gelben Quadern, Ausb. 18%. Schmp. 104°C (Zers.), gut löslich in *n*-Hexan, Et₂O und THF. Röntgenstruktur- und Elementaranalyse ergaben eine abweichende Stöchiometrie von **1**: zwei tBuC≡C-Liganden sind durch je 15% Bromid fehlbesetzt unter Bildung von $[\text{Cu}_{24}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{23.7}\text{Br}_{0.3}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$.

2: Zu einer Suspension aus $[\text{CuBr(dms)}]$ (0.75 g, 3.7 mmol) in 30 mL Et₂O tropft man in 45 min bei Raumtemperatur eine Lösung aus LiC≡CtBu (0.32 g, 3.6 mmol) in 30 mL Et₂O. Nach 30 min Rühren wird PPh₃ (0.96 g, 3.7 mmol) hinzugegeben, weitere 60 min gerührt, das Lösungsmittel an der Ölpumpe abdestilliert und der Feststoff mit 100 mL *n*-Pentan bei Raumtemperatur 15 h extrahiert. Nach Filtration kristallisiert gelbes **2** bei 7°C; Ausb. 65 mg (4%);

gut löslich in Et₂O und THF, mäßig in *n*-Hexan. Röntgenstruktur- und Elementaranalyse ergaben eine abweichende Stöchiometrie von **2**: drei *tert*-BuC≡C-Liganden sind durch 25% Bromid fehlbesetzt; es resultiert [Cu₄(C≡C*tert*-Bu)_{3.25}Br_{0.75}(PPh₃)₄].

3: Zu einer Suspension von [CuBr(dms)] (0.48 g, 2.3 mmol) in 30 mL Et₂O tropft man innerhalb von 90 min eine Lösung von LiC≡CPh (0.47 g, 4.4 mmol) in 60 mL Et₂O, rührt 5 h, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert 15 h mit 100 mL Benzol. Aus der erneut filtrierten Lösung fällt bei 7 °C eine geringe Menge gelber Kristalle von **3** aus. Zers. ab 206 °C, gut löslich in THF und Et₂O, mäßig in Benzol, kaum in *n*-Hexan.

4: Zu einer Suspension aus [CuBr(dms)] (0.56 g, 2.7 mmol) in 50 mL Et₂O fügt man eine Lösung von LiC≡CPh (1.3 g, 12 mmol) in 30 mL Et₂O und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man destilliert das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand 24 h mit 60 mL Benzol unter Rückfluß, filtriert, dampft ein, nimmt den Rückstand in 10 mL Et₂O auf und kühlt auf – 55 °C ab. Das abgeschiedene gelbe Öl wird abdekantiert und bei vermindertem Druck getrocknet; es erscheint feinkristallin farblos. Zers. ab 80 °C, extrem luftempfindlich, in THF und Et₂O gut, in Benzol mäßig löslich. Korrekte Elementaranalyse: ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 7.69–7.34 (m, 17H; C₆H₅), 7.09–6.87 (m, 30H; C₆H₆), 3.40 (q, 12H; OCH₂), 1.07 (t, 18H; CH₃) [ppm].

Eingegangen am 5. Februar 1993 [Z 5851]

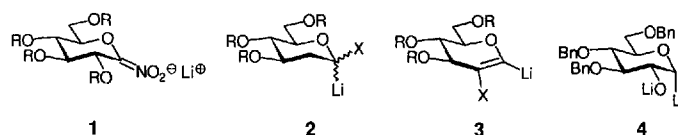
- [1] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Cu, Organocopper Compounds, Part 3*, 8. Aufl., Springer, Berlin, 1986.
- [2] J. G. Noltes, G. van Koten in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, 1982, S. 709 ff., zit. Lit.
- [3] N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 300.
- [4] a) P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, *Abstr. Am. Cryst. Assoc. Meeting*, Bozeman, MT, USA, 1964, 96; b) M. L. H. Green, *Organometallic Compounds Vol. 2: The Transition Elements*, 3. Aufl., Methuen, London, 1968, S. 271.
- [5] F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, unveröffentlicht.
- [6] a) A. E. Favorskii, L. Morev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1920**, 50, 571; *Chem. Abstr.* **1924**, 18, 2496; b) H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3893; c) E. J. Corey, D. Floyd, B. H. Lipshutz, *ibid.* **1978**, 43, 3418.
- [7] H. O. House, C.-Y. Chu, J. M. Wilkins, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1460.
- [8] Kristallstrukturanalyse von Tetracos(*tert*-butylethynyl)kupfer(II) · 2*n*-Hexan **1**: Einkristalle aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf 7 °C und Einengen der Lösung, C₁₄₄H₂₁₆Cu₂₄ · C₁₂H₂₈, triklin, *P* $\bar{1}$, *Z* = 1, *a* = 1419.1(2), *b* = 1526.3(2), *c* = 2228.4(5) pm, α = 104.80(2), β = 91.03(2), γ = 117.32(2)°, *V* = 4094.2(10) pm³, ρ_{ber.} = 1.478 g cm⁻³, μ = 35.1 cm⁻¹ (Absorptionskorrektur), Kristallgröße 0.20 × 0.25 × 0.27 mm³, Cu_{Kα}, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 173 K, Meßbereich 2.25° < θ < 76.5°, 13 295 signifikante Reflexe (*I* < 4σ(*I*)), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS, G. Sheldrick, Göttingen, 1986), 869 verfeinerte Parameter, *R* = 0.047, *R*_w = 0.061 [(σ²(*F*) + 0.0002 *F*²)⁻¹, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In der asymmetrischen Einheit ((CuC≡C*tert*-Bu)₁₂ · *n*-Hexan) ist ein *tert*-Butylethynyl-Ligand (C90-C95) durch 15% Bromid (Br90) fehlbesetzt. Das Hexan-Molekül ist fehlgeordnet (Zeichnung: E. Keller, SCHAKAL 88, Freiburg, 1988).
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technisch-wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56987, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 587.
- [11] N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1441.
- [12] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matison, S. K. Roy, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1955.
- [13] Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(μ₃-*tert*-butylethynyl)triphenylphosphankupfer(II) · 2Et₂O **2**: Einkristalle aus *n*-Hexan. C₉₆H₉₆Cu₄P₄ · C₆H₁₂O₂, rhomboedrisch, *P*3, *Z* = 6, *a* = 1531.1(2), *c* = 6930(1) pm, *V* = 14069(3) × 10⁶ pm³, ρ_{ber.} = 1.257 g cm⁻³, μ = 13.8 cm⁻¹, Kristallgröße 0.43 × 0.28 × 0.18 mm³, MoKα, CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 293 K, Meßbereich 2.25° < θ < 25.0°, 2377 signifikante Reflexe (*I* < 4σ(*I*)), Direkte Methoden), 402 verfeinerte Parameter, *R* = 0.067, *R*_w = 0.067 [(σ²(*F*) + 0.0006 *F*²)⁻¹, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der *tert*-Butylethynyl-Ligand C20-C25 ist durch 25% Bromid (Br2) fehlbesetzt. Beide Ether-Moleküle sind fehlgeordnet, hier konnten nicht alle Atome lokalisiert werden.
- [14] L. Naldini, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, G. Rassu, M. A. Zoroddu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, C42.
- [15] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 277.

- [16] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski (The Chemistry of Higher Order Organocuprates), *Tetrahedron* **1984**, 40, 5005.
- [17] P. P. Power (The Structures of Organocuprates and Heteroorganocuprates and Related Species in Solution and in the Solid State), *Progr. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 75.
- [18] a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3668; b) B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* **1988**, 110, 4032.
- [19] Kristallstrukturanalyse von Tris(diethylether)hexalithium-deca(phenylethynyl)-tetracuprat(II) **3**: Einkristalle aus Benzol. C₉₂H₈₀Cu₄Li₆O₃, monoklin, *P*₂₁/*c*, *Z* = 4, *a* = 1763.6(3), *b* = 1938.3(3), *c* = 2308.4(3) pm, β = 91.34(1)°, *V* = 7889.2(2) × 10⁶ pm³, ρ_{ber.} = 1.288 g cm⁻³, μ = 15.4 cm⁻¹, Kristallgröße 0.30 × 0.20 × 0.05 mm³, Cu_{Kα}, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 173 K, Meßbereich 2.25° < θ < 60.0°, 7471 signifikante Reflexe (*I* < 3σ(*I*)), Direkte Methoden, 1105 verfeinerte Parameter, *R* = 0.089, *R*_w = 0.090 [(σ²(*F*) + 0.001 *F*²)⁻¹, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.
- [20] U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 584.

Stereoselektive Synthese von C-Glycosiden mit einem Glycosyl-Dianion**

Von Valentin Wittmann und Horst Kessler*

Die Synthese von C-Glycosiden^[1] hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies ist zum einen auf die Präsenz C-glycosidischer oder davon abgeleiteter Teilstrukturen in zahlreichen Naturstoffen^[2] zurückzuführen, zum anderen sind C-Glycoside potentielle Antimetaboliten^[3]. Die klassischen Synthesen nutzen – in Analogie zu den O-Glycosidsynthesen – die in 1-aktivierten Zuckern vorgegebene positive Polarisierung des anomeren Zentrums durch den Angriff eines geeigneten C-Nucleophils aus. Auch die Verwendung von Glycosyl-Radikalen^[1, 4] und Glycosylierten-Carbenen^[5] wurde beschrieben. Die direkte 1-C-Lithiierung von Zuckern führt in der Regel zur Eliminierung funktioneller Gruppen in 2-Position^[6]. Paulsen et al. gelang erstmals die C-Verlängerung offenkettiger Kohlenhydrate durch Umpolung der Reaktivität am anomeren Zentrum über Dianionen von Hydroxy-1,3-dithianen^[7]. Bei den Pyranosen war das Konzept der Umpolung bisher auf 1-Nitrozucker^[18], 2-Desoxyzucker **2** (X = H^[6a, 9], SO₂Ph^[10], Φ PPh₃^[11], CO₂R^[12]) und Glycale **3** (X = H^[9d, 13], SPh^[14], SPh^[15], OBn^[15]) beschränkt. Die Nitrozucker **1** führen nach C-Verlängerung und anschließender Substitution der Nitro- durch eine Hydroxygruppe zu höheren Ketonpyranosen mit äquatorialer Konfiguration des eingeführten Restes. Die Glycale **3** ermöglichen ein nachträgliches Einführen der fehlenden Sauerstoffunktionalität und bieten einen Zugang zu β-C-Glycosiden.



Wir möchten hier die Verwendung der Dilithiumverbindung **4** zur C-Glycosidsynthese vorstellen. Die OLi-Gruppe in Position 2 verhindert effizient die β-Eliminierung. Durch

* Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. V. Wittmann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3210

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. V. W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.