

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Heterobicyclen · Kondensierte Ringe

## TeAr<sub>6</sub>: Synthese und Struktur der ersten neutralen Hexaarylelementverbindungen\*\*

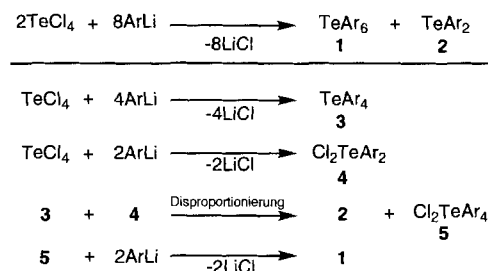
Mao Minoura, Takao Sagami, Kin-ya Akiba\*,  
Claudia Modrakowski, Alexander Sudau,  
Konrad Seppelt\* und Stephan Wallenhauer

Die Vielfalt und gute Verwendbarkeit der Organotellurchemie<sup>[1]</sup> sorgt nach wie vor für großes Interesse, z.B. in der organischen Synthese<sup>[2]</sup> sowie in der Chemie nieder-<sup>[3]</sup> und hypervalenter Verbindungen<sup>[4]</sup>. Obwohl den Tetraaryltellurderivaten (TeAr<sub>4</sub>) in den letzten vierzig Jahren große Aufmerksamkeit als hypervalente Moleküle zuteil geworden ist<sup>[5,6]</sup>, gibt es keine Information über Hexaaryltellur (TeAr<sub>6</sub>) mit Tellur in der höchsten Oxidationsstufe<sup>[7]</sup>. Nur drei neutrale peralkylierte sechswertige Verbindungen sind bekannt<sup>[8]</sup>: W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[9,10]</sup>, Re(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[10,11]</sup> und Te(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[12,13]</sup>. Hier berichten wir über die Synthesen und Strukturen der ersten neutralen hexaarylierten Tellurverbindungen TeAr<sub>6</sub> (Ar = Trifluormethylphenyl **1a**; Ar = Phenyl **1b**), die thermisch bis zu 300 °C stabil sind.

Zuerst gelang die Synthese von **1a** (13.5 % Ausbeute, bezogen auf Tellur) in einer Eintopfreaktion von 4-Trifluormethylphenyllithium (ArLi) mit TeCl<sub>4</sub> im Molverhältnis 4:1. TeAr<sub>2</sub> **2a** entsteht dabei ebenfalls in 28.1 % Ausbeute. Die Reaktion von ArLi in stöchiometrischen Mengen (6:1) oder mit einem Überschuß ergab kein **1a**.

Der Reaktionsablauf ist offensichtlich mehrstufig (Schema 1) und noch nicht im Detail untersucht. Es scheint so, daß der

- [1] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer in *AIP Conference Proceedings* 330, E. C. C. C. 1, *Computational Chemistry* (Hrsg.: F. Bernardi, J.-L. Rivail), American Institute of Physics, Woodbury, NY, **1995**, S. 107–131 und Zitate 16, 17; c) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [2] a) A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7–15; b) A. R. Katritzky, V. Feygelman, G. Musumarra, P. Barczynski, M. Szafran, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 870–884.
- [3] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1979–1984.
- [4] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [5] a) Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; c) J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.
- [6] M. J. S. Dewar, N. J. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1453–1459.
- [7] B. A. Hess, Jr., L. I. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3657–3667, *ibid.* **1975**, *31*, 295–298.
- [8] I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692–1704.
- [9] Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371–7379.
- [10] R. N. Warrener, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2346–2348.
- [11] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414; *ibid.* **1986**, *42*, 89–92; *ibid.* **1992**, *48*, 335–340.
- [12] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4725–4730.
- [13] Definition von BAI:  $BAI = 100(1 - V/V_k)$ , wobei  $V_k = 35.0$  gewählt wird<sup>[11,12]</sup> und  $V = 100/n[(\sum(N_n - n)^2)/n]^{0.5}$  ist.  $n$  ist dabei das arithmetische Mittel der  $n$  Ringbindungsordnungen  $N_n$ . Eine Bindungsordnung  $N$  wird hierfür aus der entsprechenden Bindungslänge  $R$  gemäß  $N = a/R^2 - b$  bestimmt, wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind<sup>[11]</sup>.
- [14] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley-Interscience, New York, **1994**, zit. Lit.
- [15] a) J. A. Elvidge, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 859–866; b) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzenoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**; c) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzeretti, V. Mühlenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306.
- [16] a) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218; b) H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2826–2828.
- [17] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548–2551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383–2386.
- [18] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [19] a) T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8; b) R. F. W. Bader, T. A. Keith, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3683–3693.
- [20] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York, **1964**; b) T. M. Krygowski, M. Cyranski, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713–1722.



Schema 1. Vermutlicher Verlauf der Synthese von **1**.

Schlüsselschritt eine Disproportionierung von TeAr<sub>4</sub> **3** und Cl<sub>2</sub>TeAr<sub>2</sub> **4** ist, die beide in situ gebildet werden, wobei Cl<sub>2</sub>TeAr<sub>4</sub> **5** und TeAr<sub>2</sub> **2** entstehen. TeAr<sub>6</sub> **1a** wird wahrscheinlich bei der nachfolgenden Reaktion von **5** mit ArLi beim Erwärmen auf Raumtemperatur gebildet.

Unglücklicherweise wurde **1b** nach der oben beschriebenen Eintopfsynthese nur in geringer Ausbeute erhalten (ca. 0.5 %). Wir konnten **1b** jedoch aus F<sub>2</sub>Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> **6** durch Reaktion mit Phenyllithium (PhLi) gewinnen. Nach den Erfahrungen mit **1a** konnte die Reaktion von **6** mit PhLi in mehreren Stunden bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden<sup>[14]</sup> (Ausbeute 7 %). **6** wurde nach Vorschrift<sup>[7a]</sup> aus XeF<sub>2</sub> und Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[5a]</sup> synthetisiert, und die *cis*-Konfiguration der Fluoratome wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt<sup>[15]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K.-y. Akiba, Dr. M. Minoura, T. Sagami  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739 (Japan)  
Telefax: Int. + 824/240723  
E-mail: akiba@sci.hiroshima-u.ac.jp

Prof. Dr. K. Seppelt, C. Modrakowski, A. Sudau, Dr. S. Wallenhauer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8382424  
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

Die Verbindungen **1a**, **1b** sind thermisch extrem stabile, farblose Feststoffe. Sie sind im Gegensatz zu Tetraorganotellurverbindungen auch nicht lichtempfindlich<sup>[5,6]</sup>. Kristalle von **1a** und **1b** wurden aus Chloroform erhalten. Die Molekülstrukturen beider Verbindungen wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt und sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt<sup>[16]</sup>. Die

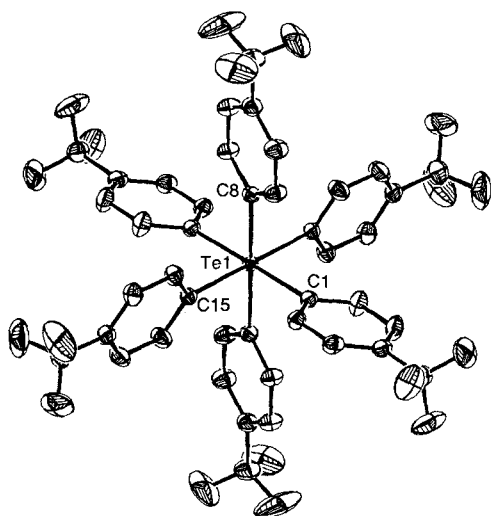


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1a** (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1-C1 2.229(4), Te1-C8 2.240(2), Te1-C15 2.226(4); C1-Te1-C8 88.9(1), C1-Te1-C15 91.4(2); C8-Te1-C15 88.8(1).

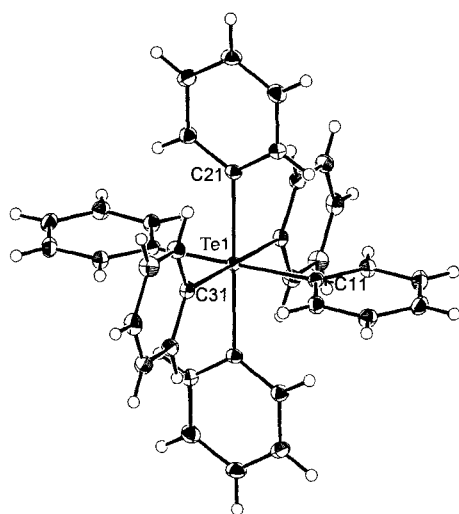


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1b** (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1-C11 2.228(1), Te1-C21 2.228(1), Te1-C31 2.227(1), C11-Te1-C21 90.63(5), C11-Te1-C31 90.33(5), C21-Te1-C31 90.34(5).

Telluratome sind sehr regelmäßig oktaedrisch umgeben. Die sechs Te-C-Bindungslängen sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich (2.226(4)–2.240(2) **1a**; 2.227(1)–2.228(1) Å **1b**) und damit etwas größer als durchschnittliche Te<sup>II</sup>-C<sub>aromat</sub>-Bindungslängen (2.116 Å)<sup>[17]</sup>, aber ähnlich dem Mittelwert (2.21 Å) der axialen (2.29 Å) und äquatorialen (2.13 Å) Bindungslängen von Tetraphenyltellur<sup>[58]</sup>. Die Ebenen benachbarter Phenylgruppen stehen fast senkrecht aufeinander, und *trans*-Phenylgruppen sind fast coplanar angeordnet. Die Moleküle sind somit nahezu T<sub>h</sub>-symmetrisch, was in der Chemie nicht häufig ist<sup>[18]</sup>. Diese

besondere Anordnung scheint durch die Ligandenabstoßung begünstigt zu sein.

Die <sup>125</sup>Te-NMR-Signale von **1a** ( $\delta = 467$ ) und **1b** ( $\delta = 493$ ) sind im Vergleich zu Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ( $\delta = 509$ ) und den sonst analogen Diaryltellurverbindungen ( $\delta = 727$  und 685) hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung bei zunehmender Wertigkeit des Tellurzentrums in Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 2, 4, 6$ ) steht im Gegensatz zu Te(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, wo die Abfolge irregulär ist<sup>[12a]</sup>. Die *isop*-C-Atome von **1a** bedingen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Singal bei  $\delta = 152.1$ , und die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>C,Te</sub> beträgt 42 Hz. Das Signal ist stark tieffeldverschoben und die Kopplungskonstante ist viel kleiner als in TeAr<sub>2</sub> ( $\delta = 119.9$ , 288 Hz), auch im Vergleich zu anderen Organotellurverbindungen<sup>[19]</sup>.

Weitere physikalische und chemische Eigenschaften von **1** und die Verwendbarkeit der Eintopfreaktion für andere Hexaorganotellurverbindungen werden gegenwärtig untersucht.

### Experimentelles

**1a:** Eine Lösung von 4-Trifluormethylphenyllithium wurde aus 4-Trifluormethylbrombenzol (4.95 g, 22.0 mmol) in Ether (30 mL) und n-BuLi (1.63 M in Hexan 13.5 mL, 22.0 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von TeCl<sub>4</sub> (1.35 g, 5 mmol) in Ether (30 mL) durch einen Tellonschlauch innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 1.5-stündigem Rühren, Erwärmen auf Raumtemperatur, weiterem dreistündigen Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand, mit Hexan und Wasser gewaschen und getrocknet, ergab **1a** (685 mg, 0.686 mmol, 13.7% bezogen auf Tellur) nach Umkristallisieren aus Dichlormethan. Chromatographische Trennung und Destillation der hexanlöslichen Produkte ergab **2a** (Ar = 4-Trifluormethylphenyl) (568 mg, 28.1%). Farblose Kristalle, Schmp. 328–330°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.12$  (d,  $J = 8.3$  Hz), 7.55 (d,  $J = 8.3$  Hz); <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -63.1$ ; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 123.7$  (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272 Hz), 125.8 (d), 131.9 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33 Hz), 133.5 (d), 152.1 (s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>8</sub>] THF):  $\delta = 126.1$  (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273 Hz), 125.8 (d), 133.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33 Hz), 136.0 (s), 154.7 (s, <sup>1</sup>J<sub>CTe</sub> = 42 Hz); <sup>125</sup>Te-NMR (126 MHz, [D<sub>8</sub>] THF, Me<sub>2</sub>Te):  $\delta = 467.3$ ; IR (KBr) 3075 (w), 2356 (w), 1926 (w), 1598 (m), 1390 (m), 1326 (s), 1274 (m), 1032 (s), 1008 (m), 957 (m), 846 (w), 825 (s), 773 (s), 631 (w), 595 (m), 498 (m), 408 (m) cm<sup>-1</sup>; Raman (Feststoff, Ar-Ionen-Laser) 1600 (m), 1560 (w), 1490 (w), 1395 (w), 1330 (m), 1205 (w), 1080 (m), 1040 (m), 1025 (w), 998 (w), 835 (m), 780 (s), 730 (w), 650 (s), 595 (w), 500 (w), 395 (m), 345 (m), 240 (m), 140 (vs) cm<sup>-1</sup>. C-H-Analyse: (C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>F<sub>18</sub>Te, 998.22): ber. C 50.54, H 2.42; gef. C 50.83, H 2.32.

**1b:** Zu einer Suspension von **6** (2.50 g, 5.27 mmol) in Ether (30 mL) wurde ein 1.8 M Lösung PhLi in Cyclohexan/Ether (6.45 mL, 11.6 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben. Einen Tag Rühren bei Raumtemperatur, Filtration des farblosen Niederschlages, Waschen mit Hexan und Wasser sowie Trocknen ergab **1b** (220 mg, 7.1%). Farblose Kristalle, Schmp. 312°C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.04$  (d), 7.15 (t), 7.29 (d). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 128.1$  (d), 128.3 (d), 133.6 (d), 150.1 (s). <sup>125</sup>Te-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Te):  $\delta = 493.0$ ; IR (KBr) 3049 (m), 1569 (m), 1476 (m), 1428 (s), 1187 (m), 1058 (s), 997 (m), 743 (s), 693 (s), 641 (w), 473 (s), 279 (s) cm<sup>-1</sup>; Raman (Feststoff, Ar-Ionen-Laser) 1572 (m), 1478 (w), 1434 (w), 1335 (w), 1189 (w), 1125 (m), 1051 (w), 1016 (m), 1003 (s), 914 (w), 646 (w), 638 (m), 616 (w), 211 (w), 183 (m), 78 (vs) cm<sup>-1</sup>. MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%) 591 (0.41) [M<sup>+</sup>], 515 (16) [Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 361 (94) [Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 154 (100) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**6:** Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (12.3 g, 28.3 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (85 mL) wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  mit XeF<sub>2</sub> (4.78 g, 28.3 mmol) fluoriert. Der farblose Feststoff wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>, ergab *cis*-F<sub>2</sub>Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> **6**: (11.6 g, 86.7%). Schmp. 187°C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.18$  (t), 7.24 (t), 7.32 (t), 7.40 (d), 7.49 (d). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 128.0$  (d), 128.5 (d), 129.4 (d), 130.3 (d), 131.4 (d), 132.4 (d), 139.0 (s), 148.1 (s). <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -30.98$  (<sup>1</sup>J<sub>Fp,125Te</sub> = 2049 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Fp,125Te</sub> = 1698 Hz). <sup>125</sup>Te-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Te):  $\delta = 650.8$  (<sup>1</sup>J<sub>Fp,125Te</sub> = 2049 Hz).

Eingegangen am 28. Mai 1996 [Z 9159]

**Stichworte:** Hypervalente Verbindungen · Strukturaufklärung · Tellurverbindungen

- [1] K. Y. Irgolic in *Houben-Weyl, Methoden Org. Chem.* Vol. E12b (Hrsg.: D. Klamann), Thieme, Stuttgart, 1990; I. D. Sadokov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin, *Sulfur Reports* 1990, 9, 359–398.
- [2] N. Petragnani, *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1994.
- [3] M. Minoura, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7019–7020; M. Minoura, T. Kawashima, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Chem. Soc.*

- Chem. Commun.* **1996**, 123–124; D. Rabinovich, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6341–6361; T. Chivers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1185–1194, zit. Lit.
- [4] J. I. Musher, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1972**, *192*, 52–59; D. Hellwinkel, *ibid.* **1972**, 158–166; J. Bergman, L. Engman, L. Sidén in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1986**, S. 517–558; M. R. Detty, M. B. O'Regan in *Tellurium-Containing Heterocycles* (Hrsg.: E. C. Taylor), Wiley, New York, **1994**, S. 425–490.
- [5] a) G. Wittig, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 577, 39–43; b) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 23, 1823–1827; c) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 712, 1–20; d) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 574–584; e) D. H. R. Barton, S. A. Glover, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 266–267; f) S. A. Glover, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 1338–1344; g) C. S. Smith, J.-S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *Organometallics* **1982**, *1*, 350–354; h) C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *J. Organometallic Chem.* **1987**, 332, 115–121; i) S. Ogawa, S. Sato, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7925–7928; j) S. Ogawa, Y. Matsunaga, S. Sato, T. Erata, N. Furukawa, *ibid.* **1992**, 33, 93–96; k) S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics* **1994**, *13*, 3393–3395; l) S. Sato, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2803–2806.
- [6] Kürzlich wurde über Tetraalkyltellurverbindungen berichtet. D. Naumann, B. Willkes, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 115–117; R. W. J. Gedridge, D. C. Harris, K. T. Higa, R. A. Nissan, *Organometallics* **1989**, 8, 2817–2820; R. W. J. Gedridge, K. T. Higa, R. A. Nissan, *ibid.* **1991**, 10, 286–291; A. J. Blake, C. R. Pulham, T. M. Greene, A. J. Downs, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, C. J. Marsden, B. A. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6043–6044.
- [7] a) K. Alam, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 467–469; b) S. Secco, K. Alam, B. J. Blackburn, A. F. Janzen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2125–2129; c) A. F. Janzen, K. Alam, M. Jang, B. J. Blackburn, A. S. Secco, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1308–1312.
- [8] Einige anionische Hexaarylpnictogenverbindungen sind beschrieben worden. a) G. Wittig, K. Clauss, *Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 577, 26–39; b) D. Hellwinkel, G. Kiltthau, *ibid.* **1967**, 705, 66–75; c) D. Hellwinkel, U. Bach, *ibid.* **1968**, 720, 198–200; d) S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3948–3951.
- [9] A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 872–876; A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4547–4549.
- [10] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, 271, 626–628.
- [11] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1488–1492.
- [12] a) L. Ahmed, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7411–7413; b) A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7554–7555.
- [13] Theoretische Arbeiten zu Hexamethylchalcogenen siehe: J. E. Fowler, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4155–4158; J. E. Fowler, H. F. Schaefer III, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 279–281.
- [14] Die Reaktion von  $F_2TePh_4$  mit  $PhLi$  bei niedrigen Temperaturen war nicht erfolgreich.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **6**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.865(2)$ ,  $b = 11.435(1)$ ,  $c = 17.743(2)$  Å,  $\alpha = 81.483(6)^\circ$ ,  $\beta = 78.37(1)^\circ$ ,  $\gamma = 86.29(1)^\circ$ , gemittelte Bindungslängen [Å]: Te–F  $1.971 \pm 0.003$ , Te–C (anti zu F)  $2.152 \pm 0.002$ , Te–C (trans zu Ph)  $2.141 \pm 0.003$ , Bindungswinkel [°]: F–Te–F  $89.09$ ; C–Te–C (anti zu F)  $97.80$ ; C–Te–C (trans zu Ph)  $163.37$ .
- [16] Kristallstrukturanalyse von **1a**:  $C_{42}H_{32}F_{18}Te$ ,  $M_r = 998.2$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.210(2)$ ,  $b = 11.200(2)$ ,  $c = 11.245(2)$ ,  $\alpha = 96.05(1)^\circ$ ,  $\beta = 114.18(1)^\circ$ ,  $\gamma = 105.72(1)^\circ$ ,  $V = 987.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.68$  g cm<sup>−3</sup>,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 7.78$  cm<sup>−1</sup>,  $F(000) = 490$ , Kristallabmessungen =  $0.40 \times 0.30 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>; Die Intensitäten wurden auf einem Mac-Science-MXC3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator,  $MoK_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å  $2\theta = 3–55^\circ$ ) gesammelt. Eine  $\psi$ -scan Absorptionskorrektur wurde angewendet. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Der letzte Cyclus einer vollen Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung basierte auf 4462 beobachteten Reflexen [ $I > 3.00\sigma(I)$ ] und 319 variablen Parametern mit  $R(R_w) = 0.040(0.046)$ , GOF = 2.87; Restelektronendichte ( $e^- \text{Å}^{-3}$ ) min = −0.81, max = 0.98. Kristallstrukturanalyse von **1b**:  $2CHCl_3 \cdot C_{38}H_{32}Cl_6Te$ ,  $M_r = 828.3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.325(1)$ ,  $b = 10.797(1)$ ,  $c = 11.009(1)$  Å,  $\alpha = 60.47(1)^\circ$ ,  $\beta = 82.47(1)^\circ$ ,  $\gamma = 88.00(1)^\circ$ ,  $V = 853.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $T = -143^\circ\text{C}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.61$  g cm<sup>−3</sup>, Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.1 \times 0.1$  mm<sup>3</sup>. Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze einer Glaskapillare gebracht; Intensitäten ( $2\theta = 6–60^\circ\text{C}$ ) wurden mit einem ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 130 K mit graphitmonochromatisierter  $MoK_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71063$  Å) gesammelt. Eine  $\psi$ -scan Absorptionskorrektur wurde angewendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Der letzte Cyclus einer vollen Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung basierte auf 4963 beobachteten Reflexen [ $I > 2\sigma(I)$ ] und 254 variablen Parametern mit  $R(R_w) = 0.021(0.054)$ , GOF = 1.09; Restelektronendichte ( $e^- \text{Å}^{-3}$ ) min =

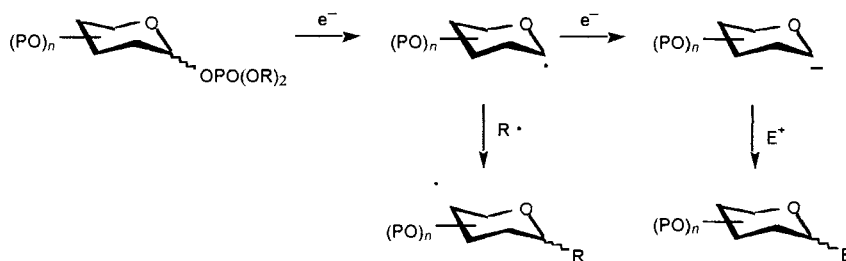
−0.88, max = 0.56. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-111“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden. The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [17] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. B. Brammer, G. A. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [18] Andere Beispiele  $T_h$ -symmetrischer Spezies:  $Co(NO_2)_6^{3-}$ : M. Driel, H. J. Verweel, *Z. Kristallogr.* **1936**, *A 95*, 308–314; I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1707–1728;  $C_{60}[Pt(PET_3)_2]_6$ : P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408–9409.  $Bi(C_6H_5)_6^-$ : Lit. [8 d].
- [19] E. G. Hope, T. Kemmitt, L. William, *Organometallics* **1988**, 7, 78–83.

## Samariumdiodid-vermittelte Kupplung von Glycosylphosphaten mit Kohlenstoffradikal- oder -anion-Acceptoren – Synthese von C-Glycosiden\*\*

Shang-Cheng Hung und Chi-Huey Wong\*

C-Glycoside weisen Konformationen auf, die denen der O-verknüpften Verbindungen ähnlich sind<sup>[1]</sup>. Als stabile Kohlenhydratmimetica wurden sie beim Studium von Kohlenhydraterkennungsprozessen in biologischen Systemen eingesetzt<sup>[2–7]</sup>. Häufig werden sie durch Kupplung von Carbokationen, Carbanionen, Radikalen oder Carbenen (am anomeren Zentrum) hergestellt<sup>[8]</sup>. Kürzlich berichteten Sinaÿ et al.<sup>[9]</sup> und Beau et al.<sup>[10]</sup>, daß Glycosylsamarium(III)-Verbindungen aus Glycosylchloriden oder -sulfonen sich nach Art einer Barbier-Reaktion mit Carbonylverbindungen umsetzen lassen, wobei sich C-Glycoside bilden. Man nimmt an, daß diese Reaktionen über zwei Einelektronen-Stufen zum Glycosylanion-Intermediat verlaufen. Dilithiierte D-Glucopyranosylverbindungen sind von Kessler und Mitarbeitern<sup>[11]</sup> entwickelt worden. Eine Phosphatgruppe als Acceptor beim anfänglichen Elektronentransfer via  $SmI_2/THF$  ist für  $\alpha$ -Cyanophosphate<sup>[12]</sup> und allylische Phosphate<sup>[13]</sup> beschrieben worden. Hier berichten wir über eine einfache Methode zur Synthese von C-Glycosiden unter sehr milden Bedingungen durch Umpolungskupplung von Pyranosyl- oder Furanosylphosphaten mit einem Kohlenstoffradikal- oder Kohlenstoffanionen-Acceptor in Gegenwart von Samariumdiodid (Schema 1).



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. C.-H. Wong, Dr. S.-C. Huang  
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute  
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Telefax: Int. + 619/784-2409

[\*\*] Wir danken Dr. Kap-Sun Yeung und Chung-Cheng Lin für einige Ausgangsverbindungen.