

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

- [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 Institut 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. 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 [11, 12] und $V = 100/n[(\sum N_n - n)/n]^{0.5}$ 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 [11].
- [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. Lazzaretti, P. 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.

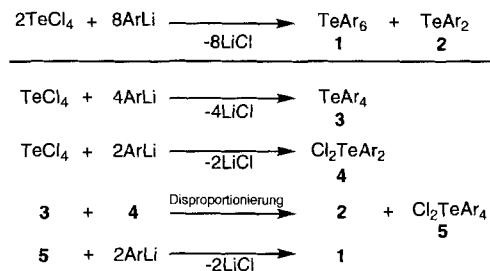
TeAr₆: Synthese und Struktur der ersten neutralen Hexaarylelementverbindungen**

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

Die Vielfalt und gute Verwendbarkeit der Organotellurchemie^[1] sorgt nach wie vor für großes Interesse, z.B. in der organischen Synthese^[2] sowie in der Chemie nieder-^[3] und hypervalenter Verbindungen^[4]. Obwohl den Tetraaryltellurderivaten (TeAr₄) in den letzten vierzig Jahren große Aufmerksamkeit als hypervalente Moleküle zuteil geworden ist^[5, 6], gibt es keine Information über Hexaaryltellur (TeAr₆) mit Tellur in der höchsten Oxidationsstufe^[7]. Nur drei neutrale peralkylierte sechs-wertige Verbindungen sind bekannt^[8]: W(CH₃)₆^[9, 10], Re(CH₃)₆^[10, 11] und Te(CH₃)₆^[12, 13]. Hier berichten wir über die Synthesen und Strukturen der ersten neutralen hexaarylierten Tellurverbindungen TeAr₆ (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 TeCl₄ im Molverhältnis 4:1. TeAr₂ **2** 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



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

Schlüsselschritt einer Disproportionierung von TeAr₄ **3** und Cl₂TeAr₂ **4** ist, die beide in situ gebildet werden, wobei Cl₂TeAr₄ **5** und TeAr₂ **2** entstehen. TeAr₆ **1a** wird wahrscheinlich bei der nachfolgenden Reaktion von **5** mit ArLi beim Erwärmen auf Raumtemperatur gebildet.

Unglücklicherweise wurde **1b** nach der oben beschriebenen Eintopsynthese nur in geringer Ausbeute erhalten (ca. 0.5%). Wir konnten **1b** jedoch aus F₂Te(C₆H₅)₄ **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^[14] (Ausbeute 7%). **6** wurde nach Vorschrift^[7a] aus XeF₂ und Te(C₆H₅)₄^[5a] synthetisiert, und die *cis*-Konfiguration der Fluoratome wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt^[15].

[*] 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^[5, 6]. 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^[16]. Die

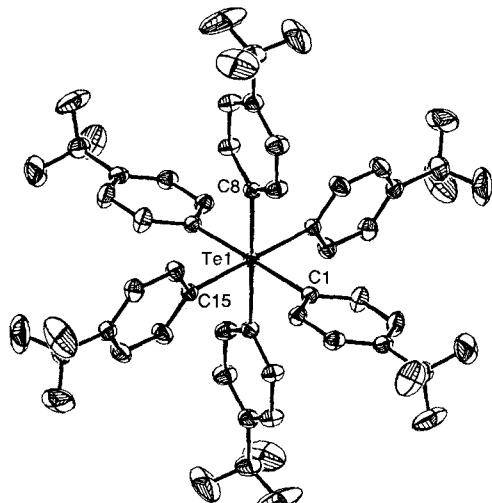


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1a** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1-C1 2.229(4), Te1-C8, 2.240(2), Te1-C 15 2.226(4); C1-Te1-C8 88.9(1), C1-Te1-C15 91.4(2); C8-Te1-C15 88.8(1).

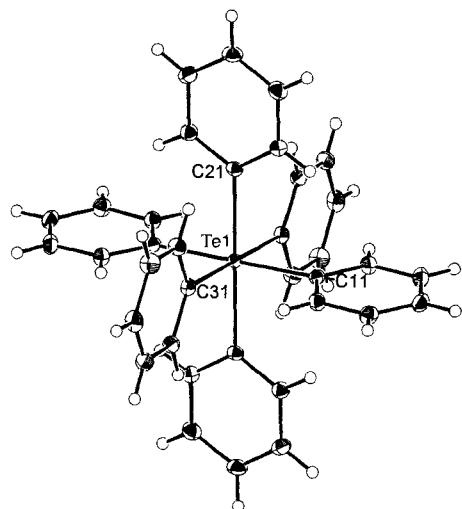


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1b** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1-C11 2.228(1), Te1-C21 2.228(1), Te1-C31 2.227(1), C11-Te1-C21 90.63(5), C11-Te1-C31 90.33(5), C21-Te1-C31 90.34(5).

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^{II}-C_{aromat}-Bindungslängen (2.116 Å)^[17], aber ähnlich dem Mittelwert (2.21 Å) der axialen (2.29 Å) und äquatorialen (2.13 Å) Bindungslängen von Tetraphenyltellur^[5g]. Die Ebenen benachbarter Phenylgruppen stehen fast senkrecht aufeinander, und *trans*-Phenylgruppen sind fast coplanar angeordnet. Die Moleküle sind somit nahezu T_h -symmetrisch, was in der Chemie nicht häufig ist^[18]. Diese

besondere Anordnung scheint durch die Ligandenabstoßung begünstigt zu sein.

Die ¹²⁵Te-NMR-Signale von **1a** (δ = 467) und **1b** (δ = 493) sind im Vergleich zu Te(C₆H₅)₄ (δ = 509) und den sonst analogen Diaryltellurverbindungen (δ = 727 und 685) hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung bei zunehmender Wertigkeit des Tellurzentrums in Te(C₆H₅)_n (n = 2, 4, 6) steht im Gegensatz zu Te(CH₃)_n, wo die Abfolge irregulär ist^[12a]. Die *ispo*-C-Atome von **1a** bedingen im ¹³C-NMR-Spektrum ein Singal bei δ = 152.1, und die Kopplungskonstante ¹J_{C,Te} beträgt 42 Hz. Das Signal ist stark tieffeldverschoben und die Kopplungskonstante ist viel kleiner als in TeAr₂ (δ = 119.9, 288 Hz), auch im Vergleich zu anderen Organotellurverbindungen^[19].

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 °C hergestellt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Bei –78 °C wurde eine auf –78 °C gekühlte Suspension von TeCl₄ (1.35 g, 5 mmol) in Ether (30 mL) durch einen Teflonschlauch innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 1.5-stündigem Rühren, Erwärmen auf Raumtemperatur, weiterem dreistündigen Rühren wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand, mit Hexan und Wasser gewaschen und getrocknet, ergab **1a** (685 mg, 0.686 mmol, 13.7 % bezogen auf Tellur) nach Umkristallisation 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.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (d, J = 8.3 Hz), 7.55 (d, J = 8.3 Hz); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = –63.1; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 123.7 (q, ¹J_{CF} = 272 Hz), 125.8(d), 131.9 (q, ²J_{CF} = 33 Hz), 133.5(d), 152.1(s); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF): δ = 126.1 (q, ¹J_{CF} = 273 Hz), 125.8(d), 133.4(q, ²J_{CF} = 33 Hz), 136.0(s), 154.7 (s, ¹J_{CF} = 42 Hz); ¹²⁵Te-NMR (126 MHz, [D₈]THF, Me₂Te): δ = 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^{–1}; Raman (Feststoff, Ar-lonen-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^{–1}. C-H-Analyse: (C₄₂H₂₄F₁₈Te, 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 inmmol) in Ether (30 mL) wurde ein 1.8 M Lösung PhLi in Cyclohexan/Ether (6.45 mL, 11.6 mmol) bei –78 °C zugegeben. Einen Tag Rühren bei Raumtemperatur, Filtration des farblosen Niederschlags, Waschen mit Hexan und Wasser sowie Trocknen ergab **1b** (220 mg, 7.1 %). Farblose Kristalle, Schmp. 312 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.04(d), 7.15(t), 7.29(d). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 128.1(d), 128.3(d), 133.6(d), 150.1(s). ¹²⁵Te-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, Me₂Te): δ = 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^{–1}; Raman (Feststoff, Ar-lonen-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^{–1}. MS (70 eV, EI): m/z (%) 591(0.41) [M⁺], 515(16) [Te(C₆H₅)₄⁺], 361(94) [Te(C₆H₅)₃⁺], 154(100) [C₆H₅]₂⁺].

6: Te(C₆H₅)₄ (12.3 g, 28.3 mmol) in CH₃CN (85 mL) wurde bei –45 °C mit XeF₂ (4.78 g, 28.3 mmol) fluoriert. Der farblose Feststoff wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, umkristallisiert aus CHCl₃, ergab *cis*-F₂Te(C₆H₅)₄ **6**: (11.6 g, 86.7 %). Schmp. 187 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.18(t), 7.24(t), 7.32(t), 7.40(d), 7.49(d). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 128.0(d), 128.5(d), 129.4(d), 130.3(d), 131.4(d), 132.4(d), 139.0(s), 148.1(s). ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = –30.98 (¹J_{19F,125Te} = 2049 Hz, ¹J_{19F,123Te} = 1698 Hz). ¹²⁵Te-NMR (126 MHz, CDCl₃, Me₂Te): δ = 650.8 (¹J_{19F,125Te} = 2049 Hz).

Ein eingegangen am 28. Mai 1996 [Z 9159]

Stichworte: Hypervalente Verbindungen · Strukturaufklärung · Tellurverbindungen

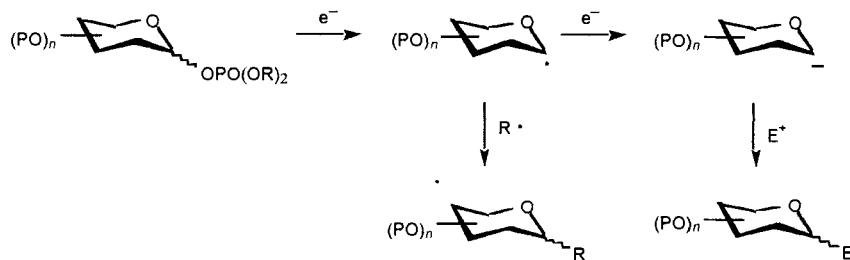
- [1] K. Y. Irgolic in *Houben-Weyl, Methoden Org. Chem. Vol. E12b* (Hrsg.: D. Klamann), Thieme, Stuttgart, 1990; I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin, *Sulfur Reports* 1990, 9, 359–398.
- [2] N. Petragnani, *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1994.
- [3] M. Minoura, 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. Sjödén 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. Organometal 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. Willkens, *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. Kithau, *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. Rydpal, 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, $\alpha = 81.483(6)$, $\beta = 78.37(1)$, $\gamma = 86.29(1)$ °, gemittelte Bindungslängen [Å]: Te-F 1.971 ± 0.003 , Te-C (anti zu F) 2.152 ± 0.002 , Te-C (trans zu Ph) 2.141 ± 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**: $C_{42}H_{24}F_{18}Te$, $M_r = 998.2$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.210(2)$, $b = 11.200(2)$, $c = 11.245(2)$, $\alpha = 96.05(1)$ °, $\beta = 114.18(1)$ °, $\gamma = 105.72(1)$ °, $V = 987.2(3)$ Å 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.68$ g cm $^{-3}$, $T = 25$ °C, $\mu = 7.78$ cm $^{-1}$, $F(000) = 490$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.30 \times 0.15$ mm 3 ; Die Intensitäten wurden auf einem Mac-Science-MXC3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta = 3–55$ °) gesammelt. Eine ψ -scan Absorptionskorrektur wurde angewendet. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Der letzte Cyclus einer vollen Matrix-Kleinste-Quadrat-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** · $2CHCl_3$ · $C_{38}H_{32}Cl_6Te$, $M_r = 828.3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.325(1)$, $b = 10.797(1)$, $c = 11.009(1)$ Å, $\alpha = 60.47(1)$ °, $\beta = 82.47(1)$ °, $\gamma = 88.00(1)$ °, $V = 853.0(2)$ Å 3 , $T = -143$ °C, $Z = 1$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.61$ g cm $^{-3}$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ mm 3 . Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze einer Glaskapillare gebracht; Intensitäten ($2\theta = 6–60$ °C) wurden mit einem ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 130 K mit graphitmonochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71063$) gesammelt. Eine ψ -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-Quadrat-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 Strukturfaktoren) 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@chemcrys.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, A95, 308–314; 1. Nakagawa, T. Shiranouchi, *Spectrochim. Acta* 1966, 22, 1707–1728; $C_{60}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$: P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9408–9409. $Bi(C_6H_5)_6^{3-}$: Lit. [8 d].
- [19] E. G. Hope, T. Kemmitt, L. William, *Organometallics* 1988, 7, 78–83.

Samariumdiiodid-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^[11]. Als stabile Kohlenhydratmimetica wurden sie beim Studium von Kohlenhydratreaktionsprozessen in biologischen Systemen eingesetzt^[2–7]. Häufig werden sie durch Kupplung von Carbokationen, Carbanionen, Radikalen oder Carbenen (am anomeren Zentrum) hergestellt^[18]. Kürzlich berichteten Sinaÿ et al.^[19] und Beau et al.^[10], 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. Dilithierte D-Glucopyranosylverbindungen sind von Kessler und Mitarbeitern^[11] entwickelt worden. Eine Phosphatgruppe als Acceptor beim anfänglichen Elektronentransfer via SmI_2 /THF ist für α -Cyanophosphate^[12] und allylische Phosphate^[13] 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 Samariumdiiodid (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.