

lich 9% ihres Gewichts, was der Menge gebundenen Wassers entspricht. Bis 405 °C veränderte sich die Verbindung nicht weiter; dann tritt aber in einem engen Temperaturbereich ein Gewichtsverlust von 41% der ursprünglichen Masse auf, der auf die Zersetzung der Verbindung und ihre Umwandlung in ein Cobaltoxid hinweist. Einkristalle von **2** lassen sich dehydratisieren und adsorbieren dann wieder bereitwillig Wasser, wobei sich eine Variante der ursprünglichen Struktur bildet, die etwas weniger Wasser enthält. Demzufolge muß die vollständig dehydratierte Form der Verbindung dieselbe Gerüsttopologie aufweisen, und derzeit untersuchen wir, ob die dehydratierte Verbindung andere kleine Moleküle adsorbiert.

[Cu₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · 4H₂O^[19] hat eine ähnliche Gerüststruktur mit noch größeren Kanälen; mit Mn^{II}- und Zn^{II}-Salzen entstehen die Verbindungen [M₂(OH)₂(C₄O₄)], die eine andere Morphologie brucitartiger Streifen aufweisen, was eine dichtere Packung der Quadrat-Ionen ermöglicht und zu kleineren Hohlräumen führt.

Die Hydrothermalsynthese ist zur Herstellung neuer Koordinationspolymere mit Übergangsmetallzentren sehr gut geeignet. Die Verwendung von Templayen zur Modifizierung von Mineralstrukturen führt zu Materialien, die hinsichtlich spezifischer Funktionalitäten maßgeschneidert sind; die Natur nutzt dieses Prinzip bei der Biomineralisierung.

Experimentelles

Hydratisiertes Cobalt(II)-chlorid (0.250 g, 1.93 mmol), Quadratsäure (0.329 g, 2.88 mmol) und KOH (0.433 g, 7.72 mmol) wurden mit 7 mL Wasser in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven mit einem Volumen von 23 mL gegeben und 112 h auf 200 °C erhitzt. Man ließ den Autoklav in 4 h auf Raumtemperatur abkühlen. Die dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen; Ausb. 0.15 g (48% bezogen auf Cobalt). Elementaranalyse ber. für C₈H₈O₁₃Co₃: C 19.65, H 1.65; gef. C 19.91, H 1.27.

Eingegangen am 25. April 1996,
veränderte Fassung am 3. Januar 1997 [Z 9068]

Stichworte: Cobalt · Hydrothermalsynthesen · Kristall-Engineering · Mikroporosität · Quadratsäure

- [1] R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- [2] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43–53, zit. Lit.
- [3] a) S. O. H Gutschke, A. M. Z. Slawin, P. T. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2197–2198; b) S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, R. E. P. Winpenny, P. T. Wood, *ibid.* **1996**, 823–824.
- [4] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401–10402.
- [5] a) R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2589–2590; b) A. Ludi, P. Schindler, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 638; c) A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme, C. Robl, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 18–24; d) O. S. Headley, L. A. Hall, *Polyhedron* **1986**, 5, 1829–1831; e) D. I. Maharaj, L. A. Hall, *ibid* **1988**, 7, 2155–2157; f) I. Brach, J. Roziere, B. Anselmet, K. Peters, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 458–460.

[6] Kristallstrukturanalyse von **2**: C₈H₈O₁₃Co₃, rotes Parallelepiped, 0.08 × 0.08 × 0.19 mm³, monoklin, C2/m, *a* = 9.330(1), *b* = 12.865(1), *c* = 5.506(1) Å, β = 90.38(2) $^\circ$, V = 660.9(1) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{per}} = 2.46 \text{ g cm}^{-3}$, $5 < 2\theta < 50^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, ω -Scans, *T* = 293 K, 71 verfeinerte Parameter, 615 unabhängige Reflexe, davon 541 mit $F > 4\sigma(F)$. Die Daten wurden Lorentz- und Polarisationskorrigiert, und es wurde eine empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung des Programmes TEXSAN eingeführt. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.80 \text{ mm}^{-1}$, min/max Transmissionsfaktoren 0.7475–0.9991. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL-PLUS). Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden, die Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen ließen sich in einer Differenzkarte lokalisieren und wurden isotrop verfeinert; alle anderen Atome wurden anisotrop unter Verwendung von Vollmatrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen $|F^2|$ verfeinert. *R*1 = 0.0241 (für 4 σ -Daten), *wR*2 = 0.0692, *S* = 1.066. Maximale/minimale Restelektronendichte 0.71 / –0.50 eÅ^{–3}. Die kristallographischen Daten

(ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-167“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

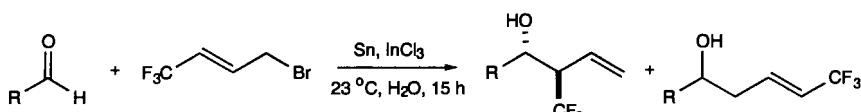
- [7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [8] a) S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 191–193; b) S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 785–794.
- [9] S. O. H. Gutschke, P. T. Wood, noch unveröffentlicht.

Hochstereoselektive Synthese von β -trifluormethylierten Homoallylalkoholen in Wasser**

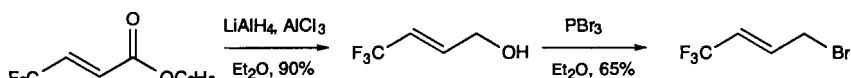
Teck-Peng Loh* und Xu-Ran Li

Wegen des zunehmenden Interesses an trifluormethylierten organischen Verbindungen, z. B. in der Medizin und im Bereich der Pharmazie sowie der Fluorpolymeren, ist die Entwicklung einer einfachen Methode zur Einführung von Trifluormethylgruppen in nützliche Zwischenverbindungen oder Substrate wünschenswert.^[1] Die Trifluormethylgruppe mit ihrer hohen Elektronegativität, Stabilität und Lipophilie bewirkt bei den so veränderten Verbindungen oft beträchtliche Änderungen des chemischen, physikalischen und physiologischen Verhaltens. Die Syntheseverfahren zur Einführung der Trifluormethylgruppe an einer bestimmten Position einer organischen Verbindung wiesen allerdings bislang nur eine geringe Reaktivität und Selektivität auf.^[2] Somit ist die Synthese von Zwischenverbindungen mit einer Trifluormethylgruppe eine Herausforderung. Bei der Entwicklung eines praktischen Verfahrens zur Trifluormethylierung in wässriger Lösung stellten wir fest, daß β -trifluormethylierte Homoallylalkohole leicht durch eine Allylierung in Wasser synthetisiert werden können. Bei dieser Umsetzung reagierte das neuartige Reagens 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but en in Gegenwart von Zinn und Indiumtrichlorid mit Aldehyden unter Bildung der entsprechenden trifluormethylierten Allylierungsprodukte in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneter Regio- und Diastereoselektivität (Schema 1).

1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but en wurde aus dem kommerziell erhältlichen 4,4,4-Trifluorcrotonat hergestellt (Schema 2).



Schema 1. Synthese β -trifluormethylierter Homoallylalkohole durch Allylierung in Wasser.



Schema 2. Herstellung von 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but en aus 4,4,4-Trifluorcrotonat.

[*] Dr. T.-P. Loh, X.-R. Li
Department of Chemistry, National University of Singapore
10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260
Telefax: Int. +65/7791691
E-mail: chmLohtp@leonis.nus.edu.sg
[**] Diese Arbeit wurde von der National University of Singapore gefördert (Grant RP 930657, RP 940633 und RP 950609).

Tabelle 1. Allylierung von Aldehyden mit 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but-en [a].

Eintrag	Aldehyd	Produkt	Ausbeute (%) [b] (anti:syn) [c]
1			0 [d]
2			87 (95:5)
3			90
4			92 (100:0)
5			95 (92:8)
6			96 (0:100)
7			83 (0:100)

[a] Alle Reaktionen wurden im Maßstab von 0.5–1 mmol durchgeführt: 1.5 Äquiv. Sn, 1.5 Äquiv. InCl_3 , 1.5 Äquiv. 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but-en, H_2O , 15 h. [b] Ausbeute an gereinigtem Produkt (die α -, γ - sowie syn-, anti-Isomere wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt). [c] Das Isomerenverhältnis wurde ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelt. [d] Bei dieser Reaktion wurde kein InCl_3 hinzugefügt.

Nach Reduktion wurde der erhaltene Alkohol mit PBr_3 bromiert. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation des etherischen Extrakts gereinigt. Die Allylierung von Aldehyden mit diesem trifluormethylierten Allylbromid wurden unter optimierten Bedingungen durchgeführt.^[3] Die Reaktionen (Tabelle 1) verliefen glatt bei Raumtemperatur.

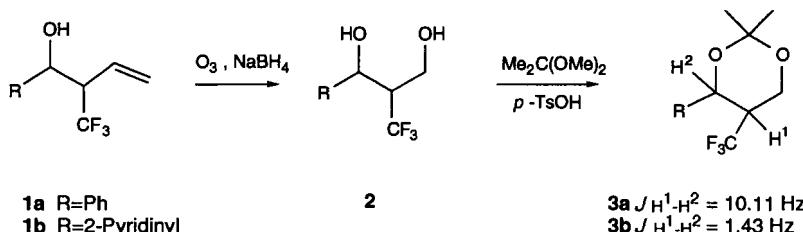
Anders als in unseren bisherigen Arbeiten^[3a] wurde festgestellt, daß Indiumtrichlorid für die zinnvermittelte Allylierung notwendig ist (Einträge 1 und 2). In allen Fällen wurden hohe Ausbeuten an Kupplungsprodukten erzielt. Charakteristische Merkmale dieser Reaktionen waren: 1) Die Allylierung verlief glatt. Nach wäßriger Aufarbeitung konnte das im Überschuß vorliegende, niedrigsiedende, trifluormethylierte Alkylbromid leicht entfernt werden. 2) Wasserlösliche Verbindungen können in dieser Reaktion direkt verwendet werden (Einträge 3 und 7). 3) Unter den beschriebenen Bedingungen war das γ -Kupplungsprodukt das Hauptprodukt. Die Regioselektivität war abhängig vom Typ des verwendeten Aldehyds. 4) Die Reaktion verlief mit ausgezeichneter Diastereoselektivität. Bei den meisten Allylierungen überwogen die anti-Produkte. 5) Nur mit 2-Pyridincarboxaldehyd und Glyoxalsäure wurde das syn-Produkt gebildet.

Die Konfiguration des Allylierungsprodukts **1** wurde durch Umsetzung zum entsprechenden Acetonid **3** bestätigt (Sche-

ma 3). Die Verbindung **1** wurde ozonolysiert und dann direkt zu **2** reduziert.^[4] Das Diol **2** wurde in Gegenwart einer katalytischen Menge an p -TsOH mit 2,2-Dimethoxypropan zum Acetonid **3** umgesetzt. Die anti-Konfiguration von **1a** und die syn-Konfiguration von **1b** wurden jeweils aus der ^1H -NMR-Kopplungskonstanten $J_{\text{H}^1-\text{H}^2}$ in **3a** bzw. **3b** abgeleitet.

Ohne Indiumtrichlorid fand keine Allylierung statt, was, wie berichtet, auf die Bedeutung von Indiumtrichlorid für den Verlauf der Transmetallierung hinweist.^[3a] Interessanterweise entstand bei der Bildung des γ -Kupplungsprodukts wenig α -Kupplungsprodukt. Nach dem Transmetallierungsmechanismus würde das α -Produkt gebildet, wenn ein reaktiver Aldehyd die Allyl-Indium-Verbindung **4** angreift (Schema 4). Die starke Bevorzugung des anti-Produkts bei diesen Reaktionen kann mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand erklärt werden. Bemerkenswerterweise befindet sich die Trifluormethylgruppe in äquatorialer Position und scheint somit sterisch sehr anspruchsvoll zu sein. Diese Feststellung ist mit den Ergebnissen von Corey et al. sowie Kitazume, Yamazaki et al. in Einklang.^[5] Im Unterschied dazu ist die für 2-Pyridincarboxaldehyd und Glyoxalsäure auftretende hohe syn-Selektivität ein Hinweis darauf, daß die 2-Pyridinyl- und die COOH-Gruppe bevorzugt die axiale Position einnehmen. Dies ist vermutlich auf die in Schema 4 dargestellte Fünfring-Chelatbildung mit Indium zurückzuführen.

Wir haben ein hochselektives Verfahren zur Synthese von β -trifluormethylierten Homoallylalkoholen vorgestellt, die leicht in biologisch aktive Verbindungen überführt werden können. Untersuchungen, ob diese Methode auch auf die Synthese optisch reiner Trifluormethylverbindungen angewendet werden kann, werden derzeit durchgeführt.



Schema 3. Ermittlung der Konfiguration des Allylierungsprodukts **1** durch Umsetzung zum entsprechenden Acetonid **3**.

Experimentelles

Allgemeines Verfahren zur Synthese β -trifluormethylierter Homoallylalkohole: Zu einem Gemisch aus Zinnpulver (1.5 mmol), Indiumtrichlorid (1.5 mmol) und 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-but-en (1.5 mmol) in H_2O (5 mL) wurde der Aldehyd (1 mmol) gegeben. Die gebildete Suspension wurde bei Raumtemperatur 15 h geruhrt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

1-(3-Pyridinyl)-2-trifluormethyl-but-3-en-1-ol: farbloses Öl; ^1H -NMR (CDCl_3): δ (Hauptprodukt) = 2.90–2.94 (m, 1 H), 5.07 (d, 1 H, $J = 17.24$ Hz), 5.24 (d, 1 H, $J = 3.23$ Hz), 5.37 (d, 1 H, $J = 10.38$ Hz), 5.89–5.96 (m, 1 H), 7.28 (m, 1 H), 7.70 (m, 1 H), 8.45 (m, 2 H); δ (Nebenprodukt) = 5.45 (m, 1 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 148.79, 147.56, 137.22, 134.48, 127.02, 126.29, 124.78, 124.26, 123.31, 68.80; ^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = 8.05 (d, CF_3 , $J = 7.32$ Hz). EI-HRMS: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}$: 217.07144, gef.: 217.07261.

Eingegangen am 5. November 1996 [Z9730]

(CuI)₃Cu₂TeS₃: Schichten von Cu₂TeS₃ in Kupfer(I)-iodid **

Arno Pfitzner* und Stefan Zimmerer

Die Reaktivität der Kupfer(I)-halogenide gegenüber den Chalkogenen S, Se und Te unterscheidet sich grundlegend von der der entsprechenden Silber- und Goldhalogenide. So sind für Kupferhalogenide bisher nur Verbindungen mit *neutralen* Chalkogeneinheiten, wie schraubenförmigen Ketten $\text{[Te}^0\text{]}$ und $\text{[Se}^0\text{]}$ oder sechsgliedrigen Selenringen, bekannt. Man kann sie beschreiben als Addukte aus Kupfer(I)-halogenid und neutralen polymeren oder oligomeren Liganden. Typische Zusammensetzungen sind CuClTe , CuClSe_2 und CuISe_3 .^[1-3] Mit Ausnahme von AgITe ,^[4] das ebenfalls neutrale Te-Ketten enthält, handelt es sich bei den entsprechenden Silber- und Goldverbindungen um gemischte Chalkogenidhalogenide, d. h. die Chalkogenatome tragen in diesen Feststoffen formal eine *negative* Ladung. Es können sowohl zweifach negativ geladene Anionen, z. B. in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$,^[5] als auch Dianionen, z. B. in AuTe_2Cl ,^[6] vorliegen. Bei Untersuchungen zu neuen Addukten von Kupferhalogeniden mit neutralen polymeren Liganden konnten wir geordnete gemischte Chalkogenketten $\text{[SeTe}^0\text{]}$ in CuXSeTe ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),^[7] und $\text{[STe}^0\text{]}$ in CuXSTe ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) herstellen.^[8] In $\text{CuISe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ erhielten wir bisher unbekannte sechsgliedrige Ringe Se_3Te_3 .^[9] Verbindungen der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphor enthalten entweder neutrale Polymere, z. B. $\text{[P}^0_{12}\text{]}$ in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$,^[10] und $\text{[P}^0_{14}\text{]}$ in $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$,^[11] oder Polyanionen, z. B. $\text{[P}^0_{15}\text{]}$ in $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$,^[12] oder $\text{[P}^0_{20}\text{]}$ in $\text{Cu}_{12}\text{P}_{20}\text{Br}_{10}$.^[13] Die Kupferhalogenid-Matrix ist also offensichtlich sehr flexibel und passt sich an eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden an.

Beim Versuch, das „fehlende“ CuISTe herzustellen, erhielten wir das erste Beispiel für ein komplexes Chalkogenid-Ion in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix. Hier berichten wir über Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Untersuchungen an $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Diese Verbindung kristallisiert in großen, schwarz glänzenden, hexagonalen Platten. Die Struktur konnte durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[14] Darin liegen Schichten des komplexen Thioanions $[\text{TeS}_3]^{2-}$ eingelagert in Schichten aus Iodidionen vor (Abb. 1 links). Thiotellurat(IV)-Ionen wurden bisher nur in einer kleinen Zahl von Feststoffen beobachtet, z. B. in RbCuTeS_3 ,^[15] BaTeS_3 ,^[16] oder $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$.^[17] Auch in Mineralien werden sie selten beobachtet.^[18] In $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ sind alle $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten innerhalb einer Schicht parallel ausgerichtet, d. h. die zentralen Telluratome zeigen auf eine Schicht von Iodid-Ionen, während die entsprechenden Schwefelatome auf eine andere Schicht weisen. Als Konsequenz haben die Telluratome in der Titelverbindung keine zusätzlichen Schwefelatome als übernächste Nachbarn, sondern können als isoliert in der Kupferhalogenid-Matrix angesehen werden. Dennoch treten in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ im Vergleich zu den eingangs erwähnten Feststoffen keine ausgeprägten Unterschiede bzgl. der interatomaren Abstände innerhalb der $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe auf (Abb. 2). Der Mittelwert $\bar{d}(\text{Te-S}) = 2.374 \text{ \AA}$ liegt im Bereich der bisher beobachteten Abstände und ist ca. 0.11 \AA kleiner als der Abstand $\bar{d}(\text{Te-S}) = 2.48 \text{ \AA}$ in *neutralen* $\text{[STe}^0\text{]}$.

[*] Dr. A. Pfitzner, Dr. S. Zimmerer

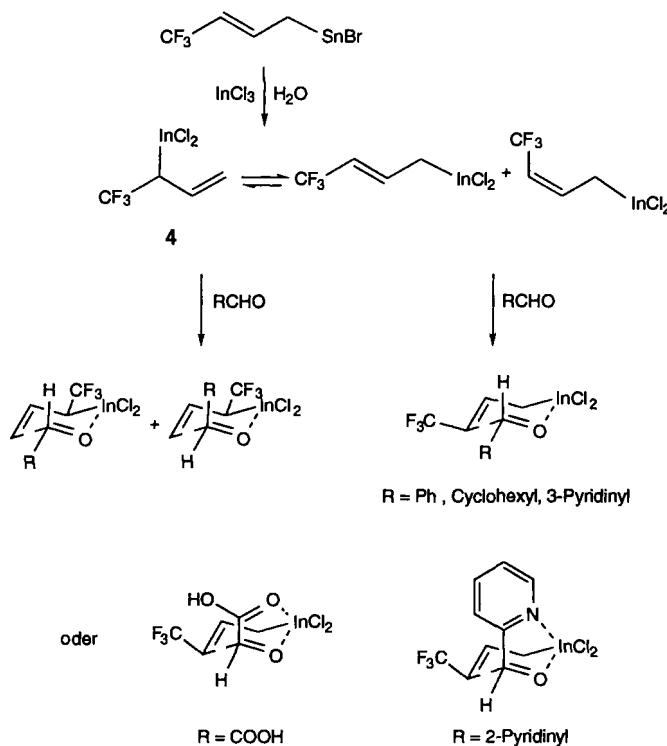
Fachbereich 8 – Anorganische Chemie II der Universität-Gesamthochschule

Adolf-Reichwein-Straße 9, D-57068 Siegen

Telefax: Int. +271/740-2555

E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.d400.de

[**] Wir danken Prof. Deiseroth, Universität Siegen, für seine Unterstützung und Prof. Kanatzidis, Michigan State University, für wertvolle Hinweise. FT-IR-Spektren wurden von R. Stötzel, Universität Siegen, gemessen.



Schema 4. Mechanismus der Transmetallierung mit sechsgliedrigem Übergangszustand.

Stichworte: Aldehyde · Allylierungen · Fluor · Indium

- [1] a) T. Kitazume, T. Yamazaki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1987**, *45*, 888; b) K. Mikami, T. Yajima, T. Takasaki, S. Matsukawa, M. Terada, T. Uchimaru, M. Maruta, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 85, zit. Lit.; c) T. Ido, K. Fukushi, T. Irie in *Biomedicinal Aspects of Fluorine Chemistry* (Hrsg.: R. Filler, Y. Kobayashi), Kodansha, Tokyo and Elsevier Biomedical, Amsterdam, 1982; d) S. Smith in *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds* (Hrsg.: R. E. Banks), Ellis Horwood, Chichester, 1982; e) M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Ellis Horwood, Chichester, 1976; f) J. T. Welch, S. Eswarakrishnan, *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1990; g) *Synthesis and Reactivity of Fluorocompounds*, Vol. 3 (Hrsg.: N. Ishikawa), CMC, Tokyo, 1987; h) G. Resnati, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9385.
- [2] a) D. W. Wiemers, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 832, zit. Lit.; b) T. Kitazume, N. Ishikawa, *ibid.* **1985**, *107*, 5186, zit. Lit.
- [3] a) X.-R. Li, T.-P. Loh, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1535; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1929, zit. Lit.
- [4] Bei der Strukturaufklärung wurde festgestellt, daß bei der Zersetzung des Ozonids von **1** mit Methylsulfid ein kompliziertes Produktgemisch entstand.
- [5] a) E. J. Corey, J. O. Link, R. K. Bakshi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7107; b) T. Konno, T. Yamazaki, T. Kitazume, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1, 199.