

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.

(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 entsprechenden Silber- und Goldhalogenide. So sind für Kupferhalogenide bisher nur Verbindungen mit *neutralen* Chalkogeneneinheiten, wie schraubenförmigen Ketten $\langle\langle$ [Te⁰] $\rangle\rangle$ und $\langle\langle$ [Se⁰] $\rangle\rangle$ oder sechsgliedrigen Selenringen, bekannt. Man kann sie beschreiben als Addukte aus Kupfer(I)-halogenid und neutralen polymeren oder oligomeren Liganden. Typische Zusammensetzungen sind CuCl₂Te, CuCl₂Se und CuISe₃.^[1–3] Mit Ausnahme von Ag₅Te,^[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 Ag₅Te₂Cl,^[5] als auch Dianionen, z. B. in AuTe₂Cl,^[6] vorliegen. Bei Untersuchungen zu neuen Addukten von Kupferhalogeniden mit neutralen polymeren Liganden konnten wir geordnete gemischte Chalkogenketten $\langle\langle$ [SeTe⁰] $\rangle\rangle$ in CuXSe₂ (X = Cl, Br, I)^[7] und $\langle\langle$ [STe⁰] $\rangle\rangle$ in CuXSTe (X = Cl, Br) herstellen.^[8] In CuISe_{1.5}Te_{1.5} erhielten wir bisher unbekannte sechsgliedrige Ringe Se₃Te₃.^[9] Verbindungen der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphor enthalten entweder neutrale Polymere, z. B. $\langle\langle$ [P₁₂] $\rangle\rangle$ in (CuI)₃P₁₂^[10] und $\langle\langle$ [P₁₄] $\rangle\rangle$ in (CuI)₂P₁₄,^[11] oder Polyanionen, z. B. $\langle\langle$ [P₁₅] $\rangle\rangle$ in Cu₃P₁₅I₂^[12] oder $\langle\langle$ [P₂₀] $\rangle\rangle$ in Cu₁₂P₂₀Br₁₀.^[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 (CuI)₃Cu₂TeS₃. Diese Verbindung kristallisiert in großen, schwarz glänzenden, hexagonalen Platten. Die Struktur konnte durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[14] Darin liegen Schichten des komplexen Thioanions [TeS₃]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 RbCuTeS₃,^[15] BaTeS₃,^[16] oder (NH₄)₂TeS₃.^[17] Auch in Mineralien werden sie selten beobachtet.^[18] In (CuI)₃Cu₂TeS₃ sind alle [TeS₃]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 (CuI)₃Cu₂TeS₃ im Vergleich zu den eingangs erwähnten Feststoffen keine ausgeprägten Unterschiede bzgl. der interatomaren Abstände innerhalb der [TeS₃]²⁻-Gruppe auf (Abb. 2). Der Mittelwert \bar{d} (Te-S) = 2.374 Å liegt im Bereich der bisher beobachteten Abstände und ist ca. 0.11 Å kleiner als der Abstand \bar{d} (Te-S) = 2.48 Å in neutralen $\langle\langle$ [STe⁰] $\rangle\rangle$.

[*] 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.

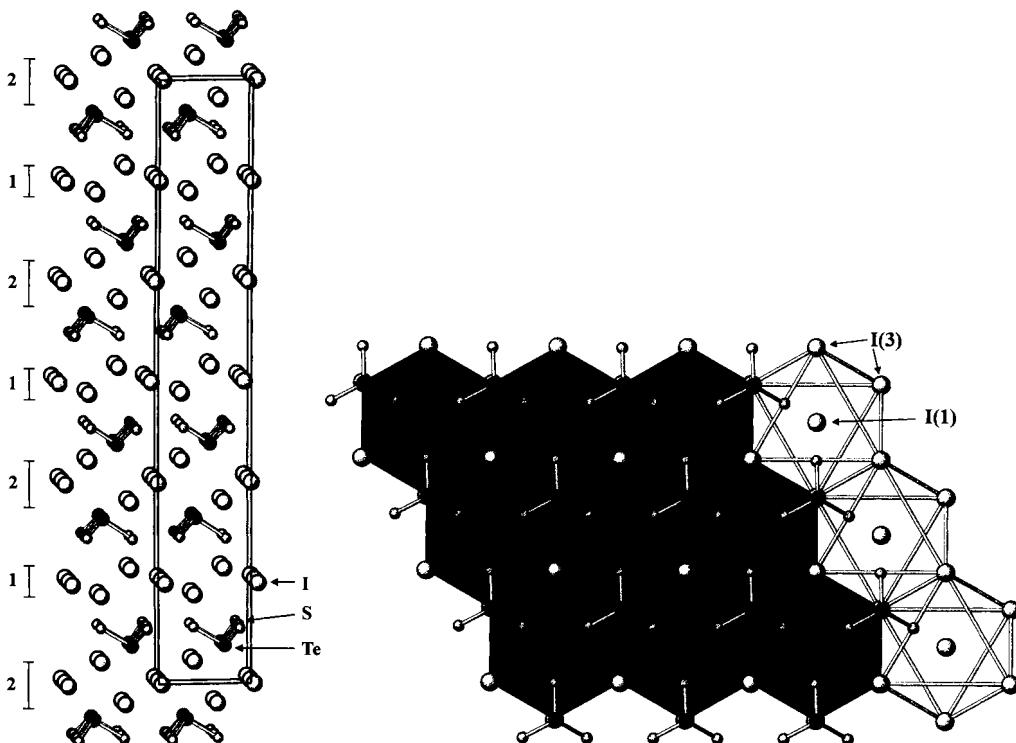


Abb. 1. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Es ist die Anordnung der Iodid- und $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen gezeigt, Blick parallel [010]. Rechts: Die Ziffern am linken Bildrand dienen zur Unterscheidung der Schichten, siehe Text. Orientierung der Iodidschicht 1 und der darüberliegenden $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen, Blick entlang [001].

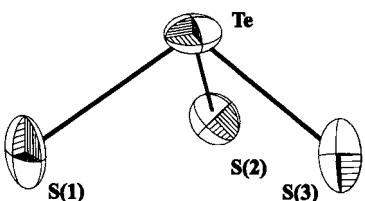


Abb. 2. Struktur des Thiotellurat(IV)-Ions in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Abstände [\AA]: $d(\text{Te-S}(1)) = 2.376(3)$, $d(\text{Te-S}(2)) = 2.366(3)$ und $d(\text{Te-S}(3)) = 2.381(3)$ und Winkel [$^\circ$]: $S(1)\text{-Te-S}(2) = 97.26(11)$, $S(1)\text{-Te-S}(3) = 94.82(10)$, $S(2)\text{-Te-S}(3) = 96.81(11)$. Ellipsoide entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 90%.

schwache bei 374 cm^{-1} . Da nur wenig spektroskopische Daten über $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen vorliegen,^[15] ist eine Aussage über eine Variation der Bindungsverhältnisse in diesem komplexen Anion nicht möglich. Die Form des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions ist perfekt an die Iodidschichten angepaßt (Abb. 1 rechts). Möglicherweise ist also die Abnahme des Bindungswinkels auch durch Packungseffekte zu erklären.

Wie schon erwähnt, ist die Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ aus Schichten von Iodid- und $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Aus topologischer Sicht können die Iodidschichten als kantenverknüpfte Iodoiodat(-i)-Oktaeder beschrieben werden, für die sich die Zusammensetzung $[\text{II}_{6/3}]^{3-} = [\text{II}_2]^{3-}$ ergibt. Somit kann man die Iodidschichten als analog zu denen in CdI_2 ansehen. Die zentralen Iodatome I(1) und I(2) sind durch I(3) bzw. I(4) mit Abständen $d(\text{I-I}) > 4.2 \text{ \AA}$ umgeben. Aufgrund der Orientierung der umgebenden Thiotellurat(IV)-Ionen unterscheiden sich die Höhen der beiden Iodidschichten deutlich. Durch umgebende S^{2-} -Ionen – Kupfer wird hier nicht berücksichtigt – scheint Schicht I (um I(1)) auf eine

Höhe von 1.63 \AA komprimiert zu sein. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Te^{4+} und I^- führen für Schicht 2 (um I(2)) zu einer Höhe von 2.78 \AA . Es werden jedoch keine direkten Kontakte zwischen Tellur und Iod beobachtet ($d(\text{Te-I}) > 3.7 \text{ \AA}$).

Die Kupferatome sind über eine große Zahl von Lücken zwischen den Iodid- und Sulfid-Ionen verteilt. Es resultieren die Polyeder $[\text{CuS}_2\text{I}]$, $[\text{CuSI}_2]$, $[\text{CuS}_2\text{I}_2]$ und $[\text{CuSI}_3]$. Eine ausschließliche Koordination des Kupfers durch Schwefel oder Iod wird nicht beobachtet. Die Abstände liegen im Bereich $2.118 \leq d(\text{Cu-S}) \leq 2.31 \text{ \AA}$ und $2.453 \leq d(\text{Cu-I}) \leq 3.10 \text{ \AA}$. Sechs tetraedrische und fünf trigonale Lücken werden durch Kupfer besetzt. Anhand der Besetzungs faktoren zeigt sich eine gewisse Bevorzugung der trigonalen Koordination.

Ketten.^[8] Im Gegensatz dazu betragen die Bindungswinkel S-Te-S im Mittel 96.35° und sind somit ca. 5° kleiner als in den anderen Beispielen für Thiotellurat(IV)-Ionen sowie in den neutralen $[\text{STeO}]$ -Ketten. FT-IR-Spektren zeigen zwei Schwingungen für die $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe, eine starke Bande bei 330 cm^{-1} und eine schwache bei 374 cm^{-1} . Da nur wenig spektroskopische Daten über $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen vorliegen,^[15] ist eine Aussage über eine Variation der Bindungsverhältnisse in diesem komplexen Anion nicht möglich. Die Form des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions ist perfekt an die Iodidschichten angepaßt (Abb. 1 rechts). Möglicherweise ist also die Abnahme des Bindungswinkels auch durch Packungseffekte zu erklären.

Wie schon erwähnt, ist die Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ aus Schichten von Iodid- und $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Aus topologischer Sicht können die Iodidschichten als kantenverknüpfte Iodoiodat(-i)-Oktaeder beschrieben werden, für die sich die Zusammensetzung $[\text{II}_{6/3}]^{3-} = [\text{II}_2]^{3-}$ ergibt. Somit kann man die Iodidschichten als analog zu denen in CdI_2 ansehen. Die zentralen Iodatome I(1) und I(2) sind durch I(3) bzw. I(4) mit Abständen $d(\text{I-I}) > 4.2 \text{ \AA}$ umgeben. Aufgrund der Orientierung der umgebenden Thiotellurat(IV)-Ionen unterscheiden sich die Höhen der beiden Iodidschichten deutlich. Durch umgebende S^{2-} -Ionen – Kupfer wird hier nicht berücksichtigt – scheint Schicht I (um I(1)) auf eine

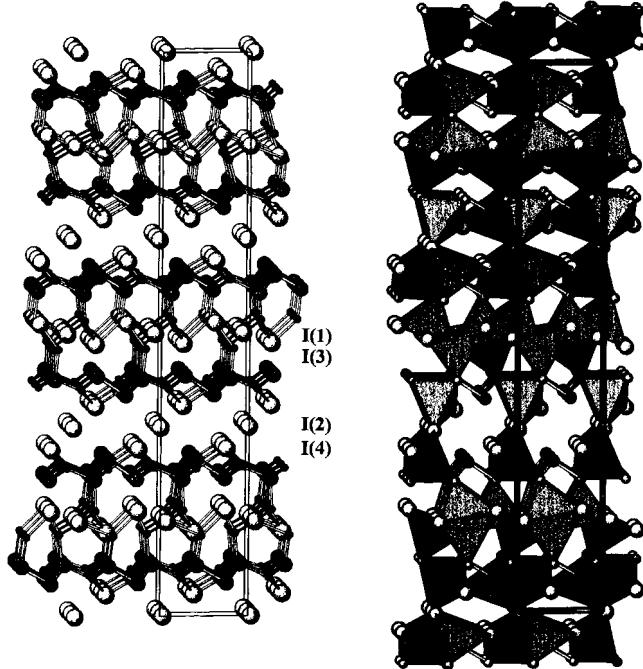


Abb. 3. Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ unter Berücksichtigung nur dreifach koordinierter Kupferatome (links), einzelne Blöcke werden durch I(2)-Atome separiert und nur tetraedrisch koordinierter Kupferatome (rechts), Blick entlang [010]. Es sind Kanäle in der Struktur zu erkennen. Cu: kleine, Te: große dunkle Kugeln, S: dunkelgraue und I: hellgraue Kugeln.

Für I(2) wird eine vierfache, nahezu planare Koordination durch Kupfer im Abstand $d(\text{I}(2)\text{-Cu}) \approx 2.76 \text{ \AA}$ beobachtet. Daraus resultieren in der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ Kanäle, in denen man das freie Elektronenpaar der Te^{4+} -Ionen erwarten würde (Abb. 3 rechts).

Aufgrund des ausgeprägt zweidimensionalen Charakters von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ kann man diese Verbindung als Komposit aus dem bisher unbekannten Cu_2TeS_3 und CuI ansehen. Es ist lediglich eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, $\text{Cu}_{17.6}\text{Te}_8\text{S}_{26}$ ^[21] $\approx 8 \times \text{Cu}_2\text{TeS}_3$, bekannt. Deren Struktur ist jedoch grundlegend verschieden und eng verwandt mit dem Tetraedrit-Typ.^[22]

Es liegen bereits experimentelle Hinweise für die Existenz ähnlicher Verbindungen $(\text{CuI})_n\text{Cu}_m\text{M}^{(6-m)+}\text{S}_3$ mit M beispielsweise As, Sb, vor. Sollten diese farbigen Materialien ebenfalls azentrisch kristallisieren, so sind interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten.

Experimentelles

Phasenreines $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen CuI , Cu , Te und S ($\text{CuI}:\text{Cu}:\text{Te}:\text{S} = 3:2:1:3$) in evakuierten Quarzampullen erhalten. Nach 7 Tagen hatten sich bei 400°C schwarz glänzende hexagonale Plättchen mit bis zu 3 mm Kantenlänge gebildet. Die Proben wurden durch Röntgen-Pulveruntersuchungen und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich zu den charakteristischen Schwingungen des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions bei 330 (s) und 374 (w) cm^{-1} wurde eine sehr breite Bande im Bereich von 125 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich Cu-I-Schwingungen zuzuordnen ist. Mit semiquantitativer energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurde die Zusammensetzung ausgewählter Kristalle bestimmt: $\text{Cu:I:Te:S} = 0.40:0.23:0.09:0.28$ (ber.: $0.417:0.250:0.083:0.250$).

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9809]

Stichworte: Chalkogene · Festkörperstrukturen · Kupfer

- [1] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 175.
- [2] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 243.
- [3] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493.
- [4] F. Schnieders, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 323.
- [5] R. Blachnik, H. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 115.
- [6] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, *10*, 175.
- [7] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969.
- [8] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853.
- [9] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203.
- [10] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1647.
- [11] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 199.
- [12] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 59.
- [13] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 103.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$: trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}21$ (Nr. 152) aus Präzessionsaufnahmen und Strukturverfeinerung, $a = 7.2229(6)$, $c = 38.832(18) \text{ \AA}$, $V = 1754.5(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.237 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung: 8391 Reflexe, 3418 symmetriuneutralig ($R_{\text{int.}} = 0.091$), Raumtemperatur, ω -Scans, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$, Kristallgröße $0.35 \times 0.35 \times 0.1 \text{ mm}^3$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans). Strukturlösung: Direkte Methoden ergaben die Lageparameter von I, Te, und S, Cu-Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung an F^2 (volle Matrix, SHELLXL-93 [19]), 174 verfeinerte Parameter, $R1 (I > 2\sigma) = 0.0535$, $wR2$ (alle Reflexe) = 0.1170, $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}} = -2.47/1.83 \text{ e \AA}^{-3}$. Aufgrund racemischer Verzwilligung des Kristalls konnte die absolute Struktur nicht bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406123 angefordert werden.
- [15] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1890.
- [16] P. J. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 444.
- [17] H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 135.
- [18] E. Makovicky, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **1989**, *160*, 269.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- [20] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1758.
- [21] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorki, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151.
- [22] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr. Sect. B*, im Druck, zit. Lit.

Zwischenstufen in der intramolekularen asymmetrischen Heck-Arylierung von Dihydrofuranen**

K. K. (Mimi) Hii, Timothy D. W. Claridge und John M. Brown*

Kürzlich berichteten wir über eine reaktive Alkylpalladium-Zwischenstufe bei der Arylierung von Methylacrylat durch Aryl triflate und deren Beziehung zu vorherigen und nachfolgenden Verbindungen im Katalysezyklus.^[1] Wir wandten uns daraufhin der intermolekularen asymmetrischen Heck-Reaktion zu, um Einblicke in den Mechanismus und den Ursprung der Stereoselektivität zu erhalten.^[2] Die beeindruckendsten Beispiele sind nach wie vor die Arylierung von Dihydrofuran mit den von Hayashi, Ozawa und Mitarbeitern entdeckten Pd-BINAP-

[*] D. J. M. Brown, Dr. K. K. (Mimi) Hii, Dr. T. D. W. Claridge
Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. +1865/275642
E-mail: john.brown@dpl.ox.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC für ein Postdoktorandenstipendium für K. K. H., der Firma Johnson-Matthey für Spenden an Palladiumsalzen, Dr. H. Doucet für Untersuchungen der Enantiomerenreinheit und Dr. H. E. K. Matimba sowie Dr. R. T. Aplin für Electrospray-MS-Untersuchungen.