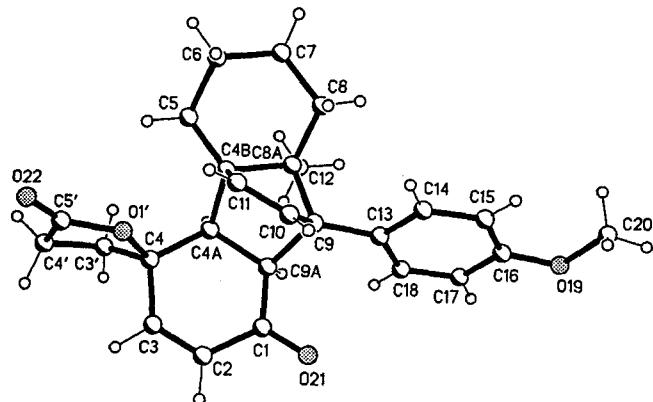


Schema 3.

zieren, ließen die spektroskopischen Daten auch der Verbindung **17** noch Zweifel an der absoluten Konfiguration. Da wir an Konfigurations-Aktivitäts-Studien interessiert waren, hatten wir auch das Addukt des Dien (*R*)-1 bereitet; diese Serie lieferte für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen *ent*-**12** sowie *ent*-**17**. Wegen der konformativen Flexibilität der Spiro-Fünfringe wurden die Röntgenstrukturanalysen bei tiefer Temperatur durchgeführt<sup>[10]</sup>; in der Tat lieferten sie den endgültigen Strukturbeweis (Abb. 1).

Abb. 1. Struktur des Spirolacton-Addukts *ent*-**12** im Kristall.

### Experimentelles

**Spirolacton-Addukt 12:** Eine Lösung von 240 mg (1 mmol) Dien **1b** und 164 mg (1 mmol) Spirolacton **11** in 0.4 mL frisch destilliertem Dichlormethan wird in einem Teflonschlauch 14 Tage bei 20 °C einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel erhält man 372 mg (0.92 mmol, 92%) eines weißen Feststoffs (Schmp. 157 °C).  $[\alpha]_D^{20} = -192.8^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ); UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 225$  nm; IR (KBr):  $\nu = 2925$  (m), 2862 (w), 1779 (vs), 1669 (s), 1516 (s), 1291 (m), 1177 (s), 1042 (w), 910 (w), 825 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.47$  (bd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 16$  Hz, 1H), 0.82 (s, 3H), 1.10–2.85 (m, 12H), 3.8 (s, 3H), 3.84 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 10$  Hz, 1H), 5.82 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 14$  Hz, 1H), 5.87 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 1H), 6.12 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 1H), 6.54 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 14$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11$  Hz, 2H), 7.31 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.2, 21.0, 23.8, 27.16, 27.2, 22.8, 38.8, 49.4, 50.1, 55.1, 61.5, 62.3, 71.8, 84.2, 113.1, 128.4, 129.1, 130.8, 136.2, 138.4, 149.1, 158.4, 175.8, 198.1$ ; MS (130 °C):  $m/z$  (%): 405 (1) [ $M^+ + 1$ ], 404 (3) [ $M^+$ ], 279 (1), 240 (30), 225 (11), 197 (9), 164 (39), 149 (9), 136 (17), 122 (34), 107 (21), 91 (100), 82 (23), 73 (37). Hochauflösungs-MS ( $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ): ber. 404.1988, gef. 404.1999.

**Spiroether-Addukt 16:** Eine Lösung von 240 mg (1 mmol) Dien **1b** und 150 mg (1 mmol) Spiroether **15** in 0.4 mL frisch destilliertem Dichlormethan wird in einem Teflonschlauch 14 Tage bei 20 °C einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kiesel-

gel erhält man 336 mg (0.86 mmol, 86%) eines weißen Schau-  
mes.  $[\alpha]_D^{20} = -133.1^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ); UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 226$  nm; IR (KBr):  $\nu = 2920$  (m), 2861 (w), 1666 (s), 1515 (s), 1250 (s), 1181 (m), 1034 (m), 824 (w), 752 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.44$  (bd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 14$  Hz, 1H), 0.80 (s, 3H), 1.10–1.45 (m, 5H), 1.7–2.1 (m, 5H), 2.35 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 3$  Hz, 1H), 2.52 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$  Hz, 1H), 3.73 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$  Hz, 1H), 3.8–3.9 (m, 4H), 4.0 (m, 1H), 5.72 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 10$  Hz, 1H), 5.8 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 1H), 6.06 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 1H), 6.47 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 10$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$  Hz, 2H), 7.31 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$  Hz, 2H); MS (120 °C):  $m/z$  (%): 391 (1) [ $M^+ + 1$ ], 390 (3) [ $M^+$ ], 241 (22), 240 (100), 225 (17), 197 (12), 165 (6), 150 (17), 121 (11), 90 (8), 83 (21), 66 (7); Hochauflösungs-MS ( $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$ ): ber. 390.2195, gef. 390.2187.

Eingegangen am 3. September 1994 [Z 7289]

### Stichworte:

 Diels-Alder-Reaktion · Asymmetrische Synthesen

- [1] E. Winterfeldt, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 827–843.
- [2] M. Hansen, B. Wegener, E. Winterfeldt, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 345–350.
- [3] M. Göres, E. Winterfeldt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- [4] Y. Tamura, T. Yakura, J. Haruta, Y. Hita, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3927–3930.
- [5] F. Buzzetti, E. Gäumann, R. Hüter, W. Keller-Schierlein, L. Neipp, V. Prelog, H. Zähner, *Pharm. Acta Helv.* **1963**, *38*, 871; I. Sattler, C. Gröne, A. Zeeck, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6583–6587.
- [6] E. L. Eliel, Sr. M. C. Knoebel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5347–5349, zit. Lit.; H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 443–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 429–441.
- [7] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 314.
- [8] Dr. P. E. Hammann, persönliche Mitteilung, Hoechst AG, Frankfurt am Main.
- [9] C. Petrier, J.-L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2347–2350.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von *ent*-**12** (bei –130 °C): orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 981.9(3)$ ,  $b = 1061.0(3)$ ,  $c = 1999.1(4)$  pm,  $Z = 4$ . Datensammlung: Stoe-STADI-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , 2188 Reflexe. Strukturlösung: direkte Methoden; Strukturverfeinerung: anisotrop auf  $F^2$  (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), H-Atome mit starren Methylgruppen oder Riding-Modell;  $wR(F^2) = 0.145$ , konventionelles  $R(F) = 0.061$  für 273 Parameter. Im Spiro-Fünfring konnten C- und O-Atome eindeutig unterschieden und sämtliche H-Atome identifiziert werden. Die absolute Konfiguration konnte nicht direkt, sondern nur über die bekannte Konfiguration des Edukts ermittelt werden. – Röntgenstrukturanalyse von *ent*-**17** (bei –130 °C): isostrukturell zu *ent*-**12**,  $a = 989.9(3)$ ,  $b = 1077.5(3)$ ,  $c = 1976.6(4)$  pm. Messung wie bei *ent*-**12**. Verfeinerung: im Spiro-Fünfring wiesen die Atome C4', C5' hohe Auslenkungsparameter auf. O1' und C3' konnten jedoch eindeutig unterschieden werden. 2134 Reflexe,  $wR(F^2) = 0.131$ , konventionelles  $R(F) = 0.052$  für 264 Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401277 (*ent*-**12**) sowie CSD-401278 (*ent*-**17**) angefordert werden.

### Isolierte kronenförmige $\text{Te}_8$ -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$

William S. Sheldrick\* und Michael Wachhold

Die Strukturchemie der tellurreichen Telluride ist in den letzten Jahren intensiv erforscht worden<sup>[11]</sup>. In Analogie zu den leichteren Homologen Schwefel und Selen sind kettenförmige Anionen  $\text{Te}_n^{2-}$  bekannt<sup>[21]</sup>, die sich von den unendlichen Helices der thermodynamisch stabilen Elementmodifikation ableiten lassen<sup>[13]</sup>. Allerdings spiegeln die Anionenstrukturen der meisten untersuchten Telluride die Neigung des schwereren Homologen wider, höhere Koordinationszahlen als zwei zu erreichen. Charakteristisch ist die Bildung von T-förmigen Baueinheiten

[\*] Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. M. Wachhold  
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität  
D-44780 Bochum  
Telefax: Int. + 234/7094420

$\text{TeTe}_3^{2-}$  (z.B. in  $\text{NaTe}_3$ <sup>[4]</sup> oder  $\text{CsTe}_4$ <sup>[5]</sup>) oder von quadratisch-planaren Baueinheiten  $\text{TeTe}_4^{2-}$  (z.B. in  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$ <sup>[7]</sup>). Bekannt sind sowohl endlos ein- bis dreidimensional aufgebaute anionische Verbände als auch solche, die nur isolierte Baueinheiten enthalten<sup>[11]</sup>.

Die Synthese von binären Caesiumtelluriden erfolgte bisher vorwiegend aus den Elementen durch Hochtemperaturschmelz-<sup>[5, 8]</sup> oder Ammonothermalreaktion<sup>[2, 6, 7]</sup>. Eine Alternative bietet die Reduktion von  $\text{Cs}_2\text{TeO}_3$  (für  $\text{Cs}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$ ) oder von  $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$  (für  $\text{Cs}_2\text{Te}_2$ ) mit  $\text{H}_2$  bei Temperaturen zwischen 663 und 703 K<sup>[9]</sup>.

Wir haben neulich über die Herstellung des bislang tellurreichsten Tellurids  $\text{RbTe}_6$  berichtet, das bei der Umsetzung von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit Te in überhitztem Methanol bei 190 °C nur dann entsteht, wenn Ge zugegen ist<sup>[10]</sup>. Offensichtlich erfolgt die Bildung des Rubidiumtellurids über eine Oberflächenreaktion. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nun die Reaktion von  $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit Te und  $\text{As}_2\text{Te}_3$  unter analogen Bedingungen untersucht, bei der sich tellurreiche Telluride nämlich  $\text{K}_2\text{Te}_3$ <sup>[2]</sup>, Gemische von  $\text{RbTe}_6$ <sup>[10]</sup> und  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$ <sup>[6]</sup> sowie  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  und  $\text{CsTe}_4$ <sup>[5]</sup>, in guten Ausbeuten (30–70 %) bilden. Die Umsetzung von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{As}_2\text{Te}_3$  allein in überhitztem Methanol bei 195 °C liefert ausschließlich die Verbindung  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ , die eine einzigartige Kristallstruktur aufweist<sup>[11]</sup>.

Im Kristallgitter von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  (Abb. 1) befinden sich sowohl kronenförmige  $\text{Te}_8$ -Ringe als auch schichtförmig angeordnete

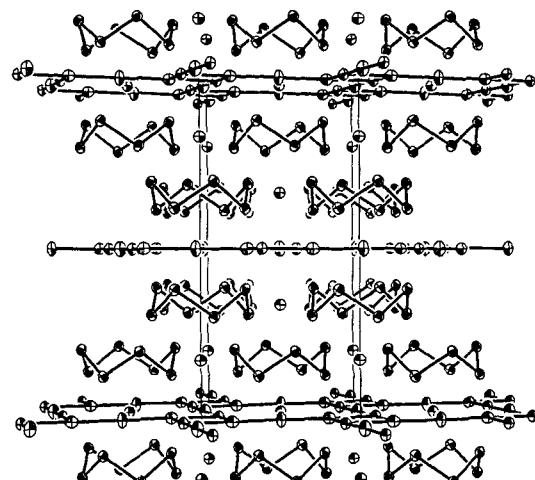


Abb. 1. Projektion der Festkörperstruktur von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  senkrecht zu  $[100]$ .

Anionen  ${}^2_{\infty}[\text{Te}_4\text{Te}_4^{3-}]$ . Ein Vergleich der Abstände und Winkel in den  $\text{Te}_8$ -Ringen mit denen der Elementarstrukturen von S, Se und Te lässt die Schlussfolgerung zu, daß die negative Ladung in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  nach dem Zintl-Klemm-Konzept vollständig auf die schichtförmig angeordneten Anionen übertragen wird. So sind die Te-Te-Abstände und Te-Te-Te-Winkel von 2.8345(8) Å bzw. 103.14(2)° in der helicalen Kette der thermodynamisch stabilen Elementmodifikation von Tellur<sup>[13]</sup> nur geringfügig größer als die Durchschnittswerte von 2.80(2) Å und 100.0(16)° in den  $\text{Te}_8$ -Ringen von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ . Die  $\text{Te}_8$ -Krone ergänzt als Endglied die durch die Elementstrukturen der leichteren Homologen S und Se aufgestellten Reihe<sup>[12]</sup>. So verkleinert sich der durchschnittliche X-X-X-Winkel von 108.2(6)° in  $\alpha\text{-S}_8$ <sup>[13]</sup> über 105.7(16)° in  $\alpha\text{-Se}_8$ <sup>[14]</sup> zu 100.0(16)° in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ; der Wert für den Torsionswinkel X-X-X-X nimmt dagegen innerhalb der Reihe zu. Entsprechende Mittelwerte sind 98.5(19) in  $\alpha\text{-S}_8$ , 101.3(32) in  $\alpha\text{-Se}_8$  und 106.8(3)° in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ . Im Gegensatz zu der weitgehend un-

gestörten Kronenkonformation der  $\text{Te}_8$ -Ringe in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  weisen die bekannten ionischen Spezies  $\text{Te}_8^{2-}$  und  $\text{Te}_8^{2+}$  jeweils bicyclische Strukturen auf. In  $[\text{K}(\text{15Krone-5})_2]_2\text{Te}_8$  sind die Anionen  $\text{Te}_8^{2-}$  sowohl aus einem Vier- als auch einem Fünfring aufgebaut, die über ein zentrales, nahezu quadratisch-planares Telluratom miteinander verknüpft sind<sup>[15]</sup>. Die Struktur des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ions in  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$  kann dagegen als Bicyclus aus zwei kondensierten Fünfringen beschrieben werden, von denen jeder eine Briefumschlagkonformation einnimmt<sup>[16]</sup>. Die Stabilisierung des als Elementmodifikation unbekannten kronenförmigen  $\text{Te}_8$ -Rings<sup>[12]</sup> erfolgt in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  in der Koordinationsphäre des Caesiumatoms Cs(1), das von den Telluratomen Te(2) zweier  $\text{Te}_8$ -Ringe würfelförmig umgeben wird (Abb. 2). In einer neueren Arbeit von Chivers et al. wurde ein schwaches Signal bei  $\delta = 848$  im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum einer S-Te-Schmelze unter Vorbehalt einem  $\text{Te}_8$ -Ring zugeordnet<sup>[17]</sup>.

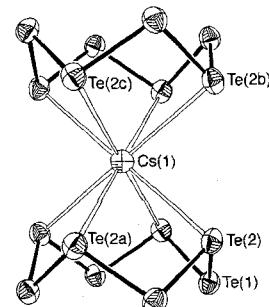


Abb. 2. Koordination des Caesiumatoms Cs(1) durch zwei  $\text{Te}_8$ -Ringe. Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Cs(1)-Te(2) 3.892(1); Te(2)-Cs(1)-Te(2a) 67.61(1), Te(2)-Cs(1)-Te(2b) 76.22(2), Te(1)-Cs(1)-Te(2c) 112.29(1).

Das bisher nicht beobachtete Polyanion  ${}^2_{\infty}[\text{Te}_4\text{Te}_4^{3-}]$  enthält sowohl linear- als auch pseudo-trigonal-bipyramidal, T-förmig koordinierte Te-Atome. Durch die Art der Verknüpfung entstehen  $\text{Te}_4$ - und  $\text{Te}_{12}$ -Quadrate (Abb. 3). In der Anionenstruktur

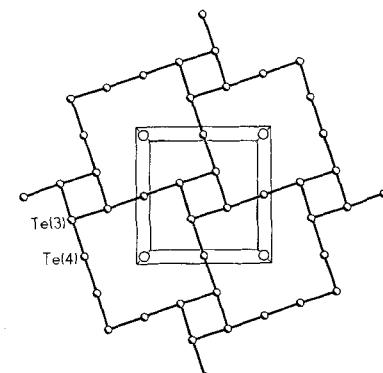


Abb. 3. Ausgedünntes 4<sup>4</sup>-Netz der schichtförmig aufgebauten Anionen  ${}^2_{\infty}[\text{Te}_6^{2-}]$  mit Elementarzelle. Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Te(3)-Te(3) 3.003(2), Te(3)-Te(4) 3.077(1), Te(3)-Te(4)-Te(3) 180, Te(3)-Te(3)-Te(3) 90, Te(3)-Te(3)-Te(4) 88.53(4); 178.53(4).

von  $\text{CsTe}_4$ , die aus verknüpften  $\text{TeTe}_3^-$ -Baugruppen aufgebaut ist, beträgt der mittlere Te-Te-Abstand 2.97 Å<sup>[15]</sup>. Für die formalen  $\text{TeTe}_3^{2-}$ -Gruppen in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  führt die Überschussladung erwartungsgemäß zu einer Aufweitung des mittleren Te-Te-Abstands auf 3.03 Å. Die Ableitung aus einem planaren 4<sup>4</sup>-Einfachnetz erfolgt für  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  durch Entfernen von Zweifünftel aller Te-Atome.

Die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  weist zwei sekundäre Te(3)-Te(2)- sowie vier sekundäre Te(4)-Te(2)-Wechselwirkungen der

Länge 3.424(1) bzw. 3.444(1) Å zwischen den schichtförmig aufgebauten Anionen und den  $\text{Te}_8$ -Ringen auf. An der Koordination des  $\text{Cs}(2)$ -Atoms sind die Ringatome  $\text{Te}(1)$  ( $4 \times 4.096(1)$  Å,  $4 \times 4.330(1)$  Å) und  $\text{Te}(2)$  ( $4 \times 4.152(1)$  Å) und die Atome  $\text{Te}(3)$  der  $\text{Te}$ -Schicht ( $4 \times 4.129(1)$  Å) beteiligt (Abb. 1).

Im Kristallgitter von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  sind somit zwei Teilstrukturen, die entgegengesetzte Aspekte der Tellurchemie verkörpern, durch eine Kationenstabilisierung vereint. Die kronenartigen  $\text{Te}_8$ -Ringe erinnern an die Elementstrukturen der leichteren Homologen S und Se, die anionischen Schichten  $^2\text{[Te}_6^{3-}]$  können dagegen von der  $\alpha$ -Po-Struktur des schwereren Homologen abgeleitet werden<sup>[1, 18]</sup>.

## Experimentelles

0.157 g (0.48 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und 0.518 g (0.97 mmol)  $\text{As}_2\text{Te}_3$  werden in 0.5 mL Methanol in einer geschlossenen Glasampulle unter Argon auf 195 °C erhitzt (Heizrate 10 °C h<sup>-1</sup>). Nach 2 d wird die Ampulle mit einer Rate von 3 °C h<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur gekühlt. Aus dem Bodenkörper wachsen grauswarz, metallisch glänzende Kristalle von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  in 70% Ausbeute. Röntgenographische Pulverdiagramme lassen sich widerspruchsfrei für  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  indizieren.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7331]

**Stichworte:** Alkalimetallverbindungen · Festkörperstrukturen · Tellurverbindungen

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [2] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263; B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684; D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *615*, 489.
- [3] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670; C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *ibid. Sect. C* **1989**, *45*, 941.
- [4] P. Böttcher, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 144.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145.
- [6] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81.
- [7] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [8] K. A. Chuntonov, A. N. Kuznetsov, V. M. Federov, S. P. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1982**, *18*, 1108; M. G. Adamson, J. E. Leighty, *Nucl. Mater.* **1983**, *114*, 327; G. Prins, E. H. P. Cordfunke, *J. Less-Common Met.* **1984**, *104*, L1.
- [9] J. W. Hobbs, R. J. Pulham, *J. Chem. Res. Synop.* **1994**, 68; *ibid.* **1994**, 156.
- [10] W. S. Sheldrick, B. Schaa, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993.
- [11] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ : tetragonal,  $14/m$ ,  $a = b = 9.586(1)$ ,  $c = 20.537(4)$  Å,  $V = 1887.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.64$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2618$ . 1421 unabhängige Reflexe wurden bei  $T = 295$  K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gemessen ( $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans). Nach Lösung der Struktur durch Direkte Methoden [19] wurde die Struktur mit SHELXL-93 [19] gegen  $|F|^2$  zu  $R = 0.051$  für 1146 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  bzw.  $wR2 = 0.128$  für 35 Parameter verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58655 angefordert werden.
- [12] R. S. Laitinen, P. Peikon, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1.
- [13] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 2260.
- [14] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 313.
- [15] B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1414.
- [16] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293; J. Beck, *ibid.* **1994**, *106*, 172 bzw. **1994**, *33*, 163.
- [17] T. Chivers, R. S. Laitinen, K. J. Schmidt, J. Taavitsainen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 337.
- [18] R. J. Desardo, R. C. Lange, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1837.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. A Program for Structure Determination, Göttingen, 1986; SHELXL-93, A Program for Structure Refinement, Göttingen, 1993.

## Rechnungen sprechen für die Existenz von $\text{Cu}^{III}$ -Zwischenstufen in Additions- und Substitutionsreaktionen mit Dialkylcupraten\*\*

Andrea E. Dorigo, Jutta Wanner und Paul von Ragué Schleyer\*

Dialkylcupraten werden in der organischen Synthesechemie als nucleophile Reagenzien intensiv genutzt. Es wurde ausführlich darüber diskutiert, ob diese Spezies als Elektronenübertragungsreagenzien<sup>[1]</sup> oder als Nucleophile<sup>[2]</sup> fungieren; der Mechanismus ist jedoch noch immer ungeklärt. Ein nucleophiles Verhalten wurde von Corey und Boaz<sup>[2]</sup> für die Addition an ungesättigte Bindungen und von Goering et al.<sup>[3]</sup> sowie Kreft<sup>[4]</sup> für Substitutionsreaktionen vorgeschlagen. Ein Schwachpunkt scheint in beiden Fällen die Beteiligung einer  $\text{Cu}^{III}$ -Zwischenstufe zu sein<sup>[5]</sup>. Einen experimentellen Hinweis auf die Existenz von Trialkylkupferverbindungen gibt es bislang nicht. Im folgenden zeigen wir durch Rechnungen, daß Trimethylkupfer  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_3$  tatsächlich einem Energieminimum entspricht, wenn das Kupferzentrum durch Donoren wie Wasser oder Ammoniak stabilisiert wird. Auf einigen der verwendeten Theorieiniveaus entspricht  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_3$  schon ohne derartige Donoren einem Minimum. Dies stützt die Annahme, daß in Gegenwart von Ether als Solvens und/oder stickstoffhaltigen Liganden, wie sie im allgemeinen in Dialkylcuprat-Reaktionen eingesetzt werden, intermediär Trialkylkupferverbindungen auftreten. Wir zeigen weiterhin, daß  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_3$  und das anorganische Molekül  $\text{CuF}_3$ <sup>[6]</sup> ähnliche Geometrien haben, mit dem Unterschied jedoch, daß das Kupferatom in ersterem eine viel kleinere „natürliche“ Ladung (natural charge) trägt. Sie entspricht vielmehr der in organischen  $\text{Cu}^{II}$ -Spezies wie  $[\text{CuCH}_3]^+$  und  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2$ .

Quantenmechanische ab-initio-Rechnungen<sup>[7, 8]</sup> wurden für  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_3$  und seine Komplexe mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  sowie zum Vergleich für  $\text{CuH}_3$  und die entsprechenden Komplexe durchgeführt. Für die MP2-Optimierungen der Strukturen **1–10** (Abb. 1) wurde zunächst ein Split-valence-Basisatz<sup>[9]</sup> (Basisatz A) verwendet. Der zweite, größere Basisatz (als APOL bezeichnet), der aus dem Basisatz A und zusätzlichen Polarisationsfunktionen<sup>[10, 11]</sup> für Kupfer und alle direkt daran gebundenen Atome bestand, wurde für alle Strukturen außer 7 eingesetzt. Die mit den beiden Basisätzen optimierten Geometrien sind für alle Systeme ähnlich. Energierrechnungen auf dem QCISD/APOL-Niveau wurden für die MP2/APOL-Geometrien der Strukturen **5, 8** und **9** (Ethan) durchgeführt. Die Natur eines jeden stationären Punktes (d. h., ob es sich um ein Minimum oder um einen Sattelpunkt handelt) wurde durch analytische Frequenzrechnungen auf dem MP2/A- und dem MP2/APOL-Niveau geklärt. Weiterhin wurden für **5** Geometrien und Frequenzen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des nichtlokalen Austauschfunktional von Becke et al.<sup>[12]</sup> und des Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr<sup>[13]</sup> berechnet. Dieser Formalismus wird im folgenden mit BLYP bezeichnet. Hierbei wurde der APOL-Basisatz eingesetzt. Um den Einfluß des Ethermediums nachzuahmen, wurde die Solvatisierung der Struktur **5** mit der SCRF-Methode unter-

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. E. Dorigo, Dipl.-Chem. J. Wanner  
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg  
D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/859-132

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Professor Kisch (Universität Erlangen-Nürnberg) für hilfreiche Diskussionen.