

5 mM 2-Mercaptoethanol (BME) suspendiert und durch Druckentspannung mit einer French Press aufgeschlossen. Der so erhaltene Überstand wurde auf eine Nickel-Agarose-Säule aufgetragen und mit einer Lösung aus 100 mM Tris (pH 7.6), 5 mM BME, 300 mM NaCl, 5% Glycerin und 20 mM Imidazol gewaschen. Dann wurde die Säule mit einer Lösung aus 100 mM Tris (pH 9.0), 50 mM NaCl und 5 mM BME äquilibriert. Alkalische Phosphatase (500 U) wurde hinzugefügt und das Säulenmaterial bei 20°C 15 h inkubiert. Nachdem das Säulenmaterial wie oben beschrieben gewaschen worden war, wurde die β -Form von AST IV mit einer Lösung aus 100 mM Tris (pH 7.6) und 250 mM Imidazol von der Säule eluiert. Die Dialyse gegen 100 mM Tris (pH 7.6), Aufkonzentrieren und Verdünnen bis zu einem Glyceringehalt von 50% lieferte 14 mL einer Stammlösung mit 63 U Enzym (4.5 U mL^{-1}). Eine Einheit (U) ist definiert als der Umsatz von 1 μmol PAP mit *p*-Nitrophenylsulfat zu PAPS pro Minute bei pH 7.0 und 25°C.

5: *N,N',N''-Triacetylchitotriose* (314 mg, 500 μmol) wurde in 100 mL einer Lösung von Bis[tris(hydroxymethyl)methylaminopropan]-hydrochlorid (Bis-Tris-Propan-HCl) (100 mM, pH 7.0), 5 mM Dithiothreitol, 10 mM *p*-Nitrophenylsulfat, 11 mg PAP (25 μmol), 8.4 U NodST (Calbiochem, La Jolla, CA) und 18 U β -AST IV bei Raumtemperatur inkubiert. Die Bildung von *N,N',N''-Triacetylchitotriose-6-sulfat* wurde durch Dünnschichtchromatographie (*n*-Propanol/30 proz. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 7:1:2) und die Freisetzung von *p*-Nitrophenol durch Messung der Absorption bei 400 nm verfolgt. Nach drei Tagen wurde die Lösung an LiChroPrep 18 (Wasser) chromatographiert. Das Filtrat wurde auf eine BioRad-AG1-X8-Säule (HCO_3^- -Form) aufgetragen und mit einem linearen Ammoniumbenzolsulfonat-Gradienten (0 → 0.1 M) eluiert. Die Fraktionen, die *N,N',N''-Triacetylchitotriose-6-sulfat* enthielten, wurden konzentriert und durch Gelfiltration (BioGel P-2, Wasser) gereinigt, wobei 207 mg (290 μmol , 58%) *N,N',N''-Triacetylchitotriose-6-sulfat* erhalten wurden. Positiv-Ionen-ESI-MS: *m/z*: *N,N',N''-Triacetylchitotriose-6-sulfat* 730 [$M+\text{Na}^+$], Zersetzungsprodukte: *N,N',N''-Triacetylchitotriose* 628 [$M+\text{H}^+$], 1-Desoxy-*N,N'-diacetylchitobiose* 407 [M^+], 1-Desoxy-*N*-Acetylglucosamin 204 [M^+] (zum Vergleich siehe die originale Nod-Signal-Charakterisierung in Lit. [18]); HPLC (Spherasorb-S5-SAX-Säule (Waters; 4.6 × 250 mm), linearer Gradient von 0.2 → 1.0 M NaCl in 10 mM KH_2PO_4 (pH 3.5) über 5 min, Flussgeschwindigkeit 1.0 mL min⁻¹, Detektion bei 220 nm): Zwei Peaks (4.12, 4.37 min) sind signifikant für das α - bzw. β -Anomer (bezogen auf das reduzierende Ende); ¹H-NMR (500 MHz, D_2O): δ = 4.25 (br., 0.4 H, J = 10.3 Hz, H_{6a} β), 4.20 (dd, 0.6 H, J = 1.8, 11.0 Hz, H_{6a} α), 4.16 (dd, 0.6 H, J = 3.7, 11.0 Hz, H_{6b} α), 4.12 (dd, 0.4 H, J = 3.7, 9.6 Hz, H_{6b} β); ¹³C-NMR (125 MHz, D_2O): δ = 67.04 (C_{6a}), 66.97 (C_{6b}).

NodST-Assay: Eine Lösung mit 100 mM Bis-Tris-Propan-HCl (pH 7.0), 5 mM BME, 20 μM PAPS, 2 mM *p*-Nitrophenylsulfat, 3.0 mU NodST, 6.4 mU β -AST IV und dem Substrat werden in einem Volumen von 500 μL vorgelegt. Da käufliches PAPS signifikante Mengen von PAP enthält, wurde die Assay-Lösung vor dem Hinzufügen des Substrats 30 min bei 20°C inkubiert. Die Freisetzung von *p*-Nitrophenol wird bei 400 nm über 10 min verfolgt.

Eingegangen am 26. April 1999 [Z13317]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2747–2750

Stichwörter: Cofaktoren · Enzymkatalyse · Kohlenhydrate · Sulfotransferasen · Synthesemethoden

- [1] K. G. Bowman, C. R. Bertozzi, *Chem. Biol.* **1999**, *6*, R9–R22.
- [2] C. N. Falany, *FASEB J.* **1997**, *11*, 1–2.
- [3] a) J.-I Aikawa, J. D. Esko, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 2690; b) T. P. Dooley, *Chem. Biol. Interact.* **1998**, *109*, 29; c) M. Fukuta, Y. Kobayashi, O. Habuchi, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1399*, 57; d) H. Habuchi, M. Kobayashi, K. Kimata, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 9208; e) K. D. Mazany, T. Peng, K. J. Williams, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1407*, 92; f) M. A. Nastuk, S. Davis, J. R. Fallon, *J. Neurosci.* **1998**, *18*, 7167; g) E. Ong, J.-C. Yeh, M. Fukuda, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 5190; h) Y.-B. Ouyang, K. L. Moore, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 24770; i) Y. Saeki, Y. Sakakibara, M. C. Liu, *J. Biochem.* **1998**, *124*, 55; j) K. Uchimura, H. Muramatsu, T. Muramatsu, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*,

22577; k) K. Yoshinari, K. Nagata, Y. Yamazoe, *J. Biochem.* **1998**, *123*, 740.

- [4] PAPS ist bei Sigma Co. erhältlich (45.30 US-\$ pro mg). Die Halbwertszeit von PAPS in wäßriger Lösung bei pH 8.0 beträgt ca. 20 h.
- [5] Für die Inhibition von Hydroxysteroid-Sulfotransferase durch PAP wurde eine Hemmkonstante K_i = 14 μM bestimmt. Siehe auch: C. J. Marcus, R. D. Sekura, W. B. Jakoby, *Anal. Biochem.* **1980**, *107*, 296.
- [6] C.-H. Lin, G.-J. Shen, E. Garcia-Junceda, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8031.
- [7] *p*-Nitrophenylsulfat ist bei Sigma Co. erhältlich (18.90 US-\$ pro g).
- [8] S. G. Ramaswamy, W. B. Jakoby, *Methods Enzymol.* **1987**, *143*, 201–207.
- [9] ³⁵S]PAPS ist bei NEN Life Science Products (1013 US-\$ pro 100 mCi) erhältlich. Die Halbwertszeit von ³⁵S beträgt 87.1 d. Endpunktmethoden der ³⁵S-Detektion auf Dünnschichtplatten beinhalten normalerweise den indirekten, qualitativen Nachweis der Radioaktivität.
- [10] a) A. D. Marshall, J. F. Darbyshire, W. B. Jakoby, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 9153; A. D. Marshall, J. F. Darbyshire, W. B. Jakoby, *Chem. Biol. Interact.* **1998**, *109*, 107; b) Y. S. Yang, S. W. Tsai, E. S. Lin, *Chem. Biol. Interact.* **1998**, *109*, 129; c) W.-X. A. Guo, Y.-S. Yang, X. Chen, P. McPhie, W. B. Jakoby, *Chem. Biol. Interact.* **1994**, *92*, 25–31; d) Y.-S. Yang, J.-J. Pan, J.-K. Hwang, *Protein Eng.* **1997**, *10*, 70.
- [11] Y.-S. Yang, A. D. Marshall, P. McPhie, W.-X. A. Guo, X. Xie, X. Chen, W. B. Jakoby, *Protein Expression Purif.* **1996**, *8*, 423–429.
- [12] E.-S. Lin, Y.-S. Yang, *Anal. Biochem.* **1998**, *264*, 111–117.
- [13] X. Chen, Y. S. Yang, Y. Zheng, B. M. Martin, M. W. Duffel, W. B. Jakoby, *Protein Expression Purif.* **1992**, *3*, 421–6.
- [14] S. Ozawa, K. Nagata, D. Gong, Y. Yamazoe, R. Kato, *Nucleic Acids Res.* **1990**, *18*, 4001.
- [15] LineWeaver, ein Programm zur graphischen Auswertung von Enzymkinetik-Daten für Macintosh-Computer, wurde von Dr. Ian Ollmann, California Institute of Technology, zur Verfügung gestellt.
- [16] *N*-Acetyllactosamin-Dimer wurde freundlicherweise von Kathryn M. Koeller (Arbeitsgruppe von Prof. Wong am Scripps Research Institute) zur Verfügung gestellt.
- [17] M. Schultze, C. Staehelin, H. Rohrig, M. John, J. Schmidt, E. Kondorosi, J. Schell, A. Kondorosi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 2706–2709.
- [18] P. Lerouge, P. Roche, C. Faucher, F. Maillet, G. Truchet, J. C. Promé, J. Dénarié, *Nature* **1990**, *344*, 781.

P,N-Liganden auf Prolinbasis in Palladium-katalysierten asymmetrischen π -Allyl-Additionen**

Scott R. Gilbertson* und Dejian Xie

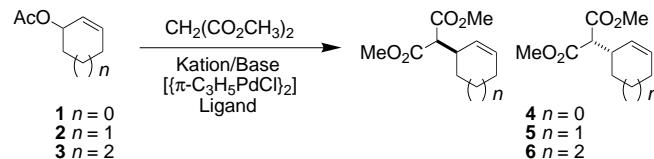
Die Entwicklung neuer Liganden für die asymmetrische Katalyse hat in den letzten zehn Jahren ein unglaubliches Wachstum erfahren. Eine der umfassend untersuchten Reaktionen ist die Palladium-katalysierte Addition von Nucleo-

[*] Prof. S. R. Gilbertson, Dr. D. Xie

Department of Chemistry, Washington University
Saint Louis, MO 63130 (USA)
Fax: (+1) 314-935-4481
E-mail: srg@wuchem.wustl.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (NIH; Förder-Nr. R01 GM56490-01) und die Washington University unterstützt. Für ihre Hilfe danken wir der NMR- und der MS-Abteilung der Washington University, beide gefördert von den NIH (1S10R02004 bzw. RR00954).

philen an Allylacetate.^[1, 2] Eines der ersten Substrate, bei dem die Katalyse mit guter Selektivität gelang, war (1,3-Diphenylprop-2-enyl)acetat.^[3–11] Inzwischen wurde eine Reihe von Katalysatoren entwickelt, die die asymmetrische Addition von Malonat an dieses Substrat mit mehr als 90% Enantiomerenüberschuss katalysieren. Ein Substrattyp, bei dem es deutlich schwieriger ist, gute Selektivitäten zu erzielen, sind die cyclischen Allylacetate **1–3** (Schema 1).^[12–15] Unseres Wissens gibt es gegenwärtig nur zwei Systeme, bei denen mehr als 95% ee mit diesen Substraten erzielt werden.^[16–22]

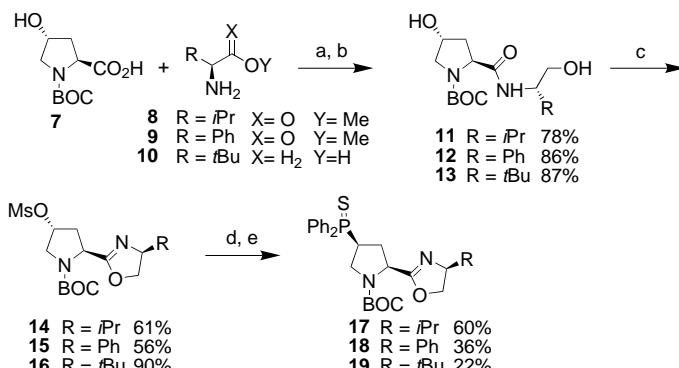


Schema 1. Asymmetrische Addition von Dimethylmalonat an die cyclischen Allylacetate **1–3**.

Hier berichten wir über die Synthese neuer Phosphanyldihydrooxazol-Liganden für die Katalyse dieser Substitution mit hohem Enantiomerenüberschuss. Die mit diesen Liganden erzielten Ergebnisse sind mit denen der selektivsten Katalysatoren für die Reaktion dieses Substrats vergleichbar. Außerdem sind diese Liganden leicht aus gebräuchlichen Aminosäuren zugänglich und erweisen sich in der Katalyse einer Reihe von asymmetrischen Transformationen als nützlich.

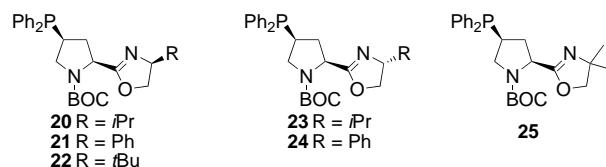
Grundlage für die Entwicklung dieses Systems war die Beobachtung, daß Liganden auf Prolinbasis häufig zu ziemlich guter Stereodifferenzierung führen. Es gibt etliche Beispiele für Bisphosphan-Systeme auf Prolinbasis, die zu selektiver Katalyse führen.^[23–27] Aus diesem Grund wurde eine Reihe auf Prolin basierender Phosphanyldihydrooxazol-Liganden synthetisiert.

Die Synthese dieser Ligandenklasse beginnt mit (käuflichem) *tert*-Butoxycarbonyl(BOC)-geschütztem *trans*-4-Hydroxy-L-prolin **7**, das entweder mit einem Aminosäureester oder mit einem Aminoalkohol gekuppelt werden kann (Schema 2). Das Dihydrooxazol wurde durch Reduktion des



Schema 2. Synthese der Dihydrooxazol-Liganden **17–19**. a) EDC/HOBt, Raumtemperatur (RT), CH₂Cl₂; b) für X = O: LiBH₄, THF, 0°C → RT; c) MeSO₂Cl, Et₃N, CH₂Cl₂, RT; d) Ph₂P⁻Na⁺, THF, -78°C → RT; e) S₈ oder Na₂S₂O₈, CH₃OH/H₂O, 45°C. EDC = 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimid, HOEt = 1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol, Ms = Mesyl.

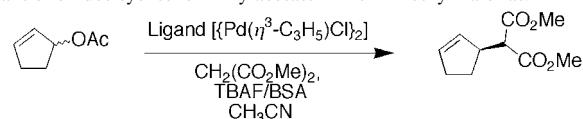
Esters zum Alkohol und die Bildung eines Dimesylats durch Reaktion mit Methansulfonylchlorid hergestellt. Das primäre Mesylat cyclisierte direkt zum Dihydrooxazolring (**14–16**). Nach dieser Reaktion wurde das sekundäre Mesylat durch Natriumdiphenylphosphid substituiert. Anschließend wird das Phosphan als Phosphansulfid geschützt. Die Liganden werden als Phosphansulfide gereinigt und dann vor der Koordination an Palladium durch Reduktion mit Raney-Nickel zu den Phosphanen **20–25** umgewandelt. Dieser Weg ist



attraktiv, weil er die Synthese einer großen Vielfalt von Analoga ermöglicht. Die Gruppe R am Dihydrooxazolring kann leicht durch die Kupplung eines anderen Aminosäureesters an *trans*-Hydroxyprolin verändert werden. Eine andere Stelle, an der dieser Ligand verändert werden kann, ist das Stickstoffatom des Prolinringes. Unsere ersten Untersuchungen wurden mit dem BOC-geschützten Stickstoffatom durchgeführt, aber es besteht selbstverständlich die Möglichkeit, systematische Veränderungen an diesem Teil des Moleküls vorzunehmen.

Die Reaktion von (Cyclopent-2-enyl)acetat **1** mit Dimethylmalonat bei 0°C unter Verwendung des Liganden **20** lieferte das gewünschte Substitutionsprodukt in 94% Ausbeute und mit 90% ee (Tabelle 1, Nr. 1). Ein Absenken der Temperatur auf -20°C führte zu einer Zunahme der Selektivität

Tabelle 1. Durch Palladiumkomplexe der Liganden **20–25** katalysierte Reaktionen des cyclischen Allylacetats **1** mit Dimethylmalonat.



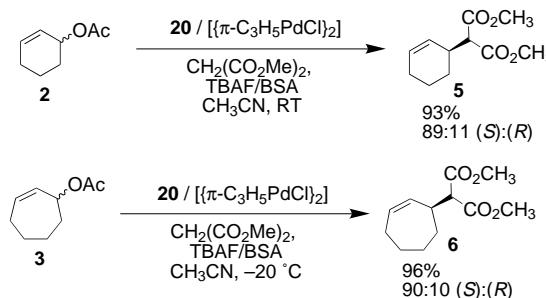
Nr. ^[a,b]	Ligand	T [°C]	Solvans	Ausb. [%]	Verhältnis S:R ^[c]
1	20	0	CH ₃ CN	94	95:5
2	20	-20	CH ₃ CN	99	97:3
3	20	-35	CH ₃ CN	79	98:2
4 ^[d]	20	0	CH ₃ CN	96	93:7
5	20	20	CH ₃ CN	95	93:7
6	23	0	CH ₃ CN	93	84:16
7	21	0	CH ₃ CN	99	88:12
8	24	0	CH ₃ CN	91	88:12
9	25	0	CH ₃ CN	90	90:10
10 ^[e]	22	0	CH ₃ CN	92	84:16
11	20	0	CH ₂ Cl ₂	99	91:9
12	20	25	C ₆ H ₆	30	86:14
13	20	0	DMF	90	93:7
14	20	0	THF	86	90:10

[a] Der Phosphan-Ligand wurde durch Reduktion des Phosphansulfids mit Raney-Nickel hergestellt. [b] Die Reaktionen wurden mit 2 Mol-% Pd und 3 Mol-% Ligand durchgeführt. [c] Enantiomerenverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch mit dem Shiftreagens [Eu(hfbc)₃] ermittelt (hfbc = 3-(Heptafluorbutanoyl)-D-campherat). Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich der optischen Drehwerte mit den Literaturwerten bestimmt. [d] Das Pd:Ligand-Verhältnis betrug 1:1. [e] Es wurden 2 Mol-% Pd verwendet.

auf 94 % ee. Bei -35°C verbesserte sich die Selektivität auf 96 % ee. Wir erwarteten, daß die Modifikation der Gruppe R am zum Dihydrooxazol-Stickstoffatom benachbarten Atom zu einer Selektivitätszunahme führen würde. Bei den bisher beschriebenen Phosphanyldihydrooxazol-Systemen wurde gezeigt, daß eine Änderung der Konfiguration der Gruppe neben dem Stickstoffatom die Selektivität des Katalysators zugunsten des anderen Enantiomers verändert – bei dem hier beschriebenen auf Prolin basierenden System ist das nicht der Fall. Katalyse mit dem Liganden, bei dem L-Valin durch D-Valin ersetzt wurde ($\rightarrow \mathbf{20/23}$), führte zu einem deutlichen Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit wie auch zu einer Abnahme der Selektivität der Reaktion (Nr. 6); das Hauptprodukt ist jedoch in beiden Fällen dasselbe Enantiomer.

Die Katalyse mit einer Auswahl an Komplexen mit verschiedenen Substituenten neben dem Stickstoffatom führte zu wechselnden Ergebnissen. Der Austausch von L-Valin gegen L-Phenylalanin ($\rightarrow \mathbf{21}$) führte zu geringerer Selektivität (76 % ee, Nr. 7). Der Einsatz des Liganden **22** in den gleichen stöchiometrischen Verhältnissen wie beim Liganden **20** führte zu einer Abnahme der Selektivität (Nr. 10). Ligand **25**, der kein Chiralitätszentrum neben dem Dihydrooxazol-Stickstoffatom aufweist, liefert das Produkt in 90 % Ausbeute und mit 80 % ee (Nr. 9).

Auch der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion wurde untersucht. Es stellte sich heraus, daß Acetonitril zu den besten Selektivitäten führt. DMF und Dichlormethan ergeben Selektivitäten $> 80\%$ ee (Nr. 13 bzw. 11). Beim Übertragen der für **1** gefundenen Reaktionsbedingungen auf (Cyclohex-2-enyl)acetat **2** verlief die Reaktion mit hoher Ausbeute und mit guter Selektivität. Die Katalyse der Addition an (Cyclohept-2-enyl)acetat **3** verlief mit guter Selektivität und mit größerer Geschwindigkeit als bei **2** (Schema 3).



Schema 3. Asymmetrische Addition von Dimethylmalonat an (Cyclohex-2-enyl)acetat **2** und (Cyclohept-2-enyl)acetat **3** unter Verwendung von Palladiumkomplexen des neuen Phosphanyldihydrooxazol-Liganden **20**.

Abbildung 1 zeigt ein Modell des Metallkomplexes mit einer angelagerten Allylgruppe. Bei anderen Phosphanyldihydrooxazol-Systemen wurde gezeigt, daß die Addition des Nucleophils an die Allylgruppe an dem Kohlenstoffatom erfolgt, das *trans* zu der Phosphanylgruppe am Metallzentrum angeordnet ist.^[4-7, 9, 28-30] Um die Produkte zu erhalten, die wir mit unserem Katalysator bekamen, müssen die beiden Methylengruppen des fünfgliedrigen Ringes abwärts zur BOC-Gruppe gerichtet sein. Aus diesem Modell ist nicht ersichtlich, welche strukturellen Gegebenheiten für diese

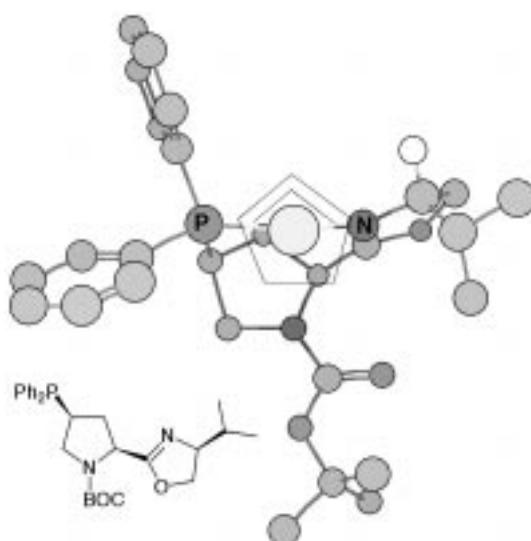


Abbildung 1. Modell des Metallkomplexes mit angelagerter Allylgruppe.

bevorzugte Orientierung verantwortlich sind; bei den erzielten guten Selektivitäten muß sie jedoch eindeutig begünstigt sein. Interessanterweise hat die Konfiguration am Kohlenstoffatom neben dem Dihydrooxazol-Stickstoffatom keinen stärkeren Einfluß auf die Selektivität der Katalyse; unabhängig von dessen Konfiguration wird dasselbe Enantiomer als Hauptprodukt erhalten.

Der Ligand **20** hat sich als sehr effektiv bei der Steuerung der Addition von Dimethylmalonat an die Allylacetate **1-3** erwiesen. Dieses System unterscheidet sich von anderen Phosphanyldihydrooxazol-Liganden dadurch, daß die dominierende Chiralität nicht das Chiralitätszentrum neben dem Dihydrooxazol-Stickstoffatom, sondern vielmehr die Chiralität der beiden von Hydroxyprolin abgeleiteten Chiralitätszentren ist. Gegenwärtig untersuchen wir die Katalyse der Addition anderer Nucleophile mit diesem System. Auch werden Derivate dieses Liganden zur Anwendung in anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen entwickelt.

Experimentelles

Verfahren zur π -Allyl-Alkylierung: Der Phosphanyldihydrooxazol-Ligand und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ wurden in entgastem Lösungsmittel gemischt, worauf das cyclische Allylacetat hinzugefügt wurde. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise eine Lösung von Dimethylmalonat (3 Äquiv.), Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF; 3 Äquiv.) und *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA; 3 Äquiv.) gegeben (30 min). Nach Beendigung der Reaktion wurde Wasser hinzugefügt und das organische Lösungsmittel verdampft. Die wäßrige Phase wurde dann zweimal mit Diethylether extrahiert, worauf die Etherlösung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit NaCl -Lösung gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet wurde. Verdampfen des Lösungsmittels ergab einen Rückstand, der mit $\text{EtOAc}/n\text{-Hexan}$ (10/90, v/v) chromatographisch gereinigt wurde, wobei ein farbloses Öl anfiel.

Die Enantiomerenreinheit wurde durch Integration der NMR-Signale der Methylenreste des Dimethylmalonats nach Titration mit dem chiralen Europium-Shiftreagens $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ ermittelt.

Der Ligand mit der entgegengesetzten Konfiguration kann aus D-Hydroxyprolin synthetisiert werden, welches aus L-Hydroxyprolin zugänglich ist.^[30]

Eingegangen am 4. März 1999 [Z13109]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2750–2752

Stichwörter: Alkylierungen • Asymmetrische Katalyse • Palladium • P,N-Liganden

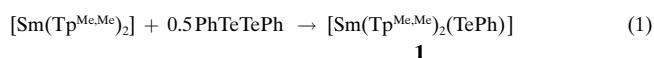
- [1] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395–422.
- [2] C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089–1122.
- [3] S. R. Gilbertson, C.-W. Chang, *Chem. Commun.* **1997**, 975–976.
- [4] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566–568.
- [5] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523–1526.
- [6] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2199–2202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2108–2110.
- [7] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031–1037.
- [8] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C28–C31.
- [9] J. V. Allen, S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 2065–2071.
- [10] M. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5049–5052.
- [11] S. R. Gilbertson, C.-W. Chang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8424–8431.
- [12] T. Hayashi, M. Kawatsura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1681–1687.
- [13] T. Minami, Y. Okada, T. Otaguro, S. Tawaraya, T. Furuichi, T. Okauchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2469–2474.
- [14] Y. Okada, T. Minami, Y. Umez, S. Nishikawa, R. Mori, Y. Nakayama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 667–682.
- [15] U. Nettekoven, M. Widhalm, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3185–3188.
- [16] B. M. Trost, R. C. Bunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 235–236.
- [17] B. M. Trost, R. C. Bunt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 70–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 99–102.
- [18] B. M. Trost, M. G. Organ, G. A. O'Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9662–9670.
- [19] B. M. Trost, R. C. Bunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4089–4090.
- [20] G. Helmchen, S. Kudis, P. Sennhenn, H. Steinhagen, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 513–518.
- [21] G. Knühl, P. Sennhenn, G. Helmchen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1845–1846.
- [22] S. Kudis, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3210–3212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3047–3050.
- [23] G. Parrinello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7122–7127.
- [24] M. Hodgson, D. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, C27–C30.
- [25] K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 203–221.
- [26] H. Brunner, E. Graf, W. Leitner, K. Wutz, *Synthesis* **1989**, 743–745.
- [27] H. Takeda, T. Tachinami, M. Aburatani, H. Takahashi, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 367–370.
- [28] G. J. Dawson, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2535–2546.
- [29] H. Kubota, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6689–6692.
- [30] G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2954–2960.

(PhTe)₃⁻: das anionische Telluranalogen von I₃⁻**

Anna C. Hillier, Sung-Ying Liu, Andrea Sella* und Mark R. J. Elsegood

Die Tellurchemie ist ein interessantes Gebiet für Feststoffchemiker. Viele unerwartete Strukturen, die durch einfache Bindungsmodelle nur sehr schwer zu beschreiben waren, sind entdeckt worden.^[1] Tritellurideinheiten sind ein häufig vorkommendes Motiv in diesen Strukturen, oft als Teil eines Polymernetzes, in denen die Wechselwirkungen zwischen den Atomen vermutlich durch das Netz verstärkt werden. Diese Strukturen sind häufig mit denen von Polyhalogeniden, insbesondere der von I₃⁻, verwandt; das direkte Analogon, das Te₃⁴⁻-Ion, bleibt schwer faßbar.^[2, 3] Das gewinkelte hypervalente Zintl-Ion Te₃²⁻ wurde erstmals 1977 von Corbett und Cisar isoliert,^[4–6] und das lineare Selenanalagon Se₃⁴⁻ wurde als Teil eines Sm₃Se₁₁-Clusters nachgewiesen.^[7] Ein formales, aber kationisches Triiodid-analogon, Pentamesityltritellur, wurde durch Addition eines Te₁-Kations an eine Te₂-Einheit synthetisiert.^[8] Wir beschreiben hier die Synthese des entsprechenden *anionischen* Triiodidanalogons durch die direkte Addition von Diphenylditellurid an ein Tellurolat-Ion, das durch Reduktion mit zweiwertigem Samarium erhalten wurde.

Die reduktive Spaltung von Dichalkogeniden RQQR (Q = S, Se, Te) ist eine bequeme Methode zur Herstellung von Chalkogenolaten der Lanthanoide.^[9–13] Die Reaktion von Diphenylditellurid (0.5 Moläquiv.) mit [Sm(Tp^{Me,Me})₂]^[14, 15] (Tp^{Me,Me} = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat) in Toluol führte zu einer orangefarbenen Lösung, aus der **1** als leuchtend orangefarbene Pulver isoliert wurde [Gl. (1)]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** ist einfach und ähnelt dem von [Sm(Tp^{Me,Me})₂(OTf)] (Tf = F₃CSO₂) bei Raumtemperatur.^[16] Die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe sind durch das paramagnetische Sm-Atom deutlich entschirmt, was auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem Tellur- und dem Samariumatom hindeutet.



[*] Dr. A. Sella, Dr. A. C. Hillier, Dr. S.-Y. Liu
Christopher Ingold Laboratories
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-380-7463
E-mail: a.sella@ucl.ac.uk
M. R. J. Elsegood
Department of Chemistry, Bedson Building
University of Newcastle
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) für ein Stipendium an A.C.H. (GR/K11338) und für Mittel zur Beschaffung des Röntgendiffraktometers (Grant an Prof. W. Clegg) sowie der Formosa Chemical Company für die Gewährung eines Studienurlaubs für S.-Y.L. Prof. W. Clegg danken wir für die Möglichkeit zur Nutzung seines SMART-Röntgendiffraktometers sowie der zugehörigen Computerprogramme und Einrichtungen. Unser Dank gilt auch Prof. Josef Takats, Prof. John G. Brennan und Dr. Noemia Marques für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. R. J. H. Clark für sein Interesse und seine Unterstützung.