

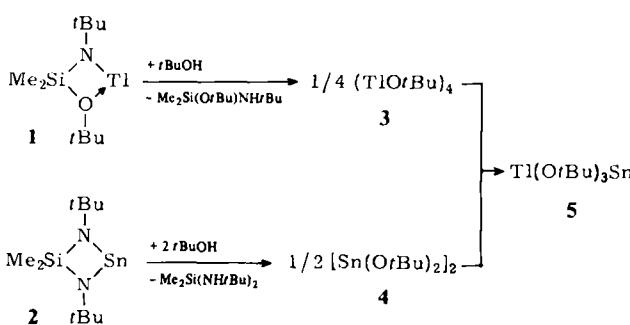
- Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, im Druck.
- [3] Natürliches Methyljasmonat (E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 685) besteht zu 90% aus **6** und zu 10% aus [(Z,1R,2S)-3-Oxo-2-(2-pentenyl)cyclopentyl]essigsäure-methylester (H. Gerlach, P. Künzler, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2503); racemisches Methyljasmonat enthält entsprechend 90% *rac*-**6** und 10% [(Z,1RS,2SR)-3-Oxo-2-(2-pentenyl)cyclopentyl]essigsäure-methylester.
- [6] HX (E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908) und *ent*-HX (H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610) sind aus (*R*)-Pulegon erhältlich.
- [8] *rac*-**4** ist von G. Büchi und B. Egger (*J. Org. Chem.* 36 (1971) 2021) hergestellt und weiter umgesetzt worden.
- [9] Synthesen von racemischem Methyljasmonat siehe: R. V. Stevens, N. Hrib, *Tetrahedron Lett.* 21 (1981) 4791.

## Tl(OrBu)<sub>3</sub>Sn: Ein kleines, fünfatomiges Käfigmolekül\*\*

Von Michael Veith\* und Richard Rösler

Von schweren Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen ist bekannt, daß sie als Bestandteile von Käfigmolekülen auftreten können. So bilden z. B. TlOCH<sub>3</sub><sup>[1]</sup> und tBuN=Sn<sup>[2]</sup> Tetramere, die aus einem cubanartigen Tl<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> bzw. Sn<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfig bestehen. In diesen Verbindungen erreichen die Hauptgruppenelemente durch koordinative Bindungen Edelgaskonfiguration.

Es ist uns erstmals gelungen, mit Tl<sup>I</sup> und Sn<sup>II</sup> zwei niedrigelemente aus verschiedenen Hauptgruppen in einen Käfig einzubauen; dabei bedienten wir uns Methoden, die wir bereits bei der Synthese von Sn<sup>II</sup>-Polycyclen benutzt haben<sup>[2]</sup>. Das fünfatomige Käfigsystem **5** wird aus den Tl<sup>I</sup>- und Sn<sup>II</sup>-Molekülverbindungen **1**<sup>[3a]</sup> und **2**<sup>[3b]</sup> durch Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol und anschließende Reaktion der isolierbaren Zwischenverbindungen, des tetrameren **3**<sup>[4]</sup> und des dimeren **4**, in hoher Ausbeute erhalten.



Das in Benzol lösliche, bei 40 °C/0.001 Torr sublimierende **5** weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal ( $\delta = 1.32$ ) auf, was auf ein hochsymmetrisches Moleköl schließen läßt. Die C<sub>3</sub>-Symmetrie des Moleköl wird durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Fig. 1). Tl und Sn sind durch drei Or*t*Bu-Liganden verklammert, wodurch eine trigonale Bipyramide entsteht. Durch die „Verklammerung“ kommen sich Zinn- und Thalliumatom auf 330.6(3) pm nahe. Die relativ kurzen SnO<sup>[2]</sup> und TlO-Abstände<sup>[5]</sup> lassen vermuten, daß es sich bei **5** um ein intra-

molekulares Ionenpaar wie Tl<sup>0</sup>[(Or*t*Bu)<sub>3</sub>Sn]<sup>0</sup> handeln könnte. Diese Beschreibung entspricht jedoch nur einer mesomeren Grenzstruktur. Die gute Löslichkeit in Benzol, die leichte Sublimierbarkeit und vor allem die Kristallstruktur weisen deutlich auf den unpolaren Charakter des Moleköl hin. Im Kristall sind die Moleköl nach einer

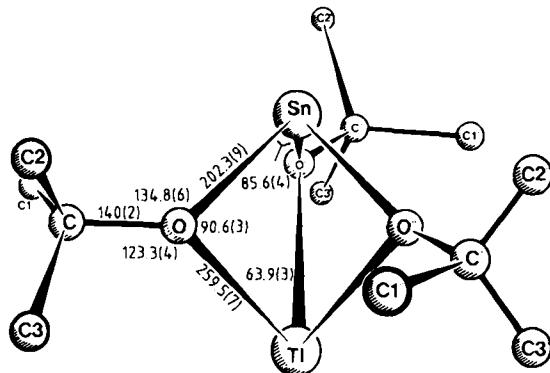
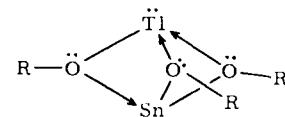


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von **5** mit Bindungsängen [pm] und -winkeln [°]. Kristalldaten: hexagonal, Raumgruppe P6<sub>3</sub>/m;  $a = 994.4(5)$ ,  $c = 1107(1)$  pm;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{exp}} = 1.90$  g·cm<sup>-3</sup>, 352 unabhängige Reflexe,  $R = 0.053$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50257, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Schichtfolge des Typs AB,AB,... angeordnet, wobei eine statistische Fehlordnung entlang der hexagonalen Achse beobachtet wird (kristallographische Punktsymmetrie von **5**: C<sub>3h</sub> (3/m)). Die Bindungsverhältnisse im Käfigmoleköl **5** sind demnach wie folgt zu beschreiben:



Anhand der Strukturbestimmung sind die Zwei-Elektronen-Donorbindungen nicht von den Zwei-Elektronen-Einfachbindungen zu unterscheiden.

### Arbeitsvorschrift

Zu 3.26 g (0.008 mol) **1**<sup>[3a]</sup> bzw. 2.58 g (0.008 mol) **2**<sup>[3b]</sup> in 20 mL Diethylether werden bei –10 °C 0.59 g (0.008 mol) bzw. 1.2 g (0.016 mol) *tert*-Butylalkohol getropft; die beiden Lösungen werden 30 min gerührt und dann vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum getrennt, wobei zuletzt 3.9 g (90%) farbloser Kristalle von **5** sublimieren, die bei 43 °C schmelzen.

Eingegangen am 25. Juni 1982 [Z 73]

- [1] L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 357.  
[2] M. Veith, *J. Organomet. Chem. Libr.* 12 (1981) 319.  
[3] a) M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 131; b) M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.  
[4] H. Schmidbaur, M. Bergfeld, J. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363 (1968) 73.  
[5] S. Tachiyashiki, N. Nakayama, R. Kuroda, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 1483.

[\*] Prof. Dr. M. Veith, R. Rösler

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.