

- [3] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 35.  
[4] H. A. Øye, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2229.  
[5] G. N. Papatheodorou, G. M. Kucera, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 385.  
[6] In einer zylindrischen Transportampulle aus Duranglas werden 378 mg  $\text{HO}_2\text{O}_3$  (1 mmol) und 475 mg  $\text{AlCl}_3$  ( $\approx 3.5$  mmol) vorgelegt. Nach Abschmelzen der Ampulle unter Schutzgas wird die Reaktion mit einem Handbrenner ausgelöst. Anschließend transportiert man im Zweizonenofen im Temperaturgefälle von 250 °C nach 160 °C (Transportdauer drei Tage). Das lachsfarbene Produkt schlägt sich auf der kälteren Seite in Form trigonalen Trapezoeder nieder.  
[7] Bestimmung der Bruttozusammensetzung (Ho und Al) durch I(inductively) C(oupled) P(plasma)-Analyse, Cl argentometrisch: Ho 25.5% (ber. 24.6%), Al 12.2% (ber. 12.0%). Cl 60.4% (ber. 63.4%).  
[8]  $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{11}$ :  $P_3$ , 12,  $a = 1050.04(7)$ ,  $c = 1562.24(9)$  pm (25 °C),  $V = 1491.73 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 3$ , Siemens-AED-2-Diffraktometer.  $\text{Mo}_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\omega$ -2θ-Scan, 5915 gemessene Reflexe, 1770 symmetriuneabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scan, anisotrope Verfeinerung,  $R = 0.035$  für 74 freie Parameter,  $R_w = 0.025$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53974, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.  
[9] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Urland, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1023.  
[10] D. Hake, W. Urland, *Z. Kristallogr.* 186 (1989), im Druck.  
[11] W. Lenhard, H. Schäfer, H.-U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 19.  
[12] C. Hirayama, P. M. Castle, C. S. Liu, R. J. Zollweg, *J. Illum. Eng. Soc.* 6 (1977) 209.

## Synthese und pharmakologische Eigenschaften eines neuartigen herzwirksamen Steroids \*\*

Von Ulrich Werner, Uwe Möller, Petra Wagner,  
Peter Welzel\*, Christa Zylka, Siegfried Mechmann,  
Hermann Pusch und Helfried Günther Glitsch\*

Die  $\text{Na}^{+}$ -Pumpe tierischer Zellen erzeugt und erhält die  $\text{Na}^{+}$ - und  $\text{K}^{+}$ -Gradienten über der Zellmembran. Die Ionengradienten sind für die elektrische Erregbarkeit der Plasmamembran essentiell. Darüber hinaus dient der  $\text{Na}^{+}$ -Gradient als Energiequelle für den transmembranären Transport bestimmter Substanzen, z. B. für den Zucker- und Aminosäuren-Import oder den  $\text{Ca}^{2+}$ -Transport aus der Zelle<sup>[1]</sup>.

Herzwirksame Glycoside hemmen die  $\text{Na}^{+}$ -Pumpe und erhöhen dadurch die intrazelluläre  $\text{Na}^{+}$ -Konzentration. Dementsprechend nimmt der  $\text{Na}^{+}$ -Gradient über dem Sarkolemm ab und damit die Energie, die dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Auswärtstransport durch den  $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ -Austausch zur Verfügung steht. Dies führt letztendlich zu dem (medizinisch genutzten) positiv inotropen Effekt dieser Substanzen<sup>[2]</sup>.

Die molekulare Basis der  $\text{Na}^{+}$ -Pumpe ist eine  $\text{Mg}^{2+}$ -abhängige,  $\text{Na}^{+}$ - und  $\text{K}^{+}$ -aktivierbare ATPase in der Plasmamembran. Die ATPase besteht aus einer großen katalytischen  $\alpha$ -Untereinheit und einer kleineren  $\beta$ -Untereinheit bislang unbekannter Funktion. Die komplett Aminosäuresequenz der  $\alpha$ -Untereinheit ist kürzlich bestimmt worden<sup>[1]</sup>. Die Proteinkette durchspannt die Plasmamembran vermutlich achtmal. Von mindestens zwei der vier extrazellulären Bereiche wird angenommen, daß sie an der Bindung des Steroidteils der Herzglycoside beteiligt sind; der genaue Ort

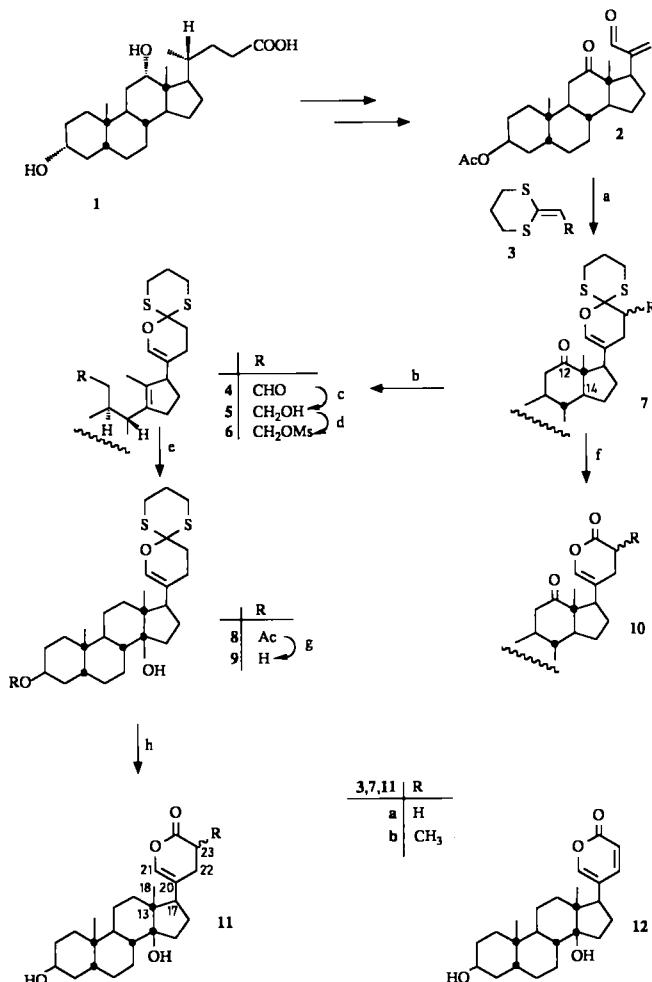
[\*] Prof. Dr. P. Welzel, Dr. U. Werner,  
Dipl.-Chem. U. Möller, Dipl.-Chem. P. Wagner  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. H. G. Glitsch, Dr. H. Pusch,  
Dr. S. Mechmann, Dipl.-Biol. C. Zylka  
Fakultät für Biologie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (We 595/12-3; Forschergruppe „Konzell“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

und die Art der Bindung(en) sind aber noch zu klären<sup>[1]</sup>. Wir haben nun versucht, einen flexiblen Zugang zu herzaktiven Steroiden zu entwickeln, die eine (latente) reaktive Gruppe im Lactonring enthalten, um die Lacton-Bindungsstelle der ATPase durch Affinitätsmarkierung<sup>[3]</sup> zu lokalisieren. Zielverbindungen waren die bisher unbekannten Bufenolide vom Typ 11, die sich von den klassischen Bufadienoliden, z. B. Bufalin 12, durch die fehlende Doppelbindung zwischen C-22 und C-23 unterscheiden.

Der in fünf Schritten aus Desoxycholsäure 1 zugängliche ungesättigte Aldehyd 2<sup>[4]</sup> (siehe Schema 1) ergab mit See-



Schema 1. Alle Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Edukt. Die Reaktionsgemische wurden nach Aufarbeiten (Verteilen zwischen Wasser und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Trocknen der organischen Phase, Eindampfen) durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether-Essigester- oder Petrolether-Aceton-Gemischen geeigneter Polarität gereinigt. a) 2 + 23.9 Äquiv. 3a + 0.05 Äquiv.  $[\text{D}_2\text{}_2]\text{Eu}(\text{fod})_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 20 °C, 18 h; 96%. b, c) 7 + 1.9 Äquiv.  $\text{LiAlH}(\text{OrBu})_3$ , Toluol/BuOH (4/1),  $h\nu$  (Philips HPK 125, Pyrex-Filter), –20 °C, 22 h; 59%. d) 5 + 2.5 Äquiv.  $\text{NET}_3$ , 2.5 Äquiv.  $\text{MsCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –78 °C, 10 min. e) 6 + 24 Äquiv. wäßrige Oxalsäure (0.2 mol L<sup>–1</sup>), Aceton, 50 °C, 2 h; 55% (bezogen auf 5). f) 7 + 4.7 Äquiv.  $\text{CuO}$ , 3.2 Äquiv.  $\text{CuCl}_2$ , Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (10/1), 20 °C, 22 h; 78%. g) 8 + 5.5 Äquiv.  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  (7.5/1), 20 °C, 2 d; 97%. h) 9 + 4.6 Äquiv.  $\text{CuO}$ , 3.2 Äquiv.  $\text{CuCl}_2$ , Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (10/1), 20 °C, 42 h; 93%. – 11a: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ –18), 0.92 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ –19), 1.20 (m, 6 $\beta$ -H), 1.23–1.31 (m, 4-H, 7-H, 11 $\beta$ -H), 1.24 (m, 12 $\alpha$ -H), 1.42 (m, 12 $\beta$ -H), 1.48 (m, 8-H), 1.50 (m,  $\text{CH}_2$ –2), 1.52 (m, 9-H), 1.56 (m, 15-H), 1.63 (m, 7-H, 11 $\alpha$ -H), 1.70 (m, 5-H), 1.74 (m, 16-H), 1.85 (m, 6 $\alpha$ -H), 1.92 (m, 16-H), 1.94 (m, 4-H), 1.98 (m, 15-H), 2.25–2.34 (''', 1 H, 17-H), 2.32–2.41 (m, 1 H, 22-H), 2.48–2.62 (m, 3 H, 22-H,  $\text{CH}_2$ –23), 4.10 (m, 1 H,  $W_{1/2} = 7.3$  Hz, 3 $\alpha$ -H), 6.33 (m, 1 H,  $W_{1/2} = 3$  Hz, 21-H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.67$  ( $\text{CH}_3$ , C-18), 20.65 ( $\text{CH}_2$ , C-22), 21.38 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 21.42 ( $\text{CH}_2$ , C-11), 23.75 ( $\text{CH}_3$ , C-19), 25.47 ( $\text{CH}_2$ , C-16), 26.53 ( $\text{CH}_2$ , C-6), 27.89 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 28.64 ( $\text{CH}_2$ , C-23), 29.62 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 32.73 ( $\text{CH}_2$ , C-15), 33.26 ( $\text{CH}_2$ , C-4), 35.36 ( $\text{C}_6$ , C-10), 35.64 (CH, C-9), 35.98 (CH, C-5), 41.21 (CH<sub>2</sub>, C-12), 42.45 (CH, C-8), 48.40 ( $\text{C}_6$ , C-13), 53.16 (CH, C-17), 66.85 (CH, C-3), 85.06 ( $\text{C}_6$ , C-14), 122.48 ( $\text{C}_6$ , C-20), 138.07 (CH, C-21), 169.56 ( $\text{C}_6$ , C-24).

bachs Ketenacetal **3a**<sup>[5]</sup> Eu(fod)<sub>3</sub>-katalysiert<sup>[6]</sup> das [4 + 2]-Cycloaddukt **7a** in 96% Ausbeute. Analog wurde **7b** aus **2** und **3b**<sup>[5]</sup> erhalten. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse war **7b** ein 3:1-Gemisch von zwei Diastereomeren. Durch Cu<sup>2+</sup>-katalysierte Hydrolyse wurden **7a** und **7b** in die Enollactone **10a**<sup>[7]</sup> bzw. **10b** übergeführt<sup>[8]</sup>. Auch **10b** war ein 3:1-Diastereomerengemisch. Bei der Hauptkomponente zeigte eine NMR-Analyse<sup>[9]</sup> axiale Lage der 23-Methylgruppe an; die Konfiguration an C-23 konnte aber nicht aufgeklärt werden, auch nicht mit Hilfe des Circularidichroismus ( $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\varepsilon$ ) = 286 (+0.88), 234 (+5.6), 202 nm (-0.5)).

Für die Einführung der 14 $\beta$ -OH-Gruppe benutzten wir das kürzlich von uns entwickelte Verfahren<sup>[10]</sup>, das vier Schritte einschließt: 1) photochemische Umlagerung eines 12-Oxo-14 $\alpha$ -steroids zu einem ungesättigten Secoaldehyd (hier: **7** → **4**), 2) Reduktion des Secoaldehyds (**4** → **5**), 3) Mesylierung (**5** → **6**) und 4) Ringschluß unter Solvolyse-Bedingungen (**6** → **8**). Die Orthoester-Gruppierung in **7** hat den Vorteil, daß es zwischen ihren UV-Absorptionen<sup>[11]</sup> und der n →  $\pi^*$ -Bande der Ketogruppe bei 300 nm keine störenden Überlappungen gibt<sup>[12]</sup>. Dagegen absorbiert die Aldehydgruppe in Secoaldehyden wie **4** ebenfalls bei 300 nm und geht im angeregten Zustand eine H-Transfer-Reaktion ein<sup>[13]</sup>. Die photochemische Umlagerung **7** → **4** sollte deshalb in Gegenwart eines selektiven Reduktionsmittels ausgeführt werden, das den neugebildeten Aldehyd **4** sofort zu **5** reduziert, ohne die Ketogruppe in **7** anzugreifen. Lithium-tri-*tert*-butyloxhydridoaluminat war für diesen Zweck wohlgeeignet, und **5** wurde in 59% Ausbeute (bezogen auf **7**) erhalten. Mesylierung (**5** → **6**) und anschließende Solvolyse führten dann zu **8** (49%). Schließlich wurden die Schutzgruppen abgespalten: Zuerst wurde die 3-OH-Gruppe freigesetzt (**8** → **9**)<sup>[14]</sup>, dann das Enollacton (**9** → **11a**). Die Abspaltung der Thioacetal-Gruppierung aus **9** gelang mit einer Reihe der üblichen Verfahren<sup>[15]</sup> nicht; lediglich unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen wurde **11a** in guter Ausbeute (93%) erhalten. Eine sorgfältige NMR-Analyse zeigte, daß die Seitenkette von **11a** (in CDCl<sub>3</sub>-Lösung) eine Konformation einnimmt, in der der Torsionswinkel (17-H)C-17-C-20(C-21) ca. 30° beträgt (NOE-Effekte zwischen CH<sub>3</sub>-18 21-H und 17-H 21H).

Die positiv inotrope Wirkung von 22,23-Dihydrobufalin **11a** wurde an Meerschweinchen-Papillarmuskeln, die Hemmwirkung auf die Na<sup>+</sup>-Pumpe an Purkinjefäden des Schafherzens mit elektrophysiologischen Methoden untersucht. Einige Einzelheiten der Kontraktionsmessungen finden sich in der Legende zu Abbildung 1. Das Beispiel in Abbildung 1 zeigt, daß **11a** am Papillarmuskel des Meer-

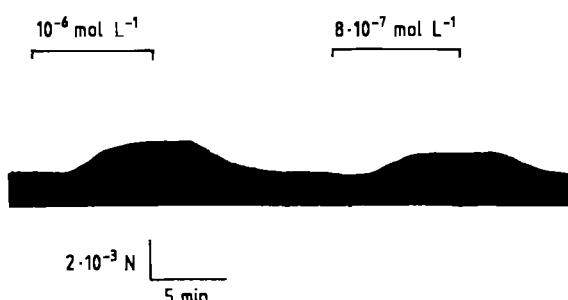


Abb. 1. Positiv inotrope Wirkung von **11a** (zwei Konzentrationen) an einem Meerschweinchen-Papillarmuskel. Die Markierungen kennzeichnen Zeiträume, in denen die Badflüssigkeit **11a** enthält (Badflüssigkeit: Tyrodösung mit  $2.7 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> KCl und  $1.8 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>; pH 7.4, 35°C). Die Kontraktionen wurden durch rechteckige elektrische Reize ausgelöst (Reizspannung: doppelte Schwellenspannung, Reizdauer: 4 ms; Frequenz: 1.2 Hz) und mit einem mechano-elektrischen Transducer (Endevco, Modell 8107-20) auf einem Schreiber (Schwarzer Physiograph Varioscript) registriert (Angabe in Newton).

schweinchenherzens eine deutliche positiv inotrope Wirkung hat. Die Wirkung ist dosisabhängig und reversibel. Nach einer Kontrollperiode wird der Muskel mit einer Lösung, die  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> **11a** enthält, überströmt. Die Kontraktionshöhe nimmt zu und erreicht innerhalb weniger Minuten einen neuen, stationären Zustand. Beim Auswaschen von **11a** verringert sich die Kontraktionskraft auf den Kontrollwert. Eine niedrigere Konzentration von **11a** verursacht einen kleineren positiv inotropen Effekt, der ebenfalls reversibel ist (siehe Abb. 1). Abbildung 2 zeigt Dosis-Wirkungs-Kurven für 22,23-Dihydrobufalin **11a**, sowie Bufalin **12**, das zum

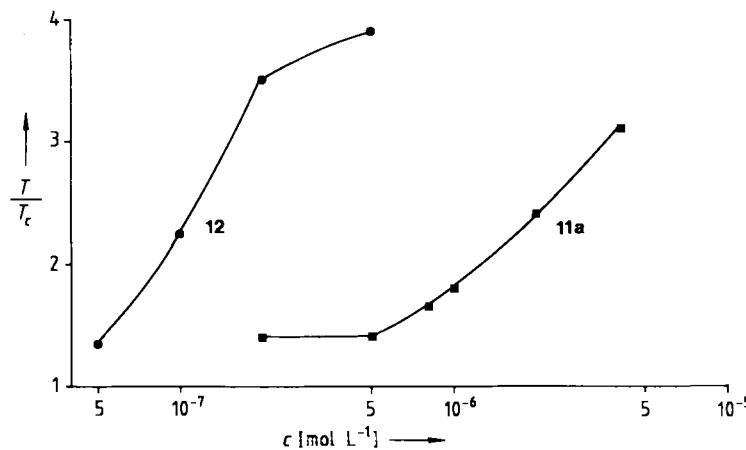


Abb. 2. Dosis-Wirkungs-Kurven der positiv inotrop wirksamen Steroide **11a** (■) und **12** (●) an einem Meerschweinchen-Papillarmuskel. Ordinate: Kontraktionshöhe ( $T$ ) bezogen auf Kontraktionshöhe des Muskels während der vorangegangenen Kontrollperiode ( $T_c$ ). Abszisse: Konzentrationen (logarithmisch). Achtung: Die Ziffern 5 an der Abszissenachse stehen von links nach rechts für  $5 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-7}$  und  $5 \times 10^{-6}$ .

Vergleich am selben Muskel untersucht wurde. Die Ordinate gibt die Kontraktionshöhe bezogen auf die Kontraktionshöhe des Muskels während der vorangegangenen Kontrollperiode, die Abszisse zeigt logarithmisch die verwendeten Konzentrationen an **11a** bzw. **12**. Aus dem linearen Bereich der Kurven kann man schließen, daß **11a** etwa um den Faktor 10 weniger wirksam ist als **12**. Spontanaktivität (toxische Wirkung) wird bei einer Konzentration von  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> **12** beobachtet, während  $4 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> **11a** keinen toxischen Effekt hervorrufen. Eine Erhöhung der extrazellulären K<sup>+</sup>-Konzentration führt zu einer Rechtsverschiebung der beiden Dosis-Wirkungs-Kurven (nicht abgebildet). Ähnliche Ergebnisse wurden an zwei weiteren Papillarmuskeln erzielt.

**11a** hemmt den Na<sup>+</sup>-Pumpstrom an Schaf-Purkinjefäden (der wie früher mitgeteilt<sup>[16]</sup> gemessen wurde) ebenfalls dosisabhängig: Bei **11a**-Konzentrationen von  $5 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$  und  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> verringerte sich der transiente (Pump-)Auswärtsstrom um 27.5, 38.6 bzw. 62%. Offensichtlich ist **11a** am Schaf-Purkinjefaden in geringerer Konzentration wirksam als am Meerschweinchen-Papillarmuskel, was ähnlichen Beobachtungen an drei Herzglycosiden entspricht<sup>[17]</sup>.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß 22,23-Dihydrobufalin **11a** die charakteristischen pharmakologischen Eigenschaften herzaktiver Steroide aufweist: Es ist positiv inotrop wirksam und hemmt den aktiven Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Transport. Diese Untersuchungen sollen auf Verbindungen vom Typ **11** ausgedehnt werden, deren reaktive Gruppe R sich zur Anknüpfung an die ATPase eignet.

Eingegangen am 2. Juni 1989 [Z 3372]

- [1] E. M. Price, J. B. Lingrel, *Biochemistry* 27 (1988) 8400–8408, zit. Lit.  
[2] a) Übersicht: D. G. Allen, D. A. Eisner, S. C. Wray, *Nature (London)* 316 (1985) 674–675; b) neue pharmakologische Untersuchungen: J. Yamahara, S. Tanaka, H. Matsuda, T. Sawada, H. Fujimura, *Nippon Yakurigaku Zasshi* 88 (1986) 413–423.  
[3] Frühere Untersuchungen zur Photoaffinitätsmarkierung: a) B. M. Aner, *Biochem. J.* 227 (1985) 1–11, zit. Lit.; b) T. Delfo, D. S. Fullerton, M. Kihara, R. H. McParland, R. R. Becker, B. M. Simat, A. H. From, K. Ahmed, M. I. Schimerlik, *Biochemistry* 22 (1983) 6303–6309, c) K. Ahmed, R. McParland, R. Becker, A. From, D. S. Fullerton, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 46 (part 3) (1987) 1983.  
[4] H. W. Hoppe, M. Kaiser, D. Müller, P. Welzel, *Tetrahedron* 43 (1987) 2045–2057.  
[5] D. Seebach, M. Kolb, B.-T. Gröbel, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2277–2290.  
[6] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3716–3717; S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3865–3866; S. Castellino, J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2307–2310; M. M. Midland, R. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4294–4296.  
[7] Herstellung von **10a** auf einem anderen Weg: H.-W. Hoppe, B. Stammen, U. Werner, H. Stein, P. Welzel, *Tetrahedron* 45 (1989) 3695–3710.  
[8] Verwandte Untersuchungen zur Synthese von Enolactonen: S. E. Denmark, J. A. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8277–8279; K. Vogt, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* 44 (1988) 3271–3280.  
[9]  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY, NOE-Differenzspektren,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente.  
[10] H.-W. Hoppe, P. Welzel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2459–2462, zit. Lit.  
[11] E. A. Braude, *Annu. Rep. Prog. Chem.* 42 (1945) 105–130; J. D. Willet, J. R. Grunwell, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2297–2302.  
[12] Ausführliche Diskussion dieses Problems: U. Werner, H.-W. Hoppe, P. Welzel, G. Snatzke, R. Boese, *Tetrahedron* 45 (1989) 1703–1710.  
[13] P. E. Hammann, G. G. Habermehl, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 781–782.  
[14] E. J. Corey, I. Székely, C. S. Shiner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3529–3532; E. J. Corey, K. Narasaka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6417–6418.  
[15] B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* 1977, 357–402.  
[16] H. G. Glitsch, H. Pusch, T. Schumacher, F. Verdonck, *Pflügers Arch.* 394 (1982) 256–263.  
[17] I. S. Cohen, N. B. Datwyler, G. A. Gintant, N. K. Mulrine, P. Pennefather, *J. Physiol. (London)* 383 (1987) 251–267.

## Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid – ein Dimer mit der Koordinationszahl zwei an den Indiumatomen \*\*

Von Mario Scholz, Mathias Noltemeyer und Herbert W. Roesky\*

Professor Kurt Issleib zum 70. Geburtstag gewidmet

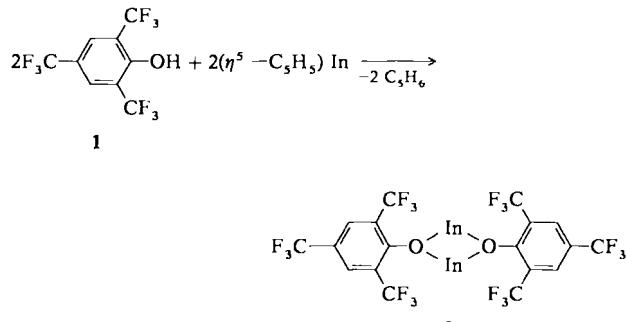
Zahlreich sind die Beiträge, die in der letzten Zeit über Verbindungen mit niederkoordiniertem Bor erschienen sind<sup>[1]</sup>. Bereits beim Aluminium ist jedoch die Zahl der strukturell charakterisierten Verbindungen selbst mit dreifach koordinierten Al-Zentren nicht groß<sup>[2]</sup>.

Wir beschreiben hier erstmals die Synthese einer Indium(i)-Verbindung mit zweifach koordinierten Indiumatomen. Als Ligand erschien uns 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid geeignet, um Indium(i) zu stabilisieren, denn er ist sterisch anspruchsvoll und hat elektronenziehende Eigenschaften.

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol **1**, dargestellt aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyllithium<sup>[3]</sup>, reagiert mit Cyclopentadienylindium<sup>[4]</sup> in *n*-Hexan zu Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid **2**. Die Titelverbindung **2** entsteht in guter Ausbeute (67%); es handelt sich um einen weißen Feststoff, der nicht stabil ist gegen Luft und Wasser. Im FI-Massenspektrum beobachtet man den Molekülpeak (*m/z* 824) mit geringer relativer Intensität (4%).

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Scholz, Dr. M. Noltemeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> erhält man aus *n*-Hexan. Das Molekül (Abb. 1) hat wohl wegen der zufälligen Anordnung der CF<sub>3</sub>-Gruppen keine kristallographische Symmetrie; die beiden Phenylgruppen liegen aber

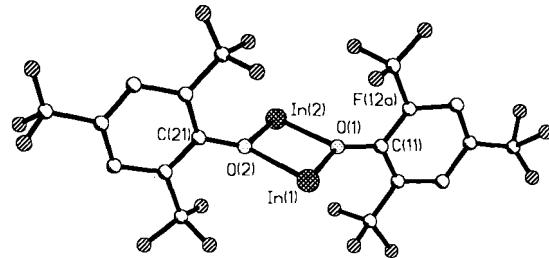
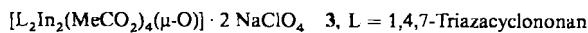


Abb. 1. Struktur des Dimers **2** im Kristall.

fast in einer Ebene (2.9° Abweichung), und nahezu senkrecht (89.4 und 89.7°) dazu befindet sich der (innerhalb  $\pm 2.5$  pm) planare viergliedrige In<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring. – Die Zahl der strukturell untersuchten Indium(i)-Verbindungen ist gering. Prominenten Beispiele sind ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )In<sup>[6]</sup> und die Arenkomplexe von Schmidbaur et al.<sup>[7]</sup>, welche jedoch im festen Zustand hexamer oder polymer sind.

In **2** beträgt der durchschnittliche In-O-Abstand 232.0 pm; dieser Wert kann am ehesten mit dem im Komplex **3** (217.1 pm) verglichen werden<sup>[8]</sup>. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß die Indiumatome in **3** die formale



Oxydationsstufe +3 haben und oktaedrisch koordiniert sind. Aus den Kovalenzradien von In (144 pm) und O (66 pm) ergäbe sich ein In-O-Abstand von lediglich 210 pm<sup>[7]</sup>.

Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid-Ligand scheint somit vorzüglich geeignet zu sein, Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen zu stabilisieren<sup>[3]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.5 g (8.3 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )In in 30 mL *n*-Hexan werden unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur 2.5 g (8.3 mol) **1** in 30 mL *n*-Hexan getropft. Man erhält eine farblose, leicht trübe Lösung, die nach 12 h bei Raumtemperatur über eine dünne Schicht Celite filtriert wird. Die Lösung wird auf die Hälfte eingengt, und bei 4°C kristallisiert **2** als farbloser Feststoff. Ausbeute: 2.3 g (67%) **2**. –  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.):  $\delta$  = 7.8 (s, Aryl-H). –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.39 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.):  $\delta$  = -60.5 (s, o-CF<sub>3</sub>), -61.9 (s, p-CF<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/z* 824 ( $M^+$ , 4%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1630 m, 1580 w, 1310 w, 1290 m, 1260 m, 1200 m, 1150 m, 1120 m, 915 m, 840 m, 790 m.

Eingegangen am 5. Juni 1989 [Z 3376]