

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **15**, **19** und **21**.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS). Sämtliche Verbindungen fielen als Öle an.

15: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.70$  (d,  $J = 2.74$  Hz, 1H; C9-H), 7.22 (d,  $J = 8.66$  Hz, 2H; Aryl-H), 6.85 (d,  $J = 8.68$  Hz, 2H; Aryl-H), 6.00 (s, 1H; C3-OH), 4.65 (d,  $J = 10.91$  Hz, 1H; CH<sub>a</sub>-Aryl), 4.35 (d,  $J = 10.91$  Hz, 1H; CH<sub>b</sub>-Aryl), 3.94 (dd,  $J = 11.24$ , 2.15 Hz, 1H; C7-H), 3.76 (s, 3H; OMe), 3.43 (dd= t,  $J = 2.83$ , 1H; C5-H), 2.46 (ddqq=tq,  $J = 6.96$ , 2.44 Hz, 1H; C8-H), 2.08 (dq,  $J = 7.16$ , 2.68 Hz, 1H; C4-H), 1.90 (dq,  $J = 11.10$ , 6.75, 3.02 Hz, 1H; C6-H), 1.50 (m, 2H; C2-H, H'), 1.20 (d,  $J = 6.71$  Hz, 3H; C8-Me), 0.93 (d,  $J = 7.44$  Hz, 3H; C4-Me), 0.88 (d,  $J = 6.93$  Hz, 3H; C6-Me), 0.86 (t,  $J = 6.61$  Hz, 3H; C2-Me); <sup>13</sup>C-NMR (Zuordnung durch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C Korrelation):  $\delta = 205.4$ (C9), 159.7(Aryl), 129.8(Aryl), 129.2(Aryl), 114.0(Aryl), 99.4(C3), 84.2(C5), 72.5(C7), 72.0(CH<sub>2</sub>Aryl), 55.3(OMe), 47.5(C8), 36.0(C4), 31.2(C2), 31.1(C6), 13.7(C4-Me), 13.5(C6-Me), 11.4(C8-Me), 6.8(C1-Me); Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>: ber. C 68.54, H 8.63; gef. C 68.52, H 8.72

**19:** <sup>1</sup>H-NMR δ = 7.18 (d, *J* = 8.64 Hz, 2H; Aryl-H), 6.80 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H; Aryl-H), 5.98 (s, 1H; C3-OH), 5.06 (t, *J* = 5.97 Hz, 1H; C15-H), 4.60 (d, *J* = 1.96 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Aryl), 4.30 (d, *J* = 10.95 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Aryl), 4.04 (ddd, *J* = 8.59, 2.58, 2.35 Hz, 1H; C9-H), 3.70 (s, 3H; OMe), 3.66 (dd, *J* = 11.06, 2.77 Hz, 1H; C7-II), 3.34 (t, *J* = 2.77 Hz, 1H; C5-H), 3.22 (d, *J* = 2.60 Hz, 1H; C9-OH), 2.82 (dq, *J* = 7.04, 14.06 Hz, 1H; C12-H), 2.68 (dq, *J* = 7.12, 2.26 Hz, 1H; C10-H), 2.24 (dd, *J* = 14.01, 7.24 Hz, 1H; C13-H<sub>2</sub>), 2.21 (ddq, *J* = 11.01, 6.82, 3.19 Hz, 1H; C6-H), 2.04 (dq, *J* = 7.12, 2.77 Hz, 1H; C4-II), 1.90 (m, 2H; C10-H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>), 1.86 (dd, *J* = 13.74, 6.14 Hz, 1H; C13-H<sub>a</sub>), 1.72 (ddq, *J* = 8.50, 7.02, 2.75 Hz, 1H; C8-H), 1.52 (s, 3H; C14-Me), 1.46 (m, 2H; C2-H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 0.99 (d, *J* = 7.02 Hz, 3H; C10-Me), 0.96 (d, *J* = 6.86 Hz, 3H; C12-Me), 0.87 (d, *J* = 7.09 Hz, 3H; C8-Me), 0.87 (t, *J* = 7.32 Hz, 3H; C1-Me), 0.863 (d, *J* = 7.09 Hz, 3H; C4-Me), 0.856 (d, *J* = 6.70 Hz, 3H; C6-Me), 0.84 (t, *J* = 7.57 Hz, 3H; C17-Me); <sup>13</sup>C-NMR (Zuordnung durch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C Korrelation): δ = 219.0(C11), 159.5(Aryl), 131.3(Aryl), 129.7(Aryl), 129.5(C15), 129.3(C14), 113.9(Aryl), 99.3(C3), 85.0(C5), 74.1(C7), 72.3(CH<sub>2</sub>Aryl), 71.9(C9), 55.2(OMe), 47.3(C10), 43.3(C13), 43.1(C12), 36.8(C8), 36.0(C4), 32.7(C6), 31.4(C2), 21.2(C10), 16.5(Cx8,12), 15.7(C14-Me), 14.1(C6-Me), 14.0(C4-Me), 13.8(C17-Me), 8.4(C10-Me), 6.8(C1-Me); MS (EI): *m/z* berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> (M $\oplus$ ) 500.3503, Gef. 500.3495

**21:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.24$  (d,  $J = 8.59$  Hz, 2H; Aryl-H), 6.88 (d,  $J = 8.69$  Hz, 2H; Aryl-H), 6.00 (s, 1H; C3-OH), 5.12 (bt,  $J = 5.86$  Hz, 1H; C15-H), 4.66 (d,  $J = 10.94$  Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Aryl), 4.38 (d,  $J = 10.92$  Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Aryl), 4.04 (q,  $J = 6.98$  Hz, 1H; C10-H), 3.93 (dd,  $J = 10.96$ , 3.61 Hz, 1H; C7-H), 3.81 (s, 3H; OMe), 3.40 (dd=t,  $J = 2.80$  Hz, 1H; C5-H), 2.88 (dq,  $J = 6.95$ , 14.14 Hz, 1H; C12-H), 2.76 (dq,  $J = 3.84$ , 7.11 Hz, 1H; C8-H), 2.38 (ddq,  $J = 10.95$ , 6.81, 2.80 Hz, 1H; C6-H), 2.26 (dd,  $J = 13.51$ , 5.61, 6.83 Hz, 1H; C13-H), 2.08 (dq,  $J = 7.16$ , 2.45 Hz, 1H; C4-H), 1.91 (m, 3H; C13-H, C16-H,H'), 1.59 (s, 3H; C14-Me), 1.58 (m, 2H; C2-H,H'), 1.23 (d,  $J = 6.80$  Hz, 3H; C8-Me), 1.22 (d,  $J = 6.90$  Hz, 3H; C10-Me), 1.04 (d,  $J = 6.80$  Hz, 3H), 0.80-0.95 (m, 12H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 211.1$ (C9), 208.3(C11), 159.6(Aryl), 131.1(Aryl), 129.8(Aryl), 129.6(C15), 129.2(C14), 113.9(Aryl), 99.6(C3), 84.7(C5), 72.4 2(CH<sub>2</sub>-Aryl, C7), 58.9(C10), 55.3(OMe), 49.1(C8), 43.6(C12), 43.4(C13), 35.8(C4), 32.0(C2), 31.3(C6), 21.2(C16), 16.5(C12-Me), 15.9(C14-Me), 14.2, 13.9, 13.6, 13.2, 13.0, 6.9(C1-Me); MS (EI)  $m/z$  berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> ( $M^+$ ; H<sub>2</sub>O) 498.3345. Gef. 498.3342

konnte die PMB-Gruppe mit Lithium in Ammoniak abgespalten werden. Daraus resultierte ein 1:1-Gemisch der Denticulatine A und B, die anhand ihrer  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren identifiziert wurden. Der Drehwert  $[\alpha]_D^{21} = -33.3$  ( $c = 0.42, \text{CHCl}_3$ ) entspricht dem der natürlichen Denticulatine, A:  $-30.7$  ( $c = 1.49, \text{CHCl}_3$ ); B:  $-26.4$  ( $c = 0.39, \text{CHCl}_3$ )<sup>21</sup>. Tabelle 1 fasst die spektroskopischen Daten der Verbindungen **15**, **19** und **21** zusammen.

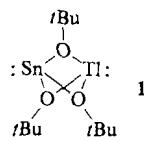
Die Umwandlung von **21** in **3** belegt, daß das primär gebildete Halbacetal **1** spontan zu Denticulatin **3** isomerisiert, wobei die Zahl der axialen Reste am jeweiligen Halbacetalring abnimmt.

- [3] F. E. Ziegler, M. R. Becker, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2800.
- [4] R. W. Hoffmann, K. Dittrich, G. Köster, R. Stürmer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1783.
- [5] R. W. Hoffmann, S. Dresely, B. Hildebrandt, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2225.
- [6] R. W. Hoffmann, S. Dresely, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5303.
- [7] L. E. Overman, N.-H. Lin, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3669.
- [8] D. Enders, U. Baus, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1439.
- [9] D. A. Evans, J. V. Nelson, E. Vogel, T. R. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1981) 3099.
- [10] D. R. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4155.

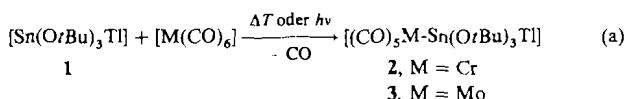
## Zur unterschiedlichen Lewis-Basizität von In<sup>I</sup> und Sn<sup>II</sup> in molekularen Indium-Zinn- und Thallium-Zinn-Alkoxiden \*\*

Von Michael Veith\* und Klaus Kunze

Das vor einigen Jahren von uns erstmals dargestellte Thallium-Zinn-Alkoxid **1**<sup>[1]</sup> enthält zwei Metallatome mit jeweils einem nichtbindenden Elektronenpaar.



Gegenüber elektrophilen Metallzentren könnte **1** als doppelte Lewis-Base auftreten, wobei sowohl von Sn als auch von Tl eine Bindung ausgehen könnte. Setzt man **1** thermisch oder photochemisch mit Hexacarbonylchrom oder -molybdän im Überschuß um, so erhält man allerdings gemäß Gleichung (a) in beiden Fällen nur die Monoaddukte **2** bzw. **3**.



Eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 und Tabelle 1) bestätigt, daß das Zinnatom in 3 an das Molybdänatom gebunden

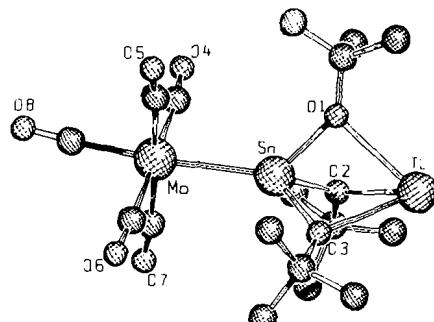


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall [2,8,9]. Die nicht bezeichneten Kugeln sind Kohlenstoffatome, Wasserstoffatome sind weggelassen. Der Mo-Sn···Tl-Winkel beträgt 178,9(1)°.

[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. K. Kunze  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Stadtwald 1, W-6600 Saarbrücken

[\*\*] Chemie von Alkoxystannaten, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. P. Jutzi danken wir für die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren. - 5. Mitteilung: M. Veith, J. Hans, L. Stahl, P. May, V. Huch, A. Sebalz, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed.*

[2] J. E. Hochlowski, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7413.

92

© VCH Verlagsgesellschaft mbH W-6940 Weinheim 1991

0044-8249/81/0101-0092 \$ 3.50 + .25/0

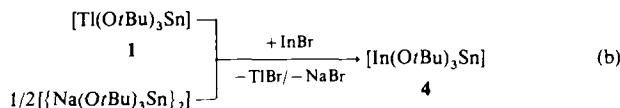
Angew. Chem. 103 (1991) Nr. 1

Tabelle 1. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 3, 4, 8 und 10[2].

	4	3	8	10
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	orthorhomatisch	monoklin
Raumgruppe	$P6_3/m$	$P2_1/n$	$Pnma$	$P2_1/n$
Z	2	4	4	4
a [Å]	9.867(9)	9.952(8)	15.11(1)	10.51(1)
b [Å]	9.867(9)	17.59(1)	14.17(1)	30.30(2)
c [Å]	11.21(1)	15.11(1)	15.76(1)	10.748(7)
schiefer Winkel [ $\gamma$ ] $\gamma = 120^\circ$		$\beta = 100.20(7)$	-	$\beta = 107.36(7)$
In-O [Å] (Tl-O)	2.413(4)	2.557(15)	2.141(6)	2.21(1)
Sn-O [Å]	2.032(4)	2.017(9)	2.122(9)	2.07(1)
Sn-Mo [Å]	-	2.770(2)	2.761(1)	-
Sn-Cr [Å]	-	-	-	2.636(3)
In-Mo [Å]	-	-	2.742(1)	2.734(2)
O-In-O [ $\gamma$ ]	66.7(1)	63.9(8)	73.2(3)	70.6(5)
(O-Tl-O)				
O-Sn-O [ $\gamma$ ]	81.5(1)	84.2(9)	74.0(3)	76.6(5)
In-Sn [Å] (Tl)	3.200(3)	3.298(1)	3.078(1)	3.087(2)
R-Wert	0.037	0.062	0.058	0.068

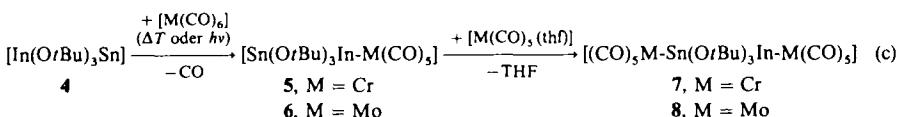
ist. Gegenüber der Ausgangsverbindung **1** (Sn-O = 2.023(9), Tl-O = 2.595(7) und Tl···Sn = 3.306(2) Å<sup>[11]</sup>) werden alle Metall-Sauerstoff-Abstände geringfügig verkürzt, Thallium und Zinn rücken aufeinander zu. Charakteristisch für die Monoaddukte **2** und **3** sind die energiereichsten CO-Wellenzahlen ( $v(A_1^{1b})$ -Bande) und eine starke Tieffeldverschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale gegenüber Verbindung **1** ( $\Delta\delta = 97.04$ ; Tabelle 2). Auch unter drastischeren Bedingungen (großer Überschuß des Metallcarbonyls, höhere Temperatur und längere Reaktionszeiten) läßt sich am Thalliatom von **2** und **3** kein Komplexfragment binden.

Wir haben deshalb versucht, das Thallium durch das homologe Indium zu ersetzen. Die gewünschte Verbindung **4** erhält man entweder ausgehend von **1** oder vom Natriumsalz  $[\{\text{Na}(\text{OrBu})_3\text{Sn}\}_2]$ <sup>[3]</sup> in einer heterogenen Reaktion mit InBr [Gl. (b)].



Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, das offenbar über die Bildung eines Arenkomplexes<sup>[4]</sup> zu einer teilweisen Auflösung von InBr führt. Das monomere Produkt **4** ist wie **1** in unpolaren Solventien löslich, zeigt eine ähnliche  $^{119}\text{Sn}$ -Absorption (Tabelle 2) und kristallisiert isotyp (Tabelle 1). Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **4** eine verzerrt bipyramidale  $\text{InO}_3\text{Sn}$ -Struktur mit In und Sn in den apikalalen und den drei Sauerstoffatomen in den äquatorialen Positionen. Im Vergleich zu **1** befindet sich das Indiumatom erwartungsgemäß näher an der  $\text{O}_3$ -Ebene als das Thalliatom; die Abstände zu den Sauerstoffatomen liegen im normalen Bereich (siehe auch Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid<sup>[15]</sup>).

Setzt man nun **4** analog Gleichung (a) mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  oder  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  in THF thermisch oder photochemisch um, so erhält man auch hier die Monoaddukte **5** bzw. **6**, die aber bei Überschuß des Metallcarbonyls und längerer Reaktionszeit zu den Diaddukten **7** bzw. **8** reagieren [Gl. (c)].



Im Unterschied zu **2** und **3** sind in **5** und **6** die Übergangsmetallatome nicht am Zinn-, sondern am Indiumatom koordiniert. Dies läßt sich im Vergleich zu **4** an der Hochfeldverschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals ablesen (**6**:  $\Delta\delta = -95.96$ ) und an den Wellenzahlen der  $v(A_1^{1b})$ -Schwingung, die eine andere Elektronendichte *trans* zur CO-Gruppe andeutet (siehe Tabelle 2). Besonders deutlich wird dies, geht man von den Monoaddukten **5** und **6** zu den Diaddukten **7** und **8** über. Die nun zusätzlich auftretenden zweiten  $v(A_1^{1b})$ -Banden von den  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten am Zinn liegen im Absorptionsbereich der Verbindungen **2** und **3** (Tabelle 2).

Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von **8** zeigt Abbildung 2. Die vier Metallatome Mo, Sn, In und Mo sind

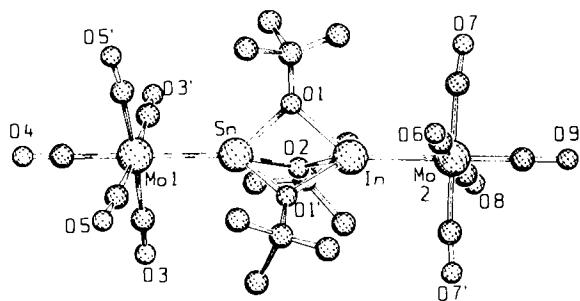
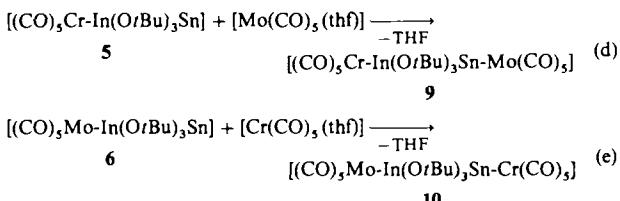


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall[2] (Atombezeichnungen wie in Abb. 1). Die gestaffelte Anordnung der  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ -Gruppen ist erkennbar.

nahezu linear angeordnet ( $\text{Mo-Sn-In} = 174.2^\circ$ ,  $\text{Mo-In-Sn} = 178.8^\circ$ ), wobei zwischen Mo und In sowie Mo und Sn Metalleinfachbindungen existieren (Abstände in Tabelle 1); In und Sn sind wie in der Ausgangsverbindung **4** dreifach über *tert*-Butoxygruppen verklammert. Durch die Koordination der  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ -Einheiten am Indium und Zinn wird insbesondere am Indium Elektronendichte abgeführt, so daß sich der In-O-Abstand im Vergleich zu dem in **4** deutlich verringert. Im gleichen Maße erhöht sich die Elektronendichte am Sn, d. h. es resultieren daraus längere Sn-O-Abstände gegenüber denen im freien **4**. Betrachtet man das Gesamtmolekül, wirkt **4** gegenüber den  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ -Einheiten jedoch als Elektronendonator, da sich der In···Sn-Abstand in **8** verglichen mit dem in **4** um 0.122 Å verringert (Tabelle 1).

Die bevorzugte Koordination der Fragmente  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  am Indium in den Monoaddukten läßt sich chemisch nutzen. Nach den Gleichungen (d) und (e) entstehen aus **5** und **6** durch Umsetzung mit dem THF-Addukt des entsprechenden Metallpentacarbonyls die Stellungsisomere **9** bzw. **10** mit vier unterschiedlichen Metallatomen.



**9** und **10** lassen sich gut anhand der CO-Wellenzahlen (Tabelle 2) und der Kristalldaten (Tabelle 1) unterscheiden.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte in Benzol) und CO-Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Verbindungen 1–10.

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\nu(\text{A}_1^{\text{b}})$	$\nu(\text{übrige CO})$
[Tl(OBu) <sub>3</sub> Sn] 1	1.32	–78.72[a]	–	–
[In(OBu) <sub>3</sub> Sn] 4	1.37	77.27	–	–
[Tl(OBu) <sub>3</sub> Sn-Cr(CO) <sub>5</sub> ] 2	1.31	–	2060 (m) 1970 (sh) 1920 (vs)	
[Tl(OBu) <sub>3</sub> Sn-Mo(CO) <sub>5</sub> ] 3	1.31	+18.32	2070 (m) 1980 (sh) 1930 (vs) 1913 (vs)	
[Sn(OBu) <sub>3</sub> In-Cr(CO) <sub>5</sub> ] 5	1.23	–	2033 (m) 1968 (w) 1913 (vs)	
[Sn(OBu) <sub>3</sub> In-Mo(CO) <sub>5</sub> ] 6	1.23	–173.23	2051 (m) 1925 (vs) 2058 (m) 1975 (sh) 2041 (m) 1925 (vs, br)	
[Cr-Sn(OBu) <sub>3</sub> In-Cr(CO) <sub>5</sub> ] 7	1.27	–	2069 (m) 1965 (s) 2050 (m) 1915 (vs, br)	
[Cr-Mo-Sn(OBu) <sub>3</sub> In-Mo(CO) <sub>5</sub> ] 8	1.28	–	2069 (m) 1978 (sh) 2033 (m) 1950 (vs) 1930 (vs) 1912 (vs)	
[Cr-In(OBu) <sub>3</sub> Sn-Mo(CO) <sub>5</sub> ] 9	1.28	–	2059 (m) 1975 (sh) 2051 (m) 1930 (vs) 1912 (vs)	
[Cr-Mo-In(OBu) <sub>3</sub> Sn-Cr(CO) <sub>5</sub> ] 10	1.28	–	2059 (m) 1975 (sh) 2051 (m) 1930 (vs) 1912 (vs)	

[a]  $J(^{205,203}\text{Tl}-\text{Sn}) = 1293 \text{ Hz}$ .

