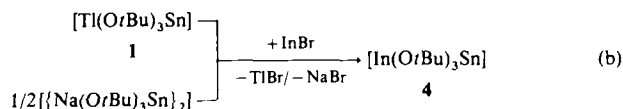


Tabelle 1. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 3, 4, 8 und 10[2].

	4	3	8	10
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	orthorhombisch	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)
schiefen Winkel [°]	$\gamma = 120$	$\beta = 100.20(7)$	-	$\beta = 107.36(7)$
In-O [Å] (Ti-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 [°]	66.7(1)	63.9(8)	73.2(3)	70.6(5)
O-Ti-O	-	-	-	-
O-Sn-O [°]	81.5(1)	84.2(9)	74.0(3)	76.6(5)
In...Sn [Å] (Ti)	3.200(3)	3.298(1)	3.078(1)	3.087(2)
R-Wert	0.037	0.062	0.058	0.068

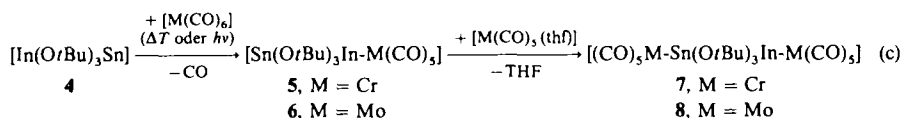
ist. Gegenüber der Ausgangsverbindung 1 ($\text{Sn-O} = 2.023(9)$, $\text{Ti-O} = 2.595(7)$ und $\text{Ti}\cdots\text{Sn} = 3.306(2)$ Å⁽¹¹⁾) werden alle Metall-Sauerstoff-Abstände geringfügig verkürzt, Thallium und Zinn rücken aufeinander zu. Charakteristisch für die Monoaddukte 2 und 3 sind die energiereichsten CO-Wellenzahlen ($\nu(\text{A}_1^b)$ -Bande) und eine starke Tieffeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-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 Thalliumatom 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 $[\{\text{Na}(\text{OrBu})_3\text{Sn}\}_2]^{(3)}$ in einer heterogenen Reaktion mit InBr [Gl. (b)].



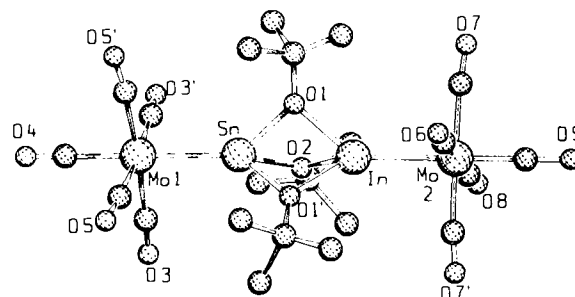
Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, das offenbar über die Bildung eines Arenkomplexes⁽⁴⁾ zu einer teilweisen Auflösung von InBr führt. Das monomere Produkt 4 ist wie 1 in unpolaren Solventien löslich, zeigt eine ähnliche ¹¹⁹Sn-Absorption (Tabelle 2) und kristallisiert isotyp (Tabelle 1). Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat 4 eine verzerrt bipyramidale InO_3Sn -Struktur mit In und Sn in den apicalen und den drei Sauerstoffatomen in den äquatorialen Positionen. Im Vergleich zu 1 befindet sich das Indiumatom erwartungsgemäß näher an der O_3 -Ebene als das Thalliumatom; die Abstände zu den Sauerstoffatomen liegen im normalen Bereich (siehe auch Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid⁽¹⁵⁾).

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)].



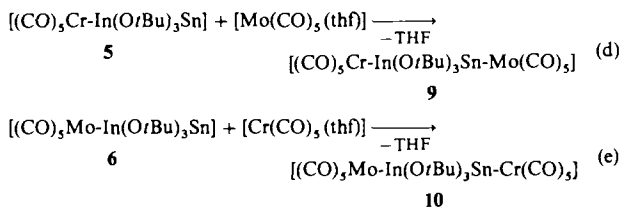
Im Unterschied zu 2 und 3 sind in 5 und 6 die Übergangsmetallatome nicht am Zinn-, sondern am Indiumatom koordiniert. Dies läßt sich im Vergleich zu 4 an der Hochfeldverschiebung des ¹¹⁹Sn-NMR-Signals ablesen (6: $\Delta\delta = -95.96$) und an den Wellenzahlen der $\nu(\text{A}_1^b)$ -Schwingung, die 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 $\nu(\text{A}_1^b)$ -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 $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ 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) unterschei-

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

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\nu(\text{A}_1^b)$	$\nu(\text{übrige CO})$
$[\text{Ti}(\text{OrBu})_3\text{Sn}]$ 1	1.32	–78.72[a]	–	–
$[\text{In}(\text{OrBu})_3\text{Sn}]$ 4	1.37	–77.27	–	–
$[\text{Ti}(\text{OrBu})_3\text{Sn}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ 2	1.31	–	2060 (m)	1970 (sh) 1920 (vs)
$[\text{Ti}(\text{OrBu})_3\text{Sn}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$ 3	1.31	+18.32	2070 (m)	1980 (sh) 1930 (vs)
$[\text{Sn}(\text{OrBu})_3\text{In}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ 5	1.23	–	2033 (m)	1968 (w) 1913 (vs)
$[\text{Sn}(\text{OrBu})_3\text{In}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$ 6	1.23	–173.23	2051 (m)	1925 (vs)
$[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Sn}(\text{OrBu})_3\text{In}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ 7	1.27	–	2058 (m)	1975 (sh) 2041 (m)
$[(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{Sn}(\text{OrBu})_3\text{In}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$ 8	1.28	–	2069 (m)	1925 (vs, br) 1965 (s)
$[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{In}(\text{OrBu})_3\text{Sn}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$ 9	1.28	–	2050 (m)	1915 (vs, br) 2069 (m)
$[(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{In}(\text{OrBu})_3\text{Sn}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ 10	1.28	–	2033 (m)	1978 (sh) 1950 (vs) 1930 (vs) 1912 (vs)
			2059 (m)	1975 (sh)
			2051 (m)	1930 (vs) 1912 (vs)

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

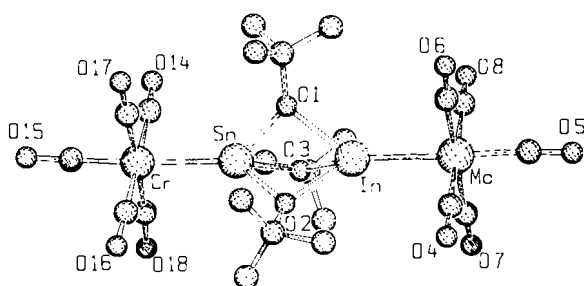


Abb. 3. Molekülstruktur von 10 im Kristall [2]. Im Unterschied zu 8 sind die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen eklipsiert angeordnet.

den^[6]. Die Röntgenstrukturanalyse von 10 (Abb. 3, Tabelle 1) beweist auch hier die nahezu lineare Anordnung der Metallatome ($\text{Mo}-\text{In} \cdots \text{Sn} = 178.1(1)^\circ$, $\text{Cr}-\text{Sn} \cdots \text{In} = 179.7(1)^\circ$). Ein Austausch der Sn- und In-Positionen in der Strukturanalyse führt hier und bei 8 zu schlechteren U-Werten. Wie bei 8 bewirken die Additionen der $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragmente an 4 ein Zusammenrücken der Hauptgruppenmetalle ($\Delta d = 0.113 \text{ \AA}$) und eine Ladungsverschiebung vom Indium zum Zinn. Aufgrund der im Vergleich zur Mo-Sn-Bindung in 8 kürzeren Cr-Sn-Bindung ist die Ladungsverschiebung jedoch weniger stark ausgeprägt.

Arbeitsvorschrift

4: 1.0 mmol $[\text{Ti}(\text{OrBu})_3\text{Sn}]$ [1] oder 0.5 mmol $[\{\text{Na}(\text{OrBu})_2\text{Sn}\}_2]$ [3] werden in 15 mL Toluol bei 110°C 5 bzw. 40 h mit 1.4 mmol Indium(I)-bromid gerührt. Nach Abfiltrieren vom unlöslichen Rückstand, der etwas Indium enthalten kann, und Einengen des Lösungsmittels sublimieren bei $30^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.42 g (92%) bzw. 0.41 g (90%) 4; $\text{Fp} = 41^\circ\text{C}$.

2, 3 und 5–10: 1 oder 4 wird mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ unter Rückfluß in Toluol gerührt. Alternativ kann auch das Metallcarbonyl in THF zunächst photolytisiert und dann mit 1 oder 4 in Toluol versetzt werden. Bei 9 und 10 geht man von 5 bzw. 6 aus, bei deren Darstellung die Molverhältnisse genau eingehalten werden müssen. Alle erhaltenen Verbindungen werden über Sublimation oder Umkristallisation gereinigt und liefern korrekte Elementaranalysen (C, H, Metall).

Eingegangen am 27. August 1990 [Z 4155]

CAS-Registry-Nummern:

1, 83437-08-5; 2, 131010-15-6; 3, 131010-16-7; 4, 131010-17-8; 5, 131010-18-9; 6, 131010-19-0; 7, 131010-20-3; 8, 131010-21-4; 9, 131010-22-5; 10, 131010-23-6; $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, 13007-92-6; $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, 13939-06-5; $[\text{Na}(\text{OrBu})_2\text{Sn}]$, 105803-03-0; $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, 15038-41-2; $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, 53248-43-4; In, 7440-74-6; Mo, 7439-98-7; Cr, 7440-47-3; Sn, 7440-31-5.

- [1] M. Veith, R. Rösler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 858.
- [2] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 3, 4, 8 und 10 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54897, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1071.
- [4] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [5] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1383.
- [6] 9 kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 14.93(2)$, $b = 14.33(2)$, $c = 15.46(2) \text{ \AA}$.
- [7] Fp. Kp. Ausbeute: 2: 104°C , $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 50%; 3: 107°C , $45^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 70%; 5: 101°C , $44^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 50%; 6: 103°C , $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 25%; 7: 148°C (Zers.), –, 80%; 8: 150°C (Zers.), –, 64%; 9: 143°C (Zers.), –, 58%; 10: 145°C (Zers.), –, 75%.
- [8] E. Keller, SCHAKAL-86, Universität Freiburg 1986.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-86 (Program for Crystal Structure Determination), Universität Göttingen 1986.

Selektive Halogenierung von Cyclomaltooligosacchariden in C6-Position und Synthese von Per(3,6-anhydro)cyclomaltooligosacchariden

Von Andrée Gadelle und Jacques Defaye*

6-Desoxy-halogen-cyclomaltooligosaccharide sind interessante reaktive Zwischenprodukte bei der Modifizierung der Löslichkeit und der Einschluß-Eigenschaften von Cyclomaltooligosacchariden^[1, 2]. Diese Verbindungen werden hauptsächlich durch Umsetzung acylierter 6-Sulfonate mit Halogenidsalzen hergestellt. Die direkte Sulfonierung der C6-Positionen von Cyclomaltooligosacchariden ist zwar beschrieben, verläuft jedoch häufig mit niedriger Ausbeute und geringer Selektivität^[1, 3, 4], und auch der anschließende Austausch gegen das Halogenid ist kein quantitativer Prozeß^[5]. Einen verbesserten Zugang zu derartigen Strukturen beschreiben Takeo et al.^[6], die durch direkte Bromierung von cyclischen Oligosacchariden mit Methansulfonylbromid in DMF Per(6-brom-6-desoxy)cyclomaltooligosaccharide erhalten konnten. Bei dieser Halogenierungsmethode bildet sich vermutlich zunächst in situ ein bromiertes Dimethylammoniumbromid. Der weitere Verlauf der Reaktion dürfte der Aktivierung von Alkoholen bei nucleophilen Substitutionen über Vilsmeier-Haack-Komplexe ähneln^[3, 7]. Wir haben aus Amylose unter diesen Bedingungen methansulfonylierte Produkte erhalten^[8]. Schrittweise Abänderung des Verfahrens unter Verwendung von reinem kristallinem Vilsmeier-Bromid, das aus Triphenylphosphan und Brom in DMF hergestellt wurde, ergab in unserem Fall 6-Brom-6-desoxy-amylose mit guter Ausbeute und hoher Reinheit^[8]. Wir beschreiben nun die Anwendung dieser Methode zur Synthese von 6-Desoxy-halogen-cyclomaltooligosacchariden und die Umsetzung dieser Produkte zu Per(3,6-anhydro)-Derivaten.

Da Vilsmeier-Iodide, die sich durch Umsetzung von Iod und Triphenylphosphan in DMF bilden, nicht so einfach zu isolieren sind wie die entsprechenden Bromide^[8], wurden die Iodierungen in situ durchgeführt. Setzt man Cyclomaltohexaamylose 1 oder Cyclomaltoheptaamylose 2 in DMF 15 h bei 80°C mit Triphenylphosphan und Iod um und fügt der Lösung Natriummethanolat zu, um die entstehenden

[*] Dr. J. Defaye, Dr. A. Gadelle
Département de Recherche Fondamentale
Laboratoires de Chimie et CNRS (SD15509)
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
BP 85 X, F-38041 Grenoble (Frankreich)