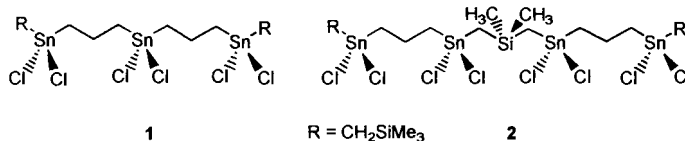
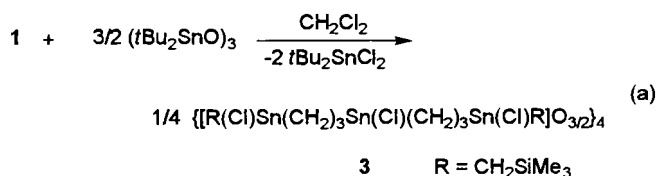


- [3] Für Beispiele von RCMs mit Wasserstoffbrückenbindungen siehe a) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855; b) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *ibid.* **1995**, *117*, 12364; c) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *118*, 9606.
- [4] Für Beispiele von RCMs konformativ gehinderter Diene siehe S. J. Miller, S. H. Kim, Z. R. Chen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2108.
- [5] M. D. E. Forbes, J. T. Patton, T. L. Myers, H. D. Maynard, D. W. Smith, G. R. Shultz, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10978.
- [6] Für Beispiele von RCMs ohne konformative Einschränkungen siehe A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942.
- [7] *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**.
- [8] Zur Darstellung von **3** ( $n = 2$ ) in Abwesenheit von Templaten siehe B. König, C. Horn, *Synlett*, **1996**, 1013.
- [9] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*; Academic Press, London, **1997**; b) Z. R. Chen, J. P. Claverie, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2147.
- [10] Frühere Versuche zur templatgesteuerten Ringschlußmetathese von **2** ( $n = 1$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH ergaben nicht **3** ( $n = 1$ ), sondern führten hauptsächlich zu dem Isomerisierungsprodukt, das auch bei ADMET-Polymerisation von **2** ( $n = 1$ ) beobachtet wurde; C. Fraser, R. H. Grubbs, unveröffentlichte Resultate.
- [11] Das RCM-Verfahren wurde schon zur Synthese anderer supramolekularer Systeme in guten Ausbeuten eingesetzt; B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, Nr. 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 12.

Seit einiger Zeit arbeiten wir an einer Verknüpfung von dimeren Leiteinheiten des Typs **A**. Wir konnten zeigen,<sup>[1,2]</sup> daß bei der Reaktion von 1,3-Bis[(trimethylsilylmethyl)dichlorstannyl]propan  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2]_2\text{CH}_2$  mit Di-*tert*-butylzinn-oxid ( $t\text{Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> die trimethylenverbrückte Doppelleiterstruktur des Typs **B** gebildet wird. Damit stellte sich für uns die Frage, ob ausgehend von den Tri- und Tetrazinnverbindungen **1** bzw. **2** der Aufbau säulenförmiger Drei- bzw. Vierfachleiterstrukturen gelingt.



Die Umsetzung von **1** mit ( $t\text{Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> führt gemäß Gleichung (a) in quantitativer Ausbeute zu kristallinem **3**. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[1,3]</sup> von **3** zeigt eine dreifache Leiterstruktur (Abb. 1), in der drei annähernd planare  $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Schichten

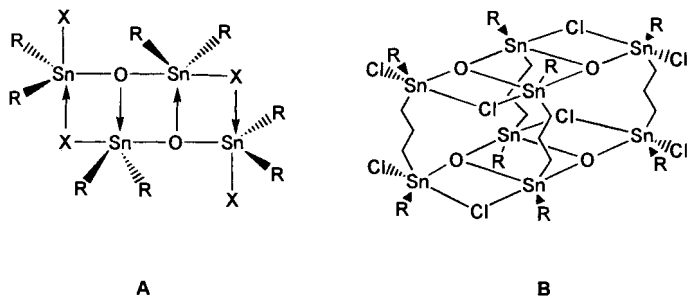


## Trimethylenverbrückte Tri- und Tetrazinnverbindungen – Bausteine für ungewöhnliche Doppel- und Dreifach-Leiterstrukturen\*\*

Michael Mehring, Markus Schürmann, Hans Reuter, Dainis Dakternieks und Klaus Jurkschat\*

Professor Adolf Zschunke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kontrollierte Hydrolyse von Diorganozinndichloriden führt im allgemeinen zu dimeren Tetraorganodistannoxanen ( $\text{R}_2\text{XSnOSnXR}_2$ ) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$ ) des Typs **A**. Diese Verbindun-



gen sind sowohl aufgrund ihres interessanten Strukturprinzips<sup>[1–5a]</sup> als auch ihrer Anwendungen als Katalysatoren in der Organischen Chemie<sup>[6–11]</sup> von großem Interesse. Das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindungsklasse ist eine planare  $\text{Sn}_4\text{X}_4\text{O}_2$ -Schicht mit einem zentrosymmetrischen  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ -Ring. Ein solcher Aufbau wird als „Leiterstruktur“ bezeichnet und ist ein häufig anzutreffendes Strukturkonzept.<sup>[15]</sup>

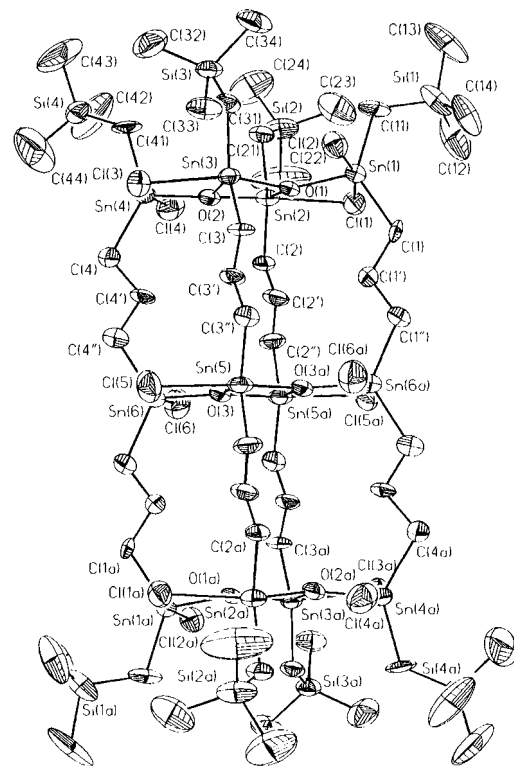


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (SHELXTL-Plus, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{terminal}}$  2.428(5)–2.434(6),  $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{verbrückend}}$  2.616(5)–2.783(6),  $\text{Sn}-\text{O}_{\text{aqu}}$  2.003(11)–2.032(11),  $\text{Sn}-\text{O}_{\text{ax}}$  2.127(11)–2.155(11);  $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{ax}}$  150.2(3)–151.8(3),  $\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{ax}}$  164.9(2)–166.1(2),  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ -Ringe:  $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$  73.2(4)–73.8(4),  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$  105.6(5)–106.3(5),  $\text{Sn}_2\text{ClO}$ -Ringe:  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$  122.6(5)–130.6(6),  $\text{Sn}-\text{Cl}-\text{Sn}$  81.53(14)–83.7(2),  $\text{O}-\text{Sn}-\text{Cl}$  74.8(3)–78.1(3),  $\text{C}-\text{Sn}(1,2,3,4)-\text{C}$  130.8(7)–136.4(6),  $\text{C}-\text{Sn}(5,6)-\text{C}$  122.3(7)–123.7(7).

[\*] Prof. Dr. K. Jurkschat, Dipl.-Chem. M. Mehring, Dr. M. Schürmann  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität  
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund  
E-mail: kjur@platon.chemie.uni-dortmund.de

Prof. Dr. H. Reuter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Osnabrück  
Prof. Dr. D. Dakternieks  
Deakin University, Department of Chemistry  
Geelong, Vic. 3217 (Australien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

durch je vier Trimethylenketten miteinander verknüpft sind. Die gemittelte Abweichung der Atome von der mittleren Ebene beträgt  $0.024 \text{ \AA}$  und ist damit geringer im Vergleich mit der der äußeren Schichten ( $0.182 \text{ \AA}$ ). Analog zu **B**<sup>[12]</sup> sind alle Sn-Atome pentakoordiniert und verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Die Festkörperstruktur bleibt auch in Lösung erhalten. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}_{\text{Kap}}$  zeigt vier Signale bei  $\delta = -94.0, -114.4, -134.0, -142.8$  mit einem Integralverhältnis von 2:1:2:1. Die  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten ( $61\text{--}65 \text{ Hz}$ ) liegen im gleichen Bereich wie die der dimeren Tetraorganodistannoxane<sup>[14]</sup> und der Doppelleiterstruktur **B**. Auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in dem zwei Signalsätze mit je fünf Signalen auftreten, ist mit der Dreifachleiterstruktur in Einklang.

Setzt man **2** mit  $(t\text{Bu}_2\text{SnO})_3$  um, so erhält man **4** als farblosen Festkörper [Gl. (b)]. Die Struktur<sup>[15]</sup> von **4** im Kristall ist in

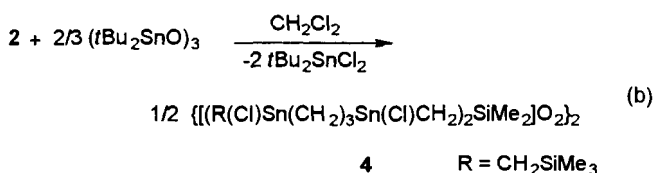


Abbildung 2 gezeigt. Wie in der Doppelleiter des Typs **B** sind auch in **4** zwei  $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Schichten über vier Trimethylenketten miteinander verknüpft. Bindungslängen und Bindungswinkel

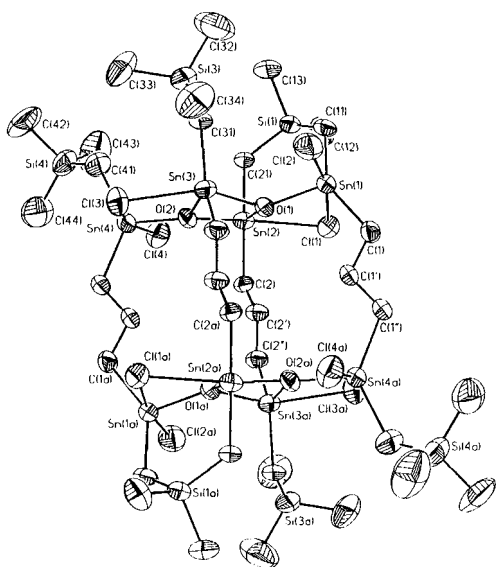
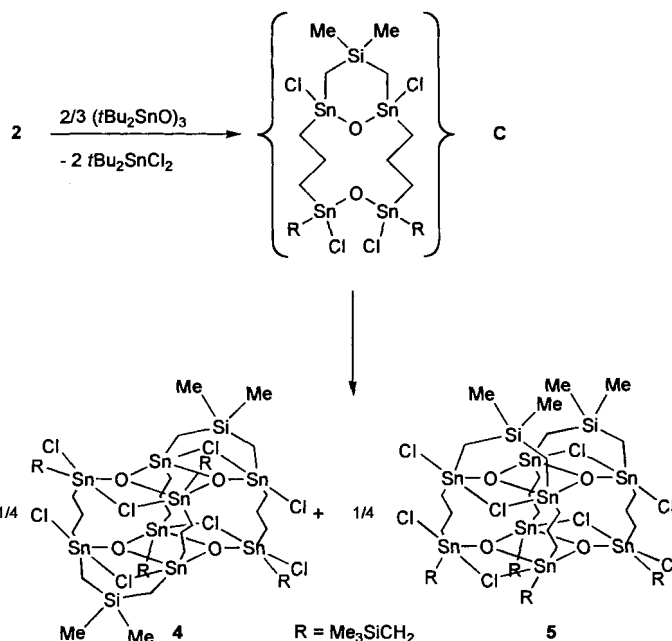


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (SHELXTL-Plus, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Sn-Cl}_{\text{terminal}} 2.448(3)\text{--}2.463(3)$ ,  $\text{Sn-Cl}_{\text{verbrückend}} 2.673(3)\text{--}2.781(3)$ ,  $\text{Sn-O}_{\text{aq}} 2.016(5)\text{--}2.055(5)$ ,  $\text{Sn-O}_{\text{ax}} 2.119(5)\text{--}2.145(5)$ ;  $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Sn-Cl}_{\text{ax}} 148.45(14)\text{--}150.9(2)$ ,  $\text{Cl}(1)\text{-Sn}(1)\text{-Cl}(2) 169.02(8)$ ,  $\text{Cl}(3)\text{-Sn}(4)\text{-Cl}(4) 160.48(8)$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ -Ringe:  $\text{O-Sn-O} 73.6(2), 74.1(2)$ ,  $\text{Sn-O-Sn} 104.0(2), 105.0(2)$ ,  $\text{Sn}_2\text{ClO}$ -Ringe:  $\text{Sn-O-Sn} 115.7(2), 123.5(3)$ ,  $\text{Sn-Cl-Sn} 79.27(8), 82.19(8)$ ,  $\text{O-Sn-Cl} 75.0(2)\text{--}79.8(2)$ ,  $\text{C-Sn-C} 131.9(4)\text{--}141.4(3)$ .

ähneln den für **B** und **3** ermittelten Werten. Die Besonderheit der Struktur von **4** liegt in der zusätzlichen Verknüpfung von je zwei Zinnatomen einer  $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Schicht durch eine  $\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-CH}_2$ -Brücke. Dadurch kommt es im Vergleich zu **3** zu einer stärkeren Verzerrung der  $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Schichten (mittlere Abweichung der Atome von der Ebene  $0.260 \text{ \AA}$ ). Wie bei **3** bleibt auch bei **4** die Festkörperstruktur in Lösung erhalten, wie die

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt vier Signale gleicher Intensität bei  $\delta = -91.2, -106.7, -129.4, -141.7$ . Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten zwei gleich intensive Signalsätze mit je sieben Signalen auf. Die Bildung von **4** wird durch Annahme des in Schema 1 gezeigten Reaktionsablaufs verständlich. Zunächst bildet sich der Bicyclus **C**, aus dem im Sinne einer Kopf-Schwanz-Dimerisierung **4** entsteht. Das ebenfalls zu erwartende Kopf-Kopf-Dimer **5** konnte bislang nur in Lösung neben **4**



Schema 1. Möglicher Bildungsmechanismus von **4** und **5**.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. So treten im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion nach Gleichung (b) neben den vier Signalen für **4** vier weitere Signale von untereinander gleicher Intensität bei  $\delta = -99.4, -121.3, -133.7, -141.3$  auf, und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei weitere Signalsätze gleicher Intensität mit je sieben Signalen neben den vierzehn Signalen von **4**. In einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von einkristallinem **4** beobachtet man auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur keine partielle Umwandlung in **5**. Verbindung **4** ist kinetisch stabil und nicht im Gleichgewicht mit **C**.

Die Bildung der beiden neuen Leiterstrukturen **3** und **4** verdeutlicht Ausbaufähigkeit und Grenzen des Strukturkonzepts. Daß **4** keine Tetraleiterstruktur bildet, sondern in eine „gefaltete“ Doppelleiterstruktur ausweicht, könnte am zusätzlichen Entropiegewinn durch Bildung des  $\text{Si-CH}_2\text{-Sn-O-Sn-CH}_2$ -Sechsringschelats im Intermediat **C** (Schema 1) liegen. Wir untersuchen zur Zeit, ob die Variation des Restes **R** oder die Veränderung der Kettenlänge die Bildung von Leiterstrukturen der Typen **B** und **C** signifikant beeinflussen.

#### Experimentelles

**1:** Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus  $20 \text{ g}$  ( $41 \text{ mmol}$ )  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ph}_2\text{Sn-}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  [**16**] und  $1.21 \text{ g}$  ( $49 \text{ mmol}$ )  $\text{Mg}$  in  $130 \text{ mL}$   $\text{Et}_2\text{O}$ , werden  $5.15 \text{ g}$  ( $15 \text{ mmol}$ )  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  in  $60 \text{ mL}$   $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$  (3:1) getropft. Man erhitzt  $12 \text{ h}$  unter Rückfluß, hydrolysiert, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die flüssigen Nebenprodukte werden bei  $10^{-5} \text{ Torr}$  und  $130^\circ\text{C}$  abdestilliert. Zu dem öligen Rückstand ( $10.6 \text{ g}$ ) in  $40 \text{ mL}$  Aceton werden unter Eiskühlung  $15.34 \text{ g}$  ( $56 \text{ mmol}$ )  $\text{HgCl}_2$ , gelöst in  $120 \text{ mL}$  Aceton, zuge tropft. Entstandenes  $\text{PhHgCl}$  wird abfiltriert, das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals aus *n*-Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhält 2.50 g **1** als farblosen Feststoff (20% bezogen auf eingesetztes Ph<sub>3</sub>SnCl<sub>2</sub>). – <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, CHCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O<sub>Kap</sub>): δ = 90.4 (<sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 169 Hz), 125.6 (<sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 171 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.22 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 0.93 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 92 Hz, 4H, SnCH<sub>2</sub>), 1.86 (t, 4H, CH<sub>2</sub>Sn), 1.99 (t, 4H, CH<sub>2</sub>Sn), 2.39 (quint, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) = 52 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) = 27 Hz, Me<sub>3</sub>Si), 12.08 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn) = 295 Hz, SnCH<sub>2</sub>Si), 20.87, 29.25, 29.38 (CH<sub>2</sub>); Schmp. 81–82 °C; C,H-Analyse: ber. für C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>: C 20.33, H 4.11; gef. C 20.40, H 4.28.

**2:** Es wird eine Grignard-Lösung aus 20 g (46 mmol) (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br [**16**] und 4.5 g (185 mmol) Mg in 150 mL Et<sub>2</sub>O hergestellt. Man filtriert das überschüssige Mg ab und gibt 11.7 g (18 mmol) (Ph<sub>3</sub>FSnCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> [**17**] portionsweise zu der hellbraunen Lösung. Man erhitzt 12 h unter Rückfluß, arbeitet analog zu **1** auf und entfernt die flüssigen Nebenprodukte bei 10<sup>–5</sup> Torr und 160 °C. Als Rückstand erhält man 16.10 g [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (63%) als gelbes Öl (<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –63.7, –64.9). Zu 4.00 g (2.79 mmol) dieser Verbindung in 30 mL Aceton wird eine Lösung von 6.36 g (23.44 mmol) HgCl<sub>2</sub> in 30 mL Aceton unter Eiskühlung zugetropft. Es wird 12 h gerührt, PhHgCl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand suspendiert man in 100 mL Diethylether und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Feststoff 18 h im Soxhlet-Extraktor mit 50 mL *n*-Pentan gewaschen. Der in *n*-Pentan unlösliche Feststoff wird in 100 mL Diethylether aufgenommen, die trübe Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand erhält man **2** (2.00 g, 65%) als farblosen Feststoff. – <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118.0 (<sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 159 Hz), 131.1 (<sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 169 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.18 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 0.37 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.89 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 91 Hz, 4H, SnCH<sub>2</sub>Si), 1.04 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 79 Hz, 4H, SnCH<sub>2</sub>Si), 1.82 (t, 4H, CH<sub>2</sub>Sn), 1.93 (t, 4H, CH<sub>2</sub>Sn), 2.33 (quint, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (SiMe<sub>3</sub>), 1.19 (SiMe<sub>2</sub>), 12.04, 12.44 (SnCH<sub>2</sub>Si), 20.80 (CH<sub>2</sub>), 29.27, 30.42 (CH<sub>2</sub>Sn); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.66 (<sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>119</sup>Sn) = 35 Hz, SiMe<sub>2</sub>), 5.55 (<sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>119</sup>Sn) = 49 Hz, SiMe<sub>2</sub>); Schmp. 79–81 °C; C,H-Analyse: ber. für C<sub>18</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>: C 19.60, H 3.99; gef. C 19.20, H 3.92.

**3:** Zu einer Lösung von 500 mg (0.60 mmol) **1** in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 225 mg (0.30 mmol) (tBu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> portionsweise gegeben und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit wenig *n*-Hexan und kristallisiert aus Chloroform. Man erhält 430 mg **3** (96%) als farblose Kristalle. – <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O<sub>Kap</sub>): δ = –94.0 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 65 Hz), –114.4 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 62 Hz), –134.0 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 65 Hz), –142.8 (<sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn) = 61 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.17 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si), 0.23 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si), 0.85 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 120 Hz, 8H, SnCH<sub>2</sub>Si), 0.96 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) = 122 Hz, 8H, SnCH<sub>2</sub>Si), 1.73 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.02 (t, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (t, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21, 1.74 (Me<sub>3</sub>Si), 17.48, 20.34, 20.48, 20.92 (SnCH<sub>2</sub>Si), 34.96, 35.56 (CH<sub>2</sub>Sn), 35.93, 39.56 (CH<sub>2</sub>); Schmp. 297–299 °C; C,H-Analyse: ber. für C<sub>56</sub>H<sub>136</sub>Cl<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>12</sub>: C 22.58, H 4.56; gef. C 23.12, H 4.76.

**4:** Zu einer Lösung von 607 mg (0.55 mmol) **2** in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 273 mg (0.37 mmol) (tBu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> portionsweise gegeben und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit wenig *n*-Hexan und kristallisiert aus Toluol. Man erhält 180 mg **4** (37%) als farblose Kristalle. – <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –91.2, –106.7, –129.4, –141.7; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.12 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si), 0.19 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si), 0.26, 0.35 (s, 24H, SiMe<sub>2</sub>), 0.86, 0.95, 0.97, 0.98 (s, 32H, SiCH<sub>2</sub>), 2.05, 2.15 (t, 16H, SnCH<sub>2</sub>), 2.64 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18, 1.67 (Me<sub>3</sub>Si), 4.06, 5.96 (SiMe<sub>2</sub>), 14.71, 16.96, 17.00, 20.37 (SnCH<sub>2</sub>Si), 20.64, 20.98 (CH<sub>2</sub>), 30.90, 34.27, 37.90, 38.01 (CH<sub>2</sub>Sn). Schmp. 259–261 °C; C,H-Analyse: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>88</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>8</sub>: C 21.77, H 4.43; gef. C 21.21, H 4.25.

Eingegangen am 18. November 1996,  
veränderte Fassung am 31. Januar 1997 [Z 9793]

**Stichworte:** Leiterstrukturen · Strukturaufklärung · Zinn

- [1] D. C. Gross, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2355.
- [2] P. G. Harrison, M. J. Begley, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213.
- [3] S.-G. Teoh, E.-S. Looi, S.-B. Teo, S.-W. Ng, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 57.
- [4] S. P. Narula, S. Kaur, R. Shankar, S. K. Bharadwaj, R. K. Chadha, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 181.
- [5] a) C. Vatsa, V. K. Jain, T. Kesavedas, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 157, zit. Lit.; b) J. J. Daly, F. Sanz, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1879; c) A. J. Banister, W. Clegg, W. R. Gill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 850; d) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4719; e) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775; f) B. Neumüller, F. Gahlmann, M. Schäfer, S. Magull, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 263; g) P. Losier, J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.

- [6] a) J. Otera, T. Yano, A. Kawabata, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2383; b) J. Otera, T. Yano, Y. Himeno, H. Nozaki, *ibid.* **1986**, *27*, 4501; c) J. Otera, H. Nozaki, *ibid.* **1986**, *27*, 5743.
- [7] a) J. Otera, N. Dan-Oh, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5307; b) J. Otera, S. Ioka, H. Nozaki, *ibid.* **1989**, *54*, 4013.
- [8] J. Otera, N. Dan-Oh, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1449.
- [9] J. Otera, N. Dan-Oh, H. Nozaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1742.
- [10] J. Otera, K. Kawada, T. Yano, *Chem. Lett.* **1996**, 225.
- [11] R. P. Houghton, A. W. Mulvaney, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 107.
- [12] D. Dakternieks, K. Jurkschat, D. Schollmeyer, H. Wu, *Organometallics* **1994**, *13*, 4121.
- [13] Kristallstrukturdaten für **3**: C<sub>56</sub>H<sub>136</sub>Cl<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>12</sub>, *M<sub>r</sub>* = 2980.05, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 31.4100(17), *b* = 24.100(13), *c* = 21.602(12) Å, β = 125.34(4)°, *V* = 13 339(15) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.484 g cm<sup>–3</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 20.5°, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω/2θ-Messung, *T* = 200 K, 7428 gemessene Reflexe mit einem Siemens-P4-Diffraktometer, 5858 unabhängige Reflexe (*R<sub>int</sub>* = 0.0464), Verfeinerung auf der Basis von 5858 Reflexen, keine σ-Grenzen, keine Absorptionskorrekturen, Lp-Korrekturen, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, 426 Parameter, H-Atome wurden in idealisierten Positionen verfeinert, *R*1 = 0.0889, *wR*2 = 0.1942, *R*1 = 0.0673, *wR*2 = 0.01772 (*I* > 2σ1 entsprechend 4535 Reflexen), Vollmatrix-Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> unter Verwendung von SHELXL-93, größter positiver und größter negativer Differenzpeak 1.300 bzw. –1.029 e Å<sup>–3</sup> [15].
- [14] T. Yano, K. Nakashima, J. Otera, R. Okawara, *Organometallics* **1985**, *4*, 1501.
- [15] Kristallstrukturdaten für **4**: C<sub>36</sub>H<sub>88</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>Sn<sub>8</sub> × 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *M<sub>r</sub>* = 2170.99, trillin, Raumgruppe *P*1, *a* = 12.724(3), *b* = 13.002(13), *c* = 14.334(11) Å, α = 107.30(7), β = 106.64(4), γ = 103.36(4)°, *V* = 2036(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, ρ<sub>ber.</sub> = 1.771 g cm<sup>–3</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 25.0°, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω/2θ-Messung, *T* = 291 K, 7480 gemessene Reflexe mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 7128 unabhängige Reflexe (*R<sub>int</sub>* = 0.0334), Verfeinerung auf der Basis von 7128 Reflexen, keine σ-Grenzen, keine Absorptionskorrekturen, Lp-Korrekturen, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert außer dem Solvensmolekül Toluol, 311 Parameter, H-Atome wurden in idealisierten Positionen verfeinert, *R*1 = 0.1260, *wR*2 = 0.0960, *R*1 = 0.0473, *wR*2 = 0.0802 (*I* > 2σ1 entsprechend 3483 Reflexen), Vollmatrix-Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> unter Verwendung von SHELXL-93, größter positiver und größter negativer Differenzpeak 0.747 bzw. –0.558 e Å<sup>–3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-171“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [16] M. Gielen, J. Topart, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1971**, *80*, 655. Die beschriebenen Verbindungen wurden nach einer Vorschrift für Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>X (X = Cl, Br) synthetisiert.
- [17] (Ph<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (Schmp. 91–92 °C, <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –89.7) wird durch Reaktion von Me<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>MgCl)<sub>2</sub> mit Ph<sub>3</sub>SnCl hergestellt und durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Iod und anschließender Umsetzung mit einer wäßrigen Kaliumfluoridlösung in das in organischen Solventen schwerlösliche Zinnfluorid (Ph<sub>3</sub>FSnCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> überführt.

## Synthese von Enopeptin B aus *Streptomyces* sp. RK-1051\*\*

Ulrich Schmidt,\* Karin Neumann, Andreas Schumacher und Steffen Weinbrenner

1991 wurden die eng verwandten Enopeptine A **1** und B **2** (Schema 1) aus der Kulturflüssigkeit von *Streptomyces* sp. RK-1051 erstmals isoliert und ihre Strukturen aufgeklärt.<sup>[1]</sup> In ihnen

[\*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. K. Neumann, Dr. A. Schumacher, Dr. S. Weinbrenner  
Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/685-4321

[\*\*] Über Aminosäuren und Peptide, 103. Mitteilung. Über Cyclopeptide, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 102. bzw. 31. Mitteilung: [3 b].