

Tabelle 1. Einige Eigenschaften der Produkte vom Typ (3), (4) und (5). d: R¹ = CH₃, R² = H; e: R¹ = C₂H₅, R² = CH₃; f: R¹ = R² = (CH₂)₃ [a].

	R ¹	R ²	Fp [°C]	¹ H-NMR [b]
(3a)	n-C ₃ H ₇	H	Öl	0.87 (3H, t, 7 Hz), 2.05 (9H, s), 3.77 (3H, s), 5.57 (1H, d, 2 Hz)
(3b)	i-C ₃ H ₇	H	Öl	1.20 (6H, d, 7 Hz), 2.05 (9H, s), 3.77 (3H, s), 5.73 (1H, d, 2 Hz)
(3c)	t-C ₄ H ₉	H	125 (Ether)	1.60 (9H, s), 2.00 (9H, s), 3.77 (3H, s), 5.33 (1H, d, 2 Hz)
	Fp [°C]	UV [d]	¹ H-NMR [b]	
(4a)	Harz	300 (200), 230 (4300)	0.80 (3H, t), 1.50 (2H, q), 4.87 (1H, d, 2 Hz), 5.56 (2H, m)	
(4b)	Harz	300 (350), 230 (4280)	1.17 (6H, d, 7 Hz), 5.63 (2H, s)	
(4c)	86	300 (100), 234 (510)	1.55 (9H, s), 4.75 (1H, d, 2 Hz), 4.95 (2H, s)	
	Fp [°C]	¹ H-NMR [b]		UV [d]
(5a)	128	0.80 (3H, t, 7 Hz), 1.50 (2H, q), 4.80 (1H, d, 2 Hz), 5.65 (2H, m)		300 (190), 230 (6000)

[a] Von allen neu dargestellten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Bei den NMR-Spektren sind nur die Signale angegeben, die sich eindeutig zuordnen lassen. [b] In CDCl₃, δ-Werte, Kopplungskonstanten J. [c] ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=95.8; UV (CH₃OH): λ=300 (ε=180), 234 nm (5150). [d] In CH₃OH, λ [nm] (ε).

Glucuronid (3a) (siehe Tabelle 1). Analog lassen sich (3b) und (3c) gewinnen. Die Kopplungskonstanten von 1-H und 2-H zeigen die Zugehörigkeit der Verbindungen (3) zur α-Reihe. Alle Versuche, (3d), (3e) oder (3f) unter den gleichen Bedingungen darzustellen, sind bisher fehlgeschlagen^[9].

Da nur mit Pyridin als Base (ohne Zusatz von BF₃·Et₂O) die gleichen Ausbeuten erhalten wurden, haben wir statt Pyridin ein vernetztes Polyvinylpyridin^[10] verwendet. Dadurch wurde die Reaktion beschleunigt, ohne daß sich die Selektivität der Produktbildung änderte.

Verseifung mit 10% methanolischer KOH und Chromatographie an Dowex 50 WX 12 (50–100 mesh, H⁺-Form/H₂O) führte zu den Glucuronsäuren (4a), (4b) und (4c) (siehe Tabelle 1). Auch hier belegen die ¹H-NMR-Daten die Zugehörigkeit zur α-Reihe.

Daß sich die Säuren (4) unter den sauren Bedingungen des Ionenaustausches nicht verändern, wurde durch Umsetzung von (3a) mit NH₃/CH₃OH zum Amid (5a) gezeigt. Aus der Glucuronsäure (4a) wird mit etherischer Diazomethan-Lösung und anschließend mit NH₃/CH₃OH das gleiche Amid (5a) (Fp=128 °C) wie aus (3a) erhalten.

Eingegangen am 24. September 1979 [Z 459]

[1] E. C. Miller, Cancer Res. 38, 1479 (1978); R. E. Lyle, H. M. Fribush, S. Singh, F. E. Saavedra, G. G. Lyle, R. Barton, S. Yoder, M. K. Jacobson, ACS Symp. Ser. 101, 39 (1979).

[2] K. W. Bock, Arch. Toxikol. 39, 77 (1977); siehe auch W. Forth, D. Henschler, W. Rummel: Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. Wissenschaftsverlag B.I., Mannheim 1977.

[3] H. Druckrey, R. Preußmann, S. Ivankovic, D. Schmähl, Z. Krebsforsch. 69, 103 (1967).

[4] M. Wießler, Angew. Chem. 86, 817 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 743 (1974); ACS Symp. Ser. 101, 57 (1979); siehe auch J. E. Baldwin, A. Scott, S. E. Branz, S. R. Tannenbaum, L. Green, J. Org. Chem. 43, 2457 (1978).

[5] Vgl. R. Brossmer, V. Eschenfelder, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 967.

[6] N. Praudic, D. Kegljevic, J. Chem. Soc. 1964, 4633; W. D. S. Bowering, T. E. Timell, J. Am. Chem. Soc. 82, 2827 (1960).

[7] ¹H-NMR (CDCl₃): δ=5.50, J=2 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=95.3. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum läßt sich C-1 eindeutig zuordnen, denn das ¹³C-Signal für C-1 der Glucuronsäuren ist in der β-Reihe um etwa 3 ppm nach höherem Feld verschoben; Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-O-benzyl-β-D-glucuronat: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=99.4.

[8] Vgl. M. Kühn, A. von Wartburg, Helv. Chem. Acta 51, 1631 (1968).

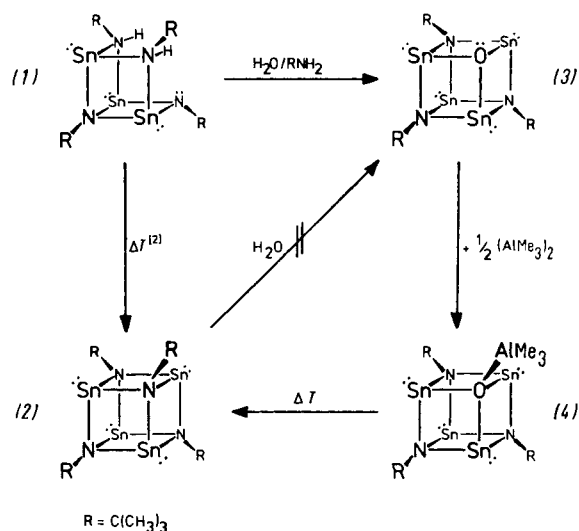
[9] Das gleiche Verhalten läßt sich bei der Umsetzung von (1a) bis (1f) mit 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucose beobachten. Auch hier können nur die (3a), (3b) und (3c) entsprechenden Glucoside isoliert werden, die ebenfalls der α-Reihe angehören. Dagegen reagiert das stärker nucleophile 3,4-Dichlorthiophenolat mit (1a) bis (1f) in Ausbeuten von 50–60% zu den Thioethern.

[10] M. L. Hallensleben, M. Wurm, Angew. Chem. 88, 192 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 163 (1976).

Ein cubanartiger Sn₄N₃O-Käfig^[1]

Von Michael Veith und Holger Lange^[*]

Nach der Synthese der oligomeren „Iminostannylene“ (1) und (2)^[2] ist es uns nun gelungen, in solche Käfigmoleküle erstmals neben Zinn(II)- und Stickstoffatomen auch ein Sauerstoffatom einzubauen. Wie das Reaktionsschema zeigt



läßt sich überraschenderweise nur der offene Käfig (1), nicht aber der geschlossene Käfig (2) durch unvollständige Hydrolyse in das Oxaderivat (3) umwandeln. Auf die cubanartige Struktur von (3) läßt schon das ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) schließen, wo nur ein Signal für die drei tert-Butylgruppen auftritt. Bewiesen wird sie durch die quantitative Umsetzung von (3) mit Trimethylaluminium zum Lewis-Säure-Base-Addukt (4), dessen röntgenographische Charakterisierung ergab, daß die Verbindung isotyp zu (2)^[2] kristallisiert (Tabelle 1).

Die Isotypie von (2) und (4) erscheint aufgrund der „Isosterie“ beider Moleküle plausibel. Tauscht man bei (2) ein Stickstoffatom gegen ein Sauerstoffatom aus, so muß zum Ausgleich der Elektronenbilanz das tertiäre Kohlenstoffatom durch ein Element der 3. Hauptgruppe (bei echter Isosterie durch ein Boratom^[3]) ersetzt werden.

Die glatte Reaktion (3)→(4) zeigt, daß dem Sauerstoffatom trotz dreifacher Koordination im Polycyclus (3) weiterhin Lewis-Basizität zukommt (vgl. auch [4]); Ursache dieser Reaktivität ist vielleicht, daß hier wegen der Bindung an drei

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. H. Lange
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Tabelle 1. Physikalische Daten und Gitterkonstanten der Verbindungen (3), (4) und zum Vergleich (2) [2].

		(3)	(4)	(2)
Fp [°C]		orange-gelbe Kristalle 180 (Zers.) - 1.43	farblose Kristalle 196 (Zers.) 0.2 (1.0); - 1.29 (3.0)	hellgelbe Kristalle 260 [a] - 1.52
¹ H-NMR (in Benzol; δ-Werte, Integration in Klammern)				
Hochaufgelöstes Massenspektrum		¹²⁰ Sn ₂ ¹¹⁸ Sn ₂ ON ₃ C ₁₂ H ₂₇ gef. 704.8277 ber. 704.8230	¹¹⁸ Sn ¹¹⁸ Sn ₃ AlON ₃ C ₁₄ H ₃₃ (M-15) gef. 758.8516 ber. 758.8520	
Raumgruppe		P1(Pī)	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [pm, °]	<i>a</i>	1275(2)	1015(1)	1033(2)
	<i>b</i>	1017(2)	1488(2)	1458(8)
	<i>c</i>	1701(2)	1741(2)	1707(8)
	<i>α</i>	90.9(1)	90	90
	<i>β</i>	102.4(1)	91.4(1)	91.8(1)
	<i>γ</i>	106.6(1)	90	90
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)		2057	2630	2570
<i>Z</i>		4	4	4
<i>ρ</i> _{ber} [g/cm ³]		2.27	1.96	1.96

[a] Phasenübergang fest/plastisch bei 228 °C.

Sn^{II}-Atome insgesamt vier einsame Elektronenpaare aufeinander treffen! Durch Anlagerung der Säure AlMe₃ wird eines der Elektronenpaare koordinativ beansprucht, was die elektronische Wechselwirkung verringert; das O-Atom wird vierbindig.

Der Käfig (4) reagiert unter Thermolysebedingungen (200 °C) zum Käfig (2); das hierbei zu erwartende Fragment (SnOAlMe₃) konnte bisher nicht abgefangen werden.

Die neuen Verbindungen (3) und (4) sind ein Zwischenglied in der Reihe der cubanartigen Käfige (SnX)₄ (X=N oder O) von einerseits (1) und (2)^[2] bis andererseits zum Kation Sn₄O₃OH⁺ in Sn₂Cl₁₆(OH)₁₄O₆^[5]. Aufgrund der *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen ist (3) anders als verwandte SnNO-Polycyclen geringerer Symmetrie und mit schwächerer sterischer Abschirmung^[6] in unpolaren Solventien löslich.

Arbeitsvorschrift

Zu 7.0 g (10.9 mmol) (1)^[2] in 50 ml *tert*-Butylamin werden unter Rühren langsam 0.049 ml (2.7 mmol) H₂O in 5 ml *tert*-Butylamin getropft. Die hellgelbe Lösung wird orangefarben, und es fällt ein Niederschlag aus. Nach 1.5 h Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert, *tert*-Butylamin abgezogen und der Rückstand aus wasserfreiem Benzol kristallisiert. Bei mehrmaligem Umkristallisieren wachsen zunächst die orangefarbenen Kristalle von (3), die so von (1) getrennt werden können; Ausbeute 2.5 g (44%).

Zu 1 g (1.4 mmol) (3) in 10 ml Benzol gibt man 0.2 ml (2.1 mmol) AlMe₃. Nach Einengen kristallisieren 0.88 g (81%) des Addukts (4).

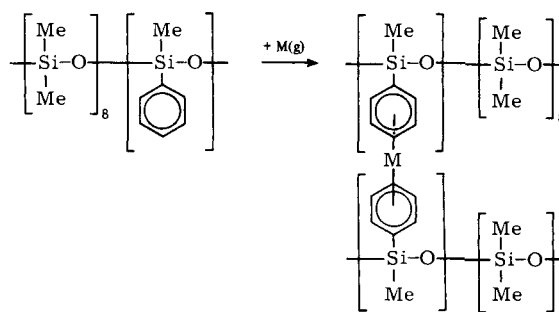
Eingegangen am 15. Oktober 1979 [Z 460]

Synthese von Organotrimetall-Polymeren mit der Trimetalldampf-Flüssigmatrix-Technik^[**]

Von Colin G. Francis, Helmut X. Huber und Geoffrey A. Ozin^[*]

Trägergebundene Trimetallpartikeln haben als Katalysatoren Vorteile gegenüber analogen Dimetallpartikeln, u. a. erhöhte Stabilität gegenüber Seigern, Sintern und Vergiftung beim Reformieren von Kohlenwasserstoffen^[1]. Diese Trimetallpartikeln werden gewöhnlich durch Salzimprägnierungstechniken hergestellt^[2]; eine attraktive Alternative wäre die Bindung wohldefinierter Organometallcluster wie FeRuO₂H₂(CO)₁₃^[3] an funktionalisierte Polymere oder Oxidträger. Derartige Methoden werden zur Zeit für Dimetallkatalysatoren entwickelt^[4]. Unseres Wissens ist jedoch bisher nichts über Systeme veröffentlicht worden, bei denen drei einkernige Verbindungen mit jeweils verschiedenen Metallen oder Trimetallcluster an Polymeren verankert sind; Analoga mit zwei Metallen sind bekannt^[5]. Wir fanden jetzt, daß „Organotrimetall-Polymere“ mit drei verschiedenen einkernigen Metallzentren leicht durch die Metalldampf-Flüssigmatrix-Technik erhalten werden können^[6,10,11].

Als flüssiges Polymer wählten wir das Poly(methylphenylsiloxan) DC510 von Dow Corning, das bekanntlich mit Dämpfen von Ti, V, Cr, Mo und W (in einem Metalldampf-Rotationsreaktor) zu einem flüssigen Bis(aren)-Organometall-Polymer reagiert^[9] (siehe Schema 1).



Schema 1.

[1] Cyclische Diazastannylene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 8. Mitteilung: M. Veith, Z. Naturforsch. B 35, 20 (1980).

[2] M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, Chem. Ber. 112, 2581 (1979).

[3] Bei der Umsetzung von (3) mit BMe₃ wird der Käfig durch Substitution des Zinns abgebaut.

[4] M. Veith, Chem. Ber. 111, 2536 (1978).

[5] R. Nesper, H. G. von Schnering, Acta Crystallogr. A 34, 158 (1978).

[6] M. Veith, O. Recktenwald, Z. Anorg. Chem. 459, 208 (1979).

[*] Prof. Dr. A. Ozin, Dr. C. G. Francis, H. X. Huber
Lash Miller Chemical Laboratories und Erindale College
University of Toronto
Toronto, Ontario (Canada) M5S 1A1

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada, von Imperial Oil, der Connaught Foundation, dem Erindale College und den Lash Miller Chemical Laboratories unterstützt. Dr. D. McIntosh danken wir für Hilfe bei der Computeranalyse.