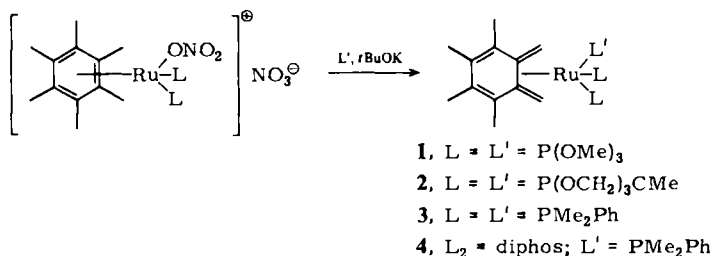


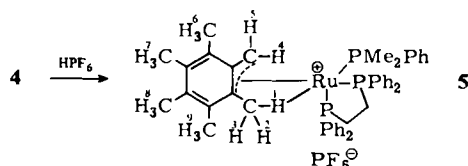
Reversible zweifache Deprotonierung von Hexamethylbenzol an Ruthenium: Bildung einer fluktuierenden η^3 -Benzyl-Verbindung durch Protonierung eines *o*-Chinodimethan-Komplexes von Ruthenium(0)

Von Martin A. Bennett*, Ian J. McMahon und Terence W. Turney

Komplexe 1–4 von Ruthenium(0) mit 1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-bis(methylen)-1,3-cyclohexadien (*o*-Chinodimethan) werden durch Abstraktion zweier Protonen aus η^6 -Hexamethylbenzol-ruthenium(II)-Komplexen erhalten. In 1–4 ist das Metall an die exocyclische Diengruppe koordiniert.



Die zweifache Deprotonierung ist reversibel: 1 reagiert mit wäßrigem HBF₄ oder HPF₆ im Überschuß zu [Ru(P(OMe)₃)₃(η -C₆Me₆)]X₂; nach Zugabe von Säure im Unterschluß läßt sich bei 0 °C NMR-spektroskopisch eine monoprotonierte Zwischenstufe nachweisen. 4 reagiert dagegen auch mit 60proz. HPF₆ im Überschuß zum gelben, luftbeständigen, monoprotonierten Salz 5.



Wir formulieren 5 als fluktuierenden η^3 -Benzyl-Komplex, in welchem das addierte Proton als Brücke fungiert^[14,15]. Der Austausch zwischen diesem Proton (H¹) und H², H³ ist bezüglich der NMR-Zeitskala selbst bei –90 °C schnell. [¹H-NMR (CD₂Cl₂, –30 °C): δ = –2.31 (m, H^{1,2,3}), 1.42, 1.58, 2.17 (3 s, je 3 H, H^{6,7,9}), 2.40 (s, 3 H⁸), 3.17 (m, H⁵), etc.]. Oberhalb –30 °C findet $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ -Benzylumwandlung statt^[16,17], bei der H^{1,2,3} mit H⁶ und H⁷ mit H⁹ austauschen; H⁸ bleibt unverändert. Bei 28 bis 80 °C beginnen die Methylsingulets sich zu verbreitern und zusammenzufallen, wahrscheinlich durch aufeinanderfolgende C–H-Spaltung und Bildung von Ru–H-Bindungen (vgl. dazu Mn(CO)₃(η^3 -C₆H₅)^[14]). Solche Reaktionen sollten es der L₂L'/Ru-Gruppe ermöglichen, sich nacheinander an alle Substituenten des Sechsrings zu binden.

Die Entstehung von 5 aus 4, die der Erzeugung von η^3 -Allyleisen(II)-Komplexen durch Protonierung von FeL₃(η^4 -dien)-Verbindungen^[9] entspricht, stützt die Formulierung von 1–4 als η^4 -Dienruthenium(0)- und nicht als α, α' -*o*-Xyldiylruthenium(II)-Komplexe.

Eingegangen am 27. August 1981,
 in veränderter Fassung am 5. März 1982 [Z 68]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
 Angew. Chem. Suppl. 1982, 853–861

[*] Prof. Dr. M. A. Bennett, I. J. McMahon, T. W. Turney
 Research School of Chemistry, Australian National University
 Canberra, A.C.T. 2600 (Australien)

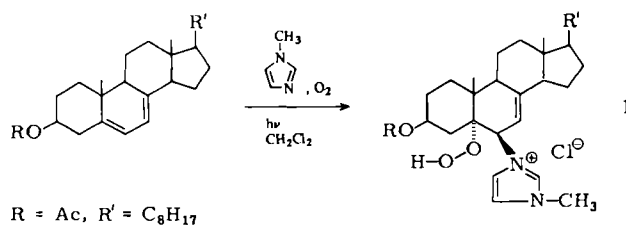
- [9] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3874.
 [14] W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 989.
 [15] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6905; R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, R. D. Harlow, *ibid.* 102 (1980) 981.
 [16] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1339.
 [17] J. S. Roberts, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2509.

Lichtinduzierte Aktivierung von 7-Dehydrocholesterin

Von Karlheinz Schmitt-Rau* und Manfred Wilk

Schon seit längerem wird vermutet, daß Autoxidationsprodukte des Cholesterins und seiner Derivate an der Carcinogenese beteiligt sind^[1]. Wir konnten zeigen^[5], daß sich 7-Dehydrocholesterin (7-DHC) und Ergosterin zu reaktiven alkylierenden Spezies oxidieren lassen, die als mögliche Präcarcinogene mit Zellnucleophilen reagieren könnten. 7-DHC ist als Provitamin D₃ in hohen Konzentrationen in der Haut vorhanden. Sollte es sich durch Bestrahlung ebenfalls derart aktivieren lassen, daß es mit einem Modellnucleophil – 1-Methylimidazol – reagiert, so könnte dies Hinweise auf den Mechanismus der lichtinduzierten Carcinogenese geben.

Nach 120 h Bestrahlung des Acetats von 7-DHC (oder von 7-DHC selbst) und 1-Methylimidazol in Dichlormethan konnte nach den schon beschriebenen^[5] Reinigungsschritten ein 1:1-Addukt aus Steroid und Nucleophil isoliert werden: Die Elementaranalyse deutet auf zwei zusätzliche Sauerstoffatome im Molekül hin. Das Addukt reagiert – auf der Dünnschichtchromatographie-Platte – mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin unter Blaufärbung, was die Bildung eines Hydroperoxides anzeigt. Mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Na₂SO₃ wurde die Hydroperoxy- zur Hydroxygruppe reduziert. Das cisoid-konjugierte Doppelbindungssystem von 7-DHC ist im Produkt nicht mehr vorhanden, wie das Fehlen einer Bande bei 270–280 nm im UV-Spektrum zeigt. ¹H-NMR-spektroskopisch gleicht das Addukt dem Produkt der Fenton-Reaktion von 7-DHC^[5]. Nach allen diesen Daten hat das bei der Photoreaktion entstandene Addukt die Struktur 1. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum ist mit diesem Strukturvorschlag zu vereinbaren^[7].



Photoaktiviertes 7-DHC ist demnach tatsächlich befähigt, Nucleophile wie 1-Methylimidazol zu alkylieren. Black et al.^[13] fanden, daß sich bei UV-Bestrahlung von Hautpräparationen 5 α ,6 α -Epoxycholesterin, ein seit langem bekanntes Carcinogen, bildet. Es erscheint plausibel, daß bei Bestrahlung von 7-DHC in vivo ähnliche Metaboliten entstehen, die als „ultimate carcinogens“ wirksam

[*] Dr. K. Schmitt-Rau
 Physiologisch-chemisches Institut der Universität
 Koellikerstraße 2, D-8700 Würzburg
 Prof. Dr. M. Wilk
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Sandhofstraße, D-6000 Frankfurt am Main

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 72]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 846-852

- [1] G. O. Schenck, K. Gollnick, O. A. Neumüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 603 (1957) 46.
- [5] M. Wilk, K. Schmitt, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 248.
- [6] L. L. Smith, F. D. Hill, *J. Chromatogr.* 66 (1972) 101.
- [7] M. Wilk, K. Schmitt, *Org. Magn. Reson.* 15 (1981) 329.
- [13] H. S. Black, W. B. Lo, *Nature* 234 (1971) 306.

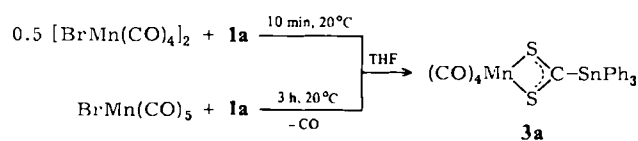
Von *Thomas Hättich* und *Udo Kunze**

$$\text{Ph}_3\text{SnLi} + \text{CS}_2 \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{THF}} \left[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]^\ominus \text{Li}^\oplus \quad \mathbf{1}$$

$$\mathbf{1} + \text{RX} \xrightarrow{-\text{LiX}} \text{Ph}_3\text{Sn}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S}-\text{R} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mathbf{2}, \text{R} = \text{Alkyl} \\ \mathbf{2a}, \text{R} = \text{Me} \end{array}$$

Es gelang jedoch bisher nicht, aus **1** und Metallhalogeniden zinnfunktionelle Dithiocarboxylato-Komplexe herzustellen. Wir versuchten deshalb, das Lithiumsalz **1** als Solvens-Addukt zu stabilisieren^[2]. Führt man die CS₂-Addition in Gegenwart von Dioxan durch, so erhält man nach Abziehen von Tetrahydrofuran (THF) das Bis(dioxan)-Addukt **1a** (Tabelle 1)^[3]. Es kristallisiert in luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, goldgelben Säulen (Fp = 81–85 °C (Zers.)), die unter Schutzgas einige Tage haltbar sind. Nach der gleichen Methode konnten wir auch das thermisch stabilere Natrium- **1b** und Kaliumsalz **1c** herstellen.

Setzt man eine Lösung von **1a** in THF bei Raumtemperatur mit $[\text{BrMn}(\text{CO})_4]_2$ oder $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung den Stannandithiocarboxylato(*S,S'*)-tetracarbonylmangan-Komplex **3a**^[3] als gelbe, luftstabile Kristalle ($> 119^\circ\text{C}$ Zers., $\text{Fp} = 129\text{--}131^\circ\text{C}$).



[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$$\text{BrRe(CO)}_5 + \mathbf{1a} \xrightarrow{\text{THF}} \begin{cases} \xrightarrow{45 \text{ min, } 20^\circ\text{C}} (\text{CO})_5\text{Re}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})\text{SnPh}_3 & \mathbf{4b} \\ \xrightarrow{25 \text{ h, } 60^\circ\text{C}} (\text{CO})_4\text{Re} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{array} \text{SnPh}_3 + \text{CO} & \mathbf{4a} \end{cases}$$

Tabelle 1. Spektroskopische Daten des Lithium-Salzes **1a**, des Methylesters **2a** und der Komplexe **3a** und **4a,b**.

| 1a [a] | 2a | 3a | 4a | 4b |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| <i>IR (KBr) [cm⁻¹], ν(C—O):</i> | | | | |
| | | 2090 m | 2105 m | 2133 s |
| | | 2023 s | 2011 s | 2072 s |
| | | 2006 vs | 2002 vs | 2040 vs |
| | | 1969 vs | 1949 vs | 2024 vs |
| | | | | 1981 vs |
| <i>IR (KBr) [cm⁻¹], ν(CS₂):</i> | | | | |
| 962 vs | 1048 s | 956 m | 956 m | 1024 s |
| | 808 w-m | | | 814 w |
| <i>¹³C{¹H}-NMR, δ-Werte, CS₂:</i> | | | | |
| 218.95 [b] | 266.4 [c] | 224.5 [c] | | |
| <i>MS (m/z), 70 eV, Direkteinlaß, ber. mit ⁵⁵Mn, ¹²⁰Sn, ¹⁸⁵Re:</i> | | | | |
| | 442 [M] ⁺ | 594 [M] ⁺ | 724 [M] ⁺ | 724 [M - CO] ⁺ |

[a] $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS int.): $\delta=3.53$ (s, 16H, Dioxan), 7.9–7.1 (mc, 15H, C_6H_5). [b] In $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS int.: Dioxan-C: $\delta=67.83$. [c] In CDCl_3 .

Die IR-Spektren von **3a** und **4a** (Tabelle 1) zeigen die für *cis*-(CO)₄-Anordnung (C_{2v}-Symmetrie) erwarteten vier Absorptionen; die antisymmetrische CS-Valenzschwingungsbande ist infolge der verringerten Bindungsordnung gegenüber derjenigen in den Alkylestern **2** langwellig verschoben. Ähnlich findet man für das CS₂-¹³C-NMR-Signal eine Hochfeldverschiebung. Im Massenspektrum läßt sich die komplette Fragmentierungsreihe beobachten. Das IR-Spektrum von **4b** weist in CCl₄ drei CO-Absorptionen (2134 w, 2035 vs, 1999 m cm⁻¹; C_{4v}: 2A₁ + [B₁] + E) auf.

Eingegangen am 24. März 1981,
in veränderter Fassung am 26. Februar 1982 [Z 80]

- [1] P. R. Bolz, U. Kunze, W. Winter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 220; U. Kunze, P. R. Bolz, W. Winter, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2744.
- [2] R. Kramolowitsky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 202.
- [3] **1a**: Man läßt 10 mmol Ph_3SnLi [4], in 50 mL THF gelöst, während 30 min zu 10 mmol CS_2 in 10 mL Dioxan tropfen. THF wird abgezogen und die verbleibende Dioxan-Lösung von ausgefallenem LiCl abgetrennt. Das Filtrat wird mit 30 mL Diethylether versetzt und, falls keine Kristallisation eintritt, mit *n*-Hexan überschichtet (Ausb. 59%). – **3a**, **4a**, **4b**: 1.5 mmol **1a** werden mit der stöchiometrischen Menge $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$, $\text{BrMn}(\text{CO})$, oder $\text{BrRe}(\text{CO})$, umgesetzt und die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel, CCl_4) gereinigt (**3a**: 75%, **4a**: 80%, **4b**: 40%).
- [4] H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963) 167.
- [5] J. E. Ellis, R. W. Fennell, E. A. Flom, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2031.