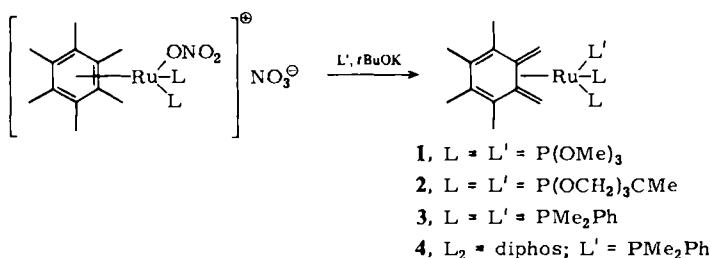


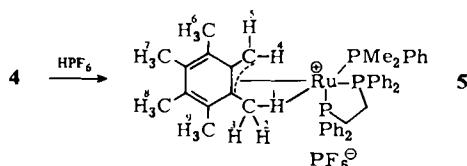
# Reversible zweifache Deprotonierung von Hexamethylbenzol an Ruthenium: Bildung einer fluktuierenden $\eta^3$ -Benzyl-Verbindung durch Protonierung eines $\sigma$ -Chinodimethan-Komplexes von Ruthenium(0)

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  $\eta^6$ -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  $\text{HBF}_4$  oder  $\text{HPF}_6$  im Überschuß zu  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{X}_2$ ; nach Zugabe von Säure im Unterschuß läßt sich bei  $0^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch eine monoprotonierte Zwischenstufe nachweisen. 4 reagiert dagegen auch mit 60proz.  $\text{HPF}_6$  im Überschuß zum gelben, luftbeständigen, monoprotonierten Salz 5.



Wir formulieren **5** als fluktuierenden  $\eta^3$ -Benzyl-Komplex, in welchem das addierte Proton als Brücke fungiert<sup>[14, 15]</sup>. Der Austausch zwischen diesem Proton ( $\text{H}^1$ ) und  $\text{H}^2, \text{H}^3$  ist bezüglich der NMR-Zeitskala selbst bei  $-90^\circ\text{C}$  schnell. [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -2.31$  (m,  $\text{H}^{1,2,3}$ ), 1.42, 1.58, 2.17 (3 s, je 3 H,  $\text{H}^{6,7,9}$ ), 2.40 (s, 3  $\text{H}^8$ ), 3.17 (m,  $\text{H}^5$ ), etc.]. Oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  findet  $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ -Benzylumwandlung statt<sup>[16, 17]</sup>, bei der  $\text{H}^{1,2,3}$  mit  $\text{H}^6$  und  $\text{H}^7$  mit  $\text{H}^9$  austauschen;  $\text{H}^8$  bleibt unverändert. Bei 28 bis  $80^\circ\text{C}$  beginnen die Methylsingulets sich zu verbreitern und zusammenzufallen, wahrscheinlich durch aufeinanderfolgende C—H-Spaltung und Bildung von Ru—H-Bindungen (vgl. dazu  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)$ <sup>[14]</sup>). Solche Reaktionen sollten es der  $\text{L}_2\text{L}'\text{Ru}$ -Gruppe ermöglichen, sich nacheinander an alle Substituenten des Sechsringes zu binden.

Die Entstehung von 5 aus 4, die der Erzeugung von  $\eta^3$ -Allyleisen(II)-Komplexen durch Protonierung von  $\text{FeL}_3(\eta^4\text{-dien})$ -Verbindungen<sup>19)</sup> entspricht, stützt die Formulierung von 1-4 als  $\eta^4$ -Dienruthenium(0)- und nicht als  $\alpha,\alpha'\text{-o-Xylo}l\text{diylruthenium(II)-Komplexe.}$

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*

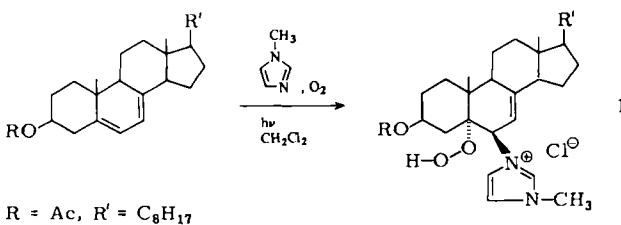
- [9] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3874.
  - [14] W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 989.
  - [15] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6905; R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. 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-Dehydrocholesterol

Von Karlheinz Schmitt-Rau\* und Manfred Wilk

Schon seit längerem wird vermutet, daß Autoxidationsprodukte des Cholesterins und seiner Derivate an der Carcinogenese beteiligt sind<sup>[1]</sup>. Wir konnten zeigen<sup>[5]</sup>, daß sich 7-Dehydrocholesterin (7-DHC) und Ergosterin zu reaktiven alkylierenden Spezies oxidieren lassen, die als mögliche Präcarcinogene mit Zellnucleophilen reagieren können. 7-DHC ist als Provitamin D<sub>3</sub> 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<sup>[5]</sup> Reinigungs-schritten 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*-phenylen-diamin unter Blaufärbung, was die Bildung eines Hydroperoxides anzeigt. Mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 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. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gleicht das Addukt dem Produkt der Fenton-Reaktion von 7-DHC<sup>[5]</sup>. Nach allen diesen Daten hat das bei der Photoreaktion entstandene Addukt die Struktur 1. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist mit diesem Strukturvor-schlag zu vereinbaren<sup>[7]</sup>.



Photoaktiviertes 7-DHC ist demnach tatsächlich befähigt, Nucleophile wie 1-Methylimidazol zu alkylieren. Black et al.<sup>[13]</sup> fanden, daß sich bei UV-Bestrahlung von Hautpräparationen 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -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

werden können. Somit kann die hier beschriebene Reaktion als Modellreaktion für die Initiierung lichtinduzierter Krebskrankungen betrachtet werden.

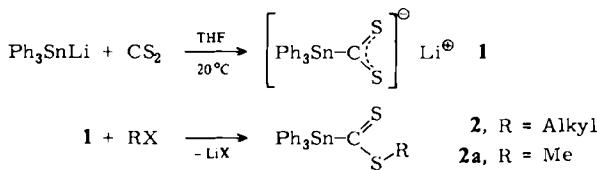
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 72]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 846-852

- [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.

## Triphenylstannandithiocarboxylat, ein neuartiger Chelatligand\*\*

Von Thomas Hättich und Udo Kunze\*

Kürzlich konnten wir erstmals die nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Carbonyldisulfid nachweisen und das primär entstehende Lithiumsalz **1** durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden abfangen<sup>[1]</sup>.

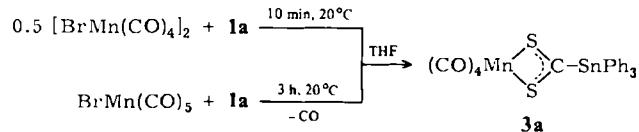


Die Stannandithiocarbonsäure-alkylester **2** sind nach chromatographischer Reinigung als luftstabile, rotviolette Kristalle isolierbar. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Es gelang jedoch bisher nicht, aus **1** und Metallhalogeniden zinnfunktionelle Dithiocarboxylato-Komplexe herzustellen. Wir versuchten deshalb, das Lithiumsalz **1** als Solvens-Addukt zu stabilisieren<sup>[2]</sup>. Führt man die CS<sub>2</sub>-Addition in Gegenwart von Dioxan durch, so erhält man nach Abziehen von Tetrahydrofuran (THF) das Bis(dioxan)-Addukt **1a** (Tabelle 1)<sup>[3]</sup>. 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 [BrMn(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> oder BrMn(CO)<sub>5</sub> um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung den Stannandithiocarboxylato(S,S')-tetracarbonylmangan-Komplex **3a**<sup>[3]</sup> als gelbe, luftstabile Kristalle (>119°C Zers., Fp=129-131°C).

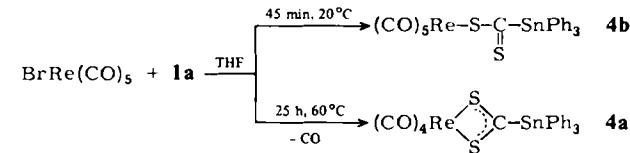
Li[Ph<sub>3</sub>SnCS<sub>2</sub>]<sup>2</sup> Dioxan **1a**



[\*] Prof. Dr. U. Kunze, T. Hättich  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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

Mit BrRe(CO)<sub>5</sub> entsteht bei Raumtemperatur zunächst der Pentacarbonylkomplex **4b**<sup>[3]</sup> mit einzähnig gebundem Liganden, der sich als hellrosa Feststoff (Fp=100°C (Zers.)) isolieren lässt. Bei 60°C erhält man den zu **3a** analogen, orangegelben Chelatkomplex **4a**<sup>[3]</sup> (>141°C Zers., Fp=152°C).



**3a** und **4a,b** – unseres Wissens die ersten Hauptgruppenmetall-substituierten Dithiocarboxylato-Komplexe – sind als Bindungsisomere der von Ellis et al.<sup>[5]</sup> beschriebenen, instabilen Metallodithiocarboxylate, z. B. (CO)<sub>5</sub>ReCS<sub>2</sub>SnPh<sub>3</sub>, aufzufassen.

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

<b>1a</b> [a]	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
<i>IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>] v(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<sup>-1</sup>] v(CS<sub>2</sub>):</i>				
962 vs	1048 s	956 m	956 m	1024 s
	808 w-m			814 w
<i><sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-NMR, δ-Werte, CS<sub>2</sub>:</i>				
218.95 [b]	266.4 [c]	224.5 [c]		
<i>MS (m/z): 70 eV, Direkteinlaß, ber. mit <sup>55</sup>Mn, <sup>120</sup>Sn, <sup>185</sup>Re:</i>				
442 [M] <sup>+</sup>	594 [M] <sup>+</sup>	724 [M] <sup>+</sup>	724 [M-CO] <sup>+</sup>	

[a] <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, TMS int.): δ=3.53 (s, 16 H, Dioxan), 7.9-7.1 (mc, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). [b] In [D<sub>8</sub>]THF, TMS int.; Dioxan-C: δ=67.83. [c] In CDCl<sub>3</sub>.

Die IR-Spektren von **3a** und **4a** (Tabelle 1) zeigen die für *cis*-(CO)<sub>4</sub>-Anordnung (C<sub>2v</sub>-Symmetrie) erwarteten vier Absorptionen; die antisymmetrische CS-Valenzschwingsungsbande ist infolge der verringerten Bindungsordnung gegenüber derjenigen in den Alkylestern **2** langwellig verschoben. Ähnlich findet man für das CS<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C-NMR-Signal eine Hochfeldverschiebung. Im Massenspektrum lässt sich die komplette Fragmentierungsreihe beobachten. Das IR-Spektrum von **4b** weist in CCl<sub>4</sub> drei CO-Absorptionen (2134 w, 2035 vs, 1999 m cm<sup>-1</sup>; C<sub>4v</sub>: 2A<sub>1</sub>+[B<sub>1</sub>]+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. Kramolowsky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 202.  
[3] **1a**: Man läßt 10 mmol Ph<sub>3</sub>SnLi [4], in 50 mL THF gelöst, während 30 min zu 10 mmol CS<sub>2</sub> 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 [BrMn(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, BrMn(CO)<sub>5</sub> oder BrRe(CO)<sub>5</sub> umgesetzt und die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel, CCl<sub>4</sub>) gereinigt (Ausb. **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.