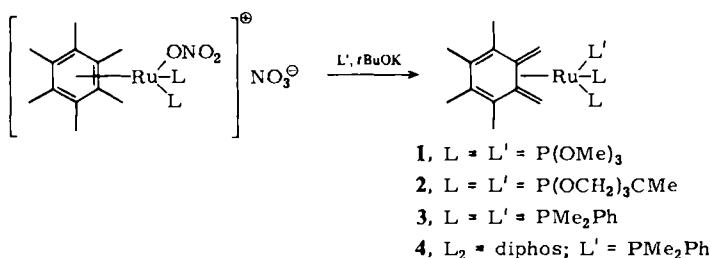


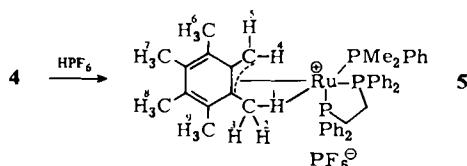
Reversible zweifache Deprotonierung von Hexamethylbenzol an Ruthenium: Bildung einer fluktuierenden η^3 -Benzyl-Verbindung durch Protonierung eines α -Chinodimethan-Komplexes von Ruthenium(0)

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 (α -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 HBF_4 oder HPF_6 im Überschuß zu $[\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{X}_2$; nach Zugabe von Säure im Unterschuß läßt sich bei 0°C NMR-spektroskopisch eine monoprotonierte Zwischenstufe nachweisen. **4** reagiert dagegen auch mit 60proz. HPF_6 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 (H^1) und H^2, H^3 ist bezüglich der NMR-Zeitskala selbst bei -90°C schnell. [$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°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 H 8), 3.17 (m, H^5), etc.]. Oberhalb -30°C findet $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ -Benzylumwandlung statt^[16, 17], bei der $\text{H}^{1,2,3}$ mit H^6 und H^7 mit H^9 austauschen; H^8 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 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)$ ^[14]). 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 η^3 -Allyleisen(II)-Komplexen durch Protonierung von $\text{FeL}_3(\eta^4\text{-dien})$ -Verbindungen^[18] entspricht, stützt die Formulierung von **1–4** als η^4 -Dienruthenium(0)- und nicht als α, α' -*O*-Xyloolidiylruthenium(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)

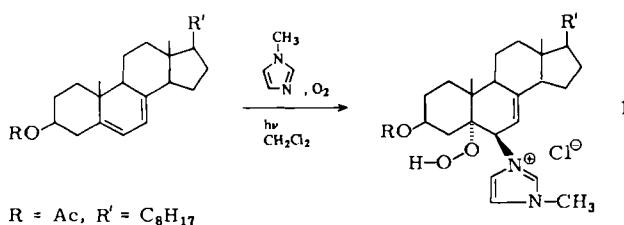
- [9] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3874.
 [10] W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 989.
 [11] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6905; R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, R. D. Harlow, *ibid.* **102** (1980) 981.
 [12] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1339.
 [13] 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 D_3 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] Reinigungsstufen 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*-phenylenediamin unter Blaufärbung, was die Bildung eines Hydroperoxides anzeigt. Mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Na_2SO_3 wurde die Hydroperoxy- zur Hydroxygruppe reduziert. Das *cis*-konjugierte Doppelbindungssystem von 7-DHC ist im Produkt nicht mehr vorhanden, wie das Fehlen einer Bande bei 270–280 nm im UV-Spektrum zeigt. $^1\text{H-NMR}$ -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 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist mit diesem Strukturvorschlag zu vereinbaren^[7].



$\text{R} = \text{Ac}$, $\text{R}' = \text{C}_8\text{H}_{17}$

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