

- [6] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276; K. S. Pitzer, *ibid.* 12 (1979) 271.
[7] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1271.
[8] J. Bravo, J. S. Casas, Y. P. Mascarenhas, A. Sanchez, C. de O. P. Santos, J. Soedo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1100.
[9] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, J. Riede, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
[10] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Reber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1748.
[11] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1393.
[12] Kristallstrukturdaten: 4: $C_{28}H_{29}P_3$, $M_r = 458.47$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.464(1)$, $b = 20.422(2)$, $c = 12.788(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.16(1)^\circ$, $V = 2512.5 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 3943 unabhängige Reflexe, davon 3108 mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$ ($+h, +k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = -35^\circ\text{C}$, Syntex P2). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.059$ (0.043), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 289 verfeinerte Parameter und alle Reflexe (anisotrop, Me als starre Gruppen, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.33/-0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$. 5.1 Nitrobenzol: $C_{28}H_{29}Au_2Cl_2P_3$, $C_6H_5NO_2$, $M_r = 1046.42$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.796(1)$, $b = 12.486(1)$, $c = 15.168(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.96(1)$, $\beta = 75.21(1)$, $\gamma = 75.12(1)^\circ$, $V = 1802.6 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.928 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}K_\alpha) = 84.2 \text{ cm}^{-1}$. 7816 Reflexe, davon 5754 „beobachtet“ ($+h, \pm k, \pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.638$, $T = 23^\circ\text{C}$, Enraf-Nonius CAD4). Patterson-Methode, $R(R_w) = 0.066$ (0.033) für 340 verfeinerte Parameter und alle Reflexe (anisotrop, Me und Nitrobenzol als starre Gruppen). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 1.86/-1.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$ am fehlgeordneten Nitrobenzol. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52765/52766, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[13] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3345.
[14] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; K. Issleib, H.-P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1976) 721.
[15] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 510; M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 721.
[16] Vgl. Arbeitsvorschriften.
[17] H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* 18 (1978) 136.

Polyauriomethan-Verbindungen**

Von Hubert Schmidbaur*, Franz Scherbaum,
Brigitte Huber und Gerhard Müller

Polynucleare Goldverbindungen sind von großem Interesse, da anhand ihrer Strukturen und Eigenschaften die Vorstellungen über neuartige intermetallische Wechselwirkungen am ehesten konkretisiert werden können^[1]. Sie sollten aber auch verbesserte Wege zur – praktisch so bedeutsamen – thermischen, chemischen oder photochemischen Abscheidung von metallischem Gold eröffnen. Anwendungen in der Elektronenmikroskopie sind ebenfalls denkbar.

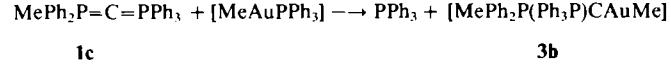
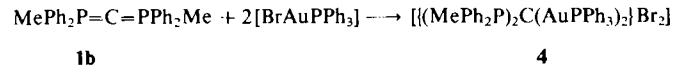
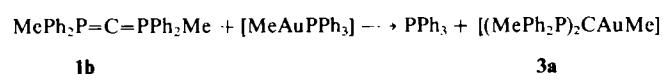
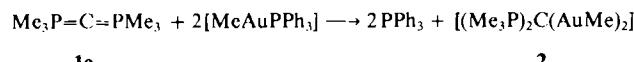
Neben Gold-Clustern mit direkt miteinander verbundenen Metallatomen^[2] kommt auch solchen Organogold-Verbindungen besondere Bedeutung zu, in denen mehrere Metallatome über ein Kohlenstoffatom verbunden sind. Die enge räumliche Nachbarschaft der Goldatome in solchen Verbindungen sollte nicht nur zu deutlich erkennbaren Au...Au-Bindungsbeziehungen führen, sondern auch die für die gezielte Goldabscheidung wichtige Keimbildung erleichtern. (Die Bildung eines Goldcarbids ist dabei nicht zu erwarten.) Die ursprünglich nur geringe Zahl an

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, Dipl.-Chem. B. Huber [*], Dr. G. Müller [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Röntgenstrukturanalyse.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG und der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der Technischen Universität München, für die Aufnahme des ^{197}Au -Mößbauer-Spektrums, und Herrn J. Riede für die Ermittlung der kristallographischen Daten.

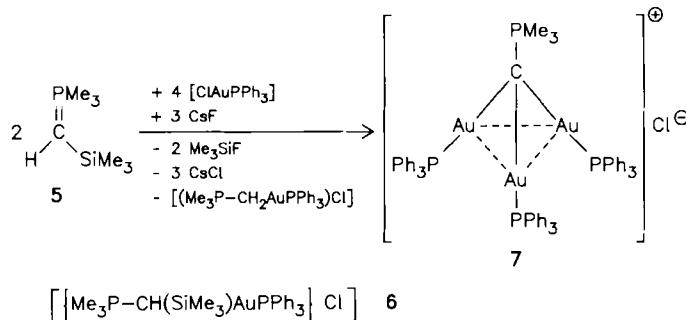
Polyaurioalkanen^[3] ist in den letzten Jahren zwar deutlich gestiegen^[4–6], doch war es noch nicht gelungen, mehr als zwei Goldatome an einem Kohlenstoffatom zu fixieren^[6, 7]. Im Gegensatz dazu sind Polymercuriomethane sogar einschließlich der Tetramercuriomethane verhältnismäßig gut untersucht^[8]. Wir haben schon 1976 zeigen können, daß sich Goldkomplexe der Carbodiphosphorane als Edukte für Diauriomethan-Verbindungen eignen, da die Phosphoniumzentren die Polyaurierung erleichtern^[4]. Uns gelang nun die Synthese zahlreicher weiterer Beispiele dieser Reihe. Neben Hexamethylcarbodiphosphoran **1a** erwiesen sich auch die Dimethyltetraphenyl- **1b** und Methylpentaphenyl-Homologen **1c** als vorzügliche Donoren für Gold(I)-Zentren. Zwar bilden diese phenylierten Doppelylide im Gegensatz zu **1a** mit [MeAuPPh₃] nur noch 1:1-Komplexe **3a** bzw. **3b**; mit [BrAuPPh₃] entsteht jedoch aus **1b** wieder ein kationischer 1:2-Komplex (**4**).



Versuche zur Synthese nicht-ylidischer Diauriomethane sind dagegen bislang fehlgeschlagen. Weder die Umsetzung von borylsubstituierten Alkanen noch die Behandlung halogenalkylierter Goldkomplexe vom Typ [ClCH₂AuPPh₃] mit CsAu in Gegenwart von PPh₃ führten zu befriedigenden Ergebnissen^[9].

Die Entsilvierung geeigneter Silylphosphoniumsalze und ihrer korrespondierenden Ylide^[10] erwies sich jedoch als vorzügliche Methode zur Synthese selbst höher aurierter Produkte. Durch Silylabspaltung mit Caesiumfluorid in Acetonitril^[11] konnte z. B. sogar ein dreifach auriertes Kation wie in **7** erhalten werden.

Die Umsetzung von Trimethylphosphonio(trimethylsilylmethanid) **5**^[10] mit [ClAuPPh₃] liefert in quantitativer Ausbeute das Addukt **6**, das bereits früher beschriebenen Homologen gut entspricht^[12]. Die Behandlung dieser Vorstufe mit CsF in Gegenwart von weiterem [ClAuPPh₃] oder die direkte Umsetzung von **5** mit mindestens zwei Äquivalenten [ClAuPPh₃] ergibt über mehrere ähnliche, aber nicht isolierte Zwischenstufen das [Trimethyl(triauriomethyl)phosphonium]chlorid **7**.



Das farblose Salz **7** ist luft-, licht- und wasserstabil und kann aus wasserhaltigem Acetonitril als ein ebenfalls farb-

loses und sehr stabiles Hemihydrat **7a** kristallisiert werden. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten belegen für die Lösungen die Strukturäquivalenz der drei Ph_3PAu -Reste und den Oniumcharakter der Me_3P -Gruppe am zentralen C-Atom. Ebenso zeigt das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum durch ein einziges, völlig symmetrisches und intensitätsgleiches Quadrupoldublett innerhalb der Genauigkeit dieser Methode die vergleichbare Lage der Gold-Zentren im Kristall an (Abb. 1). Das FD-Massenspektrum zeigt bei m/z 1465 die Masse des Kations.

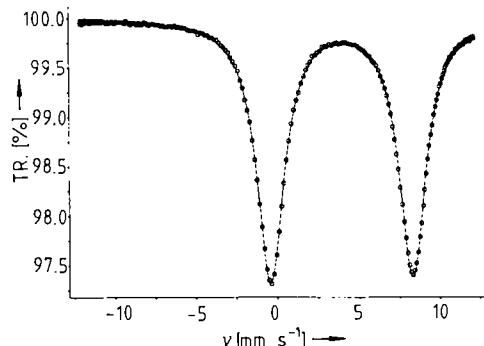


Abb. 1. ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum der Triauriomethan-Verbindung 7 (bei 4 K). TR ist relative Transmission, v = relative Geschwindigkeit.

Die Röntgenstrukturanalyse^[13] bestätigt den angegebenen Strukturvorschlag. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten, die sich lediglich in Konformationsdetails unterscheiden. Die drei Goldatome sind jeweils etwa gleich weit vom zentralen Kohlenstoffatom entfernt. Sie schließen paarweise mit dem ylidischen C-Atom (C1) Winkel ein, die deutlich unter der Tetraedernorm von 109° liegen (Abb. 2); somit sind die P1-C1-Au-Winkel größer als 109° . Die C1-Au-P-Achsen weichen nur wenig von der Linearität ab. Der P1-C1-Abstand entspricht mit im Mittel 1.72 Å gut den Werten anderer metallierter Phosphoniumsalze und Ylid-Komplexe^[14]. P-Au- und Au-C-Abstände entsprechen ebenfalls den Erwartungen. Das Chlorid-Ion und das Kristallwasser-Molekül haben keine diskreten Kontakte zu den Kationen.

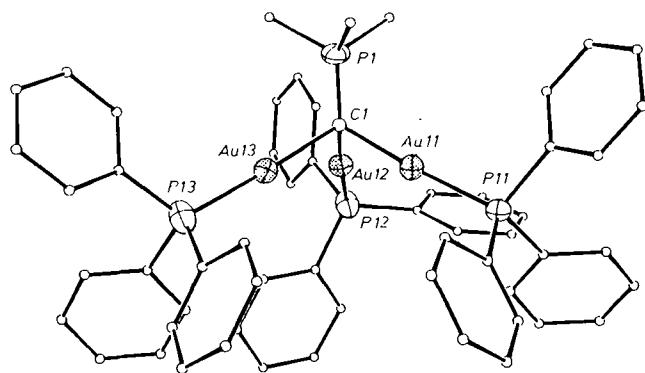


Abb. 2. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Kationen von 7a (7-0.5H₂O; ORTH-P, Schwingungsellipsoide 50%, C-Atome mit willkürlichen Radien). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$] für beide Kationen: Au11-Au12 3.117(2)/3.138(2), Au11-Au13 3.233(2)/3.140(2), Au12-Au13 3.266(2)/3.166(2), Au11-C1 1.96(4)/1.95(3), Au12-C1 2.21(3)/2.05(3), Au13-C1 2.13(4)/2.04(4), Au11-P11 2.27(1)/2.29(1), Au12-P12 2.30(1)/2.27(1), Au13-P13 2.28(1)/2.29(1), P1-C1 1.62(4)/1.83(3); Au11-C1-Au12 96(1)/103(1), Au11-C1-Au13 104(2)/104(2), Au12-C1-Au13 97(1)/102(2), P1-C1-Au11 124(2)/116(2), P1-C1-Au12 115(2)/114(2), P1-C1-Au13 115(2)/117(2), C1-Au11-P11 173(1)/178(1), C1-Au12-P12 176(1)/176(1), C1-Au13-P13 175(1)/171(1).

Die Struktur ist zunächst insofern bemerkenswert, als alle anderen bisher bekannten Triauroelement-Kationen $[\text{X}(\text{AuL})_3]^+$ mit $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ in einer Weise über $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakte oligomerisieren, daß ein Au_2 -Paar anders gebunden ist als das jeweils dritte Goldatom^[15]. Besonders bedeutsam ist jedoch die in 7 klar erkennbare Annäherung der Goldatome auf im Mittel 3.18 Å, die trotz der zu erwartenden Abstoßung zwischen den großen PPh_3 -Liganzen und der gleichsinnigen Formalladung an den Metallatomen zu der erwähnten Verengung der Au-C1-Au-Winkel führt. Sie bestätigt erneut die Vorstellungen über die struktur- und konformationsbestimmenden $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen bei den schweren „späteren“ d-Block-Elementen.

Arbeitsvorschriften

3b: Lösungen von 0.92 g (1.94 mmol) $[\text{MeAuPPh}_3]$ und 1.01 g (2.10 mmol) **1c** in 10 bzw. 35 mL Diethylether werden bei -78°C vereinigt und unter Rühren im Laufe von 2 h auf Raumtemperatur gehbracht. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Ausbeute 1.15 g (86%), der sich beim Erwärmen zersetzt. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = -0.1$ (s, MeAu), 1.83 (d, $J(\text{PH})=11.8$ Hz, MeP), 7.1-8.1 (m, Ph); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.5$ und 9.7 (je d, $J(\text{PP})=51.9$ Hz); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = -3.65$ (s, MeAu), 21.5 (d, $J(\text{PC})=74.2$ Hz, MeP), zwei Sätze von Resonanzen für PPh_3 und PPH_2 .

4: Eine Suspension von 1.93 g (3.6 mmol) $[\text{BrAuPPh}_3]$ in 40 mL THF wird bei -78°C mit einer Lösung von 0.74 g (1.8 mmol) **1b** in 20 mL THF versetzt. Nach Aufwärmen im Laufe von 3 h unter Rühren werden 50 mL Pentan zugegeben; man filtriert und trocknet den Niederschlag im Vakuum. Ausbeute 2.6 g (98%), $F_p=180-182^\circ\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR (CD_3OD , 25°C): $\delta = 2.60$ (A, $\text{AX}'\text{A}$, $N=12.6$, Me), 7.1-8.6 (m, Ph); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_3OD , 25°C): $\delta = 21.19$ und 34.26 (s).

6: Das aus äquimolaren Mengen von **5** und $[\text{ClAuPPh}_3]$ in THF erhaltene farblose Produkt ist durch folgende spektroskopische Daten charakterisiert: ^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.23$ (s, SiMe₃), 1.18 (dd, $J(\text{PH})=18.8$ und 8.8 Hz, CHP), 1.84 (d, $J(\text{PH})=12.9$ Hz, PMe₃), 7.3-7.6 (m, PPh₃); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 26.68$ (d) und 41.93 (d, je $J(\text{PP})=15.26$ Hz); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , -30°C): $\delta = -1.72$ (dd, $J(\text{PSi})=5.63$ und 3.19 Hz); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 3.87$ (dd, $J(\text{PC})=4.42$ und 0.96 Hz, SiMe₃), 16.88 (dd, $J(\text{PC})=57.22$ und 1.96 Hz, PMe₃), 23.02 (dd, $J(\text{PC})=68.23$ und 36.44 Hz, CHP), 129.56 ($J=11.2$ Hz), 132.09 ($J=2.45$ Hz) und 133.82 ($J=13.7$ Hz) für C2 bis C4 in PPh_3 (C1-Signal verdeckt).

7/7a: Lösungen von 1.16 g (2.34 mmol) $[\text{ClAuPPh}_3]$ und 0.19 g (1.17 mmol) **5** in 65 bzw. 15 mL THF werden vereinigt und 3.5 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit einer Suspension von 0.5 g (3.3 mmol) CsF in 70 mL Acetonitril versetzt und 23 h bei 60-65°C gerührt. Nach Filtration wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mehrmals mit Benzol extrahiert. Beim Einengen dieser Auszüge fällt ein farbloses Produkt **7** aus, das nach Waschen mit Pentan aus einer Mischung von nicht speziell getrocknetem Acetonitril und Diethylether kristallisiert werden kann. Ausbeute 0.65 g (54%), $F_p=190-192^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (CD_3CN , 25°C): $\delta = 1.65$ (d, $2J(\text{PH})=12.5$ Hz, Me), 7.2-7.5 (m, Ph); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_3CN , 25°C): $\delta = 27.23$ (s, PMe₃), 37.95 (s, PPh₃); ^{13}C -NMR (CD_3CN , 25°C): $\delta = 25.82$ (d, $J(\text{PC})=58.2$ Hz, Me), 132.43 (d, $J=49.39$ Hz), 134.88 (d, $J=14.18$), 130.12 (d, $J=10.76$) und 132.34 (s) für C1 bis C4 von C_6H_5 ; ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum (4 K): $J.S.=3.926(1)$ mm s^{-1} ; $Q.S.=8.705(2)$ mm s^{-1} .

Eingegangen am 30. November 1987 [Z. 2519]

- [1] P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102, 159; **16** (1983) 114; **19** (1986) 46.
- [2] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 237; C. Malatesta, *Gold Bull.* **8** (1975) 48; G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3634.
- [3] H. Schmidbaur: „Organogold Compounds“ in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Springer, Berlin 1980.
- [4] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **88** (1976) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 501.
- [5] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **94** (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1; H. Schmidbaur, C. Hartmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 575; H. Schmidbaur, C. Hartmann, J. Riede, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1652; H. H. Murray, A. M. Mazany, J. P. Fackler, Jr., *ibid.* **4** (1985) 154, zit. Lit.; J. Vicente, M. C. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1163, zit. Lit.; E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, T. V. Baukova, V. P. Dyadchenko, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *Koord. Khim.* **8** (1982) 1337.

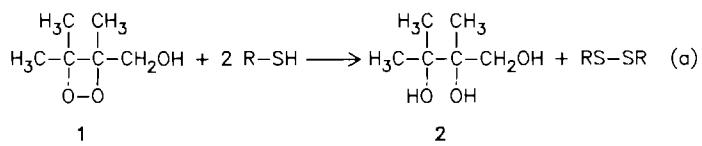
- [6] Ein Tetrauroammonium-Kation ist dagegen bekannt: Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 143.
[7] W. Kreß, *Diplomarbeit* 1978, *Dissertation* 1983, Universität Erlangen-Nürnberg.
[8] D. K. Breitinger, W. Kreß, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) 217; D. K. Breitinger, W. Kreß, R. Sendelbeck, *ibid.* 243 (1983) 245; D. K. Breitinger, K. Geibel, W. Kreß, R. Sendelbeck, *ibid.* 191 (1980) 7.
[9] F. Scherbaum, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1986.
[10] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 595, 3545; 100 (1967) 1932.
[11] E. Vedejs, F. G. West, *Chem. Rev.* 86 (1986) 941; E. Vedejs, G. R. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6452.
[12] H. Schmidbaur, R. Franke, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1321; H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf, F. H. Köhler, *ibid.* 108 (1975) 2649.
[13] Kristallstrukturdaten von **7a** (7·0.5H₂O): Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a*=21.277(3), *b*=20.338(3), *c*=27.154(4) Å, *β*=106.82(1)°, *V*=11247.7 Å³, *Z*=8, *ρ*_{ber.}=1.784 g cm⁻³, *μ*(Mo_{Kα})=79.8 cm⁻¹. Syntex P2₁-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, *λ*=0.71069 Å, *T*=-40°C, 11230 unabhängige Reflexe, davon 9008 „beobachtet“ mit *F*₀≥2.0σ(*F*₀). Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86). *R*(*K_w*)=0.110 (0.083), *w*=1/σ²(*F*₀) für 387 verfeinerte Parameter (Au, P anisotrop, Cl, O, C isotrop, Phenylringe als starre Gruppen, SHELX-76). Δ*ρ*_{lin}(max/min)=+3.3/-2.1 e/Å³. Die hohen *R*-Werte sowie die großen Standardabweichungen resultieren aus der mangelnden Kristallqualität von **7a**. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
[15] E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269; A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *ibid.* 201 (1980) 343; P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2777; H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 91; E. W. Abel, C. R. Jenkins, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 285; C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 547.

Reduktion von 1,2-Dioxetanen durch Thiole als mögliche Schutzreaktion gegen photochemische Schädigung der DNA in der Zelle**

Von Waldemar Adam*, Bernd Epe, Dietmar Schiffmann, Franklin Vargas und Dieter Wild

Durch biologische Studien wurde kürzlich die Gentoxizität von 1,2-Dioxetanen nachgewiesen^[1]. Da aus diesen

gespannten Vierringperoxiden sehr leicht auf chemischem Weg n,π^* -angeregte Triplet-Carbonylverbindungen entstehen^[2], postulierten wir einen photochemischen Ursprung für die beobachtete DNA-Schädigung. Da die untersuchten Dioxetane jedoch nur eine schwach ausgeprägte photochemische Gentoxizität aufwiesen, vermuteten wir, daß sie in den Zellen durch eine wirkungsvolle chemische Reaktion in nichttoxische Verbindungen umgewandelt werden. So schützt sich beispielsweise eine lebende Zelle vor „oxidativem Stress“^[3] durch Glutathion, ein Tripeptid, das reaktive Sauerstoffverbindungen einschließlich Peroxiden durch Reduktion inaktiviert und dabei zum Disulfid oxidiert wird. Wir berichten hier über die quantitative Reduktion von Dioxetanen zu den entsprechenden vicinalen Diolen durch Glutathion [Gl. (a)], eine Reaktion, die auch mit anderen Thiolen möglich ist. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.



Mischt man bei 5°C wäßrige Lösungen von **1** und Glutathion im Molverhältnis 1:2, so erhält man in einer raschen (100% Umsatz in 10 min, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt), nahezu quantitativen Reaktion das Glutathion-Dimer [Fp=178–180°C (Zers.)^[4], Fp_{ber.}=178–182°C (Zers.)] und das Triol **2**. Beide Produkte wurden isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material charakterisiert. Ähnlich verliefen die Umsetzungen mit Cystein, Penicillamin und *threo*-1,4-Dimercapto-2,3-butandiol (Versuche 2–4 in Tabelle 1), wobei die letzte Verbindung intramolekular zum 1,2-Dithianderivat reagierte. ¹H-NMR-spektroskopisch konnten im Fall von 1,3-Propandithiol geringe Anteile (ca. 3%) der Spaltprodukte des Dioxetans, Aceton und Hydroxyaceton, nachgewiesen werden. Der Anteil dieser Spaltprodukte nimmt bei Verwendung einfacher Thiole zu (Versuche 6–9 in Tabelle 1), obwohl die Reaktionen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt

Tabelle 1. Reaktion von **1** mit Thiolen.

Nr.	Thiol [a] R-SH	Reaktionsbedingungen Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Produktbilanz [%]	Ausbeuten [mol] [b, c]		
						Disulfid	2	Keton [d]
1	L-Glutathion (GSH)	H ₂ O	5	0.16	97	0.97	0.96	—
2	L-Cystein	H ₂ O	20	0.16	95	0.98	0.92	—
3	L-Penicillamin	H ₂ O	20	0.16	93	0.96	0.90	—
4	<i>threo</i> -1,4-Dimercapto-2,3-butandiol	MeOH	10	1	99	0.99	0.99	—
5	1,3-Propandithiol	MeOH	—40	24	97	0.98	0.93	0.03
6	Thiobenzylalkohol	MeOH	—50	72	89	0.78	0.82	0.18
7	Mercaptoessigsäure	MeOH	—40	72	78	0.56	0.56	0.44
8	Mercaptoessigsäuremethylester	MeOH	—40	72	80	0.59	0.58	0.42
9	Thiophenol	MeOH	—100	22	50	0.49	0.49	0.51

[a] Das Verhältnis Thiol zu **1** beträgt 2:1 für Nr. 1–3 und 6–9 sowie 1:1 für Nr. 4 und 5. [b] 100% Umsatz; normiert auf 1 mol; Fehlergrenze ±2%. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt und/oder isoliert. [d] Aceton und Hydroxyaceton bilden sich zu gleichen Anteilen.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. F. Vargas
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. B. Epe, Dr. D. Schiffmann, Dr. D. Wild
Institut für Toxikologie und Pharmakologie der Universität
Versbacher Straße 9, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich Nr. 172), der Fritz-Thyssen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. F. Vargas dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Doktorandenstipendium.

wurden und damit die thermische Zersetzung von **1** vernachlässigbar ist. Beispielsweise konkurriert bei Thiophenol als Reduktionsmittel (Versuch 9 in Tabelle 1) sogar bei —100°C die Dioxetanspaltung erfolgreich mit der Reduktion zum Triol **2**. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir für Tetramethyl-1,2-dioxetan, das durch Glutathion quantitativ zu Pinacol reduziert wird, während mit Thiophenol ein größerer Anteil Aceton entsteht.

Obwohl Glutathion als Reagens zur effizienten Reduktion von Peroxiden bereits bekannt ist^[3], so ist die saubere