

kungen^[8] destabilisierende Effekte^[13] ausgleichen, die von schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen und zunehmenden sterischen Abstoßungen zwischen den fluorierten Ketten herrühren.

Mit den neuen F-AlkylGPCs können stabile Emulsionen mit 50% (w/v) Perfluordecalin, einem ziemlich schwierig zu emulgierenden Fluorkohlenwasserstoff, durch Beschallung rasch hergestellt werden^[16]. **2** wurde auch mit EYP und mit hydriertem EYP (Lecinol[®]), das als gesättigtes Lipid mit **2** strukturell enger verwandt ist als EYP, verglichen. Sowohl EYP als auch Lecinol[®] sind Gemische amphiphiler Stoffe und daher erheblich wirksamere Emulgatoren als reine Phospholipide. Es ist daher bemerkenswert, daß **2** allein bedeutend effektiver ist als Lecinol[®] (das zum Emulgieren von Perfluordecalin nicht ausreicht) und annähernd so wirksam ist wie das natürliche EYP-Gemisch. So wurden beispielsweise 50/50 (w/v)-Emulsionen von Perfluordecalin mit 32.5 mM Tensid-Emulsionen hergestellt. Die mit EYP in einem Phosphatpuffer erhaltenen Emulsionen enthielten Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 0.24 µm (76% kleiner als 0.40 µm, kein Teilchen größer als 1.1 µm) nach der Herstellung, 0.23 µm (79% < 0.40 µm, 3% > 1.1 µm) nach der Sterilisierung und 0.31 µm (67% < 0.40 µm, 3.5% > 1.1 µm) nach einem Monat bei 25°C; zum Vergleich: bei Verwendung von **2** als Tensid lagen die durchschnittlichen Partikelgrößen bei 0.24 µm (85% < 0.40 µm, 0% > 0.95 µm) nach der Herstellung, 0.32 µm (73% < 0.40 µm, 0% > 1.1 µm) nach Sterilisierung und 0.36 µm (58% < 0.40 µm, 0% > 1.1 µm) nach Alterung bei 25°C. Weitere Verbesserungen der Stabilität solcher Emulsionen sind zu erwarten, wenn Gemische der F-AlkylGPCs oder Mischungen dieser mit anderen Tensiden verwendet werden.

Mit den für in-vivo-Anwendungen bestimmten F-Alkyl-GPCs wurden erste biologische Untersuchungen, einschließlich der Wirkung auf Zellkulturen, auf hämolytische Aktivität und akute Toxizität in Mäusen durchgeführt^[15]. Dispersionen von **1–3** stören das Wachstum oder die Lebensfähigkeit lymphoblastoider Namalva-Zellkulturen nicht. Besonders bemerkenswert ist, daß auf eine Suspension menschlicher roter Blutkörperchen sogar bei hohen Konzentrationen (z. B. 60 g L⁻¹ **2**) kein hämolytischer Effekt nachgewiesen wurde, während Phosphatidylcholine mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten vergleichbarer Länge (acht bis zwölf Kohlenstoffatome) zweifellos hämolytisch wirken^[16] (z. B. eine 1 g L⁻¹-Dispersion von 1,2-Di-lauryl-3-*rac*-glycerophosphocholin). Erste in-vivo-Tests zeigen, daß die intravenöse LD₅₀ in Mäusen höher als 2500 mg pro kg Körpergewicht ist (unter zehn Tieren kein Todesfall nach einem Monat Beobachtung). Diese synthetischen Phospholipide sind racemisch, es soll daher angemerkt werden, daß das nicht natürliche D-Isomer, zumindest hinsichtlich dieser ersten Screening-Tests, nicht toxisch ist.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z 4278]

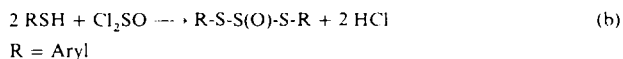
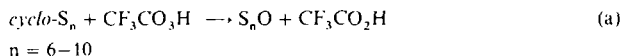
- [1] J. H. Fendler: *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York 1982.
- [2] G. Gregoriadis: *Liposomes as Drug Carriers: Recent Trends and Progress*, Wiley, Chichester 1988.
- [3] Zur Lösung dieses Stabilitätsproblems wurden auch membranbildende Amphiphile und polymere Systeme entwickelt: Überblick siehe H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113–158.
- [4] A. Wretling, *JPEN, J. Parenter. Enteral. Nutr.* 5 (1981) 230–235.
- [5] J. G. Riess, M. Le Blanc in K. C. Lowe (Hrsg.): *Blood Substitutes: Preparation, Physiology and Medical Applications*, Horwood, Chichester 1988, S. 94–129; D. C. Long, D. M. Long, J. Riess, R. Follana, A. Burgan, R. F. Mattrey in T. M. S. Chang, R. P. Geyer (Hrsg.): *Blood Substitutes*, New York 1989, S. 441–442.
- [6] G. Lopez-Berestein, I. J. Fidler: *Liposomes in the Therapy of Infectious Diseases and Cancer*, A. R. Liss, New York 1988.

- [7] F. Jeanneaux, M. P. Krafft, C. Santaella, P. Vierling, J. G. Riess, PCT/EP 90/0099. Die Reinheit der Phospholipide wurde TLC- und HPLC-analytisch geprüft. Ihre Konstitution folgt aus Elementaranalysen, ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR- sowie IR-Spektroskopie.
- [8] P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2298–2303.
- [9] Dispersionen der Phospholipide wurden durch zehnmündige Hydratation pulverisierter Lipide oder dünner Lipidschichten mit Wasser, 0.9proz. NaCl-Lösung oder Hepes-Puffer (10⁻² M) oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur der Lipide hergestellt; anschließendes Schütteln für 1 min ergab eine grobe Dispersion, die dann kurz beschallt wurde (2–5 min, Branson B30-Gerät, Titanschallkopf 15 mm, Skala 5, Impuls 50). Sterilisiert wurde durch Erhitzen der Proben (5 mL) im Autoklaven für 15 min (121°C, 10⁵ N m⁻²). Partikelgrößen und Größenverteilungen wurden durch Lichtstreuung mit einem Coulter-N4SD-Sub-Micron-Partikelanalysator bestimmt.
- [10] D. Chapman in G. Gregoriadis (Hrsg.): *Liposomes Technology: Preparation of Liposomes 1*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1986, S. 11–17.
- [11] L. Rao in G. Gregoriadis (Hrsg.): *Liposomes Technology: Preparation of Liposomes 1*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1986, S. 247–257.
- [12] a) Y. K. Levine, A. G. Lee, N. J. Birdsall, J. C. Metcalfe, J. D. Robinson, *Biochim. Biophys. Acta* 291 (1979) 592–607; b) Y. Barenholz, D. Gibbes, B. J. Littman, J. Goll, T. E. Thomson, F. D. Carlson, *Biochemistry* 16 (1977) 2806–2810.
- [13] W. R. Hargreaves, D. W. Deamer, *Biochemistry* 18 (1978) 3759–3768.
- [14] Die Emulsionen wurden in Phosphatpuffer durch Beschallung hergestellt. Vgl. M. P. Krafft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *New. J. Chem.* 14 (1990) 869–875. Durchschnittliche Partikelgrößen (± 5%) wurden durch Zentrifugation gekoppelt mit Messungen der optischen Dichte (Horiba-Capa-700) bestimmt.
- [15] Biologische Tests wurden entsprechend L. Zarif, J. Greiner, S. Pace, J. G. Riess, *J. Med. Chem.* 33 (1990) 1262–1269 durchgeführt.
- [16] F. C. Reman, R. A. Demel, J. de Gier, L. L. M. Van Deenen, H. Eibl, O. Wesphal, *Chem. Phys. Lipids* 3 (1969) 221–233.

Cp₂TiS₅O und Cp₂TiOS₅ – isomere Titanocenkomplexe mit zwei neuartigen S-O-Chelatliganden (Cp' = η⁵-CH₃C₅H₄)**

Von Ralf Steudel*, Andreas Prenzel und Joachim Pickardt

S₈O und andere cyclische Schwefeloxide können durch Oxidation von Schwefelringen mit Trifluorperoxyessigsäure hergestellt werden [Gl. (a)]^[1]. Sie enthalten die Gruppe -S-S(O)-S-, die durch Kondensation von Thiolen oder Thiolaten mit Thionylchlorid auch in organische Verbindungen eingebaut werden kann, wobei Sulfanoxide entstehen [Gl. (b)]^[2].

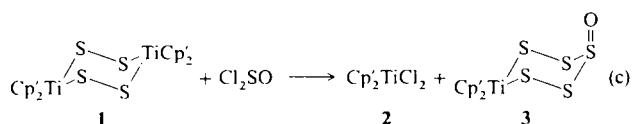


Leider sind diese Reaktionen nicht geeignet, um etwa anorganische oder organische Heterocyclen mit der Gruppe -S-S(O)-S- nach Gleichung (a) oder kettenförmige Sulfanoxide mit wesentlich mehr als drei Schwefelatomen nach Gleichung (b) herzustellen. Wir berichten hier über die erste Syn-

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. A. Prenzel, Prof. Dr. J. Pickardt Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2 StraÙe des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Schwefelverbindungen, 137. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren Priv.-Doz. Dr. J. Jakupovic und Dipl.-Chem. J. Albertsen für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren. – 136. Mitteilung: R. Steudel, B. Plinke, D. Jensen, F. Baumgart, *Polyhedron*, im Druck.

Der zweikernige Titanocenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ **1**^[4] reagiert bei 0 °C in CS_2 mit Thionylchlorid im Molverhältnis 1:1 sofort zu Titanocen dichlorid **2** und dem in CS_2 schwerlöslichen Pentasulfidoxidkomplex **3**, der in Form roter Kristalle ($F_p = 105$ °C, Zers.) ausfällt^[5] [Gl. (c)].



Festes **3** ist im Gegensatz zu den zersetzlichen *cyclo*-Schwefeloxiden S_8O bei 20°C an Luft beständig. Im IR-Spektrum von **3** (KBr-Preßling) tritt die SO-Valenzschwingung als sehr starke Bande bei 1094 cm^{-1} auf, ein eindeutiger Hinweis auf die Gruppe -S-S(O)-S-, da $\nu(\text{SO})$ für S_8O bei fast genau der gleichen Wellenzahl erscheint^[6]. Da auch die SSO-Deformationsschwingung von **3** mit 380 cm^{-1} bei genau der gleichen Wellenzahl wie in S_8O liegt, kann man annehmen, daß das O-Atom in **3** wie in S_8O in axialer Stellung steht, die durch den anomeren Effekt stabilisiert wird.

Im EI-Massenspektrum von **3** (Probentemperatur 140 °C) wird kein Molekülion M^+ beobachtet, sondern die charakteristischen Fragmente $[M - S_2O]^+$ und $[M - S_3O]^+$, Basispeak ist S_2^+ . Die Eliminierung von S_2O und S_3O ist auch für *cyclo*-Schwefeloxide S_nO typisch^[11]. Das 1H -NMR-Spektrum von **3** in $CDCl_3$ (400 MHz) weist zwei Singuletts bei $\delta = 2.012$ und 2.466 für die Methylgruppen und vier Triplets bei 5.863, 5.911, 6.277 und 6.398 für die aromatischen Ringprotonen auf. Diese Linienzahl entspricht genau der des 1H -NMR-Spektrums von Cp'_2TiS_5 ^[7], d. h. der TiS_5O -Ring in **3** muß eine Spiegelebene aufweisen. Wie nach der Synthese zu erwarten, liegt **3** als $Cp'_2Ti(\mu-S_2)_2S=O$ und nicht als $Cp'_2Ti(\mu-S)(\mu-S_3)S=O$ vor, da die Ringprotonen der unsymmetrischen Verbindung acht Quartett-Signale ergeben müßten.

3 löst sich gut in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und THF, jedoch zersetzen sich die Lösungen bei 20°C innerhalb von 45 min, wobei **3** unter Ringerweiterung in den isomeren Komplex **4** übergeht [Gl. (d)].



Diese Reaktion kann mittels Reversed-Phase-HPLC^[8] verfolgt werden, da **4** eine deutliche größere Retentionszeit hat als das offenbar polarere **3**; weitere Reaktionsprodukte entstehen nicht (Elutionsmittel: CH₃OH; stationäre Phase: Octadecylsilan). Die UV-Absorptionsspektren von **3**, **4** und – zum Vergleich – Cp₂TiSi₃ **5** wurden unmittelbar nach der chromatographischen Trennung gemessen^[8]. Während die Spektren von **3** und **5** erwartungsgemäß sehr ähnlich sind, weist das von **4** eine deutliche Verschiebung der Absorption bei ca. 300 nm auf (Tabelle 1).

4 kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Hexan in dunkelbraunen, raute-förmigen, monoklinen, luftstabilen Kristallen^[9], die röntgenographisch charakterisiert wurden^[10]. Danach ist in **4** der neuartige Chelatligand OS_6 über das O- und ein S-

Tabelle 1. UV-Absorptionen von **3–5** in Methanol (Bereich: 220–600 nm, λ_{max} in nm, relative Extinktionen in Klammern).

$\text{Cp}_2\text{TiS}_3\text{O}$ 3	Cp_2TiOS , 4	Cp_2TiS_4 5
240 (100)	240 (100)	240 (100)
310 (33; Schuler)	328 (38)	310 (41)
484 (4)	482 (3)	486 (8)

Atom an das Metall gebunden, wodurch ein siebengliedriger Ring der Symmetrie C_1 entsteht (Abb. 1). In diesem Ring variieren die Torsionswinkel zwischen 22.5° (Ti-O-S-S) und 88.0° (S1-S2-S3-S4), das Motiv (Vorzeichen der Torsionswinkel) ist $++-+-$. Anders als beim *cyclo*-Heptaschwefel^[11] tritt also kein Torsionswinkel von nahezu 0° auf. Die sieben kovalenten Bindungen im Ring sind von unterschiedlicher Bindungsordnung: die Ti-S-Bindung (246.7 pm) ist etwas länger als in Cp_2TiS_5 (243 pm)^[12], die Ti-O-Bindung (194.6 pm) ist deutlich länger als in $(\text{Cp}_2\text{ClTi})_2\text{O}$ (184 pm) oder analogen Cp_xTi -Alkoxyverbindungen^[13].

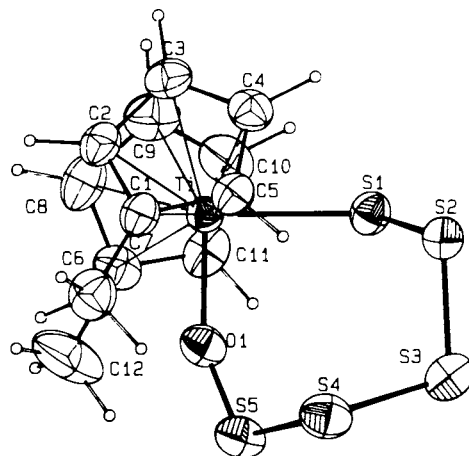


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Winkel und Torsionswinkel [°]: Ti-O1 194.6, Ti-S1 246.7, S1-S2 204.5, S2-S3 204.4, S3-S4 208.1, S4-S5 199.9, S5-O1 152.9; O1-Ti-S1 92.3, Ti-S1-S2 111.8, S1-S2-S3 106.5, S2-S3-S4 105.7, S3-S4-S5 106.2, S4-S5-O1 110.9, S5-O1-Ti 154.8; O1-Ti-S1-S2 -70.8, Ti-S1-S2-S3 84.9, S1-S2-S3-S4 -81.0, S2-S3-S4-S5 88.0, S3-S4-S5-O1 -79.5, S4-S5-O1-Ti 22.5, S5-O1-Ti-S1 39.8.

Die S-O-Bindung liegt mit 152.9 pm zwischen S-O-Einfachbindungen (z. B. 163–165 pm in $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}_2^{[14]}$) und S-O-Doppelbindungen (z. B. 143 pm in SO_2). Die S-S-Bindungslängen (199.9–208.1 pm) schwanken um den Wert der Einfachbindung (205 pm)^[15], wobei wie üblich^[11, 15] die längste Bindung (S3-S4) neben der kürzesten (S4-S5) liegt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 weist bei 20°C ein einzelnes scharfes Singulett bei $\delta = 2.14$ für die beiden Methylgruppen auf, was nur mit einer auf der NMR-Zeitskala raschen Inversion (Pseudorotation) des TiOS_5 -Ringes erklärt werden kann. Bei -10°C ist dieses Singulett stark verbreitert und bei -40°C werden zwei scharfe Singuletts bei $\delta = 2.0$ und 2.1 sowie im Bereich von $\delta = 5.4\text{--}7.5$ acht Quartetts für die aromatischen Ringprotonen beobachtet^[9]. Bei dieser Temperatur ist der Metallacyclus konformativ starr. Das Auftreten von acht Quartetts ist charakteristisch für unsymmetrische Titanocenkomplexe mit zwei $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden (z. B. $\text{Cp}'_2\text{TiSe}_2\text{S}_2$ ^[16] und $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\mu\text{-S})\text{-}(\mu\text{-S}_3)\text{CH}_2$ ^[17]). Im IR-Spektrum von **4** wird die SO-Valenzschwingung bei 868 cm^{-1} (KBr-Preßling) beobachtet.

Über den Mechanismus der Isomerisierung **3** → **4** kann zur Zeit nur spekuliert werden: beim Übergang des wahrscheinlich sesselförmigen TiS_4 -Ring von **3** in die Wannenkonformation kann es zu einem Ti-O-Kontakt kommen, der zur Lösung einer Ti-S-Bindung und der Umordnung einiger S-S-Bindungen führt, wobei die Oxophilie des Titanatoms offenbar die treibende Kraft ist.

Erste Versuche zeigen, daß **3** ähnlich wie Cp_2TiS_5 mit S-Cl-Verbindungen reagiert, wodurch bisher nicht herstellbare Verbindungen mit der Gruppe -S-S(O)-S-S- zugänglich werden. Diese Reaktionen laufen schneller ab als die Isomerisierung.

Eingegangen am 14. Dezember 1990 [Z 4328]

- [1] R. Steudel, J. Latte, *Angew. Chem.* **86** (1974) 648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 603; R. Steudel, T. Sandow, *ibid.* **88** (1976) 854–855 bzw. **15** (1976) 772–773; R. Steudel, J. Steidel, *ibid.* **90** (1978) 134–135 bzw. **17** (1978) 134–135; R. Steudel, T. Sandow, *ibid.* **90** (1978) 644–645 bzw. **17** (1978) 611–612; R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 594–600.
- [2] L. Field, W. B. Laceyfield, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3555–3561; P. W. Schenk, R. Steudel, J. Bilal, *Angew. Chem.* **78** (1966) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 673; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 250–258; R. Steudel, G. Scheller, *Z. Naturforsch. B* **24** (1969) 351–352; H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4746–4756, 4772–4781; R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3553–3560; R. Steudel, *Phosphorus Sulfur* **23** (1985) 33–64.
- [3] Übersichten M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85** (1973) 474–484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 445–455; R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102** (1982) 149–176; R. Steudel in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2, Academic Press, London 1987, S. 737–768; H. Schmidt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **45** (1990) 557–558.
- [4] C. M. Bolinger, J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1** (1982) 223–225.
- [5] Herstellung von **3**: 100 mg $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ (0.185 mmol), gelöst in 28 mL CS_2 , werden bei 0 °C unter Rühren mit 22 mg SOCl_2 (0.185 mmol), gelöst in 1.5 mL CS_2 , versetzt. Nach 10 min wird das ausgefallene $\text{Cp}_2\text{TiS}_5\text{O}$ abgesaugt, mit *n*-Pentan gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Ausbeute 38 mg (54% der Theorie). Korrekte CH-Analyse.
- [6] R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **25** (1970) 156–165; R. Steudel, M. Rebsch, *J. Mol. Spectrosc.* **51** (1974) 334–340; R. Steudel, D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta A* **31** (1975) 871–877.
- [7] Cp_2TiS_5 weist Singulets bei $\delta = 2.00$ und 2.26 sowie vier Multipletts im Bereich $\delta = 5.92$ –6.18 auf (in CDCl_3): C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3947–3954.
- [8] Trennsäule: 10C18 Radial-Pak (Waters); UV-Spektren: Diodenarraydetektor 990 (Waters) mit NEC-APC-III-Rechner (512 Dioden, Bereich 190–800 nm).
- [9] Herstellung von **4**: 1 g $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ (1.85 mmol), gelöst in 150 mL CH_2Cl_2 , werden unter Rühren mit 220 mg SOCl_2 (1.85 mmol), gelöst in 3.5 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 45 min wird die dunkelbraune Lösung chromatographisch getrennt (150 g Kieselgel 40 (Merck), $l = 60$ cm) und mit CH_2Cl_2 eluiert. Die ersten 500 mL werden im Vakuum auf 25 mL eingedunstet, mit 25 mL *n*-Hexan versetzt und auf –60 °C gekühlt, wobei **4** auskristallisiert. Ausbeute: 142 mg (20% der Theorie). Korrekte CH-Analyse. EI-MS (180 °C Proben temperatur): kein Molpeak, $[M-\text{SO}]^+$, $[M-\text{S}_2\text{O}]^+$ und $[M-\text{S}_3\text{O}]^+$ beobachtet. Basispeak: S_2^+ . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , –40 °C, 400 MHz): $\delta = 2.083, 2.036$ (s), 5.458, 5.645, 6.061, 6.151, 6.438, 6.52, 6.734, 7.453 (q).
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: Raumgruppe $P2_1$, n (Nr. 14); $a = 738.5(5)$, $b = 1606.8(6)$, $c = 1317.8(7)$ pm, $\beta = 95.27(9)^\circ$, $V = 1557.1 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.63$ g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.0$ cm^{–1}, Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD-4, Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm), $2\theta < 50^\circ$, 2436 unabhängige Reflexe, davon 1694 mit $I \geq 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung nach Patterson-Methode, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, die C-H-Bindungen wurden berechnet und nicht verfeinert: 180 Parameter, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0436$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55148, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 1378–1383.
- [12] E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 229–245; E. G. Muller, J. L. Petersen, L. F. Dahl, *ibid.* **111** (1976) 91–112.

- [13] Y. LePage, J. D. McCowan, B. K. Hunter, R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **193** (1980) 201–207; J. C. Huffman, K. C. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3009–3014.
- [14] E. Baumeister, H. Oberhammer, H. Schmidt, R. Steudel, *Heteroatom Chem.*, im Druck und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] R. Steudel, *Angew. Chem.* **87** (1975) 683–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 655–663.
- [16] M. Papavassiliou, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1990.
- [17] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **3** (1984) 487–489.

Helicale Semichinone: Nachweis der Chiralität durch ENDOR-Spektroskopie **

Von Manfred Mäurer, Klaus Scheffler,
Hartmut B. Stegmann* und Albrecht Mannschreck

4,5-Disubstituierte Phenanthrenchinone **II** sind helical und somit im Gegensatz zu den unsubstituierten Spezies **I** chiral. Die Verdrillung wird hauptsächlich durch die Abstoßung zwischen den Substituenten in 4,5-Position erzwungen. Einen geringeren Beitrag leistet die nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung^[1]. Für die Methylsubstituierten Verbindungen liegt die freie Aktivierungsenthalpie der Racemisierung zwischen 94 und 131 kJ mol^{–1}, so daß die Enantiomere bei Raumtemperatur durch Flüssigkeitschromatographie (LC) getrennt werden können^[1]. Für die entsprechenden Semichinone ist ebenfalls ein verdrillter Grundzustand und eine relativ hohe Enantiomerisierungsschwelle zu erwarten. EPR- und ENDOR-Untersuchungen von Thalliumkomplexen dieser Semichinone ergaben Thallium-Kopplungskonstanten, deren Beträge im Falle der verdrillten Spezies kleiner sind als im Falle der ebenen^[2]. Eine Abschätzung der Höhe der Enantiomerisierungsschwelle war auf diesem Weg nicht möglich.

Nachgewiesen wurde die Helicität dieser Semichinone nun durch ENDOR-spektroskopische Untersuchungen der diastereomeren Radikale, die durch Reduktion der entsprechenden Chinone mit prochiralen Hilfsverbindungen hergestellt wurden. Eine geeignete Sonde liefert 2,2'-Biphenyldiyl-(*p*-tolyl)zinnchlorid **B**^[3]. Zu Vergleichszwecken wurde auch Triphenylzinnchlorid **A** eingesetzt. **A** und **B** reagieren mit Chinonen unter Abspaltung jeweils eines Arylsubstituenten zu Semichinon-Chelaten mit trigonal-bipyramidal umgebenem, pentakoordiniertem Zinn, in denen die zweizähligen Liganden aufgrund der Ringspannung axial-äquatorial angeordnet sind^[3]. Somit muß das Chloratom im Falle von Chelaten mit **B** äquatorial fixiert sein. Dadurch wird das Zinnatom zu einem Chiralitätszentrum. Bei Verwendung von **A** ist das Chloratom als elektronegativer Substituent axial gebunden, und die metallorganische Komponente ist achiral. Untersuchungen der entsprechenden Benzosemichinon-Komplexe haben gezeigt^[3], daß die Permutationsisomerisierung bei Raumtemperatur bezüglich der EPR-Zeitskala langsam verläuft.

Da das Verhalten der paramagnetischen Komplexe durch das Zentralatom bestimmt wird, sind ähnliche Verhältnisse bei den Phenanthrensemichinonen zu erwarten. Um die spektralen Eigenschaften der Diastereomere von „nicht-chi-

* Prof. Dr. H. B. Stegmann, M. Mäurer, Prof. Dr. K. Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1
Prof. Dr. A. Mannschreck
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance.