

kungen<sup>[8]</sup> destabilisierende Effekte<sup>[13]</sup> 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<sup>[16]</sup>. **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-AlkylGPCs wurden erste biologische Untersuchungen, einschließlich der Wirkung auf Zellkulturen, auf hämolytische Aktivität und akute Toxizität im Mäusen durchgeführt<sup>[15]</sup>. 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<sup>-1</sup> **2**) kein hämolytischer Effekt nachgewiesen wurde, während Phosphatidylcholine mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten vergleichbarer Länge (acht bis zwölf Kohlenstoffatome) zweifellos hämolytisch wirken<sup>[16]</sup> (z. B. eine 1 g L<sup>-1</sup>-Dispersion von 1,2-Di-lauryl-3-rac-glycero-phosphocholin). Erste in-vivo-Tests zeigen, daß die intravenöse LD<sub>50</sub> 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]

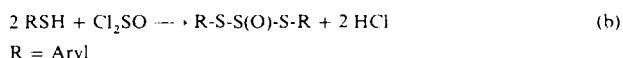
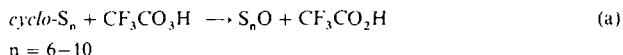
- [1] J. H. Fendler: *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York 1982.
- [2] G. Gregoriadis: *Liposomes as Drug Carriers: Recent Trends and Progress*, Wiley, Chichester 1988.
- [3] Zur Lösung dieses Stabilitätsproblems wurden auch membranbildende Amphiphile und polymere Systeme entwickelt: Überblick siehe H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. 100* (1988) 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 113–158.
- [4] A. Wretlind, J. P. Parente, *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. Kraft, 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, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P-NMR- sowie IR-Spektroskopie.
- [8] P. Mukerjee, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 2298–2303.
- [9] Dispersionen der Phospholipide wurden durch zehnminütige Hydratation pulverisierter Lipide oder dünner Lipidschichten mit Wasser, 0.9 proz. 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,  $10^5$  Nm<sup>-2</sup>). Partikelgrößen und Größenverteilungen wurden durch Lichtstreuung mit einem Coulter-N4SD-Sub-Micron-Partikelanalytator 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. Kraft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *New. J. Chem. 14* (1990) 869–875. Durchschnittliche Partikelgrößen ( $\pm 5\%$ ) 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.

## Cp'<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub>O und Cp'<sub>2</sub>TiOS<sub>5</sub> – isomere Titanocenkomplexe mit zwei neuartigen S-O-Chelatliganden (Cp' = η<sup>5</sup>-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)\*\*

Von Ralf Steudel\*, Andreas Prenzel und Joachim Pickardt

S<sub>8</sub>O und andere cyclische Schwefeloxide können durch Oxidation von Schwefelringen mit Trifluorperoxyessigsäure hergestellt werden [Gl. (a)]<sup>[1]</sup>. 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)]<sup>[2]</sup>.



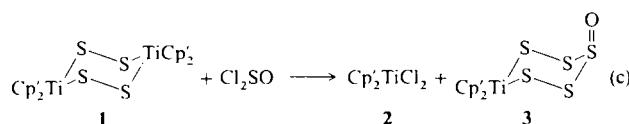
Leider sind diese Reaktionen nicht geeignet, um etwa anorganische oder organische Heterocyclen mit der Gruppe -S-S(O)-S- nach Gleichung (a) oder kettenförmige Sulfanoxide mit wesentlich mehr als drei Schwefelatomen nach Gleichung (b) herzustellen. Wir berichten hier über die erste Syn-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. A. Prenzel, Prof. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität, Sekr. C 2  
Straße 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. Jakupovicz und Dipl.-Chem. J. Alberthsen für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren, – 136. Mitteilung: R. Steudel, B. Plinke, D. Jensen, F. Baumgart, *Polyhedron*, im Druck.

diese eines Polysulfidoxidkomplexes des Titanocens, der es ermöglichen sollte, die Gruppe -S<sub>8</sub>O- in ketten- oder ringförmige Verbindungen einzubauen, und zwar analog der Verwendung von Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) zur Synthese ring- und kettenförmiger Polyschweifelverbindungen<sup>[3]</sup>.

Der zweikernige Titanocenkomplex Cp<sub>2</sub>'Ti<sub>2</sub>S<sub>4</sub> **1**<sup>[4]</sup> reagiert bei 0 °C in CS<sub>2</sub> mit Thionylchlorid im Molverhältnis 1:1 sofort zu Titanocendichlorid **2** und dem in CS<sub>2</sub> schwerlöslichen Pentasulfidoxidkomplex **3**, der in Form roter Kristalle (Fp = 105 °C, Zers.) ausfällt<sup>[5]</sup> [Gl. (c)].



Festes **3** ist im Gegensatz zu den zersetzbaren *cyclo*-Schwefoxiden S<sub>n</sub>O bei 20 °C an Luft beständig. Im IR-Spektrum von **3** (KBr-Preßling) tritt die SO-Valenzschwingung als sehr starke Bande bei 1094 cm<sup>-1</sup> auf, ein eindeutiger Hinweis auf die Gruppe -S-S(O)-S-, da ν(SO) für S<sub>8</sub>O bei fast genau der gleichen Wellenzahl erscheint<sup>[6]</sup>. Da auch die SSO-Deformationsschwingung von **3** mit 380 cm<sup>-1</sup> bei genau der gleichen Wellenzahl wie in S<sub>8</sub>O liegt, kann man annehmen, daß das O-Atom in **3** wie in S<sub>8</sub>O in axialer Stellung steht, die durch den anomeren Effekt stabilisiert wird.

Im EI-Massenspektrum von **3** (Probentemperatur 140 °C) wird kein Molekülion M<sup>+</sup> beobachtet, sondern die charakteristischen Fragmente [M - S<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und [M - S<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>. Basispeak ist S<sub>2</sub><sup>+</sup>. Die Eliminierung von S<sub>2</sub>O und S<sub>3</sub>O ist auch für *cyclo*-Schwefoxide S<sub>n</sub>O typisch<sup>[1]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz) weist zwei Singulets bei δ = 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub><sup>[7]</sup>, d. h. der TiS<sub>5</sub>O-Ring in **3** muß eine Spiegelebene aufweisen. Wie nach der Synthese zu erwarten, liegt **3** als Cp<sub>2</sub>'Ti(μ-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S=O und nicht als Cp<sub>2</sub>'Ti(μ-S)(μ-S<sub>3</sub>)S=O vor, da die Ringprotonen der unsymmetrischen Verbindung acht Quartett-Signale ergeben müßten.

**3** löst sich gut in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sup>[8]</sup> verfolgt werden, da **4** eine deutliche größere Retentionszeit hat als das offenbar polarere **3**; weitere Reaktionsprodukte entstehen nicht (Elutionsmittel: CH<sub>3</sub>OH; stationäre Phase: Octadecylsilan). Die UV-Absorptionsspektren von **3**, **4** und – zum Vergleich – Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> **5** wurden unmittelbar nach der chromatographischen Trennung gemessen<sup>[8]</sup>. 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan in dunkelbraunen, rautenförmigen, monoklinen, luftstabilen Kristallen<sup>[9]</sup>, die röntgenographisch charakterisiert wurden<sup>[10]</sup>. Danach ist in **4** der neuartige Chelatligand OS<sub>5</sub> über das O- und ein S-

Tabelle 1. UV-Absorptionen von **3**–**5** in Methanol (Bereich: 220–600 nm, λ<sub>max</sub> in nm, relative Extinktionen in Klammern).

Cp <sub>2</sub> 'TiS <sub>5</sub> O <b>3</b>	Cp <sub>2</sub> 'TiOS <sub>5</sub> <b>4</b>	Cp <sub>2</sub> 'TiS <sub>5</sub> <b>5</b>
240 (100)	240 (100)	240 (100)
310 (33; Schulter)	328 (38)	310 (41)
484 (4)	482 (3)	486 (8)

Atom an das Metall gebunden, wodurch ein siebgliedriger Ring der Symmetrie C<sub>1</sub> 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*-Hepta-schwefel<sup>[11]</sup> 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<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> (243 pm)<sup>[12]</sup>, die Ti-O-Bindung (194.6 pm) ist deutlich länger als in (Cp<sub>2</sub>ClTi)<sub>2</sub>O (184 pm) oder analogen Cp<sub>2</sub>Ti-Alkoxyverbindungen<sup>[13]</sup>.

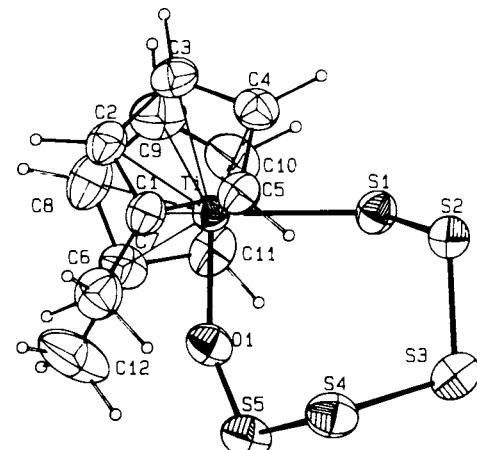


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Winkel und Torsionswinkel [°]: Ti-O1 194.6, Ti-S1 246.7, S1-S2 204.5, S2-S3 204.4, S3-S4 208.1, S4-S5 199.9, S5-O1 152.9, O1-Ti-S1 92.3, Ti-S1-S2 111.8, S1-S2-S3 106.5, S2-S3-S4 105.7, S3-S4-S5 106.2, S4-S5-O1 110.9, S5-O1-Ti 154.8; 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 (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>S und (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>[14]</sup>) und S-O-Doppelbindungen (z. B. 143 pm in SO<sub>2</sub>). Die S-S-Bindungslängen (199.9–208.1 pm) schwanken um den Wert der Einfachbindung (205 pm)<sup>[15]</sup>, wobei wie üblich<sup>[11, 15]</sup> die längste Bindung (S3-S4) neben der kürzesten (S4-S5) liegt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weist bei 20 °C ein einzelnes scharfes Singulett bei δ = 2.14 für die beiden Methylgruppen auf, was nur mit einer raschen Inversion (Pseudorotation) des TiOS<sub>5</sub>-Ringes erklärt werden kann. Bei –10 °C ist dieses Singulett stark verbreitert und bei –40 °C werden zwei scharfe Singulette bei δ = 2.0 und 2.1 sowie im Bereich von δ = 5.4–7.5 acht Quartette für die aromatischen Ringprotonen beobachtet<sup>[16]</sup>. Bei dieser Temperatur ist der Metallacyclus konformativ starr. Das Auftreten von acht Quartetten ist charakteristisch für unsymmetrische Titanocenkomplexe mit zwei CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Liganden (z. B. Cp<sub>2</sub>'TiSe<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>[16]</sup> und Cp<sub>2</sub>'Ti(μ-S)-(μ-S<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>[17]</sup>). Im IR-Spektrum von **4** wird die SO-Valenzschwingung bei 868 cm<sup>-1</sup> (KBr-Preßling) beobachtet.

Über den Mechanismus der Isomerisierung **3** → **4** kann zur Zeit nur spekuliert werden: beim Übergang des wahrscheinlich sesselförmigen  $\text{TiS}_5$ -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  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  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. Lacefield, *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 J. 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  $\text{CS}_2$ , werden bei 0 °C unter Rühren mit 22 mg  $\text{SOCl}_2$  (0.185 mmol), gelöst in 1.5 mL  $\text{CS}_2$ , versetzt. Nach 10 min wird das ausgefallene  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$  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. Streudel, D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta A* **31** (1975) 871–877.
- [7]  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$  weist Singulett bei  $\delta = 2.00$  und 2.26 sowie vier Multipletts im Bereich  $\delta = 5.92$ –6.18 auf ( $\text{CDCl}_3$ ): 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , werden unter Rühren mit 220 mg  $\text{SOCl}_2$  (1.85 mmol), gelöst in 3.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach 45 min wird die dunkelbraune Lösung chromatographisch getrennt (150 g Kieselgel 40 (Merck),  $l = 60$  cm) und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Die ersten 500 mL werden im Vakuum auf 25 mL eingeengt, 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 Probentemperatur): kein Molpeak,  $[M-\text{SO}]^{\oplus}$ ,  $[M-\text{S}_2\text{O}]^{\oplus}$  und  $[M-\text{S}_3\text{Cl}]^{\oplus}$  beobachtet, Basispeak:  $\text{S}_8^{\oplus}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , –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,  $\beta = 95.27(9)$ ,  $V = 1557.1 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K) = 11.0$  cm $^{-1}$ . Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD-4. Raumtemperatur,  $\text{Mo}_K$ -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 Temperatutfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, die CH-Bindungen wurden berechnet und nicht verfeinert: 180 Parameter,  $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0| = 0.0436$ . 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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'-Biphenyldiyli-(*p*-tolyl)zinnchlorid **B**<sup>[3]</sup>. Zu Vergleichszwecken wurde auch Triphenylzinnchlorid **A** eingesetzt. **A** und **B** reagieren mit Chinonen unter Abspaltung jeweils eines Arylsubstituenten zu Semichinon-Chelaten mit trigonal-bipyramidal umgebendem, pentakoordiniertem Zinn, in denen die zweizähnigen Liganden aufgrund der Ringspannung axial-äquatorial angeordnet sind<sup>[3]</sup>. 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<sup>[3]</sup>, daß die Permutationsomerisierung 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.