

nenbeugung auftritt, wenn man sie nach Negativfärbung unter dem Elektronenmikroskop betrachtet.

Die fluorierten Fasern aus **2** lassen sich oberhalb 50 °C reversibel in große Vesikel verwandeln (Abb. 2b). Diese Fasern sind höchstwahrscheinlich Zwischenstufen in der Evolution supramolekularer Verbände zu röhrenförmigen Aggregaten. Einige ähnlich flexible und verästelte Fasern traten kurzzeitig in Dispersionen von **1** auf; diese wandeln sich jedoch innerhalb weniger Stunden in Röhren um, was mit der zuvor diskutierten Hypothese in Einklang steht. Unter diesen Bedingungen trat keine Kristallisation auf, was im Gegensatz zum Verhalten von Kohlenwasserstoff-Amphiphilen steht<sup>[15]</sup>.

Die Bildungsgeschwindigkeit der langen, flexiblen und verästelten Röhren lässt sich erhöhen, wenn man äquimolare Gemische der fluorierten Amphiphile **1** und **2** verwendet. Die so erzeugten Fasern sehen genau so aus wie die aus dispergiertem Tensid **2**, wachsen aber viel schneller. So erhält man schon nach zwei Wochen 50 µm lange, unter dem Lichtmikroskop sichtbare Fasern. Röhrenbildung wurde dabei nicht beobachtet.

Im Fall der Wasserstoffanaloga **3** und **4** (Konzentration der Dispersionen bis zu 20 Gew.-%) konnten dagegen keine supramolekularen Verbände – weder sphärische noch langgestreckte – mit Licht- oder Elektronenmikroskopie beobachtet werden. Auch in Dispersionen von **5**, dem Amphiphil, dessen CMC der von **2** ähnelt, wurden keine Fasern gefunden. Dies beweist, daß die fluorierte Kette den entscheidenden Einfluß auf die Strukturierung der Amphiphile zu supramolekularen Verbänden hat.

Die Faserbildung aus fluorierten Amphiphilen unterscheidet sich von der aus Bolaamphiphilen (Arborolen), in denen die Wechselwirkungen zwischen einer großen Zahl von Amidgruppen die polaren Kopfgruppen so eng aneinander binden, daß der hydrophobe Effekt vernachlässigbar wird<sup>[18]</sup>. Fasern aus Arborolen bilden sich durch bevorzugte Kopf-Kopf-Wechselwirkungen, was einen Kontakt zwischen den hydrophoben Oligomethyleketten fast unmöglich macht. Das Gegenteil ist bei den hier untersuchten Amphiphilen der Fall; hier treten Wechselwirkungen primär zwischen den fluorierten Ketten auf.

Bei der bevorzugten Bildung von Fasern mag, wie für polymersierbare Phospholipide diskutiert<sup>[3]</sup>, zusätzlich zum starken hydrophoben Charakter auch die all-trans-Konformation der fluorierten Ketten<sup>[19]</sup> eine Rolle spielen.

Eingegangen am 27. Januar 1994 [Z 6650]

- [1] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1982; G. Gregoridis, *Liposomes as Drug Carriers. Recent Trends and Progress*, J. Wiley, Chichester, 1988; H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. 1988*, **100**, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, **27**, 113–158; G. Gregoridis, *Liposome Technology*, Vol. I, II, III, 2. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, 1993.
- [2] J. H. Fuhrhop, *Chem. Rev.* **1993**, **93**, 1565–1582; T. Kunitake, *Angew. Chem. 1992*, **104**, 692–709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, **31**, 709–726.
- [3] J. M. Schnur, *Science* **1993**, **262**, 1669–1675.
- [4] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, **102**, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, **29**, 1304–1319.
- [5] J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, J. Rosenberg, E. Boekema, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, **109**, 3387–3390.
- [6] J. H. Fuhrhop, S. Svenson, *Surfactant Sci. Ser.* **1991**, **23**, 273–299.
- [7] J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, **110**, 2861–2867.
- [8] N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, **107**, 509–510; T. Imai, Y. Takahashi, H. Muramatsu, *ibid.* **1992**, **114**, 3414–3419.
- [9] H. Yanagawa, Y. Ogawa, H. Furuta, K. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, **111**, 4567–4570.
- [10] P. Papahadopoulos, W. J. Vail, K. Jacobson, G. Poste, *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, **394**, 483–491.

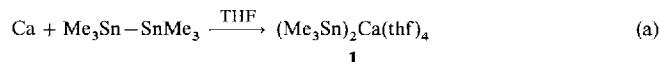
- [11] a) P. Yager, P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, **106**, 371–381; b) J. M. Schnur, R. Price, P. Schoen, P. Yager, J. M. Calvert, J. Georger, A. Singh, *Thin Solid Films* **1987**, **152**, 181–206.
- [12] M. P. Kraft, F. Giulieri, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1993**, **105**, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, **32**, 741–743.
- [13] J. G. Riess, *Colloids Surf.* **1994**, **84**, 33–48.
- [14] M. P. Kraft, P. Vierling, J. G. Riess, *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, **26**, 545–550.
- [15] M. P. Kraft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *N. J. Chem.* **1990**, **14**, 869–875.
- [16] Die kritischen Konzentrationen für die Micellenbildung (CMCs) betragen 0.9  $10^{-4}$  M bei 25 °C für **2** und 0.3  $10^{-4}$  M bei 50 °C für **5**. M. P. Kraft, F. Giulieri, *Colloids Surf.* **1994**, **84**, 121–127.
- [17] Zusätzliche Beweise für das Vorhandensein einer internen wäßrigen Domäne ergaben sich aus Carboxyfluorescein-Einschluß- und -Freisetzungsexperimenten.
- [18] G. R. Newkome, G. R. Barker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. M. R. Murray, B. Philipps, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **112**, 8458–8465.
- [19] C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* **1954**, **174**, 549–551.

## Synthese und Molekülstruktur von Calciumbis(trimethylstannanid) · 4 THF \*\*

Matthias Westerhausen \*

Bei der Cokondensation von Calcium mit Trimethylsilyl-trimethylstannan und der anschließenden Umsetzung mit Brombenzol und Wasser isolierten Mochida und Yamanishi<sup>[1]</sup> als Hydrolyseprodukte von  $\text{Me}_3\text{Si-Ca-SnMe}_3$  vor allem Hexamethyldisiloxan, Trimethylstannan, Hexamethyldistannan und Hydroxy(trimethyl)stannan; die Autoren erhielten jedoch bei einem in Abwesenheit von Calcium durchgeführten Kontrollexperiment ebenfalls Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldistannan und Hydroxy(trimethyl)stannan. Stannanide von Calcium haben sich allerdings bereits als Polymerisationsstarter für die Synthese von Polyacrylnitril bewährt<sup>[2]</sup>; ein spektroskopischer Nachweis gelang bisher jedoch nur für Calcium-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2 DME mit solvensgetrennten Ionen<sup>[3]</sup>.

Bei der heterogen geführten Reaktion von Calcium mit Hexamethyldistannan in THF isoliert man nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur entsprechend Gleichung (a) das Insertionsprodukt Calcium-bis(trimethylstannanid) · 4 THF **1**, das aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und *n*-Pantan umkristallisiert wird.



In geringem Anteil bildet sich bei dieser Reaktion entsprechend Gleichung (b) auch Calcium-bis[tris(trimethylstannyl)-stannanid] · 4 THF **2**, da sowohl das Calcium als auch die bereits gebildete Verbindung **1** um noch vorhandenes Hexamethyldistannan konkurrieren. (Die analoge Reaktion von Lithium-trimethylstannanid mit  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  wurde bereits mechanistisch aufgeklärt<sup>[4]</sup>.) Die in Tabelle 1 zusammengestellten

[\*] Dr. M. Westerhausen

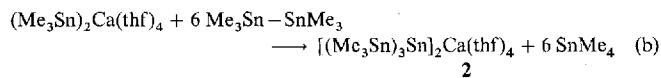
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/685-4241

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. J. Weidlein für hilfreiche Diskussionen und Dr. W. Schwarz für die Sammlung des Datensatzes.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1 und 2.

1: ( $D_8$ )/THF, 30 °C): $^1H$ : $\delta = -0.36$ , $^{13}C$ : $\delta(SnMe_3) = -5.00$ , $^1J(Sn-C) = 106.3$ Hz, $^1J(C-H) = 122.4$ Hz, $^3J(C-H) = 2.9$ Hz, $^{119}Sn\{^1H\}$ : $\delta = -203.32$
2: ( $D_8$ )/THF, 30 °C): $^1H$ : $\delta = -0.25$ , $^{13}C\{^1H\}$ : $\delta = -3.05$ ( $^1J(Sn-C) = 116.1$ Hz, $^2J(Sn-C) = 11.0$ Hz, $^3J(Sn-C) = 19.9$ Hz), $^{119}Sn\{^1H\}$ : $\delta(SnMe_3) = -100.75$ , $\delta(SnSn_3) = -1071.52$ ( $^1J(Sn-Sn) = 5806.2$ Hz, $^2J(Sn-Sn) = 873.0$ Hz)

NMR-Parameter des an Calcium gebundenen  $(Me_3Sn)_3Sn$ -Rests in **2** fallen besonders durch die großen Kopplungskonstanten  $^1J(Sn-Sn)$  und  $^2J(Sn-Sn)$  von 5806 bzw. 873 Hz auf. Bei Verwendung eines etwa siebenfachen Überschusses an Hexamethylstannan bezogen auf eingesetztes Calcium isoliert man nahezu quantitativ Verbindung **2**.



Auch **1** weist charakteristische spektroskopische Parameter auf. Die Kopplungskonstante  $^1J(Sn-C)$  im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist außerordentlich klein (106 Hz). Das Singulett mit einem  $\delta^{(119}Sn\{^1H\}$ -Wert von  $-203$  ist im Vergleich zu dem von Lithium-trimethylstannanid<sup>[5]</sup> zu hohem Feld verschoben.

Calcium-bis(trimethylstannanid) · 4THF **1** kristallisiert aus THF/n-Pentan in Form farbloser Quader in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ <sup>[6]</sup>. Das Calciumatom liegt auf dem kristallographischen Inversionszentrum. In Abbildung 1 ist die

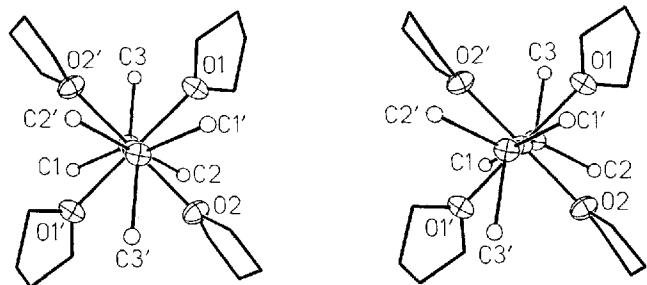


Abbildung 2. Stereoskopische Projektion entlang des Sn-Ca-Sn'-Fragments in **1**; die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt.

Einheit gekippt ist ( $Sn-Ca-O1 87.5^\circ$ ,  $Sn-Ca-O2 90.8^\circ$ ); zugleich ist der Ca-Sn-C1-Winkel auf  $124.6^\circ$  aufgeweitet. Die Ca-Sn-Bindung liegt mit einem Wert von 327 pm im weiten Bereich der an binären Ca-Sn-Phasen beobachteten Abstände, die mit steigendem Zinnanteil zunehmen ( $Ca_2Sn$  318 pm<sup>[17]</sup>,  $Ca_3_1Sn_{20}$  307–366 pm<sup>[18]</sup>,  $CaSn$  327 pm<sup>[19]</sup> und  $CaSn_3$  334 pm<sup>[10]</sup>).

Der im Trimethylstannanid-Substituent gefundene mittlere C-Sn-C-Bindungswinkel von  $96.5^\circ$  lässt sich durch die fast ausschließliche Beteiligung von p-Orbitalen am Zinnatom erklären; das freie Elektronenpaar weist also vorwiegend s-Charakter auf. Dieser Befund wird durch die ungewöhnlich kleine Kopplungskonstante  $^1J(Sn-C)$  bestätigt. Im Vergleich zu an Nebengruppenelementen gebundenen  $Me_3Sn$ -Substituenten wie beispielsweise in  $Me_3Sn-Mo(H)Cp_2$  ( $Sn-C$  217 pm, C-Sn-C  $102^\circ$ <sup>[11]</sup>),  $Me_3Sn-Mn(CO)_5$  ( $Sn-C$  213 pm, C-Sn-C  $107^\circ$ <sup>[12]</sup>) und  $[Me_3Sn-Ru(CO)_4]_2$  ( $Sn-C$  215 pm, C-Sn-C  $107^\circ$ <sup>[13]</sup>) sowie Tetramethylstannan<sup>[14]</sup> treten im Calcium-Derivat **1** mit Sn-C-Abständen von 220 pm auffällig lange Bindungen neben kleinen C-Sn-C-Winkeln auf. Ähnliche Strukturparameter beobachtet man allerdings in den Triphenylstannaniden von Lithium<sup>[15]</sup> und Kalium<sup>[16]</sup>, wobei das letztergenannte wegen der Komplexierung des Kations mit 18-Krone-6 im Festkörper aus getrennten Ionen aufgebaut ist.

Die an den Calciumatom koordinierten THF-Liganden liegen in der *envelope*- (n = 1) bzw. *twist*-Konformation (n = 2) vor, wobei allerdings die Atome C11/C11a, C13/C13a und C14/C14a eines der THF-Moleküle mit einem Besetzungsverhältnis von 6/4 auf zwei Lagen fehlgeordnet sind; die Atome O1 und C12 sind beiden Teilstrukturen gemeinsam. Die Flächennormalen der Ebenen C(n1), O(n), C(n4) schließen mit der Flächennormalen der aus den Sauerstoffatomen berechneten Ebene Winkel von  $41.8^\circ$  (n = 1) bzw.  $78.6^\circ$  (n = 2) ein. Sowohl die starke Auslenkung des mit der Laufzahl n = 1 gekennzeichneten THF-Liganden aus der orthogonalen Anordnung zur  $CaO_4$ -Ebene als auch die Verwirklichung der *envelope*-Konformation beruhen auf der schon oben erläuterten Wechselwirkung mit dem Trimethylstannanid-Substituenten. Die Ca-O-Bindungslängen von 236 und 239 pm liegen im charakteristischen Bereich.

Mit Kenntnis der  $D_{3d}$ -Symmetrie für das  $(Me_3Sn)_2Ca$ -Fragment lassen sich die Schwingungsspektren interpretieren. Die nur im IR-Spektrum zu beobachtende asymmetrische Streckschwingung  $v_{as}(CaSn_2)$  findet man bei  $231\text{ cm}^{-1}$ , die nur Raman-aktive symmetrische Schwingung  $v_s(CaSn_2)$  tritt bei  $69\text{ cm}^{-1}$  auf, womit eine Kraftkonstante von  $53\text{ N m}^{-1}$  abgeschätzt werden kann. Die  $v(SnC_3)$ -Schwingungen liegen in Einklang mit den oben erläuterten Befunden mit Werten von  $463\text{ cm}^{-1}$  bei deutlich kleineren Wellenzahlen als bei Organo(trimethyl)stannanen.

Das in guten Ausbeuten erhältliche, in gängigen organischen Solventien lösliche Calcium-bis(trimethylstannanid) · 4THF **1** lässt eine rasche Entwicklung der bisher nur schwer zugänglichen

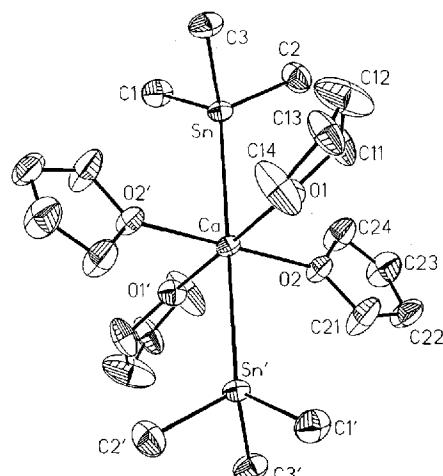


Abbildung 1. Strukturmodell von Calcium-bis(trimethylstannanid) · 4THF **1**; die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthalts wahrscheinlichkeit von 30 %. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ca-O1 236.3(3), Ca-O2 239.4(3), Ca-Sn 327.21(3), Sn-C1 219.6(5), Sn-C2 219.7(6), Sn-C3 220.1(5), C1-Sn-C2 96.4(3), C1-Sn-C3 97.9(2), C2-Sn-C3 95.2(3), Ca-Sn-C1 124.6(2), Ca-Sn-C2 120.5(2), Ca-Sn-C3 116.1(2), Sn-Ca-O1 87.52(8), Sn-Ca-O2 90.78(8).

durch die Punktsymmetrie erzeugte zweite Molekülhälfte durch ein Apostroph gekennzeichnet. Das Calciumatom ist verzerrt oktaedrisch von zwei Zinnatomen und vier Sauerstoffatomen der THF-Liganden in der *trans*-Konfiguration koordiniert. Die in Abbildung 2 stereoskopisch dargestellte Projektion entlang des Sn-Ca-Sn'-Fragments zeigt, daß die von den Sauerstoffatomen aufgespannte Ebene wegen der sterischen Abstoßung zwischen der Methylgruppe mit C1 und dem THF-Liganden mit O1' (Torsionswinkel C1-Sn-Ca-O1' 19.0(2) $^\circ$ ) leicht gegen diese

metallorganischen Chemie des schweren Erdalkalimetalls Calcium erwarten; hier sei auf die erfolgreiche Untersuchung von Lithium-trimethylstannanid verwiesen<sup>[17]</sup>.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem und wasserfreiem Argon durchgeführt (BTS-Katalysator,  $P_4O_{10}$ ). Man röhrt 0.4 g destilliertes Calcium (10 mmol, 24% Überschub) und 2.5 g Hexamethyldistannan (7.6 mmol) in 30 mL THF drei Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Abtrennen aller Feststoffe (Calciumüberschub) destilliert man alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird in THF/n-Pentan aufgenommen. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  kristallisiert 1 in Form farbloser Quader aus. Ausbeute: 3.0 g (4.6 mmol) 61%. – Schmp.  $92\text{--}93^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung, unter Argon). – IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben):  $\nu = 1309$  (w), 1295 (w), 1245 (vw), 1172 (w), 1149 (w), 1074 (w), 1032 (vs), 918 (s), 878 (vs), 722 (vs), 678 (m), 463 (vs), 231 (s), 210 (m), 175  $\text{cm}^{-1}$  (m). – Raman (am Einkristall):  $\nu = 1034$  (w), 920 (w), 889 (w), 723 (m), 678 (vw), 472 (s), 463 (vs), 175 (s), 69  $\text{cm}^{-1}$  (m). – Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 6. Februar 1994 [Z 6680]

- [1] K. Mochida, T. Yamanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3429.
- [2] S. Oda, K. Hisatani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 68.606 1991; Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 233 143g.
- [3] M. Westerhausen, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 1.
- [4] K. Kobayashi, M. Kawanisi, T. Hitomi, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 299.
- [5] a) P. G. Harrison, S. E. Ulrich, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5398; b) J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 983, c) K. Kobayashi, M. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, H. Iwamura, T. Sugawara, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 315; d) B. Mathiasch, U. Kunze, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 209.
- [6] Kristallstrukturanalyse von 1:  $\text{CaSn}_2\text{O}_4\text{C}_{22}\text{H}_{50}$ ,  $M = 656.08 \text{ g mol}^{-1}$ , farblose Quader ( $0.45 \times 0.45 \times 0.35 \text{ mm}$ ); triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2),  $a = 943.0(1)$ ,  $b = 991.3(1)$ ,  $c = 1053.3(1) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 62.75(1)^{\circ}$ ,  $\beta = 71.09(1)^{\circ}$ ,  $\gamma = 63.58(1)^{\circ}$ ,  $V = 0.7749(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 334$ ,  $\mu = 1.797 \text{ mm}^{-1}$ ; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer. Bei  $-100^{\circ}\text{C}$  wurden bei graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ nm}$ ,  $\omega$ -Scan,  $4.4 < 2\theta < 58.0$ ) 4133 Intensitäten gesammelt, 3896 symmetriuneunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.026$ ) wurden bei der Lösung (Patterson-Synthese, Differenz-Fourier-Synthesen) und Verfeinerung der Struktur (Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit voller Matrix an  $F^2$ -Werten, SHELXL-93 [18], weder Extinktions- noch Absorptionskorrektur) verwendet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe der Tetraederwinkel an den Kohlenstoffatomen berechnet. Die Rechnungen konvergierten bei  $wR2 = 0.1254$  für 3895 Reflexe und 167 Variable ( $R1 = 0.0489$  für 3331 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Eine zum Abschluß gerechnete Differenz-Fourier-Synthese wies in der Nähe des Zinnatoms eine Restelektronendichte von  $+1661$  und  $-1882 \text{ e nm}^{-3}$  auf. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58218 an gefordert werden.
- [7] P. Eckerlin, E. Leicht, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *307*, 145.
- [8] M. L. Fornasini, E. Franceschi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3476.
- [9] P. Eckerlin, H. J. Meyer, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 322.
- [10] a) E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1933**, *39*, 86; b) K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1955**, *46*, 43.
- [11] A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Bel'skii, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, 121.
- [12] R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 696.
- [13] J. A. K. Howard, S. C. Kellett, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2332.
- [14] a) L. O. Brockway, H. O. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2036; b) A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1949**, *55*; c) R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 602; d) M. Nagashima, H. Fujii, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3708.
- [15] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459.
- [16] T. Birchall, J. A. Vetrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 877.
- [17] a) D. D. Davis, C. E. Gray, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1970**, *6*, 283; b) T. Sato, *Synthesis* **1990**, 259; c) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1987; d) P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Chapman & Hall, London, 1989.
- [18] G. M. Sheldick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, 1993.

### Synthese und Struktur der ersten Titan(IV)- $\alpha$ -Aminosäure-Komplexe\*\*

Thomas M. Klapötke, Hartmut Köpf,  
Inis C. Tornieporth-Oetting\* und Peter S. White\*

Metallocendichloride  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti, V, Nb, Mo}$ ) sind genauso wie *cis*-Diammildichlorplatin(II) aufgrund ihrer cytostatischen Aktivität seit längerem von großem Interesse<sup>[1]</sup>. Obwohl zahlreiche biologische Experimente eine Hemmung der DNA-Synthese durch Metallocendichloride belegen, konnten unter physiologischen Bedingungen bisher keine Titan(IV)-Modellkomplexe mit biologisch relevanten Liganden dargestellt werden<sup>[1]</sup>. Lediglich in nichtwässrigen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol gelang ausgehend von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  die Synthese einiger weniger Titan(IV)-Modellkomplexe sowie einiger Titan(III)-Komplexe, wobei diese nur wenig Bedeutung haben, da eine Reduktion von Titan(IV) in biologischen Systemen sehr unwahrscheinlich ist<sup>[1, 5]</sup>. Allerdings konnte kürzlich eine direkte DNA-Metall-Bindung in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Komplexen mit ICP-Spektroskopie (ICP = Inductive Coupled Plasma) nachgewiesen werden<sup>[6]</sup>. Im Gegensatz dazu sind von Platin(II) zahlreiche in wässrigen Systemen stabile Modellkomplexe synthetisiert worden<sup>[7]</sup>. Einige Autoren kamen zu der Annahme, daß nicht der Titanocen-Komplex, sondern durch Zersetzung freigesetztes Cyclopentadien cancerostatisch wirkt<sup>[8]</sup>, wobei wenig später durch In-vivo-Experimente gezeigt werden konnte, daß weder Cyclopentadien ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ) noch dessen Dimer ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ) als eigentlich wirksame antiproliferative Komponente bei Applikation entsprechender tumorhemmender Komplexe von Nicht-Platinmetallen in Frage kommen<sup>[9]</sup>. Da die ausgeprägten tumorhemmenden Eigenschaften von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  in den letzten Jahren in immer mehr Fällen belegt werden konnten (z.B. gegen Ehrlich-Ascites-Tumor, Sarcom 180, Melanom B16, Colon-38-Carcinom sowie bestimmte heterotransplantierte Humanumoren)<sup>[1, 9]</sup>, erschien uns die gezielte Synthese eines Titanocen-Modellkomplexes mit natürlich vorkommenden Liganden besonders wichtig. Das Koordinationsverhalten von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  gegenüber Aminosäuren ist nur wenig untersucht, und bislang sind keine Titanocen- $\alpha$ -Aminosäure-Komplexe dargestellt und strukturell charakterisiert worden<sup>[10]</sup>. Im Gegensatz dazu ist das Koordinationsverhalten von  $\text{Pt}^{II}$ - wie auch von  $\text{Pd}^{II}$ -Verbindungen gegenüber Aminosäuren mit multinuclearer NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht worden<sup>[11, 12]</sup>. Danach koordinieren Aminosäuren sowohl an  $\text{Pt}^{II}$ - als auch  $\text{Pd}^{II}$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Reaktionslösungen sowohl über Stickstoff als auch über Sauerstoff oder als Chelatliganden über Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig<sup>[11, 12]</sup>. Viele  $\text{Pd}^{II}$ -Aminosäure-Komplexe des letzteren Typs konnten durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert werden<sup>[13]</sup>.

[\*] Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Prof. Dr. H. Köpf

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität, Sekr. C2  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Telefax: Int. + 30/314-22168

Dr. P. S. White

Department of Chemistry, University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599 (USA)  
Telefax: Int. + 919/962-2388

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO (CRG 920034) gefördert. Wir danken Prof. Dr. J. Passmore für die Ermöglichung der Aufnahme von  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. M. Kempf für die Aufnahme des DCI-Massenspektrums. Beiden Gutachtern danken wir für wertvolle Hinweise.