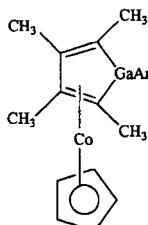


recht zur C4-Ga-C8-Ebene. Somit gibt die Molekülstruktur von 7 keinen Hinweis auf eine Ga-C- $\pi$ -Bindung.

Die elektronische Isolierung des Ga-Atoms in 7 ist wahrscheinlich eine Folge sterischer Effekte. Wurde das Ga-Atom auf die Ringebene zugeschoben – eine Voraussetzung für die  $\eta^6$ -Koordination –, so würden sich die *ortho*-ständige *tert*-Butylgruppe (C24, C26) und die Carbonylgruppe (C3, O3) sterisch sehr stark hindern. Cowley et al. haben gefunden, daß das planare 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2,3,4,5-tetramethylgallol bei der Komplexierung an eine CpCo-Gruppe durch Wegklappen des Ga-Atoms vom Metallzentrum verzerrt wird, wobei 10 entsteht<sup>[18]</sup>. Wir beabsichtigen, Derivate von 7 mit kleineren Substituenten am Galliumatom zu synthetisieren, die  $\eta^6$ -koordiniert sein könnten.



10

### Experimentelles

5: Eine Lösung von 4, hergestellt aus 5.25 mmol Butyllithium in 2.1 mL Hexan und 0.84 g (2.63 mmol) (1Z,4Z)-1,5-Diodhexa-1,4-dien in 30 mL Diethylether, wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren zu einer Lösung von ArGaCl<sub>2</sub> (1.01 g, 2.63 mmol) in 30 mL Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 90 min auf  $25^{\circ}\text{C}$  erwärmt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Pentan extrahiert. Das Volumen der Extraktionslösung wurde unter verringertem Druck auf 15 mL reduziert. Beim Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  entstanden 0.8 g (80%) 5 als weiße Kristalle; Schmp. 127 °C.

6: Zu einer Lösung von 5 (20 mg, 0.051 mmol) in 0.5 mL [D<sub>8</sub>]THF wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von *tert*-Butyllithium (0.051 mmol) in 30  $\mu\text{L}$  Pentan gegeben. Beim Erwärmen auf  $25^{\circ}\text{C}$  färbte sich die Lösung gelb. Das NMR-Spektrum ist in Einklang mit der Bildung von 6. Es zeigte nur Signale von 6, dem Lösungsmittel und der konjugierten Säure der Base. Ein identisches Spektrum erhielten wir, wenn 6 aus 5 und Fluorenyllithium synthetisiert wurde. 6 reagierte nicht mit einem Überschuß Fluoren, bildete aber eine Mischung von 5 und 8 im Verhältnis 1:1, wenn es mit einem Überschuß Cyclopentadien gequencht wurde.

8: Eine Lösung von 5 (50 mg, 0.13 mmol) in 5 mL THF wurde 24 h lang mit einer geringen Menge (3 mg) Indenyllithium behandelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein wachsartiger Feststoff zurück, der aus Pentan umkristallisiert wurde und 42 mg (84%) 8 ergab; Schmp. 159 °C.

7: Eine Lösung von einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid in 10 mL Diethylether wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren zu einer Lösung von 5 (0.4 g, 1.05 mmol) in 15 mL Diethylether getropft. Die Reaktionslösung färbte sich beim Erwärmen auf  $25^{\circ}\text{C}$  gelb. Sie wurde auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und bei derselben Temperatur zu einer Suspension von [Mn(CO)<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (0.43 g, 1.05 mmol) in 10 mL Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $25^{\circ}\text{C}$  wurde 3 h lang gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Pentan extrahiert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf 20 mL reduziert und die Lösung 24 h lang auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es entstanden 0.25 g (46% Ausbeute) gelbe Kristalle; Schmp. 189 °C.

Eingegangen am 13. Dezember 1994,  
veränderte Fassung am 21. Februar 1995 [Z 7544]

**Stichworte:** Arenkomplexe · Heterocyclen · Galliumverbindungen · Manganverbindungen

- [1] a) G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805; b) G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471.
- [2] A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804.
- [3] G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199.
- [4] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 381.
- [5] S. A. Sullivan, H. Sandford, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3737; H. Sandford, Dissertation, University of Michigan, **1979**.
- [6] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865.
- [7] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578.
- [8] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [9] P. Jutzi, J. Baumgärtner, W. Schraut, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 333.

- [10] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasika Dias, K. Ruhland-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086; S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3343.
- [11] Die pK<sub>a</sub>-Werte in Diethylether sind keine thermodynamischen Werte, können aber mit den in Cyclohexylamin oder DMSO bestimmten pK<sub>a</sub>-Werten verglichen werden: A. Streitweiser, Jr., E. Juaristi, L. L. Nebenzahl in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 323.
- [12] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632; T. B. McMahon, P. Kebabie, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5940.
- [13] G. A. Olah, G. Asensio, H. Mayr, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4347.
- [14] a) D. H. O'Brien in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 271–322; b) D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4410; c) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- [15] P. Jutzi, M. Meyer, H. V. Rasika Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4841.
- [16] 7: Monokline Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $a = 14.222(2)$  Å,  $b = 18.206(2)$  Å,  $c = 20.364(2)$  Å,  $\beta = 110.08(1)$  °,  $V = 4952(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.393$  g cm<sup>-3</sup>),  $T = 178$  K,  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 16.22$  cm<sup>-1</sup>; 4872 unabhängige Reflexe wurden verfeinert (SHELXTL-93);  $R(I \geq 2\sigma)$ :  $R_1 = 0.0352$ ,  $wR_2 = 0.0638$ , GOF = 0.804 (alle Daten),  $R_1 = 0.0715$ ,  $wR_2 = 0.0692$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1950.
- [18] A. H. Cowley, A. Decken, C. A. Olazábal, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3435.

### S<sub>7</sub>NH und S<sub>7</sub>NCH<sub>3</sub> als neue Chelatliganden in [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti]-Komplexen – Synthese mittelgroßer Schwefel-Stickstoff-Ringe durch Ligandentransfer\*\*

Klaus Bergemann, Monika Kustos, Per Krüger und Ralf Steudel\*

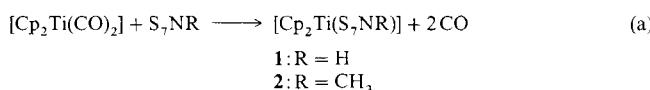
Eine unübersehbare Zahl von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist bekannt<sup>[11]</sup>. Diese können in gesättigte und ungesättigte Verbindungen eingeteilt werden, je nachdem, ob die Stickstoffatome zweifach oder dreifach koordiniert sind. Die bemerkenswerten Eigenschaften des linearen Polymers (SN)<sub>x</sub>, das bei 0.26 K supraleitend wird, haben das Interesse an dieser Verbindungs-klasse außerordentlich stimuliert<sup>[11]</sup>. Unter den cyclischen Verbindungen dominieren solche mit kleinen Ringgrößen, und nur ganz wenige Beispiele mit mehr als acht Ringgliedern sind bekannt. Hierzu gehören das ungesättigte Kation S<sub>5</sub>N<sub>5</sub><sup>11b</sup> sowie der gesättigte zwölfgliedrige S<sub>8</sub>N<sub>4</sub>-Ring in S<sub>8</sub>(NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[22]</sup>. Wir beschäftigen uns seit langem mit den Schwefelhomocyclen S<sub>6</sub>–S<sub>20</sub>, die fast alle in reiner Form synthetisiert wurden<sup>[31]</sup>. Deshalb vermuteten wir, daß auch cyclische Schwefelimide des Typs S<sub>n</sub>NR (R = H, organischer Rest;  $n > 7$ ) beständig sind. Bisher wurden jedoch solche Verbindungen nur mit  $n = 7$  isoliert, was offenbar daran liegt, daß es keine Methode für die gezielte Herstellung von gesättigten SN-Ringen mit mehr als acht Ringato-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. K. Bergemann, Dr. M. Kustos, Dipl.-Chem. P. Krüger  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität, Sekr. C 2  
D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/3142-6519  
E-mail: steudel@wap0204.chem.tu-berlin.de

[\*\*] Schwefelverbindungen, 185. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 184. Mitteilung: Y. Drozdova, R. Steudel, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 193.

men gibt. Da sich für die Synthese der Schwefelhomocyclen Ligandentransfer-Reaktionen unter Verwendung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5]$  außerordentlich bewährt haben<sup>[13]</sup>, wollten wir einen ähnlichen Zugang zu SN-Heterocyclen durch die Herstellung eines Titanocenkomplexes mit einem SN-haltigen Liganden erschließen.

Wir berichten hier über die Synthese und die Strukturen von zwei Titanocenkomplexen mit Schwefel-Stickstoff-Liganden sowie über erste Ergebnisse, wie geeignet diese Verbindungen für Ligandentransfer-Reaktionen zur Synthese von  $\text{S}_8\text{NCH}_3$  und  $\text{S}_9\text{NCH}_3$  sind. Titanocendicarbonyl reagiert mit elementarem Schwefel<sup>[4]</sup> sowie organischen Di- und Trisulfanen<sup>[4b, 5]</sup> bei 20 °C unter Einschiebung der  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Einheit in eine S-S-Bindung und Freisetzung von Kohlenmonoxid. Analog haben wir aus  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) und  $\text{S}_7\text{NH}$  bzw.  $\text{S}_7\text{NCH}_3$  in *n*-Hexan bei 20 °C die Komplexe **1** und **2** erhalten [Gl. (a)]. Als Nebenprodukte entstehen in kleinen Mengen  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$  und  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_4]$ .



Die Verbindungen **1** und **2** sind die ersten Titanocenkomplexe mit ausschließlich schwefelgebundenen SN-Liganden<sup>[6]</sup>. Beide Verbindungen bilden schwarze Kristalle, die bei 20 °C an Luft stabil sind. Lösungen der Komplexe, beispielsweise in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CS}_2$ , sind intensiv violett (**1**) bzw. grün (**2**) gefärbt. In Lösung zersetzen sich die Komplexe langsam; beim Erhitzen der festen Verbindungen auf 115–120 °C entsteht  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ . Die Komplexe **1** und **2** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert<sup>[7]</sup>. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß **1** eine Di- und eine Pentasulfidbrücke enthält (Abb. 1), während **2** eine Tri- und eine Tetrasulfidbrücke aufweist (Abb. 2). Im Prinzip könnten die Einschiebung einer  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Einheit in eine S-S-Bindung in beiden Fällen zu je drei isomeren Produkten führen. Warum in beiden Reaktionen nur je ein Isomer entsteht und warum die Koordination in **1**  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_5)\text{NH}]$  und in **2**  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-S}_3)(\mu\text{-S}_4)\text{NCH}_3]$  ist, kann gegenwärtig nicht erklärt werden. Weder sterische noch elektronische Gründe sind hierfür erkennbar. Daß die Proben jeweils homogen sind, wurde durch hochauflösende HPLC-Analysen (nur ein Peak)<sup>[8]</sup> sowie bei **2** zusätzlich durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (nur ein Signal für die Methylprotonen) und durch Pulverröntgendiffraktometrie an einer repräsentativen Probe nachgewiesen. Das gemessene Linienmuster der Pul-

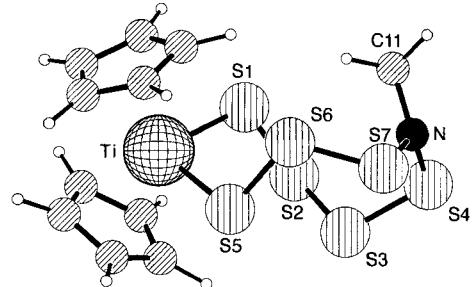


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti-S1 242.6(2), S1-S2 204.2(2), S2-S3 204.9(3), S3-S4 204.1(3), S4-N 170.3(7), Ti-S5 241.4(2), S5-S6 207.6(2), S6-S7 202.3(3), S7-N 171.6(7), N-C 144(1); S1-Ti-S5 95.44(6), S4-N-S7 117.7(4), S4-N-C 117.8(5), S7-N-C 117.7(5); S5-Ti-S1-S2 65.5(1), Ti-S1-S2-S3 – 67.7(1), S1-S2-S3-S4 – 80.5(1), S2-S3-S4-N 86.6(3), S3-S4-N-S7 60.4(4), S1-Ti-S5-S6 61.73(9), Ti-S5-S6-S7 – 126.4(1), S5-S6-S7-N 88.6(3), S6-S7-N-S4 – 110.0(4), S3-S4-N-C – 90.0(6), S6-S7-N-C 40.4(6).

veraufnahme stimmte mit dem aus der Einkristallbeugungsanalyse berechneten überein<sup>[9]</sup>.

Daß das Titanzentrum nicht an das Stickstoffatom koordiniert, resultiert vermutlich aus der teilweisen Delokalisierung des „freien“ Elektronenpaares am Stickstoffatom in Schwefelorbitale; dies folgt aus der nahezu planaren Umgebung am Stickstoffatom; die Winkelsumme am Stickstoffatom von **2** beträgt 353°. Bei **1** wurde die Position des N-gebundenen H-Atoms berechnet, wobei aufgrund des ermittelten Valenzwinkels S5-N-S6 von 122° und der Struktur des freien  $\text{S}_7\text{NH}$ -Moleküls<sup>[10]</sup> am Stickstoffatom eine planare Koordination angenommen wurde.

Trotz der unterschiedlichen Koordination sind die Konformationen der beiden neungliedrigen Ringe<sup>[11]</sup> vergleichbar. Das Motiv, die Vorzeichenfolge der Torsionswinkel, ist in beiden Fällen ausgehend vom Titanatom: + – + – + – +. Die Werte der Torsionswinkel an den S-S-Bindungen betragen zwischen 67 und 126°; dementsprechend liegen die S-S-Kernabstände im Bereich 201.2–207.6 pm. Diese Konformation kann mit der von *cyclo-S*<sub>9</sub> verglichen werden, für das zwar noch keine experimentelle Strukturbestimmung durchgeführt werden konnte, das aber nach Dichtefunktionalrechnungen<sup>[12]</sup>  $C_2$ -Symmetrie und genau dasselbe Motiv aufweist wie die beiden neungliedrigen Ringe in **1** und **2**.

In Lösung unterliegt offenbar der Metallacyclus von **1** bei Raumtemperatur einer Ringinversion (Pseudorotation), da in  $\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$  sowie in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Cp-Signal beobachtet wird. Bei –57 °C treten jedoch in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zwei getrennte Cp-Signale auf ( $\delta = 6.49, 6.47$ ). Für **2** erhält man dagegen in  $\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$  schon bei 25 °C zwei deutlich getrennte Cp-Resonanzsignale. Offenbar behindert die Methylgruppe die Pseudorotation. Denkbar ist jedoch auch, daß mindestens vier benachbarte S-S-Bindungen wie in **1** Voraussetzung für eine Pseudorotation sind, nämlich dann, wenn die Torsionsbarrieren an den Ti-S- und den S-N-Bindungen wesentlich höher sind als die an den S-S-Bindungen<sup>[13]</sup>; bei **2** liegen nur drei benachbarte S-S-Bindungen vor.

Um die Eignung der neuen Komplexe für Ligandentransfer-Reaktionen zu prüfen, wurde **2** mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  umgesetzt<sup>[14]</sup>. Dabei entstanden die neuen Imide  $\text{S}_8\text{NCH}_3$  **3** und  $\text{S}_9\text{NCH}_3$  **4** in Form gelber Öle [Gl. (b)]. Die Verbindungen **3** und **4** wurden durch ihre Molekülionen im EI-Massenspektrum

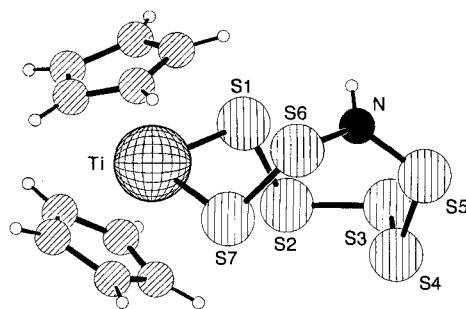
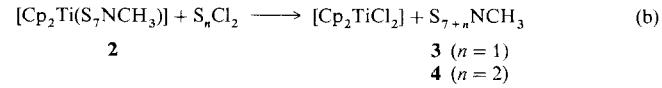


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti-S1 242.3(5), Ti-S7 242.2(5), S1-S2 207.3(6), S2-S3 201.2(8), S3-S4 206.7(8), S4-S5 204.7(8), S5-N 165.1(14), S6-S7 205.3(6), S6-N 168.9(14), S5-N-S6 122.5(8), S1-Ti-S7 96.9(2), S7-Ti-S1-S2 73.6(2), Ti-S1-S2-S3 – 121.2(3), S1-S2-S3-S4 78.6(3), S2-S3-S4-S5 – 110.4(3), S3-S4-S5-N 78.9(6), S4-S5-N-S6 78.8(9), S5-N-S6-S7 – 79.7(9), N-S6-S7-Ti – 70.4(5), S6-S7-Ti-S1 61.7(2).

nachgewiesen. Die bei der HPLC-Analyse<sup>[15]</sup> gefundenen Retentionszeiten von **3** und **4** sowie diejenige von  $S_9NCH_3$  erfüllen die für homologe Reihen gültige Beziehung  $\ln k' = a + bn$  ( $k'$  = Kapazitätsfaktor). Heterocyclen dieser Art sollten es erstmals ermöglichen, die Konformation schwefelreicher Ringe in Lösung mit temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie ( $^1H$ ,  $^{15}N$ ) zu studieren. Wir erwarten, daß die Pseudorotation bei tieferen Temperaturen einfriert und die nichtäquivalenten Ringpositionen, die in den Homocyclen  $S_9$  und  $S_{10}$  vorhanden sind<sup>[3]</sup>, indirekt spektroskopisch unterscheidbar werden. Außerdem läßt die große und immer noch wachsende Zahl von anorganischen und organischen Polyschweifelverbindungen, die durch Ligandentransfer aus  $[Cp_2TiS_5]$  synthetisiert wurden<sup>[16]</sup>, erwarten, daß auch **1** und **2** Ausgangsverbindungen für die Synthese zahlreicher neuer, auf anderem Wege nicht herstellbarer Verbindungen werden.

### Experimentelles

**1:** Unter Schutzgas wird  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  (85 mg, 0.36 mmol) in 15 mL *n*-Hexan bei 20 °C innerhalb von 30 min zu  $S_9NH$  (87 mg, 0.36 mmol) in 70 mL *n*-Hexan getropft und weitere 2.5 h gerührt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird isoliert und in einer Soxhlet-Apparatur mit  $CS_2$  extrahiert. Das aus dem eingegangenen Extrakt bei Kühlung auskristallisierende schwarze Produkt wird aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 62 mg (41%). Korrekte CHN-Analyse;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CS_2/[D_6]Aceton$ , 25 °C):  $\delta = 6.44, 6.45$  (Cp); UV/Vis (Methanol):  $\lambda_{max} = 209, 230, 313, 575$  nm (Dioden-Array-Detektor).

**2:** In analoger Weise wie bei **1** setzt man  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  (234 mg, 1 mmol) in 30 mL *n*-Hexan mit  $S_9NCH_3$  (253 mg, 1 mmol) in 150 mL *n*-Hexan bei 20 °C um und röhrt 24 h. Aufarbeitung wie bei **1**. Ausbeute: 215 mg (50%). Korrekte CHN-Analyse;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CS_2/[D_6]Aceton$ , 25 °C):  $\delta = 6.47$  (s, 5H), 6.37 (s, 5H), 3.27 (s, 3H); UV/Vis (Methanol):  $\lambda_{max} = 206, 231, 290, 390, 578$  nm (Dioden-Array-Detektor).

Eingegangen am 4. Februar 1995 [Z 7694]

**Stichworte:** Ligandentransfer · Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen · Titanverbindungen

[1] a) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, 1980; b) T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, 1987, S. 793; c) T. Chivers in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994.

[2] B. Krebs, M. Hein, M. Diehl, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 1978, **90**, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, **17**, 778.

[3] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 1982, **102**, 149; R. Steudel in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, 1987, S. 737.

[4] a) G. Müller, J. L. Peterson, *J. Org. Chem.* 1974, **11**, 91; b) U. Westphal, R. Steudel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1992, **65**, 151.

[5] A. Shaver, S. Morris, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 1926; G. Facchinetto, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2433.

[6] Die Reaktion von  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  mit  $S_4N_4$  liefert  $[Cp_2Ti(NSN)_2S]$  und  $[Cp_2Ti(NSN)SS]$ ; C. M. Marcellus, R. T. Oakley, W. T. Pennington, A. W. Cordes, *Organometallics* 1986, **5**, 1395. Übersicht über Metallkomplexe mit Schwefel-Stickstoff-Liganden: P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron* 1986, **5**, 607.

[7] Kristallstrukturanalysen: **1:**  $0.45 \times 0.25 \times 0.1$  mm, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 825.6(3)$ ,  $b = 1089.7(7)$ ,  $c = 1744(2)$  pm,  $\beta = 93.87(5)$ °,  $V = 1565(2) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\varrho_{ber.} = 1.772(2)$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{max} = 55$ °, Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $T = 298$  K, 3960 gemessene, 3517 unabhängige, davon 1545 beobachtete Reflexe, Kriterium:  $I \geq 2\sigma(I)$ , keine Absorptionskorrektur, Struktur gelöst mit Direkter Methode (Programm: SHELXS 86), verfeinert gegen  $F^2$  (Programm: SHELXL 93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Positionen der H-Atome berechnet,  $R = 0.097$  bei 172 verfeinerten Parametern, Restelektronendichte (max/min):  $0.69/-0.66$  e Å $^{-3}$ . **2:**  $0.3 \times 0.4 \times 0.15$  mm, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 858.8(2)$ ,  $b = 1555.1(5)$ ,  $c = 1239.8(3)$  pm,  $\beta = 90.04(2)$ °,  $V = 1655.7(7) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\varrho_{ber.} = 1.731$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{max} = 55$ °, Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $T = 298$  K, 4195 gemessene, 3401 unabhängige und 2497 beobachtete Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ,  $\mu = 1.35$  mm $^{-1}$ , Absorptionskorrektur (DIFABS) ( $T_{min}/T_{max}$ ) 0.857/1.100, gelöst durch Direkte Methode (SHELXS 86), Verfeinerung (SHELXL 76) gegen  $F^2$  mit anisotropen Temperaturfaktoren, Wasserstoffatome berechnet, freie Parameter 182,  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.057$ , Restelektronendichte (max/min):  $0.522/-0.477$  e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung

können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401514 (1) und CSD-401515 (2) angefordert werden.

[8] Zwei C18-Säulen in Reihe ( $l = 2 \times 10$  cm; 10 µm bzw. 5 µm Partikeldurchmesser), Elutionsmittel: Methanol. Im Falle der isomeren Komplexe  $[Cp_2Ti(\mu-S_2)(\mu-S_2)AsCH_3]$  und  $[Cp_2Ti(\mu-S_2)(\mu-S_3)AsCH_3]$  unterscheiden sich die Retentionszeiten erheblich: B. Holz, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1991.

[9] Simulation des Pulverdiffraktogramms mit dem Programm LAZY PULVER-IX. Messung im Winkelbereich  $2\theta = 9-27$ ° mit dem Siemens-Gerät D 5000. Für diese Messung danken wir Herrn Dipl.-Chem. U. Stege.

[10] Im freien  $S_9NH$  ist das N-Atom planar oder nahezu planar koordiniert: H.-J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976, **426**, 43. Die Struktur von  $S_9NCH_3$  ist nicht bekannt.

[11] Dieselbe Ringgröße liegt in  $[Cp_2TiS_5]$  vor: Lit.[4b] und U. Westphal, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1994.

[12] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 1988, **89**, 6823.

[13] Die Torsionsbarriere an cumulierten S-S-Bindungen beträgt ca. 27 (*trans*-Barriere) bzw. 32 kJ mol $^{-1}$  (*cis*-Barriere): Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* 1995, **50**, 889.

[14] Äquimolare Mengen an **2** und  $SCl_2$  bzw.  $S_2Cl_2$  wurden bei 20 °C in  $CS_2$  umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden **3** bzw. **4** mit *n*-Pentan extrahiert und durch Einengen der Extrakte als gelbe Öle erhalten, deren HPLC-Analyse geringe Anteile an homologen Ringen  $S_nNCH_3$  zeigte. MS (EI, 70 eV, 90 °C):  $B^+ 160$  ( $S_4$ ),  $M^+ 285$  ( $S_9NCH_3$ ) bzw. 317 ( $S_9NCH_3$ ).

[15] Säule: C18, 10 µm; Elutionsmittel: Methanol. HPLC-Analyse von SN-Verbindungen: R. Steudel, D. Rosenbauer, *J. Chromatogr.* 1981, **216**, 399.

[16] R. Steudel in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, 1992, S. 233.

### 1,5-Anhydrohexit-Nucleinsäuren, neue potentielle Antisense-Wirkstoffe\*\*

Arthur Van Aerschot\*, Ilse Verheggen, Chris Hendrix und Piet Herdewijn

Antisense-Oligodesoxyribonucleotide (ODN) können als eine neue Klasse potentieller therapeutischer Wirkstoffe angesehen werden. Sie vermögen die Synthese spezifischer Proteine zu hemmen, indem sie entweder die Translation physikalisch blockieren oder die durch RNase H hervorgerufene Spaltung der mRNA einleiten. Die wesentlichen Nachteile beim Einsatz dieser Verbindungen sind ihre geringe metabolische Stabilität und Probleme bei der Aufnahme in die Zelle<sup>[11]</sup>. Es liegt auf der Hand, daß dieser therapeutische Ansatz von der Verfügbarkeit modifizierter Oligonukleotide profitieren könnte, die die Translation durch Bildung sehr stabiler Komplexe mit dem Zielmolekül blockieren.

Von den zahlreichen Modifikationen in der ODN-Struktur<sup>[2]</sup> führen nur wenige zu einer erhöhten Duplexstabilität<sup>[3]</sup>. Die stabilsten unter ihnen sind über Polyamide verknüpfte, acyclische Nucleinsäuren, die PNAs, die aber Tripelhelices bilden. Ihre Nachteile liegen in der niedrigen Wasserlöslichkeit und in der geringen Aufnahme in die Zellen<sup>[4]</sup>. Mit  $N3' \rightarrow P5'$ -Phosphoramidaten konnte die Schmelztemperatur  $T_m$  der Duplexe um durchschnittlich 2 K pro Base gegenüber RNA erhöht werden, wie kürzlich gezeigt wurde<sup>[5]</sup>.

[\*] Dr. A. Van Aerschot, Dr. I. Verheggen, Dr. C. Hendrix, Prof. P. Herdewijn  
Laboratory of Medicinal Chemistry  
Rega Institute, Katholieke Universiteit Leuven  
Minderbroedersstraat 10, B-3000 Leuven (Belgien)  
Telefax: Int. + 32/3/37340  
E-mail: Arthur.VanAerschot@Rega.KULeuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der FGWO (Fonds voor Geneeskundig Wetenschappelijk Onderzoek) gefördert. A. V. A. ist ein wissenschaftlicher Mitarbeiter des Belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung. Wir danken Guido Schepers für Hilfe bei den praktischen Arbeiten.