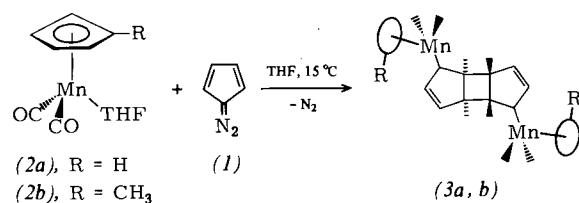


zum ursprünglich den N_2 -Substituenten tragenden Kohlenstoffatom beteiligt ist^[3]. Beim Versuch, durch metallinduzierte Fragmentierung von (1) in Analogie zu früheren Arbeiten mit acyclischen Diazoalkanen^[3] Cyclopentadienyliden-Komplexe zu erhalten, beobachteten wir erstmals den Aufbau eines oligocyclischen, übergangsmetallstabilisierten Dicarbens:



Einwirkung von überschüssigem Diazocyclopentadien (1) auf Tetrahydrofuran(THF)-Lösungen der Mangankomplexe (2a) oder (2b) bei 10 bis 25°C führt unter langsamer Stickstoffentwicklung und Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches zu den diamagnetischen, bis ca. 125°C stabilen Verbindungen (3a) bzw. (3b), die sich aufgrund der vollständigen Elementaranalyse, osmometrischer Molekulargewichtsbestimmung und der IR- sowie Massenspektren als Dimere der erwarteten Carben-Derivate $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_5\text{H}_4)$ ausweisen. Da die NMR-Spektren keine eindeutige Strukturbestimmung ermöglichen, haben wir (3b) durch Röntgen-Strukturanalyse untersucht^[4]. Sie brachte das überraschende Ergebnis, daß die Dimerisierung der Molekülbausteine durch eine [2+2]-Cycloaddition der Cyclopentadienyliden-Systeme zustandekommt. Das auf diese Weise gebildete, neuartige tricyclische C₁₀H₈-Dicarben verbrückt zwei Einheiten $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$, wobei die *anti*-Konfiguration des Brückengradienten Zentrosymmetrie des Moleküls bedingt. Der planare (± 0.004 pm) zentrale Vierring schließt mit den besten Ebenen (± 1 pm) der beiden anellierten Fünfringe Winkel von 110.3° ein.

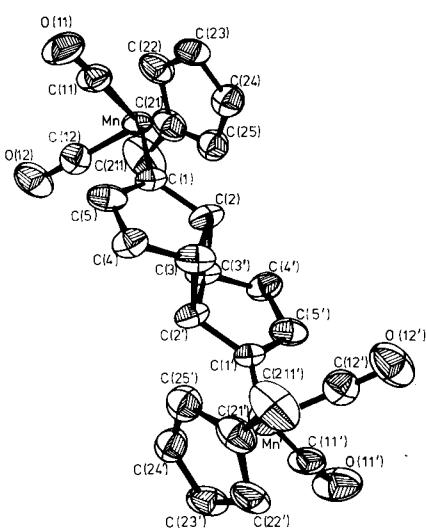


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Mangankomplexes (3b) mit tricyclischer Dicarben-Brücke. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
C(1)–C(2)	153.0(14)
C(1)–C(5)	146.0(15)
C(2)–C(3)	157.4(13)
C(2)–C(3')	159.6(13)
C(3)–C(4)	153.0(17)
C(4)–C(5)	136.7(14)
Mn–C(1)	187.8(8)
C(1)–C(5)–C(4)	112.5(1.0)
C(2)–C(3)–C(4)	103.4(8)
C(3)–C(4)–C(5)	111.2(9)
C(3)–C(2)–C(3')	88.3(6)
Mn–C(1)–C(5)	126.8(7)

Die bemerkenswert hohe thermische Stabilität der Komplexe (3a) und (3b) ist auf die Konjugation der Mangan-Carben-Bindungen mit den vinylischen Doppelbindungen im Brückengradientensystem zurückzuführen, die mit 187.8(8) pm kurze Mn–C(Carben)-Abstände^[5] sowie gegenüber typischen Einfachbindungen signifikant verkürzte C(1)–C(5)- und C(1')–C(5')-Abstände zur Folge hat.

Arbeitsvorschrift^[6]:

10 mmol (2.04 bzw. 2.18 g) $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 230 ml THF in einer Pyrex-Tauchlampenapparatur bei 10°C bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1). Zur entstandenen Lösung von (2a) bzw. (2b) werden 100 ml einer benzolischen 0.1 M Lösung von (1) zugetropft. Nach 12 h Rühren bei 25°C chromatographiert man das dunkelbraune, ölige Rohprodukt an 60 × 2.4 cm SiO₂ (Merck, 0.063–0.200 mm, Akt. II–III, 15°C), wobei mit Benzol der Dicarben-Komplex (3a) bzw. (3b) als dunkelbraune, schwach luftempfindliche Zone eluiert wird. Das im Vakuum eingedampfte Eluat wird mit 50 ml *n*-Pentan verrührt, das ausgefallene tiefbraune Pulver über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und aus Dichlormethan/Diethylether (2:1) bei –35°C kristallisiert. Tiefschwarze, luftstabile Kristalle, löslich in Benzol und polaren organischen Solventien. Ausb. 504 mg (3a) (21%) bzw. 508 mg (3b) (20%). – IR: νCO [CHCl₃; cm^{–1}]: (3a) 1965 vs, 1900 vs; (3b) 1963 vs, 1897 vs; $\nu\text{C=C}$ [KBr; cm^{–1}]: (3a) 1517 m, (3b) 1520 m.

Eingegangen am 13. Juli 1978 [Z 66]

- [1] 26. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 25. Mitteilung: W. A. Herrmann, I. Schweizer, Z. Naturforsch. B33, 911 (1978).
- [2] M. Regitz: Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen. Thieme, Stuttgart 1977.
- [3] Zusammenfassung: W. A. Herrmann, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [4] Die Verbindung (3b) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/n, mit $a=1123.9(6)$, $b=1107.4(3)$, $c=897.5(3)$ pm, $\beta=93.49(6)^\circ$; $Z=2$. Es wurden 1352 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer gemessen und in üblicher Weise korrigiert ($R=7.6\%$).
- [5] In Heterocarben-Mangan-Komplexen betragen die entsprechenden Bindungslängen 195–196 pm [E. Hädicke, W. Hoppe, Acta Crystallogr. B 27, 760 (1971); G. Huttner, D. Regler, Chem. Ber. 105, 1230 (1972)], in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 188(2) pm [A. D. Redhouse, J. Organomet. Chem. 99, C 29 (1975)].
- [6] Alle Arbeiten unter N_2 -Schutz mit wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. – Zur chromatographischen Reinigung benzolischer Lösungen von (1) vgl. W. A. Herrmann, M. Huber, Chem. Ber. 111, 3124 (1978).

Direkte Synthese metallfreier 1,8-Dihydro-tetra-aza[14]annulene unter Anwendung des Metalltemplate-Effektes

Von Gerhold Mühl und Eberhard Breitmaier^[*]

Metallchelate vom Typ (5), M = Ni, entstehen durch Cyclo kondensation von Endiaminen (1) und 3-Ethoxyacroleinen (2) in Gegenwart von Nickel(II)-Ionen^[1]. Diese mit Ausbeuten um 90 % verlaufende Synthese wird durch die günstige Anordnung zweier Endamin-Gruppierungen im Komplex (3) sowie durch die Stabilität des entstehenden makrocyclischen Metall-

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. G. Mühl
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

chelates ermöglicht (Metalltemplate-Effekt^[2]). Die Darstellung des metallfreien Makroheterocycles (4) aus (5) gelingt aber oft nur mit geringer Ausbeute.

Bei unseren Versuchen zur Darstellung von Metallchelaten der 6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarbonitrile auf dem Wege (1) → (3) → (5) ergab sich, daß die metallfreien Makroheterocyclen (4) direkt entstehen, wenn das Metallion M^{n+} den Ionenradius^[3] von 70 pm deutlich unter- oder überschreitet. So erhielten wir mit Ni^{2+} ($r=69$ pm), Co^{2+} , Cu^{2+} (beide $r=72$ pm), Fe^{2+} und Zn^{2+} (beide $r=74$ pm) die Komplexe vom Typ (5). Andererseits ergaben bereits Mg^{2+} mit $r=66$ pm und Mn^{2+} mit $r=80$ pm den metallfreien Makroheterocycle (4). Angesichts der zu erwartenden Selektivität der Liganden (4) erscheint dieser Befund zunächst trivial. Präparativ von Bedeutung ist indessen, daß die Ausbeuten an (4) auf dem Wege (1) → (3) → (4) im Eintopf-Verfahren in Gegenwart mancher Metallionen erheblich höher liegen als bei der gleichen Reaktion ohne Metallionen (siehe Tabelle 1). Entscheidend für die effektive Synthese von (4) ist u. a. die geringe Selektivität dieses Liganden für das – zu kleine oder zu große – Metallion. Diese Variante der Metalltemplate-Synthese wurde unseres Wissens bisher noch nicht angewendet.

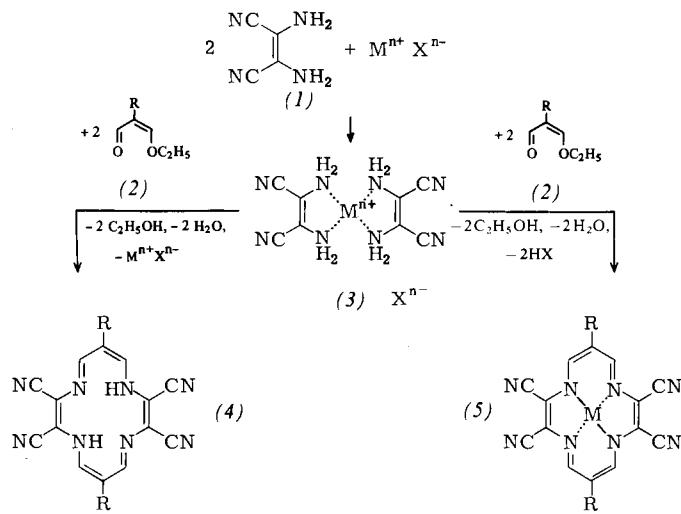


Tabelle 1. Template-Effekt von Metallionen auf die Ausbeute an (4). Reaktionen in Ethanol.

MX	$r(M^{n+})$ [pm]	R	t [h]	(4), Ausb. [%]
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	63	CH ₃	11	(4a) 48
		C ₂ H ₅	11	(4b) 59
		n-C ₃ H ₇	11	(4c) 60
		i-C ₃ H ₇	11	(4d) 56
		n-C ₄ H ₉	11	(4e) 61
		n-C ₅ H ₁₁	11	(4f) 59
$Mg(ClO_4)_2$ [a]	66	n-C ₄ H ₉	29	(4e) 53
		MnCl ₂ · 4H ₂ O [a, b]	80	(4e) 55
—	—	n-C ₄ H ₉	11	(4e) 14

[a] (4e) fällt analysenrein an. [b] Reaktion in Methanol.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4e): 4.32 g (40 mmol) (1) und 7.16 g (10 mmol) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ werden in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und $1/2$ h unter Argon erhitzt. Nach kurzem Abkühlen werden 6.24 g (40 mmol) (2e) in 10 ml wasserfreiem Ethanol zugesetzt, und man erwärmt weitere 11 h unter Rückfluß und Argon. Nach dem Erkalten wird das Rohprodukt

abgesaugt, gut mit Methanol nachgewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird 16 h mit Toluol extrahiert, worin (4e) sich in der Hitze mit intensiv grüner Farbe löst. Nach dem Abkühlen erhält man 4.9 g (61 %) dünnsschicht-chromatographisch einheitliches (4e).

Eingegangen am 19. Juli 1978 [Z 62]

[1] I. Kohlmeyer, E. Lorch, G. Bauer, E. Breitmaier, Chem. Ber. 111, im Druck.

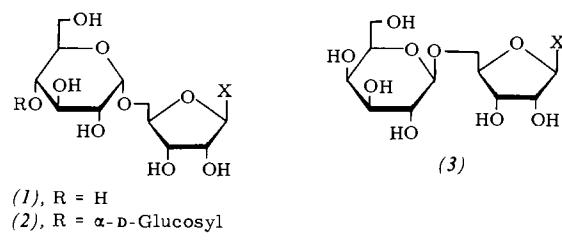
[2] H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, Justus Liebigs Ann. Chem. 717, 137 (1968); P. Chave, C. L. Honeybourne, Chem. Commun. 1969, 279; C. L. Honeybourne, Chem. Ind. (London) 1975, 350; R. Müller, D. Wöhrl, Makromol. Chem. 176, 2775 (1975); 177, 2241 (1976); E. Lorch, E. Breitmaier, Chem.-Ztg. 99, 87 (1975); D. St. C. Black, P. W. Kortt, Aust. J. Chem. 25, 281 (1972); D. St. C. Black, A. J. Hartshorn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 706; E. G. Jäger, Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 177 (1969); F. A. L'Eplattenier, A. Pugin, Helv. Chim. Acta 58, 917 (1975).

[3] Handbook of Chemistry and Physics. 52. Aufl. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1972, S. F-171.

Synthese von 5'-O-Glycosyl-ribo-nucleosiden^[**]

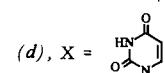
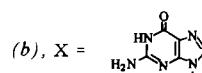
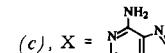
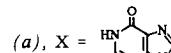
Von Frieder W. Lichtenhaller, Yuzuru Sanemitsu und Toshihiro Nohara^[*]

Bakterien wie *Brevibacterium ammoniagenes*^[1] und *Bacillus* sp. No. 102^[2] bilden 5'-O-hexosylierte Nucleoside des Typs (1)–(3), eine neuartige Gruppe bakterieller Metabolite, die in der Nucleobase (Hypoxanthin und Guanin), im Hexose-Teil [Glucose (1a), (1b), Maltose (2a), (2b) und Galactose (3a)] sowie in der Konfiguration der Intersaccharid-Bindung (α -oder β -Verknüpfung) variieren können. Auch Verbindungen mit Adenin und Uracil als Aglycon sind erhalten worden, so (1c)^[3], (3c)^[4] und (3d)^[5], allerdings durch Einwirkung bakterieller Enzympräparate auf Maltose bzw. *o*-Nitrophenyl- α -D-galactosid und das entsprechende *ribo*-Nucleosid.



(1), R = H

(2), R = α -D-Glucosyl



Die bisher unbekannte biologische Rolle dieser Glycosyl-Nucleoside veranlaßte uns, ihre chemische Synthese zu versuchen^[6], die wir nunmehr für das β -D-Galactosyl-uridin (3d) und die 5'-O- α -D-Glucoside des Inosins (1a), Adenosins (1c) und Uridins (1d) abgeschlossen haben, und zwar durch Glycosylierung der entsprechenden 2',3'-O-Isopropylidene-nucleoside.

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaller, Dr. Y. Sanemitsu, Dr. T. Nohara
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Nucleoside, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 34. Mitteilung: [7].