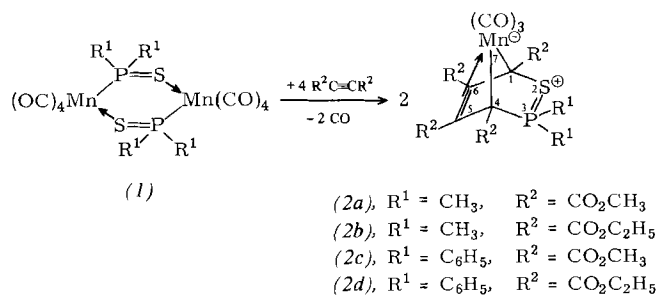


Kohlenstoff- σ -Bindung haben wir bei der Umsetzung der anorganischen Heterocyclus (1)^[3] mit Acetylderivaten erstmals die Manganacyclus (2) mit Thiaphosphanorboren-Grundgerüst erhalten.



Die gelben, in polaren Solventien gut löslichen Verbindungen (2) schmelzen oberhalb 125 °C unter Zersetzung. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR- [je drei intensive ν CO-Banden bei ca. 2025, 1955, 1948 cm⁻¹ (in CCl₄)], ³¹P-NMR- und Massenspektren [m/e (M^+): (2a) 516, (2b) 572, (2c) 640, (2d) 696], (2a) außerdem durch Kristallstrukturbestimmung^[4] (Abb. 1) und durch sein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum [CDCl₃, rel. TMS: δ = 44.9 (d, J = 72 Hz; C-4), 53.6 (s; C-1), 101.6, 103.1 (s; C-5, C-6)] charakterisiert^[5].

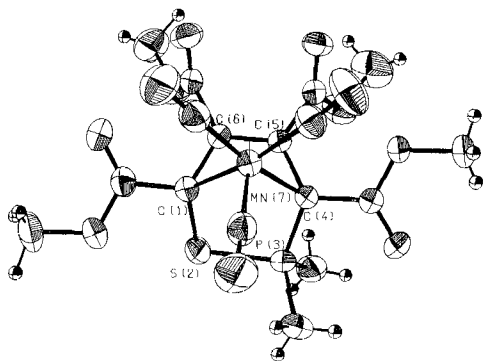
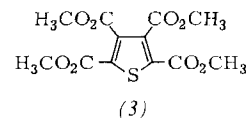


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2a) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]			Winkel [°]			
Mn	C1	213.1(2)	S	C1	Mn	122.3(1)
Mn	C4	215.0(3)	C6	C1	Mn	67.7(1)
Mn	C5	208.1(2)	C6	C1	S	118.0(2)
Mn	C6	207.2(2)	R ²	C1	Mn	116.4(2)
C1	C6	145.0(3)	R ²	C1	S	110.0(2)
C6	C5	141.0(3)	R ²	C1	C6	117.1(2)
C5	C4	146.1(3)	C1	S	P	97.7(1)
C4	P	179.1(2)	S	P	C4	104.1(1)
P	S	183.2(3)	C4	C5	C6	119.0(2)
S	C1	203.8(1)	C5	C6	C1	116.0(2)
			C1	Mn	C4	80.1(1)

Der Winkel zwischen den durch die Atome C1, C4, C5, C6 und C1, S, P, C4 gebildeten Ebenen beträgt 46.9°. Die Estergruppen (R²) an C1 und C4 sind um 10 bzw. 13° und die an C5 und C6 um 3.5 bzw. 2° aus der Ebene gedreht; das Mangan ist daher in einer Grenzbetrachtung über zwei σ -Bindungen und eine π -Bindung an C1 und C4 bzw. C5 und C6 geknüpft^[6]. In Übereinstimmung mit der IR-Bande ν (P—S) bei 530 cm⁻¹ (in Polyethylen) entspricht der P—S-Abstand einem Wert zwischen dem für eine Einfach- (214 pm) und dem für eine Doppelbindung (194 pm). Die positive Ladung im PS-Teil von (2) macht sich in einer starken Tieffeldverschiebung (\approx 74 ppm) des ³¹P-NMR-Signals bemerkbar (in CH₂Cl₂, rel. 85proz. H₃PO₄ ext.).

Erhitzt man (2a) in Tetrahydrofuran (THF) unter 200 bar CO-Druck auf 100 °C, so werden die Mn(CO)₃- und die P(CH₃)₂-Gruppe eliminiert, und es entsteht das Thiophenderivat (3).



Arbeitsvorschrift

Je 0.5 mmol (1) und 4 mmol R²C≡CR² werden in 100 ml THF unter Rühren innerhalb 1 h auf 66 °C erwärmt. Die Rückflußtemperatur wird 30 min beibehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt Chromatographie mit Benzol/Essigester an Al₂O₃ (Akt. V) bzw. Silicagel (Akt. II) die Organometallverbindungen (2a) und (2b) bzw. (2c) und (2d) in Ausbeuten von 10–60% als Öle, die bei –30 °C oder bei Zusatz von Diethylether kristallisieren.

Eine Lösung von 0.2 mmol (2a) in 50 ml THF wird im Autoklaven bei 100 °C einem CO-Druck von 200 bar ausgesetzt. Nach 12 h zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand mit Benzol/Essigester an Silicagel. Dabei wird das Thiophen (3) in ca. 80% Ausbeute erhalten.

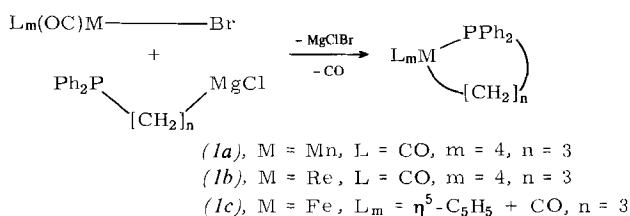
Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 245a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclus, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eherle, Z. Naturforsch. B 33, 1296 (1978).
- [2] M. I. Bruce, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).
- [3] E. Lindner, B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).
- [4] Aus Cyclohexan/Dichlormethan kristallisiert (2a) triklin (Raumgruppe P $\bar{1}$), a = 902.3(2), b = 1692.1(3), c = 867.0(2) pm, α = 102.01(2), β = 94.87(2), γ = 90.68(2)°, Z = 2, ρ_{ber} = 1.439 g·cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 5914 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 zu R = 0.046 anisotrop verfeinert (außer H). Dr. K. Peters und Prof. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, danken wir für die Diffraktometermessung.
- [5] Dipl.-Chem. J. C. Wuhrmann danken wir für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.
- [6] M. R. Churchill, R. Mason, Adv. Organomet. Chem. 5, 93 (1967) und zit. Lit.

Synthese von Metallacyclus mit reaktiver Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung^[1]

Von Ekkehard Lindner, Guido Funk und Sigurd Hoehne^[*]

Metallacycloalkan-Derivate spielen eine wichtige Rolle bei der Aktivierung von C—H-Bindungen^[2] und übergangsmetallkatalysierten Reaktionen^[3]. Im wesentlichen sind solche Heterocyclus bisher nur von einigen Metallen der 8. Nebengruppe bekannt^[4]. Ein neues, allgemein anwendbares Verfahren ermöglichte uns jetzt auch die Synthese von Metallacycloalkanen mit anderen, z. B. Metallen der 7. Nebengruppe, deren schwache Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung hohe Reaktivität garantiert.



[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. G. Funk, Dipl.-Chem. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Bei gleichzeitigem α,ω -Angriff des difunktionellen Alkylphosphans am Metall (unter Abspaltung von CO und MgClBr) wird eine β -Wasserstoffeliminierung vermieden. Die durch den Chelateffekt thermisch überraschend stabilen, im Hochvakuum sublimierbaren Metallacyclen (*1*) schmelzen mit Ausnahme von (*1c*) oberhalb 110°C und lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR- und Massenspektren (Tabelle 1), (*1a*) außerdem durch Kristallstrukturanalyse^[5] (Abb. 1) und durch sein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum [C_6D_6 , rel. TMS: $\delta=18.1$ (s; C-4), 31.0 (d, $J=15$ Hz; C-3), 34.6 (d, $J=29$ Hz; C-5)] charakterisiert.

Tabelle 1. IR- und MS-Daten sowie Farbe der neuen Heterocyclus (*1*) und (*2*).

	(1a)	(1b)	(1c)	(2a)	(2c)
$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	2058 m [a] 1987 m-s 1971 vs 1942 m-s	2078 m [a] 1990 m-s 1977 vs 1940 m-s	1925 vs [a]	2095 m-s [b] 2040 m-s 2003 vs 1991 m-s	1967 vs [c]
$m/e (M^+)$	394	526 [d]	376	458 [e]	440 [e]
Farbe	farblos	farblos	rot-braun	hellgelb	hellbraun

[a] In *n*-Hexan. [b] In $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1:1). [c] In CH_3Cl_2 . [d] Bezogen auf ^{187}Re . [e] Felddesorption.

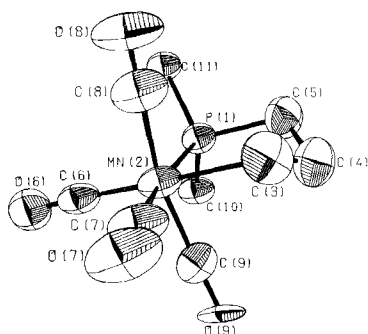
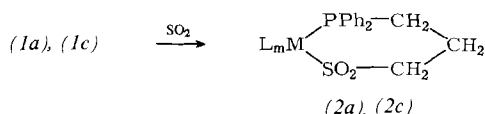


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (*1a*) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
Mn2 C3 216.1(9)	P1 Mn2 C3 81.7(3)
C3 C4 155.9(17)	Mn2 C3 C4 111.7(6)
C4 C5 152.7(12)	C3 C4 C5 109.1(8)
C5 P1 182.1(9)	C4 C5 P1 107.4(6)
P1 Mn2 229.5(2)	C5 P1 Mn2 105.9(3)

Der Fünfring von (*1a*) besitzt Briefumschlag-Konformation mit einem Diederwinkel von 48.7° . Der Mn C3-Abstand ist deutlich größer als die Summe der Einfachbindungsradien. Die *trans*-ständigen CO-Gruppen sind zum Heterocyclus hin abgewinkelt ($\text{C8-Mn-C9}=166.6^\circ$). Infolge der Ringspannung sind die Koordinationspolyeder am Mangan und am Phosphor stark verzerrt.

Die schwachen M C- σ -Bindungen in (*1a*) und (*1c*) sind sehr reaktiv: Schon bei -60°C beobachtet man Insertion von SO_2 unter quantitativer Bildung der ringerweiterten heterocyclischen Sulfinato-S-Komplexe (*2a*) und (*2c*), Zers. $>175^\circ\text{C}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)=1183$ bzw. 1160 s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)=1040$ s cm^{-1} (KBr)].



Die Zusammensetzung der nur in polaren Solventien löslichen Verbindungen (*2*) ergibt sich aus der Elementaranalyse sowie den IR- und Massenspektren (Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift^[6]

(*1a*) erhält man durch Reaktion von 3 mmol $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) mit einer Lösung von 3 mmol $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ in 100 ml THF bei 65°C . Nach Beendigung der CO-Entwicklung zieht man das Solvens ab und extrahiert mit *n*-Hexan. Das Lösungsmittel wird wiederum abgezogen und (*1a*) bei 80°C im Hochvakuum sublimiert; Ausbeute ca. 30%.

Bei -60°C werden 0.3 mmol (*1a*) in 40 ml flüssigem SO_2 1 h umgesetzt. Nach Abdampfen des SO_2 erhält man (*2a*) analysenrein in quantitativer Ausbeute.

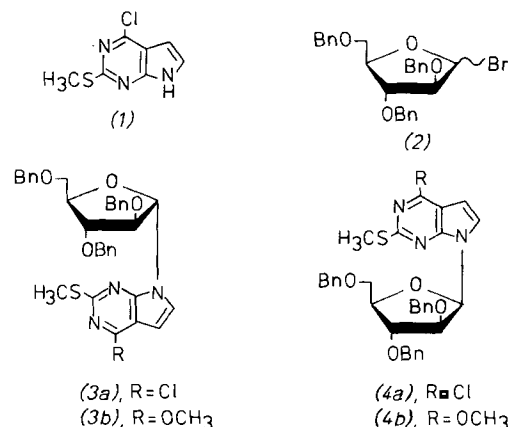
Eingegangen am 2. März 1979 [Z 245 b]

- [1] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclus. 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 2. Mitteilung: E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).
- [2] D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).
- [3] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 52.
- [4] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti, S. Pucci, J. Organomet. Chem. 165, 253 (1979).
- [5] Aus *n*-Hexan kristallisiert (*1a*) monoklin (Raumgruppe C2/c), $a=1533(3)$, $b=1518(2)$, $c=1586(1)$ pm, $\beta=97.4(1)^\circ$, $Z=8$, $\rho_{\text{cr}}=1.432$ g \cdot cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 2689 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 zu $R=0.066$ anisotrop verfeinert.
- [6] Auf analoge Weise wurde inzwischen auch der zu (*1a*) homologe sechsgliedrige ($n=4$) Heterocyclus erhalten.

Bevorzugte β -Glycosidbildung durch Phasentransfer-Katalyse bei der Synthese von D-Arabinofuranosyl-7-desazapurinnucleosiden

Von Frank Seela und Dieter Winkeler^[*]

Wir fanden, daß 1-Brom-2,3,5-tri-*O*-benzyl-D-arabinofuranose (*2*) mit 4-Chlor-2-methylthio-7H-pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin (*1*)^[1], einer Schlüsselsubstanz zur Synthese von 7-Desazapurinnucleosiden^[2-4], durch Phasentransfer-Katalyse^[5] in über 85proz. Ausbeute zu den *N*⁷-Glycosiden [(*3a*) + (*4a*)] verknüpft wird. Die Methode hat den weiteren Vorteil, daß das Anomerengemisch mehr als 80% β -Anomer (*4a*) enthält. Das Verfahren macht wasserfreies Arbeiten^[3] unnötig und ist auch auf die Synthese anderer Nucleoside anwendbar.



[*] Prof. Dr. F. Seela, Dipl.-Chem. D. Winkeler
Universität Paderborn - Gesamthochschule
Fachbereich 13 (Organische Chemie)
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn