

[5] W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92, 1065 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).

[6] a) (3): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein, TMS ext.): $\delta = 103.9, 83.7, 83.3$ bzw. 14.4 (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw. $-\text{CH}_3$), 259.8 (br, Acyl-C), 226.5 (CO), 62.9 ($\text{C}=\text{P}$, $J_{\text{CP}} = 74.3$ Hz), 27.9 (CCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein, H_3PO_4 ext.): $\delta = 40.11$ (P^0 , durch Protonenaustausch mit dem in geringen Mengen vorhandenen (2) verbreitert), 6.45 ($\text{P}=\text{C}$); IR (Film): $\nu\text{CO} = 1845, 1760 \text{ cm}^{-1}$; b) (3c): ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 4.4$ (m, 4 Ring-H), 1.95 (s, Ring- CH_3), 0.87 (d, PCH_3 , $^2J_{\text{HCP}} = 13.0$ Hz), -0.39 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HPC}} = 12.4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 240.1$ (CO), $98.3, 83.5, 82.3$ bzw. 14.2 (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw. $-\text{CH}_3$), 14.1 (d, PCH_3 , $J_{\text{CP}} = 55.9$ Hz), -15.1 (d, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 33.8$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta = 29.2$; IR (C_6H_6): $\nu\text{CO} = 1871, 1790 \text{ cm}^{-1}$.

[7] Phosphoniumsalze können als Brønsted-Säuren, Alkylenphosphorane als korrespondierende Basen aufgefaßt werden; vgl. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583, 645, 830 (1965).

[8] Diesen Effekt konnten wir an mehreren Carbonyl(cyclopentadienyl)- und Carbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylmetall-Komplexen beobachten; W. Malisch, H. Blau, Z. Naturforsch. B, im Druck.

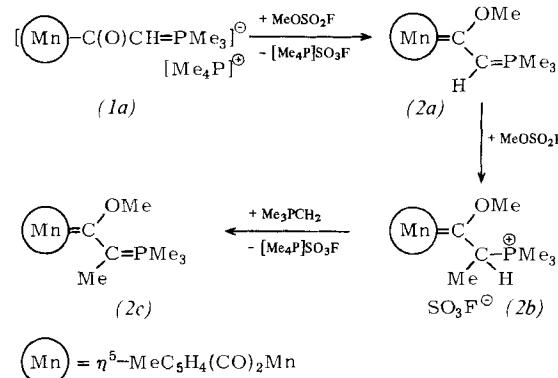
[9] Analoge Befunde wurden bei Reaktionen mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ statt mit (1) erhalten. Der Ringsubstituent ist demnach ohne Einfluß auf Bildung und Reaktivität der (3b)-analogen Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{O})\text{CHPMe}_3][\text{Me}_4\text{P}]$; Fp (unter Rückdissoziation) = 140°C ; die Photolyse ergibt $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CH}_2-\text{PMe}_3$, $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$.

Phosphorylidcarben-Komplexe des Mangans – Synthese und Struktur^{***}

Von Wolfgang Malisch, Herbert Blau und Ulrich Schubert^{**}

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die ausgeprägte Tendenz der Phosphorylid-substituierten Tetraalkylphosphonium-manganacylate $\text{R}_4\text{P}[\text{Mn}]=\text{C}(\text{O})\text{CR}'=\text{PR}_3$ (1) [(1a), $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$; (1b), $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}$], Phosphorylid und $[\text{Mn}]=\text{CO}$ zurückzubilden, bestimmt die Produkte bei der Photoreaktion und bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden^[1]. Reaktionen, bei denen das Manganacyl-Phosphorylid-Gerüst von (1a) intakt bleibt, lassen sich mit dem *harten* Alkylierungssagens MeOSO_2F realisieren^[2], verlaufen aber komplex, weil (1a) mit dem Acylsauerstoff und dem Ylidkohlenstoff über zwei potentielle nucleophile Zentren verfügt. Außerdem entsteht aus (1a) selbst bei der Umsetzung in Substanz oder in einer geringen Solvensmenge Me_3PCH_2 ^[3], das in die Reaktion eingreift.



[*] Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

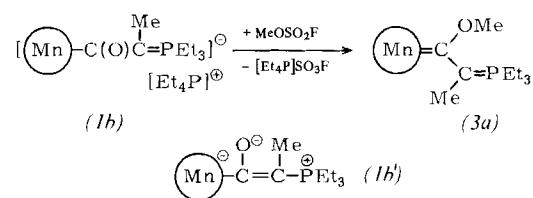
Dr. U. Schubert^{**}
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

[***] Auszugweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 (Darmstadt), Referateband B 47, und der IX. International Conference on Organometallic Chemistry 1979 (Dijon), Abstracts of Papers P 32 T. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(1a) und eine äquimolare Menge MeOSO_2F ergeben unter Eliminierung von $[\text{Me}_4\text{P}]^\ominus\text{SO}_3\text{F}$ ^[3] ein Gemisch der Ylidcarben-Komplexe (2a) und (2c).

Mechanistisch läßt sich diese Produktbildung so interpretieren, daß das ambifunktionelle Anion von (1a) zunächst am *harten* Sauerstoff^[4], der den Hauptteil der negativen Ladung trägt, methyliert wird. (2a) setzt sich dann teilweise mit weiterem Alkylierungssagens zum Phosphoniumcarben-Komplex (2b) um, der bei dieser Reaktionsführung nur ein kurzlebiges Intermediat ist, da er von Me_3PCH_2 [aus (1a) gebildet] unmittelbar zu (2c) deprotoniert wird. (2b) erhält man rein durch Einwirkung von überschüssigem MeOSO_2F auf (1a)^[5]. (2b) läßt sich in getrennter Reaktion mit Me_3PCH_2 quantitativ in (2c) umwandeln, welches wiederum mit etherischer HCl selektiv an der Ylidfunktion zu $[\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})=\text{CHMePMe}_3]\text{Cl}$, $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$, protoniert werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, die sukzessive Methylierung von Acylsauerstoff [in (1a)] und Ylidfunktion [in (2a)] durch MeOSO_2F so zu lenken, daß ausschließlich der Sauerstoff methyliert wird. Eine solche Reaktion gelingt erst am Triethyl(ethyliden)-Homologen (1b), das glatt das *O*-alkylierte Produkt (3a) als goldgelbe glänzende Kristalle ergibt, $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$.



Diese Reaktionstendenz kann auf eine sterische Behinderung der C-Alkylierung durch den Methylliganden am Ylidkohlenstoff zurückgeführt werden und/oder auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Acylsauerstoff durch dessen Donorwirkung und die der Ethylgruppen am Phosphor. Für das Anion von (1b) sollte die Grenzstruktur (1b') stark begünstigt sein^[6].

Zusammensetzung und Struktur von (2a-c) und (4) sind durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren gesichert (vgl. Tabelle 1). (2c) wurde zusätzlich durch Röntgen-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carben-Mangan-Komplexe (2a-c) [a].

(2a): ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), 1.96 (s, Ring- CH_3), 4.73 (d, $\text{HC}=\text{P}$, $^2J_{\text{HCP}} = 34$ Hz), 4.04 (s, OCH_3), 0.74 (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $^2J_{\text{HPC}} = 13.6$ Hz); IR (C_6H_6): $\nu\text{CO} = 1897$ vs, 1827 vs cm^{-1} [gemessen im Gemisch mit (2b)]
(2b): ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 4.93$ (m, 4 Ring-H), 1.93 (s, Ring- CH_3), 4.36 (s, OCH_3), 1.7 (dq, HCP , $^3J_{\text{HCH}} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{HCP}} = 12.2$ Hz), 1.33 (dd, CH_3P , $^3J_{\text{HCP}} = 23$ Hz), 1.72 (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $^2J_{\text{HCP}} = 14.2$ Hz); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$): $\delta = 29.9$; IR (THF): $\nu\text{CO} = 1960$ vs, 1895 vs cm^{-1}
(2c), ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), 1.94 (s, Ring- CH_3), 2.28 (d, CH_3C , $^3J_{\text{HCCP}} = 16.2$ Hz), 4.00 (s, OCH_3), 0.80 (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $^2J_{\text{HCP}} = 13.2$ Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 236.19$ (CO), 257.6 (d, $\text{C}=\text{Mn}$, $^2J_{\text{CP}} = 7.77$ Hz), 101.9 , 82.5 , 81.1 bzw. 14.4 (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw. $-\text{CH}_3$), 58.14 (H_3CO), 17.81 (d, CH_3C , $^2J_{\text{CCP}} = 18.87$ Hz), 13.01 (d, CH_3P , $J_{\text{CP}} = 52.16$ Hz), 90.61 (d, $\text{C}=\text{P}$, $J_{\text{CP}} = 69.9$ Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.49$; IR (C_6H_6): $\nu\text{CO} = 1898$ vs, 1830 vs cm^{-1}
[a] δ -Werte rel. TMS int. (^1H , ^{13}C) sowie H_3PO_4 ext. (^{31}P). ^{13}C - und ^{31}P -NMR ^1H -entkoppelt.

Strukturanalyse untersucht (vgl. Abb. 1)^[7]. Demnach müssen die Bindungsverhältnisse in (2c) durch zwei Resonanzformen beschrieben werden.

Von den bisher bekannten $C_5H_5(CO)_2Mn$ -Carben-Komplexen (Resonanzform A)^[8] unterscheidet sich (2c) dadurch, daß der $Mn-C_{Carben}$ -Abstand um 7–10 pm und der $C_{Carben}-O$ -Abstand um 7–8 pm aufgeweitet ist und daß sich die Methylgruppe an O10 nicht mehr in der Koordinationsebene des Carbenkohlenstoffs befindet. Der Carbenkohlenstoff wird entsprechend Resonanzform B zum größten Teil durch die Ylidfunktion elektronisch stabilisiert; die Methoxygruppe ist daran *überhaupt nicht mehr beteiligt*^[8]. Dementsprechend hat die C10–C11-Bindung *starken Doppelbindungscharakter*, während die P–C11-Bindung (176.6 pm) deutlich länger ist als entsprechende Bindungen in Phos-

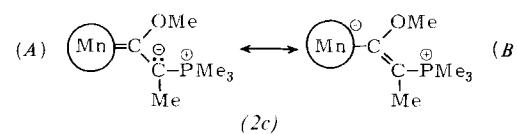


Abb. 1. Struktur von (2c) im Kristall (wichtigste Bindungslängen in [pm]). Bindungswinkel: $Mn-C_{10}-O_{10}$ 123.5(7), $Mn-C_{10}-C_{11}$ 129.0(8), $O_{10}-C_{10}-C_{11}$ 107.6(9), $C_{10}-C_{11}-P$ 117.7(8) $^\circ$ [7].

phorylidien. Zum Vergleich: Die P–C_{sp²}-Abstände in $[(Me_3P)_3C]I_2$ betragen 175 pm (formaler Bindungsgrad: 1.33)^[9].

Arbeitsvorschrift

(2b): Aus 1.31 g (6 mmol) $Me_5H_4Mn(CO)_3$ und 1.08 g (12 mmol) Me_3PCH_2 in 15 cm³ Pentan bei 0°C gebildetes (1a)^[1] wird zusammen mit dem Solvens auf –78°C gekühlt. Nach Zusatz von 1.37 g (12 mmol) $MeOSO_2F$ und Erwärmen auf Raumtemperatur wird der schwach gelbe, kristalline Niederschlag aus (2b), $[Me_4P]SO_3F$ und $[EtPMMe_3]SO_3F$ abgetrennt (3.15 g), dreimal mit je 5 cm³ Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus 20 cm³ THF/CH₃CN ergibt 0.92 g (35%) gelbes (2b), $F_p=99-101^\circ C$.

(2c): Vorstehend erhaltenes Salzgemisch wird in 40 cm³ Benzol aufgeschlämmt und bei 8°C tropfenweise mit 0.54 g (6 mmol) Me_3PCH_2 in 10 cm³ Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren werden unlösliches $[EtPMMe_3]SO_3F$ und $[Me_4P]SO_3F$ abgefiltert; die klare Reaktionslösung wird auf 15 cm³ eingengt. Nach Zusatz von 30 cm³ Pentan und Abkühlen auf 0°C kristallisieren 1.10 g (54%) goldgelbes (2c), $F_p=115-117^\circ C$ (Zers.).

Eingegangen am 2. April 1980 [Z 632b]

- [1] H. Blau, W. Malisch, *Angew. Chem.* 92, 1063 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).
- [2] R. G. Pearson: *Hard and Soft Acid and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Penn. 1973; R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- [3] $[Me_4P]SO_3F$ ist durch $[Me_3PEt]SO_3F$ verunreinigt, das durch Reaktion von Me_3PCH_2 mit $MeOSO_2F$ entsteht.
- [4] R. Gömpper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 88, 389 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 321 (1976); R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Org. Chem.* 32, 2899 (1967).
- [5] Me_3PCH_2 wird hierbei sofort als $[Me_3PEt]SO_3F$ aus dem Reaktionsgemisch entfernt.
- [6] Die Ethylgruppen gewährleisten eine besonders gute Stabilisierung der Phosphoniumeinheit.
- [7] Raumgruppe Pca2₁; $a=1770(1)$, $b=795.4(3)$, $c=1187.7(6)$, $Z=4$; $V=1672 \cdot 10^6$ pm³; $\rho(\text{ber.})=1.34$ g/cm³. Syntex P2₁/XTL, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda=71.069$ pm), 1077 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.9 \sigma$). $R_1=R_2=0.066$.
- [8] U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 185, 373 (1980).
- [9] B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* 34, 1267 (1979).

Neue Photocycloadditionen von Dibrommaleinimiden an 1,3-Dimethyl-6-azauracil^[**]

Von Géza Szilágyi und Heinrich Wamhoff^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Photoreaktionen cyclophiler Moleküle mit Pyrimidinbasen und deren Aza-Analoga haben Bedeutung als Modellreaktionen für die Photochemotherapie^[2]. Bis heute gibt es zudem nur wenige Beispiele für Photocycloadditionen an die nur mäßig reaktive C=N-Doppelbindung von Heterocyclen^[3]. Dihalogenmaleinimide bzw. -anhydride reagieren photochemisch mit 1,3-Dimethyluracil unter $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition sowie unter 5-Mono- bzw. 5,5'-Disubstitution^[4]; wir berichten nun von der überraschend glatten Photocycloaddition der Dibrommaleinimide (2a, b) an 1,3-Dimethyl-6-azauracil (1).

Nach langwelliger UV-Bestrahlung (Pyrexfilter, $\lambda > 313$ nm) von (1)^[5] mit äquimolaren Mengen (2a, b) in verschiedenen Solventien sind die [2+2]-Cycloaddukte (3a, b) in hohen Ausbeuten zu isolieren; Photoalkylierungsprodukte^[1] werden nicht gefunden (Tabelle 1). Aceton fungiert zugleich als Solvens und als Sensibilisator.

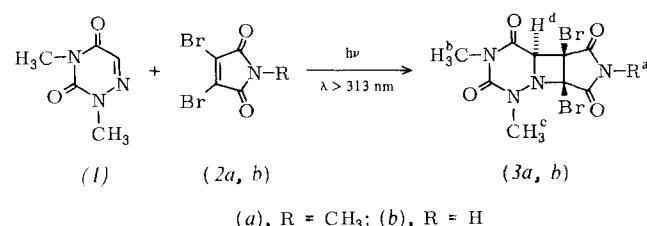


Tabelle 1. Präparative Ausbeuten an (3a) und (3b) in Abhängigkeit von Solvens und Sensibilisator.

Reaktand	Solvans (Sens. = Benzophenon)	t [h]	Ausb. [%]
(2a)	Aceton	15	70
(2b)	Aceton	15	45
(2a)	Acetonitril/Sens.	68	20
(2a)	Dioxan/Sens.	24	11
(2a)	Tetrahydrofuran/Sens.	72	0

Die Stereochemie der Verknüpfung von (3a, b) folgt aus den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 2). Die H^d-Resonanz bei $\delta=5.23$ bis 5.26 deutet auf eine *cis-anti-cis*-Verknüpfung wie

Tabelle 2. Einige physikalische Daten von (3a), (3b), (4), (5) und (6). NMR-Spektren in $[D_6]DMSO/TMS$. Alle Produkte ergaben korrekte CHN-Analysenwerte sowie passende IR- und Massenspektren.

- (3a), $F_p=206-207^\circ C$; IR (KBr): 1780, 1710 (Imid), 1730, 1660 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR: $\delta=3.16$ (s, 3 H^c), 2.93, 2.91 (2s, 3 H^a und 3 H^b), 5.23 (s, H^d); ¹³C-NMR: 26.15 (C-10), 27.16 (C-4), 36.90 (C-2), 55.12 (C-7), 70.66 (C-6), 80.92 (C-8), 150.48 (C-3), 165.04 (C-5), 165.34 (C-9), 165.56 (C-11)
- (3b), $F_p=184-187^\circ C$; IR (KBr): 3450 (N—H), 1775, 1705 (Imid), 1735, 1660 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR: $\delta=2.93$ (s, 3 H^b), 3.13 (s, 3 H^a), 5.26 (s, H^d), ~ 12 (s, H^c)
- (4), $F_p=215-216^\circ C$; ¹H-NMR: $\delta=3.18$ (s, 3 H^c), 2.93 (s, 3 H^b), 2.91 (s, 3 H^a), 5.26 (d, H^d), 4.48 (d, H^c)
- (5), $F_p=203-205^\circ C$; ¹H-NMR: $\delta=3.07$ (s, 3 H^c), 2.91 (s, 3 H^b), 2.84 (s, 3 H^a), 5.10 (s, H^d), 4.82 (s, H^c)
- (6), $F_p=215-217^\circ C$

[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. G. Szilágyi

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Photochemie von Heterocyclen. 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. Sz. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. – 9. Mitteilung: [1].