

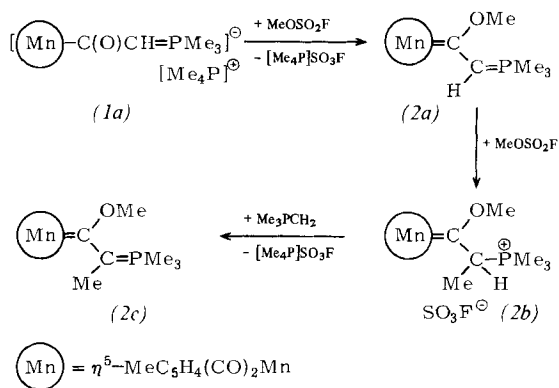
- [5] W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92, 1065 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).
- [6] a) (5): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein, TMS ext.): $\delta = 103.9, 83.7, 83.3$ bzw. 14.4 (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw. -CH₃), 259.8 (br., Acyl-C), 226.5 (CO), 62.9 (C=P, $J_{\text{CP}} = 74.3$ Hz), 27.9 (CCH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein, H₃PO₄ ext.): $\delta = 40.11$ (P⁺, durch Protonenaustausch mit dem in geringen Mengen vorhandenen (2) verbreitert), 6.45 (P=C); IR (Film): $\nu_{\text{CO}} = 1845, 1760$ cm⁻¹; b) (3c): ^1H -NMR (C₆D₆, TMS int.): $\delta = 4.4$ (m, 4 Ring-H), 1.95 (s, Ring-CH₃), 0.87 (d, PCH₃, $^2J_{\text{HCP}} = 13.0$ Hz), -0.39 (d, CH₂, $^2J_{\text{HPC}} = 12.4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 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. -CH₃), 14.1 (d, PCH₃, $J_{\text{CP}} = 55.9$ Hz), -15.1 (d, CH₂, $J_{\text{CP}} = 33.8$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, H₃PO₄ ext.): $\delta = 29.2$; IR (C₆H₆): $\nu_{\text{CO}} = 1871, 1790$ cm⁻¹.
- [7] Phosphoniumsalze können als Brønsted-Säuren, Alkyliidenphosphorane 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 C₅H₅Mn(CO)₃ statt mit (1) erhalten. Der Ringsubstituent ist demnach ohne Einfluß auf Bildung und Reaktivität der (3b)-analogen Verbindung [C₅H₅(CO)₂Mn-C(O)CHPMe₃][Me₄P]; Fp (unter Rückdissoziation) = 140 °C; die Photolyse ergibt C₅H₅(CO)₂Mn-CH₂-PMe₃, Fp = 110 °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 R₄P[Mn-C(O)CR'≡PR₃] (1) [(1a), R = Me, R' = H; (1b), R = Et, R' = Me], Phosphorylid und Mn-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 Alkylierungsagens MeOSO₂F 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 Me₃PCH₂^[1], das in die Reaktion eingreift.



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

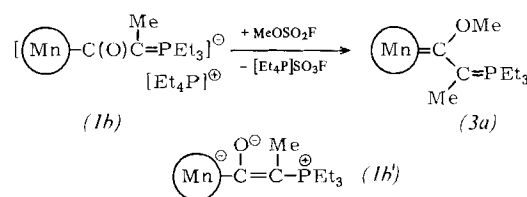
Dr. U. Schubert ^[**]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

^[**] Röntgen-Strukturanalyse.

^[***] Auszugsweise 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 MeOSO₂F ergeben unter Eliminierung von [Me₄P]SO₃F^[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 Alkylierungsagens zum Phosphoniumcarben-Komplex (2b) um, der bei dieser Reaktionsführung nur ein kurzlebiges Intermediat ist, da er von Me₃PCH₂ [aus (1a) gebildet] unmittelbar zu (2c) deprotoniert wird. (2b) erhält man rein durch Einwirkung von überschüssigem MeOSO₂F auf (1a)^[5]. (2b) läßt sich in getrennter Reaktion mit Me₃PCH₂ quantitativ in (2c) umwandeln, welches wiederum mit etherischer HCl selektiv an der Ylidfunktion zu [Mn-C(OMe)-CHMePMe₃]Cl, Fp = 120 °C, protoniert werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, die sukzessive Methylierung von Acylsauerstoff [in (1a)] und Ylidfunktion [in (2a)] durch MeOSO₂F 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, Fp = 84 °C.



Diese Reaktionstendenz kann auf eine sterische Behinderung der C-Alkylierung durch den Methyliganden 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 ₆ D ₆): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), 1.96 (s, Ring-CH ₃), 4.73 (d, HC=P, $^2J_{\text{HCP}} = 34$ Hz), 4.04 (s, OCH ₃), 0.74 (d, P(CH ₃) ₃ , $^2J_{\text{HPC}} = 13.6$ Hz); IR (C ₆ H ₆): $\nu_{\text{CO}} = 1897$ vs. 1827 vs. cm ⁻¹ [gemessen im Gemisch mit (2b)]
(2b): ^1H -NMR (CD ₃ CN): $\delta = 4.93$ (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 ₃ CP, $^3J_{\text{HCCP}} = 23$ Hz), 1.72 (d, P(CH ₃) ₃ , $^2J_{\text{HCP}} = 14.2$ Hz); ^{31}P -NMR ([D ₆]-DMSO): $\delta = 29.9$; IR (THF): $\nu_{\text{CO}} = 1960$ vs. 1895 vs. cm ⁻¹
(2c): ^1H -NMR (C ₆ D ₆): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), 1.94 (s, Ring-CH ₃), 2.28 (d, CH ₃ C, $^3J_{\text{HCCP}} = 16.2$ Hz), 4.00 (s, OCH ₃), 0.80 (d, P(CH ₃) ₃ , $^2J_{\text{HCP}} = 13.2$ Hz); ^{13}C -NMR (C ₆ D ₆): $\delta = 236.19$ (CO), 257.6 (d, C-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. -CH ₃), 58.14 (H ₃ CO), 17.81 (d, CH ₃ C, $^2J_{\text{CCP}} = 18.87$ Hz), 13.01 (d, CH ₃ P, $J_{\text{CP}} = 52.16$ Hz), 90.61 (d, C-P, $J_{\text{CP}} = 69.9$ Hz); ^{31}P -NMR (C ₆ D ₆): $\delta = -4.49$; IR (C ₆ H ₆): $\nu_{\text{CO}} = 1898$ vs. 1830 vs. cm ⁻¹

[a] δ -Werte rel. TMS int. (^1H , ^{13}C) sowie H₃PO₄ 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 Koordinations-ebene 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]. Dem entsprechend hat die C10—C11-Bindung starken Doppelbindungscharakter, während die P—C11-Bindung (176.6 pm) deutlich länger ist als entsprechende Bindungen in Phos-

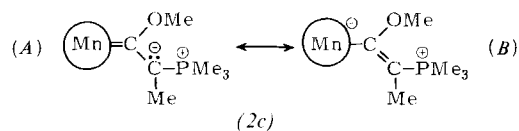


Abb. 1. Struktur von (2c) im Kristall (wichtigste Bindungslängen in [pm]). Bindungswinkel: Mn—C10—O10 123.5(7), Mn—C10—C11 129.0(8), O10—C10—C11 107.6(9), C10—C11—P 117.7(8)° [7].

phoryliden. Zum Vergleich: Die P—C_{sp²}-Abstände in [(Me₃P)₃C]I₂ betragen 175 pm (formaler Bindungsgrad: 1.33)^[9].

Arbeitsvorschrift

(2b): Aus 1.31 g (6 mmol) MeC₅H₄Mn(CO)₃ und 1.08 g (12 mmol) Me₃PCH₂ 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) MeOSO₂F und Erwärmen auf Raumtemperatur wird der schwach gelbe, kristalline Niederschlag aus (2b), [Me₄P]SO₃F und [EtPMe₃]SO₃F 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), Fp = 99–101 °C.

(2c): Vorstehend erhaltenes Salzgemisch wird in 40 cm³ Benzol aufgeschlämmt und bei 8 °C tropfenweise mit 0.54 g (6 mmol) Me₃PCH₂ in 10 cm³ Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren werden unlösliches [EtPMe₃]SO₃F und [Me₄P]SO₃F abgefrittet; 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), Fp = 115–117 °C (Zers.).

Eingegangen am 2. April 1980 [Z 632b]

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.

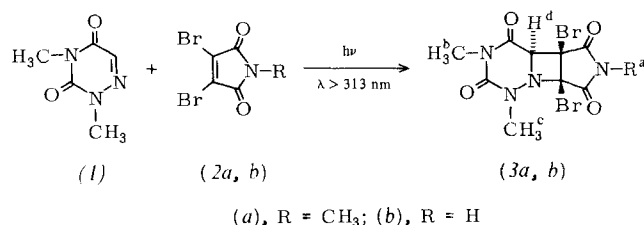


Tabelle 1. Präparative Ausbeuten an (3a) und (3b) in Abhängigkeit von Solvens und Sensibilisator.

Reak-tand	Solvens (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 [D₆]DMSO/TMS. Alle Produkte ergaben korrekte CHN-Analysenwerte sowie passende IR- und Massenspektren.

(3a), Fp = 206–207 °C; IR (KBr): 1780, 1710 (Imid), 1730, 1660 cm ⁻¹ (C=O); ¹ H-NMR: $\delta = 3.16$ (s, 3 H ^a), 2.93, 2.91 (2s, 3 H ^a und 3 H ^b), 5.23 (s, H ^d); ¹³ C-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), Fp = 184–187 °C; IR (KBr): 3450 (N—H), 1775, 1705 (Imid), 1735, 1660 cm ⁻¹ (C=O); ¹ H-NMR: $\delta = 2.93$ (s, 3 H ^b), 3.13 (s, 3 H ^a), 5.26 (s, H ^d), ~12 (s, H ^a)
(4), Fp = 215–216 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 3.18$ (s, 3 H ^a), 2.93 (s, 3 H ^b), 2.91 (s, 3 H ^a), 5.26 (d, H ^d), 4.48 (d, H ^c)
(5), Fp = 203–205 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 3.07$ (s, 3 H ^a), 2.91 (s, 3 H ^b), 2.84 (s, 3 H ^a), 5.10 (s, H ^d), 4.82 (s, H ^c)
(6), Fp = 215–217 °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].

- [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, Penna. 1973; R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. 89, 1827 (1967).
- [3] [Me₄P]SO₃F ist durch [Me₃PEt]SO₃F verunreinigt, das durch Reaktion von Me₃PCH₂ mit MeOSO₂F entsteht.
- [4] R. Gompper, 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] Me₃PCH₂ wird hierbei sofort als [Me₃PEt]SO₃F aus dem Reaktionsgemisch entfernt.
- [6] Die Ethylgruppen gewährleisten eine besonders gute Stabilisierung der Phosphonium Einheit.
- [7] Raumgruppe Pca2₁; a = 1770(1), b = 795.4(3), c = 1187.7(6); Z = 4; V = 1672 · 10⁶ pm³; ρ (ber.) = 1.34 g/cm³. Syntax P2₁/XTL, MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm), 1077 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.9\sigma$), R₁ = R₂ = 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).