

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-

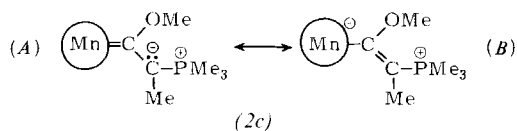


Abb. 1. Struktur von (2c) im Kristall (wichtigste Bindungslängen in [pm]). Bindungswinkel: Mn—C10—O10 123.5(7), Mn—C10—C11 129.0(8), O10—C10—C11 107.6(9), C10—C11—P 117.7(8)° [7].

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]. Dihalogennmaleinimide 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.

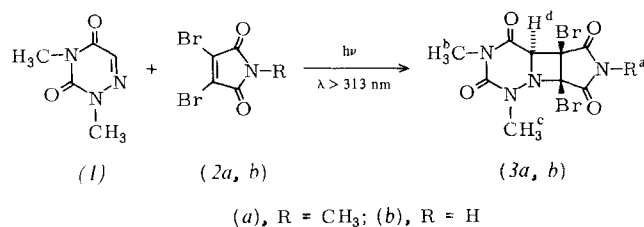


Tabelle 1. Präparative Ausbeuten an (3a) und (3b) in Abhängigkeit von Solvens und Sensibilisator.

| 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 |

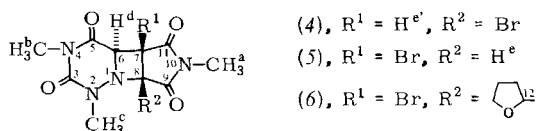
[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. G. Szilágyi
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 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).

beim 1,3-Dimethyluracil-Addukt^[4] hin. Ein Grund für die Absorption bei relativ hohem Feld ist die unmittelbare Nachbarschaft einer Carbonylgruppe^[6].

Folgeprodukte der Photoreaktion von (1) mit (2a) sind (4) und (5) (in Dioxan Ausbeute 0,3% bzw. 6%) sowie (6) (in Tetrahydrofuran (THF) Ausbeute 11%). (4) und (5) (Tabelle 2) entstehen durch Br/H-Austausch mit dem Solvens, (6) wird durch Aceton-sensibilisierte Substitution von THF erhalten^[7]. Konstitution und Verknüpfung von (6) werden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Daten gestützt. Besonders aussagekräftig ist das Ausbleiben einer C-6,7,12-Ferndublett-Aufspaltung (³J_{CC}-H-Kopplung); stattdessen wird ein einfaches Dublett für C-6 (64,1) gefunden.



Arbeitsvorschrift

10 mmol (1) und 10 mmol (2a, b) werden in 200 ml Solvens gelöst und nach Zusatz des Sensibilisators (in THF 15 ml Aceton oder 20 mg Benzophenon) mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) bestrahlt. Der Reaktionsablauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Benzol/Methanol 85:15). Nach der Reaktion in Aceton wird das Produkt (3a, b) abfiltriert; in allen anderen Fällen wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl an Kieselgel in Systemen steigender Polarität chromatographiert (Petrolether 60–90/Aceton 10:1, 10:2, 10:3) und aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tabelle 2).

Eingegangen am 21. Dezember 1979,
 in veränderter Form am 7. November 1980 [Z 637]

[1] K. Wald, A. A. Nada, G. Szilágyi, H. Wamhoff, Chem. Ber. 113, 2884 (1980).

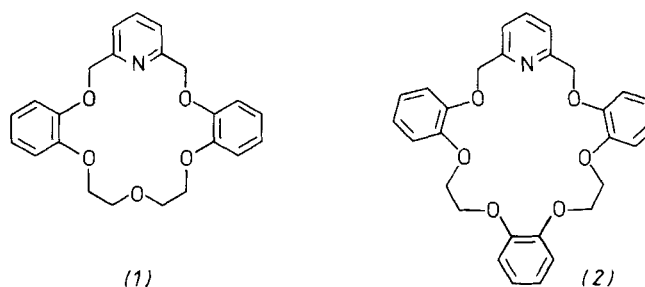
[2] G. Weber: Photochemotherapie. Thieme, Stuttgart 1978; D. Vella Briffa, A. P. Warin, J. Roy. Soc. Med. 72, 440 (1979); M. A. Pathak et al.: Sunlight and

Selektiver Einschluß von Alkoholen mit einer neuen Pyridinokrone^[**]

Von Edwin Weber und Fritz Vögtle^[*]

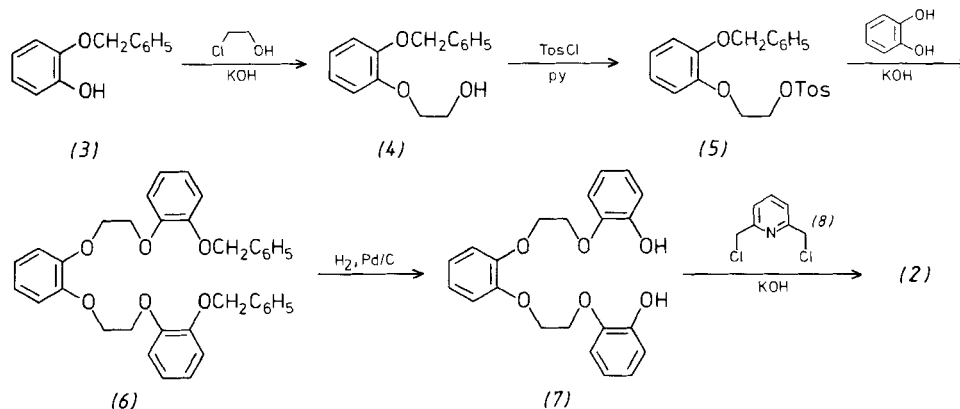
Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl einige Wirt/Gast-Komplexe von Kronenverbindungen mit CH- und NH-aciden Neutalmolekülen wie Acetonitril, Nitromethan und Dimethylsulfon bekannt sind^[1], konnten Alkohole bisher nicht als Gastmoleküle eingeschlossen werden. Angeregt durch die überraschende Komplexierung ungeladener Gastmoleküle durch die sechszählige Dibenzopyridinokrone (1)^[1] fanden wir nun durch systematische Suche, daß die siebenzählige Tribenzopyridinokrone (2) eine neue Wirtsubstanz dieses Typs ist. Sie bildet als erste mit aliphatischen Alkoholen – selektiv – Einschlußverbindungen. Einschüsse von Alkoholen sind bisher selten^[2].



Zur Synthese von (2) gingen wir von Brenzcatechin-monobenzylether (3)^[3] aus; der Cyclisierungsschritt (7) + (8) → (2) gelang nach dem Verdünnungsprinzip^[4].

(2) wird durch Umkristallisation aus Methanol als kristalliner, exakt stöchiometrischer 2:1-Komplex (Ligand:Gast)^[5] mit diesem Lösungsmittel erhalten. Der Komplex ist so stabil, daß er bei wochenlangem Lagern unter Normalbedingungen, selbst bei eintägigem Trocknen bei 25 °C/15 Torr, das Methanol nicht verliert. Beim Erhitzen auf 48 °C tritt



Man. University of Tokyo Press, Tokyo 1974. 6-Azathymine und 6-Azauracil sowie ihre Ribonucleoside erhöhen als Baustein von Bakterien-DNA wegen ihrer geringen Cycloadditionsbereitschaft die Resistenz gegenüber UV-Bestrahlung; vgl. J. S. Swenton, J. A. Hyatt, J. Am. Chem. Soc. 96, 4879 (1974), zit. Lit.

[3] Vgl. A. Padwa, Chem. Rev. 77, 37 (1977), zit. Lit.

[4] G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Sohár, Chem. Ber. 107, 1265 (1974).

[5] J. Gut, M. Prystas, J. Jonas, F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 974 (1961).

[6] G. Steffan, Chem. Ber. 101, 3688 (1968).

[7] Zur Biacetyl-sensibilisierten Photoalkylierung von THF und Dioxan mit Di-halogenmaleinimiden vgl. K. R. Stahlke, W. Hartmann, DOS 2352216 (1975), Bayer; Chem. Abstr. 83, P79950c (1975).

Schmelzen und langsames Zersetzen unter Abdampfen des Methanols ein, das bei ca. 70 °C beendet ist^[5]. Anschließend erstarrt die Schmelze wieder. Bei 102–104 °C – dem Fp des freien Liganden (2) – wird erneutes Schmelzen beobachtet.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. E. Weber
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 8. Mitteilung über Komplexe zwischen Neutalmolekülen. 7. Mitteilung: [1].