

Phosphoran **1** nach tiefem Feld andererseits auf die Beteiligung der mesomeren Grenzform **5B** mit partieller B=C-Doppelbindung zurück.

Leitet man in eine Lösung von **5** in Ether oder Tetrahydrofuran wasserfreien Chlorwasserstoff, so zerfallen die Titelverbindungen **5** in die Edukte **1** und **2**. Bei der HCl-Anlagerung entsteht **3**, wobei nicht entschieden werden kann, ob die Phosphoniumchloridstufe **4** durchlaufen wird. **3** zerfällt in einer Gleichgewichtsreaktion in **2** und **1**. Mit HCl reagiert **1** weiter zum Phosphoniumsalz **6** und wird somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Das gebildete Chlorboran **2** wurde durch Umsetzung mit Methanol und anschließende Umwandlung des Dialkylborinats in das Keton nachgewiesen^[8].

Eingegangen am 24. Januar,
in veränderter Fassung am 29. Februar 1984 [Z 687]

- [1] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58.
[2] a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583, 645; b) H. J. Bestmann, R. Zimmermann in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 636 ff.
[3] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62.
[4] R. Köster in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 378 ff.
[5] Zur anders verlaufenden Umsetzung von Trialkylphosphoniumyliden mit Halogeniden von Elementen der 1.-3. Haupt- und Nebengruppe vgl. [3].
[6] Über ein borsubstituiertes Phosphoniumylid, das jedoch nicht isoliert wurde, berichten D. S. Matteson, D. Majumda, *Organometallics* 2 (1983) 230.
[7] Addukte zwischen **1** und Boran siehe H. J. Bestmann, K. Sühs, T. Röder, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1038.
[8] B. A. Carlson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6876.

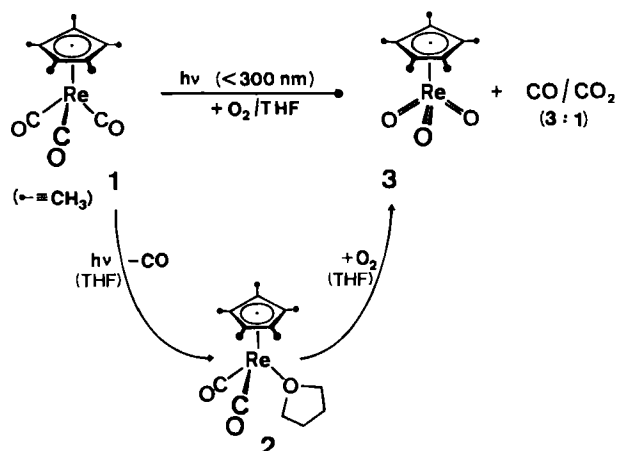
Erschöpfende oxidative Decarbonylierung von Carbonylmetall-Komplexen durch Licht und Sauerstoff: Das Beispiel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3^{**}$

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ricardo Serrano und Hans Bock

Die Lichtempfindlichkeit der Carbonylmetall-Verbindungen wird seit Jahrzehnten zur Synthese substituierter Derivate genutzt^[1]. Hierbei wählt man häufig den Umweg über die photochemische Erzeugung solvensstabilisierter Zwischenkomplexe, die in nachgeschalteten Dunkelreaktionen für die Einführung der erwünschten Liganden bereit stehen. Als Schulbeispiel großer präparativer Anwendungsbreite gilt die Photochemie von Cymantren, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, die nach diesem Verfahren anderweitig nicht zugängliche Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = Zweielektronenligand) ergibt^[1,2]. Während im Zwischenkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ der Ether-Ligand leicht gegen bessere π -Acceptoren ausgetauscht werden kann, erschwert im analogen Rhenium-Komplex die weit größere Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindung weitere Substitutionsreaktionen^[3]. Die Oxophilie von Rhenium im Vergleich zu Mangan erklärt auch die hohe Bildungstendenz der neuartigen Titelverbindung **3**.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Serrano, Prof. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 6. Mitteilung über Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Spanischen Erziehungsministerium (Stipendium R. S., 1982–1984) unterstützt. Prof. Dr. D. Breitinger (Universität Erlangen-Nürnberg) danken wir für ein Raman-Spektrum, Dipl.-Chem. R. Dammel für die PE-Spektren. – 5. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.



Bestrahlt man eine Lösung des Halbsandwich-Komplexes **1** in Tetrahydrofuran (THF) unter strengem Sauerstoffausschluß (Argon-Atmosphäre oder Vakuum, Quarzglas, Hg-Hochdruckbrenner), so bildet sich unter CO-Abspaltung der noch nicht isolierte THF-Komplex **2**, dessen Identität durch Folgereaktionen mit Phosphanen belegt ist. Während sich analoge Mangan-Komplexe bei Einwirkung von Luftsauerstoff zersetzen, bildet **2** unter CO- und CO₂-Eliminierung (GC) das carbonylfreie Produkt **3**, welches nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als luftbeständige, zitronengelbe, sublimierbare Kristalle in Ausbeuten bis ca. 40% erhalten wird^[4]. **3** weist die unerwartete Konstitution eines Trioxo-Komplexes auf (MS, IR, Raman, NMR); Totalanalyse sowie dampfdruckosmetrische M_r -Bestimmungen sichern die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Re}$ mit nur einem Re-Atom^[4]. Vom Edukt **1** leitet sich **3** durch oxidative Substitution sämtlicher Carbonyl- gegen Oxo-Liganden ab. Die Oxo-Liganden geben sich durch starke $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Valenzschwingungsbanden zu erkennen (IR, Raman); die π -Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden folgt aus den ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren, die selbst bei –120°C (CH_2Cl_2) nur die einfachen Signalsätze aufweisen^[4]. Bindungstheoretisch ist von Bedeutung, daß das Metallzentrum bei **1** in der Oxidationsstufe +1 ($d^6\text{-Re}^I$) vorliegt, bei **3** dagegen erstmals in einem Halbsandwich-Komplex als Re^{VII} mit d^0 -Konfiguration. Dieser enorme Unterschied im d-Elektronenhaushalt ist spektroskopisch dokumentierbar. So erfahren die metallgebundenen C-Atome des Ringliganden im ¹³C-NMR-Spektrum beim Ersatz der CO- gegen die Oxo-Gruppen eine drastische Entschirmung ($\Delta\delta > 20$) – Ausdruck der stark erniedrigten Ladungsdichten. Noch eindrucksvoller zeigen die PE-Spektren den Wechsel der Oxidationsstufe: Beim d^6 -Komplex **1** (Abb. 1b) wird die erste Bandengruppe um 8 eV den Ionisierungen von Metall-d-Elektronen, die zweite bei 9.2 eV den nahezu entarteten π -Ionisierungen des Ringliganden zugeordnet^[5]. Für den Trioxo-Komplex **3** findet man wie erwartet im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums (Abb. 1a) keine Ionisierungsbanden mehr, welche Metall-d-Elektronen zuzuordnen wären^[6].

Nach einer vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse ist der Ringligand im Kristall symmetrisch π -gebunden^[7]. Unter den bisher untersuchten Reaktionen von **3** ist die bereits bei Raumtemperatur ablaufende partielle Desoxygenierung durch Triphenylphosphan insofern besonders wichtig, als das quantitativ entstehende Zweikern-Derivat **4** thermisch in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Fragmente spaltbar und somit Folgereaktionen zugänglich ist. Bereits im festen Zustand wandelt sich **4** an Luft rasch in das Edukt **3** um; die-

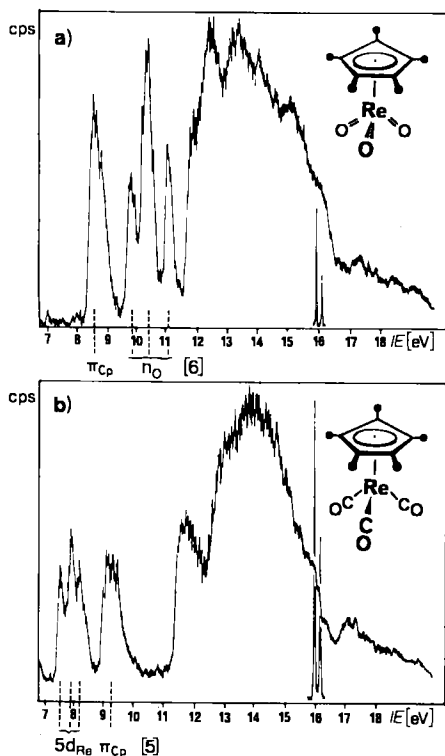
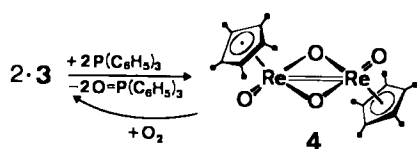


Abb. 1. He(I)-Spektren für a) Trioxo- und für b) Tricarbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium, aufgenommen mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 bei 10^{-5} mbar und 500 K (a) bzw. 410 K (b). Eichung mit dem $\text{Ar}(^2\text{P}_{3/2})$ -Peak bei 15.76 eV; zur Zuordnung vgl. [5, 6].

ser Prozeß entspricht dem formalen Wechsel der Oxidationsstufe $\text{Re}^{\text{V}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VII}[8]}$. Mit Brom ergibt 4 bei -78°C in CH_2Cl_2 glatt den einkernigen, grünen Komplex (η^5 - C_5Me_5) ReOBr_2 (luftempfindlich), während Kohlenmonoxid (20 bar, Toluol, 70 h) die Titelverbindung 3 sowie die Carbonyl-Komplexe 1 und (η^5 - C_5Me_5) $\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ liefert. Auch 3 läßt sich reduktiv carbonylieren, wenn es mit (η^5 - C_5H_5) $\text{Ti}(\text{CO})_2$ umgesetzt wird; dabei bildet sich als rheniumhaltiges Produkt der kristalline, rote Oxo-Komplex ($\mu\text{-O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2$ (Röntgen-Strukturanalyse).



Der neuartige Komplex 3 ist zwar stöchiometrisch mit den tetraedrisch konfigurierten Derivaten $\text{CH}_3\text{ReO}_3^{[9a]}$ und XReO_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) $^{[9b]}$ vergleichbar, repräsentiert aber den ersten Halbsandwich-Komplex vom Typ (η^5 - C_5R_5) MO_x und begründet damit eine neue Verbindungs-kategorie.

Eingegangen am 26. Januar 1984 [Z 692]

- [1] Übersicht: G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1980.
- [2] a) E. O. Fischer, M. Herberhold, „Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl“, in W. Schneider, G. Anderegg, R. Gut: *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, Birkhäuser, Basel 1964, S. 259–305; b) vgl. P. M. Treichel in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Kap. 29, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [3] D. Sellmann, E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 795; vgl. K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 1 sowie N. M. Boag, H. D. Kacszy in [2b], Kap. 30.

[4] Arbeitsvorschrift: In einem Schlenkrohr aus Quarzglas ($l = 25$ cm, $\phi = 3.4$ cm) werden 1.01 g (2.5 mmol) 1 in 100 mL THF gelöst. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und bis zum Aufschäumen der Lösung evakuiert. Anschließend plaziert man es ca. 4 cm neben einer wassergekühlten Lampenschacht (Quarzglas), in dem sich eine Hg-Hochdrucklampe (TQ 150, Original Hanau) befindet. Die Lösung wird unter Rühren 8 h bestrahlt (Lösungstemperatur 30 – 40°C). Nach jeweils 2 h filtriert man an Luft und setzt mit dem klaren, gelbbraunen Filtrat die Bestrahlung fort. Nach der Photoreaktion rührt man die Lösung 15 h in einem offenen Gefäß, dampft dann im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgel-Säule (Merck 7734, Akt. II–III; $l = 40$ cm, $\phi = 1.2$ cm). Mit Benzol eluiert man wenig unverbrauchtes 1 sowie nicht identifizierte Nebenprodukte. 3 wird mit Toluol/Diethylether (1:2 v/v) in einer leuchtend gelben Zone entwickelt. Das Rohprodukt wird mit 20 mL *n*-Hexan gewaschen und aus Diethylether/Dichlormethan (2:1 v/v; $+25 \dots -35^\circ\text{C}$) umkristallisiert; dabei erscheint 3 in lichtbrechenden, zitronengelben Nadeln, die luftstabil und bis über 140°C beständig sind (langsame Zersetzung unter Braunfärbung bei anhaltendem Erhitzen im Temperaturbereich 150 – 200°C ; kein definierter Schmelzpunkt). Ausb. 296–379 mg (32–41%); unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , Toluol, THF. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 26°C): δCH_3 1.63 (s); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δCH_3 2.08 (s); keine Signalverbreiterung. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 28°C): δCH_3 10.24, $\delta\text{C-Me}$ 120.35. – IR (KBr): 909 s-vs, 878 vs [$\nu_{\text{as}}(\text{Re}=\text{O})$]; weitere Banden: 334 w, 393 m, 797 w-m, 960 w, 1024 m, 1073 w, 1362 m, 1373 m, 1381 m, 1440 m (br), 1472 w (br), 1504 m; 2920–3000 w-m [$\nu(\text{CH})$]. – IR [CS_2 ; $\nu_{\text{as}}(\text{Re}=\text{O})$]: 922 s-vs, 892 vs. – Raman [fest; $\nu(\text{Re}=\text{O})$]: 907 vs, 889 m, 874 w-m (C_5 -Symmetrie). – MS (Varian CH7; 12 eV, $T_0 = 100^\circ\text{C}$, $T_E = 120^\circ\text{C}$, ^{187}Re): $M^{\oplus\oplus}$ (m/z 370, rel. Int. 100%), [$M-\text{O}$] $^{\oplus\oplus}$ (354, 32), [$M-2\text{O}$] $^{\oplus\oplus}$ (338, 40), $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^{\oplus\oplus}$ (135, 96; mit Zerfallspektrum, $m/z < 135$). – FD-MS: 370 (Molekül-Ion, ^{187}Re). – Korrekte Elementaranalyse (C, H, Re, O).

- [5] D. C. Calabro, J. L. Hubbard, C. H. Blevins II, A. C. Campbell, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6839, zit. Lit. Die Zuordnung des PE-Spektrums von 1 gelang durch Radikalkationszustands-Vergleich mit den ähnlichen Komplexen $\text{CpRe}(\text{CO})_3$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ anhand beobachteter Schwingungseinstrukturen sowie mit parameterfreien Fenske/Hall-Modellrechnungen: Die Bandengruppe um 8 eV enthält hiernach die unter lokaler C_{3v} -Symmetrie durch Spin/Bahn-Kopplung um $\tilde{A}(^2\text{A}_1)$ aufgespaltenen Metall-d-Zustände $\tilde{X}(^2\text{E}_{3/2})$ und $\tilde{B}(^2\text{E}_{1/2})$, die zweite Bandengruppe um 9.2 eV die unter lokaler D_{3h} -Symmetrie nahezu entarteten Zustände $\tilde{C}(^2\text{E}')$ mit überwiegendem πCp -Anteil.
- [6] PE-Spektren von Organometall-Verbindungen können wegen unerwartet großer Relaxations- und Korrelations-Effekte meist nicht anhand von MO-Berechnungen via *Koopmans'* Theorem zugeordnet werden (vgl. z. B. M. C. Böhm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 83, zit. Lit.). Für die neuartige Titelverbindung 3 ist auch ein Radikalkationszustands-Vergleich mit ähnlichen Komplexen nicht möglich. Qualitative Überlegungen – ausgehend vom Intensitätsverhältnis 2:1:2:1 der vier PE-Banden niedrigster Energie und dem C_5H_5 - π -System sowie den formal in je drei parallele (\parallel) und drei horizontale (\perp) Komponenten unterteilbaren Sauerstoff-Elektronenpaaren n_{O} als elektronenreichsten Stellen in der $\text{Re}(\text{d}^0)$ -Verbindung 3 – führen zum Zuordnungsvorschlag $\pi\text{Cp}(e) < n_{\text{O}}^{\text{d}}(e) < n_{\text{O}}^{\text{g}}(e) < n_{\text{O}}^{\text{g}}(a_1)$. (Die fehlende entartete Kombination $n_{\text{O}}^{\text{d}}(e)$ sollte durch Überlappung mit $d_{z^2}(\text{Re})$ und $d_{xy}(\text{Re})$ stabilisiert werden.) Eine EHMO-Näherungsrechnung für das (noch) fiktive CpMnO_3 mit programm eigenen Standardparametern reproduziert die qualitative MO-Sequenz. – Vgl. J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 403.
- [7] H. Nöth, Universität München, persönliche Mitteilung.
- [8] Spektroskopische Daten von 4 (braune Kristalle): IR (νReO , cm^{-1} , KBr): 930 s (terminal); 634 s, 614 m (Brücke). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta\text{CH}_3 = 2.03$ (s). – Korrekte Elementaranalyse (C, H, Re, O).
- [9] a) I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* 18 (1976) 2318, zit. Lit.; b) vgl. K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3959.

Dextranverknüpftes N^6 -(2-Isopentenyl)adenosin – ein polymergebundener Antimetabolit mit „Sollbruchstelle“***

Von Helmut Rosemeyer und Frank Seela*

N^6 -(2-Isopentenyl)adenosin [6-(3-Methyl-2-butenylamino)-9-ribosylpurin, $i^6\text{A}$] 1 ist ein modifiziertes Nucleosid

[*] Prof. Dr. F. Seela, Dr. H. Rosemeyer
Fachbereich Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Regierung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.