

chert. Isoliert werden konnte $(CH_3)_2SiO_2K_2$ bislang noch nicht.

Experimentelles

1d: Zu einer Lösung von 54.6 g (290 mmol) *N-tert*-Butyl-*N'*-trimethylsilylenthiediamin in 500 mL Pentan werden bei $-78^\circ C$ im Verlaufe von 2 h 365 mL (580 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan getropft. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlert erneut auf $-78^\circ C$ ab und tropft innerhalb von 2 h eine Lösung von 53.8 g (290 mmol) Dibrommethylboran in 100 mL Pentan zu. Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **1d** von nichtflüchtigen Bestandteilen abkondensiert. Fraktionierende Destillation liefert bei $107^\circ C/30$ Torr 42.4 g (69%) **1d**.

2d: Zu einer Lösung von 1.8 g (8.6 mmol) **1d** in 50 mL THF gibt man 6.5 mmol einer frisch zubereiteten und titrierten Lösung von K-*tert*-butylalkoholat in THF. Nach 1 h unter Rückfluß wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 mL Pentan suspendiert und abfiltriert. Man erhält 0.68 g (64%) weißes, pyrophores **2d**.

Eingegangen am 18. März 1991 [Z 4511]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 134879-68-8; **1b**, 134879-69-9; **1c**, 134879-70-2; **1d**, 134879-71-3; **2a**, 134904-71-5; **2b**, 134879-72-4; **2c**, 134879-73-5; **2d**, 134879-74-6; $K_7(NBu_2MeNCH_2)(OBu)_3(Me_2SiO_2)$, 134879-75-7; $Me_3SiNHCH \equiv CHNHMe$, 134879-64-4; $Me_3SiNHCH \equiv CHNHEt$, 134879-65-5; $Me_3SiNHCH \equiv CHNHPr$, 134879-66-6; $Me_3SiNHCH \equiv CHNHBu$, 134879-67-7; $MeBBr_2$, 17933-16-3.

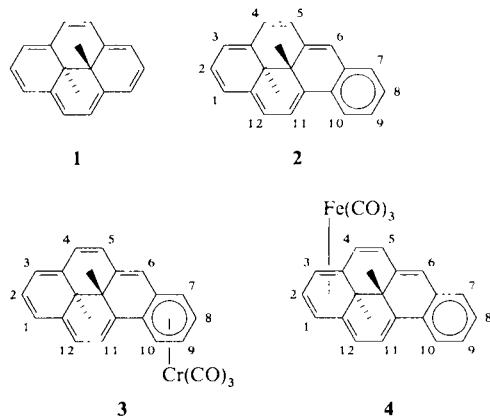
- [1] G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4421.
[2] Strukturbestimmung: $K_{24}[NBu_2MeNCH_2]_{12}[OBu]_{18}[Me_2SiO_2]_6$: Kristallgröße $0.26 \times 0.24 \times 0.15$ mm³, vermessen bei 220 K auf einem R3m/V-Niclet-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator), eine stärkere Abkühlung war wegen weiterer Verschlechterung der Kristallqualität nicht möglich. rhomboedrisch, $a = 3911.4(10)$, $c = 1659.5(7)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $V = 21988(12) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 3$, $\rho_{ber} = 1.314$ g cm⁻³, $\mu = 0.76$ mm⁻¹, $2\theta_{max} = 40^\circ$, 3954 unabhängige Intensitäten, davon 2287 beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F)$), 216 Parameter bei der Verfeinerung ohne Wasserstoffatome, nur Kaliumatome mit anisotropen Versetzungs faktoren. Winkelrestriktionen für die *tert*-Butyl-Gruppen, deren Versetzungs faktoren auf starke Fehlordnungen hinweisen. $R = 0.109$, $R_w = 0.104$, $w^{-1} = (\sigma^2(F_0) + 0.005 F_0^2)$, maximale Restelektronendichte $10^6 \times 0.93$ e pm⁻³ in 0/0/0.758, ein um diese Lage vermutetes fehligesetztes THF-Molekül ließ sich nicht verfeinern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320251, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[3] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1253.

Überführung eines diatropen in ein paratropes verbrücktes Annulen durch Metallkomplexierung**

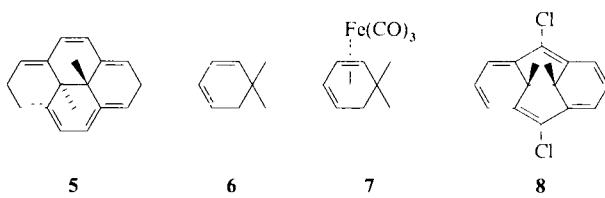
Von Reginald H. Mitchell* und Pengzu Zhou

Über metallkomplexierte makrocyclische Annulene ist sehr wenig bekannt. In einem kürzlich dargestellten^[1] Tris(μ -Acetylen)-dicobalt-Komplex mit einem *cyclo-C₁₈*-Liganden sind die Bindungen der Acetylen-Einheiten so stark deformiert, daß ein Rückschluß auf den bisher unbekannten, freien C₁₈-Liganden nicht gerechtfertigt erscheint. Tricarbonylchrom-Komplexe zweier verbrückter [10]Annulene, des 1,6-Methanol-[10]annulens und des 2,7-Methanoaza[10]-annulens, wurden von Günther et al.^[2] bzw. Vogel et al.^[3] als delokalisierte 10 π -Elektronensysteme beschrieben. Die Komplexierung eines [14]Annulens wie **1** schien uns eine interessante Herausforderung, da **1** im Gegensatz zu den zuvor genannten [10]Annulenen keinen passenden Orbitalsatz zur Bindung einer Cr(CO)₃-Gruppe aufweist. Wir konnten zeigen, daß die chemische Verschiebung der inneren Methyl-

protonen in **1** und seinen Derivaten eine hervorragende Sonde für die in der Peripherie vorhandene Delokalisierung ist^[4–6]. Eine Metallkomplexierung von **1** sollte daher auch weitergehendere Aussagen bezüglich dieser Befunde ermöglichen.



Versuche zur Komplexierung von **1** schlügen jedoch fehl: Mit [Cr(CO)₆], [Cr(CO)₃(CH₃CN)₃], [Cr(CO)₃(Naphthalin)] oder [Fe₂(CO)₉] und auch mit Cp₂Fe/Al/AlCl₃, [CpFe-(*p*-Xylyl)]PF₆ unter Bestrahlung sowie dem Dianion von **1** und FeCl₂ ließen sich keine isolierbaren Produkte erhalten. Um zu prüfen, ob die starke Delokalisierung in **1** mit ein Grund für die gehinderte Komplexbildung ist, haben wir an das Benzannulen **2**, in dem das π -Elektronensystem der Benzol- und der Annuleneinheit wenig miteinander wechselwirken, eine Cr(CO)₃-Gruppe angelagert und, wie erwartet, ausschließlich die Verbindung **3**^[3] erhalten. Mit der in der Regel η^4 -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe ist jedoch eine Komplexbildung an der Benzol- oder der Annuleneinheit in **2** denkbar. Bevorzugt sollte die Komplexbildung an der Annuleneinheit sein, da die Fixierung zweier Doppelbindungen die Delokalisierung der Elektronen in der Benzoleinheit von **2** begünstigt. Dies hätte einen nur äußerst schwach ausgeprägten Ringstrom in der Annuleneinheit eines solchen Komplexes zur Folge. Tatsächlich liefert die Reaktion von **2** mit [Fe₂(CO)₉] in Benzol unter Rückfluß als einziges Produkt **4** in 40% Ausbeute. Aufgrund der chemischen Verschiebung der inneren Methylprotonen ($\delta = 2.00$ und 1.71) kann eine Komplexbildung des Benzolringes ausgeschlossen werden, da hier ein Wert wie bei **1** ($\delta = -4.2$) zu erwarten gewesen wäre. Die chemische Verschiebung des abgeschirmten Protons H-1 am „Ende“ des komplexierten Diens ($\delta = 3.78$) und die kleine Kopplungskonstante zwischen H-2 und H-3 sind Anhaltspunkte dafür, daß es sich bei **4** um ein nicht fluktuierendes Moleköl handelt, und die Komplexbildung an der Dieneinheit des Annulensystems erfolgt ist. Die Tatsache, daß die inneren Methylprotonen in **4** stärker entschirmt sind als die der nicht-aromatischen Modellverbindung **5** ($\delta = 0.97$), ist höchst bemerkenswert. Ein Anisotropie-Effekt der Fe(CO)₃-Gruppe kann ausgeschlossen werden, da beide Methylgruppen in den beiden bis auf die komplexierende Fe(CO)₃-Gruppe identischen Modellverbindungen **6** und **7** eine chemische Verschiebung von $\delta = 1.0$ aufweisen.



[*] Prof. R. H. Mitchell, Dr. P. Zhou
Department of Chemistry, University of Victoria
Box 3055, Victoria, B.C. V8W 3P6 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Council of Canada und der University of Victoria gefördert.

Ebenso rufen entschirmende Effekte des jetzt „vollständigen“ π -Elektronensystems der Benzoleinheit in **4**, wie nach *Memorys* Gleichung^[7] leicht zu berechnen, Änderungen um ca. $\Delta\delta = 0.05$ hervor und sind damit vernachlässigbar. Wir gehen daher in **4** von einem paratropen Ringstrom aus. Dies würde die Tieffeldverschiebung der Signale ($\Delta\delta = 1$) der inneren Methylprotonen in **4** relativ zu **5** erklären, da die chemische Verschiebung der entsprechenden Protonen der bekannten^[8], geometrisch sehr ähnlichen paratropen [12]Annulene **8** bei $\delta = 2.58$ liegt. Zudem kann *Günthers* Q-Wert^[9] für die Benzoleinheit in **2** zu 0.99 und 1.02 berechnet werden. Diese unter dem Grenzwert von 1.04 liegenden Werte weisen somit eindeutig auf eine Paratropie (ein delokalisiertes $4n-\pi$ -Elektronensystem) des Makrocyclus in **4** hin. Dies läßt sich mit einer Rückbindung des Eisens in die Annuleneinheit deuten, in der dem π -Elektronensystem formal zwei zusätzliche Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Das resultierende 16π -Elektronensystem sollte paratrop sein. In der Tat sind die Ringprotonen der Benzoleinheit in **4** (H_{7-10}), im Vergleich zum Benzol selbst abgeschirmt, was bei einem atropen (bindungsfixierten) Makrocyclus nicht zu erwarten gewesen wäre. Ebenso sind die $^1H - ^1H$ -Kopp lungskonstanten der Benzoleinheit fast identisch und nicht stark alternierend. Dies wäre der Fall, wenn **4** eher ein 20π -Elektronensystem als das postulierte benzoanellierte 16π -Elektronensystem aufweisen würde. Die Tieffeldverschiebungen der inneren Methylgruppen in **4** sind im Vergleich zu einem zweifach reduzierten System^[10] jedoch relativ klein. Dies legt nahe, daß der Grad des Ladungsaustausches zwischen Metall und Ligand klein ist.

Während die Stabilität von Tricarbonylcyclobutadieniesen^[11] mit der von *Fenske*^[12] vorgeschlagenen Idee der Metalloaromatizität in Einklang ist, war die Abgabe von formal zwei Elektronen an ein $4n + 2\pi$ -Elektronensystem, die ein antiaromatices Produkt liefert, für uns äußerst überraschend.

Experimentelles

Eine Mischung aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_1]$ ^[13] (262 mg, 0.72 mmol) und Benzodihydropuren **2**^[14] (50 mg, 0.18 mmol) in Benzol (1 mL) wurde unter N_2 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Petrolether). Die dritte Fraktion enthielt den Komplex **4**. Ausbeute: 30 mg (40%) dunkelrote Kristalle. $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$ (Zers., aus Chloroform/Heptan); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , 25 °C, Standard CHCl_3 ($\delta = 7.240$)): $\delta = 7.24$ (m, $J(7.8) = 7.5$ Hz, $J(7.9) = 1.5$ Hz, $J(7.10) = 0.3$ Hz, 1 H; H_{-7}), 6.92 und 6.93 (m, $J(8.9) = 7.4$ Hz, $J(8.10) = 1.2$ Hz, 2 H; $H_{-8.9}$), 6.77 (m, $J(9.10) = 7.6$ Hz, 1 H; H_{-10}), 5.96 (d, $J(11.12) = 5.8$ Hz, 1 H; H_{-11}), 5.90 (d, $J(5.4) = 9.4$ Hz, 1 H; H_{-5}), 5.85 (s, 1 H; H_{-6}), 5.43 (dd, $J(1.2) = 6.2(5)$ Hz, $J(2.3) = 4.4$ Hz, 1 H; H_{-2}), 5.38 (d, 1 H; H_{-4}), 5.30 (dd, $J(1.3) = 1.3$ Hz, 1 H; H_{-3}), 5.29 (d, 1 H; H_{-12}), 3.78 (dd, 1 H; H_{-1}), 2.00, 1.71 (s, 3 H; jeweils CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.30$ (Carbonyl-C), 143.67, 140.96, 138.37, 134.26, 131.79 (Aryl-C, quartär), 130.84, 128.52, 127.97, 127.76, 127.40, 123.94, 122.52, 117.26, 112.23 (Aryl-C-H), 81.17 (Aryl-C, quartär, Fe komplexiert), 79.61, 77.49, 67.25 (Aryl-C-H, Fe komplexiert), 43.04, 42.80 (Brücken-C, quartär), 25.89, 25.16 (innere CH_3 -Gruppen); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2040, 1960, 1345, 880, 820, 740, 600, 550$; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}](\epsilon) = 348(8750)$; MS (70 eV): m/z 422 (M^+ , 20%), 394(35), 366(25), 323(100). Korrekte C.H-Analyse.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z.4454]

CAS-Registry-Nummern:
2, 66093-76-3; **4**, 134627-15-9.

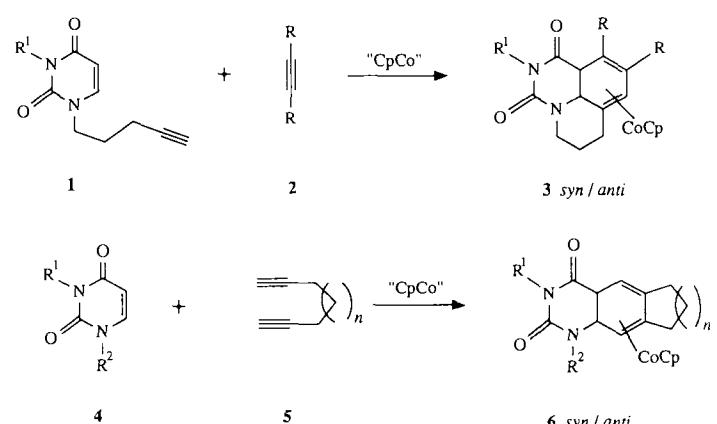
- [1] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4966–4968.
- [2] H. Günther, W. Grimme, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1043–1044.
- [3] G. Hilken, T. Kinkel, M. Schwamborn, J. Lex, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 784.
- [4] R. H. Mitchell, P. Zhou, S. Venugopalan, T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7812–7813.
- [5] R. H. Mitchell, *Adv. Theor. Interesting Mol.* **1** (1989) 135–199.

- [6] R. H. Mitchell, S. Venugopalan, P. Zhou, T. W. Dingle, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 5281–5284.
- [7] J. D. Memory, *J. Magn. Reson.* **73** (1977) 241–244.
- [8] H. Kohnz, B. Dull, K. Müllen, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1343–1345.
- [9] D. Cremer, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **763** (1972) 87–108.
- [10] R. H. Mitchell, C. E. Klopfenstein, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4931–4932; K. Müllen, T. Meul, P. Schade, H. Schmickler, E. Vogel, *ibid.* **109** (1987) 4992–5003.
- [11] G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 131–133.
- [12] E. Bursten, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1760–1765.
- [13] R. B. King: *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York 1965, S. 93–94.
- [14] R. H. Mitchell, P. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **37** (1990) 5277–5280.

Chemo- und stereoselektive Cobalt-vermittelte $[2+2+2]$ -Cycloaddition von Alkinen mit Uracil-Derivaten: Ein neuer Syntheseweg zu modifizierten Nucleosiden**

Von Roland Boese, Jean Rodriguez
und K. Peter C. Vollhardt*

Uracil kommt als Baustein in einer Reihe biologisch wichtiger Moleküle vor, nicht zuletzt auch in den Nucleinsäuren. Seine selektive Modifikation ist deshalb eine Herausforderung, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung neuer Wirkstoffe, besonders für die Krebstherapie und die Behandlung viral er Infektionen (wie Herpes-Infektion oder AIDS)^[11]. Bisher spielte die 5,6-Doppelbindung als Ansatzpunkt zur Modifizierung der Uracil-Einheit eine eher untergeordnete Rolle^[2]. Wir berichten hier, daß $[\text{CpCoL}_2]$ ($\text{L} = \text{CO, C}_2\text{H}_4$)^[3] die $[2+2+2]$ -Cycloaddition von Uracilen (über die 5,6-Doppelbindung) mit Alkinen ermöglicht, wobei neue kondensierte 5,6-Dihydropyrimidin-2,4-dion-Komplexe entstehen, in den meisten Fällen mit einer bemerkenswerten Chemo- und Stereoselektivität (Schema 1, Tabelle 1)^[4].



Schema 1. Die Bezeichnungen *syn* und *anti* kennzeichnen die Position des Cobaltatoms relativ zu den tertiären Wasserstoffatomen des Cyclohexadienringes.

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. Rodriguez

Department of Chemistry
University of California at Berkeley

und

The Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5, 45140 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479) gefördert. J. R. dankt für ein Postdoc-Stipendium vom Fonds de Bourse de Recherche Scientifique et Technique de l'OTAN (1987/1988).