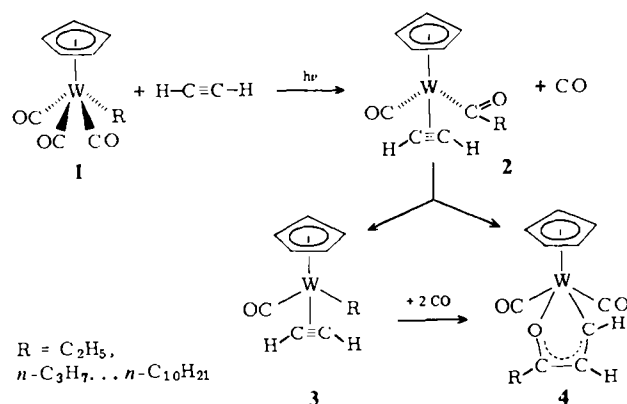


# Neue Wolfram-Alkyl- und -Acylkomplexe mit Acetylen als Vierelektronenligand\*\*

Von Helmut G. Alt\*, Manfred E. Eichner und Brigitte M. Jansen

Lösungen der Alkylkomplexe **1** werden photochemisch über eine  $\beta$ -Eliminierung rasch desalkyliert<sup>[1]</sup>. Die  $\beta$ -Eliminierung dominiert auch gegenüber der photo-induzierten Substitution von CO-Liganden, wenn die Komplexe **1** mit Olefinen oder  $n$ -Donoren in Lösung umgesetzt werden. Wir haben nun beobachtet, daß die Reaktion von **1** in Pentan mit Acetylen zu Acetylen-Acyl-Derivaten des Typs **2** führt, wobei sich photolytisch erzeugtes Kohlenmonoxid in die Metall-Alkyl- $\sigma$ -Bindung einschleibt (vgl. <sup>[4]</sup>). Die Komplexe **2** lassen sich in siedendem Toluol (110 °C, 4 min, ohne Bestrahlung) glatt in die CO-ärmeren Verbindungen **3** und die CO-reicheren Metallacyklen **4** umwandeln, die säulenchromatographisch getrennt werden können.

Die Alkinkomplexe **2** und **3** sind rot und zeigen im IR-Spektrum erwartungsgemäß eine Bande für den terminalen CO-Liganden, jedoch keine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande im Bereich von 2000–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Die Acetylenwasserstoffatome sind im <sup>1</sup>H-NMR- und die Acetylenkohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sehr stark entschirmt; beide Komplextypen sind nach den Massenspektren monomer [z. B. **3**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 5.48 \text{ (s, 5), 12.44 \text{ (d, 1), 11.83 \text{ (d, 1) [J(H,H) = 1.2 Hz], 1.22 \text{ (m, 3), 0.96 \text{ (m, 1), 0.15 \text{ (m, 1); } } } } } ^{13}\text{C-NMR ([D}_6\text{]Aceton): } \delta = 92.7 \text{ (C}_5\text{H}_5\text{), 241.2 \text{ (CO), 191.3/185.7 \text{ (C}_2\text{H}_2\text{) [J(W,C) = 17.6 und 68.4 Hz], 26.6 \text{ (CH}_3\text{), 1.1 \text{ (W-CH}_2\text{) [J(W,C) = 94.7 Hz]; MS: } m/z \text{ 332 \text{ (M}^+\text{) bezogen auf } } ^{184}\text{W].$



In Acetylenkomplexen, in denen der Alkinligand mit Sicherheit als Zweielektronenligand fungiert, z. B. in CpCr(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)NO<sup>[5]</sup>, findet man die entsprechenden C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Resonanzsignale im <sup>1</sup>H-NMR- ( $\delta = 7.17/6.17$ ) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $\delta = 89.8/75.8$ ; [D<sub>6</sub>]Aceton) bei weit höherem Feld. Derartig stark entschirmte Alkin-Resonanzsignale werden auch von anderen Autoren als Indiz für das Vorliegen alkinischer Vierelektronenliganden gewertet<sup>[6]</sup>. Auch die außergewöhnlich hohe Rotationsbarriere um die Wolfram-Alkin-Bindungsachse [z. B. **3**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\Delta G^\ddagger = 78.7 (\pm 4) \text{ kJ/mol}$ ] sowie das Fehlen einer  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande im IR-Spektrum um 1700  $\text{cm}^{-1}$  stützen diese Annahme. Extended-Hückel-Rechnungen<sup>[8]</sup> an den Modell-

verbindungen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Mo(CNH)<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) und Mo(porphyrin)C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bestätigen, daß in **2** und **3** beide  $\pi$ -Systeme des Acetylens mit Hybridorbitalen des Metalls in Wechselwirkungen treten können, so daß das Acetylen als zweizähniger „Biscarben“-Ligand anzusehen ist.

Die Komplexe **3** sind gegen UV-Licht erstaunlich stabil: **3**, R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, wird selbst bei einstündiger Bestrahlung ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ; 450 W) nur zu etwa 25% verändert, wobei nach den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vorwiegend der Komplex **2** entsteht. Diese photochemische Resistenz von **3** erhärtet die Annahme, daß das Alkin in **3** als Vierelektronenligand fungiert, da andernfalls die  $\beta$ -Eliminierung (in einem 16-Elektronensystem) infolge der freien Koordinationsstelle am Metall stark begünstigt wäre und sehr schnell ablaufen sollte.

Die pentamethylsubstituierten Derivate C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>W(CO)<sub>2</sub>R reagieren wie die Komplexe **1**; die Produkte sind jedoch thermisch beständiger und kristallisieren besser als **2**, **3** und **4**. Anstelle von Acetylen können auch substituierte Alkine verwendet werden.

Eingegangen am 28. Juni,  
in veränderter Fassung am 9. September 1982 [Z 75]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1826–1832

- [1] a) H. G. Alt, M. E. Eichner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 78; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 121; b) R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1727; c) H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, unveröffentlicht.
- [4] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 349.
- [5] a) M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 413; b) C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.
- [6] a) B. C. Ward, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1532; b) J. L. Templeton, P. B. Winston, B. C. Ward, *ibid.* 103 (1981) 7713.
- [8] K. Tatsumi, R. Hoffmann, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 466.

## Steuerung der Konformation von Übergangszuständen bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf\*\*

Von Lutz-F. Tietze\*, Hartmut Stegelmeier, Klaus Harms und Thomas Brumby

In memoriam Otto Bayer

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen den stereokontrollierten Aufbau mehrerer Chiralitätszentren in einem Schritt<sup>[1a]</sup>; die Konfiguration von mindestens zwei der neu gebildeten Chiralitätszentren wird durch die Konformation der Kette bestimmt, die die reagierenden  $\pi$ -Systeme miteinander verknüpft. Wir konnten zeigen, daß 2-Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen vom Typ **1** in Art einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf<sup>[1b]</sup> in wenigen Minuten bei 20 °C ausschließlich zu *trans*-anellierten Produkten **2** führen. Durch das Chiralitätszentrum in der Kette läßt sich in diesen Systemen eine Stereoinduktion mit *de*-Werten >97% erreichen<sup>[2]</sup>.

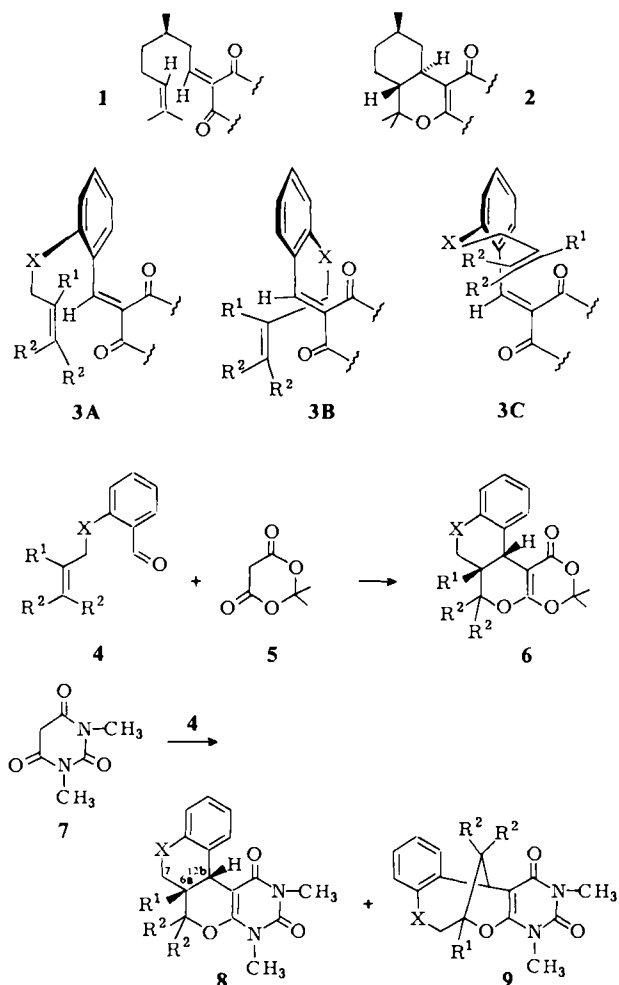
[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K. Harms, T. Brumby  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Dr. H. Stegelmeier  
Chemisch-Wissenschaftliches Labor Pharma, Bayer AG  
Postfach 10 17 09, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Intramolekulare Cycloaddition, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. J. Kurz (Bayer AG, Wuppertal) danken wir für NMR-Spektren. – 4. Mitteilung: [2a].

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. **3-9**: **a**, X = CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **b**, X = O, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **c**, X = N—Ms, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **d**, X = S, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **e**, X = O, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **f**, X = O, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Cycloaddukte aus **4a-4f** und **5** oder **7**.

Edukte	Cycloaddukte	Ausb. [%]	Fp [°C]
<b>4a</b> + <b>5</b>	<b>6a</b>	65	105 (Zers.)
<b>4a</b> + <b>7</b>	<b>8a</b>	69	225
<b>4b</b> + <b>5</b>	<b>6b</b>	73	131 (Zers.)
<b>4b</b> + <b>7</b>	<b>8b</b>	91	206
<b>4c</b> + <b>7</b>	<b>8c</b>	53	250
<b>4d</b> + <b>7</b>	<b>8d</b>	33 (65) [4]	253
<b>4e</b> + <b>7</b>	<b>8e</b> + <b>9e</b>	70; 4	184; 186
<b>4f</b> + <b>7</b>	<b>9f</b>	81	174

Ausschließlich *cis*-anellierte Produkte entstehen aus Benzyliden-Verbindungen vom Typ **3**, bei denen zwei C-Atome der Kette Teil eines aromatischen Ringes sind. Hier ist der *endo*-Übergangszustand **3B** energetisch günstiger als der *exo*-Übergangszustand **3A**<sup>[3a]</sup>. Die 2-Benzyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen **3** können durch Kondensation der Aldehyde **4** mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, z. B. **5** oder **7**, in Gegenwart katalytischer Mengen Ethylen-diammoniumdiacetat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CN erhalten werden. Ihre Isolierung ist jedoch nur bei der Umsetzung von **4e** und **4f** mit **5** oder **7** möglich (Ausb. >90%). **4a** und **4b** reagieren mit **5**, **4a-4d** mit **7** (Tabelle 1) bei 20 °C innerhalb von 5 h über die intermediär gebildeten Verbindungen **3**<sup>[4]</sup>, die sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen (H—C=C—CO: δ ≈ 8.8), zu den Cycloaddukten **6a**, **6b** bzw. **8a-8d**<sup>[5a]</sup>.

Ein Heteroatom (X = O, N—Ms, S) anstelle einer CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Kette in Nachbarstellung zum Arylrest hat keinen produktbestimmenden Einfluß auf die Konformation des Übergangszustandes. Dies war für **3b** und **3c** zu erwarten, da der Ersatz einer CH<sub>2</sub>-Gruppe in Carbocyclen durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom nur eine geringe konformative Änderung bewirkt.

Einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Art des Übergangszustandes haben die Substituenten am Dienophil. So reagieren **3e** (aus **4e** und **7**) und **3f** (aus **4f** und **7**) erst bei 135 °C (12 h, Xylol). Aus **3e** erhält man ein Gemisch des anellierten Produktes **8e** sowie des überbrückten Produktes **9e** (20 : 1) und aus **3f** ausschließlich das überbrückte Produkt **9f**; diese Selektivität ist zwar überraschend, sie ist jedoch qualitativ mit den Ergebnissen in Übereinstimmung, die aufgrund der HOMO-Koeffizienten des Dienophils zu erwarten sind. Die überbrückten Verbindungen werden vermutlich aus der Konformation **3C** gebildet<sup>[3b]</sup>.

Die Konformation der bei 20 °C stabilen 2-Benzyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen **3** (aus **4e** sowie **4f** und **5** oder **7**) im Kristall<sup>[5b]</sup> schließt jedoch eine Diels-Alder-Reaktion im festen Zustand aus.

Eingegangen am 12. Juli 1982 [Z 85]

- [1] a) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 10; G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63; b) J. Sauer, *Angew. Chem.* 79 (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 16; G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651.
- [2] a) L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; b) L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134.
- [3] a) Bei Bildung der anellierten Produkte **6** und **8** wird als reagierendes System der (*E*)-Heterodien-Teil in **3** angenommen. Zu denselben Produkten würde jedoch auch die Reaktion des (*Z*)-Heterodien-Teils mit einem *exo*-Übergangszustand führen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß (*Z*)-Heterodiene in intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen sehr schlecht reagieren: G. Desimoni, G. Colombo, P. P. Righetti, G. Tacconi, *Tetrahedron* 29 (1973) 2635; vgl. aber auch B. B. Snider, J. V. Duncia, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3461; b) bei Bildung der überbrückten Produkte **9** muß der (*Z*)-Heterodien-Teil in **3** als reagierendes System oder ein Zweistufen-Mechanismus angenommen werden, da anderenfalls ein stark gespannter Übergangszustand resultierte.
- [4] Bei Abbruch der Reaktion von **4d** mit **7** nach 30 min und Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen kann auch **3d** mit 84% Ausb. isoliert werden. **3d** wandelt sich in siedendem Toluol in das Cycloaddukt **8d** um (Ausb. 78%).
- [5] a) **8b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.15 (dt, J = 6.0 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 6a-H), 3.35 (s; 3 H, N—CH<sub>3</sub>), 3.45 (s; 3 H, N—CH<sub>3</sub>), 4.35 (d, J = 6.0 Hz; 1 H, 12b-H), 4.43 (ABX, J = 11.2 Hz, J = 3.0 Hz; 2 H, 7-H<sub>2</sub>), 6.75–7.50 (m; 4 H, arom. H); b) G. Sheldrick, K. Harms, L.-F. Tietze, unveröffentlicht.

## Tris(trimethylplumbyl)heptaphospha-nortricyclen P<sub>7</sub>(PbMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[1]</sup>

Von Dieter Weber, Carlos Mujica und Hans Georg von Schnering\*

Molekülverbindungen mit Phosphor-Blei-Bindungen sind noch immer eine Rarität. Zu den wenigen Beispielen zählen die von Schumann et al. beschriebenen substituierten Phosphane P(PbR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und R—P(PbR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[2]</sup>. Der Zugang zu diesen P—Pb-Systemen wird im wesentlichen durch die Labilität der P—Pb-Bindung erschwert. Bekanntlich existieren keine binären Bleiphosphide, und es wird sogar ge-

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. D. Weber, C. Mujica  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80