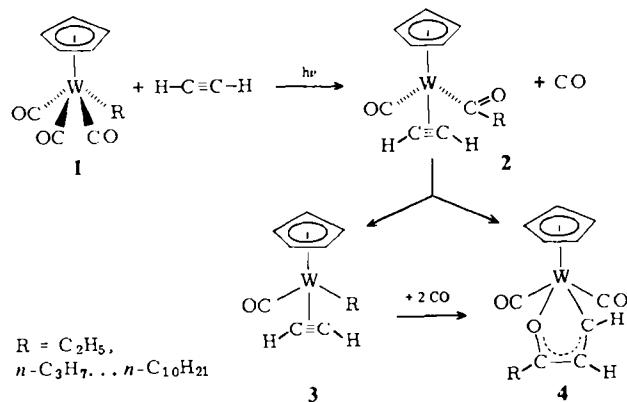


Neue Wolfram-Alkyl- und -Acylkomplexe mit Acetylen als Vierelektronenligand**

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

Lösungen der Alkylkomplexe **1** werden photochemisch über eine β -Eliminierung rasch desalkyliert^[1]. Die β -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- σ -Bindung einschiebt (vgl. ^[4]). Die Komplexe **2** lassen sich in siedendem Toluol (110°C , 4 min, ohne Bestrahlung) glatt in die CO-ärmeren Verbindungen **3** und die CO-reichereren Metallacyclen **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 ¹H-NMR- und die Acetylenkohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum sehr stark entschirmt; beide Komplextypen sind nach den Massenspektren monomer [z. B. **3**, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; IR (Pentan): $\nu(\text{CO})=1925\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta=5.48$ (s, 5), 12.44 (d, 1), 11.83 (d, 1) [$J(\text{H},\text{H})=1.2\text{ Hz}$], 1.22 (m, 3), 0.96 (m, 1), 0.15 (m, 1); ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta=92.7$ (C_5H_5), 241.2 (CO), 191.3/185.7 (C_2H_2) [$J(\text{W},\text{C})=17.6$ und 68.4 Hz], 26.6 (CH_3), 1.1 ($\text{W}-\text{CH}_2$) [$J(\text{W},\text{C})=94.7\text{ Hz}$]; MS: m/z 332 (M^+) bezogen auf ¹⁸⁴W].



In Acetylenkomplexen, in denen der Alkinligand mit Sicherheit als Zweielektronenligand fungiert, z. B. in $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$ ^[5], findet man die entsprechenden C_2H_2 -Resonanzsignale im ¹H-NMR- ($\delta=7.17/6.17$) und ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta=89.8/75.8$; [D₆]Aceton) bei weit höherem Feld. Derartig stark entschirmt Acetylen-Resonanzsignale werden auch von anderen Autoren als Indiz für das Vorliegen alkinischer Vierelektronenliganden gewertet^[6]. Auch die außergewöhnlich hohe Rotationsbarriere um die Wolfram-Alkin-Bindungssachse [z. B. **3**, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\Delta G^{\ddagger}=78.7 (\pm 4)\text{ kJ/mol}$] sowie das Fehlen einer $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande im IR-Spektrum um 1700 cm^{-1} stützen diese Annahme. Extended-Hückel-Rechnungen^[8] an den Modell-

verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoC}_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{CNH})_2(\text{SH})_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ und $\text{Mo}(\text{porphyrin})\text{C}_2\text{H}_2$ bestätigen, daß in **2** und **3** beide π -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**, $\text{R}=n-\text{C}_3\text{H}_7$, wird selbst bei einstündiger Bestrahlung ($\lambda>300\text{ nm}$; 450 W) nur zu etwa 25% verändert, wobei nach den IR- und ¹H-NMR-Spektren vorwiegend der Komplexotyp **2** entsteht. Diese photochemische Resistenz von **3** erhärtet die Annahme, daß das Alkin in **3** als Vier-elektronenligand fungiert, da andernfalls die β -Eliminierung (in einem 16-Elektronensystem) infolge der freien Koordinationsstelle am Metall stark begünstigt wäre und sehr schnell ablaufen sollte.

Die pentamethylsubstituierten Derivate $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ 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

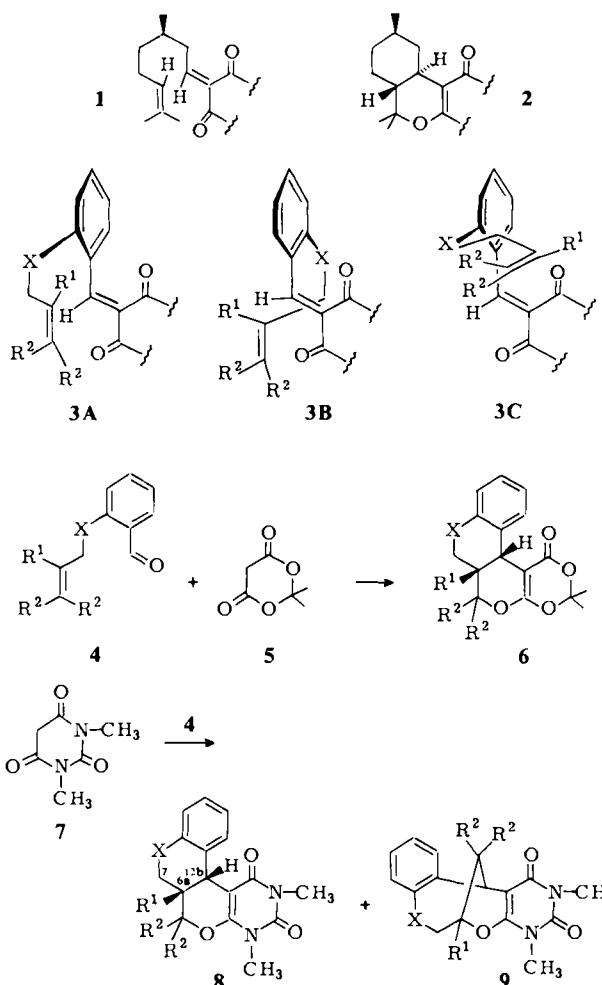
Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen den stereokontrollierten Aufbau mehrerer Chiralitätszentren in einem Schritt^[1a]; die Konfiguration von mindestens zwei der neu gebildeten Chiralitätszentren wird durch die Konformation der Kette bestimmt, die die reagierenden π -Systeme miteinander verknüpft. Wir konnten zeigen, daß 2-Alkyldien-1,3-dicarbonyl-Verbindungen vom Typ **1** in Art einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf^[1b] 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^[2].

[*] 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 101709, 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 = CH₂, R¹ = H, R² = CH₃; **b**, X = O, R¹ = H, R² = CH₃; **c**, X = N—Ms, R¹ = H, R² = CH₃; **d**, X = S, R¹ = H, R² = CH₃; **e**, X = O, R¹ = R² = H; **f**, X = O, R¹ = CH₃, R² = H

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

Edukte	Cycloaddukte	Ausb. [%]	Fp [°C]
4a + 5	6a	65	105 (Zers.)
4a + 7	8a	69	225
4b + 5	6b	73	131 (Zers.)
4b + 7	8b	91	206
4c + 7	8c	53	250
4d + 7	8d	33 (65) [4]	253
4e + 7	8e + 9e	70; 4	184; 186
4f + 7	9f	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**^[3a]. 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 CH₂Cl₂ oder CH₃CN 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**^[4], die sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen (H—C=C—CO: δ ≈ 8.8), zu den Cycloaddukten **6a**, **6b** bzw. **8a–8d**^[5a].

Ein Heteroatom (X = O, N—Ms, S) anstelle einer CH₂-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 CH₂-Gruppe in Carbocyclen durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom nur eine geringe konformativene 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, Xylool). 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^[3b].

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

Ein 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**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s; 3 H, CH₃), 1.63 (s; 3 H, CH₃), 2.15 (dt, J = 6.0 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 6a-H), 3.35 (s; 3 H, N—CH₃), 3.45 (s; 3 H, N—CH₃), 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-H₂), 6.75–7.50 (m; 4 H, aromat. H); b) G. Sheldrick, K. Harms, L.-F. Tietze, unveröffentlicht.

Tris(trimethylplumbyl)heptaphospha-nortricyclen P₇(PbMe₃)₃^[1]

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(PbR₃)₃ und R—P(PbR₃)₂^[2]. 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