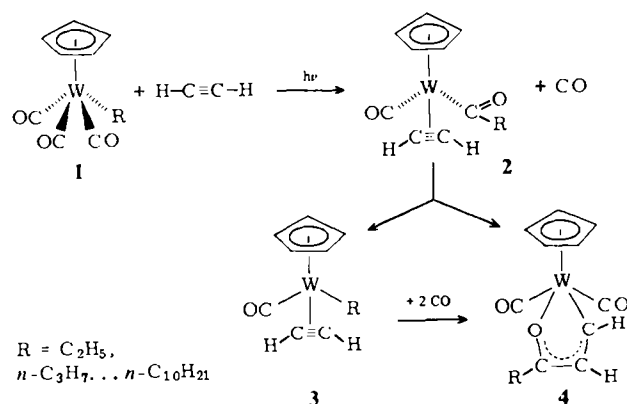


# Neue Wolfram-Alkyl- und -Acylkomplexe mit Acetylen als Vierelektronenligand\*\*

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  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$ <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 =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  wird selbst bei einstündiger Bestrahlung ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ; 450 W) nur zu etwa 25% verändert, wobei nach den IR- und <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.