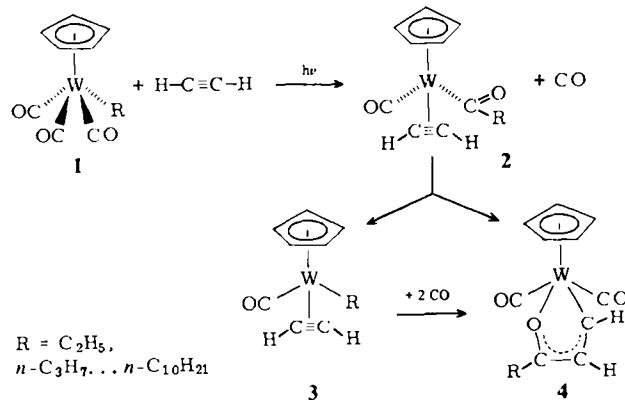


Neue Wolfram-Alkyl- und -Acylkomplexe mit Acetylen als Vierelektronenligand**

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 Komplextyp **2** entsteht. Diese photochemische Resistenz von **3** erhärtet die Annahme, daß das Alkin in **3** als Vierlektronenligand 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.