

vermeiden, wenn man Kraftfeldrechnungen für die Berechnung des Modells heranzieht. Justiert man das Kraftfeld an 1,3-Butadien, so liefert der Vergleich der experimentellen Bindungsenthalpie mit dem Rechenwert direkt die auf 1,3-Butadien normierte Resonanzenergie. Für eine große Zahl von Polyenen fanden wir durch einen solchen Vergleich, daß in nichtcyclischen Systemen eine gute Übereinstimmung (0.5 kcal/mol) zwischen experimenteller und berechneter Bindungsenthalpie besteht, hier also keine über das 1,3-Butadien hinausgehende Resonanzstabilisierung gegeben ist<sup>[7]</sup>. Für „Cyclohexatrien“ 3 (Tabelle 1) wird dagegen eine zusätzliche Stabilisierung von 26.1 kcal/mol erhalten, die gut mit der aus quantenmechanischen Rechnungen abgeleiteten Resonanzenergie (23.3 kcal/mol<sup>[6b]</sup>) übereinstimmt.

In Tabelle 1 sind die berechneten Resonanzenergien der überbrückten [10]Annulene 1 und 2 den Werten von Naphthalin 4 und Azulen 5 gegenübergestellt. Im Falle von 1, 2 und 5 wurden die experimentellen Bindungsenthalpien durch Hydrierwärmemessungen ermittelt. Da die Bindungsenthalpien der Reduktionsprodukte von 1 und 2 nicht bekannt sind, wurden diese Werte Kraftfeldrechnungen entnommen, so daß die Bindungsenthalpien „pseudo-experimentellen“ Charakter haben. Im Hinblick auf die hohe Zuverlässigkeit der Methode bei gesättigten Kohlenwasserstoffen dürften die Fehler hierbei jedoch gering sein.

Tabelle 1. Bindungsenthalpien und Resonanzenergien einiger cyclischer Polyene.

Verb.	$H_f^0(g)$ exp. [kcal/mol]	$H_f^0(g)$ ber. [a] [kcal/mol]	Resonanzenergie [kcal/mol]
3		19.81	45.88
4		36.05	76.70
1		77.1 [7] 75.2	94.33
5		73.5	89.60
2		95.5	102.03
6		62.3 [7]	68.36
7		35.0 [7]	39.69
8		44.6	48.54
[a] Modifiziertes MM2-Kraftfeld [7].			

Die für die überbrückten [10]Annulene 1 und 2 sowie für 4 und 5 ermittelten Resonanzenergien spiegeln die unterschiedliche chemische Reaktivität dieser Verbindungen wider: 1 und 5 sind deutlich reaktiver als Naphthalin 4, teilen mit 4 jedoch die Fähigkeit zur Bildung von Substitutionsprodukten bei Einwirkung elektrophiler Agentien<sup>[1]</sup>. 2 polymerisiert – in auffallendem Unterschied zu 1 – bereits an der Luft und ergibt mit Elektrophilen keine Substitutionsprodukte mehr<sup>[2]</sup>.

Die sehr verschiedenen Resonanzenergien von 1 und 2 dürften neben der unterschiedlich großen Abweichung des C<sub>10</sub>-Perimeters von der Ebene vor allem durch die nur in 1 mögliche vorteilhafte transanulare Wechselwirkung (Homokonjugation über C<sup>1</sup>–C<sup>6</sup>) begründet sein. Diese Interpretation stützt sich nicht nur auf die beim Übergang von 8 zu 7 und 6 beobachtete Zunahme der Resonanzenergie (Klammer-Effekt), sondern wird auch durch den kurzen C<sup>1</sup>–C<sup>6</sup>-Abstand in 1 (2.235 Å), durch die Absorptions- und Emissionsspektren<sup>[14]</sup> und durch den magnetischen Circulardichroismus<sup>[15]</sup> von 1 nahegelegt. Im Licht der aus der Resonanzenergie und den Spektren abgeleiteten C<sup>1</sup>–C<sup>6</sup>-Wechselwirkung in 1 erscheint es gerechtfertigt, 1,6-Methano[10]annulen als 9,10-Homonaphthalin zu betrachten.

Eingegangen am 15. August 1983 [Z 516]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 1379–1387

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228; E. Vogel, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21* (1967) 113.
- [2] a) S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, R. L. Sobczak, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8277; b) L. T. Scott, W. R. Brunsvoold, *ibid.* 100 (1978) 4320; L. T. Scott, W. R. Brunsvoold, M. A. Kirms, I. Erden, *ibid.* 103 (1981) 5216.
- [6] a) M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969; b) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4832, zit. Lit.
- [7] W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [14] H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.
- [15] K. A. Klingensmith, W. Püttmann, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3375.

## Alkin-Komplexe von Wolfram(IV)\*\*

Von Klaus H. Theopold, Steven J. Holmes und Richard R. Schrock\*

Alkinliganden können als Dianionen aufgefaßt werden<sup>[1]</sup>. Unser Interesse an Alkyl-, Alkylen- und Alkylidin-Komplexen von Wolfram(vi)<sup>[3]</sup> ließ uns daher die Herstellung einfacher Alkin-Komplexe von Wolfram(IV) erstrebenswert erscheinen, denn wir hofften, daß diese Verbindungen bei Alkylierungen wie Wolfram(vi)-Komplexe reagieren würden. Diese Vermutung hat sich als zutreffend erwiesen, und wir berichten hier erstmals über die milde Protonierung eines Alkinliganden unter Bildung eines Vinyl-W<sup>VI</sup>-Derivates. Die Synthese von W(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)Br<sub>4</sub> und Mo(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub> (R = Me, Ph) wurde schon vor zehn Jahren beschrieben<sup>[4]</sup>, [Mo(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]<sub>x</sub> wurde vor kurzem nochmals zusammen mit den neuen Verbindungen [W(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]<sub>x</sub>, [Nb(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>4</sub> und Re(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub> vorgestellt<sup>[5]</sup>.

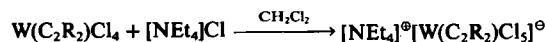
Wolframtetrachlorid reagiert in Diethylether bei Raumtemperatur mit Alkinen zu W(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O (R = Me, Et, Ph). Etherfreies W(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub> entsteht bei der Umsetzung von WCl<sub>6</sub> mit Diphenylacetylen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; in Gegenwart von Ether wandelt es sich leicht in W(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O um. Die IR-Spektren dieser Komplexe weisen eine Bande bei 1700–1750 cm<sup>-1</sup> auf, die charakteristisch für stark koordinativ gebundenes Alkin („Metallacyclopropen“) ist. Die

[\*] Prof. Dr. R. R. Schrock, Dr. K. H. Theopold, Dr. S. J. Holmes  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

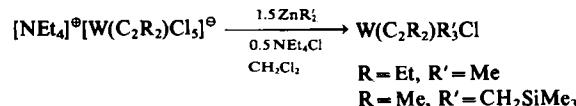
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 81-21282) und zum Teil durch die National Institutes of Health (GM 31978) unterstützt.

chemischen Verschiebungen der Alkin-C-Atome in den NMR-Spektren (vgl. Supplement) sind mit  $\delta^{13}\text{C} \approx 270$  unseres Wissens größer als alle früher gefundenen.

Aufgrund der Bildung der Etheraddukte überrascht es nicht, daß  $\text{W}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_4$  auch Chlorid-Ionen addiert.



Die so entstehenden anionischen Alkin-Komplexe sind besonders für Alkylierungen mit Dialkylzink geeignet, wobei Verbindungen des Typs  $\text{W}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{R}'_3\text{Cl}$  in guter Ausbeute (60-80%) erhalten werden.



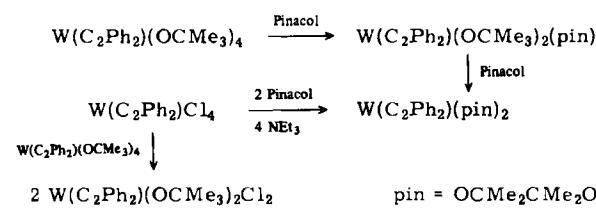
Versuche zur Herstellung von  $\text{W}(\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}$  ergeben Produktgemische, aus denen als destillierbares gelbes Öl  $\text{W}(\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  in geringer Ausbeute isoliert werden konnte.

Diese Bildungsweise von Alkyl- und Alkyldien-Komplexen ist in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem kürzlich beschriebenen chemischen Verhalten von Phenylimido-Komplexen<sup>[3b]</sup>. Wir schlagen daher vor, das Konzept der Alkin-Metall-Wechselwirkung zu erweitern: Alkinliganden sind nicht nur doppelt geladene Anionen, sondern auch *gute π-Donoren*, ähnlich den Imido- und Oxoliganden.

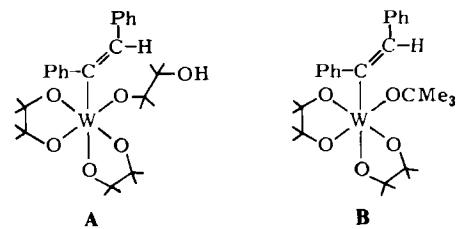


$d^2$ -Metall-C(Alkin)-Bindungslängen sind gewöhnlich sehr klein (ca. 205 pm) und sollten besonders für Metalle der dritten Übergangsreihe eine starke Überlappung zwischen d-Orbitalen und dem  $\pi$ -System des Liganden ermöglichen. In bestimmten Situationen wirkt das Alkin daher als ein stark  $\pi$ -gebundener dianionischer Hilfsligand, der die  $d^0$ -Oxidationsstufe des Metallzentrums stabilisiert.

$\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4$  reagiert glatt mit  $\text{LiOCMe}_3$  unter Bildung von  $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{OCMe}_3)_4$  in hoher Ausbeute. Einige verwandte Komplexe konnten ebenfalls hergestellt werden.



In Einklang mit unserer Beschreibung des Alkinliganden reagiert  $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{pin})_2$  mit Pinacol zu  $\text{W}(\text{pin})_3$  und *cis*-Stilben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{W}(\text{pin})_3$  zeigt wie erwartet zwei Singulets. In Anwesenheit von (+)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol wird eines dieser Signale zu einem Dublett aufgespalten, was das Vorliegen einer racemischen Mischung des chiralen Komplexes beweist. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung des Reaktionsverlaufs fanden wir Hinweise auf eine Vinyl-Zwischenstufe A.



Die Reaktion von  $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{pin})_2$  mit *tert*-Butylalkohol führt zu dem analogen Vinyl-Komplex B, der isoliert und charakterisiert werden konnte.

Eingegangen am 19. August 1983 [Z 522]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1409-1423

- [1] S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 245 und zit. Lit.  
 [3] a) R. R. Schrock, *Science* 219 (1983) 13; b) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7483.  
 [4] A. Greco, F. Pirinoli, G. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 115.  
 [5] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 41.

### Strukturanalyse an einem $\text{CaF}_2$ -Einkristall mit nur 6 $\mu\text{m}$ Kantenlänge: Ein Experiment mit Synchrotronstrahlung

Von **Rolf Bachmann, Heinz Kohler, Heinz Schulz\***,  
**Hans-Peter Weber, Vladimir Kupčík, Michael Wendschuh-Josties, Andreas Wolf und Reinhard Wulf**

In der Strukturforschung wurden bisher die hohe Intensität und die geringe Divergenz der Röntgenstrahlung eines Elektronensynchrotrons benutzt, um 1. die Meßzeit abzukürzen (z. B. um bei Proteinkristallen die Strahlenschädigung zu vermindern), 2. die für das Experiment optimale Wellenlänge wählen zu können (z. B. zur Bestimmung der Phasen mittels anomaler Dispersion) und 3. die räumliche Auflösung zu erhöhen (z. B. um bei Pulverspektren die Trennung bisher unaufgelöster Liniengruppen zu erreichen)<sup>[1]</sup>.

Des weiteren führen die hohe Luminosität der Strahlung und ihre scharfe Bündelung zu einer vielfachen Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses der Bragg-Reflexe. Diese Eigenschaft haben wir im Synchrotronstrahlungslaboratorium (HASYLAB) beim DESY (Hamburg) zur Klärung der Frage benutzt, inwieweit auch an extrem kleinen Kristallen noch genaue Reflexintensitäten gemessen werden können. Hierfür wurde ein Fünfkreisdiffraktometer verwendet<sup>[2]</sup>, das mit einem Germanium(111)-Doppelmonochromator ausgestattet ist und dessen Winkelauflösung von 1/1000° die Messung von Reflexen mit Halbwertsbreiten < 1/100° ermöglicht (Fig. 1).  $\text{CaF}_2$ -Einkristalle verschiedener Größe wurden an der Synchrotronquelle (Spearherring DORIS II, 3.5 GeV, 60-25 mA) und zum Vergleich auch mit einer herkömmlichen Molybdän-Röntgenquelle (2 kW) untersucht. Mit  $\text{CaF}_2$  wählten wir eine Standardsubstanz, die nur leichte Elemente mit geringem Atomstreuvermögen enthält. Der kleinste Kristall, der mit der konventionellen Röntgen-Strahlungsquelle vermessen

[\*] Prof. Dr. H. Schulz, Dr. R. Bachmann, H. Kohler, Dr. H. P. Weber  
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
 Postfach 800665, D-7000 Stuttgart 80  
 Prof. Dr. V. Kupčík, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf, R. Wulf  
 Mineralogisch-kristallographisches Institut der Universität Göttingen