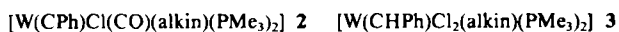
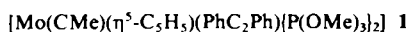


- [6] Allgemeine Diskussion von  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten: J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972; Kap. 10.
- [7] Die von den Gutachtern geprüften Unterlagen für diese Beweisführung sind auf Anfrage bei S. Masamune erhältlich.
- [8] Übersichten: a) A. P. Marchand: *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1982, Kap. 4; b) J. L. Marshall: *Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1973, Kap. 3 und 5.
- [9] a) F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6021; b) J. L. Marshall, D. E. Miller, *ibid.* 95 (1973) 8305; c) D. Doddrell, I. Burfitt, J. B. Grutzner, M. Barfield, *ibid.* 96 (1974) 1241; d) M. Barfield, I. Burfitt, D. Doddrell, *ibid.* 97 (1975) 2631; e) M. Barfield, S. A. Conn, J. L. Marshall, D. E. Miller, *ibid.* 98 (1976) 6253; f) M. Stoecker, M. Klessinger, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 107; g) M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1; h) M. Barfield, J. L. Marshall, E. D. Canada, *ibid.* 102 (1980) 7; i) S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 14 (1980) 65; j) M. Klessinger, H. Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50; k) M. Klessinger, J.-H. Cho, *Angew. Chem.* 94 (1982) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 764; l) S. R. Walter, J. L. Marshall, C. R. McDaniel, E. D. Canada, M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4185; m) M. Barfield, S. R. Walter, *ibid.* 105 (1983) 4191; n) E. W. Della, P. E. Pigou, *ibid.* 106 (1984) 1085; o) E. W. Della, H. Gangodawila, P. E. Pigou, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 592.

### Verknüpfung von Alkyldin-, Carbonyl- und Alkinliganden an einem Wolframzentrum: Bildung eines Metallacyclopentadienons und eines $\eta^3$ -Oxocyclobutenylkomplexes\*\*

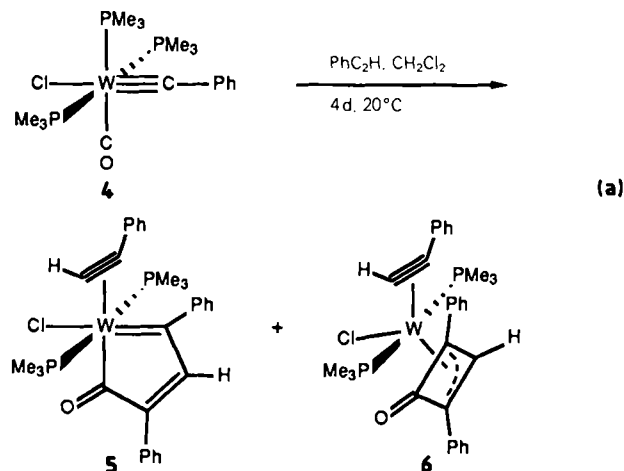
Von Andreas Mayr\*, Ken S. Lee und Bart Kahr

Die Reaktionen zwischen Verbindungen mit MC- und solchen mit CC-Dreifachbindung ergeben ein komplexes Muster. Alkyldinmetallkomplexe mit dem Metall in einer hohen Oxidationsstufe bilden mit Alkinen Metallacyclobutadiene, die in Richtung Alkinmetathese<sup>[1]</sup>, Insertion eines weiteren Alkins unter Bildung von Cyclopentadienylliganden<sup>[2]</sup> oder Umwandlung in einen Cyclopropenylmetallkomplex<sup>[3]</sup> aktiviert sein können. Von Alkyldinmetallkomplexen mit dem Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe ist folgendes bekannt: 1 wurde als Zwischenstufe der Bildung eines Cyclopropenylmetallkomplexes vorgeschlagen<sup>[4]</sup>; die Komplexe  $[\text{M}(\text{CR})\text{Br}(\text{CO})_4]$ <sup>[5]</sup> induzieren die Polymerisation von Alkinen ( $\text{M} = \text{W}$ )<sup>[6]</sup> oder reagieren mit  $\alpha, \omega$ -Diinen zu anellierten Phenolen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>[7]</sup>. Kürzlich haben wir über Hinweise auf Komplexe des Typs 2 und deren leichte Protonierung zu den Alkin(alkyldin)komplexen 3 berichtet<sup>[8]</sup>. Wir beschreiben nun die Reaktion eines Alkyldin(carbonyl)wolframkomplexes mit einem Alkin bei Abwesenheit von Protonenquellen, die zu einem neuartigen Metallacyclopentadienon und einem  $\eta^3$ -Oxocyclobutenylkomplex führt.

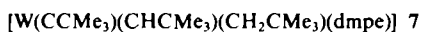


Die Umsetzung von **4**<sup>[9]</sup> mit Phenylacetylen im Überschuß (15 Äquiv.) in Dichlormethan [Gl. (a)] lieferte ein Produktgemisch, aus dem der purpurne Komplex **5** und

der orange Komplex **6** in 26 bzw. 13% Ausbeute isoliert wurden<sup>[10]</sup>. Die Struktur von **5** ist in Abbildung 1 ge-



zeigt<sup>[11]</sup>. Das Wolframzentrum, die vormaligen Alkyldin- und Carbonylliganden und ein Phenylacetylenmolekül sind zu einem Metallacyclopentadienon-Ring vereint. Die Bindungslängen im Ring deuten auf weitgehend lokalisierte  $\pi$ -Bindungen hin: Der W-C(1)-Abstand ist nahezu identisch mit der Länge der WC-Doppelbindung (1.97(2) Å) im verwandten Alkin(alkyldin)wolframkomplex **3**, Alkin =  $\text{Ph}_2\text{C}_2$ ; der W-C(8)-Abstand ist vergleichbar mit der W- $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ -Bindungslänge (2.258(9) Å) in **7**



(dmpe = Bis(dimethylphosphino)ethan)<sup>[12]</sup>; die C(9)-C(30)-Bindungslänge ist dem Standardwert für CC-Doppelbindungen (1.34 Å) sehr ähnlich, und der C(1)-C(30)- sowie der C(8)-C(9)-Abstand sind im Bereich von  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungslängen (1.48 Å). Weitgehend lokalisierte Doppelbindungen wurden auch in einem organischen Cyclopentadienon gefunden<sup>[13]</sup>, was die formale Analogie zu dem Metallacyclopentadienon-Ring in **5** stützt.

Der  $\eta^3$ -Oxocyclobutenylkomplex **6** leitet sich formal aus **5** durch Ringverengung ab. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 181.2$  (CO), 59.4 ( $J_{\text{CH}} = 195$  Hz; CH), 67.2 und 57.3 (CPh) werden den Ring-Kohlenstoffatomen des Oxocyclobutenylliganden zugeordnet. Die Signale für den Phenyl-

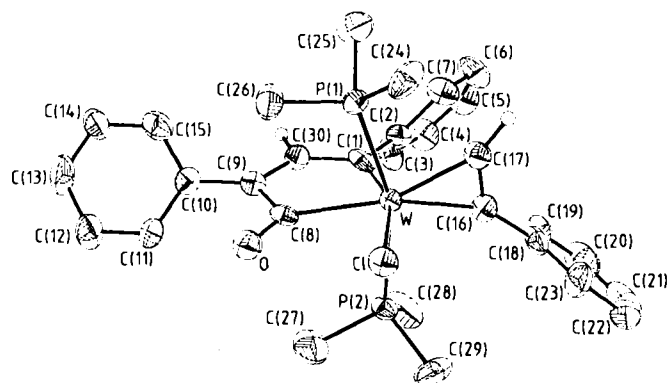


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: W-C(1) 2.00(1), W-C(8) 2.28(1), W-C(16) 2.05(1), W-C(17) 2.04(1), W-Cl 2.430(1), W-P(1) 2.508(3), W-P(2) 2.522(3), C(1)-C(30) 1.49(2), C(9)-C(30) 1.37(2), C(8)-C(9) 1.52(2), C(8)-O 1.23(1); C(1)-W-C(8) 76.0(4), W-C(1)-C(30) 119.8(7), C(1)-C(30)-C(9) 120(1), C(8)-C(9)-C(30) 110.1(9), W-C(8)-C(9) 113.9(7), C(1)-W-Cl 157.5(3), C(8)-W-Mitte von C(16) und C(17) 174.5, P(1)-W-P(2) 157.8(1); Diederwinkel der Ebenen W-C(1)-C(2) und W-C(16)-C(17) 92.2.

\* Prof. Dr. A. Mayr  
Department of Chemistry  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794 (USA)  
K. S. Lee, B. Kahr  
Department of Chemistry  
Princeton University  
Princeton, NJ 08544 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8617472) gefördert.

acetylenliganden werden bei  $\delta = 193.2$  ( $J_{\text{CP}} = 12$  Hz; CPh) und  $184.6$  ( $J_{\text{CH}} = 196$ ,  $J_{\text{CP}} = 17$  Hz; CH) beobachtet<sup>[10]</sup>.

Wenn Reaktion (a) mit  $\text{Ph}^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$  durchgeführt wird, findet man Markierung in beiden CPh-Gruppen des Metallacyclopentadienon-Rings von **5** und des Oxocyclobutenylliganden von **6**. Da die beiden CPh-Gruppen im symmetrischen Oxocyclobutenylliganden<sup>[14]</sup> durch einfache dynamische Prozesse ihre Plätze tauschen können, wurde geprüft, ob eine gegenseitige Umwandlung der Verbindungen **5** und **6** die Verteilung der Markierung in **5** erklären könnte. Dazu wurden reine Proben der Komplexe **5** und **6** in Toluol erhitzt. Verbindung **5** wandelte sich irreversibel in **6** um. Diese Reaktion läuft bei  $100^\circ\text{C}$  in etwa einer Stunde ab, ist aber bei Raumtemperatur zu langsam, um die Bildung von **6** in Reaktion (a) zu erklären<sup>[15]</sup>. Daraus folgt, daß die Verbindungen **5** und **6** auf unabhängigen Wegen entstehen.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse postulieren wir einen Mechanismus, der eine Kupplung von Alkylin- und Alkinliganden zu Metallacyclobutadien- und Cyclopropenylmetall-Zwischenstufen beinhaltet. Insertion von Kohlenmonoxid in das Metallacyclobutadien-System kann dann zum Metallacyclopentadienon führen<sup>[16]</sup>. Die Insertion von Kohlenmonoxid in einen Metallacyclobuten-Ring unter Bildung eines Metallacyclopentenons wurde erst kürzlich beschrieben<sup>[17]</sup>. Eine Carbonylininsertion in den Cyclopropenylliganden andererseits kann die Bildung des Oxocyclobutenylkomplexes einleiten. Dieser Reaktionstyp wurde schon früher bei Carbonyl(cyclopropenyl)metallkomplexen beobachtet<sup>[18]</sup>.

Da Alkyidenkomplexe als die aktiven Spezies der Acetylenpolymerisation diskutiert werden<sup>[6]</sup>, könnte die hier beschriebene Umwandlung von Alkyidinkomplexen in Metallacyclopentadienone ein möglicher Weg dafür sein, wie aus Alkyidinwolframkomplexen Acetylen-Polymerisationskatalysatoren werden. Metallacyclopentadienone können auch als Zwischenstufe der Bildung von Phenolen aus Alkyidin(carbonyl)metallkomplexen und  $\alpha,\omega$ -Dienen<sup>[7]</sup> erwogen werden: Das Einschleiben einer zweiten Alkin-Einheit in den Metallacyclus, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Metalls könnte die Bildung des organischen Ringsystems erklären.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2788]

- [1] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* 3 (1984) 1554.
- [2] J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics* 5 (1986) 1681.
- [3] R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organometallics* 3 (1984) 1574.
- [4] F. J. Feher, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 291.
- [5] E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1673.
- [6] T. J. Katz, T. H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying, V. I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2659.
- [7] T. M. Sivavec, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2159.
- [8] A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6079.
- [9] A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* 6 (1987) 432.
- [10] Präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel unter Ar bei  $0^\circ\text{C}$ ; Eluens:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethylacetat}$  9/1.  
**5**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.00$  (m, 1H;  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ), 8.33 (t, 1H,  $J_{\text{PH}} = 2.1$  Hz; CH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 233 K):  $\delta = 284.5$  (m, W=C), 217.5 (C=O), 200.3 (PhC $\equiv$ CH), 193.0 ( $J_{\text{CH}} = 1.94$  Hz; PhC $\equiv$ CH), 158.6 ( $J_{\text{CH}} = 156$  Hz; CH), 157.7 (CPh);  $^{31}\text{P}$ -NMR (101.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = -12.6$  ( $J_{\text{WP}} = 182$  Hz;  $\text{PMe}_3$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1597\text{ cm}^{-1}$ .  
**6**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.74$  (m, 1H;  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ), 4.50 (d, 1H,  $J_{\text{PH}} = 11.7$  Hz; CH), 1.77 (d, 9H,  $J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz;  $\text{PMe}_3$ ), 1.36 (d, 9H,  $J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz;  $\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 233 K): siehe Text;  $^{31}\text{P}$ -NMR (101.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -11.1$  (m; 2  $\text{PMe}_3$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1663\text{ cm}^{-1}$ ; befriedigende C,H-Analyse.

- [11] **5**: Orthorhombisch,  $Pcab$  (Standard- $Pbca$ , Nr. 61),  $a = 13.381(5)$ ,  $b = 20.903(5)$ ,  $c = 21.151(7)$  Å,  $V = 5916(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 43.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.56\text{ g cm}^{-3}$ . Alle Intensitätsmessungen bei  $175 \pm 3\text{ K}$  mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). 5214 unabhängige Reflexe mit  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  und  $h, k, l \geq 0$ , davon 3702 mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$  als beobachtet eingestuft nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Standard-Schweratommethoden, Verfeinerung nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Alle H-Atome außer H(17) und H(30), die in der endgültigen Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und fixiert wurden, wurden auf idealisierten Positionen angenommen.  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.054$ ,  $\text{GOF} = 1.33$ . Die größte Restelektronendichte in der endgültigen Differenz-Karte ( $2.5\text{ e Å}^{-3}$ ) findet man in der Nähe von W. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53295, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2454.
- [13] A. Nishinaga, T. Itahara, T. Matsuura, A. Rieker, D. Koch, K. Albert, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1826.
- [14] Die Struktur eines Addukts aus **6** und Trifluormethansulfonsäure wurde röntgenographisch aufgeklärt. Es weist einen symmetrischen Diphenyloxocyclobutenylliganden auf: B. Kahr, unveröffentlicht.
- [15] **5** und **6** konnten auch durch Reaktion von  $[\text{W}(\text{CPh})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{py}]$  mit  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  im Überschuß ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 1 h) im Verhältnis 1:2 ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt) erhalten werden.
- [16] Die Bildung von **5** über eine Ketenylzwischenstufe (zuerst Kupplung des Carbinliganden mit CO, dann mit Phenylacetylen) würde mit  $\text{Ph}^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$  zu einem Produkt führen, in dem nur C(1) markiert ist.
- [17] N. J. Conti, W. M. Jones, *Organometallics* 7 (1988) 1666.
- [18] W. A. Donaldson, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4846.

## Struktur, Magnetochemie und biologische Bedeutung von $[\text{Mn}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$ , einem Komplex mit $S = 9/2$ -Grundzustand\*\*

Von Qiaoying Li, John B. Vincent, Eduardo Libby, Hsiu-Rong Chang, John C. Huffman, Peter D. W. Boyd, George Christou\* und David N. Hendrickson\*

Zwei bis vier Mn-Ionen bilden bei der Photosynthese das aktive Zentrum für die katalytische Oxidation von zwei Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem Molekül  $\text{O}_2$ <sup>[1]</sup>. Zwei Arbeitsgruppen berichteten unabhängig voneinander von einem EPR-Signal für den  $\text{S}_2$ -Zustand dieses Zentrums nahe dem Photosystem II (PS II)<sup>[2]</sup>. Das Signal umfaßt einen Teil mit  $g \approx 2$  mit einer Mn-Hyperfeinstruktur von 16–19 Linien und einen anschließend identifizierten Teil mit  $g \approx 4$ . Es konnte gezeigt werden, daß dies mit einem tetranuclearen  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum in Einklang ist<sup>[3]</sup>. Der Teil mit  $g \approx 2$  wurde einem energetisch tiefliegenden angeregten  $S = 1/2$ -Zustand zugeordnet, und der mit  $g \approx 4$  entweder dem  $S = 3/2$ -Grundzustand desselben  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrums<sup>[4]</sup> oder einem  $S = 3/2$ -Zustand einer anderen Konformation dieses Zentrums<sup>[5]</sup>. Diese Zuordnungen sind noch Gegenstand lebhafter Diskussionen hinsichtlich Details der Sättigung, Temperaturabhängigkeit und Herkunft der jeweiligen Probe.

Bei unseren Bemühungen, dieses Zentrum zu modellieren, konnten wir bereits den ersten  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex

[\*] Prof. Dr. G. Christou, J. B. Vincent, E. Libby, Dr. J. C. Huffman  
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

Prof. Dr. D. N. Hendrickson, Q. Li, H.-R. Chang,  
Dr. P. D. W. Boyd [\*]  
School of Chemical Sciences, University of Illinois  
Urbana, IL 61801 (USA)

[\*] Beurlaubt vom Chemistry Department der University of Auckland, Auckland (Neuseeland).

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 39083 und HL 13652) gefördert.