

Struktur-Selektivitäts-Modell für Cyclohexanol-Auxiliare^[2] und der stereochemischen Zuordnung nach Djerassi et al.^[1,5]. Der verbleibende, jetzt (+)-4 angereicherte Ester wird im gleichen enzymatischen System erneut bis zu einem Umsatz von 30% verseift. Aus dem dann enantiomerenreinen Ester (+)-4 erhält man nach Verseifung und Umkristallisation aus *n*-Hexan enantiomerenreines (+)-(1*S*,2*R*)-2-*tert*-Butylcyclohexanol (+)-1.

Experimentelles

GC: HP 5890 Serie II, FID-Detektor mit Integrator HP 3396A; für chirale GC-Analytik Siemens Sicromat, FID-Detektor mit Integrator Shimadzu CR3A. NMR, IR, MS und CH-Analyse sind in Übereinstimmung mit der Struktur [16].

tert-Butylcyclohexanon 3: *cis/trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol wird im 3 M Ansatz mit Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung nach Organikum [5] oxidiert. Nach Destillation erhält man das Keton in 85% Ausbeute. $K_p = 76^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$.

trans-2-*tert*-Butylcyclohexanol 1: Zu einer intensiv gerührten Suspension aus Natriumsand (128 g) und Toluol (4 L) (die Qualität der Suspension hat entscheidenden Einfluß auf die Qualität der *trans*-Selektivität) unter Rückfluß (Ölbadtemperatur ca. 160°C) gibt man zügig 154 g (1 mol) Keton 3 in 440 g 2-Propanol. Zu Anfang der Zugabe sollte das Ölbad entfernt werden. Nach 3 h Nachrühren bei einer Ölbadtemperatur von 140°C läßt man abkühlen und setzt nacheinander 110 g Natriumdihydrogenphosphat in 550 mL Wasser und 660 mL konzentrierte Salzsäure in 2.2 L Wasser zu. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert. Nach Trocknung wird eingengt. Man erhält *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol 1 mit einer *trans*-Selektivität von über 90% (GC: HP FFAP 25 m \times 0.32 mm, T : 100°C -10 min, $N_2 = 2\text{ atm}$). Nach Kristallisation aus *n*-Hexan erhält man *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol 1 mit über 99.9% Reinheit in einer Ausbeute von 120 g (77%).

trans-2-*tert*-Butylcyclohexylchloracetat 4b: 468 g (3 mol) *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol 1 und 283.5 g (3 mol) Chloressigsäure werden azeotrop unter Zugabe von 0.5 g (2.6 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure in Chloroform verestert. Nach Abschluß der Wasserabscheidung wäscht man die Katalysatorsäure mit Wasser, wäßriger Hydrogencarbonat- und nochmals wäßriger Lösung aus. Nach Destillation erhält man den Ester 4b in 80% Ausbeute. $K_p = 60^\circ\text{C}/0.19\text{ Torr}$. (Die Acylierung des *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanols erfolgt im 1 M Ansatz mit Essigsäureanhydrid unter Protonenkatalyse analog zur Organikumsvorschrift [8]. Nach Destillation erhält man den Ester 4a in 82% Ausbeute. $K_p = 78^\circ\text{C}/3\text{ Torr}$.)

(-)-(1*R*,2*S*)-2-*tert*-Butylcyclohexanol (-)-1: In einen 1 L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Ultraturax-Rührer und pH-Elektrode wird in eine Lösung von 800 mL Wasser, 110 mL Aceton, 41.4 g Kaliumhydrogenphosphat, 22.4 g Kaliumdihydrogenphosphat, 0.5 g Albumin und 40 g PLAP 0.5 mol *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexylester 4 (99 g Acetat 4a oder 116 g Chloracetat 4b) gegeben. Die Reaktionslösung wird auf 35°C thermostatisiert und der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von NaOH-Lösung auf $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$ eingestellt. Die Reaktion wird bei einem Umsatz von 40% abgebrochen (beim Acetat 4a nach etwa 30 Tagen (Umsatzgeschwindigkeit ca. 0.006 mol pro Tag), beim Chloracetat 4b nach etwa 4 Tagen (Umsatzgeschwindigkeit ca. 0.05 mol pro Tag)). Die Aktivität des PLAPs ist von der Charge und der Frische der zur Herstellung verwendeten Leber abhängig. Die Reaktionslösung wird mit Ether perforiert, eingengt und destillativ (Chloracetat; *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol (-)-1, $K_p = 88^\circ\text{C}/8\text{ Torr}$, Chloracetat (+)-4b, $K_p = 84^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$) oder chromatographisch (Acetat 4a) (Cyclohexan/Essigsäure = 9/1) aufgetrennt. *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol 1 weist eine beachtliche Flüchtigkeit auf, weshalb beim Abdestillieren der Lösungsmittel auf schonende Bedingungen geachtet werden muß. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan erhält man (-)-(1*R*,2*S*)-2-*tert*-Butylcyclohexanol (-)-1 in 70% Ausbeute bezogen auf den Umsatz und >99% ee (GC: 25 m \times 0.25 mm Dimethylacetyl- β -cyclodextrin/Polysiloxan, T : 60 – 190°C (0.5 K min^{-1} $H_2 = 0.8\text{ bar}$)). $[\alpha]_D^{25} = -41.1$ ($c = 1.1$, CHCl_3).

(+)-(1*S*,2*R*)-2-*tert*-Butylcyclohexanol (+)-1: Die „Überverseifung“ erfolgt analog zur obigen Vorschrift. Bei einem erneuten Umsatz von 30% wird die Reaktion abgebrochen, die Reaktionslösung mit Ether perforiert, eingengt und destillativ (Chloracetat) oder chromatographisch (Acetat) aufgetrennt. Der Ester wird in Ethanol/KOH verseift. Nach Einengung wird in Ether/Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase extrahiert und die vereinigten organischen Phasen nach Trocknung über Magnesiumsulfat „einrotiert“. Der verbleibende Alkohol wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält (+)-(1*S*,2*R*)-2-*tert*-Butylcyclohexanol (+)-1 in 75% Ausbeute bezogen auf den Umsatz. >99% ee, $[\alpha]_D^{25} + 40.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

Eingegangen am 25. Oktober 1991,
ergänzte Fassung am 16. Mai 1992 [Z 4987]

[1] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 477.

- [2] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 1429.
[3] a) J. K. Whitesell, J. F. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2839; b) J. K. Whitesell, R. M. Lawrence, H.-H. Chen, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4779; c) J. K. Whitesell, J. F. Carpenter, H. K. Yaser, T. Machajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7653; d) J. K. Whitesell, H. K. Yaser, *ibid.* **1991**, 113, 3526; e) D. Basavaiah, T. K. Bharathi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3417; f) A. E. Greene, F. Charbonnier, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4752; g) J. Castro, H. Sörensen, A. Riera, C. Morin, A. Mogano, M. A. Pericás, A. E. Greene, *ibid.* **1990**, 112, 9388; h) N. A. Porter, J. K. Kaplan, P. H. Dussault, *ibid.* **1990**, 112, 1266; i) G. Boireau, A. Deberly, D. Abenhaim, *ibid.* **1988**, 29, 2175; j) G. Boireau, A. Deberly, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 771; k) C. A. Brown, S. Krishnamurty, S. C. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 391.
[4] O. Werner, N. Rudolf, M. Zur Hausen (Chem. Werke Hüls AG), DE 3401343 Al(Kl. C 07 C35/08), **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 104, 50586 g.
[5] *Organikum*, 18. erweiterte Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 360.
[6] S. K. Pradhan, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6351.
[7] Lit. [5], S. 403.
[8] Lit. [5], S. 405.
[9] a) K. Laumen, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 598; b) D. H. G. Crout, V. S. B. Goudet, K. Laumen, M. P. Scheider, *ibid.* **1986**, 808; c) K. Laumen, M. P. Schneider, *ibid.* **1986**, 1298; d) K. Laumen, D. Breitgoff, R. Seemayer, M. P. Schneider, *ibid.* **1989**, 148.
[10] a) H. Hönig, P. Seuffer-Wasserthal, *Synthesis* **1990**, 1137; b) G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 617; c) G. Langrand, M. Secchi, G. Buono, J. Baratt, C. Triantaphylides, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1857; d) A. Y. Prah, *Chem. Br.* **1989**, 282; e) C.-S. Chen, C.-J. Sih, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 695; f) H.-J. Altenbach, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, 36, 1114; g) H. J. Gais, H. Hemmerle, *Chem. Unserer Zeit* **1990**, 24, 239; h) R. Seemayer, M. G. Schneider, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* **1991**, 110, 171.
[11] a) J. Boutelje, M. Hjalmarsson, P. Szmulik, T. Norin, K. Hult, *Stud. Org. Chem.* **1987**, 29, 361; b) L. M. Zhu, M. C. Tedford, *Tetrahedron* **1990**, 46, 6587; c) J. B. Jones, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1445.
[12] a) J. K. Whitesell, R. M. Lawrence, *Chimia* **1986**, 40, 318; b) A. Schwartz, P. Madan, J. K. Whitesell, R. M. Lawrence, *Org. Synth.* **1990**, 69, 1.
[13] C.-H. Wong, *Chemtracts Org. Chem.* **1990**, 91.
[14] a) E. J. Toone, M. J. Werth, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4946; b) E. J. Toone, J. B. Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 207.
[15] C. Djerassi, P. A. Hart, E. J. Wareia, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 78.
[16] H. Buschmann, *Dissertation*, Aachen, **1992**.

Photoschaltbare Assoziation eines Azobenzol-Bipyridinium-Paars mit Eosin: photostimulierte „Ein/Aus“-Gastbindung**

Von Itamar Willner*, Sharon Marx und Yoav Eichen

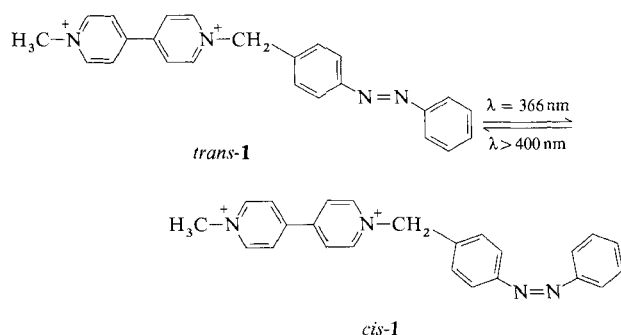
Photoschaltbare Funktionseinheiten sind für die Informationsspeicherung und zur Verstärkung von Lichtsignalen von anhaltendem Interesse^[1,2]. Neuere Untersuchungen zur Photoanregung von Makromolekülen^[3] haben gezeigt, daß physikalische Eigenschaften von photochromen Polymeren wie die Permeabilität^[4], das Volumen^[5] oder die Viskosität^[6] durch Bestrahlung beeinflußt werden können. Ähnlich können Proteine mit am Proteingerüst verankerten photochromen Komponenten durch Bestrahlung katalytisch aktiv werden^[7] und bestimmte Bindungseigenschaften erhalten^[8], d.h. sie können „photogetriggert“ werden.

Die photostimulierte, regelbare „Ein/Aus“-Reaktivität auf molekularer Ebene ist jedoch weniger erforscht. Ein phototriggerter Vorgang ist beispielsweise die photokontrol-

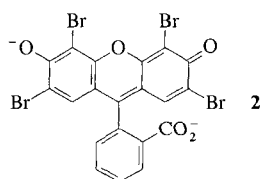
[*] Prof. Dr. I. Willner, S. Marx, Y. Eichen
Institute of Chemistry and the Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Basic Research Foundation der Israel Academy of Sciences and Humanities gefördert. Das Farkas Center wird vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Minerva-Gesellschaft unterstützt.

lierte Bindung von Ionen an photochrome Ionophore wie Azobenzolkronenether^[9] oder „Polyetherspiropyran“^[10]. Wir berichten nun über die photostimulierte Bindung von *N*-Methyl-*N'*-[4-(phenylazo)benzyl]-4,4'-bipyridinium, Azov²⁺ **1** an Eosin Y, Eo²⁻ **2**. Das Azobenzol-Bipyridinium-„Paar“ (engl. diad) *trans*-**1** wurde durch Umsetzung von



trans-1-Brommethylbenzol-4-phenylazobenzol mit *N*-Methyl-4,4'-bipyridinium hergestellt. Das entstandene Paar zeigt photochromes Verhalten: Bei Bestrahlung von *trans*-**1** ($\lambda = 366 \text{ nm}$) isomerisiert dieses zu *cis*-**1** und durch Bestrahlung von *cis*-**1** ($\lambda > 400 \text{ nm}$) bildet sich wieder *trans*-**1**.



Vor kurzem haben wir über die strukturellen und chemischen Eigenschaften von Donor-Acceptor-Komplexen zwischen Bipyridiniumsalzen und Xanthenfarbstoffen, z.B. Eosin berichtet^[11]. Wir haben gefunden, daß elektrostatische Wechselwirkungen sowie π - π -Donor-Acceptor- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung dieser Komplexe spielen. Auch *trans*-**1** und *cis*-**1** bilden 1:1-Komplexe mit **2**, aber die Komplexe unterscheiden sich grundlegend in ihren Assoziationskonstanten. Abbildung 1 zeigt die spektralen Veränderungen von **2** bei Zugabe von *cis*-**1**. Mit der Benesi-Hildebrand-Beziehung^[12] kann die Assoziationskonstante K_a (*cis*) zu $38\,000 \text{ M}^{-1}$ bestimmt werden; K_a (*trans*) beträgt 3000 M^{-1} . Die Funktionalisierung der Bipyridiniumkomponente mit einer Azobenzoleinheit führt also zu einer grundlegenden Veränderung der

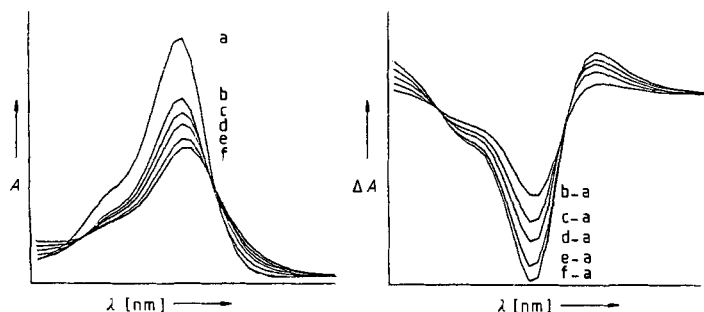
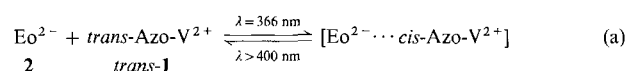


Abb. 1. Links: Spektrale Veränderungen von Eo²⁻ **2** ($[\text{Eo}^{2-}] = 1.48 \times 10^{-5} \text{ M}$ bei verschiedenen *cis*-**1**-Konzentrationen. [*cis*-**1**] der verschiedenen Experimente: a) 0 M, b) $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, c) $5.02 \times 10^{-5} \text{ M}$, d) $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, e) $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, f) $1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$. Rechts: Differenzspektren von **2** bei Addition von *cis*-**1**. A = Absorptionsmaß.

Assoziationseigenschaften der erstgenannten Komponente gegenüber **2**; die Assoziationskonstante von *cis*-**1** gegenüber **2** ist ca. zwölfmal größer als die von *trans*-**1**. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied kann die mit der Isomerisierung des Azobenzols verbundene Veränderung des Dipolmoments sein. Die Isomerisierung von *trans*-Azobenzol (0.5 D) ist mit einer Zunahme des Dipolmoments (*cis*-Azobenzol 3.0 D) verbunden. Dieses größere Dipolmoment von *cis*-Azobenzol kann bei der Stabilisierung des Charge-Transfer-Komplexes zwischen Eosin und der Bipyridiniumeinheit mitwirken.

Die Assoziationskonstante K_a von *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium gegenüber Eosin (in H₂O) beträgt 4500 M^{-1} , woraus geschlossen werden kann, daß die verstärkte Bindung von *cis*-**1** an Eosin mit der Zunahme des Dipolmomentes der Azokomponente zusammenhängt. Der Unterschied der Assoziationskonstanten von *trans*-**1** und *cis*-**1** gegenüber Eosin ermöglicht es, einen molekularen Schalter für die Assoziation zu konstruieren (Abb. 2). Eine wäßrige Lösung von **2** ($c = 1.48 \times 10^{-5} \text{ M}$), und *trans*-**1** ($c = 6.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) ergibt ein System, in dem sich die zwei Komponenten kaum gegenseitig erkennen und überwiegend getrennt vorliegen. Durch Bestrahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$) isomerisiert von *trans*-**1** zu *cis*-**1**. Dies führt zur Assoziation von *cis*-**1** mit Eosin und zur Bildung des Komplexes, was aus der Abnahme der Absorption des Eosinfarbstoffes ersichtlich wird [Gl. (a)]. Reiso-



merisierung von *cis*-**1** zu *trans*-**1** ($\lambda > 400 \text{ nm}$) führt zur Trennung des Komplexes, was sich in der Wiederherstellung der Absorptionsbande des freien Eosins zeigt. Abbildung 2 zeigt die periodische Komplexbildung und Trennung [Gl. (a)] der Bipyridiniumeinheit und Eosin durch räumlich getrennte photoinduzierte Isomerisierung der Azobenzolkomponente.

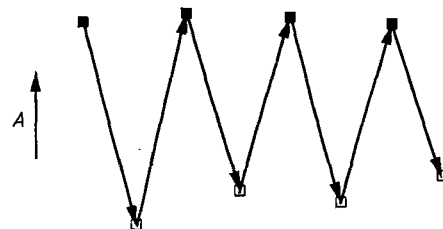


Abb. 2. Periodische Komplexbildung und Dekomplexierung des Azobenzol-Bipyridinium-Paars **1** mit Eosin, verfolgt über die Absorptionsdifferenzen von freiem und gebundenem Eosin. □: komplexiertes Eo²⁻ in Gegenwart von *cis*-**1**; ■: freies Eo²⁻ in Gegenwart von *trans*-**1**. A = Absorptionsmaß.

Bei allen photoinduzierten Umwandlungen von *trans*-**1** zu *cis*-**1** wird ein photostationärer Zustand mit 60 % der *cis*- und 40 % der *trans*-Form erzeugt. Darüber hinaus wird die thermische Reisoomerisierung von *cis*-**1** durch Komplexbildung beeinflusst: Während die Umwandlung von *cis*-**1** zu *trans*-**1** in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 323 K mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ stattfindet, ist dieser Vorgang bei komplexiertem *cis*-**1** beschleunigt und die Geschwindigkeitskonstante k beträgt $3.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Wir schließen also, daß die photostimulierte Ein-/Aus-Bindung des Azobenzol-Bipyridinium-Paars an Eosin von der photoinduzierten Isomerisierung der photochromen Komponente herrührt. Das Verhalten dieses Systems ähnelt bis zu einem gewissen Grad der Funktionsweise einer makroskopi-

schen Maschine. Die getrennte Form entspricht der Ausstellung der Maschine und durch die Isomerisierung von *trans*-1 zu *cis*-1 wird das System in den komplexierten Zustand geschaltet. Momentan versuchen wir, die zwei Komplexkomponenten durch katalytische und reaktive Zentren zu modifizieren, um katalytische Umwandlungen mit schaltbaren supramolekularen Funktionseinheiten durchführen zu können.

Eingegangen am 22. April 1992 [Z 5315]

CAS-Registry-Nummern:

cis-1, 142867-97-8; *cis*-1·2, 142867-99-0; *trans*-1, 142867-96-7; *trans*-1·2, 142867-98-9; 2, 47604-22-8; 2·N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium, 137122-81-7.

- [1] D. Hug, *Photochem. Photobiol. Rev.* **1978**, 3, 1.
- [2] K. Martinek, II. V. Berezin, *Photochem. Photobiol.* **1979**, 29, 637.
- [3] M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, 27, 94.
- [4] I. Willner, S. Rubin, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4014.
- [5] M. Irie, D. Kungwachakum, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 829.
- [6] a) M. Irie, K. Hayashi, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1979**, 13, 511; b) M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules* **1981**, 14, 262; c) M. Irie, M. Honda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 533.
- [7] I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3321.
- [8] I. Willner, S. Rubin, unveröffentlicht.
- [9] a) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 111; b) S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 3279; c) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1960; d) S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.* **1982**, 104, 1967.
- [10] a) J. D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 769; b) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1991**, 965.
- [11] I. Willner, Y. Eichen, M. Rabinovitz, R. Hoffman, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 637.
- [12] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2703.

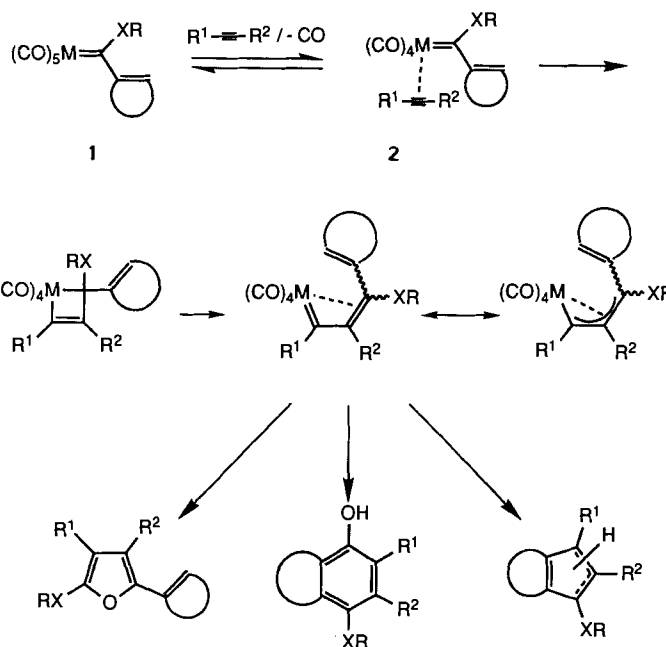
Alkin(carben)-Komplexe: Stabilisierung einer Zwischenstufe der Carbenanellierung**

Von Karl Heinz Dötz*, Thomas Schäfer, Friedrich Kroll und Klaus Harms

Stabile Carbenkomplexe des Fischer-Typs erweisen sich zunehmend als attraktive Reagentien für die organische Synthese^[1]. Sie gehen über etablierte Reaktionsmuster wie die Cyclopropanierung^[2] und die Diels-Alder-Reaktion^[3] hinaus auch „nicht-klassische“ Cycloadditionen ein, deren Teilschritte am Metall-Templatzentrum ablaufen^[4]. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Chrom-induzierte Verknüpfung eines ungesättigten Carbenliganden mit einem Alkin und – teilweise – Kohlenmonoxid, die selektiv zu Carbenanellierungs- oder anderen Cycloadditionsprodukten führt^[5].

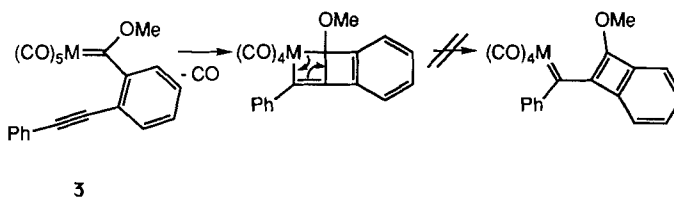
Nach einem auf der Grundlage früherer kinetischer Untersuchungen^[6] gemachten plausiblen Vorschlag für den Mechanismus der Reaktion beginnt diese mit einer vorgelagerten reversiblen Decarbonylierung des Pentacarbonyl(carben)-Komplexes 1, an die sich die Koordination des Alkins anschließt^[7]. Der Alkin(carben)-Komplex 2 geht danach eine Ligandenverknüpfung ein, als deren Ergebnis ein σ,π -Allyl-Komplex (Alkininsertion in die Metall-Carben-Bindung)^[8] und ein Metallacyclobuten (Alkinaddition an die Metall-Carben-Bindung)^[9] diskutiert werden. Durch diesen

Schritt wird die Regioselektivität festgelegt, mit der das Alkin in das Endprodukt eingebaut wird (Schema 1).



Schema 1. M = Cr, Mo, W; X = O, NR, S.

Die Alkin(carben)-Komplex-Zwischenstufe 2, in der das Alkin als Zwei-Elektronen-Ligand vorliegt, hatte sich bisher einer Isolierung oder direkten spektroskopischen Charakterisierung entzogen^[10]; Berechnungen ließen eine nur geringe Metall-Alkin-Wechselwirkung erwarten^[8,9]. Wir versuchten nun, die Alkin-Carben-Verknüpfung dadurch zu unterdrücken, daß wir im *ortho*-Alkinylarylcarben-Komplex 3 diese beiden Funktionen durch eine starre C₂-Arenbrücke verbanden. Eine Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung müßte mit der Bildung einer energiereichen Benzocyclobutadien-Zwischenstufe erkaufte werden (Schema 2).



Schema 2.

Die photochemisch induzierte Tieftemperatur-Decarbonylierung der nach der klassischen Fischer-Route^[11] zugänglichen Pentacarbonyl(*ortho*-alkinylarylcarben)-Komplexe des Chroms und Wolframs 3a, c liefert die Alkin(carben)-Komplexe 4a, c. Dagegen läßt sich der Molybdänkomplex 3b bereits in einer Dunkelreaktion unter reduziertem Druck bei 45 °C zu 4b decarbonylieren (Schema 3). Die Röntgenstrukturanalyse des Wolframkomplexes 4c^[12] (Abb. 1) ergab ungewöhnlich lange Metall-C_{Alkin}-Abstände (ca. 2.40 und 2.36 Å)^[10], während die C_{Alkin}-C_{Alkin}-Bindung (ca. 1.22 Å) durch die Koordination nur geringfügig aufgeweitet wird. Diese Befunde belegen, gemeinsam mit den nahezu gleichen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen für die Alkinkohlenstoffatome in 3c und 4c^[13], eine nur sehr lockere Koordination des Alkinliganden. Die bekannte Sonderstellung der

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 53. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“ und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 52. Mitteilung: K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.