

Reaktionen von Komplexliganden, LXI^[1]Oxacycloalkenyliden-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram:
Synthese, Anellierung mit Alkinen und Diels-Alder-Reaktionen mit Dienen

Jens Christoffers und Karl Heinz Dötz*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 15. August 1994

Key Words: Carbene ligands / Chromium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Annulation reaction / Diels-Alder reaction / Oxacyclopentenylidene ligands**Reactions of Complex Ligands, LXI^[1]. – Oxacycloalkenylidene Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten:
Synthesis, Their Annulation with Alkynes and Diels-Alder Reaction with Dienes**

Lithiated propargylic ether **1** reacts with $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) to give the 2-oxacyclic carbene complexes **2–4** containing an α,β -double bond and a cyclic acetal structure which serves as a protected benzoyl group. Reaction of the chromium complex **2** with tolan leads to an acyl hydroquinone derivative **5**. The tungsten complex **3** undergoes a

[4 + 2] cycloaddition with cyclopentadiene to give two diastereomeric oxatricyclic carbene complexes **6** and **7** with an *endo/exo* selectivity of 3:1. The stereochemistry of the Diels-Alder reaction is controlled by the configuration of the acetal carbon center.

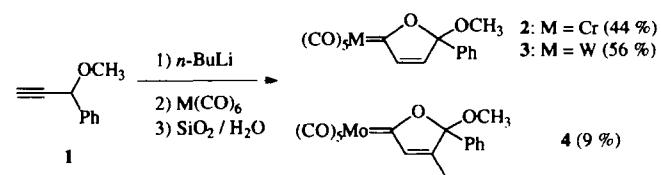
Fischer-Carben-Komplexe haben sich als wertvolle Reagenzien in der organischen Synthese etabliert. Vor allem wegen ihrer vielfältigen Cycloadditionsreaktionen, oft verbunden mit der stereoselektiven Knüpfung neuer C–C-Bindungen, finden sie großes Interesse^[2]. Eine breite Palette stabiler Komplexe mit verschiedenen Substitutionsmustern am Carben-Liganden ist heute verfügbar^[3]. Insbesondere Verbindungen des Chroms haben sich in der synthetischen Anwendung als wertvoll erwiesen. Chrom-Komplexe mit einem cyclischen, *gesättigten* Oxacycloalkyliden-Liganden können auf einer Reihe von Wegen synthetisiert werden^[4]. Im Gegensatz dazu wurde über ihre endocyclisch α,β -*unge-
sättigten* Analoga nur sehr selten berichtet^[5]. Kürzlich haben wir einen neuen, sehr einfachen Zugang zu 2-Oxacyclopentenyliden-Komplexen entdeckt^[6]. Über deren Synthese, Anellierung mit Alkinen und Diels-Alder-Reaktionen wird nachstehend berichtet.

Oxacyclopentenyliden-Liganden

Versuche zur Synthese von Methoxycarben-Komplexen mit chiraler Alkinyl-Seitenkette entlang der Fischer-Route (Lithiierung des Alkins **1**, Umsetzung mit Hexacarbonylmethall und Methylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat) führen nicht zu einheitlichen, isolierbaren Produkten. Werden die intermediär entstehenden Acyl-Metallat-Komplexe jedoch mit feuchtem Kieselgel protoniert, lassen sich die Chrom- und Wolframkomplexe **2** und **3** als reine, kristalline Verbindungen isolieren (Schema 1). Der entsprechende Molybdänkomplex ist dagegen thermolabil und zerstellt sich schon während des Reaktionsverlaufes. Nach Chromatographie bei $-30^{\circ}C$ konnte als einzige Verbindung

der Komplex **4** in geringer Ausbeute isoliert werden, dessen Carbenligand verglichen mit den entsprechenden Liganden der Verbindungen **2** und **3** in β -Stellung methylsubstituiert ist. Auch Verbindung **4** ist bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern zerstellt sich unter Bildung von Hexacarbonylmolybdän.

Schema 1

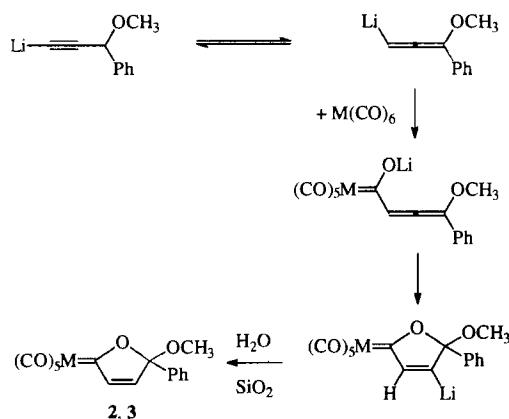


Die Komplexe **2–4** zeigen im IR-Spektrum die für $(CO)_5M$ -Fragmente typischen $\nu(CO)$ -Banden. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** und **3** ist neben den C_6H_5 - und OCH_3 -Signalen ein AB-System im olefinischen Verschiebungsbereich sichtbar. Der Molybdänkomplex **4** weist im 1H -NMR-Spektrum ein Quartett im olefinischen und ein Dublett im Bereich für aliphatische Protonen auf – mit jeweils einer typischen Allyl-Kopplung von $^4J = 1.56$ Hz. Die Konstitution des cyclischen Carbenliganden wird durch die Aufnahme eines gated decoupled ^{13}C -NMR-Spektrums von **3** ermittelt: Das Carben-Kohlenstoffatom zeigt neben den ^{183}W -Satelliten die Multiplizität eines Doppeldoublets. Durch selektive Einstrahlung bei jeweils einer der beiden olefinischen Protonen-Resonanzfrequenzen kann gezielt eine der beiden Dublettstrukturen entkoppelt werden. Zugeleich werden auch die beiden olefinischen Kohlenstoff-Resonanzen selektiv entkoppelt. Außerdem ist auf diese Weise

eine Zuordnung der Protonen zu jeweils einem Alken-Kohlenstoffatom möglich: Das olefinische Proton bei tieferem Feld zeigt eine 1J -Kopplung zu dem olefinischen Kohlenstoffatom bei höherem Feld, das zugleich durch die ^{183}W -Satelliten mit $^2J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 13$ Hz als das α -C-Atom identifiziert wird.

Der Mechanismus, der zu der Bildung der cyclischen Liganden in **2** und **3** führt, kann leicht verstanden werden, wenn man einen Blick auf die nach dem Isolobalprinzip^[7] vergleichbaren Butenolide^[8] wirft: Seit langem ist bekannt, daß Allencarbonsäuren unter Lewis-sauren^[9] oder unter alkalischen Reaktionsbedingungen^[10] zu entsprechenden Lactonen cyclisieren. Legt man für die Bildung der Komplexe **2** und **3** einen ähnlichen Mechanismus zugrunde, muß in einem vorgelagerten Gleichgewicht die Bildung einer Lithioallen-Spezies formuliert werden. Solche Lithioallen-Lithiopropin-Gleichgewichte sind bekannt und schon ausführlich untersucht worden^[11] (Schema 2). Das nach Addition des Lithioallens an Hexacarbonylmethall gebildete intermediäre allenylfunktionalisierte Acylmetallat cyclisiert durch nucleophile Addition des Sauerstoffatoms an die β,γ -Doppelbindung. Protonierung mit feuchtem Kieselgel liefert schließlich die Produkte **2** und **3**. Für die unerwartete Bildung des in geringer Menge isolierten β -methylsubstituierten Molybdän-Analogons **4** schlagen wir eine Alkylierung der Lithooxacyclopentenyliden-Vorstufe durch einen bereits gebildeten Oxacycloalkenyldien-Molybdän-Komplex vor.

Schema 2

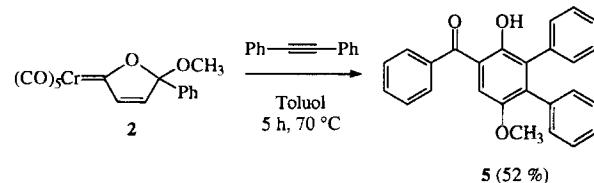


Die cyclische Acetalfunktion der α,β -endocyclisch ungesättigten Carbenkomplexe **2–4** entspricht einer geschützten Benzoyl-Gruppe. Weil derartige Akzeptor-funktionalisierte Carbenliganden nicht entlang der Fischer-Route aufgebaut werden können, stellen diese Verbindungen eine wertvolle Bereicherung der bisher verfügbaren Palette an Vinylcarbenliganden dar. Um ihr präparatives Potential auszuloten, werden im folgenden zwei für α,β -ungesättigte Carbenliganden typische Reaktionen beschrieben: die Anellierung durch ein Alkin und die [4 + 2]-Cycloaddition mit einem 1,3-Dien.

Carben-Anellierung mit Tolan

Der Chromkomplex **2** reagiert mit Tolan zum Akzeptor-substituierten Hydrochinonderivat **5**, das nach chromatographischer Aufarbeitung als rotes Öl anfällt (Schema 3). Ähnlich wie bei der Anellierungsreaktion von (Fluorvinyl)-carbenliganden^[12] kann kein Tricarbonylchrom-komplexiertes Produkt erhalten werden.

Schema 3



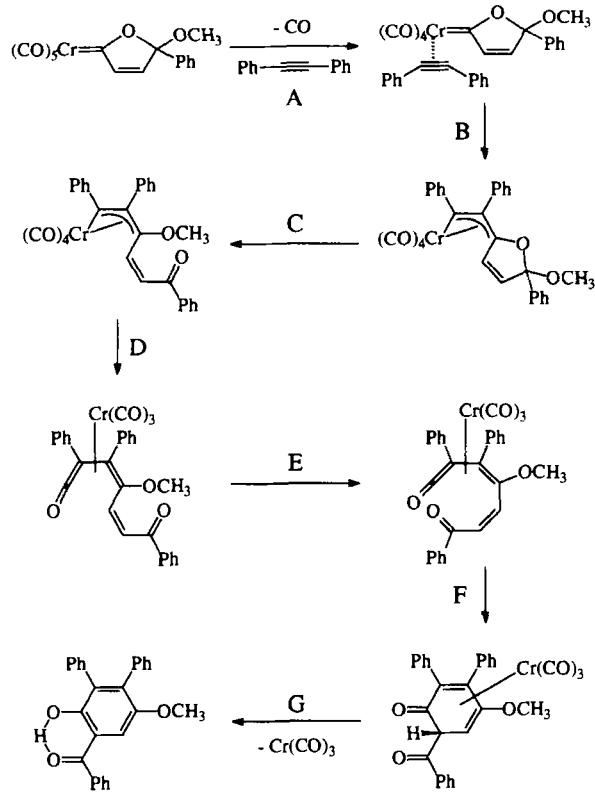
Im Verlauf der Reaktion von **2** mit Tolan wird die cyclische Acetalstruktur geöffnet. Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 4 dargestellt. Nach einleitender Dissoziation eines CO-Liganden und Koordination des Alkins an das Zentralmetall (Schritt A) insertiert das Alkin in die Cr–C-Bindung unter Ausbildung einer σ -gebundenen Allylspezies, wobei das koordinativ ungesättigte Zentralmetall seinen Elektronenbedarf durch zusätzliche $\eta^3\pi$ -Koordination ausgleicht (Schritt B)^[13]. In Schritt C wandert die Methylgruppe unter Öffnung des Acetalringes. Nach Insertion eines CO-Liganden (Schritt D) kann das an ein Tricarbonylchrom koordinierte Vinylketen durch Drehung um eine σ -Bindung die für den elektrocyclischen Reaktionsschritt notwendige *all-s-cis*-Konformation erlangen (Schritt E). Ringschluß (Schritt F) und Tautomerisierung führen unter Verlust des Tricarbonylchrom-Fragments zum aromatischen System (Schritt G).

Die Cocyclisierung von α,β -ungesättigten Carbenliganden mit Alkinen und Kohlenmonoxid ist eine wichtige Reaktion zum Aufbau von hochfunktionalisierten Aromaten. Akzeptor-Substituenten konnten bisher allerdings nur über die Alkin-Komponente in den Sechsring eingeführt werden^[14], weil der Synthese von Akzeptor-funktionalisierten Carbenliganden präparative Grenzen gesetzt sind. Die Kombination von endocyclischer Doppelbindung und cyclischer Acetalfunktion im Liganden von Komplex **2** eröffnet nun jedoch eine breitere Palette von Synthesen Akzeptor-substituierter Aromaten.

Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien

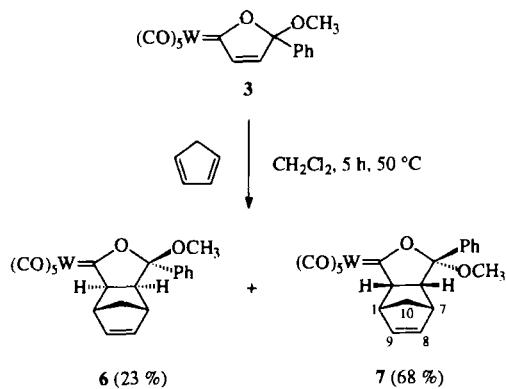
Die Fischer-Carben-Funktionalität ist ein starker Akzeptor und aktiviert daher α,β -ständige Doppelbindungen für eine Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf^[15]. Der Wolfram-Komplex **3** reagiert mit 1,3-Cyclopentadien zu den beiden diastereomeren Komplexen **6** und **7** mit oxatricyclicchem Carbenliganden mit 91% Gesamtausbeute (Schema 5). *exo*-Isomer **6** und *endo*-Isomer **7** entstehen dabei im Verhältnis 1:3 und können chromatographisch getrennt werden. Zeitgleich mit diesen Untersuchungen wurden von anderer Seite aus dem entsprechenden cyclischen 3,3-Dimethyl-Chrom-Komplex und Cyclopenta-

Schema 4



dien zwei diastereomere Produkte im Verhältnis 1.5:1 mit 52% Gesamtausbeute isoliert^[5c].

Schema 5

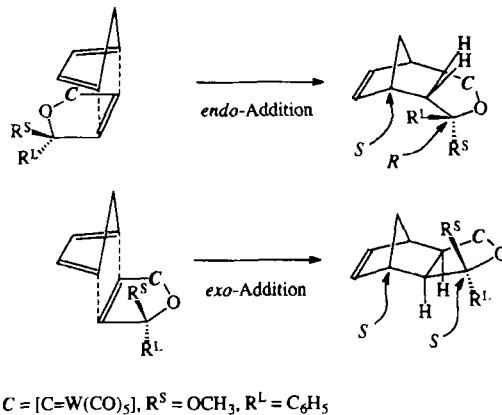


Die *endo*-Konfiguration von Verbindung 7 wurde durch zwei $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenz-NMR-Spektren mit jeweils selektiver Einstrahlung auf die Resonanzfrequenzen der Brücken-Methylen-Protonen 10-pro-*R*-H und 10-pro-*S*-H bewiesen: Einstrahlung auf 10*R*-H führt zu einer deutlichen Intensitätszunahme der Signale von 2-H und 6-H, die bei Einstrahlung auf 10*S*-H ausbleibt. Somit steht 10*R*-H *syn* zu 2-H und 6-H. Einstrahlung auf 10*S*-H führt zu einer deutlich geringeren Verstärkung der olefinischen Signale 8-H und 9-H.

Wie die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, sind die Produkte 6 und 7 bezüglich der relativen Konfiguration am Acetal-Kohlenstoffatom C-5 diastereo-

merenrein. Diese Stereoselektivität kann durch Betrachtung der Stereochemie der Diels-Alder-Reaktion verstanden werden (Schema 6).

Schema 6. Relative Konfiguration an C-5 bei der Bildung von 7 und 6



Das Dien kann sich sowohl bei der *endo*- als auch bei der *exo*-Addition nur von der Seite dem cyclischen En nähern, die weniger stark sterisch abgeschirmt ist. In Schema 6 ist die Unterseite des Carbenliganden durch die Phenylgruppe stärker abgeschirmt als die Oberseite durch die Methoxyfunktion. Dadurch legt die Stereochemie der *endo*- oder *exo*-Annäherung zugleich die relative Konfiguration des Acetal-Kohlenstoffatoms C-5 im Produkt fest; *endo*- und *exo*-Addukt werden daher nur in Form eines von zwei möglichen Diastereomeren gebildet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten, wenn nicht anders erwähnt, unter Ar. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert und unter Ar aufbewahrt; Petroletherfraktion (PE) 40–60°C. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel (Typ 60, 0.063–0.200 mm), das im Hochvakuum ent gast und anschließend unter Ar gelagert wurde. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 400. – IR: Nicolet Magna 550. – MS: Varian MAT CH 7A und Kratos MS 50 (Hochauflösung). – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – Das racemische Alkin 1 wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[16] dargestellt.

*(SR)-Pentacarbonyl(5-methoxy-5-phenyl-2(5*H*)-furanylidene)chrom(0) (2):* Bei -78°C werden zu einer Lösung von 1.61 g (11.0 mmol) des Alkins 1 in 50 ml wasserfreiem THF 10.0 mmol (6.67 ml einer 1.5 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Nach Zufügen von 2.20 g (10.0 mmol) Hexacarbonylchrom(0) erwärmt man auf Raumtemp., röhrt noch 30 min, filtriert dann über Kieselgel, das mit feuchtem Diethylether desaktiviert wurde, wäscht mit Ether nach und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Durch Chromatographie an Kieselgel (-10°C , PE/ CH_2Cl_2 3:1) werden 1.60 g (4.4 mmol, 44%) 2 als dunkelrote Kristalle erhalten. – IR (PE): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2066 (m, A_1^{1}), 1963 (vs, E), 1952 (sh, A_1^{2}) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 3.37$ (s, 3 H; OCH_3), 6.81 (d, $J = 5.86$ Hz, 1 H; 4-H), 7.17 (d, $J = 5.87$ Hz, 1 H; 3-H), 7.36–7.52 (m, 5 H; Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 52.73$ (OCH_3), 124.90 (C-5), 125.86 (m-CH), 128.92 (*o*-CH), 129.85 (*p*-CH), 133.97 (*ipso*-C), 139.76 (C-3), 143.45 (C-4), 215.94 (*cis*-CO), 224.84 (*trans*-CO), 325.11 (C-2). – MS (70 eV), m/z (%): 366

(0.4) [M⁺], 338 (0.6) [M⁺ – CO], 310 (0.8) [M⁺ – 2 CO], 254 (4) [M⁺ – 4 CO], 226 (5) [M⁺ – 5 CO], 174 (16) [M⁺ – Cr(CO)₅⁺]. – C₁₆H₁₀CrO₇: ber. 365.9831, gef. 365.9837 (HRMS).

(SR)-Pentacarbonyl(5-methoxy-5-phenyl-2(5H)-furanylidene)-wolfram(0) (**3**): Darstellung und Aufarbeitung wie für **2**; aus 3.52 g (10.0 mmol) Hexacarbonylwolfram werden 2.80 g (5.6 mmol, 56%) **3** als schwarze Kristalle erhalten. – IR (PE): v(C=O) = 2073 (m, A₁¹), 1966 (vs, E), 1944 (m, A₁²) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.40 (s, 3 H; OCH₃), 7.03 (A-Teil eines AB-Systems, J = 5.27 Hz, 1 H; 4-H), 7.12 (B-Teil eines AB-Systems, J = 5.27 Hz, 1 H; 3-H), 7.42–7.46 (m, 5 H; Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 52.87 [q, ¹J(¹³C, ¹H) = 144.1 Hz; OCH₃], 125.89 [dmc, ¹J(¹³C, ¹H) = 160.2 Hz; m-CH], 126.10 (m_c; C-5), 128.97 [dd, ¹J(¹³C, ¹H) = 157.7, ²J(¹³C, ¹H) = 6.0 Hz; o-CH], 129.94 [dmc, ¹J(¹³C, ¹H) = 163.4 Hz; p-CH], 133.27 (m_c; ipso-C), 144.77 [dd, ddd, ¹J(¹³C, ¹H) = 178.9, ²J(¹³C, ¹H) = 3.4, ²J(¹³C, ¹⁸³W) = 12.7 Hz; C-3], 145.88 [dd, ¹J(¹³C, ¹H) = 178.0, ²J(¹³C, ¹H) = 4.2 Hz; C-4], 196.66 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 127.2 Hz; cis-CO], 205.39 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 115.3 Hz; trans-CO], 295.87 [dd, ddd, ²J(¹³C, ¹H) = 14.4, ³J(¹³C, ¹H) = 8.5, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 104.1 Hz; C-2]. – MS (70 eV, bez. auf ¹⁸⁴W), m/z (%): 498 (16) [M⁺], 470 (17) [M⁺ – CO], 442 (8) [M⁺ – 2 CO], 414 (2) [M⁺ – 3 CO], 386 (100) [M⁺ – 4 CO], 358 (44) [M⁺ – 5 CO], 330 (61) [M⁺ – 6 CO], 174 (69) [M⁺ – W(CO)₅], 159 (91) [M⁺ – W(CO)₅ – CH₃], 131 (29) [PhCOCH=CH⁺], 115 (33) [PhCCH=CH⁺], 103 (31) [PhCH=CH⁺], 77 (28) [C₆H₅⁺]. – C₁₆H₁₀O₇W: ber. C 38.11, H 2.00; gef. C 38.58, H 2.02. – Molmasse: ber. 495.9910 (für ¹⁸²W), gef. 495.9915 (HRMS).

(SR)-Pentacarbonyl(5-methoxy-4-methyl-5-phenyl-2(5H)-furanylidene)molybdän(0) (**4**): 11.0 mmol Alkin **1** werden, wie für **2** beschrieben, lithiiert und mit 2.64 g (10.0 mmol) Hexacarbonylmolybdän versetzt. Der Ansatz wird 1 h bei –30°C gerührt und dann bei –50°C über Kieselgel, das mit feuchtem Diethylether desaktiviert wurde, filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum unter 0°C entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (–30°C, PE/CH₂Cl₂ 3:1). Als Hauptfraktion werden 0.40 g (0.94 mmol, 9%) des Molybdänkomplexes **3** als rotes Öl erhalten, das sich bei Raumtemp. unter Bildung von Mo(CO)₆ zersetzt. – IR (PE): v(C=O) = 2073 (m, A₁¹), 1958 (vs, E), 1949 (sh, A₁²) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.38 (d, ⁴J = 1.56 Hz, 3 H; 4-CH₃), 3.36 (s, 3 H; OCH₃), 6.66 (q, ⁴J = 1.56 Hz, 1 H; 3-H), 7.38–7.43 (m, 5 H; Ph). – ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 29.59 (4-CH₃), 52.67 (OCH₃), 125.82 (m-CH), 128.71 (C-5), 128.77 (o-CH), 129.59 (p-CH), 134.11 (ipso-CH), 140.91 (C-3), 149.22 (C-4), 205.56 (cis-CO), 213.49 (trans-CO), 321.70 (C-2). – MS (70 eV, bez. auf ⁹⁶Mo), m/z (%): 424 (0.4) [M⁺], 396 (0.4) [M⁺ – CO], 368 (1) [M⁺ – 2 CO], 340 (3) [M⁺ – 3 CO], 312 (8) [M⁺ – 4 CO], 284 (19) [M⁺ – 5 CO], 188 (100) [M⁺ – Mo(CO)₅]. – C₁₇H₁₂MoO₇: ber. 419.9646 (für C₁₇H₁₂⁹²MoO₇), 188.0837 (für C₁₂H₁₂O₂), gef. 419.9617 [M⁺], 188.0840 [M⁺ – Mo(CO)₅] (HRMS).

6-Benzoyl-4-methoxy-2,3-diphenylphenol (**5**): Eine Lösung von 410 mg (1.12 mmol) Chrom-Komplex **2** und 300 mg (1.68 mmol) Diphenylethin in 5 ml Toluol wird 5 h bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an der Luft an Kieselgel chromatographiert (PE/CH₂Cl₂ 1:1). Aus der roten Hauptfraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels die Titelverbindung **5** in Form von 220 mg (0.58 mmol, 52% bez. auf **2**) eines dunkelroten, zähflüssigen Öls. – IR (KBr): ν = 3500 (s), 3059 (w), 2930 (s), 2861 (m), 1658 [s; v(C=O)], 1450 (s), 1327 (s) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.78 (s, 3 H; OCH₃), 6.47 (s, 1 H; 5-H), 7.19–7.29 (m, 6 H; 2- und 3-o- und

p-H), 7.32–7.39 (m, 6 H; 2- und 3-m-H, 6-m-H), 7.47–7.49 (m, 1 H; 6-p-H), 7.71 (d, J = 7.7 Hz, 2 H; 6-o-H). – ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 59.74 (OCH₃), 116.31 (C-5), 124.88, 127.35, 127.90, 128.06, 128.24, 128.29 (C-6), 128.70, 128.85, 129.78, 130.12, 130.20 (C-2), 130.99 (C-3), 131.22 (6-*ipso*-C), 141.13 (2- und 3-*ipso*-C), 145.90 (C-1), 151.08 (C-4), 172.98 (C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 380 (30) [M⁺], 348 (42) [M⁺ – CH₃OH], 289 (33) [M⁺ – PhCH₂], 174 (100) [M⁺ – PhCCPh – CO], 159 (59) [M⁺ – PhCCPh – CH₃ – CO], 147 (100) [PhCOCH=COH⁺], 115 (54) [C₉H₇⁺], 105 (47) [PhCO⁺], 97 (35) [HOC≡C–CH=COCH₃⁺], 91 (30) [C₇H₇⁺], 77 (17) [C₆H₅⁺]. – C₂₆H₂₀O₃: ber. 380.1412, gef. 380.1410 (HRMS).

Diels-Alder-Reaktion von **3** mit Cyclopentadien: 350 mg (0.70 mmol) Wolframkomplex **3** werden in einem dickwandigen Schlenkrohr in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 10.0 ml (10.7 g, 162 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt, 10 h bei Raumtemp. und dann 5 h bei 50°C gerührt. Schließlich werden das Lösungsmittel und überschüssiges Dien im Hochvakuum abkondensiert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (PE/CH₂Cl₂ 5:1). Als erste Fraktion werden 90 mg (0.16 mmol, 23%) *exo*-Isomeres **6** als gelbes Öl eluiert. Als Hauptfraktion werden dann 270 mg (0.48 mmol, 68%) *endo*-Isomeres **7** als gelber Feststoff gewonnen.

(1RS,2RS,5SR,6SR,7SR)-Pentacarbonyl(5-methoxy-5-phenyl-4-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3-yliden)wolfram(0) (*exo*-Isomer) (**6**): IR (PE): v(C=O) = 2071 (m, A₁¹), 1983 (w, B₁), 1954 (vs, E), 1935 (s, A₁²) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.19 (A-Teil eines ABXY-Systems, ²J_{AB} = 9.39 Hz, 1 H; 10-CHH), 1.47 (B-Teil eines ABXY-Systems, ²J_{AB} = 9.39, ³J_{BX} = 1.57, ³J_{BY} = 1.76 Hz, 1 H; 10-CHH), 2.16 (dd, ³J_{6,2} = 7.63, ³J_{6,7} = 1.37 Hz, 1 H; 6-H), 3.28 (m_c, 1 H; 7-H), 3.43 (s, 3 H; OCH₃), 3.59 (dd, ³J_{2,6} = 7.63, ³J_{2,1} = 1.18 Hz, 1 H; 2-H), 3.68 (m_c, 1 H; 1-H), 6.22 (dd, ³J_{8,9} = 5.48, ³J = 3.13 Hz, 1 H; =CH), 6.30 (dd, ³J_{8,9} = 5.48, ³J = 3.33 Hz, 1 H; =CH), 7.26–7.31 (m, 2 H; Ph), 7.36–7.45 (m, 3 H; Ph). – ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 42.61, 44.74, 48.81, 53.65, 58.56, 82.03 [s, d, ²J(¹³C, ¹⁸³W) = 9.71 Hz; C-2], 125.25 (m-CH), 126.09 (C-5), 128.97 (o-CH), 129.00 (p-CH), 129.04 (ipso-C), 136.31 (=CH), 138.05 (=CH), 197.20 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 127.61 Hz; cis-CO], 203.81 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 122.10 Hz; trans-CO], 315.03 (C-3). – MS (70 eV, bez. auf ¹⁸⁴W), m/z (%): 564 (21) [M⁺], 508 (8) [M⁺ – 2 CO], 480 (3) [M⁺ – 3 CO], 424 (9) [M⁺ – 5 CO], 396 (16) [M⁺ – 6 CO], 386 (36) [M⁺ – C₅H₆ – 4 CO], 358 (11) [M⁺ – C₅H₆ – 5 CO], 330 (16) [M⁺ – C₅H₆ – 6 CO], 212 (97) [M⁺ – W(CO)₅ – CO], 181 (57) [M⁺ – W(CO)₅ – CO – OCH₃], 105 (71) [PhCO⁺], 77 (100) [C₆H₅⁺]. – C₂₁H₁₆O₇W (564.2): Molmasse 564 (MS).

(1RS,2SR,5RS,6SR,7SR)-Pentacarbonyl(5-methoxy-5-phenyl-4-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3-yliden)wolfram(0) (*endo*-Isomer) (**7**): IR (PE): v(C=O) = 2071 (m, A₁¹), 1983 (w, B₁), 1950 (vs, E), 1935 (s, A₁²) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.38 (A-Teil eines ABXY-Systems, ²J_{AB} = 8.42 Hz, 1 H; 10-CHH), 1.52 (B-Teil eines ABXY-Systems, ²J_{AB} = 8.41, ³J_{BX} = ³J_{BY} = 1.57 Hz, 1 H; 10-CHH), 2.89 (dd, ³J_{6,2} = 8.22, ³J_{6,7} = 3.92, 1 H; 6-H), 3.16 (m_c, 1 H; 7-H), 3.34 (s, 3 H; OCH₃), 3.76 (m_c, 1 H; 1-H), 4.18 (dd, ³J_{2,6} = 8.21, ³J_{2,1} = 4.89 Hz, 1 H; 2-H), 6.12 (dd, ³J_{8,9} = 5.48, ³J = 2.74 Hz, 1 H; =CH), 6.27 (dd, ³J_{8,9} = 5.47, ³J = 2.94 Hz, 1 H; =CH), 7.27–7.30 (m, 2 H; Ph), 7.36–7.45 (m, 3 H; Ph). – ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 45.42, 49.02, 51.54, 53.36, 54.92, 82.45 [s, d, ²J(¹³C, ¹⁸³W) = 9.71 Hz; C-2], 125.36 (m-CH), 127.51 (C-5), 128.97 (o-CH), 129.03 (p-CH), 131.70 (ipso-C), 136.86 (=CH), 139.89 (=CH), 197.54 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 126.23 Hz; cis-CO], 203.58 [s, d, ¹J(¹³C, ¹⁸³W) = 120.68 Hz; trans-CO],

314.41 [s, d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 99.88$ Hz; C-3]. – MS (70 eV, bez. auf ^{184}W), m/z (%): 564 (14) [M^+], 424 (5) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 396 (10) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$], 386 (34) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 4 \text{ CO}$], 358 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 5 \text{ CO}$], 330 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 6 \text{ CO}$], 212 (67) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CO}$], 181 (48) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CO} - \text{OCH}_3$], 105 (55) [PhCO^+], 77 (100) [C_6H_5^+]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{W}$ (564.2): ber. C 44.71, H 2.86; gef. C 44.70, H 2.90. – Molmasse 564 (MS).

- [¹¹] LX. Mitteilung: J. Christoffers, K. H. Dötz, *Organometallics*, im Druck.
- [²] [^{2a}] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608. – [^{2b}] L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 691–698. – [^{2c}] W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, Bd. 5, S. 1065–1113.
- [³] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, M. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [⁴] [^{4a}] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1922–1926. – [^{4b}] C. P. Casey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1220–1221. – [^{4c}] F. A. Cotton, C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2672–2676. – [^{4d}] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3554–3555. – [^{4e}] C. H. Game, M. Green, J. R. Moss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 351–357. – [^{4f}] K. H. Dötz, W. Sturm, H. G. Alt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1424–1427. – [^{4g}] A. Segundo, J. M. Moreto, J. M. Vinas, S. Ricart, E. Molins, *Organometallics* **1994**, *13*, 2467–2471. – [^{4h}] C. Baldoli, L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, *Organometallics* **1993**, *12*, 2994–3000.
- [⁵] [^{5a}] L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, H. Molinari, A. Papagni, *Organometallics* **1991**, *10*, 807–812. – [^{5b}] R. Auemann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537–540. – [^{5c}] E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa, F. Cariati, S. Bruni, M. Moret, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 233–247. – [^{5d}] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 317–327. – Analoga mit titanoxacyclischer Teilstruktur: [^{5e}] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 281–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 264–266. – [^{5f}] R. Beckhaus, J. Oster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1003–1013.
- [⁶] J. Christoffers, K. H. Dötz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1811–1812.
- [⁷] [^{7a}] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711. – [^{7b}] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89.
- [⁸] Y. S. Rao, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 625–694.
- [⁹] K. Shingu, S. Hagishita, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4371–4374.
- [¹⁰] G. Kresze, W. Runge, E. Ruch, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 756, 112–127.
- [¹¹] [^{11a}] P. I. Dem'yanov, I. M. Styrkov, D. P. Krut'ko, M. V. Vener, V. S. Petrosyan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 265–288. – [^{11b}] C. Lambert, P. v. R. Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6377–6389.
- [¹²] K. H. Dötz, J. Glänzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1036–1037.
- [¹³] [^{13a}] P. Hofmann, M. Hämerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 908. – [^{13b}] P. Hofmann, M. Hämerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769–789.
- [¹⁴] [^{14a}] M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2379–2388. – [^{14b}] W. D. Wulff, K.-S. Chan, P.-C. Tang, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2293–2295. – [^{14c}] A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3471–3474.
- [¹⁵] [^{15a}] W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642–3659. – [^{15b}] K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235–1252. – [^{15c}] C. A. Merlic, D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7418–7420. – [^{15d}] B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tribbitt, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784–10798. – [^{15e}] H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 557–560. – [^{15f}] K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *222*, 291–298.
- [¹⁶] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1988**.

[328/94]