

Pentacarbonyl(tellurobenzaldehyd)wolfram: Erzeugung, Thermolyse und Reaktionen mit konjugierten Dienen

Helmut Fischer ^{*}, Angelika Früh und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz (Deutschland)

(Eingegangen den 28. März 1991)

Abstract

Benzylidene(pentacarbonyl)tungsten reacts with tellurocyanate, $[\text{TeCN}]^-$, by insertion of the tellurium atom into the benzylidene–tungsten bond to give pentacarbonyl(tellurobenzaldehyd)tungsten (**3**). The complex **3** is thermally very labile. When thermolyzed the binuclear tellurobenzaldehyd-bridged complex $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\{\mu_2-\eta^1, \eta^2-\text{Te}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}$ (**4**) is formed. The reaction of **3** with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene affords $(\text{CO})_5\text{W}[\text{TeC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2]$ (**7**). In solution, two isomers of **7** are detectable, the phenyl group occupying the equatorial position in both. The [4+2]-cycloaddition of cyclopentadiene to **3** is stereoselective. Two isomers, *exo*-**8** [Ph *exo* and $(\text{CO})_5\text{W}$ *endo*] and *endo*-**8** [Ph *endo* and $(\text{CO})_5\text{W}$ *exo*], are formed in the ratio 11/1. The structure of the main isomer *exo*-**8** is confirmed by an X-ray analysis.

Zusammenfassung

Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram reagiert mit Tellurocyanat, $[\text{TeCN}]^-$, unter Einschlebung des Telluratoms in die Benzyliden-Wolfram-Bindung zu Pentacarbonyl(tellurobenzaldehyd)wolfram (**3**). Der Komplex **3** ist sehr thermolabil. Bei der Thermolyse entsteht der zweikernige Tellurobenzaldehyd-verbriekte Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\{\mu_2-\eta^1, \eta^2-\text{Te}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}$ (**4**). Die Reaktion von **3** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ergibt $(\text{CO})_5\text{W}[\text{TeC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2]$ (**7**). In Lösung liegt **7** in zwei isomeren Formen mit der Phenylgruppe jeweils in der äquatorialen Position vor. Die [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien an **3** ist stereoselektiv. Es entstehen zwei Isomere im Verhältnis 11/1: *exo*-**8** [Ph *exo* und $(\text{CO})_5\text{W}$ *endo*] und *endo*-**8** [Ph *endo* und $(\text{CO})_5\text{W}$ *exo*]. Die Struktur des Hauptisomers *exo*-**8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Einleitung

Kürzlich gelang es erstmals, Telluroaldehyde durch Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ mit Tellur [1] bzw. von Aldehyden mit $(\text{Me}_2\text{Al})_2\text{Te}$ [2] gezielt zu erzeugen und deren intermediäres Auftreten durch Abfangen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu belegen. Telluroketone wurden durch Umsetzung von Ketonen mit $(\text{Me}_2\text{Al})_2\text{Te}$ zugänglich und durch die Bildung von [4+2]-Cycloaddukten mit Cyclopentadien nachgewiesen [2].

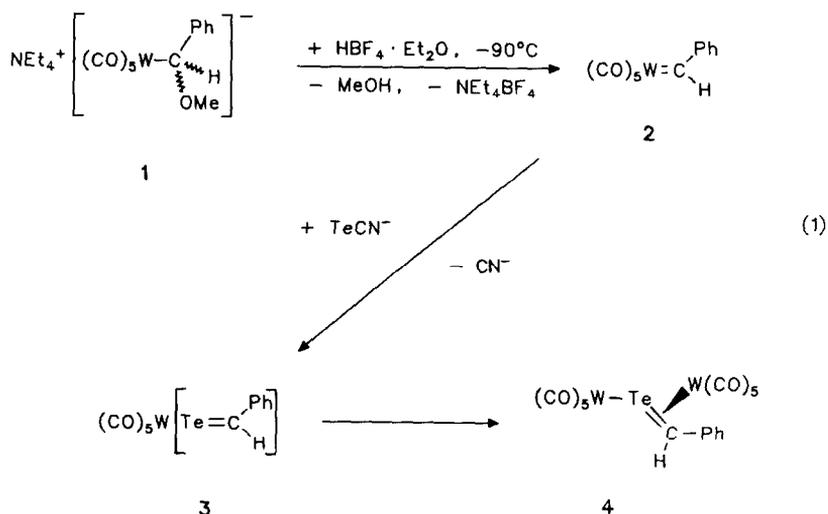
Stabile, isolierbare Telluroaldehyde und -ketone sind hingegen bislang unbekannt. Bei den früher postulierten Telluroketonen [3] dürfte es sich aufgrund der publizierten Eigenschaften um oligomere Produkte handeln. In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen lassen sich Telluroaldehyde und -ketone dagegen aufbauen und durch Verknüpfung mit dem Metall stabilisieren. Auf diese Weise sind sowohl einkernige [4–8] als auch zweikernige Komplexe [9,10], in denen der $\text{Te}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ -Ligand eine Brückenfunktion übernimmt, herstellbar. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Komplexe mit elektronenreichen Metall-Ligand-Fragmenten wie z. B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}$ [4], $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}$ [6] oder $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ [9]. Über die Reaktivität und die potentielle synthetische Nutzung dieser Telluroaldehyd-Komplexe ist noch wenig bekannt. Die Reaktivität wurde bisher lediglich anhand einiger typischer Grundreaktionen studiert, wie z. B. der unter Bildung von Olefinen verlaufenden Thermolyse von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2[\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-Te}=\text{CR}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [10] oder der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}[\text{Te}=\text{CH}_2]$ mit HCl bzw. MeI/BH_4 [4] [Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}(\text{TeMe})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Cl}$ bzw. Me)].

Während der Telluroaldehydligand in den einkernigen Komplexen η^2 -gebunden vorliegt, läßt sich beim Tellurobenzophenon-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{C}(\text{Ph})_2]$ [7] ausschließlich die η^1 -Form nachweisen, d. h. das Telluroketon ist über eines der beiden freien Elektronenpaare am Telluratom an das Metall gebunden. Bei Thio- [11] und Selenobenzaldehyd-Komplexen [12] $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{CF}_3, \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}$) wiederum liegen beide Formen (η^1 und η^2) in einem dynamischen Gleichgewicht nebeneinander vor, wobei (a) beim Wechsel von Chrom- zu Wolfram-Komplexen, (b) beim Wechsel von Thio- zu Selenaldehyd-Komplexen und (c) mit steigendem π -Akzeptorvermögen der Heteroaldehydliganden eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung η^2 -Isomer beobachtet wird.

Die Reaktivität dürfte bei den Komplexen des Typs $\text{L}_n\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]$ jedoch wesentlich von der Art der Bindung des Heteroalkens $\text{X}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ beeinflusst werden. Darauf deuten jedenfalls die Ergebnisse von präparativen, kinetischen und mechanistischen Studien der Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit konjugierten Dienen [13], elektronenreichen Alkinen [14] und Olefinen [15] hin. Bevorzugt dürfte bei den Heteroaldehyd-Komplexen das $\eta^1(E)$ -Isomer reagieren. Alle Cycloadditionen sind regio- und stereoselektiv. Wir berichten nun über die Erzeugung und die Thermolyse von Pentacarbonyl(tellurobenzaldehyd)wolfram sowie über die ersten Reaktionen eines koordinierten Telluroaldehyds mit konjugierten Dienen.

Erzeugung und Thermolyse von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$

Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram (**2**) [16] reagiert bereits bei -90°C in Dichlormethan/Pentan (1:1) praktisch augenblicklich mit Bis(triphenylphosphan)iminium-tellurocyanat. Die ursprünglich dunkelrote Lösung färbt sich unter Bildung von Pentacarbonyl(tellurobenzaldehyd)wolfram (**3**) blauviolett (Gl. 1). Die thermolabile Verbindung **2** muss nicht in reiner Form eingesetzt werden, es reicht vielmehr aus, sie bei -90°C in CH_2Cl_2 durch Abspaltung der Methoxygruppe aus dem Wolframat **1** [17] mit Hilfe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu erzeugen [16b] und, nach Chromatographie und Einengen des Eluats, unmittelbar mit $[\text{TeCN}]^-$ in CH_2Cl_2 umzusetzen.

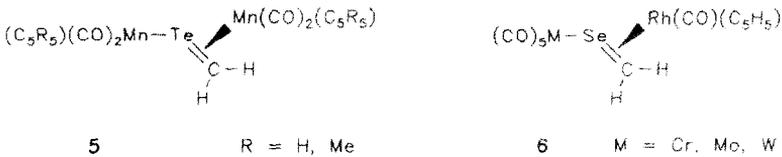


Der Komplex **3** ist sehr reaktiv und extrem thermolabil. Er reagiert rasch mit den bei der Synthese entstehenden Cyanidionen. Dies lässt sich durch Zugabe von Pentan und anschließende Filtration über Kieselgel teilweise unterdrücken. Trotzdem gelang es bisher nicht, **3** in reiner Form zu isolieren oder spektroskopisch vollständig zu charakterisieren. Es war daher nicht möglich, die Gleichgewichtskonstante für das η^1/η^2 -Isomerengleichgewicht zu bestimmen, die blaue Farbe der Lösung lässt jedoch darauf schließen, dass das η^1 -Isomer noch zu einem erheblichen Anteil im Gleichgewicht vorliegt. Der Nachweis für die Bildung von **3** basiert hauptsächlich auf dem Thermolyseprodukt, dem Tellurobenzaldehyd-verbrückten zweikernigen Komplex **4**, und den charakteristischen Reaktionen mit konjugierten Dienen.

Erwärmt man die bei der Chromatographie anfallende blaviolette Lösung von **3** auf -60°C , dann färbt sie sich rotbraun. Unter formaler Eliminierung eines Moleküls "Te=C(Ph)H" pro jeweils zwei Moleküle **3** entsteht der Tellurobenzaldehyd-verbrückte zweikernige Komplex **4**. Ähnlich wie bei **3** werden auch bei der Thermolyse der analogen Thio- und Selenobenzaldehydwolfram-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ [11,12] in inerten Solvenzien wie Hexan oder Dichlormethan die entsprechenden zweikernigen Komplexe gebildet [18,19]. Diese Reaktionen verlaufen allerdings wesentlich langsamer, die Stabilität der einkernigen Komplexe nimmt in der Reihe X = S, Se, Te stark ab.

In **4** ist der Tellurobenzaldehydligand an ein $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment η^1 - und an das andere η^2 -gebunden, man beobachtet im $\nu(\text{CO})$ -Spektrum zwei deutlich getrennte Pentacarbonyl-Bandengruppen. Diese sind mit denjenigen der analogen Selenverbindungen vergleichbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist jeweils zwei Resonanzen für die *cis*- und *trans*-CO-Gruppen auf. Ein (zumindest bezüglich der NMR-Zeitskala) rascher Austausch der Positionen der beiden $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppen kann damit ausgeschlossen werden. Für die $(\text{CO})_5\text{W}[\eta^1\text{-Te}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ -Teilstruktur sind zwei Isomere (*E* und *Z*) möglich. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt jedoch zwischen -70 und $+30^\circ\text{C}$ nur ein Signal für das aldehydische Proton. Die beiden Isomere

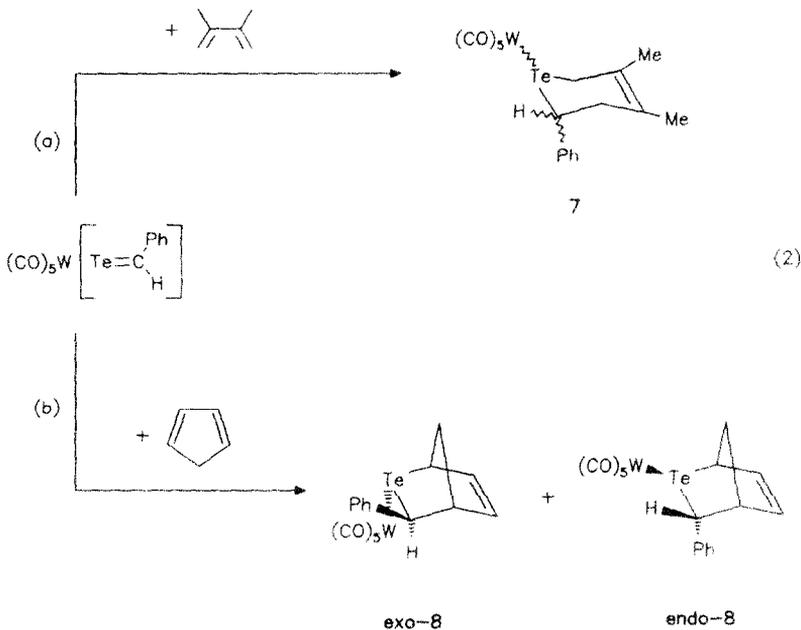
wandeln sich also entweder schnell ineinander um oder der Anteil einer der beiden Formen am Gemisch liegt bei einer langsamen Isomerisierung unterhalb der Nachweisgrenze. Entsprechendes gilt für die analogen Selenobenzaldehyd-Komplexe [18]. Bei Telluro- und Selenoformaldehyd-Komplexen wie z. B. **5** [9.10] und **6**



[8] beobachtet man hingegen jeweils zwei deutlich getrennte Dubletts für die beiden Aldehydwasserstoffe. Dies legt den Schluss nahe, dass bei **4** keine rasche *E/Z*-Isomerisierung erfolgt, sondern nur ein Isomer vorliegt. Dabei dürfte es sich um das *E*-Isomer handeln.

Reaktionen von **3** mit konjugierten Dienen

Der Komplex **3** reagiert bereits bei -70°C mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter [4 + 2]-Cycloaddition zum Tellurocyclohexen-Komplex **7** (Gl. 2). Die als Konkurrenzreaktion ablaufende Thermolyse von **3** zu **4** lässt sich auch mit einem hohen Überschuss an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht vollständig unterdrücken. Rascher als mit 2,3-Dimethylbutadien reagiert **3** mit Cyclopentadien. Die resultierenden Tellurobicyclo[2.2.1]hept-5-en-Komplexe *exo*-**8** und *endo*-**8** lassen sich daher auch mit einer wesentlich höheren Gesamtausbeute erhalten. Nach Chromatographie können die Verbindungen **7** und *exo*-**8** in reiner Form erhalten werden.



Der Komplex **7** ist sehr thermolabil und zersetzt sich, auch im festen Zustand, schon bei 0 °C rasch, *exo*-**8** ist bei Raumtemperatur über mehrere Stunden stabil. Im IR-Spektrum unterscheidet sich **7** und **8** nur wenig von den entsprechenden Thio- und Seleno-Komplexen.

Im Gegensatz zu Thio- und Selenocyclohexen-Komplexen lassen sich bei **7** in Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch bei -10 °C zwei Isomere (**7-A** und **7-b**, Verhältnis 1.4:1) nachweisen, die sich chromatographisch nicht auftrennen lassen. Aufgrund der Kopplungskonstanten von ³J(H,H) für das jeweilige C(Ph)H-Atom von 12.3 und 2.4 Hz (**7-A**) bzw. 12.1 und 3.2 Hz (**7-B**) muss angenommen werden, dass die Phenylgruppe bei beiden Isomeren die quasi-äquatoriale Stellung einnimmt. Die beiden Konformere unterscheiden sich also durch die Lage des (CO)₅W-Fragments (äquatorial bzw. axial). Der Vergleich der Resonanzen der C(6)H-Methylenkohlenstoffatome von **7-A** bzw. **7-b** mit denen des nichtkomplexierten 4,5-Dimethyl-2-phenyl-tellurocyclohex-4-ens [1] legt nahe, dem im Gleichgewicht geringfügig überwiegenden Isomer die Konformation mit dem (CO)₅W-Fragment in äquatorialer Position zuzuordnen. Die gleiche Konformation wurde auch für die analoge Selenverbindung (**7-Se**) vorgeschlagen [13d]. Während jedoch der Anteil desjenigen Konformers mit dem (CO)₅W-Fragment in axialer Position im Gleichgewicht bei **7** bei ca. 42% liegt, beträgt er bei **7-Se** nur ca. 1%. Auch bei 1,3-Dithiocyclohexan-Komplexen ist das Konformere mit dem Metall-Ligand-Fragment in äquatorialer Stellung im allgemeinen stark bevorzugt. Bei (CO)₅Cr[SCH₂SCH₂CH₂CH₂] ist es das einzige nachweisbare Isomer [20], bei (CO)₄Fe [SCH₂SCH₂CH₂CH₂] wurde es durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert [21]. Auffallend ist der relativ hohe Anteil des zweiten Isomers bei **7** (**7-B**). Dies dürfte auf sterische Wechselwirkungen von *eq*-(CO)₅W mit *eq*-Ph in **7-A** zurückzuführen sein. Dafür spricht auch, dass beim diphenylsubstituierten Komplex (CO)₅W[SeCPh₂CH₂CMe=CMeCH₂] (**11**, siehe unten) dasjenige Konformer mit dem (CO)₅W-Fragment in axialer Stellung so stark begünstigt ist, dass unterhalb von Raumtemperatur nur noch dieses nachweisbar ist.

Die Barriere für die pyramidale Inversion an Tellur bei **7** konnte nicht bestimmt werden, weil sich der Komplex in Lösung bereits ab 0 °C rasch zersetzt. Sie muss jedoch deutlich grösser als 57 kJ/mol sein.

Die Reaktion von **3** mit Cyclopentadien [Gl. 2(b)] ist stereoselektiv. Es werden zwei Isomere gebildet (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis ca. 11/1). Im Gegensatz zu **7** fällt bei **8** nach Chromatographie und Umkristallisieren der bevorzugt gebildete Komplex in isomerenreiner Form an. Die Strukturzuweisung für die beiden Isomere kann anhand der Resonanz des C(Ph)H-Wasserstoffs erfolgen: beim Hauptisomer beobachtet man ein leicht verbreitertes Singulett, beim Nebenprodukt hingegen ein Dublett (³J = 3.7 Hz). Die Phenylgruppe nimmt somit im Hauptprodukt die *exo*- (*exo*-**8**), im zweiten Isomer die *endo*-Position (*endo*-**8**) ein. Da eine gleichzeitige *endo*- bzw. *exo*-Stellung von Ph und (CO)₅W aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist, ist anzunehmen, dass das (CO)₅W-Fragment in *exo*-**8** *endo*- und in *endo*-**8** *exo*-ständig ist. Für *exo*-**8** konnte dieser Strukturvorschlag durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten).

Während für die [4 + 2]-Cycloadditionen von Cyclopentadien mit Pentacarbonylchrom- und -wolfram-koordinierten Thio- und Selenobenzaldehyden ebenfalls *exo*-Selektivität beobachtet wurde [*exo*/*endo*-Verhältnis z.B. für M = W: 7.3 (S), 2.6 (Se)] [13f], verlaufen diejenigen mit den nicht-koordinierten Thio- und

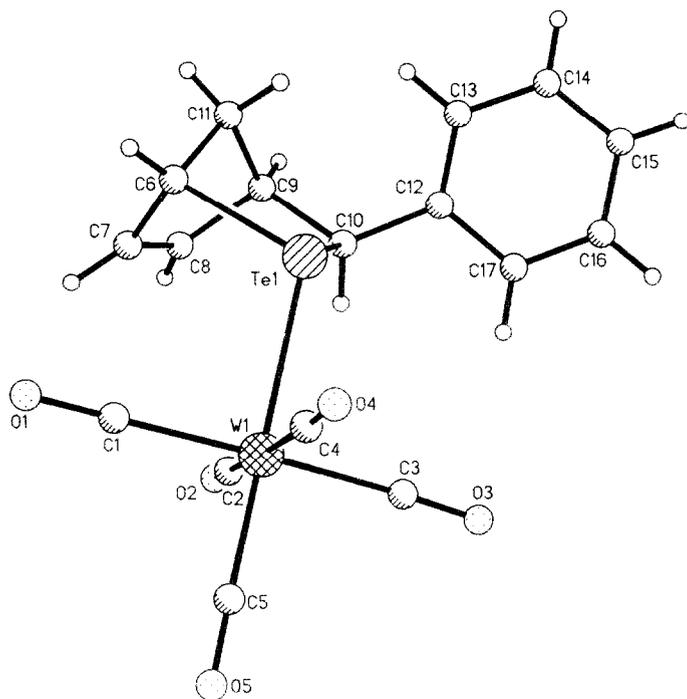


Fig. 1. Struktur von *exo*-**8** im Kristall.

Selenoaldehyden *endo*-selektiv [22]. Dies wurde damit erklärt, dass die Selektivität im wesentlichen durch sterische Wechselwirkungen im Übergangszustand bestimmt wird. Es liegt nahe, die gleiche Argumentation auch für die Reaktion von **3** mit Cyclopentadien [Gl. 2(a)] anzuwenden. Da es sich hierbei um die erste Umsetzung eines Telluroaldehydderivats mit einem cyclischen konjugierten Dien handelt, liegen noch keine Selektivitäts-Vergleichsdaten vor.

Der Vergleich von **8** mit der analogen Schwefel- bzw. Selenverbindung zeigt, dass der Wechsel des Heteroatoms zu charakteristischen Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führt. Die Resonanzen der dem Heteroatom benachbarten Wasserstoffe C(6)H und C(10)H (zur Atomnumerierung vgl. Fig. 1) sowie von C(11)H werden in der Reihe S, Se, Te zunehmend zu tieferem, die von C(8)H und C(9)H hingegen zu höherem Feld verschoben. Dies gilt sowohl für die *exo*- als auch für die *endo*-Komplexe.

Der Komplex **3** kann auch mit 1,3-Cyclohexadien umgesetzt werden. Diese Cycloaddition verläuft noch langsamer als die mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Da einerseits die Ausbeute an Pentacarbonyl(3-phenyl-2-tellurobicyclo[2.2.2]oct-5-en)wolfram nur niedrig und diese Verbindung andererseits sehr zersetzlich ist, wurde auf eine Isolierung in reiner Form verzichtet.

Struktur von *exo*-**8**

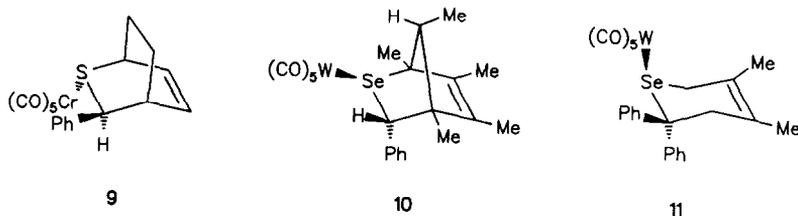
Der Komplex *exo*-**8** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht (Fig. 1, Tab. 1). Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der

Tabelle 1

Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für *exo-8*; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/2}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_i -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.2018(1)	0.1463(1)	0.4475(1)	0.027(1)
C(1)	0.1355(6)	0.0318(3)	0.4202(4)	0.032(2)
O(1)	0.0964(5)	-0.0344(2)	0.4039(4)	0.045(1)
C(2)	0.1815(7)	0.1612(3)	0.2772(5)	0.037(2)
O(2)	0.1687(6)	0.1719(3)	0.1814(4)	0.052(2)
C(3)	0.2712(7)	0.2616(3)	0.4675(4)	0.035(2)
O(3)	0.3156(6)	0.3256(3)	0.4774(4)	0.054(2)
C(4)	0.2080(7)	0.1377(3)	0.6176(5)	0.037(2)
O(4)	0.2047(5)	0.1340(3)	0.7101(3)	0.050(2)
C(5)	0.4234(7)	0.1116(3)	0.4831(5)	0.038(2)
O(5)	0.5514(5)	0.0923(3)	0.5050(4)	0.051(2)
Te(1)	-0.1080(1)	0.1888(1)	0.4219(1)	0.028(1)
C(6)	-0.2691(7)	0.1045(3)	0.3078(5)	0.038(2)
C(7)	-0.2031(7)	0.0875(3)	0.2088(5)	0.042(2)
C(8)	-0.2318(9)	0.1491(4)	0.1381(6)	0.050(2)
C(9)	-0.3113(7)	0.2122(4)	0.1872(5)	0.042(2)
C(10)	-0.1882(6)	0.2649(3)	0.2681(5)	0.035(2)
C(11)	-0.3984(7)	0.1640(4)	0.2561(5)	0.041(2)
C(12)	-0.2404(7)	0.3441(3)	0.3046(5)	0.036(2)
C(13)	-0.3926(8)	0.3606(3)	0.3043(6)	0.047(2)
C(14)	-0.4305(8)	0.4332(4)	0.3434(6)	0.054(2)
C(15)	-0.3199(8)	0.4907(3)	0.3827(6)	0.054(2)
C(16)	-0.1681(8)	0.4740(3)	0.3797(5)	0.047(2)
C(17)	-0.1255(7)	0.4023(4)	0.3434(5)	0.042(2)

Tellurobicyclohept-5-en-Ligand ist über das Heteroatom an das Pentacarbonyl-wolfram-Fragment gebunden. Der Phenylsubstituent und “(CO)₅W” sind *transoid* angeordnet, (CO)₅W nimmt die *endo*- und Ph die *exo*-Position ein. Die gleiche Anordnung wurde auch bei dem überwiegend gebildeten Isomer (**9**) der Reaktion von (CO)₅Cr[S=C(Ph)H] mit 1,3-Cyclohexadien gefunden [13f].



Das Telluratome ist verzerrt pyramidal koordiniert (Winkelsumme: 301.4°). Die Winkel M–X–C(6) und M–X–C(10) sind bei den drei Komplexen *exo-8*, **9** [13f] und **10** [13f] vergleichbar [M–X–C(6): *exo-8*: 111.3(2), **9**: 112.3(1), **10**: 113.8(1)°; M–X–C(10): *exo-8*: 109.5(2), **9**: 109.0(1), **10**: 110.6(1)°]. Aufgrund des starren bicyclischen Systems ist der nicht-bindende Abstand zwischen den beiden Brückenkopfatomen C(6) und C(10) in *exo-8* und in **10** nahezu gleich (*exo-8*: 2.294 Å, **10**: 2.317 Å). Dies führt dazu, dass der Winkel C(6)–X–C(10) mit steigendem Radius des Heteroatoms deutlich abnimmt [X = Se (**10**): 86.1(2)°; X = Te (*exo-8*):

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in *exo-8* (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1)

<i>Abstände</i>			
W(1)–C(1)	2.017(5)	W(1)–C(2)	2.032(6)
W(1)–C(3)	2.033(6)	W(1)–C(4)	2.044(6)
W(1)–C(5)	1.991(6)	W(1)–Te(1)	2.784(1)
C(1)–O(1)	1.170(6)	C(2)–O(2)	1.146(8)
C(3)–O(3)	1.143(7)	C(4)–O(4)	1.126(8)
C(5)–O(5)	1.146(7)	Te(1)–C(6)	2.220(5)
Te(1)–C(10)	2.214(5)	C(6)–C(7)	1.492(9)
C(6)–C(11)	1.529(8)	C(7)–C(8)	1.325(9)
C(8)–C(9)	1.482(10)	C(9)–C(10)	1.543(7)
C(9)–C(11)	1.512(9)	C(10)–C(12)	1.515(8)
<i>Winkel</i>			
C(2)–W(1)–C(4)	175.4(2)	C(1)–W(1)–C(3)	177.2(2)
C(1)–W(1)–C(5)	89.1(2)	C(2)–W(1)–C(5)	94.2(2)
C(3)–W(1)–C(5)	90.2(2)	C(4)–W(1)–C(5)	89.9(2)
C(1)–W(1)–Te(1)	89.4(2)	C(2)–W(1)–Te(1)	91.9(2)
C(3)–W(1)–Te(1)	91.6(2)	C(4)–W(1)–Te(1)	83.9(2)
C(5)–W(1)–Te(1)	173.7(2)	W(1)–Te(1)–C(10)	109.5(2)
W(1)–Te(1)–C(6)	111.3(2)	Te(1)–C(6)–C(7)	107.1(4)
C(6)–Te(1)–C(10)	80.6(2)	C(7)–C(6)–C(11)	102.1(5)
Te(1)–C(6)–C(11)	97.3(4)	C(7)–C(8)–C(9)	109.6(6)
C(6)–C(7)–C(8)	108.4(6)	C(8)–C(9)–C(11)	101.7(5)
C(8)–C(9)–C(10)	109.4(5)	Te(1)–C(10)–C(9)	102.5(4)
C(10)–C(9)–C(11)	110.0(5)	C(9)–C(10)–C(12)	118.0(5)
Te(1)–C(10)–C(12)	108.7(4)	C(6)–C(11)–C(9)	97.9(8)

80.6(2)°, der Bicyclus in *exo-8* somit wesentlich stärker verzerrt ist als der in **10**. In **9** bzw. **10** beträgt der entsprechende Winkel 96.9(2)° [X = S] bzw. 91.9(4)° [X = Se].

Um sterische Wechselwirkungen zu minimieren, steht der Heterocyclus auf Lücke zu den vier *cis*-CO-Gruppen [Diederwinkel: C(2)–W–Te–C(6): 62.4(2)°; C(2)–W–Te–C(10): –24.9(2)°]. Die in Richtung des Tellurobicyclus orientierte CO-Gruppe [C(2)–O(2)] ist nur geringfügig vom Heterocyclus weggehoben. Im Gegensatz dazu ist C(4)–O(4) mit einem Te–W–C(4)-Winkel von nur 83.9(2)° deutlich zum freien Elektronenpaar am Telluratome hin geneigt. Dies lässt auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen Te und C(4)–O(4) schliessen. Die relative Verkürzung der W–CO(*trans*)-Bindung gegenüber dem Mittelwert der W–CO(*cis*)-Bindungen aufgrund der guten Donoreigenschaften des Tellurobicyclus entspricht in der Grössenordnung der bei **10**.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, CaH₂, P₄O₁₀) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Kieselgel für die Flash-Chromatographie, Fa. Baker, Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Der Ausgangskomplex (**1**) [17] wurde nach Literaturangaben und Cyclopentadien durch Cracken von Dicyclopentadien hergestellt. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien war ein Produkt der Fa. Fluka. Die NMR-

Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf TMS bezogen, zur Atomnumerierung bei der Zuordnung der Resonanzen von **8** vergleiche Fig. 1.

1. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **2**

Eine Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{OMe}]\}$ in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -90°C rasch mit 0.5 ml (3.7 mmol) HBF_4 (54% in Et_2O) versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Nach ca. 1 min Rühren versetzt man mit 30 ml Pentan von -90°C und chromatographiert die erhaltene Lösung sofort bei -75°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1) über Kieselgel. Die dunkelrote Zone wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und bei -80°C im Hochvak. auf ca. 20 ml eingengt. Anschließend gibt man bei -90°C 1.2 g (1.7 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{TeCN}$ in 10 ml CH_2Cl_2 zu, wobei sich die Lösung augenblicklich blauviolett färbt. Nach Versetzen mit 30 ml Pentan von -90°C wird bei -80°C über eine 2 cm dicke Schicht Kieselgel gefrittet und mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1) nachgewaschen.

a. Bis(pentacarbonylwolfram)(μ_2 - η^1, η^2 -tellurobenzaldehyd) (**4**)

Die blauviolette Lösung von **1** wird auf -60°C erwärmt. Dabei färbt sie sich rotbraun. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. bei -70°C wird der Rückstand in Pentan/ CH_2Cl_2 (5 : 1) aufgenommen und im gleichen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert. Die erste von drei roten Zonen enthält **4**. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man **4** in Form dunkelroter Kristalle. Ausb. 180 mg (12% bez. auf **1**). Schmp.: 115 – 117°C (Zers.).

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2102w, 2065m, 2017m, 1999m, 1944vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 8.69$ [s, =CH], 7.3 [m, Ph]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -3°C): $\delta = 68.3$ [C=Te], 126.6, 126.7, 129.3, 148.5 [Ph], 191.4 [*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 120.6 Hz], 195.0 [*trans*-CO], 197.5 [*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 126.4 Hz], 203.3 [*trans*-CO]. UV-Vis (Pentan, Raumtemp.): $\lambda_{\text{max}} = 514$ nm ($\lg \epsilon$ 3.82). MS (bezogen auf ^{184}W und ^{130}Te): $m/z = 868$ [$\text{M}]^+$ und Peaks für $[\text{M} - n\text{CO}]^+$ ($n = 1$ – 10) sowie $[\text{M} - (\text{CO})_5\text{W}]^+$. Analyse: Gef.: C, 23.80; H, 0.76; $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{TeW}_2$ ber.: C, 23.59; H, 0.70%; Mol.-Gew. 865.5.

b. Pentacarbonyl[4,5-dimethyl-2-phenyl-tellurocyclohex-4-en]wolfram (**7**)

Die blauviolette Lösung von **3** (vgl. 1) wird noch vor dem Fritten über Kieselgel mit 12.4 ml (110 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien von -90°C versetzt, 2 bis 5 min gerührt und dann über 2 cm Kieselgel gefrittet. Der blauviolette Komplex wird bei -80°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1) vollständig eluiert. Beim Einengen der vereinigten Eluate bei -70°C verändert sich die Farbe nach rotbraun. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. bei -70°C wird der Rückstand in Pentan/ CH_2Cl_2 (20 : 1) aufgenommen und bei -50°C in diesem Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die erste, hellgelbe Zone enthält **7**. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Unterhalb von 0°C gelbe Kristalle, ab 0°C Zersetzung unter Braunfärbung. Ausb.: 85 mg (8% bez. auf **1**).

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2069m, 1979vw, 1945sh, 1939vs, 1925sh cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C , bezogen auf CHCl_3): Isomer A: $\delta = 1.96$ [s, C(4) CH_3], 2.04 [s, C(5) CH_3], 2.29 [dd, 2J 10.5 Hz, 3J 2.7 Hz, C(3) H_e], 3.13 [pseudo-t, J 13.5 Hz, C(3) H_a], 3.76 [d, 2J 12.1 Hz, C(6) H_a], 4.25 [d, 2J 12.1 Hz, C(6) H_e], 4.93 [dd, 3J 12.3

und 2.4 Hz, C(2)H], 7.3 [m, Ph]; Isomer **B**: $\delta = 1.94$ [s, C(4)CH₃], 1.97 [s, C(5)CH₃], 2.35 [dd, 2J 10.3 Hz, 3J 3.2 Hz, C(2)H_c], 3.08 [pseudo-t, J 13.5 Hz, C(3)H_d], 3.28 [d, 2J 12.4 Hz, C(6)H_a], 4.11 [d, 2J 12.4 Hz, C(6)H_c], 4.72 [dd, 3J 12.1 und 3.2 Hz, C(2)H], 7.3 [m, Ph]. ¹³C-NMR (CDCl₃, -50 °C): $\delta = 14.3$ [C(6)], 20.1 [CH₃ an C(4)], 20.2 [CH₃ an C(5)], 41.0 [C(3)], 49.3 [C(2)], 127.2, 127.3, 129.1, 134.0, 141.9 [Ph, C(4) und C(5)], 197.2 [*cis*-CO], 199.5 [*trans*-CO]. Analyse: Gef.: C, 34.05; H, 2.46; Mol.-Gew. 626 (MS, ¹⁸⁴W und ¹³⁰Te). C₁₈H₁₆O₅TeW ber.: C, 34.65; H, 2.59%; Mol.-Gew. 623.9.

c. Pentacarbonyl(3-phenyl-2-tellurobicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (8)

Die blauviolette Lösung von **3** (vgl. 1) wird vor dem Fritten mit 5 ml (6 mmol) Cyclopentadien in 5 ml CH₂Cl₂ von -90 °C versetzt und dann gefritten. Das Kieselgel wird mit Pentan/CH₂Cl₂ (2:1) nachgewaschen. Die vereinigten blauvioletten Eluate färben sich rasch gelborange. Das Solvens wird im Hochvak. bei -70 °C entfernt und der Rückstand bei -50 °C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Die erste, gelbe Zone wird aufgefangen, das Solvens im Hochvak. entfernt und der Rückstand (*exo*-**8**) aus Pentan umkristallisiert. Orange Kristalle. Ausb.: 320 mg (31% bez. auf **1**). Schmp. 95 °C (Zers.).

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2069w, 1940vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, -30 °C): $\delta = 2.28$ und 2.58 [je d, 2J 11.6 Hz, C(11)H], 2.59 [s, C(9)H], 5.03 [s, C(10)H], 5.20 [s, C(6)H], 6.18 [dd, 3J 5.1 und 3.6 Hz, C(8)H], 6.65 [dd, 3J 5.3 und 2.9 Hz, C(7)H], 7.4 [m, Ph]. ¹³C-NMR (CDCl₃, -20 °C): $\delta = 43.6$ [C(9)], 51.6 [C(11)], 52.5 [C(6)], 65.4 [C(10)], 127.1, 128.4, 129.3, 139.8 [Ph], 137.8 [C(8)], 141.1 [C(6)], 197.4 [*cis*-CO], 198.5 [*trans*-CO]. MS (bez. auf ¹⁸⁴W, ¹³⁰Te): $m/z = 610$ [M]⁺ und Peaks für [M - *n*CO]⁺ (*n* = 1–5), 544 [M - C₅H₆]⁺, 454 [(CO)₅WTe]⁺. Analyse: Gef.: C, 33.38; H, 2.05. C₁₇H₁₂O₅TeW ber.: C, 33.60; H, 1.99%; Mol.-Gew. 607.7.

¹H-NMR-spektroskopisch lassen sich im Rohproduktgemisch noch geringe Mengen (< 10%) von *endo*-**8** nachweisen (CDCl₃, -30 °C): $\delta = 2.42$ und 2.70 [je d, 2J 10 Hz, C(11)H], 2.68 [s, br, C(9)H], 5.09 [s, C(6)H], 5.85 [d, 3J 3.7 Hz, C(10)H], 6.12 [m, C(8)H], 6.57 [dd, 3J 5.5 und 2.7 Hz, C(7)H], 7.4 [m, Ph].

Röntgenstrukturanalyse von exo-8 (vgl. Tab. 2)

Kristalldaten. C₁₇H₁₂O₅TeW. $M_r = 607.7$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, a 8.893(2), b 16.840(5), c 12.072(4) Å, β 105.25(2)°; V 1744 Å³, $D_{\text{ber.}}$ 2.314 g cm⁻³, $F(000)$ 1120, Temp. 0 °C. Ein geeigneter Kristall von *exo*-**8** (Kristallgröße: 0.4 × 0.4 × 0.5 mm³) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Syntex-P3-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Der Kristall wurde im Wyckoff-Scan-Typ vermessen [$\Delta\omega$ 1.4°, Scan-Geschwindigkeit variabel 2.0 bis 29.3°/min, 2θ -Scan-Bereich: 4.0–52.0°]. Es wurden 3419 unabhängige Reflexe gesammelt [2802 mit $F_o > 12.0 \sigma(F_o)$]. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 217 Parametern führte zu $R = 0.028$ und $R_w = 0.039$ [23*].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Klaus Hägele für die Massenspektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 G. Erker und R. Hock, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 181; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 179.
- 2 M. Segi, T. Koyama, Y. Takata, T. Nakajima und S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8749.
- 3 R.E. Lyons und E.D. Scudder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 64 (1931) 530.
- 4 C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C53.
- 5 A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939.
- 6 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 332; *Angew. Chem., Suppl.*, (1983) 396.
- 7 H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C63.
- 8 H. Werner, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 95.
- 9 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem., Suppl.*, (1983) 363.
- 10 W.A. Herrmann, C. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 11 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985) 954.
- 12 (a) H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726; (b) H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 105.
- 13 (a) H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 78; (b) H. Fischer und U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C7; (c) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65; (d) H. Fischer, U. Gerbing und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 155; (e) H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 667; (f) H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 725.
- 14 (a) H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 559; (b) H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1905; (c) H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105; (d) H. Fischer und I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) C1; (e) H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 2095; (f) H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 229; (g) H. Fischer, K. Treier und J. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 305.
- 15 (a) H. Fischer, in K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig, 1991, S. 41; (b) H. Fischer und C. Kalbas, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 16 (a) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7828; (b) H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- 17 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 18 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C21.
- 19 H. Fischer, K. Treier und C. Kalbas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell und G.M. Pring, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1944.
- 21 F.A. Cotton, J.R. Kolb und B.R. Stults, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 239.
- 22 (a) G.W. Kirby, A.W. Lohead und G.N. Sheldrake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1469; (b) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1947; (c) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; (d) M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa und N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1976; (e) E. Vedejs, J.S. Stults und R.G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 5452; (f) P.T. Meinke und G.A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8671.
- 23 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55285, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.