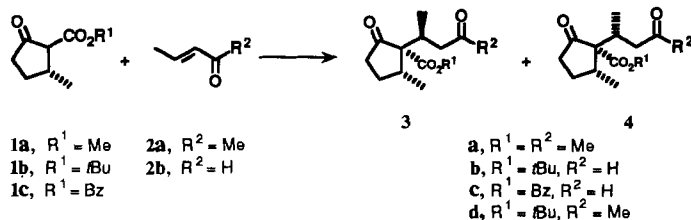


- [5] D. M. Mierke, H. Kessler, *Biopolymers* **1992**, 32, 1277–1282.
 [6] M. Kurz, P. Schmieder, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1341–1342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1329–1331.
 [7] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 507–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 490–536.
 [8] Y. Kim, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.* **1989**, 84, 9–13.
 [9] G. T. Montelione, G. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5474–5475.
 [10] G. T. Montelione, G. Wagner, *J. Magn. Reson.* **1990**, 87, 183–188; G. Wagner, P. Schmieder, V. Thanabal, *ibid.* **1991**, 93, 436–440.
 [11] O. W. Sørensen, *J. Magn. Reson.* **1990**, 90, 433–438.
 [12] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 474–492.
 [13] L. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4481–4484.
 [14] S. Campbell-Burk, P. Domaille, L. Mueller, *J. Magn. Reson.* **1991**, 93, 171–176.
 [15] A. Bax, M. Ikura, L. E. Kay, D. A. Torchia, R. Tschudin, *J. Magn. Reson.* **1990**, 86, 304–318.
 [16] B. Erni, B. Zanolari, H. P. Kocher, *J. Biol. Chem.* **1987**, 262, 5238–5247.
 [17] H. Kessler, A. Müller, H. Oschkinat, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 844–852.

K₂CO₃- oder Cs₂CO₃-katalysierte diastereoselektive Drei-Zentren-Michael-Addition von β -Ketoestern an prostereogene α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen**

Von Nicole Ouvrard, Jean Rodriguez* und Maurice Santelli

Bei unseren Arbeiten^[1] zur Synthese des Prelog-Djerassi-Lactons^[2] kam uns die Idee, daß die Michael-Addition^[3] eines β -Ketoesters an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung ein weiterer attraktiver und direkter Weg zu dem entscheidenden Zwischenprodukt sein könnte. Die (2*S*,3*R*)- β -Ketoester **1**^[4] dienen als Modellssubstrate für unsere Untersuchung (Schema 1). Das richtige (2*R*,3*S*)-Enantiomer kann aus leicht zugänglichem (*S*)-(-)-Pulegon erhalten werden^[1].



Schema 1. Michael-Addition von β -Ketoestern an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

Die diastereoselektive Michael-Addition wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht und ist eine der nützlichsten Methoden zur C-C-Verknüpfung^[5]. Hier berichten wir über eine hochdiastereoselektive Drei-Zentren-Michael-Addition^[6] durch Umsetzung von einfachen chiralen β -Ketoestern mit einer prostereogenen α,β -ungesättigten Carbonylverbindung, die einen stereokontrollierten Zugang zu drei benachbarten stereogenen Zentren ermöglicht^[7].

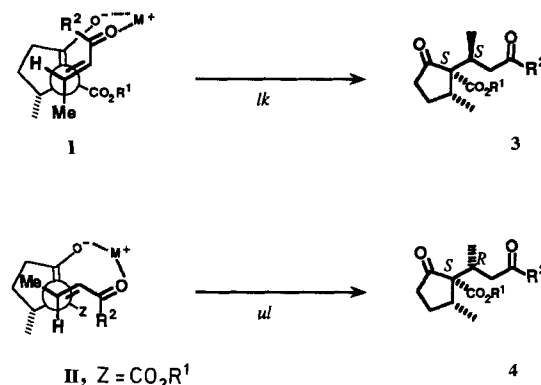
Bei der K₂CO₃- oder Cs₂CO₃-katalysierten Reaktion von **1** mit den Michael-Acceptoren **2** in Aceton wird von den vier möglichen Diastereomeren hochselektiv **3**^[8] gebildet (Reaktion 1–7 in Tabelle 1)^[10]. **3** entsteht in einer Reaktion mit

Tabelle 1. Michael-Addition von **1** an **2** in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten Kalium- oder Caesiumcarbonat.

Reak-	1	2	R ¹	R ²	Bedingungen [a]	Ausb. [%]	3:4 [c]
1	a	a	Me	Me	K ₂ CO ₃ , 40 °C, 6 h	[b]	70:30
2	a	a	Me	Me	K ₂ CO ₃ , 20 °C, 7 d	52	80:20
3	a	b	Me	H	K ₂ CO ₃ , 20 °C, 15 h	78	85:15
4	b	b	<i>t</i> Bu	H	K ₂ CO ₃ , 20 °C, 15 h	65	>95:5
5	b	b	<i>t</i> Bu	H	K ₂ CO ₃ , 57 °C, 3 h	67	77:23
6	c	b	Bz	H	K ₂ CO ₃ , 20 °C, 15 h	65	>95:5
7	b	b	<i>t</i> Bu	H	Cs ₂ CO ₃ , –30 °C, 5 h	70	>95:5
8	b	b	<i>t</i> Bu	H	K ₂ CO ₃ , [d], –30 °C, 5 h	84	15:85
9	b	b	<i>t</i> Bu	H	Cs ₂ CO ₃ [e], –50 °C, 7 h	30	35:65
10	b	b	<i>t</i> Bu	H	K ₂ CO ₃ [f], –20 °C, 5 h	58	20:80
11	c	b	Bz	H	K ₂ CO ₃ [f], –20 °C, 5 h	56	15:85
12	b	a	<i>t</i> Bu	Me	K ₂ CO ₃ [f], –20 °C, 72 h	87	<5:95

[a] Die Reaktionen 1–9 wurden in wasserfreiem Aceton durchgeführt. [b] Quantitativ, Bestimmung durch Gaschromatographie mit einer 20 m-SE-30-Säule. [c] ¹H-NMR-Analyse (200 oder 400 MHz). [d] 0.25 Äquiv. [18]Krone-6. [e] 0.25 Äquiv. Dibenzo-[24]Krone-8. [f] Gemisch von Hexamethylphosphorsäuretriamid(HMPA)/CH₂Cl₂ (5:1) als Lösungsmittel und 0.25 Äquiv. 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (Kryptofix 222).

relativer *lk*-Topizität^[9] über einen cyclischen, synclinalen Übergangszustand **I**^[5b] (Schema 2).



Schema 2. Mögliche cyclische Übergangszustände **I** und **II**.

Die Untersuchung von Molekülmodellen zeigt, daß im Übergangszustand **II** eine starke nichtbindende Wechselwirkung zwischen der Estergruppe des Michael-Donors und dem Carbonylteil der α,β -ungesättigten Verbindung besteht (Schema 2). Der Einfluß von R¹ und R² auf die Diastereoselektivität der Reaktion bei Raumtemperatur oder darunter unterstreicht diesen Befund. So beträgt das Verhältnis 3:4 nur 85:15 für R¹ = Me, R² = H (Reaktion 3), während mit R¹ = *t*Bu oder Bz und R² = H fast ausschließlich **3** erhalten wird (Reaktion 4, 6 und 7).

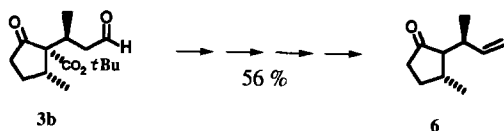
In allen Fällen ist die diastereofaciale Kontrolle vollständig; dies ist wahrscheinlich eine Folge der fast planaren Struktur des Enolats von **1**. Aufgrund der Analogie mit verwandten Systemen kann man erwarten, daß dieses endocyclische Enolat ausschließlich von der dem Methylsubstituenten gegenüberliegenden Seite angegriffen wird^[11]. Die höchste Diastereoselektivität erhält man mit K₂CO₃ bei Raumtemperatur (Reaktion 4 und 6) oder bei –30 °C mit Cs₂CO₃ als Katalysator (Reaktion 7). Interessanterweise war bei einer früheren Untersuchung nur geringe oder keine Stereoselektivität bei der Addition eines einfachen cyclischen oder acyclischen β -Ketoesters an Ethylen-Malonsäuredimethylester mit K₂CO₃ als Base gefunden worden^[7a]. Unsere Ergebnisse scheinen das erste Beispiel für eine Drei-Zen-

[*] Dr. J. Rodriguez, N. Ouvrard, Prof. Dr. M. Santelli
 Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS Centre de St-Jérôme
 boîte D12, F-13397 Marseille Cedex 13 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von Rhone-Poulenc-Rorer (Vitry, Frankreich) gefördert. Dr. J. C. Barrière (Rhone-Poulenc-Rorer) danken wir für hilfreiche Diskussionen.

tren-Diastereoselektivität bei fünfgliedrigen carbocyclischen Ringsystemen zu sein^[5b, 6].

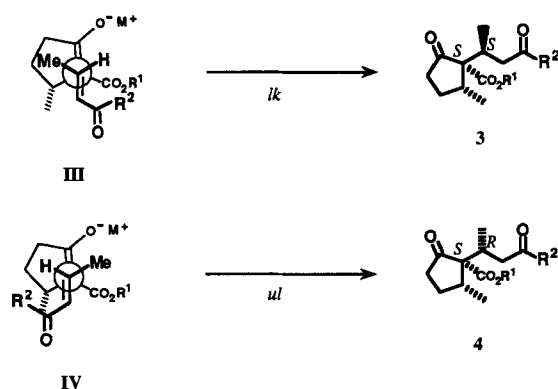
Die Konfiguration von **3** und **4** wurde durch chemische Korrelation mit dem bekannten γ,δ -ungesättigten Keton **6** bestätigt^[12]. Die Synthese von **6** aus **3b** war sehr einfach (Schema 3): Selektive Reduktion der Aldehydfunktion (NaBH_4 , $i\text{PrOH}$, Raumtemperatur), 57%^[12b], Decarboxylierung und Selenoxid-Eliminierung (*o*-Nitrophenylselenocyanat, Bu_3P , CH_2Cl_2 ; 15% *p*-TsOH, C_6H_6 , Rückfluß, dann H_2O_2 , THF, 72% Gesamtausbeute^[12c]). Spektrosko-



Schema 3. Synthese von Keton **6**.

pische und analytische Daten des so erhaltenen **6** glichen denen einer früher auf anderem Wege hergestellten Probe^[12].

Eine leichte Temperaturerhöhung beeinflusst die Diastereoselektivität; wahrscheinlich verläuft die Reaktion dann in geringem Maße über den Übergangszustand **II**. Die Behandlung eines Gemisches von **3a** und **4a** im Verhältnis 60:40 mit K_2CO_3 in Aceton (7 Tage) führt nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen **3** und **4** (vgl. die Reaktionen 1 und 2 sowie 4 und 5). Größer ist der Effekt eines spezifischen Kompleksierungsreagens. So ergibt die Komplexierung des Metall-Ions durch einen Kronenether (Reaktion 8 und 9) oder durch Kryptofix 222 (Reaktion 10–12) eine umgekehrte Diastereoselektivität, und es wird hochselektiv **4** gebildet, das aus der relativen *ul*-Topizität entsteht. Dabei ist wegen der erhöhten Basiszität eine niedrigere Temperatur erforderlich, um Nebenreaktionen zurückzudrängen. Das Verhältnis **3**:**4** ist unabhängig von der Reaktionszeit, die Michael-Addition bleibt also kinetisch kontrolliert. Diese Ergebnisse^[13] sind ein Hinweis auf die Beteiligung des Metall-Ions an der Stabilisierung des cyclischen Übergangszustands **I** (Schema 2). Sie könnten am besten durch die Annahme erklärt werden, daß bei Anwesenheit eines Kompleksierungsmittels der aus dem spezifischen Cryptanden und dem Kation (M^+ in Schema 4) gebildete sperrige Komplex die Ionenpaar-Dissoziation begünstigt^[14] und die Koordination zwischen dem Enolat und der α,β -ungesättigten Verbindung unterdrückt. Diese beiden Tatsachen stimmen mit einem offenen antiperiplanaren Übergangszustand^[15] **IV** überein, der günstiger ist als **III**, in dem die nichtbindende Wechselwirkung zwischen der Estergruppe des Michael-Donors und dem Carbonylteil der α,β -ungesättigten Verbindung vorhanden ist (Schema 4).



Schema 4. Mögliche acyclische Übergangszustände **III** und **IV**.

Tatsächlich erhöht sich die Diastereoselektivität signifikant, wenn $\text{R}^2 = \text{Me}$ anstelle von $\text{R}^2 = \text{H}$ ist (vgl. Reaktion 10 und 12).

Für unsere Interpretation der Ergebnisse nahmen wir einen cyclischen Übergangszustand an, der durch einen Chelatkomplex zwischen dem Enolat und den Carbonylfunktionen charakterisiert ist; er ist eine wichtige Voraussetzung für die Stereokontrolle unter kinetischen Bedingungen. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß die Reaktion bei Anwesenheit eines spezifischen Kompleksierungsmittels durch einen nichtchelatisierten antiperiplanaren Übergangszustand verläuft, wobei sich die Diastereoselektivität umkehrt. Die basenkatalysierte Michael-Addition von β -Ketoestern **1** an eine prostereogene α,β -ungesättigte Carbonylverbindung **2** ist hochdiastereoselektiv und bietet einen attraktiven Zugang zu dem optisch aktiven Prelog-Djerassi-Lacton und verwandten Verbindungen.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5412]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 80796-76-5; **1b**, 144320-35-4; **1c**, 144407-31-8; **2a**, 625-33-2; **2b**, 4170-30-3; **3** ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$), 144320-37-6; **3a**, 144320-36-5; **3b**, 144320-38-7; **3c**, 144320-39-8; **4** ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$), 144407-33-0; **4a**, 144407-32-9; **4b**, 144407-34-1; **4c**, 144407-35-2; **4d**, 144320-40-1.

- [1] S. Hacin, M. Santelli, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6449; *ibid.* **1990**, *46*, 7787.
- [2] Neuere Übersicht: S. F. Martin, D. E. Guinn, *Synthesis* **1991**, 245.
- [3] E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179.
- [4] Für die Darstellung von **1a** aus (*R*)-(+)-Pulegon siehe: J. N. Marx, L. R. Norman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1602; die Verbindungen **1b,c** wurden wie beschrieben (C. F. Murphy, R. E. Koehler, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2429) durch Veresterung von Pulegensäure hergestellt.
- [5] Übersichten: a) K. Tomioka, K. Koga in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1983**, S. 201; b) D. A. Oare, C. H. Heathcock, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 227; c) *ibid.* **1991**, *20*, 87.
- [6] Eine diastereoselektive Drei-Zentren-Michael-Addition wurde erstmals an β -Lacton-Enolaten beobachtet: J. Mulzer, A. Chucholowski, O. Lammer, I. Jibril, G. Huttner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 869.
- [7] Neuere Berichte über den Aufbau von benachbarten quartären und tertiären Kohlenstoffzentren: a) K. Tomioka, K. Yasuda, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1345; b) J. C. Gilbert, T. A. Kelly, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7587; c) T. Kitahara, H. Kurata, K. Mori, *ibid.* **1988**, *44*, 4339; d) M. C. Pirrung, W. L. Brown, S. Rege, P. Laughton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8561.
- [8] Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende analytische und/oder spektroskopische Daten. Zum Beispiel **3c**: farbloses Öl; $\text{R}_f = 0.40$, Ether/Pentan, 1/1; $[\alpha]_D^{25} + 98.4$ (CHCl_3 , $c = 2$); IR (rein): $\nu = 3040, 2970, 2730, 1750, 1725, 1220, 1160 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 1.03 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 1.62 – 1.80 (m, 1H), 1.98 – 2.05 (m, 1H), 2.08 – 2.19 (m, 1H), 2.28 (ddd, $J = 16.8, 10.2, 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 2.34 (m, 1H), 2.44 (dd, $J = 18.4, 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.78 (dq, $J = 16.8, 6.8, 2.7 \text{ Hz}$, 2.99 (d, $J = 16.8, 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 5.07 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H), 5.14 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.19 (m, 5H), 9.69 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.05$ (q), 17.09 (q), 28.79 (t), 30.68 (d), 37.67 (d), 39.33 (t), 46.96 (t), 65.04 (s), 66.71 (t), 128.26 (d), 128.43 (d), 128.61 (d), 135.17 (s), 169.94 (s), 201.49 (d), 207.57 (s); Hochauflösungs-MS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$: 302.1518; gef.: 302.1513.
- [9] a) Entsprechend der Seebach-Prelog-Nomenklatur: D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 654; b) eine topologische Regel für C-C-Bindungsbildungsprozesse zwischen prochiralen Zentren: D. Seebach, J. Golinski, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1413; zit. Lit.
- [10] A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, *Synthesis* **1973**, 316.
- [11] Für bevorzugte *trans*-Alkylierung von verwandten endocyclischen Enolaten mit einem asymmetrischen Zentrum an der β -Position siehe unter anderem: D. A. Evans in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1984**, S. 1; K. Tomioka, K. Yasuda, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *26*, 3247; siehe auch Lit. [6] und [7c].
- [12] a) N. Ouvrard, Dissertation, Universität Marseilles, **1992**. Das Keton **6** wurde auch auf einem anderen Weg hergestellt und vollständig durch seine spektroskopischen und analytischen Daten charakterisiert. Seine Konfiguration wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse der Carbonsäure, die bei der oxidativen Spaltung der Doppelbindung entsteht, bestätigt. **6**: farbloses Öl; $\text{R}_f = 0.42$, Ether/Pentan, 1/9; $[\alpha]_D^{25} + 128.8$ (CHCl_3 , $c = 2$); IR (CCl_4): $\nu = 3080, 2960, 1745, 1640, 920 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H), 1.02 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 3H), 1.26 (m, 1H), 1.63 (dm, $J = 10.3 \text{ Hz}$, 1H), 1.96 (m, 3H), 2.19 (dd, $J = 16.4, 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 2.59 (m, 1H), 4.89 (d, $J = 10.0 \text{ Hz}$, 1H), 4.92 (d, $J = 17.1 \text{ Hz}$, 1H),

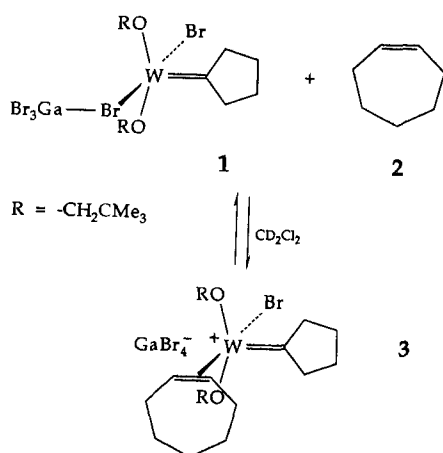
- 5.71 (ddd, $J = 17.1, 10.0, 7.3$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR (50.33 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.28, 20.24, 29.58, 33.68, 36.42, 38.77, 60.88, 114.00, 141.69, 219.74$; korrekte Elementaranalyse; b) C. S. Sell, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1383; c) K. B. Sharpless, M. W. Young, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947; P. A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa, *ibid.* **1976**, *41*, 1485.
- [13] Für ähnliche Effekte von Kronenethern siehe: R. S. Glass, D. R. Dear-dorff, K. Henegar, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2467; T. Takeda, T. Hoshi-ko, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1981**, 797; L. Viteva, Y. Stefanovsky, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4565; L. Viteva, Y. Stefanovsky, C. H. R. Tsvetanov, L. Gorrichon, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 205.
- [14] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2250, zit. Lit.
- [15] Für den früher angenommenen acyclischen Übergangszustand, siehe unter anderem: C. H. Heathcock, D. A. Oare, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3022; Y. Yamamoto, S. Nishii, *ibid.* **1988**, *53*, 3597, zit. Lit.

Nachweis der Carben-Olefin-Intermediate in Metathese-Katalysatoren mit Wolfram in hoher Oxidationsstufe

Von Jacky Kress* und John A. Osborn

Metall-Carben-Olefin-Komplexe werden als Schlüsselintermediate in katalytischen Olefin-Metathese-Reaktionen und in Cycloolefin-Ringöffnungs-Metathese-Polymerisations (ROMP)-Reaktionen postuliert^[1]. Zwar sind einige derartige Komplexe beschrieben worden^[2], diese sind aber nicht metatheseaktiv^[3], vermutlich deshalb, weil das Übergangsmetall in einer niedrigen oder mittleren Oxidationsstufe vorliegt. Addukte von Olefinen an Metall-Alkyliden-Komplexe mit einem Metallzentrum in hoher Oxidationsstufe (d^0)^[4] als Intermediate oder zumindest als Modelle für die meisten katalytisch aktiven Systeme^[1] sind bisher nicht bekannt, obwohl deren Bildung anhand theoretischer Untersuchungen^[6] und aufgrund indirekter experimenteller Befunde^[7] vorhergesagt wurde. Wir berichten nun über die erste Charakterisierung derartiger Alkyliden-Olefin-Komplexe mit d^0 -Metallzentrum, die auch in katalytischen ROMP-Reaktionen von Cycloalkenen als Intermediate auftreten.

Mit Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abb. 1) konnte gezeigt werden, daß Cyclohepten **2** mit dem Wolfram-Cyclopentyliden-Komplex **1**^[8] gemäß Schema 1 in Wechselwirkung tritt. Das Gleichgewicht liegt bei tiefen



Schema 1. Bildung des Wolfram-Carben-Olefin-Addukts **3**.

[*] Dr. J. Kress, Prof. Dr. J. A. Osborn
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
URA au CNRS n° 424
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

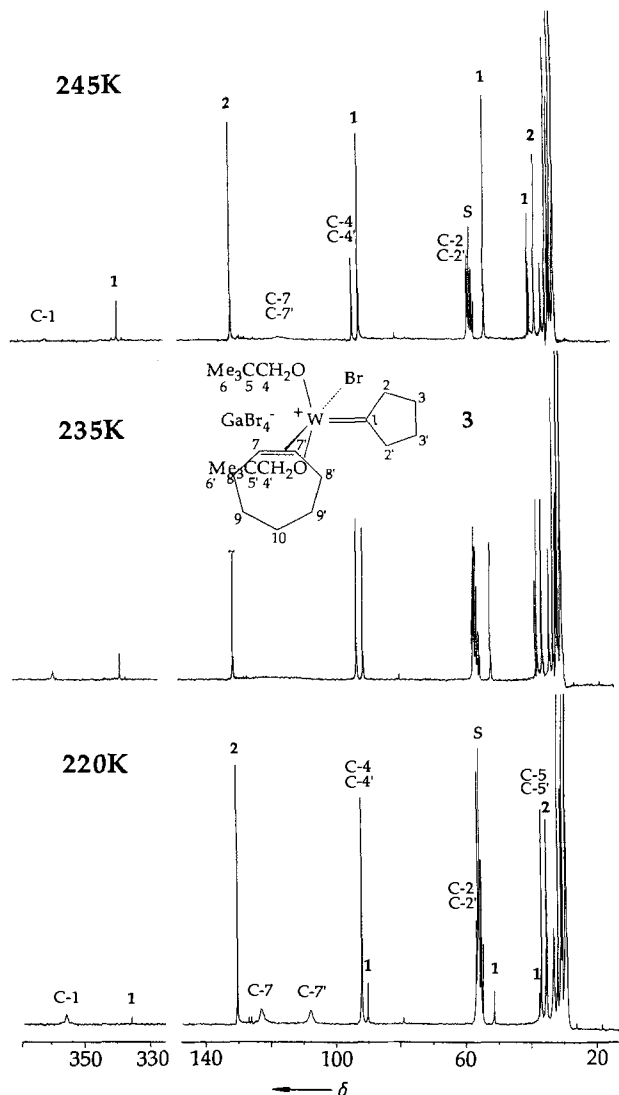


Abb. 1. 50 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung nach Zugabe von 1.8 Äquiv. Cyclohepten **2** zu **1** (0.28 M in CD_2Cl_2 (S)) bei 177 K.

Temperaturen auf der Seite des π -Olefin-Addukts **3** und ist bei hohen Temperaturen in Richtung der beiden Reaktanten verschoben. Bei Temperaturen von 245 K oder darunter kann nach 30 min kein Polycyclohepten nachgewiesen werden^[9]. Die Carben-Olefin-Natur von **3** ist durch ein Signal bei $\delta = 355.3$ ($^1J(\text{W},\text{C}) = 142$ Hz), das dem α -C-Atom der Cyclopentyliden-Einheit zuzuordnen ist, sowie zweier Signale olefinischer Kohlenstoffatome bei $\delta = 124.4$ und 107.8 ($^1J(\text{C},\text{H}) = 165$ Hz)^[10] bei 200 K belegt. Die Annahme, daß GaBr_4^- unter Bildung eines kationischen Komplexes die Koordinationssphäre des Wolframs verlassen hat, basiert auf der großen Tieffeldverschiebung des Alkyliden-Kohlenstoffatoms und auf der deutlich kleineren Kopplungskonstanten $^1J(\text{W},\text{C})$, die gemeinsam belegen, daß das Wolframzentrum in **3** deutlich elektronenärmer ist als im Komplex **1** ($\delta = 335.6$ und $^1J(\text{W},\text{C}) = 169$ Hz^[8c])^[11]. Das Grenzspektrum bei 200 K^[10] ist in Einklang mit einer trigonalbipyramidalen Koordinationsgeometrie (Abb. 1) mit einer „parallelen“, äquatorialen Stellung des Cyclopentyliden-Liganden^[12]. Die Anordnung der beiden Neopentoxo-Liganden bezüglich der Cyclopentyliden-Gruppe entspricht der in **1**^[8c]. Das Olefin befindet sich in apicaler Position, wobei seine C=C- und die W=C-Achse parallel verlaufen und seine „Ebene“ parallel zur Ebene des Cyclopentyliden-Liganden ausgerichtet ist^[14]. Nur aus dieser Konformation heraus ist die nachfolgende Umwandlung in ein Metallacy-