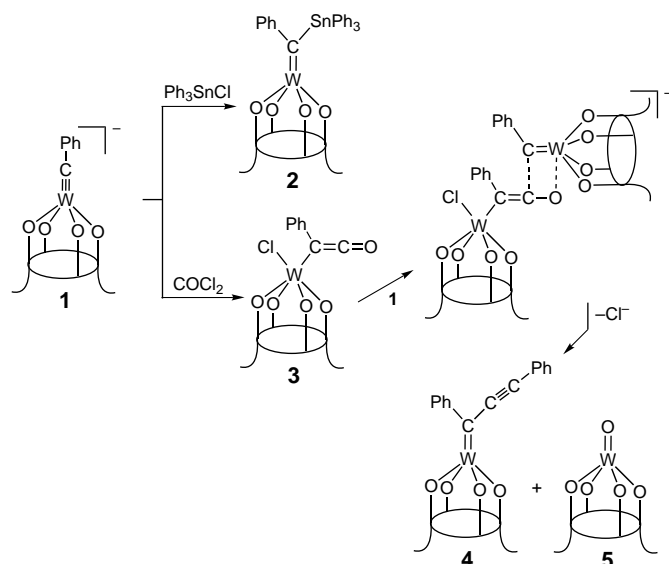


Funktionalisierbare Alkydene: Wolframkomplexe von Phosphanyl-, Amino-, Alkynyl- und Zinnalkylenen und ihre Dimetallderivate**

Silvia Dovesi, Euro Solari, Rosario Scopelliti und
Carlo Floriani*

Ein Heteroatom am Alkydenkohlenstoffatom von Metall-Alkydenkomplexen verschiebt deren Eigenschaften bis in den Grenzbereich der Fischer-Carben-Chemie.^[1] Durch das Heteroatom oder durch die Einführung von funktionellen Gruppen verursachte Änderungen in der Polarisierung der M=C-Bindung erweitern die möglichen Anwendungen des Metall-Alkyldin-Synthons^[2] für die organische Synthese und die Organometallchemie.^[3] Beispielsweise dienen anionische Wolfram-Alkyldinderivate wie [(cal)W≡CPh] **1**^[4] (H₄cal = *p*-*t*Bu-Calix[4]aren; Schema 1) als Ausgangsverbindungen für funktionalisierte Metall-Alkydene.^[5–7] Zur Funktionalisie-



Schema 1. Synthesewege zu funktionalisierten Alkylenen. Das Gegenion M^+ des anionischen Komplexes ist $\text{Mg}_{0.5} \cdot 6 \text{ THF}$.

rung von Alkylenen wurden zwei komplementäre Synthesestrategien entwickelt. Die erste ist die Umsetzung von **1** mit einer Vielzahl von Elektrophilen wie Ph_3SnCl (Schema 1). Das Zinnderivat **2** könnte speziell für Transmetallierungen mit Übergangsmetallderivaten nützlich sein. Die Reaktion von zwei Äquivalenten **1** mit COCl_2 führte direkt zu einem

äquimolaren Gemisch aus **4** und **5**. Der Unterschied in den Löslichkeiten von **4** und **5** ermöglichte es, das Alkynylderivat leicht von der Oxoverbindung abzutrennen. Wurde die Reaktion mit COCl_2 im Überschuß durchgeführt, konnten wir das intermediäre Ketenylderivat **3** abfangen ($\text{C}=\text{C}$ 1.340(7), $\text{C}=\text{O}$ 1.158(6) Å). Dieses reagierte wie erwartet mit einem Äquivalent **1** zu einem äquimolaren Gemisch aus **4** und **5**. Deoxygenierungen von Ketenyl- zu Alkynylverbindungen wurden bereits beschrieben.^[8] Sie verlaufen jedoch über einen völlig anderen Reaktionsweg.

Die Struktur von **4** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[9] Das Calix[4]arenfragment nimmt die für ein hexakoordiniertes Metallzentrum erwartete konisch-elliptische Konformation

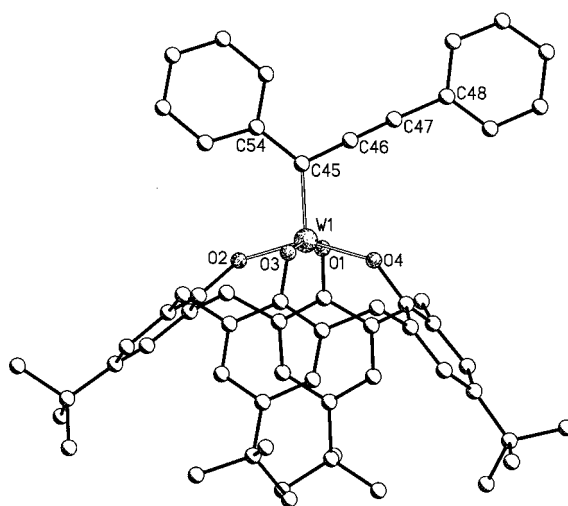


Abbildung 1. Struktur von Komplex **4** im Kristall; Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen, und Bezifferungen wurden nur für die WO_4 - und die $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Einheiten angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: W1-O1 1.987(5), W1-O2 1.822(5), W1-O3 1.977(5), W1-O4 1.856(5), W1-C45 1.931(7), C45-C46 1.39(1), C46-C47 1.25(1).

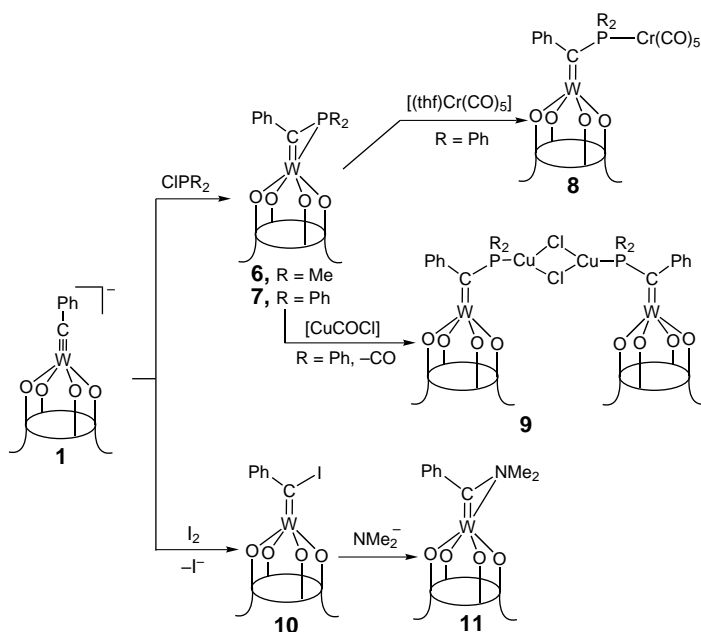
ein.^[4] Die Strukturparameter und die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Der Komplex **4** ist ein recht seltenes Beispiel für ein Alkylden, das einen Alkynylsubstituenten trägt.

Die Nucleophilie von **1**, das reversibel protoniert/deprotoniert und mit $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ (MeOTf) alkyliert werden kann,^[4] wurde zur Synthese von Phosphanylalkylenen^[6] und deren Umwandlung zu Dimetallkomplexen genutzt. Die Umsetzung von **1** mit ClPR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) führte zu **6** und **7** (Schema 2). Bei den η^2 -Phosphanylalkylenen **6** und **7** kann das Phosphoratom noch intermolekulare Bindungen mit anderen Metallen eingehen. Die Reaktion von **7** mit $[(\text{thf})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[10] oder $[\text{CuCOCl}]$ ^[11] führte beispielsweise zu **8** bzw. **9**. Die Komplexbildung von **6** und **7** zeigt, daß es möglich ist, Dimetall-Alkyldenverbindungen herzustellen, und wie sich durch die Komplexbildung Strukturparameter verändern. Der Vergleich der Struktur von $[(\text{cal})\text{W}=\text{CHPh}]$ ^[4c,d] mit denen von **7–9** zeigt interessante Trends. Die PR_2 -Gruppe im Alkylden **7** führte zur Verlängerung der $\text{W}=\text{C}$ -Bindung (von 1.91(2) bei $[(\text{cal})\text{W}=\text{CHPh}]$ auf 1.958(4) Å bei **7**) und der $\text{W}-\text{O}$ -Bindungen. Die $\text{P}-\text{C}$ (Alkylden)-Bindung von **7** ist mit

[*] Prof. Dr. C. Floriani, S. Dovesi, Dr. E. Solari, Dr. R. Scopelliti
Institut de Chimie Minérale et Analytique
Université de Lausanne
BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-6923905
E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (No. 20-53336.98) und von Ciba Spezialchemikalien (Basel, Schweiz) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Synthesen von Amino- und Phosphanylalkylidenen und ihren Dimetallderivaten. Das Gegenion M^+ des anionischen Komplexes ist $Mg_{0.5} \cdot 6THF$.

1.747(4) Å besonders kurz. Bei **9** ist sie mit 1.839(6) Å deutlich länger, während hier die W=C-Bindung auf 1.906(6) Å verkürzt ist. Obwohl die Alkylidengruppe im Metallaphosphacyclopropan **7** eindeutig η^2 gebunden ist (W-P 2.487(1) Å), ist auch die zwitterionische Form $[W-C(Ph)=P^+R_2]$ an der Bindung beteiligt.^[5] Die beschriebenen Daten und unsere Synthese ähneln denen, die Kreissl et al. für kationische Wolframphosphanylcarbenkomplexe beschrieben haben.^[5a,b]

Die Struktur von **9** ist in Abbildung 2 gezeigt.^[9] Die Komplexierung von CuCl spaltete den Metallaphosphacyclopropanring, und es bildete sich wieder die ursprüngliche W=C-Bindung (1.906(6) Å). Die W-O-Bindungslängen folgen mit zwei langen und zwei kurzen Bindungen dem üblichen Trend. Das Calix[4]aren liegt in der üblichen konischen Konformation mit einem pentakoordinierten Metallion vor.^[4]

Ein weiterer interessanter Ansatz, Alkylidene zu funktionalisieren ist in Schema 2 gezeigt. Er gleicht der Methode zur Funktionalisierung von Carbinen nach Lalor et al.^[12] Die Oxidation von **1** mit I_2 führte zu **10**,^[4c] wobei das Iodatome durch eine ganze Reihe weiterer organischer oder metallorganischer Nucleophile substituiert werden kann. Bei der Reaktion mit $NaNMe_2$ entstand das bisher unbekannte Aminoalkyliden **11** (W-C 1.881(7), W-N 2.214(5), C-N 1.416(7) Å).

Experimentelles

4: Die Zugabe einer Lösung von $COCl_2$ (0.5 mL, 1.93 M, 0.97 mmol) in Toluol (100 mL) zu einer gelben Suspension von **1** (2.41 g, 1.77 mmol) in THF (120 mL) führte zu einer dunkelbraunen Lösung. Nach Zugabe von Dioxan (1 mL) entstand eine Suspension, die ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Der Feststoff aus Magnesiumchlorid und **5** wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedunstet. Es blieb ein brauner Feststoff zurück (Ausbeute: 0.83 g). 1H -NMR ($[D_6]Benzol$, 400 MHz, 298 K): δ = 7.93 (m, 2H; ArH), 7.48 (m, 2H; ArH), 7.34 (m, 2H; ArH), 7.05 (s, 8H;

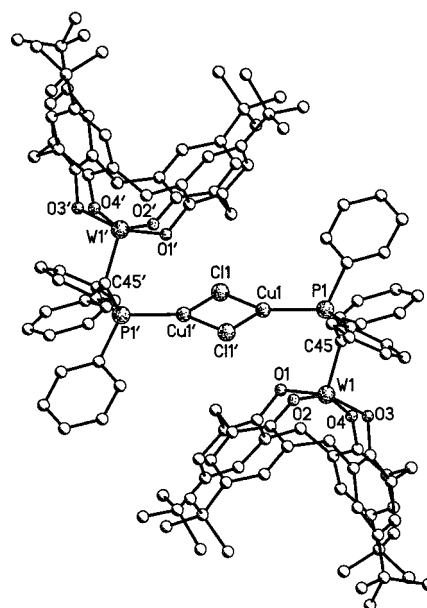


Abbildung 2. Struktur von Komplex **9** im Kristall; Wasserstoffatome und die Toluolmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen, und Bezifferungen wurden nur für die Metall- und Sauerstoffatome sowie für die verbrückende $=C(Ph)-PPh_2$ -Einheit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: W1-O1 1.964(4), W1-O2 1.852(4), W1-O3 1.970(4), W1-O4 1.856(4), W1-C45 1.906(6), Cu1-Cl1 2.272(2), Cu1-Cl1' 2.291(2), Cu1-P1 2.166(2), P1-C45 1.839(6). Mit einem Strich gekennzeichnete Zentren werden durch folgende Symmetrieoperation erhalten: $-x, -y, -z$.

ArH), 7.00 (m, 2H; ArH), 6.67 (m, 1H; ArH), 6.58 (m, 1H; ArH), 5.06 (d, J = 12.7 Hz, 4H; *endo*-CH₂), 3.21 (d, J = 12.7 Hz, 4H; *exo*-CH₂), 1.06 (s, 36H; *t*Bu), 0.86 (m, 3H; Pentan); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 250.9 (s, $J(C,W)$ = 186.4), 153.7 (s, $WCC \equiv CPh$). Kristalle für die Strukturanalyse wurden aus Pentan gezüchtet.

7: Eine Lösung von Ph_2PCl (0.94 g, 4.24 mmol) in THF (50 mL) wurde tropfenweise zu einer gelben Suspension von **1** (5.76 g, 4.23 mmol) in THF (160 mL) gegeben. Nach Zugabe von Dioxan (2 mL) wurde ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das rote Filtrat zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wurde durch partielles Lösen in Toluol (150 mL) gereinigt. Der weiterhin unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und das verbliebene rote Filtrat zur Trockene eingedunstet. Der dabei erhaltene, rote Feststoff wurde in Pentan (50 mL) suspendiert und abfiltriert (Ausbeute: 70%). Elementaranalyse (%): ber. für $7 \cdot 0.5 C_5H_{12} (C_{65.5}H_{73}O_4PW)$: C 69.06, H 6.46; gef.: C 68.9, H 6.44; 1H -NMR ($[D_6]Benzol$, 400 MHz, 298 K): δ = 7.97 (m, 2H; ArH), 7.73 (m, 4H; ArH), 7.28 (m, 2H; ArH), 7.10 (s, 8H; ArH), 6.97 (m, 6H; ArH), 6.78 (m, 1H; ArH), 4.69 (d, J = 13.2 Hz, 4H; *endo*-CH₂), 3.21 (d, J = 13.2 Hz, 4H; *exo*-CH₂), 1.09 (s, 36H; *t*Bu), 0.86 (m, 3H; Pentan); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 249.6 (d, $J(C,P)$ = 37.9); ^{31}P -NMR ($[D_6]Benzol$, 298 K): δ = -86.8 (m, $CPPh_2$). Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Diethylether gezüchtet.

9: CuCl (0.13 g, 1.31 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer roten Lösung von **7** (1.42 g, 1.24 mmol) in THF (100 mL) gegeben. Mit dem Austausch der Stickstoffatmosphäre durch CO entstand eine dunkelrote Lösung. Diese wurde zur Trockene eingedunstet und der Rückstand in Pentan (30 mL) suspendiert und abfiltriert (Ausbeute: 72%). Elementaranalyse (%): ber. für $9 \cdot 0.5 C_5H_{12} (C_{128.5}H_{140}Cl_2Cu_2O_8P_2W_2)$: C 63.5, H 5.94; gef.: C 63.3, H 5.78; 1H -NMR ($[D_6]Benzol$, 400 MHz, 298 K): δ = 8.48 (m, 8H; ArH), 8.31 (m, 4H; ArH), 7.31 (m, 6H; ArH), 7.05 (m, 8H; ArH), 6.92 (s, 16H; ArH; überlappend mit m, 2H; ArH), 6.72 (m, 2H; ArH), 4.59 (d, J = 11.5 Hz, 8H; *endo*-CH₂), 3.04 (d, J = 11.5 Hz, 8H; *exo*-CH₂), 1.03 (s, 72H; *t*Bu), 0.86 (m, 3H; Pentan); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 258.1 (m, CWP); ^{31}P -NMR ($[D_6]Benzol$, 298 K): δ = 20.4 (m, $CPPh_2Cu$). Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol gezüchtet.

11: Komplex **10**^[4c] (1.22 g, 1.12 mmol) wurde bei $-40^\circ C$ zu einer Lösung von Me_2NLi (75.0 mg, 1.14 mmol) in THF (100 mL) gegeben. Es bildete

sich eine braune Lösung, die zwei Tage gerührt wurde. Die flüchtigen Komponenten wurden entfernt, und zu der verbleibenden roten Lösung wurde Et₂O (80 mL) gegeben. Ein weißer Feststoff wurde abfiltriert, die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt, und Pentan (40 mL) wurde zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 68.6%). Elementaranalyse (%): ber. für **11** (C₅₅H₆₆N₂O₄W; Kristalle aus Et₂O/MeCN): C 65.8, H 6.63, N 2.79; gef.: C 65.9, H 6.67, N 2.62; ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 400 MHz, 298 K): δ = 7.53 (m, 2H; ArH), 7.35 (m, 2H; ArH), 7.18 (s, 8H; ArH), 6.64 (m, 1H; ArH), 4.83 (d, J = 12.2 Hz, 4H; *endo*-CH₂), 3.40 (s, 6H; NMe₂), 3.33 (d, J = 12.2 Hz, 4H; *exo*-CH₂), 1.20 (s, 36H; *t*Bu), 0.07 (m, 3H; MeCN).

Eingegangen am 22. März 1999 [Z13197]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2388–2391

Stichwörter: Alkylidene • Calixarene • Carbene • P-Liganden • Wolfram

- [1] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [2] a) J. Feldman, R. R. Schrock, *Progr. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 1; b) R. R. Schrock, *Alkylidene Complexes of the Earlier Transition Metals in Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, Kap. 3; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158–65; d) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446.
- [3] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.3; b) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.4; c) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.5.
- [4] a) L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3051–3053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2825–2827, zit. Lit.; b) L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 823–824, zit. Lit.; c) L. Giannini, E. Solari, S. Dovesi, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2784–2796; d) L. Giannini, G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2797–2807.
- [5] a) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**, Kap. 4; b) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**, Kap. 5; c) G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6570–6571.
- [6] a) F. R. Kreissl, J. Ostermeier, C. Ogric, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 289–292; b) T. Lehotkay, K. Wurst, P. Jaitner, F. R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 523, 105–110; c) S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organometal. Chem.* **1994**, 475, 157–166.
- [7] a) L. Weber, G. Dembeck, H.-G. Stammer, B. Neumann, M. Schmidtman, A. Müller, *Organometallics* **1998**, 17, 5254–5269, zit. Lit.; b) H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1984**, 3, 1124–1126; c) R. A. Doyle, R. J. Angelici, *Organometallics* **1989**, 8, 2207–2214; d) G. M. Jamison, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, 10, 1954–1959.
- [8] a) F. R. Kreissl, W. Uedelhoven, K. Eberl, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 859; b) F. R. Kreissl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 908–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 860; c) K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch, F. R. Kreissl, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3377–3380.
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: C₅₉H₆₂O₄W, M_r = 1018.94, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 13.0869(9), b = 19.9462(8), c = 19.1677(14) Å, β = 104.303(6)°, V = 4848.3(5) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.396 g cm⁻³, F(000) = 2088, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ(MoKα) = 2.429 mm⁻¹; Kristallabmessungen 0.34 × 0.25 × 0.18. Die Brechungsdaten wurden auf einem KUMA-CCD bei 143 K gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate gegen F² verfeinert (alle

Nichtwasserstoffatome anisotrop). Für 6669 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)] und 577 Parameter beträgt der konventionell berechnete R-Wert 0.0526 (wR₂ = 0.1276 für 9094 unabhängige Reflexe).^[9c] b) Kristallstrukturanalyse von **9**: C₁₂₆H₁₃₄Cl₂Cu₂O₈P₂W₂ · 2C₇H₈, M_r = 2588.22, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 24.459(4), b = 20.052(2), c = 13.013(2) Å, β = 102.23(2)°, V = 6237.5(15) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.378 g cm⁻³, F(000) = 2648, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ(MoKα) = 2.299 mm⁻¹; Kristallabmessungen 0.42 × 0.36 × 0.31. Die Brechungsdaten wurden auf einem mar345-Image-Plate-Detektor bei 143 K gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate gegen F² verfeinert (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop). Für 9735 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)], 689 Parameter und 99 Restraints beträgt der konventionelle R-Wert 0.0505 (wR₂ = 0.1531 für 11 634 unabhängige Reflexe).^[9c] c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-119248 (**4**) und CCDC-119249 (**9**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] a) W. Strohmeier, K. Gerlach, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 398–406; b) B. Schwederski, W. Kaim, B. Olbrich-Deussner, T. Roth, *J. Organometal. Chem.* **1992**, 440, 145–152.
- [11] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3382–3388.
- [12] T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 457–459.


Photoregulation der Bildung und Dissoziation eines DNA-Duplexes durch *cis-trans*-Isomerisierung einer Azobenzoleinheit**

Hiroyuki Asanuma, Takanori Ito, Takayuki Yoshida, Xingguo Liang und Makoto Komiyama*

In letzter Zeit richtete sich großes Interesse auf chemische Modifikationen von Oligonucleotiden,^[1] und verschiedene Arten der Funktionalisierung wurden erfolgreich durchgeführt. Bisher wurde aber noch nicht über die Herstellung eines modifizierten Oligonucleotids berichtet, das die Fähigkeit zur Duplexbildung als Antwort auf einen äußeren Einfluß reversibel ändern kann. Wenn man DNA-Doppelstränge örtlich und zeitlich vorherbestimmt in zwei Einzelstränge (und umgekehrt) überführen könnte, dann würde sich

[*] Prof. Dr. M. Komiyama, Dr. H. Asanuma, T. Ito, T. Yoshida, X. Liang
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hongo, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-7314
E-mail: mkomi@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Japan Society for the Promotion of Science („Research for the Future“ Program, JSPS-RFTF97I00301) sowie durch ein „Grant-in-Aid for Scientific Research“ vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.