

# Stereochemische Aspekte bei metallacyclischen Neunring-Zirconoxycarbenkomplexen aus (Butadien)zirconocen, Hexacarbonylwolfram und Ketonen oder Aldehyden

Gerhard Erker\*, Friedrich Sosna und Ralf Noe

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. September 1989

**Key Words:** Carbene complexes / Metallacycles, chiral / *trans*-C=C bonds in medium-sized heterocycles / Metallocene complexes, bent / Zirconium complexes

## Stereochemical Aspects with Metallacyclic Nine-Membered Zirconoxycarbene Complexes from Coupling (Butadiene)zirconocene, Hexacarbonyl tungsten, and Ketones or Aldehydes

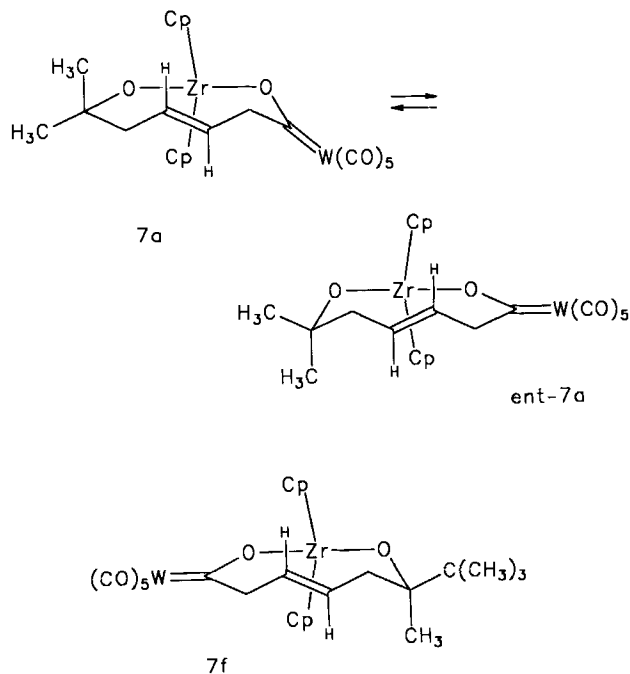
Reaction of (butadiene)zirconocene complexes with  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) and subsequently with ketones or aldehydes  $\text{O}=\text{CR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{alkyl}, \text{alkenyl}, \text{or aryl}$ ) produces the metallacyclic nine-membered zirconoxycarbene complexes  $(\text{RCp})_2\text{ZrOC}[\text{M}(\text{CO})_5]\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CR}^1\text{R}^2\text{O}$  (**7a–r**). The complexes *trans*-**7** contain chiral metallacyclic ring systems. Starting from many ketones two diastereomeric compounds *trans*-**7** and *trans*-**7'** are obtained. From the dynamic  $^1\text{H-NMR}$  spectra an activation barrier of  $\Delta G^\ddagger(317 \text{ K}) = 16.5 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$  has been estimated for the *trans*-**7k**  $[(2R^*)(4,5,6-pS^*)] \rightarrow \text{trans-7k}'$

$[(2R^*)(4,5,6-pR^*)]$  rearrangement. For the *tert*-alkyl-substituted nine-membered metallacycles *trans*-**7f–h** only the respective  $(2R^*)(4,5,6-pS^*)$  isomers have been found. Starting from aldehydes with less sterically demanding alkyl groups mixtures of the *trans*-**7**  $[(2R^*)(4,5,6-pS^*)]$  compounds and their *cis*-**7** isomers are obtained. Using the more bulky bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium moiety for coupling butadiene and  $\text{W}(\text{CO})_6$  with simple aldehydes leads to a large excess of the *trans*-isomers (e. g.  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ : *trans*-**7q**:*cis*-**7q** = 90:10).

Metallacyclische Zirconoxycarbenkomplexe werden durch Umsetzung reaktiver ( $\eta^2$ -Olefin)metallocen-Reagenzien und verwandter Verbindungen mit Carbonylkomplexen vieler Metalle erhalten<sup>1)</sup>. Ausgehend von (Butadien)zirconocen werden durch Umsetzung mit  $L_n\text{M}(\text{CO})$  metallacyclische ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenkomplexe gebildet. Diese reagieren

mit einigen organischen Carbonylverbindungen unter CC-Verknüpfung an der Allyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe zu metallacyclischen Neunringverbindungen<sup>2)</sup>. Durch aufeinanderfolgende Verknüpfung von Butadien mit Hexacarbonylwolfram und Aceton an der Zirconocenmatrix haben wir z. B. den metallacyclischen Zirconoxycarben-Wolframkomplex **7a** erhalten. Prinzipiell könnten dabei zwei isomere Metallheterocycloalkene mit *cis*- oder *trans*-CC-Doppelbindung im Ring gebildet werden (*trans*-**7**, *cis*-**7**). Die hier erhaltene Verbindung **7a** ist chiral; sie enthält eine *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppierung im Neunring. Aus den dynamischen NMR-Spektren<sup>3)</sup> (Koaleszenz der Signale der diastereotopen Methylsubstituenten und Cp-Gruppierungen) haben wir eine Aktivierungsbarriere der Enantiomerisierung von  $\Delta G^\ddagger_{\text{ent}}(323 \text{ K}) = 16.6 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$  für *trans*-**7a** abgeschätzt<sup>2a, 4)</sup>.

Verwendung von Pinakolon liefert auf diesem Weg die Verbindung **7f**, die ein Chiralitätszentrum (C-2) als zusätzliches Chiralitätselement im Ring enthält. Eigentlich müßten deshalb zwei diastereomere Metallkomplexe *trans*-**7f**  $[(2R^*)(4,5,6-pS^*)]$  und *trans*-**7f'**  $[(2R^*)(4,5,6-pR^*)]$ <sup>5)</sup> auftreten. Wir finden (unter Gleichgewichtsbedingungen) in diesem Fall nur eine einheitliche Verbindung (>98%), bei der es sich nach Röntgenstrukturanalyse und hochauflösender  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie um das Racemat *trans*-**7f** handelt<sup>6)</sup>. In *trans*-**7f** nimmt der sperrige *tert*-Butylsubstituent am Neunring eine pseudo-äquatoriale Position ein. Es war offen, ob diese hohe Bevorzugung eines Diastereomers unter Gleichgewichtsbedingungen, die für



stereoselektive Folgereaktionen der Carbenkomplexe **7** von großer Bedeutung ist, auch bei Verwendung kleinerer Substituenten erhalten bleibt oder durch das Einbringen zusätzlicher sterischer Faktoren, z. B. durch Veränderung des gewinkelten Metallocensystems erreicht werden kann. Wir haben deshalb das Addukt von (Butadien)zirconocen mit  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit verschiedenen Ketonen und Aldehyden zu chiralen Zirconoxycarbenkomplexen mittlerer Ringgröße umgesetzt.

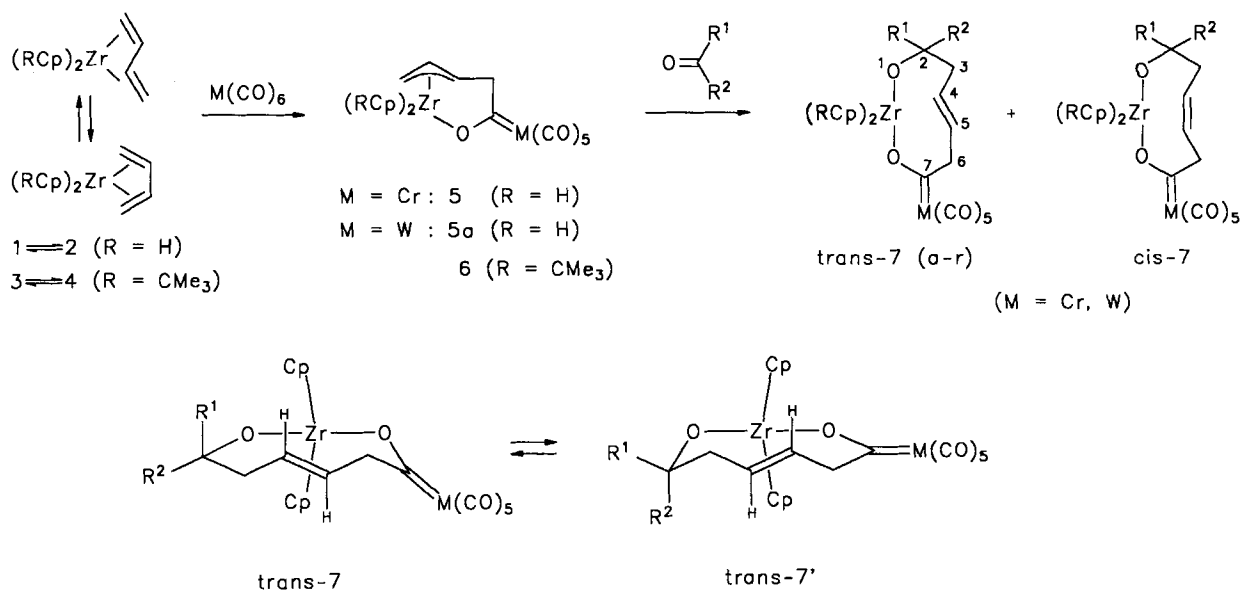
### Ergebnisse und Diskussion

Das Gleichgewichtsgemisch aus (*s-cis*) und (*s-trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen ( $1 \rightleftharpoons 2$ , 55:45) wurde mit Hexacarbonylchrom oder -wolfram zu den metallacyclischen ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenkomplexen **5** bzw. **5a** umgesetzt<sup>7)</sup>. Die Verbindungen **5** und **5a** wurden isoliert und anschließend mit äquimolaren Mengen verschiedener Aldehyde und Ketone in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Mehrzahl der resultierenden Neunringcarbenkomplexe kann in kristalliner Form isoliert werden.

Die Reaktion von **5a** mit Pivalinaldehyd liefert die Verbindung **7g** (84% isoliert). Im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Analysemethoden (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) liegt hier nur eines der beiden möglichen Diastereomeren vor. Die Verbindung ist charakterisiert durch IR-Absorptionen  $\nu(\text{CO}) = 2059, 1961$  und  $1920 \text{ cm}^{-1}$ . Der Carbenkohlenstoff absorbiert im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = 331.1$ . Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt **7g** zwei Cp-Singulets bei  $\delta = 6.31$  und  $6.25$ . Die aus dem Butadien-Baustein stammenden Wasserstoffe absorbieren bei  $\delta = 1.53, 2.25$  (3-, 3'-H),  $3.06, 4.47$  (6-, 6'-H),  $4.77, 5.00$  (5-, 4-H). Die chemischen Verschiebungen sowie ein sehr typischer Satz von Kopplungskonstanten [ $^2J = 11.5 \text{ Hz}$  (3-, 3'-H),  $18.5 \text{ Hz}$  (6-, 6'-H);  $^3J = 10.5 \text{ Hz}$  (3-, 4-H),  $4.3 \text{ Hz}$  (3', 4-H),  $15.1 \text{ Hz}$  (4-, 5-H),  $9.6 \text{ Hz}$  (5-, 6-H),  $4.2 \text{ Hz}$  (5-, 6'-H)] legt nahe, der Verbindung **7g** eine Struktur analog der von **7f** [also dem Diastereomer mit (2*R*\*)(4,5,6-*pS*\*)-Konfiguration und vermutlich pseudoäquatorial angeordneter *tert*-Butylgruppe<sup>6)</sup>] zuzuordnen.

Anders ist es bei den Umsetzungen von **5a** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Aldehyden Isobutyraldehyd, Benzaldehyd oder Propionaldehyd. Die Diastereoselektivität ist bei diesen Reaktionen bei Raumtemperatur bezüglich der Bildung der *trans*-Isomeren ähnlich hoch. In jedem Falle wird jedoch ein Gemisch der beiden Isomeren *trans*-**7** und *cis*-**7** erhalten (siehe Tab. 1). In den NMR-Spektren werden zwei charakteristische Signalsätze beobachtet. Dabei zeigen die beiden Isomertypen [z. B. *trans*-**7m**: (2*R*\*)(4,5,6-*pS*\*) und *cis*-**7m**] in einigen spektroskopischen Daten typische Unterschiede. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Diastereomer *trans*-**7m** durch Signale bei  $\delta = 6.28, 6.26$  (Cp),  $5.00, 4.78$  ( $\text{CH}^4 = \text{CH}^5$ ),  $4.45, 3.10$  (6-, 6'-H),  $2.22, \text{ca. } 1.4$  (3-, 3'-H) und  $3.78$  (2-H) sowie einen Satz von Kopplungskonstanten  $^2J = 12.0 \text{ Hz}$  (3-, 3'-H),  $18.6 \text{ Hz}$  (6-, 6'-H) und  $^3J = 10.3 \text{ Hz}$  (3-, 4-H),  $4.5 \text{ Hz}$  (3', 4-H),  $15.3 \text{ Hz}$  (4-, 5-H),  $9.7 \text{ Hz}$  (5-, 6-H) und  $3.8 \text{ Hz}$  (5-, 6'-H) charakterisiert. Die in der Lösung zu einem Anteil von ca. 45% vorliegende isomere Verbindung *cis*-**7m** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Cp-Singulets bei  $\delta = 6.29$  und  $6.24$ . Die Protonen der  $\text{C}_4\text{H}_6$ -Einheit wurden bei  $\delta = 5.52, 5.34$  ( $\text{CH}^4 = \text{CH}^5$ ), ca.  $4.5, 2.67$  (6-, 6'-H),  $1.94$  und  $1.77$  (3-, 3'-H) gefunden [Kopplungskonstanten  $^2J = 13.3 \text{ Hz}$  (3-, 3'-H),  $10.9 \text{ Hz}$  (6-, 6'-H);  $^3J = 9.9 \text{ Hz}$  (2-, 3-H),  $10.7 \text{ Hz}$  (3-, 4-H),  $6.3 \text{ Hz}$  (3', 4-H),  $10.7 \text{ Hz}$  (4-, 5-H),  $10.9 \text{ Hz}$  (5-, 6-H),  $4.0 \text{ Hz}$  (5-, 6'-H)]. Ähnliche spektroskopische Daten weisen auch die anderen in Tab. 1 aufgeführten Paare diastereomerer Zirconoxycarbenkomplexe *trans*- und *cis*-**7** auf.

Wir haben den ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenkomplex **5a** mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen Acrolein, *trans*-Zimtaldehyd und Methylvinylketon umgesetzt. In allen drei Fällen wird ausschließlich 1,2-Addition an die Carbonylgruppe unter Bildung der metallacyclischen Neunringssysteme **7** beobachtet<sup>2a, 8)</sup>. 1,4-Addition unter Bildung von elfgliedrigen Ringen findet nicht statt. Ausgehend von den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden werden Gemische von *trans*- und *cis*-**7** erhalten. Addition des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons liefert dagegen ein 60:40-Gemisch der diastereomeren



Tab. 1. Diastereomere Carbenkomplexe **7**, erhalten durch Umsetzung von (Butadien)Zr(CpR)<sub>2</sub>, M(CO)<sub>6</sub>(M = Cr, W) und R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=O<sup>a)</sup>

Nr.	M	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	7:7'	trans:cis	<sup>3</sup> J <sub>4,5</sub>	C-3	C-4	C-5	C-6
<b>a</b>	W	H	Me	Me	—	>98:2	14.9	48.7	132.1	127.8	72.0
<b>b</b>	W	Me	Me	Me	—	>98:2	14.7	48.6	132.1	128.0	71.7
<b>c</b>	W	H	Ph	Ph	—	>98:2	<sup>b)</sup>	47.1	132.1	<sup>c)</sup>	71.7
<b>d</b>	Cr	H	Me	Me	—	>98:2	14.3	48.8	132.1	127.4	68.8
<b>e</b>	Cr	H	Ph	Ph	—	>98:2	<sup>b)</sup>	47.1	132.1	<sup>c)</sup>	69.0
<b>f</b>	W	H	Me	<i>t</i> Bu	>98:2	>98:2	15.2	40.9	133.2	127.6	71.9
<b>g</b>	W	H	H	<i>t</i> Bu	>98:2	>98:2	15.1	36.1	134.2	127.6	71.9
<b>h</b>	W	H	(+)-Campher		>98:2	>98:2	15.1	45.6	134.6	126.4	71.5
<b>i</b>	W	H	Me	Ph	85:15 <sup>d)</sup>	>98:2	15.9	47.1	132.2	<sup>c)</sup>	71.6
<b>j</b>	Cr	H	Me	Ph	85:15 <sup>d)</sup>	>98:2	15.1	47.0	132.0	<sup>c)</sup>	69.0
<b>k</b>	W	H	Me	CH=CH <sub>2</sub>	60:40	>98:2	<sup>b)</sup> <sup>b)</sup>	46.6 47.5	131.4 132.1	128.3 127.8	71.7 71.7
<b>l</b>	W	H	H	<i>i</i> Pr	>98:2	75:25	15.5 10.7	39.4 33.8	133.4 129.4	127.4 121.5	71.9 65.9
<b>m</b>	W	H	H	Et	>98:2	55:45	15.3 10.7	42.2 36.2	132.9 128.8	127.4 121.7	72.0 65.9
<b>n</b>	W	H	H	CH=CHPh	>98:2	60:40	15.2 11	43.0 37.3	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	72.0 65.9
<b>o</b>	W	H	H	CH=CH <sub>2</sub>	>98:2	40:60	<sup>b)</sup> <sup>b)</sup>	42.6 36.8	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	71.9 65.9
<b>p</b>	W	H	H	Ph	>98:2	20:80	15.1 11	45.6 39.6	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	72.0 65.9
<b>q</b>	W	<i>t</i> Bu	H	<i>i</i> Pr	>98:2	90:10	<sup>b)</sup> 11	38.4 <sup>d)</sup>	133.6 <sup>d)</sup>	127.7 <sup>d)</sup>	72.8 <sup>d)</sup>
<b>r</b>	W	<i>t</i> Bu	H	Et	>98:2	80:20	<sup>b)</sup> 11	41.6 <sup>d)</sup>	133.1 <sup>d)</sup>	127.7 <sup>d)</sup>	72.7 66.3

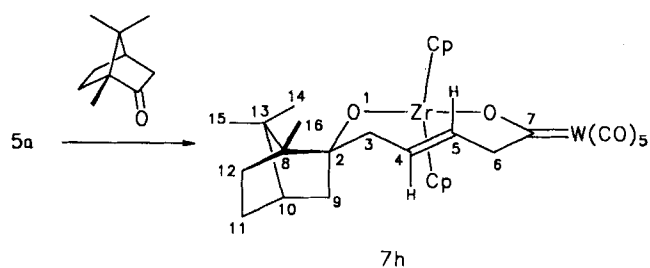
<sup>a)</sup> NMR von **7a** und **7e** in [D<sub>6</sub>]Benzol, sonst in [D<sub>1</sub>]Chloroform, chemische Verschiebungen von C-3 bis C-6 rel. TMS, δ-Skala. Die Daten der Verbindungen **7a–d** und **7i** wurden Lit.<sup>2a)</sup>, die von **7f** Lit.<sup>6)</sup> entnommen. — <sup>b)</sup> Konnte nicht bestimmt werden. — <sup>c)</sup> Zusammen mit Phenylsignalen, Zuordnung unsicher. — <sup>d)</sup> Die Daten der Nebenkomponente konnten nicht bestimmt werden. — <sup>e)</sup> Zuordnung unsicher.

Komplexe *trans*-**7k** und *trans*-**7k'** [unterschiedliche Kombination der beiden vorliegenden Chiralitätselemente: (2*R*\*)(4,5,6-*pS*\*) bzw. (2*R*\*)(4,5,6-*pR*\*)]. Das *cis*-**7**-Isomer wird, wie bei Ketonen üblich, auch in diesem Fall nicht beobachtet.

Am Beispiel der Methylvinylketon-Additionsverbindung haben wir die wechselseitige Umlagerung der Diastereomere *trans*-**7k** ⇌ *trans*-**7k'** durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Durch Vergleich der berechneten und experimentell beobachteten Linienform<sup>9)</sup> des Signals des aus dem Keton stammenden Methylsubstituenten an C-2 erhielten wir für *T* = 317 K die Geschwindigkeitskonstanten *k*(**7k** → **7k'**) = 28.0 s<sup>-1</sup> und *k*(**7k'** → **7k**) = 40.3 s<sup>-1</sup>. Für die Umlagerung **7k** → **7k'** ergibt sich daraus eine Aktivierungsbarriere von Δ*G*<sup>‡</sup>(317 K) = 16.5 ± 0.4 kcal/mol. Die Umlagerung der Diastereomeren **7k** ⇌ **7k'** weist damit eine Aktivierungsenergie auf, die der des Enantiomerisierungsprozesses von **7a** [Δ*G*<sup>‡</sup><sub>ent</sub>(323 K) = 16.6 ± 0.4 kcal/mol]<sup>2a)</sup> sehr ähnlich ist. *trans*-Cyclononen, das carbocyclische Analog der hier behandelten metallorganischen Verbindungen, besitzt eine ähnlich hohe Racemisierungsbarriere von Δ*G*<sup>‡</sup><sub>ent</sub>(263 K) ≈ 19 kcal/mol<sup>10)</sup>.

Für einen Vergleich haben wir den Chromcarbenkomplex **5** mit Acetophenon umgesetzt. Eine Probe des resultierenden Gemischs der diastereomeren Neuring-Carbenkomplexe *trans*-**7j** und *trans*-**7j'** (Verhältnis 85:15) haben wir zur Registrierung der dynamischen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verwendet. Für die thermisch induzierte *trans*-**7j** → *trans*-**7j'**-Umlagerung konnten wir in diesem Fall eine Gibbs-Aktivierungsenergie von Δ*G*<sup>‡</sup>(313 K) = 16.8 ± 0.4 kcal/mol (Rückreaktion: 15.7 ± 0.4 kcal/mol) abschätzen. Bei diesen Systemen scheint die Geschwindigkeit der konformativen Äquilibrierung des chiralen neungliedrigen Metallacyclus weitgehend unabhängig von den verwendeten Substituenten am zentralen Ringsystem zu sein.

Die Umsetzung von **5a** mit (+)-Campher lieferte wiederum nur ein einziges Produkt (*trans*-**7h**). Vermutlich hat hier die übliche *endo*-Addition<sup>11)</sup> des CH<sub>2</sub>-Nucleophils von **5a** an das bicyclische Keton stattgefunden. Wir nehmen an, daß bei *trans*-**7h** wie bei den anderen Additionsverbindungen von **5a** an organische Carbonylverbindungen mit direkt gebundenen *tert*-Alkylsubstituenten das Konformer mit pseudoäquatorial-ständiger großer Gruppe am Ring bevorzugt ist.



Verstärkt man die Wechselwirkung zwischen den RCp-Liganden am Zirconium und einem Substituenten an C-2 (eingeführt durch die organische Carbonylkomponente), so kann bei den Additionsverbindungen von **5a** an Aldehyde auch bei kleineren Gruppen als *tert*-Alkyl eine erhöhte *trans*-Selektivität unter Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden. Dies haben orientierende Versuche ergeben, bei denen wir anstelle der einfachen  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden die sterisch viel anspruchsvolleren monosubstituierten  $\eta$ -*tert*-Butylcyclopentadienyl-Gruppen am Zirconium verwendet haben. Die Reaktion von (Butadien)bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)-zirconium (**3**, **4**) mit W(CO)<sub>6</sub> lieferte den ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenwolfram-Komplex **6**<sup>12</sup>). Reaktion dieser Verbindung mit Isobutyraldehyd führte zur Bildung der Carbenkomplexe *trans*-**7q** und *cis*-**7q** im Verhältnis 90:10. Selbst die Umsetzung von **6** mit Propionaldehyd führte noch zu einer deutlichen Differenzierung der beiden isomeren Ethyl-substituierten Neunring-Carbenkomplexe. In diesem Fall beobachten wir ein Verhältnis der Produkte *trans*-**7r**:*cis*-**7r** = 80:20.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Volkswagen-Stiftung* und der *Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung*.

## Experimenteller Teil

**Allgemeine Angaben:** Darstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Schutzgas gesättigt. – **Verwendete Geräte:** NMR-Spektrometer Bruker WP 200 SY, AC 200, FT-IR-Spektrometer Nicolet 5DXC. – **Schmelzpunkte:** Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP-20 der Firma Büchi, abgeschmolzene Röhren, unkorrigiert. – **Elementaranalysen:** Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg. – Die Komplexe **5**, **5a**, **7a–d** und **7i** wurden wie in der Literatur<sup>2a)</sup> beschrieben synthetisiert, ebenso die Komplexe **7f**<sup>6)</sup> und **6**<sup>12)</sup>. Die Carbonylverbindungen wurden – wenn nicht anders angegeben – in käuflicher Qualität eingesetzt. Mit Ausnahme von **7h** fielen alle Produkte als Racemate an.

*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2,2-diphenyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylchrom)zirconium (**7e**): In ein Schlenkrohr werden 200 mg (0.40 mmol) ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenchrom-Komplex **5** und 74 mg (0.40 mmol) Benzophenon eingewogen. Es wird dreimal kurz evakuiert und mit Argon begast, dann mit 10 ml Toluol versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Eine leichte Trübung läßt man absitzen, hebert die überstehende Lösung ab und engt sie ein. Der zähe, klebrige Rückstand wird mit 10 ml Petrolether 1/2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei er sich verfestigt. Man läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert den Pe-

trolether und trocknet den Rückstand 10 h im Ölpumpenvakuum. Ausb. 160 mg (59%) gelbes Pulver, Schmp. 105°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 7.27–6.95 (m, 10H, Ph), 6.10/5.63 (je s, 5H, Cp), 4.93–4.58 (m, 3H, 4-, 5-, 6-H), 2.94 (dd, 1H, 6-H), 2.78 (br dd, 1H, 3'-H), 2.48 (dd, 1H, 3-H); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 12.6 (3,3'), 18.1 (6,6'); <sup>3</sup>J = 10.1 (3,4), 10.4 (5,6). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 357.0 (C-Carben), 224.6 (CO<sub>trans</sub>), 219.0 (CO<sub>cis</sub>), 149.5/148.4 (C<sub>ipso</sub>), 132.1 (C-4); 128.3, 127.3, 126.9, 126.7 (C-5 und Ph, restliche Signale vermutlich unter dem Lösungsmittel 114.0/113.8 (Cp), 89.9 (C-2), 69.0 (C-6), 47.1 (C-3). – IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2050, 1980 [Cr(CO)<sub>6</sub> überlagert], 1966 sh, 1924 cm<sup>-1</sup>. – Die Substanz konnte nicht völlig frei von Cr(CO)<sub>6</sub> erhalten werden.

(2R\*) (4,5,6-*pS*\*) [ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-*tert*-Butyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']]-*trans*-bis(cyclopentadienyl)(pentacarbonylwolfram)zirconium (**7g**): Eine Suspension von 690 mg (1.10 mmol) ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenwolfram-Komplex **5a** in 20 ml Toluol wird mit einem Unterschluß Pivalinaldehyd (98  $\mu$ l, 0.88 mmol, zuvor 12 h über wasserfreiem Natriumsulfat gerührt, anschließend 1/3 der Menge unter Argon abdestilliert) versetzt und 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die noch trübe Lösung wird filtriert, auf ca. 15 ml eingengt und auf –30°C gekühlt. Dabei fallen 120 mg Produkt als feine, plättchenförmige, gelbe Kristalle aus, die isoliert und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Eine 2. Fraktion von 410 mg kann durch weiteres Einengen und Kühlen auf –78°C erhalten werden. Gesamtausbeute 530 mg (84%) gelbes, feinkristallines Material, Schmp. 190°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 6.31/6.25 (je s, 5H, Cp), 5.00 (ddd, 1H, 4-H), 4.77 (ddd, 1H, 5-H), 4.47 (dd, 1H, 6'-H), 3.58 (dd, 1H, 2-H), 3.06 (dd, 1H, 6-H), 2.25 (br d, 1H, 3'-H), 1.53 (q, 1H, 3-H), 0.88 (s, 9H, *t*Bu); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11.5 (3,3'), 18.5 (6,6'); <sup>3</sup>J = 11.0 (2,3), 2.8 (2,3'), 10.5 (3,4), 4.3 (3',4), 15.1 (4,5), 9.6 (5,6), 4.2 (5,6'), die Zuordnung ist durch ein H,H-COSY-Experiment gesichert. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 331.1 (C-Carben), 204.7 (CO<sub>trans</sub>), 199.6 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 127 Hz] 134.1 (C-4, 153), 127.4 (C-5, 154), 113.6/112.5 (Cp), 93.0 (C-2, 140), 71.9 (C-6, 127), 36.1 (C-3, 127), 35.9 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.2 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 124]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1961, 1920 cm<sup>-1</sup>. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>WZr (713.6) Ber. C 42.08 H 3.67 Gef. C 41.83 H 3.78

**Umsetzung des ( $\pi$ -Allyl)zirconoxycarbenwolfram-Komplexes **5a** mit (+)-Campher zum Zirconoxycarbenwolframkomplex **7h**:** In ein Schlenkrohr werden 730 mg (1.16 mmol) **5a** und 180 mg (1.16 mmol) (+)-Campher eingewogen. Es wird einmal evakuiert und mit Argon begast, dann mit 40 ml Toluol versetzt und bei 40°C 21 h gerührt. Eine leichte Trübung läßt man absitzen, hebert die überstehende Lösung ab und kühlt auf –30°C, wobei 210 mg unumgesetztes **5a** und trimeres Zirconocenoxid ausfallen. Die Mutterlauge wird auf 5 ml eingengt und tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit *n*-Heptan versetzt (20 ml). Die Lösung wird erst auf –30°C, dann zur vollständigen Ausfällung auf –78°C gekühlt. Das Kristallisat wird isoliert, einmal mit 10 ml Petrolether gewaschen und 2 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 290 mg (32%) gelbes feinkristallines Material, Schmp. 162°C (Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +107 (c = 1.21 in Chloroform). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 6.30/6.29 (je s, 5H, Cp), 5.04 (ddd, 1H, 4-H), 4.83 (dddd, 1H, 5-H), 4.59 (dd, 1H, 6'-H), 2.76 (dd, 1H, 6-H), 2.12 (m, 2H, 3'-H und 9-H<sub>exo</sub>), 1.92 (br t, 1H, 3-H), 1.75 (br t, 1H, 10-H), restliche Campher-Signale: 1.63 (m, 1H), 1.51–1.17 (m, 3H), 1.10–0.75 (m, 1H) überlagert von 1.02, 0.91, 0.85 (je s, 3H, Me), H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11 (3,3'), 17.8 (6,6'); <sup>3</sup>J = 10.7 (3,4), 3.5 (3',4), 15.1 (4,5), 9.3 (5,6), 4.3 (5,6'); <sup>4</sup>J = 1.1 (3',5), zur Zuordnung der Signale im Campher-Teil s. Lit.<sup>13)</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 328.5 (C-Carben), 204.6 (CO<sub>trans</sub>), 199.6 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 127 Hz], 134.6 (C-4), 126.4

(C-5), 113.9/112.7 (Cp), 97.1 (C-2), 71.5 (C-6), 54.8 (C-8), 49.0 (C-13), 45.6 (C-3), 44.7 (C-9 und C-10), 31.4 (C-12), 26.6 (C-11), 21.8 (C-16), 21.1 (C-15), 11.8 (C-14), zur Zuordnung der Signale im Campher-Teil s. Lit.<sup>14)</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1966, 1922 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>WZr (779.7) Ber. C 46.22 H 4.14  
Gef. C 45.96 H 4.12

(2R\*)(4,5,6-pS\*)-*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-methyl-2-phenyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylchrom)zirconium (7j und 7j'): Eine Suspension von 380 mg (0.77 mmol) ( $\pi$ -Allyl)zirconoxy-carbenchrom-Komplex 5 in 15 ml Toluol wird mit 90  $\mu$ l (0.77 mmol) Acetophenon versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Suspension langsam auflöst. Die Reaktionsmischung wird filtriert, zur Trockene eingengt und der zähe Rückstand zur Verfestigung mit 5 ml Petrolether 2 h gerührt. Den Niederschlag läßt man absitzen, das Lösungsmittel wird vorsichtig dekantiert und der Rückstand im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (55%) gelbes Pulver, welches aus Benzol mit *n*-Heptan nach der Lösungsmitteldiffusions-Methode umkristallisiert werden kann, Schmp. 143°C (Zers.). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Diastereomere im Verhältnis 7j:7j' = 85:15. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), 7j:  $\delta$  = 7.48–7.17 (m, 5H, Ph), 6.44/6.18 (je s, 5H, Cp), 5.24 (ddd, 1H, 4-H), 4.96 (ddd, 1H, 5-H), 4.67 (dd, 1H, 6'-H), 3.40 (dd, 1H, 6-H), 2.72 (br dd, 1H, 3'-H), 2.17 (br t, 1H, 3-H), 1.47 (s, 3H, Me); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11.7 (3,3'), 18.2 (6,6') <sup>3</sup>J = 10.7 (3,4), 3.5 (3',4), 15.1 (4,5), 10.0 (5,6), 3.9 (5,6'); 7j':  $\delta$  = 6.35/6.29 (je s, Cp), 1.56 (s, Me); die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz), 7j:  $\delta$  = 355.1 (C-Carben), 224.6 (CO<sub>trans</sub>), 219.1 (CO<sub>cis</sub>), 149.9 (C<sub>ipso</sub>), 132.0 (C-4), 127.1, 124.5 (C-5 und Ph, die restlichen Signale vermutlich unter den Lösungsmittelsignalen), 114.0/113.5 (Cp), 86.6 (C-2), 69.0 (C-6), 47.0 (C-3), 29.2 (Me). – IR (CDCl<sub>3</sub>), Isomeren-gemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2050, 1982 [Cr(CO)<sub>6</sub> überlagert], 1922 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>7</sub>Zr (615.7) Ber. C 54.62 H 3.93  
Gef. C 54.35 H 3.91

*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-ethenyl-2-methyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (7k und 7k'): Die Suspension von ( $\pi$ -Allyl)zirconoxy-carbenwolfram-Komplex 5a (620 mg, 0.99 mmol) in 20 ml Toluol wird mit 80  $\mu$ l (0.99 mmol) Methylvinylketon (über Kaliumcarbonat und Calciumchlorid getrocknet und umkondensiert) versetzt und bei Raumtemp. gerührt, bis die Suspension sich auflöst (3 h). Dann wird filtriert, auf 10 ml eingengt und zur Kristallisation auf –30°C gekühlt. Ein gelber Niederschlag wird isoliert, dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 300 mg (43%) gelbes Pulver, Schmp. 167°C (Zers.). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Diastereomere im Verhältnis 7k:7k' = 60:40. Eine stereochemische Zuordnung kann nicht getroffen werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), 7k und 7k':  $\delta$  = 6.33/6.25 [je s, Cp(7k)], 6.33/6.26 [je s, Cp(7k')], 5.93 (dd, L-CH= von 7k und 7k'), 5.25–4.82 (m, 4-, 5-H und =CH<sub>2</sub> von 7k und 7k'), 4.54 [br dd, 6'-H (7k) und 6'-H (7k')], 3.07 [m, 6-H (7k) und 6-H (7k')], 2.38 [br dd, 3'-H (7k')], 2.19 [br dd, 3'-H (7k)], 1.93 [m, 3-H (7k) und 3-H (7k')], 1.32 [br s, Me(7k')], 1.26 [br s, Me(7k)]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), 7k:  $\delta$  = 332.7 (C-Carben), 204.7 (CO<sub>trans</sub>), 199.6 (CO<sub>cis</sub>), 146.5 (=CH=), 131.4 (C-4), 128.3 (C-5), 113/113.1 (Cp), 110.7 (=CH<sub>2</sub>), 85.1 (C-2), 71.7 (C-6), 46.6 (C-3), 26.2 (Me); 7k':  $\delta$  = 143.6 (C-8), 132.1 (C-4), 127.8 (C-5), 113.4/113.1 (Cp), 111.9 (C-9), 71.7 (C-6), 47.5 (C-3), 28.8 (Me); die Signale der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome, die von C-2 und C-6 sowie ein Cyclopentadienylkohlenstoffsignal sind nicht aufgelöst, die Signale

bei  $\delta$  = 113.1 (Cp) und 71.7 (C-6) zeigen doppelte Intensität. – IR (KBr), Isomeren-gemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1967, 1907 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>WZr (697.5) Ber. C 41.33 H 3.18  
Gef. C 41.05 H 3.17

*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-isopropyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (trans-7l und cis-7l): Eine Lösung von 600 mg (0.96 mmol) 5a in 50 ml Toluol wird mit 100  $\mu$ l (1.10 mmol) Isobutyraldehyd versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Einen feinen bleibenden Niederschlag läßt man ca. 12 h absitzen. Die überstehende Lösung wird vorsichtig abgehebert, eingengt und 2 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Der etwas klebrige Rückstand wird durch einstündiges Rühren in 15 ml *n*-Hexan suspendiert. Man läßt absitzen, dekantiert die Hexanphase und trocknet den Rückstand 3 h im Ölpumpenvakuum. Ausb. 460 mg (69%) gelbes Pulver, Schmp. 146°C (Zers.). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt im Cyclopentadienyl- und Methyl-Bereich je zwei Signalaare im Verhältnis *trans*-7l:*cis*-7l = 75:25. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), *trans*-7l:  $\delta$  = 6.29/6.24 (je s, 5H, Cp), 5.00 (ddd, 1H, 4-H), 4.78 (ddd, 1H, 5-H), 4.46 (dd, 1H, 6'-H), 3.64 (m, 1H, 2-H), 3.08 (dd, 1H, 6-H), 2.22 (m, 1H, 3'-H), 1.68–1.43 [m, 2H, 3-H und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.90 [d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 18.6 (3,3'); <sup>3</sup>J = 10.1 (3,4), 4.5 (3',4), 15.5 (4,5), 9.6 (5,6), 4.1 (5,6'), 6.7 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; *cis*-7l:  $\delta$  = 6.31/6.26 (je s, Cp), 5.54 (ddt, 4-H), 5.32 (dt, 5-H), 4.50 [br, 6'-H, überlagert von 6'-H (*trans*-7l)], 3.64 (m, 2-H, zusammen mit 2-H von *trans*-7l), 2.58 (br t, 6-H), 2.00–1.72 (m, 3', 3-H), 1.68–1.43 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, zusammen mit 3-H und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von *trans*-7l], 0.89 [d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, zum Teil unter dem Methyl-Signal von *trans*-7l]; H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11.8 (6, 6'); <sup>3</sup>J = 10.4 (3, 4), 6.1 (3',4), 10.7 (4,5), 11.0 (5,6), 3.6 (5,6'); <sup>4</sup>J = 1.8 (4,6'). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), *trans*-7l:  $\delta$  = 331.5 (C-Carben), 204.7 (CO<sub>trans</sub>), 199.6 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 127 Hz], 133.4 (C-4), 127.4 (C-5), 113.6/112.5 (Cp), 89.8 (C-2), 71.9 (C-6), 39.4 (C-3), 35.2 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 19.3/18.3 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; *cis*-7l:  $\delta$  = 337.9 (C-Carben), 205.6 (CO<sub>trans</sub>), 199.4 (CO<sub>cis</sub>), 129.4 (C-4), 121.5 (C-5), 114.0/112.6 (Cp), 90.0 (C-2), 65.9 (C-6), 34.9 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 33.8 (C-3), 19.4/17.5 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines DEPT-Experimentes. – IR (CDCl<sub>3</sub>), Isomeren-gemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1977 [W(CO)<sub>6</sub> überlagert], 1923 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>WZr (699.5) Ber. C 41.21 H 3.46  
Gef. C 40.89 H 3.32

*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-ethyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (*trans*-7m und *cis*-7m): Zu einer Suspension von 5.65 g (9.00 mmol) 5a in 200 ml Toluol werden 0.80 ml (11.2 mmol) Propionaldehyd tropfenweise hinzugefügt. Dann wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Suspension langsam auflöst. Eine feine Trübung läßt man absitzen, hebert die überstehende Lösung ab und engt sie ein. Der Rückstand wird zerkleinert und 3 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 5.02 g (82%) gelbes, feinkristallines Material, Schmp. 126°C (Zers.). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *trans*-7m:*cis*-7m = 55:45. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), *trans*-7m:  $\delta$  = 6.28/6.26 (je s, 5H, Cp), 5.00 (ddd, 1H, 4-H), 4.78 (ddd, 1H, 5-H), 4.45 (m, 1H, 6'-H), 3.78 (m, 1H, 2-H), 3.10 (dd, 1H, 6-H), 2.22 (br d, 1H, 3'-H), 1.61–1.26 (m, 3H, 3-H und CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 12.0 (3,3'), 18.6 (6,6'); <sup>3</sup>J = 10.3 (3,4), 4.5 (3',4), 15.3 (4,5), 9.7 (5,6), 3.8 (5,6'), 7.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); *cis*-7m:  $\delta$  = 6.29/6.24 (je s, 5H, Cp), 5.52 (ddt, 1H, 4-H), 5.34 (dt, 1H, 5-H), 4.5 (6'-H, unter 6'-H von *trans*-7m), 3.78 (m, 1H, 2-H, zusammen mit 2-H von *trans*-7m), 2.67 (br t, 1H, 6-H), 1.94 (br dd, 1H, 3'-H), 1.77 (dt, 1H, 3-H), 1.61–1.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, zusammen mit 3-H und CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> von *trans*-7m), 0.91 (t,

3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 13.3 (3,3'), 10.9 (6,6'); <sup>3</sup>J = 9.9 (2,3), 10.7 (3,4), 6.3 (3',4), 10.7 (4,5), 10.9 (5,6), 4.0 (5,6'), 7.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>4</sup>J = 1.7 (4,6'). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), *trans*- und *cis*-**7m**: δ = 337.8, 331.6 (C-Carben), 205.7, 204.8 (CO<sub>trans</sub>), 199.5, 199.4 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 128 Hz], 132.9 [C-4 (t)], 128.8 [C-4 (c)], 127.4 [C-5 (t)], 121.7 [C-5 (c)]; 113.6\*, 112.7, 112.5 (Cp, \* = doppelte Intensität), 86.2, 86.0 (C-2); 72.0 [C-6 (t)], 65.9 [C-6 (c)], 42.2 [C-3 (t)], 36.2 [C-3 (c)], 31.5, 31.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.6, 10.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); die Multiplizitäten wurden über ein DEPT-Spektrum bestimmt, die Zuordnung ist durch ein C,H-Korrelationsexperiment gesichert. — IR (CDCl<sub>3</sub>), Isomerengemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2060, 1968, 1923 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>WZr (685.5) Ber. C 40.30 H 3.23  
Gef. C 40.68 H 3.44

*trans*-Bis(cyclopentadienyl)[μ-[(1-η:7-η)-7-oxo-2-(2-phenylethenyl)-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (*trans*-**7n** und *cis*-**7n**): Die Suspension von 720 mg (1.15 mmol) **5a** in 25 ml Toluol wird mit 144 μl (1.15 mmol) Zimtaldehyd versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sie sich langsam auflöst. Eine feine Trübung läßt man absitzen, hebert die überstehende Lösung ab, engt sie auf 4 ml ein und kühlt zur Kristallisation auf -30°C. Die Mutterlauge wird dekantiert, der feine kristalline Rückstand zweimal mit 10 ml Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 730 mg (79%) gelbes Pulver, das aus Toluol/*n*-Heptan (1:1) bei -30°C nochmals umkristallisiert wird. Die Substanz enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und C,H-Analyse noch 1/2 Äquivalent Toluol im Kristallgitter, das sich selbst durch mehrstündiges Anlegen von Öldiffusionspumpenvak. nicht entfernen läßt. Schmp. 104–105°C (Zers. ab 140°C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *trans*-**7n**:*cis*-**7n** = 60:40. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), *trans*-**7n**: δ = 7.43–7.10 (m, 5H, Ph), 6.46 (dd, 1H, =CHPh), 6.33/6.25 (je s, 5H, Cp), 6.15 (dd, 1H, -CH=), 5.05 (ddd, 1H, 4-H), 4.84 (ddd, 1H, 5-H), 4.59–4.23 (m, 2H, 2-, 6-H), 3.17 (dd, 1H, 6-H), 2.35 (br d, 1H, 3'-H, zum Teil unter dem Toluol-Signal), 1.64 (br q, 1H, 3-H); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11 (3,3'), 18.6 (6,6'); <sup>3</sup>J = 11 (2,3), 3.8 (2-, -CH=), 10.1 (3,4), 4.3 (3',4), 15.2 (4,5), 9.8 (5,6), 3.9 (5,6'), 15.8 (CH=CHPh); <sup>4</sup>J = 1.0 (2, =CHPh); *cis*-**7n**: δ = 7.43–7.10 (m, 5H, Ph, zusammen mit Ph von *trans*-**7n**), 6.49 (dd, 1H, =CHPh), 6.32/6.27 (je s, 5H, Cp), 6.18 (dd, 1H, -CH=), 5.56 (m, 1H, 4-H), 5.38 (dt, 1H, 5-H), 4.59–4.23 (m, 2H, 2- und 6'-H zusammen mit 2- und 6'-H von *trans*-**7n**), 2.80 (br t, 1H, 6-H), 2.10 (br dd, 1H, 3'-), 1.93 (dt, 1H, 3-H); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 13.3 (3, 3'), 11 (6, 6'); <sup>3</sup>J = 9.6 (2,3), 4.6 (2-, -CH=), 9.6 (3,4), 11 (4,5), 11 (5,6), 4.4 (5,6'), 15.8 (CH=CHPh); <sup>4</sup>J = 0.8 (2, =CHPh); die Zuordnung gelang mit Hilfe eines H,H-COSY-Spektrums. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), *trans*- und *cis*-**7n**: δ = 337.9 [C-Carben (c)], 331.9 [C-Carben (t)], 205.5 [CO<sub>trans</sub> (c)], 204.6 [CO<sub>trans</sub> (t)], 199.4 [CO<sub>cis</sub>(t,c), <sup>1</sup>J(W,C) = 123 Hz], 136.8 [C<sub>ipso</sub>(t)], 136.6 [C<sub>ipso</sub>(c)], 133.4, 132.7, 132.0, 129.0, 128.7, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 126.4, 125.3, 122.6 (Ph, C-4, C-5 und -CH=CHPh von *trans*- und *cis*-**7n**, Signale bei δ = 128.7 und 126.4 deutlich intensiver), 113.8/112.9 [Cp(t)], 113.7/112.6 [Cp(c)], 84.9 [C-2(t,c)], 72.0 [C-6 (t)], 66.0 [C-6 (c)], 43.0 [C-3 (t)], 37.3 [C-3 (c)]. — IR (KBr), Isomerengemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1978, 1922, 1893 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>WZr · 1/2 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (805.7) Ber. C 48.45 H 3.50  
Gef. C 48.74 H 3.51

*cis*-Bis(cyclopentadienyl)[μ-[(1-η:7-η)-2-ethenyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (*cis*-**7o** und *trans*-**7o**): Analog wird die Lösung von 1.35 g (2.15 mmol) **5a** und 144 μl (2.16 mmol) Acrolein in 50 ml Toluol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Eine feine Trübung läßt man absitzen, hebert die überste-

hende gelbe Lösung ab und engt sie ein. Der ölige Rückstand wird mit 20 ml Petrolether bei -78°C gerührt, wobei sich das Produkt verfestigt. Das Lösungsmittel wird dekantiert, der Niederschlag noch zweimal mit je 10 ml Petrolether nachgewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.12 g (76%) gelbes Pulver, Schmp. 118°C (Zers. bei 150°C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *cis*-**7o**:*trans*-**7o** = 60:40. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz), *cis*-**7o** und *trans*-**7o**: δ = 5.90/5.78 [je s, Cp (t)], 5.88/5.79 [je s, Cp (c)], 5.61, 5.59 (je ddd, -CH= von *cis*- und *trans*-**7o**), 5.35–5.05 [m, 4-H (c) und 5-H (c)], 5.02–4.89 (m, =CH<sub>2</sub> von *cis*- und *trans*-**7o**), 4.56–4.27 [m, 6'-H (c) 4-H (t), 5-H (t) und 6'-H (t)], 3.98–3.79 [m, 2-H (c) und 2-H (t)], 3.01 [br d, 6-H (t)], 2.51 [br t, 6-H (c)], 1.99 [br d, 3-H (t)], 1.78–1.49 [m, 3-H (c) und 3'-H (c)], 1.36 [br q, 3-H (t)]; H,H-Kopplungskonstanten (Hz), *cis*-**7o**: <sup>2</sup>J = 10.7 (6,6'); <sup>3</sup>J = 5.6 (2, -CH=), 10.7 (5,6), 10.3 (CH=CH-H<sub>cis</sub>), 17.1 (CH=CH-H<sub>trans</sub>); *trans*-**7o**: <sup>2</sup>J = 11.3 (3,3'), 19 (6,6'); <sup>3</sup>J = 4.7 (2, -CH=), 9 (5,6), 10.3 (CH=CH-H<sub>cis</sub>), 17.0 (CH=CH-H<sub>trans</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), *cis*-**7o**: δ = 337.8 (C-Carben), 205.6 (CO<sub>trans</sub>), 199.3 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 127 Hz], 141.3 (-CH=), 128.2 (C-4), 122.3 (C-5 und =CH<sub>2</sub>)\*, 113.6/112.8 (Cp), 85.2 (C-2), 65.9 (C-6), 36.8 (C-3); *trans*-**7o**: δ = 331.8 (C-Carben), 204.7 (CO<sub>trans</sub>), 199.4 (CO<sub>cis</sub>), 141.6 (-CH=), 132.1 (C-4)\*, 128.2 (=CH<sub>2</sub>)\*, 127.9 (C-5)\*, 113.7/112.5 (Cp), 85.0 (C-2), 71.9 (C-6), 42.6 (C-3);\* = Zuordnung unsicher, die Signale bei δ = 128.2 und 122.3 zeigen doppelte Intensität. — IR (KBr), Isomerengemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1967, 1932 (sh), 1899 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>WZr (683.3) Ber. C 40.42 H 2.95  
Gef. C 40.76 H 2.98

*cis*-Bis(cyclopentadienyl)[μ-[(1-η:7-η)-7-oxo-2-phenyl-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (*cis*-**7p** und *trans*-**7p**): Die Suspension des Komplexes **5a** (640 mg, 1.02 mmol) in 5 ml Toluol wird mit 104 μl (1.02 mmol) Benzaldehyd versetzt und 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird filtriert, zur Trockene eingengt, der Rückstand zweimal mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (35%) gelbes Pulver. 170 mg werden aus Toluol/*n*-Heptan (2:1.5) bei -30°C umkristallisiert und ergeben 50 mg analysenreines Produkt, Schmp. 145°C (Zers.). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *cis*-**7p**:*trans*-**7p** = 80:20. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), *cis*-**7p**: δ = 7.68–7.21 (m, 5H, Ph), 6.32/6.31 (je s, 5H, Cp), 5.67 (m, 1H, 4-H), 5.43 (dt, 1H, 5-H), 4.90 (m, 1H, 2-H), 4.52 (m, 1H, 6'-H), 2.78 (br t, 1H, 6-H), 2.13 (m, 2H, 3- und 3'-H); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 11 (6, 6'); <sup>3</sup>J = 11 (4,5), 11 (5,6), 3.8 (5,6'); *trans*-**7p**: δ = ca. 7.4 (unter Ph von *cis*-**7p**, Ph), 6.37/6.26 (je s, Cp), 5.16 (ddd, 4-H), ca. 4.9 [2- und 5-H, überlagert von 2-H (*cis*-**7p**)], 4.5 [6'-H, und 6'-H (*cis*-**7p**)], 3.22 (dd, 6-H), 2.46 (m, 3'-H), 1.76 (br q, 3-H); H,H-Kopplungskonstanten (Hz): <sup>2</sup>J = 12 (3,3'), 18.7 (6,6'); <sup>3</sup>J = 12 (2,3), 10.3 (3,4), 4.3 (3',4), 15.1 (4,5), 9.6 (5, 6); Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines H,H-COSY-Experimentes. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz), *cis*-**7p**: δ = 338.1 [C-Carben, <sup>1</sup>J(W,C) = 96 Hz<sup>15</sup>], 205.6 (CO<sub>trans</sub>), 199.5 [CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(W,C) = 127 Hz], 145.4 (C<sub>ipso</sub>); 128.6, 128.5, 127.4, 125.2, 122.6 (C-4, -5 und Ph), 113.7/112.9 (Cp), 87.0 (C-2), 65.9 (C-6), 39.6 (C-3); *trans*-**7p**: δ = 331.9 (C-Carben), 146.0 (C<sub>ipso</sub>); 132.4, 127.2, 125.0 (C-4, -5 und Ph), 114.1/112.7 (Cp), 86.9 (C-2), 72.0 (C-6), 45.7 (C-3); die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren. — IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), Isomerengemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2060, 1965, 1923 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>WZr (733.5) Ber. C 44.21 H 3.02  
Gef. C 44.04 H 2.99

*trans*-Bis(tert-butylcyclopentadienyl)[μ-[(1-η:7-η)-2-isopropyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirco-

nium (*trans-7q* und *cis-7q*): Eine Suspension von 90 mg (0.12 mmol) ( $\pi$ -Allyl)zirconoxyzirbenwolfram-Komplex **6** in 2 ml Diethylether wird mit 13.3  $\mu$ l (0.15 mmol) Isobutyraldehyd versetzt und bei Raumtemp. 1.5 h gerührt. Nach 30 min hat sich die Suspension bereits aufgelöst. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der zähe Rückstand 3/4 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Die Substanz spaltet sehr leicht Hexacarbonylwolfram ab und wurde daher nicht isoliert, sondern zur spektroskopischen Charakterisierung direkt in  $[D_1]$ Chloroform aufgenommen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *trans-7q*:*cis-7q* = 90:10. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz), *trans-7q*:  $\delta$  = 6.65–5.70 (m, 8H, Cp), 5.12–4.77 (m, 2H, 4- und 5-H), 4.57 (br d, 1H, 6'-H), 3.78 (ddd, 1H, 2-H), 3.18 (br dd, 1H, 6-H), 2.33 (br d, 1H, 3'-H), 1.81–1.48 [m, 2H, 3-H und  $CH(CH_3)_2$ ], 1.32/1.20 (je s, 9H, *t*BuCp), 0.96/0.88 [je d, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ]; H,H-Kopplungskonstanten (Hz):  $^2J$  = 12.7 (3,3'), 18.4 (6,6');  $^3J$  = 10.9 (2,3), 3.0 (2,3'), 6.5 [2, – $CH(CH_3)_2$ ], 8.8 (5,6), 6.8 [ $CH(CH_3)_2$ ]; *cis-7q*:  $\delta$  = 5.38 [dt, 5-H,  $^3J(4,5)$  = 11 Hz], 2.77 (t, 6-H), 1.31/1.21 (sh) (s, *t*BuCp); die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren. —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50.3 MHz), *trans-7q*:  $\delta$  = 331.5 (C-Carben), 204.3 ( $CO_{trans}$ ), 199.6 [ $CO_{cis}$ ,  $^1J(W,C)$  = 129 Hz], 141.7/139.6 ( $C_{ipso}$ ), 133.6 (C-4), 127.7 (C-5); 116.8, 116.4, 113.0, 112.1, 109.6, 108.7, 105.4 (Cp), 90.9 (C-2) 72.8 (C-6), 38.4 und 35.5 [C-3 und  $CH(CH_3)_2$ ], 33.1/32.8 [ $CpC(CH_3)_3$ ], 32.0/31.4 [ $CpC(CH_3)_3$ ], 20.3/18.2 [ $CH(CH_3)_2$ ]; *cis-7q*:  $\delta$  = 339.4 (C-Carben), 199.5 ( $CO_{cis}$ ), 31.8/31.6 [ $CpC(CH_3)_3$ ]; die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren. — IR ( $CDCl_3$ ), Isomeregemisch:  $\tilde{\nu}$  = 2059, 1977 [ $W(CO)_6$  überlagert], 1921  $cm^{-1}$ .

*trans-Bis(tert-butylcyclopentadienyl)[ $\mu$ -[(1- $\eta$ :7- $\eta$ )-2-ethyl-7-oxo-1-oxa-4-hepten-1,7-diyl-O']](pentacarbonylwolfram)zirconium (*trans-7r* und *cis-7r*): Analog werden 80 mg (0.11 mmol) **6** in 2 ml Diethylether mit 9.0  $\mu$ l (0.13 mmol) Propionaldehyd umgesetzt. Bereits nach 5 min löst sich die anfängliche Suspension auf. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand 1/2 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Die Substanz spaltet sehr leicht Hexacarbonylwolfram ab und wurde daher nicht isoliert, sondern zur spektroskopischen Charakterisierung in  $[D_1]$ Chloroform aufgenommen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Isomere im Verhältnis *trans-7r*:*cis-7r* = 80:20. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz), *trans-7r*:  $\delta$  = 6.70–5.70 (m, 8H, Cp), 5.14–4.77 (m, 2H, 4- und 5-H), 4.58 (br d, 1H, 4'-H), 3.94 (m, 1H, 2-H), 3.13 (br dd, 1H, 6-H), 2.39 (br d, 1H, 3'-H), 1.79–1.08 (m, 3H, 3-H und  $CH_2CH_3$ ), 1.31/1.19 (je s, 9H, *t*BuCp), 0.89 (t, 3H,  $CH_2CH_3$ ); H,H-Kopplungskonstanten (Hz):  $^2J$  = 12.4 (3,3'), 18.4 (6,6');  $^3J$  = 8.8 (5,6), 7.5 ( $CH_2CH_3$ ); *cis-7r*:  $\delta$  = 5.57 (m, 4-H), 5.37 (dt, 5-H), 2.04 (br dd, 3'-H), 1.29 (s, *t*BuCp, zweites *t*Bu-Signal unter der *t*Bu-Resonanz von *trans-7r*), 0.90 (t,  $CH_2CH_3$ ); die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren; H,H-Kopplungskonstanten (Hz):  $^2J$  = 14 (3,3');  $^3J$  = 6 (3',4), 11 (4,5), 11 (5,6), 4 (5,6'), 7.4 ( $CH_2CH_3$ ). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50.3 MHz), *trans-7r*:  $\delta$  = 330.9 (C-Carben), 204.5 ( $CO_{trans}$ ), 199.7 [ $CO_{cis}$ ,  $^1J(W,C)$  = 128 Hz], 142.1/138.4 ( $C_{ipso}$ ), 133.1 (C-4), 127.7 (C-5); 116.8, 115.2, 113.5, 113.1, 112.7, 109.1, 107.4, 106.5 (Cp); 87.5 (C-2), 72.7 (C-6), 41.6 (C-3), 36.0 ( $CH_2CH_3$ ), 32.9/32.6 [ $CpC(CH_3)_3$ ], 32.0/32.1 [ $CpC(CH_3)_3$ ], 10.5 ( $CH_2CH_3$ ); *cis-7r*:  $\delta$  =*

338.7 (C-Carben), 205.2 ( $CO_{trans}$ ), 199.5 ( $CO_{cis}$ ), 66.3 (C-6), 36.5 ( $CH_2CH_3$ ), 31.8/31.7 [ $CpC(CH_3)_3$ ], 11.0 ( $CH_2CH_3$ ); die restlichen Signale liegen vermutlich unter denen des Hauptisomeren oder sind wegen zu geringer Intensität nicht zu lokalisieren.

## CAS-Registry-Nummern

5: 93403-13-5 / **5a**: 93403-16-8 / **6**: 124535-64-4 / **7a**: 117754-15-1 / **7b**: 117754-12-8 / **7c**: 117754-16-2 / **7d**: 117754-13-9 / **7e**: 124535-51-9 / **7f**: 124535-63-3 / **7g**: 124535-52-0 / **7h**: 124535-53-1 / **7i**: 117858-26-1 / **7i'**: 117754-17-3 / **7j**: 124535-54-2 / **7j'**: 124599-87-7 / **7k**: 124535-55-3 / **7k'**: 124599-88-8 / (*E*)-**7l**: 124535-56-4 / (*Z*)-**7l**: 124599-89-9 / (*E*)-**7m**: 124535-57-5 / (*Z*)-**7m**: 124599-90-2 / (*E*)-**7n**: 124535-58-6 / (*Z*)-**7n**: 124599-91-3 / (*Z*)-**7o**: 124535-59-7 / (*E*)-**7o**: 124599-92-4 / (*Z*)-**7p**: 124535-60-0 / (*E*)-**7p**: 124599-93-5 / (*E*)-**7q**: 124535-61-1 / (*Z*)-**7q**: 124599-94-6 / (*E*)-**7r**: 124535-62-2 / (*Z*)-**7r**: 124599-95-7 / Benzophenon: 119-61-9 / Pivalinaldehyd: 630-19-3 / (+)-Campher: 464-49-3 / Acetophenon: 98-86-2 / Methylvinylketon: 78-94-4 / Isobutyraldehyd: 78-84-2 / Propionaldehyd: 123-38-6 / Zimtaldehyd: 14371-10-9 / Acrolein: 107-02-8 / Benzaldehyd: 100-52-7

- 1) <sup>1a)</sup> G. Erker, *Carbene Complex Synthesis with Group 4 Metallocene Reagents in Organometallics in Organic Synthesis* (A. de Meijere, H. tom Dieck, Hrsg.), Springer Verlag, Berlin 1988. — <sup>1b)</sup> G. Erker, *Angew. Chem.* **101**, (1989) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 397.
- 2) <sup>2a)</sup> G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Organometallics* **8** (1989) 450; vgl.: <sup>2b)</sup> H. Yasuda, T. Okamoto, K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet.* **363** (1989) 61; <sup>2c)</sup> H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723.
- 3) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1988.
- 4) Vgl. G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, im Druck.
- 5) <sup>5a)</sup> R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 385. — <sup>5b)</sup> V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 567.
- 6) G. Erker, F. Sosna, J. L. Petersen, R. Benn, H. Grondey, *Organometallics*, zur Publikation eingereicht.
- 7) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R. D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7649.
- 8) <sup>8a)</sup> H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 120. — <sup>8b)</sup> F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 243.
- 9) G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3** (1968) 97; wir danken Herrn Dr. A. Kraft für die Durchführung der Linienformanalyse nach Binsch.
- 10) <sup>10a)</sup> A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Whang, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3644. — <sup>10b)</sup> Siehe auch J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 213.
- 11) <sup>11a)</sup> E. Cesarotti, A. Chiesa, S. Matti, R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta* **64** (1982) L207. — <sup>11b)</sup> H. C. Brown, C. D. Mathew, C. Pyun, J. C. Son, N. Y. Yoon, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3091.
- 12) G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Grondey, R. Benn, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1069.
- 13) <sup>13a)</sup> L. A. Trimble, P. B. Reese, J. C. Vederas, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2175. — <sup>13b)</sup> P. V. Demarco, D. Doddrell, E. Wenkert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1418.
- 14) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- 15) Vgl. F. W. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **85**, (1975) C19.

[294/89]