

Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, VI<sup>[1]</sup>

## Zur Kenntnis der carbonylmethylenierenden Molybdän-Aluminium- und Wolfram-Aluminium- $\mu$ -methylen-Komplexe

Thomas Kauffmann\*, Manfred Enk, Petra Fiegenbaum, Ursula Hansmersmann, Wilfried Kaschube, Michael Papenberg, Euripides Toliopoulos und Siegfried Welke

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Correns-Straße 40, D-48149 Münster

Eingegangen am 28. Juni 1993

**Key Words:** Carbonyl olefination / Molybdenum aluminium complexes, organo / Tungsten aluminium complexes, organo / Tebbe reagent / Aluminium, molybdenum and tungsten complexes

### Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, VI<sup>[1]</sup>. – On the Carbonyl-Methylenating Molybdenum-Aluminium and Tungsten-Aluminium $\mu$ -Methylene Complexes

MoCl<sub>5</sub>, MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub>, (MeO)<sub>4</sub>MoCl, WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, and WOCl<sub>4</sub> form carbonyl-methylenating complexes and 1–2 equiv. of CH<sub>4</sub> by reacting with 2 equiv. of Me<sub>3</sub>Al. These thermolabile complexes are prepared in solution and differ in their properties (e.g. ability to transfer mostly more than 1 CH<sub>2</sub> unit per Mo or W atom in carbonyl-olefinating processes; high sensitivity to water, no hydroxy ketone affinity) from the carbonyl-olefinating 1,3-dimetallacyclobutanes (M = Mo, W) and are believed to be mono- and bicyclic analogs (e.g. hypothetic structures **3**, **6**–**8**) of the Tebbe reagent (**1**), containing Mo– $\mu$ CH<sub>2</sub>–Al or W– $\mu$ CH<sub>2</sub>–Al groups, respectively. Analogous complexes seem to be produced by treating MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> with 2 Me<sub>2</sub>Zn or (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> and (MeO)<sub>4</sub>MoCl with 2 MeMgBr in each case. Unlike the dimeric and, due to a Mo–Mo bond, diamagnetic Mo<sup>V</sup> derivatives (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> and (MeO)<sub>4</sub>MoCl (according to <sup>1</sup>H-NMR structure **9** or **10** and **11** or **12**, respectively) the complexes obtained by the reactions (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al and (MeO)<sub>4</sub>MoCl + 2 Me<sub>3</sub>Al are paramagnetic, indicating the expected absence

of a Mo–Mo bond. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the reaction mixture obtained by treating the Mo<sup>VI</sup> derivative MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 2 Me<sub>3</sub>Al in THF shows various signals for  $\mu$ -CH<sub>2</sub> groups, whereas signals of t-CH<sub>2</sub> ligands are missing (t = terminal). In analogy to **1** the carbonyl-olefinating activity of the Mo–Al and W–Al reagents is activated by the addition of 2 equiv. of HMPA. Treatment of PhCOCH<sub>2</sub>NET<sub>2</sub> (**19**) with {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} leads to carbonyl olefination with formation of **20** and also to  $\alpha$ -methylation with formation of PhCOCH(Me)-NET<sub>2</sub> (**21**), pointing to the intermediate formation of a t-CH<sub>2</sub>–Mo ligand. {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al + 2 HMPA} has found to be the best reagent for the carbonyl olefination of aldehydes, whereas {WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al + 2 HMPA} was optimal for ketones. In 1:1 reactions both reagents normally give better yields than the Tebbe reagent. By applying {WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} and {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} on ketones **16**–**18** an interesting neighbour group effect of electron donor atoms in the  $\delta$  position to the keto group was observed.

Von unserer Arbeitsgruppe wurden thermolabile Carbonyl-olefinierungs-Reagenzien beschrieben, die bei Einwirkung von 2 Äquivalenten *Methylithium* (MeLi) oder Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid auf Mo<sup>V</sup>-, Mo<sup>VI</sup>-, W<sup>V</sup>- oder W<sup>VI</sup>-Chloride entstehen, gegen Wasser in der Regel überraschend resistent sind und mit hoher Wahrscheinlichkeit eine 1,3-Dimolybda- oder 1,3-Diwolframacyclobutan-Struktur besitzen<sup>[2–5]</sup>. Ein zweiter Typ thermolabiler carbonyl-olefinierender Mo- und W-Komplexe wurden erhalten, als man Methylithium durch *Trimethylaluminium* ersetzte<sup>[5,6]</sup>. Wir berichten hier zusammenfassend über Komplexe dieses zweiten Typs, deren erster Vertreter von Fiegenbaum<sup>[7a]</sup> beschrieben wurde.

#### A) Reagenzbildung

Daten der Reaktionen von Mo-Chloriden sowie WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>Al, die zu Lösungen carbonyl-olefinierender Komplexe führten<sup>[7–9]</sup>, sind in Tab. 1 zusammen-

gestellt. Daneben gibt die Tabelle auch über einige zum Vergleich durchgeführte Umsetzungen mit Me<sub>2</sub>Zn, MeMgBr und MeLi Auskunft. Wie bei Bildung der oben erwähnten 1,3-Dimetallacyclobutan-Reagenzien<sup>[2–4]</sup> entsteht auch bei der Einwirkung von Me<sub>3</sub>Al mit Mo-Chloriden oder WOCl(THF)<sub>2</sub> *Methan* neben kleinen Mengen Ethan und Ethen. Während aber bei Bildung der 1,3-Dimetallacyclobutane maximal 1 Moläquivalent Methan pro Mo- oder W-Chlorid freigesetzt wird, waren es bei den Reaktionen mit Me<sub>3</sub>Al 1.5–2.0 Moläquivalente [Ausnahme: (MeO)<sub>4</sub>MoCl]. Diese Beobachtungen finden in Abschnitt B) eine Erklärung. Versuche zur Isolierung von Komplexen, die bei Umsetzungen von Tab. 1 in Lösung entstehen, führten wegen Thermolabilität oder Bildung von Substanzgemischen nicht zu Reinsubstanzen, sondern lediglich zu einem amorphen Feststoff mit stark reduzierter carbonyl-olefinierender Aktivität<sup>[6,7c]</sup> (siehe Abschnitt B).

WOCl<sub>4</sub>, das mit 2 Me<sub>3</sub>Al einen carbonyl-olefinierenden Komplex liefert (siehe Tab. 5), reagierte mit 2 *Et<sub>3</sub>Al* zu einer

Tab. 1. Methan-Bildung bei der Umsetzung von Mo-Chloriden mit 2 Moläquiv.  $\text{Me}_3\text{Al}$ ,  $\text{Me}_2\text{Zn}$  oder  $\text{MeMgBr}$  nach 2. im Experimentellen Teil.  $\text{MoOCl}_3$  und  $\text{WOCl}_3$  wurden als Bistetrahydrofuran-Addukte eingesetzt. n. b. = nicht bestimmt

| Chlorid                                      | Methylierungsreagenz   | gebildete Moläquiv. Gas | Gaszusammensetzung (%)   | gebildete Moläquiv. $\text{CH}_4$ | Lit.   |
|--|------------------------|-------------------------|--|-----------------------------------|--------|
| $\text{MoOCl}_3$ <sup>[a]</sup>              | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 2.0                     | 98 $\text{CH}_4$ , 2 $\text{C}_2\text{H}_4$                            | 2.0                               | [7c]   |
| $\text{WOCl}_3$ <sup>[b,c]</sup>             | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 2.0                     | 97 $\text{CH}_4$ , 2 $\text{C}_2\text{H}_6$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$ | 1.9                               | [8b]   |
| $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ <sup>[a]</sup>     | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 1.9                     | 98 $\text{CH}_4$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_6$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$ | 1.9                               | [7c]   |
| $\text{WOCl}_3$ <sup>[c]</sup>               | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 1.9                     | 99 $\text{CH}_4$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$                            | 1.9                               | [8a,9] |
| $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$ <sup>[a]</sup> | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 1.6                     | 99 $\text{CH}_4$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$                            | 1.6                               | [8d]   |
| $\text{MoCl}_5$ <sup>[a]</sup>               | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 1.6                     | 94 $\text{CH}_4$ , 2 $\text{C}_2\text{H}_6$ , 4 $\text{C}_2\text{H}_4$ | 1.5                               | [7c]   |
| $\text{MoOCl}_3$ <sup>[a]</sup>              | $\text{Me}_2\text{Zn}$ | 1.3                     | n. b.  | n. b.                             | [7c]   |
| $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$ <sup>[a]</sup>   | $\text{Me}_3\text{Al}$ | 1.1                     | 99 $\text{CH}_4$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$                            | 1.1                               | [8d]   |
| $(\text{MeO})_3\text{MoCl}_2$ <sup>[a]</sup> | $\text{MeMgBr}$        | 1.1                     | 94 $\text{CH}_4$ , 6 $\text{C}_2\text{H}_6$                            | 1.0                               | [8d]   |
| $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$ <sup>[a]</sup>   | $\text{MeMgBr}$        | 0.9                     | 96 $\text{CH}_4$ , 3 $\text{C}_2\text{H}_6$ , 1 $\text{C}_2\text{H}_4$ | 0.9                               | [8d]   |

<sup>[a]</sup> Reaktionstemp. –70 bis 20 °C. – <sup>[b]</sup> Umsetzung in diesem Fall mit 4 Äquiv.  $\text{Me}_3\text{Al}$ . – <sup>[c]</sup> Reaktionstemp. –70 bis ca. 40 °C.

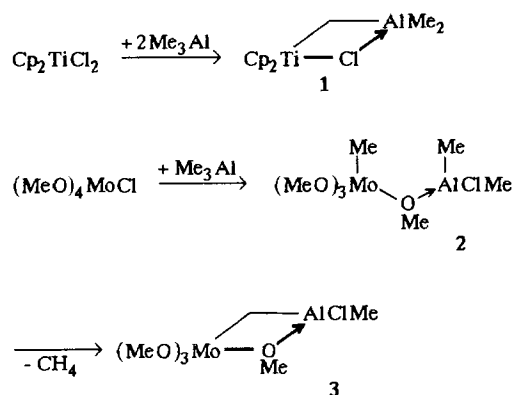
Spezies, die Acetophenon nicht carbonylolefinierte, sondern durch McMurry-Reaktion in 42proz. Ausbeute in 1,2-Dimethyl-1,2-diphenylethen überführte<sup>[8c]</sup>. Da ein McMurry-Reagenz durch Reduktion von  $\text{WCl}_6$  mit *n*-Butyllithium entsteht<sup>[10]</sup>, wird  $\text{WOCl}_4$  sehr wahrscheinlich von  $\text{Et}_3\text{Al}$  reduziert.

### B) Zur Struktur der mittels $\text{Me}_3\text{Al}$ erhaltenen Reagenzien und der Vorstufen $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$ und $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$

Die Informationen über die Methan-Entwicklung bei der Reagenzbildung (Tab. 1) und die Methylenübertragungsraten bei der Carbonylolefinierung (Abschnitt C) sowie die hohe Empfindlichkeit der mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  hergestellten Reagenzien gegen Wasser und Alkohol, durch die sie sich ebenso wie durch die fehlende „Hydroxyketon-Affinität“<sup>[4,5]</sup> deutlich von den carbonylolefinierenden 1,3-Dimetallacyclobutanen unterscheiden, führten zur Hypothese<sup>[5,6]</sup>, daß analog zur Bildung des Ti–Al-Reagenzes **1** von Tebbe<sup>[11]</sup> und eines strukturähnlichen Zr–Al-Reagenzes<sup>[12]</sup> cyclische Verbindungen entstehen, die  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen in den Teilstrukturen  $\text{Mo-CH}_2\text{-Al}$  oder  $\text{W-CH}_2\text{-Al}$  enthalten und deren C–Al-Bindung die hohe Empfindlichkeit gegen Hydroxylgruppen erklärt. Die hohe Empfindlichkeit gegen Wasser und Alkohol könnte allerdings auch auf die noch vorhandenen Al–Me-Gruppen zurückgehen. Für die Bildung von  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen vermuten wir den am Beispiel von **3** formulierten Weg (bei **2** und **3** könnte die Verbrückung des Mo- und Al-Atoms statt durch die MeO-Gruppe durch den Cl-Liganden des Al-Atoms erfolgen; vgl. **9–12**), bei dem nur ein Cl-Ligand am Mo-Atom benötigt wird, während bei den Synthesen der carbonylolefinierenden 1,3-Dimetallacyclobutane<sup>[2–5]</sup> zwei Cl-Liganden zur Bildung einer  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe erforderlich sind. Die Frage, ob bei der Methan-Bildung aus **2** die Methylgruppe vom Mo- oder Al-Atom stammt und ob die Methan-Bildung, wie in analogen Fällen formuliert, in einem Synchronprozeß<sup>[2,5,13]</sup> oder in einem Stufenprozeß erfolgt, kann gegenwärtig nicht beantwortet werden. Da bei Anwendung von 2  $\text{Me}_3\text{Al}$  auf  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  nur 1 Äquivalent Methan entsteht (Tab. 1), wird in diesem Fall nur eine  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe gebildet. Besitzt das Mo- oder W-Atom zwei

oder mehr Cl-Liganden, kann bei der Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  den Ergebnissen von Tab. 1 zufolge die Methan-Abspaltung unter Bildung eines Bicyclus mit 2  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen doppelt erfolgen, was zu besonders wirksamen Carbonylolefinierungs-Reagenzien führt. In den Fällen, in denen nur ca. 1.5 Äquivalente Methan gebildet werden [ $\text{MoCl}_3$ ,  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$ ], stoppt die Reaktion anscheinend z. T. auf der Stufe des zu **5** analogen Monocyclus. Das intermediäre Auftreten einer Methyl–Mo-Spezies bei der in Schema 2 mechanistisch gedeuteten Umsetzung von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit 2  $\text{Me}_3\text{Al}$  ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (siehe unten).

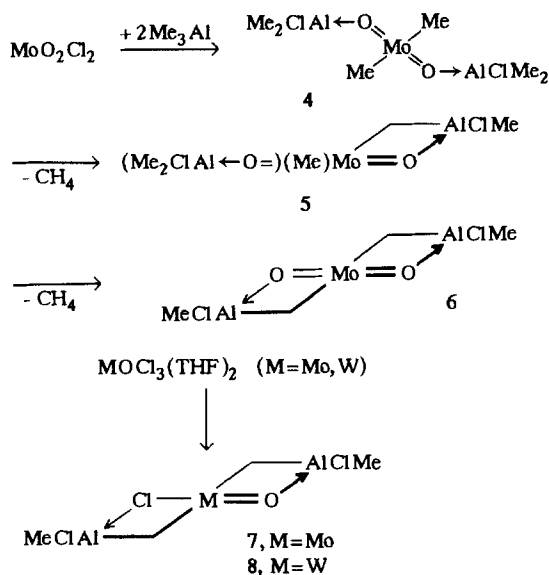
Schema 1. Tebbe-Reagenz (**1**) und postulierter Mechanismus für die Bildung des carbonylolefinierenden Reagenzes gemäß  $(\text{MeO})_4\text{MoCl} + 1 \text{Me}_3\text{Al}$



Zur Überprüfung der Strukturvorstellungen wurden die durch Umsetzung von je 2 Moläquivalenten  $\text{Me}_3\text{Al}$  mit den  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Chloriden  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$  und  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  sowie dem  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Chlorid  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ <sup>[8c]</sup> erhaltenen Reagenzien <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei auch die noch nicht bekannte Struktur der beiden als Ausgangssubstanzen eingesetzten  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Chloride interessierte.

$(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$  und  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  und daraus erhaltene carbonylolefinierende Komplexe<sup>[8d]</sup>. Das nach Lit.<sup>[14]</sup> dargestellte  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$  liegt in apolaren Solvenzien wie  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol dimer vor<sup>[15]</sup>. Das von uns in  $\text{CDCl}_3$

Schema 2. Postulierter Bildungsmechanismus bicyclischer carbonylolefinierender Reagenzien am Beispiel von **6** und vermutete Produkte der Reaktionen  $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{Me}_3\text{Al}$  und  $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{Me}_3\text{Al}$

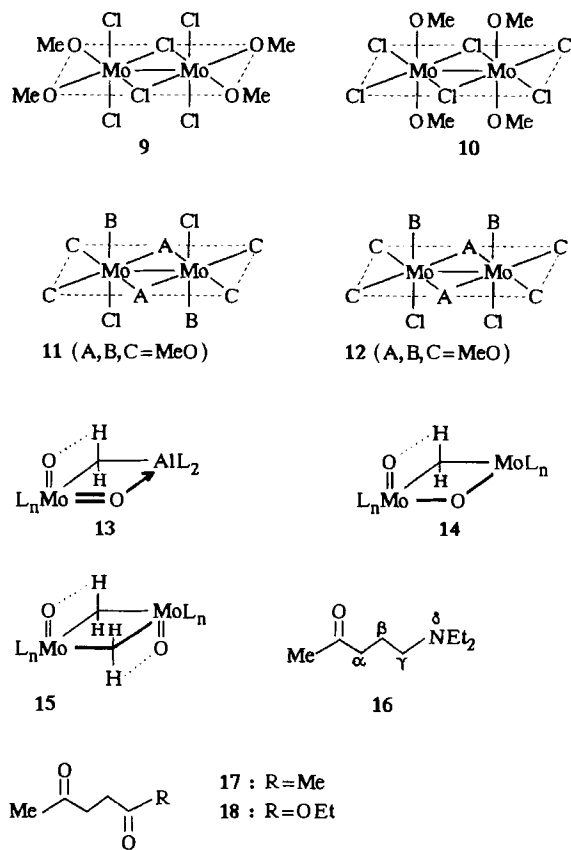


gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sehr scharfe Signale, die auf Diamagnetismus der Meßprobe und somit auf eine durch Spinpaarung entstandene Mo–Mo-Bindung schließen lassen. Da die Methoxygruppen nur ein Singulett ( $\delta = 5.60$ ) verursachen, erfolgt die Dimerisierung außer über die Mo–Mo-Bindung über Cl-Brücken, wonach nur die Strukturen **9** und **10** in Frage kommen, zwischen denen nicht entschieden werden konnte. Das nach Lit.<sup>[15]</sup> synthetisierte  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  ist in 0.01 M Benzollösung dimer<sup>[15]</sup>. Dem von uns in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge ist auch diese Verbindung diamagnetisch und dürfte daher ebenfalls eine Mo–Mo-Bindung enthalten. Das Spektrum zeigt für die Methoxygruppe drei Singulets bei  $\delta = 5.14$  (A), 4.82 (B) und 3.69 (C) im Integrationsverhältnis 1:1:2, so daß bei Annahme einer dimeren Struktur die *trans*-Form **11** oder die *cis*-Form **12** vorliegt, zwischen denen vorerst nicht entschieden werden konnte.

Die bei  $+10^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gemessenen Spektren der aus den Reaktionen  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3 + 2 \text{Me}_3\text{Al}$  und  $(\text{MeO})_4\text{MoCl} + 2 \text{Me}_3\text{Al}$  erhaltenen Komplexe zeigen eine große Signalbreite, die auf paramagnetisches Verhalten der Meßproben hinweist und eine Spektrenauswertung unmöglich machte. Demnach erfolgt bei Einwirkung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  auf die Dimeren von  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$  und  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  Sprengung der Mo–Mo-Bindung, was mit der vermuteten Bildung von **3** aus  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  und einem zu **3** analogen monocyclischen oder zu **6** analogen bicyclischen Komplex aus  $(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3$  übereinstimmt.

Aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  erhaltener carbonylolefinierender Komplex<sup>[8c]</sup>: Einen tieferen Einblick in das Reaktionsgeschehen erlaubten die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (bei  $-70$ ,  $-30$ ,  $+10$  und  $+25^\circ\text{C}$ ), die nach Umsetzung des  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Derivats  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit  $2 \text{Me}_3\text{Al}$  und  $2 [\text{D}_{18}]\text{HMPT}$  in  $\text{CDCl}_3$  gemessen wurden. Bei  $-70^\circ\text{C}$  trat das Singulett von Methan bei  $\delta = 0.21$  auf, das aber erst oberhalb  $0^\circ\text{C}$  intensiv wurde; sowie ein Sin-

gulett bei  $\delta = 0.81$ . Letzteres wird den Methylgruppen der Dimethylverbindung **4** zugeordnet, da ein entsprechendes  $^1\text{H-NMR}$ -Signal ( $\delta = 0.81$ ) erschien, als  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit 2 Äquivalenten  $\text{MeLi}$  versetzt wurde<sup>[8e]</sup>. Gestützt wird diese Zuordnung auch dadurch, daß das Methylsignal von  $\text{Me}_2\text{Mo}(\text{O})_2(\text{bpy})_2$  bei  $\delta = 0.58$  liegt<sup>[16]</sup>. Bei Temperaturerhöhung erscheinen im Resonanzbereich der Aluminiumalkyle eine Vielzahl neuer Signale, was eine Zuordnung hier unmöglich machte. Während sich bei  $10^\circ\text{C}$  erste  $\text{CH}_2$ -Signale zeigten, waren bei  $25^\circ\text{C}$  folgende  $\text{CH}_2$ -Signale deutlich erkennbar: Im Bereich  $\delta = 5.7-5.0$  („Hochfeldbereich“) ein sehr intensives Singulett bei  $\delta = 5.34$  und ein Multiplett zwischen  $\delta = 5.6$  und  $5.4$ , im Bereich  $\delta = 20.8-10.1$  („Tiefeldbereich“) vier Dubletts verschiedener Intensität. Nach 1stdg. Halten der Probe bei  $25^\circ\text{C}$  zeigte sich ein klares Bild, das sich nach einer weiteren Stunde relativ wenig verändert hatte: Im „Hochfeldbereich“ der für verbrückende  $\text{CH}_2$ -Liganden ( $\mu\text{-CH}_2$ ) charakteristisch ist<sup>[17]</sup>, erschien das  $\delta = 5.34$ -Singulett mit nur wenig verringerter Intensität, verglichen mit dem ersten  $25^\circ\text{C}$ -Spektrum; statt des Multipletts waren vier Dubletts mit gegenüber dem Multiplett stark reduzierter Intensität erkennbar. Im „Tiefeldbereich“ erschienen mit deutlich reduzierter Intensität wieder die vier Dubletts des ersten  $25^\circ\text{C}$ -Spektrums. Durch H,H-COSY-NMR wurde festgestellt<sup>[8c]</sup>, daß die Dubletts im „Hochfeldbereich“ (alle  $^2J = 13.3 \text{ Hz}$ ) nicht untereinander, sondern mit denen im „Tiefeldbereich“ (alle  $^2J = 13.3 \text{ Hz}$ ) koppeln (ermittelte Dublettpaare:  $\delta = 10.70/5.53$ ;  $10.59/5.47$ ;  $10.42/5.04$ ;  $10.15/5.44$ ). Daher ist kaum zweifelhaft, daß nicht nur die Dubletts im „Hochfeldbe-



reich“, sondern auch die im „Tiefeldbereich“, die nach der chemischen Verschiebung auch von terminalen  $\text{CH}_2$ -Liganden ( $t\text{-CH}_2$ ) stammen könnten<sup>[17]</sup>, von  $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden stammen, deren beide H-Atome ungleiche Umgebung besitzen. Ihre Umgebung muß wegen der sehr verschiedenen chemischen Verschiebung sehr unterschiedlich sein. Wie bei den Reagenzien des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs  $\{\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{ MeLi}\}$  und  $\{\text{MoOCl}_4 + 2 \text{ MeLi}\}$ , wo Entsprechendes beobachtet wurde<sup>[3]</sup>, kann vermutet werden, daß jeweils eines der beiden  $\text{CH}_2$ -Protonen durch eine H-Brücke mit einem Sauerstoffatom (Oxo- oder THF-Ligand) verknüpft ist, was zu einer Tieffeldverschiebung führen muß<sup>[18]</sup>. Die beobachtete Kopplungskonstante 13.3 Hz liegt im Bereich geminaler Kopplungskonstanten von Vierringsystemen (10–14 Hz<sup>[19]</sup>). **13–15** sind Teilstrukturen, die den Dublettsignalen entsprechen würden.  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Untersuchungen am Reagenz  $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ Me}_3\text{Al} + 2 \text{ HMPT}\}$  führten nicht zu auswertbaren Spektren<sup>[8c]</sup>.

Da im Reaktionsgemisch pro Al ein Äquivalent  $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$  vorhanden war – nur unter diesen Bedingungen wurden auswertbare Spektren erhalten – kann nicht ausgeschlossen werden, daß dieser mehrzählige, günstige Komplexpartner für Al durch Komplexierung auf unübersichtliche Weise die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten verfälscht. Um überhaupt eine Vorstellung zu geben, soll aber dennoch eine Deutung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren versucht werden. Aus der primär gebildeten Dimethylverbindung **4** entsteht durch doppelte  $\alpha$ -H-Eliminierung ein bei 25 °C verhältnismäßig stabiler  $\mu\text{-CH}_2$ -Komplex, der das relativ breite Singulett bei  $\delta = 5.34$  verursacht. Bei diesem Komplex könnte es sich um **6** handeln, wobei angenommen werden müßte, daß das Singulett ein nicht aufgelöstes Dublett darstellt oder daß infolge raschen Ligandenaustauschs am Al die  $\text{CH}_2$ -Protonensignale zusammenfallen, denn bei tetraedrischer Koordination des Al sind die  $\text{CH}_2$ -Protonen von **6** nicht äquivalent. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß statt der bei **6** gezeichneten Verbrückung über die Oxoliganden des Mo die Al-Mo-Verbrückung durch den Cl-Liganden der Al-Atome erfolgt. Die Al-Atome wären wohl auch in diesem Fall tetraedrisch koordiniert, da sich wahrscheinlich das im Reaktionsgemisch vorhandene  $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$  anlagern würde. Neben dem relativ stabilen Komplex bildet sich ein sehr labiler Komplex mit  $\mu\text{-CH}_2$ -Ligand(en) (Zwischenprodukt **5**?) oder  $t\text{-CH}_2$ -Ligand(en), der zu Oligomeren reagiert, die eventuell 2,4-Dimolybdoxetan- (**14**) oder 1,3-Dimolybdacyclobutan-Teilstrukturen (**15**) enthalten. Mit solchen Teilstrukturen muß gerechnet werden, da eine  $t\text{-CH}_2\text{-Mo}$ -Spezies – unmittelbar aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  oder analog Schema 4 aus einer  $\mu\text{-CH}_2\text{-Mo}$ -Spezies entstanden – nach Schema 3 cyclisieren könnte. Da dies Oligomerisierung ermöglicht, sei die 30 min nach der Umsetzung von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit 2  $\text{Me}_3\text{Al}$  bei 0 °C beobachtete Abscheidung eines gelben, amorphen, thermolabilen Feststoffs erwähnt, der überraschend wenig Al enthielt (Al: Mo = 2:5) und, in THF suspendiert, schwach carbonylolefinierend wirkte<sup>[6]</sup>. Die Vorstellung der Oligomerisierung paßt zur Beobachtung, daß einige in dieser Hinsicht untersuchte Reagenzien von Tab. 2–5 die angegebenen Produktaus-

beuten nur dann liefern, wenn die Carbonylverbindung bei der Reagenzbildung im Reaktionsgemisch vorliegt (siehe 4. im Experimentellen Teil) und somit das thermolabile Reagenz unmittelbar nach der Bildung abfangen kann.

### C) Reaktivität gegen Aldehyde und Ketone

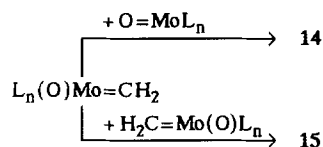
*Aldehyde:* Die aus  $\text{MoCl}_5$  sowie Mo- und W-Oxochloriden durch Einwirkung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  erhaltenen carbonylolefinierenden Komplexe sind im Vergleich zu den carbonylolefinierenden 1,3-Dimetallacyclobutanen<sup>[2–5]</sup> wirkungsvollere Methylenüberträger. So wurden z. B. bei den in Tab. 2 angegebenen Umsetzungen 1.44–1.84  $\text{CH}_2$ -Gruppen pro Mo-Atom auf überschüssigen Benzaldehyd übertragen, während carbonylolefinierende 1,3-Dimolybdacyclobutane in der Regel nur 0.5 und maximal 0.79<sup>[7d]</sup>  $\text{CH}_2$ -Gruppen pro Mo-Atom übertragen. Dementsprechend konnten mit den Mo-Al-Reagenzien bei Umsetzungen im Reagenz/Aldehyd-Verhältnis 1:1 oder 2:1 zum Teil sehr gute Olefin-Ausbeuten erzielt werden (Tab. 3 im Experimentellen Teil).  $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ Me}_3\text{Al}\}$  erwies sich als günstigste Reagenz und wird somit von uns für die Methylenierung von Aldehyden als Reagenz der Wahl empfohlen. Es dürfte in der Regel dem Tebbe-Reagenz (**1**) überlegen sein, das bei vergleichenden Untersuchungen häufig enttäuschte<sup>[8b]</sup> (vgl. z. B. die Versuche 17 und 18 von Tab. 3). Am schlechtesten schnitten die Methoxyreagenzien  $\{(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3 + 2 \text{ Me}_3\text{Al}\}$  und  $\{(\text{MeO})_4\text{MoCl} + 1 \text{ oder } 2 \text{ Me}_3\text{Al}\}$  ab. Wie die Versuche 4, 15 und 16 von Tab. 3 zeigen, entstanden auch bei den Umsetzungen von Mo<sup>v</sup>-Chloriden mit  $\text{Me}_2\text{Zn}$  oder  $\text{MeMgBr}$  carbonylolefinierende Spezies, die vermutlich analoge Strukturen wie die aus  $\text{Me}_3\text{Al}$  erhaltenen besitzen, also Zn oder Mg als Ringglied enthalten. Da bei den Umsetzungen von  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  mit  $\text{MeLi}$  (Versuche 9 und 10 von Tab. 3) keine carbonylolefinierende Spezies entstand, scheint dagegen Li als Ringglied ungeeignet zu sein. Offenbar bildet sich auch kein Komplex des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs, was nach den mitgeteilten mechanistischen Vorstellungen, nach denen zwei Cl-Liganden am Mo-Atom erforderlich sind, erwartet wurde. Orientierenden Untersuchungen zufolge wird das Mo-Atom von  $(\text{MeO})_4\text{MoCl}$  durch 1 Äquivalent  $\text{MeLi}$  unter Bildung von Methan und Ethan reduziert<sup>[8d]</sup>.

Das für die Carbonylmethylenierungen von Ketonen (siehe unten) sehr günstige Reagenz  $\{\text{WOCl}_3(\text{THF})_2 +$

Tab. 2.  $\text{CH}_2$ -Übertragungsraten bei der Umsetzung von carbonylolefinierenden Mo-Al-Reagenzien mit 2 oder 4 Moläquivalenten Benzaldehyd (THF, –70 bis 20 °C). A =  $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{ Me}_3\text{Al}$ ; B =  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ Me}_3\text{Al}$ ; C =  $\text{MoCl}_5 + 2 \text{ Me}_3\text{Al}$ . n. b. = nicht bestimmt

| Reagenz                 | Verhältnis Reagenz: PhCHO | Ausb. (%) an PhCH=CH <sub>2</sub> | übertragene CH <sub>2</sub> -Gruppen | Rückgewinnung (%) PhCHO | Lit. |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------|
| A + 1 Ph <sub>3</sub> P | 1:4                       | 46                                | 1.84                                 | 34                      | [7b] |
| A                       | 1:4                       | 40                                | 1.60                                 | 54                      | [7b] |
| A                       | 1:2                       | 76                                | 1.52                                 | 3                       | [7b] |
| B                       | 1:2                       | 75                                | 1.50                                 | n. b.                   | [7c] |
| C                       | 1:4                       | 36                                | 1.44                                 | 2                       | [7b] |

Schema 3. 2 + 2-Cycloadditionen, die zu den Teilstrukturen **14** und **15** führen



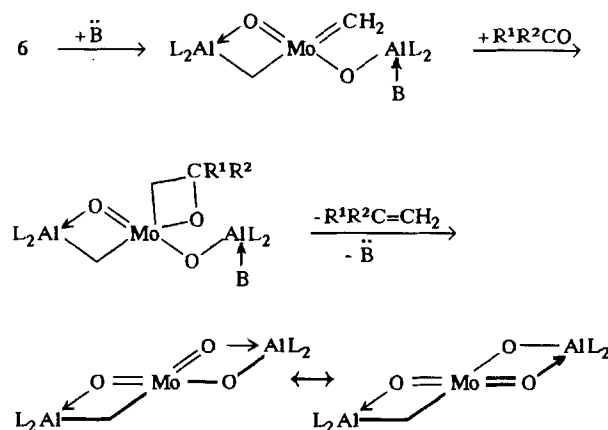
2 Me<sub>3</sub>Al} (mit oder ohne HMPT-Zusatz) erwies sich für entsprechende Reaktionen mit Aldehyden weniger geeignet als die aus MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> gebildeten Reagenzien von Tab. 3. Der Grund dürfte sein, daß das W-Reagenz erst beim Erhitzen unter Rückfluß voll wirksam wird, d. h. unter Bedingungen, bei denen vermehrt Konkurrenzreaktionen der Aldehyde sowie Sekundärreaktionen (darunter Olefinmetathese; vgl. z. B. Lit.<sup>[20]</sup>) der daraus gebildeten terminalen Olefine eintreten. In 1:1:1-Konkurrenzversuchen mit Aldehyd/Keton-Paaren carbonylolefinieren die mittels Me<sub>3</sub>Al hergestellten Mo-Komplexe *aldehydselektiv* (Beispiele: Versuche 1–4 von Tab. 4 im Experimentellen Teil). Die hohe Aldehydselektivität der Reagenzien vom 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typ<sup>[2,4]</sup> wird dabei nicht erreicht. Wie die schlechte Materialbilanz bei den Versuchen 1–4 von Tab. 4 zeigt, laufen – besonders an den Aldehyden – außer der Carbonylolefinierung noch andere Reaktionen ab. Das zum Vergleich eingesetzte, unter den optimierten Bedingungen von Grubbs et al.<sup>[21]</sup> angewandte Tebbe-Reagenz (**1**) war bei der Konkurrenzumsetzung mit je 0.5 Äquiv. Benzaldehyd und Acetophenon nur 1.7:1-aldehydselektiv (Produkte 69% Styrol, 2% 1-Phenylethanol, 40%  $\alpha$ -Methylstyrol, 23% 2-Phenylethanol; Benzaldehyd und Acetophenon wurden zu 7 bzw. 22% zurückerhalten)<sup>[8f]</sup>.

**Ketone:** Wie bei den 1,3-Dimetallacyclobutan-Reagenzien mit M = Mo, W<sup>[5]</sup> sind auch bei den hier beschriebenen Reagenzien die *W-Derivate für die Carbonylolefinierung von Ketonen günstiger als die Mo-Derivate* (Tab. 4, 5 im Experimentellen Teil). Maßgeblich dürfte sein, daß bei den W-Derivaten wegen größerer Thermostabilität erhitzt werden kann. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Aldehyden (Tab. 2) wird nur *eine CH<sub>2</sub>-Gruppe* pro W- oder Mo-Atom auf im Überschuß angebotene Ketogruppen übertragen (vgl. Anmerkungen<sup>[d]</sup> und<sup>[e]</sup> von Tab. 5). Da sich WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> gegenüber WOCl<sub>4</sub> als die etwas günstigere Reagenzstufe erwies und ein Zusatz von HMPT die Olefin-Ausbeute verbesserte (vgl. Versuche 1 und 2, 5 und 6, 11 und 12 von Tab. 5 sowie 5 und 6 von Tab. 4), ist für die Ketonmethylierung das Reagenz {WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al + 2 HMPT} das Empfehlenswerteste. Es dürfte den Reagenzien **1**<sup>[11]</sup> sowie {WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 MeLi}<sup>[20]</sup> und {WOCl<sub>4</sub> + 2 MeLi}<sup>[20]</sup>, die zur Erlangung guter Ausbeuten im Überschuß eingesetzt werden müssen, in der Regel klar überlegen sein. Ein Amin-N-Atom in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung zur Ketogruppe hemmt die Carbonylolefinierung mit {WOCl<sub>3</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} drastisch (Versuche 7–9 von Tab. 5). Hierfür machen wir die Bildung stabiler Chelatkomplexe zwischen Aminoketon und Reagenz verantwortlich, denn bei den Versuchen 7 und 8 konnte die Keton-Rückgewinnung von 2 auf 79% erhöht werden, als bei der Aufarbeitung statt mit Hydrogencarbonatlösung mit einer wäßrigen Lösung des guten Komplexbildners KCN hydrolysiert wurde. Eine entsprechende desaktivierende Komplexierung wurde bei {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} nicht beobachtet (Schema 5 sowie Lit.<sup>[8c]</sup>). Ein zur Ketogruppe  $\delta$ -ständiges Elektronendonatoratom wirkte sich bei der Umsetzung 10 von Tab. 5 nur wenig hemmend auf die Carbonylolefinierung aus, bei den Umsetzungen 17 und 18 von Tab. 5 (Vergleich mit Versuch 16) sowie den Kon-

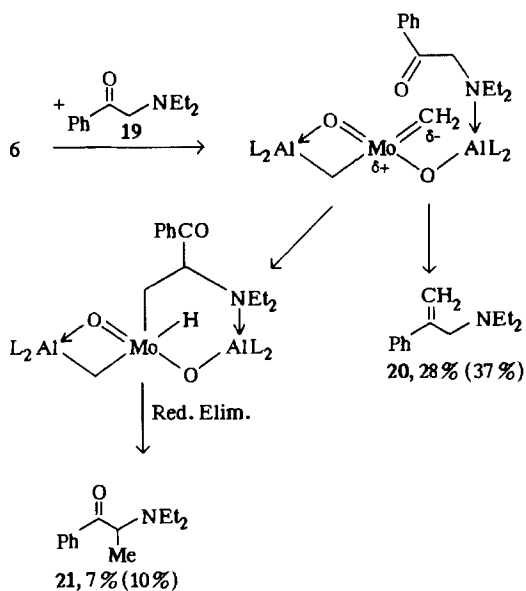
kurrenzumsetzungen 7 und 8 von Tab. 4 aber deutlich fördernd. Der hier erkennbare reaktionsfördernde Nachbargruppeneffekt (mechanistische Deutung siehe unten) ist von besonderem Interesse. Während nämlich ein analoger Effekt von  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Donoratomen häufig beobachtet wurde und zu sehr regioselektiven Carbonylalkylierungen<sup>[22]</sup> und -methylierungen<sup>[4]</sup> genutzt werden konnte („Chelaselektivität“), haben  $\delta$ -ständige Donoratome bisher keinen entsprechenden Effekt gezeigt. Hier liegt ein besonderes synthetisches Potential der Reagenzien {MOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} (M = W, Mo), sofern sich bei noch ausstehenden Untersuchungen die Erwartung bestätigt, daß sie sehr regioselektive Monomethylierungen von Diketonen ermöglichen.

**Zum Mechanismus der Carbonylolefinierung:** Für die Carbonylolefinierungen mit den hier abgehandelten Reagenzien vermuten wir den in Schema 4 am Beispiel von **6** formulierten Mechanismus, der den Mechanismen entspricht, die für Carbonylolefinierungen mit **1**<sup>[23]</sup> und einem analogen Zr-Al-Reagenz<sup>[12]</sup> angenommen werden. Weniger wahrscheinlich ist ein Cycloadditions-Cycloeliminations-Mechanismus, wie er bei den carbonylolefinierenden 1,3-Dimetallacyclobutanen vermutet wird<sup>[2,3,5]</sup>. Der Mechanismus von Schema 4 (via Carbenkomplex) wird durch den Befund nahegelegt, daß Basen (Ph<sub>3</sub>P, HMPT<sup>[24]</sup>, Elektronendonatoratom in  $\delta$ -Stellung zur Ketogruppe) die Reaktion fördern (vgl. Tab. 2, 4, 5). Ein weiteres gewichtiges Argument ist die unerwartete  $\alpha$ -Methylierung<sup>[8c]</sup> von **19** unter Bildung von **21** bei der Umsetzung mit {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al}, da diese Reaktion nur bei Entstehung eines t-CH<sub>2</sub>-Mo-Liganden verständlich ist, der entweder carbonylolefinieren oder nach Schema 5 durch Insertion + Reduktive Eliminierung  $\alpha$ -methylieren kann. Bezeichnend ist, daß ein durch Carbonylolefinierung und  $\alpha$ -Methylierung entstandenes Produkt von **19** nicht anfiel. Die Aktivierbarkeit der Mo-Al- und W-Al-Reagenzien durch Basen, die der Aktivierbarkeit von **1**<sup>[23]</sup> und des strukturverwandten Zr-Al-Reagenzes<sup>[12]</sup> entspricht, stützt die Tebbe-Reagenz-ähnlichen Strukturvorschläge **3** und **6–8**.

Schema 4. Vermuteter Mechanismus der Carbonylolefinierung mit Reagenz {MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al} („6“) (B = Base, z. B. THF)



Schema 5. Mechanistische Deutung der zu **21** führenden  $\alpha$ -Methylierung mit dem Reagenz  $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Me}_3\text{Al}\}$  („6“) (eingeklammerte Ausbeutangaben: entsprechende Reaktion mit  $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Me}_3\text{Al} + 2 \text{HMPT}\}$ )



Bei Annahme des Mechanismus von Schema 4 kann der oben erwähnte reaktionsfördernde Nachbargruppeneffekt eines zur Ketogruppe  $\delta$ -ständigen Donoratoms zwanglos damit erklärt werden, daß nach Fixierung des Donoratoms am Al – analog zur Fixierung von **19** in Schema 5 – die Methylenübertragung auf die Ketogruppe intramolekular und daher entropiebegünstigt erfolgen kann.

*Abschließende Wertung des Anwendungspotentials:* Der präparative Wert der hier beschriebenen Reagenzien ist recht beschränkt, da im Gegensatz zu den P- oder Si-enthaltenen Carbonylolefinierungs-Reagenzien nur  $\text{CH}_2$ -Gruppen übertragen werden, da anders als mit dem Tebbe- oder Grubbs-Reagenz Carbonsäureester und Lactone nicht methyliert werden können und da im Vergleich zu den Reagenzien des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs die Aldehyd- versus-Keton-Selektivität deutlich schlechter ist. *Ihre Anwendung empfiehlt sich für die Carbonylmethylierung von Aldehyden und Ketonen, sofern die gut eingeführten Carbonylmethylierungs-Reagenzien unbefriedigende Ausbeuten liefern.*

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Solvenzien [THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert; HMPT 1 d mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert und über Molekularsieb (4 Å) gelagert] unter Ar durchgeführt. Methylolithium: 1.6 M in Ether; Methylmagnesiumbromid: 3.0 M in Ether; Dimethylzink: Synthese nach Lit.<sup>[25]</sup>;  $\text{Me}_3\text{Al}$  und  $\text{Et}_3\text{Al}$  wurden von der Fa. Schering, Bergkamen, zur Verfügung gestellt; deuterierte Verbindungen für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie:  $\text{CDCl}_3$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ : Deuterierungsgrad 99.8, 99.5 bzw.

99.2%. – Die Ausbeutebestimmungen erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[26]</sup> durch Kapillar-GC mit den Geräten Shimadzu GC-9A und Perkin-Elmer F22, wobei in der Regel die Säulen FS-SE 30, FS-SE 52 und FS-OV 225 sowie die internen Standards *n*-Dodecan und *n*-Decan verwendet wurden. Die genauen gaschromatographischen Meßbedingungen sind in den genannten Dissertationen und Diplomarbeiten angegeben. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WM 300 (300 MHz). – IR: Gitterspektrophotometer 683\* dcr Fa. Perkin-Elmer.

1. *In-Situ-Darstellung der Vorstufen der carbonylolefinierenden Komplexe. Allgemeine Vorschrift:* 4.0 mmol des jeweiligen Mo-Chlorids (siehe Tab. 1–5),  $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$  oder  $\text{WOCl}_4$ , wurden in ca. 50 ml THF gelöst oder suspendiert. Nach Abkühlen auf ca.  $-70^\circ\text{C}$  ließ man 8.0 mmol (0.78 ml)  $\text{Me}_3\text{Al}$  so langsam zutropfen, daß  $-60^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurden. Es wurde 15 min gerührt, dann die Lösung oder Suspension für die Umsetzung nach 4. eingesetzt. Entsprechend wurde bei Umsetzungen verfahren, bei denen statt  $\text{Me}_3\text{Al}$  8.0 mmol  $\text{Me}_2\text{Zn}$  oder  $\text{MeMgBr}$  als Methylierungsmittel verwendet wurde. Sofern bei den Versuchen von Tab. 4 und 5 ein HMPT-Zusatz angegeben ist, erfolgte die HMPT-Zugabe vor dem Versetzen von  $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$  oder  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  bei ca.  $-70^\circ\text{C}$ .

2. *Gasbestimmung bei der Reagenzbildung:* Die quantitative Gasbestimmung bei der Umsetzung nach 1. mit anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  und in zwei Fällungen (siehe Anmerkung<sup>[6]</sup> von Tab. 1) auf ca.  $40^\circ\text{C}$  erfolgte wie für die Umsetzung  $\text{MoCl}_5 + 2 \text{MeLi}$  in Lit.<sup>[2]</sup> beschrieben. Die qualitative Gasbestimmung durch GC an einer Porapak-Q-Säule erfolgte wie in Lit.<sup>[3]</sup> Ergebnisse: Tab. 1.

3.  *$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen (300 MHz) der Umsetzung  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Me}_3\text{Al} + 2 [\text{D}_{18}]\text{HMPT}^{[8c]}$ :* 0.020 g (0.1 mmol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und 0.036 g (0.2 mmol)  $\text{Me}_3\text{Al}$  wurden unter Ar in einem Schlenkrohr in 3.0 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  gelöst. Zu der farblosen Lösung wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 0.019 ml (0.2 mmol)  $\text{Me}_3\text{Al}$  in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  mit einer 1-ml-Einwegspritze durch ein Septum getropft. Nach 1stdg. Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  wurde ca. 1 ml der braunen Reagenzlösung mit einem vorgekühlten, dickwandigen Teflon-Schlauch durch eine Glasfritte D 3 in ein NMR-Röhrchen gepreßt. Die dabei verwendete NMR-Abfüllapparatur<sup>[2]</sup> war zuvor samt NMR-Röhrchen i. Vak. ausgeheizt, mit Ar belüftet und danach im Kühlbad bei  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt worden. Das NMR-Röhrchen wurde mit einer stark dehnbaren Gummifolie und einer darübergestülpten durchbohrten NMR-Verschlußkappe (= Überdruckventil) abgedichtet. Die Messungen erfolgten bei  $-70$ ,  $-30$ ,  $-10$ ,  $10$  und  $25^\circ\text{C}$ . Durch Messungen ohne  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  wurde ermittelt, welche Signale von Mo-organischen Verbindungen verursacht werden. Klare Informationen lieferten die nachstehend angegebenen Spektren. *Spektrum bei  $-70^\circ\text{C}$ :* Es zeigt ein schwaches von Methan stammendes Singulett bei  $\delta = 0.21$  und ein intensives Singulett bei  $\delta = 0.81$ , das aufgrund der chemischen Verschiebung (siehe Allgemeiner Teil) und des Verschwindens beim Erwärmen Mo-gebundenen Methylgruppen zugeordnet wird. *Spektrum bei  $-10^\circ\text{C}$ :* Die bei  $-70^\circ\text{C}$  hergestellte Reaktionslösung wurde in ca. 20 min auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Methansignal bei  $\delta = 0.21$  war jetzt intensiv und das Methylsignal bei  $\delta = 0.81$  verschwunden. *Spektrum bei  $25^\circ\text{C}$ :* Die bei  $-70^\circ\text{C}$  hergestellte Reaktionslösung wurde in ca. 30 min auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt, 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  gehalten und dann gemessen. Dem Spektrum wurden folgende Informationen entnommen:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, interner Standard  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.04$  (d,  $^2J = 13.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.44 (d,  $^2J = 13.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.47 (d,  $^2J = 13.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.53 (d,  $^2J = 13.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 10.15 (d,  $^2J = 13.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ),

Tab. 3. Olefinierung von Aldehyden nach dem Schema  $RCHO \rightarrow RCH=CH_2$ . Bei Mo-Reagenzien: THF,  $-70$  bis  $20^\circ C$  in ca. 18 h, wobei  $MoOCl_3$  als  $MoOCl_3(THF)_2$  eingesetzt wurde. 2-Th = 2-Thienyl

| Nr. | Reagenz aus   | RCHO   | Molverh. Reagenz/RCHO | Ausb. (%) RCH=CH <sub>2</sub> | Rückgewinnung (%) RCHO | Lit. |
|-----|---|--|-----------------------|-------------------------------|------------------------|------|
| 1   | MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al     | PhCHO  | 1:1                   | 98                            | 0                      | [7c] |
| 2   | MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al     | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO       | 1:1                   | 98                            | 0                      | [9]  |
| 3   | MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al     | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO | 1:1                   | 67                            | 6                      | [7c] |
| 4   | MoOCl <sub>3</sub> + 2 Me <sub>2</sub> Zn                   | PhCHO  | 1:1                   | 64                            | 7                      | [7c] |
| 5   | MoOCl <sub>3</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al                   | PhCHO  | 1:1                   | 62                            | 0                      | [7b] |
| 6   | MoOCl <sub>3</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al                   | 2-ThCHO                                      | 1:1                   | 60                            | 0                      | [7b] |
| 7   | MoCl <sub>5</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al                    | 2-ThCHO                                      | 1:1                   | 50                            | 4                      | [7b] |
| 8   | MoOCl <sub>3</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al                   | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO | 1:1                   | 48                            | 13                     | [7b] |
| 9   | (MeO) <sub>4</sub> MoCl + 1 MeLi                            | PhCHO  | 1:1                   | 0                             | 79                     | [8d] |
| 10  | (MeO) <sub>4</sub> MoCl + 2 MeLi                            | PhCHO  | 1:1                   | 0 <sup>[a]</sup>              | 11                     | [8d] |
| 11  | MoCl <sub>5</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al                    | PhCHO  | 2:1                   | 65                            | 0                      | [7a] |
| 12  | (MeO) <sub>2</sub> MoCl <sub>3</sub> + 2 Me <sub>3</sub> Al | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO       | 2:1                   | 58                            | 10                     | [8d] |
| 13  | (MeO) <sub>4</sub> MoCl + 2 Me <sub>3</sub> Al              | PhCHO  | 2:1                   | 49                            | 6                      | [8d] |
| 14  | (MeO) <sub>4</sub> MoCl + 1 Me <sub>3</sub> Al              | PhCHO  | 2:1                   | 46                            | 7                      | [9]  |
| 15  | (MeO) <sub>4</sub> MoCl + 2 MeMgBr                          | PhCHO  | 2:1                   | 44                            | 8                      | [8d] |
| 16  | (MeO) <sub>2</sub> MoCl <sub>3</sub> + 2 MeMgBr             | PhCHO  | 2:1                   | 31                            | 4                      | [8d] |
| 17  | Tebbe-Reagenz (I) <sup>[b]</sup>                            | PhCHO  | 1:1                   | 50                            | 5                      | [8f] |
| 18  | Tebbe-Reagenz (I) <sup>[c]</sup>                            | 2-ThCHO                                      | 1:1                   | 31                            | n. b.                  | [8f] |

<sup>[a]</sup> Zu 56% entstand 1-Phenylethanol; der Benzozitril-Test auf MeLi war positiv. — <sup>[b]</sup> Reagenzbildung und Umsetzung unter den von Grubbs et al.<sup>[23]</sup> angegebenen Bedingungen; zu 20% entstand 1-Phenylethanol. — <sup>[c]</sup> Reagenzbildung und Umsetzung unter den von Tebbe et al.<sup>[11]</sup> angegebenen Bedingungen; zu 48% entstand 1-Phenylethanol.

10.42 (d, <sup>2</sup>J = 13.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 10.59 (d, <sup>2</sup>J = 13.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 10.70 (d, <sup>2</sup>J = 13.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>). Die Zuordnung der miteinander koppelnden Dubletts zu den im Allgemeinen Teil (Abschnitt B) angegebenen Dublettpaaren erfolgte durch H,H-COSY-NMR (300 MHz)<sup>[8c]</sup>.

4. Carbonylolefinierung mit Mo-Al- und W-Al-Reagenzien. Allgemeine Vorschrift: Zu den nach 1. hergestellten Reagenzvorstufen (Methyl-Mo- oder Methyl-W-Spezies) wurden bei  $-70^\circ C$  die in ca. 15 ml THF gelösten Aldehyde und Ketone von Tab. 2–5 in den dort angegebenen Molverhältnissen gegeben (Me<sub>3</sub>Al reagiert bei Raumtemp. und darunter nicht mit Aldehyden und Ketonen). Bei den Versuchen von Tab. 2–5 wurde in der Regel in ca. 18 h auf  $20^\circ C$  erwärmt. In einzelnen Fällen (siehe Anmerkungen zu Tab. 4 und 5) wurde aufgrund von Versuchen zur Ausbeuteoptimierung auf  $66^\circ C$  erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde in der Regel mit ges. wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Anschließend wurde bis zur Trennung der Phasen Ether zugefügt. Die wässrigen Phasen wurden mehrfach mit Ether extrahiert. Waren die organischen Phasen stark durch Metallsalzspuren verfärbt, wurden sie zur Reinigung über eine kurze Alox-Säule gegeben. Die vereinigten, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder MgSO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phasen wurden nach Filtrieren i. Vak. auf 40 ml eingedampft. Die erhaltenen Produkte wurden durch GC mit authentischen Vergleichssubstanzen identifiziert, die alle literaturbekannt sind. Die Ausbeutebestimmung erfolgte ebenfalls durch GC. Ergebnisse: Tab. 2–5. — Bei Versuch 8 und 9 von Tab. 5 wurde bei der Aufarbeitung statt mit Hydrogencarbonatlösung mit einer ges. wässrigen KCN-Lösung hydrolysiert, um stabile W-Komplexe der als Edukt eingesetzten Dialkylaminoketone zu zerstören.

5. Verwendete Mo- und W-Chloride: MoCl<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, WCl<sub>6</sub> und WOCl<sub>4</sub> waren käuflich. MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> wurde nach Lit.<sup>[27]</sup>, WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> nach Lit.<sup>[28]</sup> (als Umsetzungszeit erwiesen sich 24 h günstiger als 4 h) dargestellt. — Dimeres Dimethoxymolybdäntrichlorid<sup>[8d]</sup>: (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> wurde nach Lit.<sup>[14]</sup> aus 5.00 g (18.0 mmol) MoCl<sub>5</sub> in 83proz. Ausb. (Lit.<sup>[14]</sup> ohne Angabe) dargestellt. Die Ele-

mentaranalyse ergab die erwarteten Werte. In der Lit. nicht angegebene spektroskopische Daten: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.60 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). — Dimeres Tetramethoxymolybdänchlorid<sup>[8d]</sup>: (MeO)<sub>4</sub>MoCl wurde nach Lit.<sup>[15]</sup> aus 8.25 g (30 mmol) in 43proz. Ausbeute (Lit.<sup>[15]</sup> ohne Angabe) dargestellt. Die Elementaranalyse

Tab. 4. Konkurrenzumsetzungen in THF nach dem Schema  $R^1R^2CO + R^3R^4CO \rightarrow R^1R^2C=CH_2 + R^3R^4C=CH_2$  mit einem Aldehyd/Ketonpaar (Versuche 1–4) sowie mit Substratpaaren, bestehend aus einem funktionalisierten Keton und einem normalen Keton. A = (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al; B = (MeO)<sub>2</sub>MoCl<sub>3</sub> + 2 MeMgBr; C = (MeO)<sub>4</sub>MoCl + 2 Me<sub>3</sub>Al; D = (MeO)<sub>4</sub>MoCl + 2 MeMgBr; E = MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al; F = WOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> + 2 Me<sub>3</sub>Al. Molverhältnis Mo- oder W-Reagenz/Substrat I/Substrat II = 1:1:1. In Klammern gesetzte Zahlen: Substratrückgewinnung in %

| Nr. | Reagenz          | Mol-äquiv. HMPT | R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> CO                               | R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> CO            | Ausb. (%)  |  | Lit. |
|-----|------------------|-----------------|--|---|--|--|------|
|     |                  |                 |  |   | R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> -C=CH <sub>2</sub> | R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> -C=CH <sub>2</sub> |      |
| 1   | A <sup>[a]</sup> | 0               | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (0)                     | PhCOMe (73)                                 | 68   | 8  | [8d] |
| 2   | B <sup>[a]</sup> | 0               | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (38)                    | PhCOMe (85)                                 | 36   | 1  | [8d] |
| 3   | C <sup>[a]</sup> | 0               | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (3)                     | PhCOMe (89)                                 | 53   | 3  | [8d] |
| 4   | D <sup>[a]</sup> | 0               | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (8)                     | PhCOMe (67)                                 | 44   | 2  | [8d] |
| 5   | E <sup>[a]</sup> | 0               | PhCOCH(OMe)Ph (8)  | PhCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me (76) | 61   | 10   | [8c] |
| 6   | E <sup>[b]</sup> | 2               | PhCOCH(OMe)Ph (3)  | PhCOMe (59)                                 | 70   | 21   | [8c] |
| 7   | F <sup>[b]</sup> | 2               | MeCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> (16) (22) | PhCOMe (75)                                 | 73   | 26   | [8b] |
| 8   | F <sup>[b]</sup> | 2               | 16 (35)  | MeCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me (89) | 48   | 7  | [8b] |

<sup>[a]</sup>  $-70$  bis  $20^\circ C$  in 18 h. — <sup>[b]</sup>  $-70$  bis  $20^\circ C$  in 18 h, dann 3 h  $66^\circ C$ .

Tab. 5. Olefinierung von Ketonen nach dem Schema  $R^1R^2CO \rightarrow R^1R^2C=CH_2$  in THF. A =  $WOCl_3(THF)_2 + 2 Me_3Al$ ; B =  $WOCl_4 + 2 Me_3Al$ ; C =  $MoO_2Cl_2 + 2 Me_3Al$ ; D =  $MoOCl_3(THF)_2 + 2 Me_3Al$ ; E =  $(MeO)_2MoCl_3 + 2 Me_3Al$ ; F =  $(MeO)_4MoCl + 2 Me_3Al$ 

| Nr. | Reagenz          | Mol-äquiv. HMPT | Reagenz/Keton | $R^1R^2CO$  | Ausb. (%) $R^1R^2C=CH_2$ | Rückgewinnung (%) $R^1R^2CO$ | Lit. |
|-----|------------------|-----------------|---------------|---|--------------------------|------------------------------|------|
| 1   | A <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | Acetophenon   | 58                       | 19                           | [8b] |
| 2   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | Acetophenon   | 87                       | 2                            | [8b] |
| 3   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 3:1           | Acetophenon   | 96                       | 0                            | [8b] |
| 4   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:3           | Acetophenon   | 32 <sup>[d]</sup>        | 56                           | [8b] |
| 5   | A <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | 2-Hexanon   | 74                       | 22                           | [8b] |
| 6   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | 2-Hexanon   | 84                       | 1                            | [8b] |
| 7   | A <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | PhCOCH <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> (19)                   | 2                        | 2                            | [8b] |
| 8   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | PhCOCH <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> (19)                   | 9                        | 79 <sup>[e]</sup>            | [8b] |
| 9   | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | PhCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>        | 4                        | 80 <sup>[e]</sup>            | [9]  |
| 10  | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | MeCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> NEt <sub>2</sub> (16)   | 55                       | 30                           | [8b] |
| 11  | A <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | MeCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> COMe (17)               | 38 <sup>[f]</sup>        | 0                            | [8b] |
| 12  | A <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | MeCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> COMe (17)               | 81 <sup>[g]</sup>        | 0                            | [8b] |
| 13  | B <sup>[a]</sup> | 2               | 1:1           | Acetophenon   | 66                       | 2                            | [9]  |
| 14  | C <sup>[b]</sup> | 0               | 1:1           | PhCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Me                      | 22                       | 65                           | [8c] |
| 15  | C <sup>[c]</sup> | 2               | 1:1           | PhCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Me                      | 38                       | 51                           | [8c] |
| 16  | D <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | 2-Hexanon   | 8                        | 65                           | [9]  |
| 17  | D <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | MeCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et (18) | ca. 50                   | 34                           | [7b] |
| 18  | D <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | MeCO[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> COMe (17)               | 65                       | n. b.                        | [7b] |
| 19  | E <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | Acetophenon   | 11                       | 63                           | [8d] |
| 20  | F <sup>[a]</sup> | 0               | 1:1           | Acetophenon   | 15                       | 63                           | [8d] |

<sup>[a]</sup> –70 bis 66 °C in 3 h, dann 3 h 66 °C. – <sup>[b]</sup> –70 bis 20 °C in 18 h. – <sup>[c]</sup> –70 bis 20 °C in 18 h, dann 3 h 66 °C. – <sup>[d]</sup> Somit 0,96 CH<sub>2</sub> pro W-Atom übertragen. – <sup>[e]</sup> Mit KCN-Lösung aufgearbeitet (siehe Abschnitt 4.). – <sup>[f]</sup> 10% Mono- und 24% Diolefin, somit 0,58 CH<sub>2</sub> pro W-Atom übertragen (Monoolefin = 5-Methyl-5-hexen-2-on; Diolefin = 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien). – <sup>[g]</sup> 56% Mono- und 25% Diolefin, somit 1,06 CH<sub>2</sub> pro W-Atom übertragen.

ergab die erwarteten Werte. In der Lit. nicht angegebene spektroskopische Daten: IR (Nujol/CsI):  $\tilde{\nu} = 1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  [s (C–O)], 320 [m (Mo–Cl)]. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.14$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.82 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

6. Darstellung nicht trivialer organischer Ausgangs- und Vergleichssubstanzen: Folgende Verbindungen wurden nach der angegebenen Literatur synthetisiert: 2-(Diethylamino)-1-phenylethanon (19)<sup>[29]</sup>; 3-(Diethylamino)-2-phenyl-1-propen (20)<sup>[30]</sup>; 2-(Diethylamino)-1-phenyl-1-propanon (21)<sup>[31]</sup>; 4-(Dimethylamino)-2-phenyl-1-buten<sup>[32]</sup>; 5-(Diethylamino)-2-methyl-1-penten<sup>[33]</sup>; 5-Methyl-5-hexen-2-on<sup>[34]</sup>; 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien<sup>[35]</sup>.

<sup>[1]</sup> V. Mitteilung: T. Kauffmann, J. Jordan, K.-U. Voß, H.-W. Wilde, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2083–2091.

<sup>[2]</sup> T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, J. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 143–148, und dort angegebene Literatur.

<sup>[3]</sup> T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 79–87.

<sup>[4]</sup> T. Kauffmann, J. Baunc, P. Fiegenbaum, U. Hansmersmann, C. Neiteler, M. Papenberg, R. Wieschollek, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 89–96.

<sup>[5]</sup> T. Kauffmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 359–378.

<sup>[6]</sup> T. Kauffmann, M. Enk, W. Kaschube, E. Toliopoulos, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 928–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 910.

<sup>[7]</sup> Diplomarbeiten, Universität Münster: <sup>[7a]</sup> P. Fiegenbaum, **1983**. – <sup>[7b]</sup> W. Kaschube, **1984**. – <sup>[7c]</sup> M. Enk, **1986**. – <sup>[7d]</sup> S. Robbe, **1988**.

<sup>[8]</sup> Dissertationen, Universität Münster: <sup>[8a]</sup> S. Welke, **1988**. – <sup>[8b]</sup> M. Toliopoulos, **1988**. – <sup>[8c]</sup> M. Enk, **1988**. – <sup>[8d]</sup> M. Papenberg, **1990**. – <sup>[8e]</sup> P. Fiegenbaum, **1987**. – <sup>[8f]</sup> U. Hansmersmann, **1987**.

<sup>[9]</sup> T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Wingbermühle, unveröffentlichte Versuche, **1988**.

<sup>[10]</sup> K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6538–6540.

<sup>[11]</sup> F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613.

<sup>[12]</sup> F. W. Hartner Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640–641.

<sup>[13]</sup> M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4128–4139.

<sup>[14]</sup> D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4647–4651.

<sup>[15]</sup> H. Funk, M. Hesselbarth, F. Schmeil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *318*, 318–322.

<sup>[16]</sup> G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, P. R. Robinson, E. O. Schlemper, *Organometallics* **1982**, *1*, 44–47.

<sup>[17]</sup> W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159–263.

<sup>[18]</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1979**, S. 150.

<sup>[19]</sup> D. H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturklärung*, Thieme, Stuttgart, **1975**, S. 118.

<sup>[20]</sup> T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 909.

<sup>[21]</sup> K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, *3*, 223–230.

<sup>[22]</sup> T. Kauffmann, D. Stach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1683–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1684–1685.

<sup>[23]</sup> K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733–1744.

<sup>[24]</sup> HMPT gilt als ausgesprochen guter Ligand für Al: T. Mole, E. A. Jeffrey, *Organoaluminium Compounds*, 1. Aufl., Elsevier, New York, **1972**, S. 110.

<sup>[25]</sup> R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2389–2399.

<sup>[26]</sup> R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 4. Teil, Bd. 1, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1965**, S. 209.

<sup>[27]</sup> C. A. McAuliffe, W. Werfali, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 87–91.

<sup>[28]</sup> W. Levason, C. A. McAuliffe, F. P. McCullough, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2911–2916.



- <sup>[29]</sup> D. R. V. Golding, W. H. McNeely, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1847–1848.
- <sup>[30]</sup> I. M. Patanova, V. A. Belyaev, G. I. Karakuleva, U.S.S.R.-Pat. 393, 266, **1973**; *Chem. Abstr.* **1973**, *91*, 136767 u.
- <sup>[31]</sup> J. F. Hyde, E. Browning, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2290–2292.
- <sup>[32]</sup> G. F. Hennion, C. C. Price, V. C. Wolff Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4633–4636.
- <sup>[33]</sup> M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 359–372.
- <sup>[34]</sup> S. Nakai (Sumitomo Chemical Co., Ltd), Japan Kokai 7725, 709; *Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 52781 w.
- <sup>[35]</sup> I. G. M. Campbell, S. H. Harper, *J. Chem. Soc.* **1945**, 283–286. [202/93]