

*Journal of Organometallic Chemistry*, 117 (1976) 245—251  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ZUR REAKTIVITÄT KOMPLEXGEBUNDENER CARBOCYCLEN

### IV \*. NEUE CYCLOOLEFINKOMPLEXE VON Cr, Mo UND W: ZUR KOMPLEXCHEMIE DES CYCLOOCTA-1,3,6-TRIENS

A. SALZER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Schönleinstrasse 2, CH 8032 Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 4. März 1976)

#### Summary

The synthesis of new (triene)Cr(CO)<sub>3</sub> complexes of bicyclic derivatives of cycloocta-1,3,5-triene is described. Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trieneCr(CO)<sub>3</sub> rearranges at 100° almost completely to bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trieneCr(CO)<sub>3</sub>. Compounds of general formula (diene)M(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub> (M = Mo, W) have been prepared for the first time. Cycloocta-1,3,6-triene reacts with (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> or (diglyme)Mo(CO)<sub>3</sub> to form the corresponding tricarbonyl compounds. 1,3,6-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> rearranges at 80° C via a hydrogen shift to 1,3,5-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>.

#### Zusammenfassung

Die Synthese neuer (Trien)Cr(CO)<sub>3</sub> Komplexe mit bicyclischen Derivaten des Cycloocta-1,3,5-triens wird beschrieben. Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienCr(CO)<sub>3</sub> lagert bei 100° C nahezu quantitativ zu Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienCr(CO)<sub>3</sub> um. Ausserdem wurden erstmals Wolfram- und Molybdänkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung (Dien)M(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub> dargestellt. Cycloocta-1,3,6-trien reagiert mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> oder (Diglyme)Mo(CO)<sub>3</sub> zu den entsprechenden Tricarbonylkomplexen. 1,3,6-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> kann bereits bei 80° C durch Wasserstoffverschiebung zu 1,3,5-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> isomerisiert werden.

#### Einleitung

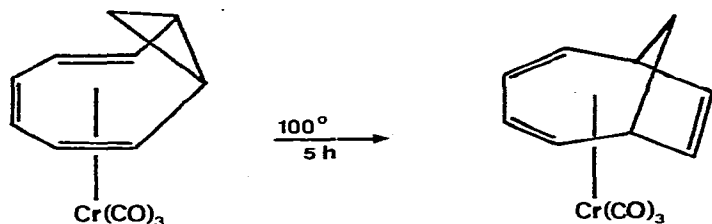
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Reaktivität komplexgebundener Olefine hatten wir kürzlich über die Darstellung neuer Tricarbonylkomplexe des Molybdäns und Wolframs mit bicyclischen Derivaten des Cyclo-

\* Für III. Mitteilung siehe Ref. 1.

octa-1,3,5-triens berichtet [2]. Es hatte sich gezeigt, dass der Komplex Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trienMo(CO)<sub>3</sub> bei 125°C zu Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trienMo(CO)<sub>3</sub> isomerisiert werden kann. Ebenso wurde gefunden, dass die Molybdänkomplexe bereitwillig Kohlenmonoxid absorbierten und unter Verdrängung einer Doppelbindung aus der Komplexsphäre zu (Dien)Mo(CO)<sub>4</sub> reagierten, die entsprechenden Wolframkomplexe dazu jedoch nicht in der Lage waren. Interessant war nun die Frage, inwieweit andere TriolefinM(CO)<sub>3</sub>-Verbindungen unter Einbeziehung auch der entsprechenden Chromverbindungen zur thermischen Umlagerung und zur nukleophilen Addition von Lewis-Basen fähig waren.

## Resultate und Diskussion

Bei den als Liganden verwendeten Triolefinen handelte es sich wiederum um bicyclische Derivate des Cycloocta-1,3,5-triens: Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (Ia), 9-*anti*-Carbäthoxybicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (Ib) und Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien (II). Die Darstellung der Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe erfolgte durch Umsetzung von (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> in THF mit einem Überschuss des Liganden. Die tiefroten, luftempfindlichen Kristalle sind gut löslich in unpolaren Solventien. Zur Umlagerung wurden die Komplexe zunächst in *n*-Oktan 1½ Stunden am Rückfluss gekocht (125°C), wobei jedoch Ib—Cr(CO)<sub>3</sub> und II—Cr(CO)<sub>3</sub> unverändert neben Zersetzungsprodukten zurückgewonnen wurden. Ia—Cr(CO)<sub>3</sub> lagert schon bei 100°C nach 5 Stunden nahezu quantitativ in den Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplex des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triens (III) um.

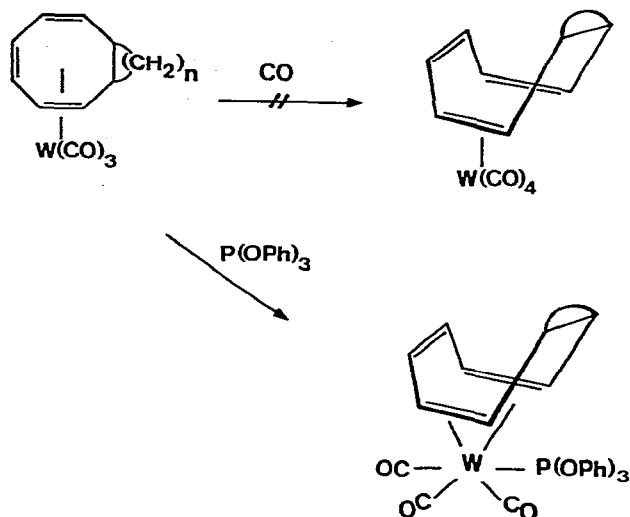


Der Vergleich mit dem NMR-Spektrum von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienMo(CO)<sub>3</sub> [3] belegt die Identität des umgelagerten Liganden. Die Umlagerung des entsprechenden Molybdänkomplexes erfolgt erst bei etwas höheren Temperaturen. Wie Vergleichsexperimente zeigen, gelingt bei gleichen Bedingungen (100°C, 5 h) keine vollständige Isomerisierung von Ia—Mo(CO)<sub>3</sub> zu III—Mo(CO)<sub>3</sub>.

Die Molybdäntricarbonylkomplexe von Ia, Ib und II nehmen, im Gegensatz zu den Wolframkomplexen, wie berichtet, äusserst bereitwillig CO auf unter Bildung der entsprechenden Tetracarbonyle [2]. Bei der Reaktion mit Phosphinen beobachtet man in allen Fällen bei Raumtemperatur eine rasche Verdrängung des carbocyclischen Liganden. Die Chromkomplexe erweisen sich unter diesen Bedingungen sowohl gegen CO-Addition als auch gegen Substitution mit tertiären Phosphinen stabil.

Es zeigte sich jedoch überraschend, dass Ia—W(CO)<sub>3</sub> und II—W(CO)<sub>3</sub> mit einer äquimolaren Menge Triphenylphosphit (P(OPh)<sub>3</sub>) unter quantitativer Bildung von Ia—W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub> und II—W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub> reagieren, in denen der carbocyclische Ligand nur noch mit 2 Doppelbindungen wannenförmig wie ein Cy-

cloocta-1,5-dien (COD) gebunden ist. Bei Zugabe eines grösseren Überschusses an Phosphit erfolgt eine vollständige Verdrängung des organischen Liganden.



Auch gelang uns die Darstellung von  $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3$  ausgehend von  $(\text{DMF})_3\text{W}(\text{CO})_3$  [2]:



Unseres Wissens handelt es sich hier um die ersten Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Dien})\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ .

Bei den entsprechenden Molybdänkomplexen ist lediglich die Darstellung des sehr labilen  $\text{II-Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3$  möglich, das sich jedoch schon im Festkörper bei Raumtemperatur langsam zersetzt, und des Trimethylphosphitkomplexes  $\text{II-Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ , der seiner geringen Stabilität wegen nur durch sein CO-Spektrum charakterisiert werden konnte. (Für IR-Daten s. Tab. 1).

Verbindungen dieses Typs waren schon bei der nukleophilen Substitution von  $\text{C}_7\text{H}_8$  durch  $\text{CH}_3\text{CN}$  in  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$  als Zwischenstufe postuliert worden, da ein Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung  $v = k[\text{Komplex}][\text{CH}_3\text{CN}]^2$  gefun-

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -DATEN DER KOMPLEXE  $(\text{Trien})\text{Cr}(\text{CO})_3$  UND  $(\text{Dien})\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ) IN  $n$ -HEXAN, IR-FREQUENZEN IN  $\text{cm}^{-1}$

Ligand	$(\text{Trien})\text{Cr}(\text{CO})_3$	$(\text{Dien})\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$		
		$\text{M} = \text{Mo}$	$\text{M} = \text{W}$	$\text{L}$
Ia	1917, 1935, 1992		1890, 1930, 1993	$\text{P}(\text{OPh})_3$
Ib	1922, 1938, 1995			
II	1913, 1932, 1990	1887, 1923, 1988 1877, 1913, 1981	1886, 1928, 1990	$\text{P}(\text{OPh})_3$ $\text{P}(\text{OMe})_3$
III	1895, 1905, 1978			
COD			1880, 1927, 1990	$\text{P}(\text{OPh})_3$

den wurde, was auf eine Zwischenstufe der Zusammensetzung  $(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}$  hindeutet [4].

Die Komplexe  $\text{Ia-Mo}(\text{CO})_3$  [3],  $\text{II-Mo}(\text{CO})_3$  [2] und  $\text{Ia-Cr}(\text{CO})_3$  sind die einzigen bisher beschriebenen Vertreter dieser Komplexart, die zu einer thermischen Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts des Liganden unter Erhaltung der  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit fähig sind ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ). Die dabei entstehenden Liganden können als Derivate des Cycloocta-1,3,6-triens aufgefasst werden, die in 5,8-Stellung mit einer oder zwei Methylengruppen überbrückt sind. Modelle zeigen, dass in diesen Molekülen (strukturell ähnlich dem Norbornadien) die drei Doppelbindungen sterisch günstig für eine Koordination in oktaedrischen Komplexen angeordnet sind. Sie sollten daher in der Lage sein, mit einer Reihe von Übergangsmetallen stabile Komplexe zu bilden. Leider gelingt die Darstellung z.B. des Liganden III auf organischem Weg nur über eine Mehrstufensynthese mit geringer Ausbeute [5].

Cycloocta-1,3,6-trien (IV) ist unseres Wissens bisher nicht als Ligand in metallorganischen Carbonylkomplexen bekannt. Alle bisher dargestellten Verbindungen, die durch Umsetzung von 1,3,6- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  (etwa mit Eisencarbonylen) entstehen, lassen sich vom Cycloocta-1,3,5-trien oder seinem Valenztautomeren, Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ableiten [6,7]. So führt auch die Umsetzung von IV mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bei  $125^\circ\text{C}$  nur zu  $(\text{C}_8\text{H}_{10})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  [8], bei dem der Ligand als Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien identifiziert wurde [7]. Dies ist nicht überraschend, da bekannt ist, dass IV ab  $100^\circ\text{C}$  über eine 1,5-Wasserstoffverschiebung in das 1,3,5-Isomere übergeht [9] und dieses wiederum in einem dynamischen Gleichgewicht mit seinem bicyclischen Valenzisomeren steht. Molekülmodelle zeigen, dass das Olefin IV in freier Form in einer zur Komplexbildung ungünstigen Konformation vorliegt (Fig. 1).

Die Abwesenheit einer Absorptionsbande im UV oberhalb  $220\text{ m}\mu$  [10] deutet darauf hin, dass die konjugierten Doppelbindungen nicht in einer Ebene liegen. Da vermutlich eine beträchtliche Flexibilität des Ringsystems vorliegt, ist eine für die Komplexbildung günstige Konformation ähnlich wie III leicht zu erreichen, wobei jedoch unter Umständen eine transannulare sterische Hinderung der beiden axialen aliphatischen Wasserstoffatome zu erwarten ist.

Bei Umsetzung von IV mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  bzw.  $(\text{Diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$  bei Raumtemperatur in THF sind tatsächlich die entsprechenden Tricarbonylkomplexe dieses Liganden in guten Ausbeuten erhältlich. Durch Umkristallisation in n-Hexan lässt sich  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_3$  leicht von geringen Verunreinigungen des besser löslichen  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$  abtrennen. Zur Synthese des Chromkomplexes empfiehlt sich eine zusätzliche Reinigung des Liganden über sein Silbernitratad-

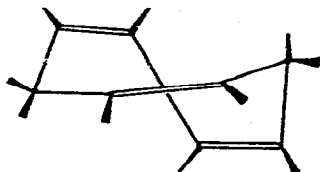


Fig. 1. Struktur von 1,3,6- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  (IV).

TABELLE 2

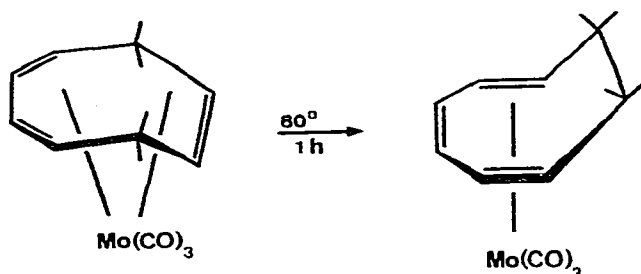
 $\nu(\text{CO})$ -DATEN DER KOMPLEXE  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) IN *n*-HEXAN, IR-FREQUENZEN IN  $\text{cm}^{-1}$ 

Ligand	M = Cr	M = Mo
1,3,5- $\text{C}_8\text{H}_{10}$	1912, 1932, 1991	1916, 1938, 2000
1,3,6- $\text{C}_8\text{H}_{10}$	1916, 1944, 2000	1896, 1917, 1989

dukt [10].  $\text{IV-Cr}(\text{CO})_3$  kristallisiert aus *n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  in schwarz-braunen Prismen,  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_3$  in orange-braunen langen Nadeln. Die Komplexe sind relativ labil in Lösung, können jedoch in fester Form unter Stickstoff über längere Zeit gelagert werden.

Es gelingt nicht, durch Einleiten von CO den Komplex  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_4$  zu erhalten, vielmehr wird eine sofortige Substitution des ganzen Rings beobachtet. Vorherige Versuche hatten gezeigt, dass die hier beschriebenen Komplexe nicht auf anderem Weg darstellbar waren. So führt Reduktion der Homotropyliumkomplexe  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) mit  $\text{NaBH}_4$  lediglich zu  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{M}(\text{CO})_3$  [1]. Auch im stabilen Komplex  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{PPh}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ , der durch nukleophile Addition von Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ) an  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  erhalten wird, liegt der Ligand, wie durch  $^{13}\text{C}$ -Spektren gezeigt werden konnte [1], als  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_9\text{PPh}_3$  vor (IR-Daten s. Tab. 2).

Beim Erwärmen von  $\text{IV-Cr}(\text{CO})_3$  auf  $100^\circ\text{C}$  wird hauptsächlich Zersetzung festgestellt, wobei die Ausgangsverbindung in geringen Mengen zurückgewonnen wird.  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_3$  lagert sich schon bei  $80^\circ\text{C}$  in Cyclohexan (1 Stunde) über eine Wasserstoffverschiebung nahezu quantitativ in  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$  um. Der Befund, dass  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_3$  nicht durch Umsetzung von IV mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bei  $125^\circ\text{C}$  zugänglich ist [8], ergibt sich somit zwangsläufig.



Ähnliche metallkatalysierte Doppelbindungsverschiebungen waren bereits am  $\text{C}_7\text{H}_7\text{DMo}(\text{CO})_3$  von Grimme und Roth [11] und an  $\text{C}_7\text{H}_7\text{RMo}(\text{CO})_3$  von Pauson [12] eingehend untersucht worden. Sie verlaufen wesentlich rascher als die Umlagerung des freien Liganden. Für die Umlagerung  $1,3,6\text{-C}_8\text{H}_{10} \rightarrow 1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$  wurde bei  $100^\circ\text{C}$  ein Wert für  $k$  von  $1.24 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  ermittelt [9], was einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 15.5 \text{ h}$  entspricht. Aus den gegenwärtigen Daten lässt sich eine mindestens tausendfache Beschleunigung dieser Valenzisomerisierung durch Komplexbildung ableiten. Genauere kinetische Untersuchungen sind zur Zeit im Gange.

Das NMR-Spektrum von  $\text{IV-Mo}(\text{CO})_3$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ist im olefinischen Teil dem von  $\text{III-Cr}(\text{CO})_3$  sehr ähnlich und belegt damit die Verwandtschaft dieser beiden

Liganden. Es zeigt ein Sextett bei  $\delta$  4.35 ppm und Multipletts bei 3.1 und 2.0 (Intensität 2 : 4 : 4).

Wir bemühen uns zur Zeit um die Synthese weiterer Metallkomplexe dieses interessanten neuen Liganden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der organischen Liganden erfolgte nach Literaturangaben: Ia, Ib, II [2], IV [10,13], ebenso die Darstellung von  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  [14] und  $(Diglyme)Mo(CO)_3$  [15]. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR-12, zur Aufnahme der NMR-Spektren ein JEOL-C-60-HL Gerät.

(a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe Ia— $Cr(CO)_3$ , Ib— $Cr(CO)_3$ , II— $Cr(CO)_3$  und IV— $Cr(CO)_3$

$(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  wird mit einem Überschuss des Liganden bei Raumtemperatur in THF versetzt und 2 Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der Rückstand mit siedendem Hexan extrahiert und über eine mit Watte bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ C$  kristallisieren die Komplexe als tiefrote Prismen. Ausbeute 50–70%, bezogen auf  $(CH_3CN)Cr(CO)_3$ . Zur analysenreinen Gewinnung empfiehlt sich im allgemeinen ein nochmaliges Umkristallisieren.

Ia— $Cr(CO)_3$ : Gef.: C, 56.51; H, 4.01; Cr, 20.26.  $C_{12}H_{10}CrO_3$  ber.: C, 56.70; H, 3.96; Cr, 20.45%.

Ib— $Cr(CO)_3$ : Gef.: C, 55.76; H, 5.16; Cr, 15.79.  $C_{15}H_{14}CrO_5$  ber.: C, 55.22; H, 4.32; Cr, 15.93%.

II— $Cr(CO)_3$ : Gef.: C, 58.07; H, 4.94; Cr, 19.21.  $C_{13}H_{12}CrO_3$  ber.: C, 58.21; H, 4.50; Cr, 19.38%.

IV— $Cr(CO)_3$ : Gef.: C, 54.81; H, 3.89; Cr, 21.64.  $C_{11}H_{10}CrO_3$  ber.: C, 54.55; H, 4.16; Cr, 21.46%.

(b) III— $Cr(CO)_3$

1.0 g Ia— $Cr(CO)_3$  wird in 30 ml Heptan gelöst und 5 Stunden unter leichtem Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiss über eine mit Watte bedeckte G3-Fritte filtriert. Beim Abkühlen auf  $-30^\circ C$  kristallisiert III— $Cr(CO)_3$  in leuchtend roten Prismen, Ausbeute 890 mg, 89%.

III— $Cr(CO)_3$ : Gef.: C, 56.82; H, 4.09; Cr, 20.38.  $C_{12}H_{10}CrO_3$  ber.: C, 56.70; H, 3.96; Cr, 20.45%. NMR ( $CDCl_3$ ) ( $\delta$  ppm): 5.0 (Sextett, 2H), 3.6 (m, 6H), 1.5 (m, 1H), 1.1 (d, 1H).

(c) IV— $Mo(CO)_3$

$(Diglyme)Mo(CO)_3$  wird mit einem Überschuss des Liganden bei  $0^\circ C$  in THF versetzt und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der Rückstand mehrmals rasch mit Hexan ( $50^\circ C$ ) extrahiert und über eine G3-Fritte filtriert. Die nach Abkühlen auf  $-30^\circ C$  erhaltenen Kristalle müssen noch zweimal auf diese Weise umkristallisiert werden. Ausbeute 45% bezogen auf  $(Diglyme)Mo(CO)_3$ .

IV— $Mo(CO)_3$ : Gef.: C, 45.61; H, 3.92.  $C_{11}H_{10}MoO_3$  ber.: C, 46.17; H, 3.52%.

(d) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Ia—W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>, II—W(CO)<sub>3</sub>—P(OPh)<sub>3</sub>, II—Mo(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>

Eine gesättigte Lösung der Ausgangsverbindung in Hexan wird mit einer äquimolaren Menge P(OPh)<sub>3</sub> versetzt und auf -30°C abgekühlt. Es kristallisieren hellgelbe Prismen, Ausbeute 85%.

Ia—W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>: Gef.: C, 51.93; H, 3.73; W, 26.27. C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>PO<sub>6</sub>W ber.: C, 51.74; H, 3.61; W, 26.40%.

II—W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>: Gef.: C, 52.23; H, 3.94; W, 25.69. C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>PO<sub>6</sub>W ber.: C, 52.41; H, 3.83; W, 25.88%.

II—Mo(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>: Gef.: C, 59.76; H, 4.44. C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>PO<sub>6</sub>Mo ber.: C, 59.81; H, 4.37%.

(e) Darstellung von 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>

(DMF)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> wird in THF mit einer äquimolaren Menge P(OPh)<sub>3</sub> und einem grossen Überschuss an 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> versetzt und 2 Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit Hexan kristallisieren bei -30°C hellgelbe Prismen. Ausbeute 20%.

(COD)W(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub> Gef.: C, 50.88; H, 4.02; W, 26.54. C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>PO<sub>6</sub>W ber.: C, 50.75; H, 3.96; W, 26.78%.

## Dank

Mikroanalysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanal. Lab., und Herrn H. Frohofer, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich durchgeführt. Frau M. Wirz danke ich für geschickte experimentelle Mitarbeit, Herrn Prof. H.R. Oswald für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Die BASF Ludwigshafen unterstützte diese Arbeit durch ein grosszügiges Geschenk von Cyclooctatetraen.

## Literatur

- 1 A. Salzer, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- 2 A. Salzer, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 79.
- 3 W. Grimme, Chem. Ber., 100 (1967) 113.
- 4 K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 428.
- 5 L.G. Cannell, Tetrahedron Lett., (1966) 5967.
- 6 G. Deganello, P. Uguagliati, L. Calligaro, P.L. Sandrini und F. Zingales, Inorg. Chim. Acta, 13 (1975) 247.
- 7 E.O. Fischer und H. Werner, Metal π-Komplexes, Elsevier, Amsterdam, 1966, p. 136.
- 8 E.O. Fischer, C. Palm und H.P. Fritz, Chem. Ber., 92 (1959) 2645.
- 9 D.S. Glass, J. Zirner und S. Winstein, Proc. Chem. Soc., (1963) 276.
- 10 G. Schröder, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, 1965, p. 75.
- 11 W.R. Roth und W. Grimme, Tetrahedron Lett., (1966) 2347.
- 12 M.I. Foreman, G.R. Knox, P.L. Pauson, K'H. Todd und W.E. Watts, J. Chem. Soc. Perkin II, (1972) 1141.
- 13 O. Schlichting und W. Sanne, Angew. Chem., 75 (1963) 157.
- 14 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.
- 15 R.P.M. Werner und T.H. Coffield, Chem. Ind., (1960) 936.