

Neue Halogenowolfram(+ VI) carbine durch chlorierende Oxidation, Synthese des ersten Fluorowolfram(+ VI) carbin-Komplexes^{1,2}

Wolfgang Kläui*, Thomas Hardt

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Deutschland

Eingegangen 26 April 1996

Abstract

Carbonyl carbyne complexes $[L_R(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$, containing the tripodal oxygen ligands $L_R^- = [(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_3]^-$, $R = \text{OMe}$, O^iPr , are oxidised by iodobenzene dichloride (PhICl_2) to yield the chloro carbyne complexes $[L_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. The reaction of the carbonyl carbyne complexes $[L_R(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ with PhICl_2 leads to the molybdenum complexes $[(L_{\text{OMe}}\text{MoCl}_2)_2]$ and $[L_R\text{MoCl}_4]$, $R = \text{OMe}$, O^iPr . Treatment of $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ with $[\text{Me}_3\text{SnF}]$ affords $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$, the first example of a Schrock carbyne complex bearing fluoride ligands. In order to test the reactivity of the new fluoro carbyne complex, reactions with NaOEt and $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ have been performed. With NaOEt both fluoro ligands in $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ are substituted to yield $[L_{\text{OMe}}(\text{OEt})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. With $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in toluene, $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ reacts to yield the complex $[L_{\text{OMe}}\text{F}(\text{NMe}_2)\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. When the reaction is performed in dichloromethane, $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{NMe}_2)\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ is isolated.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Wolframcarbonylcarbin-Komplexen $[L_R(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ der dreizähligen Sauerstoffliganden $L_R^- = [(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_3]^-$, $R = \text{OMe}$, O^iPr , mit Iodbenzoldichlorid (PhICl_2) führt zu den Chlorocarbin-Komplexen $[L_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. Die Umsetzung der analogen Molybdäncarbonylcarbin-Komplexe $[L_R(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ mit PhICl_2 liefert die Molybdän(III) und (V)-Komplexe $[(L_{\text{OMe}}\text{MoCl}_2)_2]$ und $[L_R\text{MoCl}_4]$, $R = \text{OMe}$, O^iPr . Mit $[\text{Me}_3\text{SnF}]$ reagiert $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ zu $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$, dem ersten Beispiel eines Schrock-Carbinkomplexes mit Fluorid-Liganden. Die Fluorid-Liganden in $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ sind durch OEt^- nukleophil substituierbar, und die Reaktion mit NaOEt führt zu dem Alkoxocarbin-Komplex $[L_{\text{OMe}}(\text{OEt})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. Mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ reagiert $[L_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ in Toluol unter Substitution eines Fluorid-Liganden zu $[L_{\text{OMe}}\text{F}(\text{NMe}_2)\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$. In Dichlormethan wird unter Lösungsmittelersetzung $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{NMe}_2)\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ als Endprodukt erhalten.

Keywords: Molybdenum; Tungsten; Oxygen ligand; Carbyne; Tripodal ligand; Fluorine

1. Einleitung

Wir hatten vor einiger Zeit Molybdän- und Wolframcarbonylcarbin-Komplexe des Typs $[L_R(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-Ar}]$, $L_R^- = [(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_3]^-$, hergestellt und beobachtet, dass die Verbindungen auffällig stabil sind. Wahrscheinlich macht die synergetische Wirkung von π -Donorfähigkeit der Sauerstoffliganden L_R^- und π -Akzeptorvermögen der Kohlenmonoxidliganden zusam-

men mit dem hohen Chelateffekt der Liganden L_R^- diese Verbindungsklasse besonders robust. Kürzlich haben wir gefunden, dass die Carbinkomplexe mit Allylpalladiumchlorid in einer reduktiven Eliminationsreaktion Palladium(0)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(L_R(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-Ar})_2\text{Pd}]$ bilden. Durch die Wechselwirkung mit dem Palladium wird die Metall-Kohlenstoffbindung geschützt und gleichzeitig werden die Carbonylliganden aktiviert. Z.B. lässt sich der Wolfram-Palladium-Carbinkomplex $[(L_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol})_2\text{Pd}]$ mit dem milden Oxidationsmittel Hexachlorethan zum Schrock-Carbinkomplex $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ chlorieren [1]. Bei weiteren Untersuchun-

* Corresponding author.

¹ Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet.

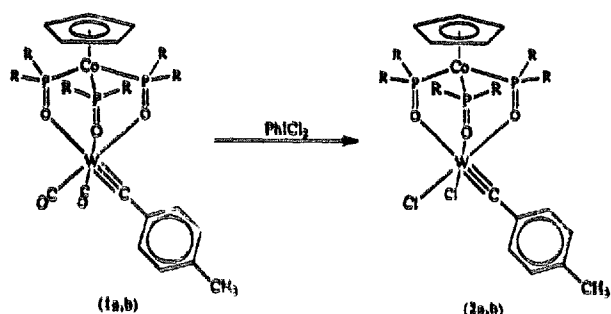
² Teil der geplanten Dissertation von T. Hardt.

gen haben wir jetzt gefunden, dass die oxidative Decarbonylierung von Verbindungen des Typs $[L_R(CO)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ in einigen Fällen auch ohne den Umweg über die Koordination an Palladium möglich ist. Über diese Ergebnisse und die Reaktivität der erhaltenen Schrock-Carbinkomplexe wird im folgenden berichtet.

2. Präparative Ergebnisse

2.1. Oxidationsreaktionen der Fischer-Carbinkomplexe $[L_R(CO)_2M \equiv C-p\text{-tol}]$ mit $PhICl_2$

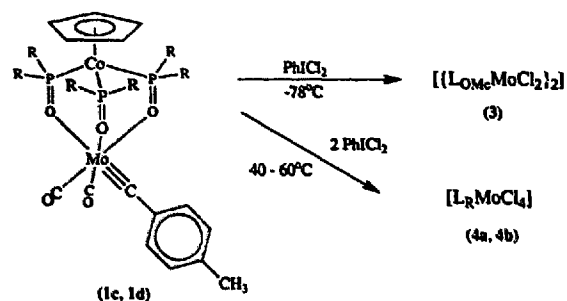
Setzt man die Wolframcarbin-Komplexe $[L_R(CO)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ (1a: R = OMe, 1b: R = OⁱPr) bei -78°C in Dichlormethan mit Iodbenzoldichlorid ($PhICl_2$) im Molverhältnis 1/1 um, so ändert sich die Farbe der Lösung unter Gasentwicklung schnell von orangerot nach grün und man erhält die Chlorocarbin-Komplexe $[L_RCl_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ (2a: R = OMe, 2b: R = OⁱPr) in fast quantitativer Ausbeute.



Reaktion von $[L_R(CO)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ mit $PhICl_2$

Die Reaktion der Molybdäncarbin-Komplexe $[L_R(CO)_2Mo \equiv C-p\text{-tol}]$ (1c: R = OMe, 1d: R = OⁱPr) mit $PhICl_2$ führt zu gänzlich anderen Ergebnissen als die Umsetzung der entsprechenden Wolfram-Komplexe. Die Reaktion von 1c mit $PhICl_2$ im Molverhältnis 1/1 bei -78°C in Dichlormethan führt unter Braunfärbung der Reaktionslösung zu einem Molybdän(III)-Komplex der Zusammensetzung $L_{OMe}MoCl_2$. Das Massenspektrum und der Diamagnetismus dieser Verbindung zeigen, dass es sich um den zweikernigen Komplex $[(L_{OMe}MoCl_2)_2]$ (3) handelt. Die Molybdän(III)-Verbindung 3 erhält man auch, wenn man den Dicarboxylcarbin-Komplex 1c für mehrere Stunden mit C_2Cl_6 in Toluol zum Rückfluss erhitzt. Führt man die Umsetzung von 1c,d mit 2 Äquivalenten $PhICl_2$ bei $40\text{--}60^\circ\text{C}$ in thf oder Hexan durch, so erhält man die Molybdän(V)-Chlorokomplexe $[L_RMoCl_4]$ (4a: R = OMe, 4b: R = OⁱPr). Den entsprechenden Bromo-

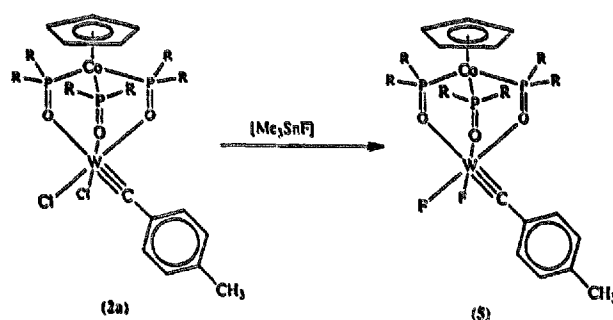
Komplex $[L_{O^iPr}MoBr_4]$ erhalten wir bereits bei der Umsetzung von 1d mit elementarem Brom in Hexan [1].



Reaktion von $[L_R(CO)_2Mo \equiv C-p\text{-tol}]$ mit $PhICl_2$

2.2. Synthese und Reaktivität des Fluorocarbin-Komplexes $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p\text{-tol}]$

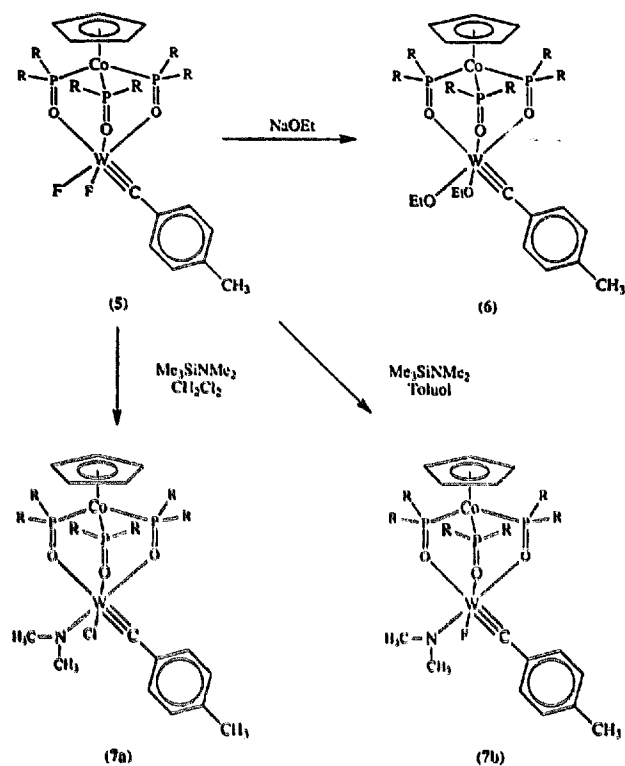
Bei unseren Untersuchungen der Reaktivität der Verbindung 2a testeten wir die Umsetzung von 2a mit $[Me_3SnF]$ [2,3]. Die Reaktion von 2a mit $[Me_3SnF]$ im Molverhältnis 1/2.2 liefert innerhalb von 5 h in siedendem Toluol den grünen Fluorocarbin-Komplex $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ (5) in guter Ausbeute. Setzt man die Komponenten dagegen in äquimolarem Verhältnis um, so erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen ein 1/1-Gemisch von nicht umgesetztem 2a und 5. Während Verbindung 2a als Feststoff nahezu unbegrenzt luftstabil und an Kieselgel chromatographierbar ist, zersetzt sich 5 bei der Lagerung an Luft und bei der Chromatographie an Kieselgel.



Darstellung von $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p\text{-tol}]$

Um das Reaktionsverhalten der neuen Verbindung 5 zu untersuchen, wurde 5 mit 2 Äquivalenten NaOEt in Dichlormethan/Ethanol umgesetzt. Bei dieser Reaktion erhält man innerhalb von Stunden den gelben Diethoxycarbin-Komplex $[L_{OMe}(OEt)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ (6). Rührt

man eine Lösung von **5** mit überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ für 3 Tage bei Raumtemperatur in Dichlormethan, so ändert sich die Farbe der Lösung langsam von dunkelgrün nach gelborange. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um den Chlorocarbinkomplex $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{NMe}_2)\text{ClW}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**7a**). Suspended man dagegen **5** in Toluol mit überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und erhitzt auf 80°C , so wird die Toluolphase schnell orange. Nach ca. 15 h hat sich **5** vollständig aufgelöst und man erhält eine klare, orange Lösung. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum verbleibende Rückstand kann $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrisch als $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{NMe}_2)\text{FW}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**7b**) identifiziert werden.



Reaktion von $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ mit NaOEt und $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$

3. Diskussion

3.1. Oxidationsreaktionen der Carbonylcarbinkomplexe

In der Chemie von Carbinkomplexen des Wolframs dienen oft Verbindungen, in denen das Zentralmetall bereits in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt, als Startmaterial zur Synthese von Schrock-Carbinkomplexen. Eine Vielzahl von Schrock-Carbinkomplexen ist

z.B. durch Metathesereaktionen von $[(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ mit Alkinen zugänglich [4]. In der Literatur findet man nur wenige Beispiele für Oxidationsreaktionen, in denen ein Carbinkomplex mit einem Zentralmetall in niedriger Oxidationsstufe direkt in einen Schrock-Carbinkomplex überführt wird. Eine photochemisch initiierte oxidative Chlorierung eines Molybdän-carbin-Komplexes wurde von McElwee-White et al. beschrieben [5]. Präparativ besonders wertvoll ist die erstmals von Mayr beschriebene Synthese von $\text{mer-}[\text{Br}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]$ [6] aus $\text{trans-}[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]$ mit elementarem Brom in Dimethoxyethan. $\text{mer-}[\text{Br}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]$ kann als Edukt für eine große Zahl weiterer Schrock-Carbinkomplexe verwendet werden. Ansonsten gelingt die oxidative Halogenierung unter Erhalt der Wolfram-Carbin-Einheit unseres Wissens nur bei den von Filippou ausführlich untersuchten Aminocarbinkomplexen [7–9]. Die von uns gefundene Umsetzung der Komplexe $[\text{L}_R(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**1a,b**) mit PhICl_2 zu $[\text{L}_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**2a,b**) stellt ein weiteres Beispiel einer direkten Oxidation dar und eröffnet einen bequemen Weg, Carbinkomplexe des Fischer-Typs mit den Sauerstoffliganden L_R in hohen Ausbeuten in Komplexe des Schrock-Typs zu überführen.

Die Umsetzung der Molybdän-carbonylcarbinkomplexe $[\text{L}_R(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**1c,d**) mit PhICl_2 führt in die Substanzklasse der Molybdän-Halogeno-Komplexe. Zu **3** und **4a,b** isoelektronische Molybdän(III)- und Molybdän(V)-Komplexe der Zusammensetzung $\{[(6e\text{-Ligand})\text{MoX}_2]_2\}$ und $\{[(6e\text{-Ligand})\text{MoX}_4]\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) kennt man aus der Chemie von Cyclopentadienyl-Molybdän-Komplexen. So wird die Verbindung $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Pr})\text{MoCl}_2]_2\}$ [10], die durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\sigma\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)]$ mit überschüssigem HCl gewonnen wird, als extrem luftempfindlicher braun-violetter Feststoff beschrieben, während **3** sowohl in Lösung als auch als Feststoff einige Zeit luftstabil ist. Der Bromokomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MoBr}_4]$ entsteht bei der Reaktion von $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2\}$ mit PBr_5 [11]. Durch Reduktion mit Natriumamalgame erhält man den Komplex $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MoBr}_2]_2\}$ [11]. Scheer et al. berichten, dass die Umsetzung von $\{[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2\}$ mit PCl_5 in CH_3CN den Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ liefert, der durch Rühren in thf in den Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoCl}_4(\text{thf})]$ überführt werden kann [12]. Cousins und Green beschreiben, dass die Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoCl}_4]$ extrem hydrolyseempfindlich ist und mit Wasser spontan zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2]$ reagiert [13]. Die von uns synthetisierten Verbindungen **3,4a,b** hingegen sind als Feststoff und in Lösung einige Zeit luftstabil. Auch finden wir keine Hinweise, dass **4a,b** Addukte mit thf oder CH_3CN bilden. Lagert man **4a** über Monate an Luft, so erhält man jedoch ein grünes Pulver, das massenspektroskopisch als $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2]$ identifiziert werden kann. Die verminderte

Hydrolyseempfindlichkeit und geringere Lewis-Acidität der Verbindungen **4a,b** verglichen mit verwandten Verbindungen mit Cyclopentadienylliganden zeigt den Einfluß der ausgezeichneten π -Donorfähigkeit der Liganden L_R^- .

3.2. Darstellung und Reaktivität von $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p-tol]$

Während sowohl Carbinkomplexe des Schrock- als auch des Fischer-Typs mit den Halogenen Cl, Br und I in großer Zahl bekannt sind, findet man in der Literatur nur wenige Hinweise auf Carbinkomplexe mit Fluorid-Liganden. Templeton et al. berichten von der Verbindung *trans*- $[(dppe)(CO)_2FW \equiv CCH_2C_6H_5]$ (*dppe* = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), einem Komplex des Fischer-Typs [14]. Mit der Verbindung $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p-tol]$ **5** gelang es uns nun, einen Schrock-Carbinkomplex mit Fluorid-Liganden darzustellen. Uns sind keine weiteren Carbinkomplexe mit Wolfram in einer höheren Oxidationsstufe bekannt, die Fluorid-Liganden enthalten. Die Umsetzung von **5** mit NaOEt zeigt, dass die Fluorid-Liganden in **5** nukleophil substituierbar sind. Vorversuche über die Reaktivität von **2a** gegenüber Alkalialkoholaten ergaben, dass die nukleophile Substitution der beiden Chlorid-Liganden in **2a** sehr viel langsamer verläuft als die Substitution der Fluorid-Liganden. Überraschend verlief die Umsetzung von **5** mit *N,N*-Dimethyl-trimethylsilylamin. Die 1H - und $^{13}C(^1H)$ -NMR-Daten des bei der Reaktion in Dichlormethan erhaltenen Produktes deuteten auf ein Substitutionsprodukt der Zusammensetzung $[L_{OMe}(NMe_2)FW \equiv C-p-tol]$ hin, die Auswertung des Massenspektrums ergab jedoch, dass es sich bei der isolierten Verbindung um den Chlorocarbinkomplex $[L_{OMe}(NMe_2)ClW \equiv C-p-tol]$ (**7a**) handelt. Erst die Reaktion in Toluol lieferte den erwarteten Fluorocarbinkomplex $[L_{OMe}(NMe_2)FW \equiv C-p-tol]$ (**7b**).

Weder bei der Reaktion in Toluol noch in Dichlormethan findet man Hinweise auf die Bildung eines Disubstitutionsproduktes $[L_{OMe}(NMe_2)_2W \equiv C-p-tol]$. Erste Voruntersuchungen über die Reaktivität von **2a,b** gegenüber Aminen deuten an, dass hier sterische Faktoren eine Rolle spielen könnten.

Eine wichtige Größe bei der Charakterisierung von Carbinkomplexen stellt die ^{13}C -chemische Verschiebung des Carbinkohlenstoffatoms dar. Tabelle 1 zeigt die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Carbinkohlenstoffatome verschiedener Verbindungen des Typs $[(6e-Ligand)(X)_2W \equiv C-R]$.

Sowohl bei Verbindungen des Typs $[L_R X_2 W \equiv C-R]$ als auch bei Verbindungen des Typs $[CpX_2 W \equiv C-R]$ beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals des Carbinkohlenstoffatoms mit steigender Elektronegativität der Substituenten X. Besonders auffällig ist das beim Übergang von **2a** nach **5**. Trotz

Tabelle 1

 ^{13}C -NMR-Daten von Komplexen des Typs $[(6e-Ligand)(X)_2W \equiv C-R]$

Verbindung	$\delta(W \equiv C)$	Literatur
$[L_{OMe}(CO)_2W \equiv C-p-tol]$ (1a)	279.1	[15]
$[L_{OMe}Br_2W \equiv C-p-tol]$	326.2	[1]
$[Tp^* Br_2W \equiv C-Ph]$	327.4 ^a	[16]
$[L_{OMe}Cl_2W \equiv C-p-tol]$ (2a)	318.6	[1]
$[L_{OMe}F_2W \equiv C-p-tol]$ (5)	290.6 ^a	
$[CpBr_2W \equiv C-CCMe_3]$	335.6	[17]
$[CpCl_2W \equiv C-CCMe_3]$	328.3 ^b	[18]

Alle Messungen in $CDCl_3$, außer ^a in CD_2Cl_2 , ^b in C_6D_6 ; Tp^* = Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat, Cp = C_5H_5 .

der großen Elektronegativität der Fluorid-Liganden in **5** liegt die chemische Verschiebung des Carbinkohlenstoffatoms fast in der Größenordnung des Fischer-Carbinkomplexes **1a**. Würden die Substituenten X nur über ihre Elektronegativität auf die $W \equiv C$ -Bindung wirken, sollte genau der umgekehrte Effekt, eine Tiefeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanzen beim Übergang von $X = Br$ nach $X = F$ eintreten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Infrarotspektren wurden mit einem IR-Spektrometer IFS 66 der Firma Bruker Analytische Messtechnik aufgenommen. NMR-Spektren wurden an den Geräten Varian XL 200 ($^{13}C(^1H)$) und Bruker AM-200 SY ($^{31}P(^1H)$, 1H , ^{19}F) vermessen. Die chemische Verschiebung des ^{19}F -NMR-Spektrums ist relativ zu $CFCl_3$ angegeben. Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Varian MAT 331A registriert. Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Elementar Analyser Modell 1106 durchgeführt. Die Dicarbonyl-Carbinkomplexe **1a** [1], **1b,c,d**, [15] sowie $PhICl_2$ [19] und $[Me_3SnF]$ [20] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, alle anderen Reagenzien waren Handelsprodukte.

4.2. $[(C_5H_5)Co(P(O)(OCH_3)_2)_3Cl_2W \equiv C-p-C_6H_4-CH_3]$ = $[L_{OMe}Cl_2W \equiv C-p-C_6H_4-CH_3]$ (**2a**)

6.0 g (7.55 mmol) **1a** werden in 40 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf $-78^\circ C$ gekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man innerhalb von 20 min unter Rühren eine Lösung von 2.08 g (7.55 mmol) $PhICl_2$ in 50 ml Dichlormethan zu. Dabei wird die Lösung unter Gasentwicklung zunächst dunkel, später tiefgrün. Die Kühlung wird entfernt, und zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum

erhält man ein grünes Pulver. Zu Reinigung wird das Rohprodukt in ca. 60 ml Toluol suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und gibt in der Siedehitze so viel Dichlormethan zu, bis das Produkt sich vollständig gelöst hat. Man lagert 24 h bei -30°C und erhält grüne Kristalle, die abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Die Mutterlauge wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand erneut umkristallisiert. Kleine Ansätze reinigt man besser durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Diethylether. Ausbeute: 5.78 g (95% bez. auf **1a**). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten [1] überein.

4.3. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2)_3\text{Cl}_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [\text{L}_{\text{O},p}, \text{Cl}_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] \text{ (2b)}$

3.0 g (3.12 mmol) **1b** und 0.85 g (3.12 mmol) PhICl_2 werden entsprechend der Vorschrift für **2a** umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird der nach Entfernen des Lösungsmittel verbleibende grüne Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel dient ein Gemisch von Dichlormethan/Diethylether 80/20. Das Produkt wird als grüne Bande eluiert. Das Eluat wird mit ca. 50 ml Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer langsam eingeeengt, bis das Produkt als grüner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.8 g (92% bez. auf **1b**). Gef.: C, 37.80; H, 5.63. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{CoWO}_9\text{P}_3\text{Cl}_2$ (977.37) ber.: C, 38.10; H, 5.57%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.35 (Mult., 36 H, CH_3); 2.84 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$); 4.92 (m, 6 H, OCH); 5.01 (s, 5 H, C_5H_5); 6.47, 7.21 (AA'BB', $^3\text{J}(\text{HCCH})$ 8.0 Hz, 4 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 318.0 (W=C); 140.0 (C_6H_4); 139.1 (C_6H_4); 126.1 (C_6H_4); 125.9 (C_6H_4); 90.8 (C_5H_5); 71 (m, OCH); 25.0 (CH_3 , zufällig isochron); 20.7 ($p\text{-CH}_3$). IR (KBr) 1143st, 1124st, 1105st, 1093st, 1041st, 977sst, 948 (sst), 876 (m), 753 (m) cm^{-1} .

4.4. $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3\text{MoCl}_2\}_2] = [\{\text{L}_{\text{OMe}}, \text{MoCl}_2\}_2] \text{ (3)}$

In 30 ml Dichlormethan werden 0.92 g (1.3 mmol) **1c** gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man eine Lösung von 0.35 g (1.3 mmol) PhICl_2 in 20 ml Dichlormethan innerhalb von 10 Minuten zu. Dabei wird die Lösung unter Gasentwicklung braun. Man läßt die Lösung innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wird die Lösung bis auf wenige ml eingeeengt und in ein Schlenkrohr überführt. Man überschichtet die Lösung mit Hexan und bewahrt sie bei Raumtemperatur auf. Innerhalb von drei Tagen bilden sich braune Kristalle, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.27 g (34% bez. auf **1c**). Gef.:

C, 21.63; H, 3.78. $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Cl}_4$ (1235.99) ber.: C, 21.38; H, 3.75%. MS (FAB) m/e : 1236.5 (M^+ , 15.7%); 1201 ($M^+ - \text{Cl}$, 60.1%); 132.9 (100%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.74 (s, 12 H, OCH_3); 3.89 (s, 24 H, OCH_3); 5.09 (s, 10 H, C_5H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): δ (ppm) 123.8 (s). IR (KBr) 1101st $\nu(\text{P}=\text{O})$, 1069st, 1021st, 606st cm^{-1} .

4.5. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3\text{MoCl}_4] = [\text{L}_{\text{OMe}}, \text{MoCl}_4] \text{ (4a)}$

0.4 g (0.57 mmol) **1c** werden in 15 ml thf gelöst. Zu der Lösung gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.38 g (1.38 mmol) PhICl_2 in 10 ml thf. Bei der Zugabe wird die orangefarbene Lösung spontan braun. Nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Rückfluß. Nach ca. 10 min beginnt das Produkt als oranges Pulver auszufallen. Man erhitzt insgesamt 1.5 h unter Rückfluß und läßt die Lösung dann auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mit thf und Hexan gewaschen. Die Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes kann durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Diethylether oder Dichlormethan/Hexan erfolgen. Man erhält orangefarbene Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute (nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$): 0.18 g (46% bez. auf **1c**). Gef.: C, 19.31; H, 3.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CoMoO}_9\text{P}_3\text{Cl}_4$ (688.9) ber.: C, 19.18; H, 3.37%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 4.59 (s, 5 H, C_5H_5); 4.73 (s, 18 H, OCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 261 (s, br). IR (KBr) 1034sst, br $\nu(\text{P}=\text{O})$, 802st, 751st, 611st cm^{-1} .

4.6. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2)_3\text{MoCl}_4] = [\text{L}_{\text{O},p}, \text{MoCl}_4] \text{ (4b)}$

0.6 g (0.69 mmol) (**1d**) werden in 35 ml Hexan gelöst. Zu der Lösung tropft man innerhalb von 15 Minuten unter Rühren eine Lösung von 0.38 g (1.4 mmol) PhICl_2 in 10 ml Dichlormethan. Mit fortschreitender Zugabe ändert sich die Farbe der Lösung unter Gasentwicklung von orange nach braun. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 2 h unter Rückfluß. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Der verbleibende dunkle Rückstand wird gründlich mit Hexan und Diethylether gewaschen. Man erhält ein braun-oranges Pulver. Die Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes erfolgt durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Hexan bei -30°C . Nach 2–3 d erhält man orangefarbene Kristallnadeln, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.25 g (43% bezogen auf **1d**). Gef.: C, 32.61; H, 5.58. $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{CoMoO}_9\text{P}_3\text{Cl}_4$ (857.2) ber.: C, 32.23; H, 5.53%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.86 (d, 18 H, $^3\text{J}(\text{HCCH})$ 5.8 Hz, CH_3); 1.97 (d, 18 H, $^3\text{J}(\text{HCCH})$ 5.7 Hz, CH_3); 4.22 (s, 5 H, C_5H_5);

5.08–5.21 (m, 6 H, OCH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 241 (s, br). IR (KBr) 1116m, 1108st, 1048st, 980st, 952st, 601st cm^{-1} .

4.7. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3\text{F}_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [\text{L}_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] \text{ (5)}$

In 40 ml Toluol werden 1.0 g (1.24 mmol) **2a** und 0.51 g (2.8 mmol) $[\text{Me}_3\text{SnF}]$ suspendiert. Man erhitzt 5 h unter Rückfluß, wobei die Komponenten größtenteils in Lösung gehen und die Lösung langsam dunkel wird. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Der dunkelgrüne, fast schwarze Rückstand wird portionweise mit je 20 ml Diethylether gerührt, bis dieser fast farblos bleibt. Die Etherphasen werden verworfen. Das verbleibende grüne Pulver wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Man filtriert über Celite von überschüssigem $[\text{Me}_3\text{SnF}]$ ab und entfernt das Lösungsmittel. Der grüne Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und mit Benzol überschichtet. Man lagert 24 h bei Raumtemperatur und erhält grünbraune Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.69 g (72% bez. auf **5**). Gef.: C, 28.48; H, 3.72. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{CoWO}_9\text{P}_3\text{F}_2$ (776.14) ber.: C, 29.40; H, 3.90%. MS (EI, 70 eV): m/e 775.8 (M^+ , 100%). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.66 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$); 3.67 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.4 Hz, 6 H, OCH_3); 3.87 (virt. t, $^3J(\text{POCH})$ 9.6 Hz, 6 H, OCH_3); 3.91 (virt. t, $^3J(\text{POCH})$ 9.5 Hz, 6 H, OCH_3); 5.19 (s, 5 H, C_5H_5); 6.47, 7.10 (AA'BB', $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 290.6 (d, $^1J(\text{POWC})$ 4 Hz, $\text{W} \equiv \text{C}$); 139.6 (C_6H_4), 138.2 (C_6H_4), 136.8 (C_6H_4), 126.6 (C_6H_4); 90.0 (C_5H_5); 55.1 (m, OCH_3); 54.1 (m, OCH_3); 20.6 ($p\text{-CH}_3$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (87 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 39.8 (d mit ^{183}W -Satelliten, $^1J(\text{POWF})$ ca. 4 Hz, $^1J(\text{WF})$ 54 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 107 (t); 130 (d); (AX₂, $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 150 Hz).

4.8. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [\text{L}_{\text{OMe}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] \text{ (6)}$

0.31 g (0.40 mmol) **5** werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung gibt man eine Lösung von 0.065 g (0.96 mmol) NaOC_2H_5 in 1 ml Ethanol. Innerhalb von 10 min ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach schmutzig-gelborange. Man rührt noch 3 h und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mehrfach mit Ether gerührt, bis dieser farblos bleibt. Die vereinigten Etherphasen werden über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende ölig-gelbe Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Produkt wird mit Dichlormethan/Diethylether 1/1 als gelbe Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als gelbes Pulver erhalten. Aus Hexan erhält

man **6** in Form kleiner gelber Kristalle, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.11 g (33% bez. auf **5**). Gef.: C, 33.37; H, 4.80. $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{CoWO}_{11}\text{P}_3$ (828.27) ber.: C, 33.35; H, 4.87%. MS (EI, 70 eV): m/e 829.0 (M^+ , 53%); 706.9 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 45%); 618.5 ($\text{L}_{\text{OMe}}\text{WO}_3^+$, 100%). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.40 (t, $^3J(\text{HCCH})$ 7.0 Hz, 6 H, OCH_2CH_3); 2.50 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$); 3.74 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.3 Hz, 6 H, OCH_3); 3.81 (virt. t, $^3J(\text{POCH})$ 11.0 Hz, 6 H, OCH_3); 3.83 (virt. t, $^3J(\text{POCH})$ 11.1 Hz, 6 H, OCH_3); 5.11 (s, 5 H, C_5H_5); 5.40–5.60 (m, 4 H, OCH_2CH_3); 6.71, 7.06 (AA'BB', $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 274.1 (d, $^1J(\text{POWC})$ 3.5 Hz, $\text{W} \equiv \text{C}$); 142.0 (C_6H_4); 135.0 (C_6H_4); 134.3 (C_6H_4); 127.5 (C_6H_4); 89.5 (C_5H_5); 80.2 (OCH_2CH_3); 53.2–54.0 (m, OCH_3); 21.5 (OCH_2CH_3); 21.4 ($p\text{-CH}_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 109.4 (t), 124.4 (d), (AX₂, $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 153 Hz). IR (KBr) 1134st $\nu(\text{P}=\text{O})$, 1105m, 1047st, 1031st, 584m cm^{-1} .

4.9. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{ClW} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [\text{L}_{\text{OMe}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{ClW} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] \text{ (7a)}$

0.30 g (0.39 mmol) **5** werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 1 ml N,N-Dimethyl-trimethylsilylamin versetzt. Die Komponenten werden 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb dieser Zeit wird die gelbe Lösung orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein öliges, gelboranger Rückstand. Man nimmt in Diethylether auf, filtriert über Celite von ungelösten Rückständen ab und entfernt das Lösungsmittel. Der gelbe Rückstand wird durch Diffusionskristallisation aus thf/Hexan gereinigt. Man erhält das Produkt in Form eines leuchtend gelben Pulvers, das mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.13 g (41% bez. auf **5**). Gef.: C, 30.37; H, 4.25; N, 1.34. $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{CoWO}_9\text{P}_3\text{ClN}$ (817.67) ber.: C, 30.85; H, 4.44; N, 1.71%. MS (EI, 70 eV): m/e 818.4 (M^+ , 100%); 739.7 ($\text{L}_{\text{OMe}}\text{WCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$, 78.4%). ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 2.54 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$); 3.67–4.13 (6 d, $^3J(\text{POCH})$ ca. 11 Hz, 18 H, OCH_3); 4.28 (s, 3 H, NCH_3); 4.97 (s, 5 H, C_5H_5); 5.31 (s, 3 H, NCH_3); 7.33, 7.53 (AA'BB', $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 285.3 ($\text{W} \equiv \text{C}$); 143.9 (C_6H_4); 136.1 (C_6H_4); 133.8 (C_6H_4); 127.7 (C_6H_4); 89.7 (C_5H_5); 68.8 (NCH_3); 52.8–54.7 (m, OCH_3); 49.4 (NCH_3); 21.7 ($p\text{-CH}_3$).

4.10. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{FW} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [\text{L}_{\text{OMe}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{FW} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] \text{ (7b)}$

0.1 g (0.13 mmol) **5** werden in 5 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wird mit 0.5 ml N,N-Di-

methyl-trimethylsilylamin versetzt und auf 80 °C erwärmt. Dabei wird die überstehende Lösung orange und Verbindung 5 löst sich langsam auf. Nach 15 h erhält man eine klare orangefarbene Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der ölige orange Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. MS (EI, 70 eV): m/e 802.4 (M^+ , 3.65%); 724.1 ($L_{OMe}WCC_6H_4^+$, 9.81%); 53.2 (100%). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 2.47 (s, 3 H, p - CH_3); 3.62–3.92 (m, 21 H, 6 OCH_3 , NCH_3); 4.88 (d, $^4J(FWNCH)$ 1.4 Hz, NCH_3); 6.81, 7.05 (AA'BB', $^3J(HCCH)$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kläui, T. Hardt, H.J. Schulte und H. Hamers, *J. Organomet. Chem.*, 498 (1995) 63.
- [2] A. Herzog, F.Q. Liu, H.W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltermeyer und F. Pauer, *Organometallics*, 13 (1994) 1251.
- [3] K. Köhler, A. Herzog, A. Steiner und H.W. Roesky, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 331.
- [4] M.L. Listenmann und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 74.
- [5] C.J. Leep, K.B. Kingsbury und L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7535.
- [6] A. Mayr und A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548.
- [7] A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 1572.
- [8] A.C. Filippou, P. Hoffmann, P. Kiprof, H.R. Schmidt und C. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 233.
- [9] B. Lungwitz und A.C. Filippou, *J. Organomet. Chem.*, 498 (1995) 91.
- [10] P.D. Grebenik, M.L.H. Green, A. Izquierdo, V.S.B. Mtetwa und K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 9.
- [11] J.U. Desai, J.C. Gordon, H.B. Kraatz, B.E. Owens-Waltermire, R. Poli und A.L. Rheingold, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1506.
- [12] M. Scheer, T.T. Nam, K. Schenzel, E. Herrmann, P.G. Jones, V.P. Fedin, V.N. Ikorski und V.E. Fedorov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591 (1990) 221.
- [13] M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1567.
- [14] K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4474.
- [15] W. Kläui und H. Hamers, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 287.
- [16] J.C. Jeffry, J.A. McCleverty, M.D. Mortimer und M.D. Ward, *Polyhedron*, 13 (1994) 353.
- [17] L.G. McCullough, *Ph.D. Thesis*, MIT, 1984, zitiert in J.S. Murdzek und R.R. Schrock, High Oxidation State Alkylidyne Complexes, in H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [18] M.R. Churchill, J.W. Ziller, L. McCullough, S.F. Pedersen und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1046.
- [19] *Organic Syntheses*, Collect. Vol. III, 1955, S. 482.
- [20] E. Krause, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 51 (1918) 1447.