

Synthese und Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{Aryl})\text{H}]$

Helmut Fischer * und David Reindl

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Oktober 1989)

Abstract

The pentacarbonyl(α -ethoxybenzyl)molybdates $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{OEt})(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]\}$ react with $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ by abstraction of the ethoxy group to give the benzylidene complexes $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**2a**), OMe (**2b**)). The compounds **2** are thermally very labile and react rapidly even at -100°C with a number of nucleophiles. The addition of PPh_3 to the benzylidene carbon atom of **2a** gives the ylide complex $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-p)\text{H}]$ and that of PPh_2Cl gives the phosphine complex $(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-p)\text{H}]\text{Ph}_2$ under rearrangement. The reaction of **2b** with PPhCl_2 stereoselectively gives $RS/SR-(\text{CO})_5\text{Mo}\{\text{P}(\text{Ph})(\text{Cl})[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)\text{H}]\}$ and with $[\text{XCN}]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) gives the heterobenzaldehyde complexes $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{X}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)\text{H}]$ ($\text{X} = \text{S}$ (**6b**), Se (**7b**)). The thioacrylamide complex $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{S}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)\text{H}]$ is obtained from the reaction of **6b** with $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$. The $[4+2]$ -cycloaddition of **7b** with cyclopentadiene gives a $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -coordinated selenanorbornene derivative. Cyclopropanation is observed in the reaction of **2b** with cyclopentadiene. The resulting bicyclo[3.1.0]hexene which is coordinated to $(\text{CO})_5\text{Mo}$ via the $\text{C}=\text{C}$ bond can be cleaved off the metal by air.

Zusammenfassung

Die Pentacarbonyl(α -ethoxybenzyl)molybdate $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{OEt})(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]\}$ reagieren mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ unter Abspaltung der Ethoxygruppe zu den Benzyliden-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**2a**), OMe (**2b**)). Die Verbindungen **2** sind thermisch sehr labil und reagieren bereits bei -100°C rasch mit einer Reihe von Nucleophilen. Die Addition von PPh_3 an das Benzylidenkohlenstoffatom von **2a** ergibt den Ylid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-p)\text{H}]$ und die von PPh_2Cl , über eine Umlagerung, den Phosphan-Komplex $(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-p)\text{H}]\text{Ph}_2$. Die Reaktion von **2b** mit PPhCl_2 führt stereoselektiv zu $RS/SR-(\text{CO})_5\text{Mo}\{\text{P}(\text{Ph})(\text{Cl})[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)\text{H}]\}$ und die mit $[\text{XCN}]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) gibt Heterobenzaldehyd-Komplexe $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{X}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)\text{H}]$ ($\text{X} = \text{S}$ (**6b**), Se (**7b**)). Den Thioacrylamid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{S}=\text{C}$

$(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)\text{H}]$ erhält man durch Umsetzung von **7b** mit $\text{MeC}\equiv\text{C-NEt}_2$ und ein $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -koordiniertes Selenanorbornen-Derivat durch [4 + 2]-Cycloaddition von Cyclopentadien an **7b**. Die Reaktion von **2b** mit Cyclopentadien verläuft unter Cyclopropanierung. Das resultierende Bicyclo[3.1.0]hexen, das über die C=C-Bindung an das $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -Fragment gebunden ist, lässt sich mit Luft intakt vom Metall ablösen.

Einleitung

Carben-Komplexe sind als potentielle Zwischenstufen bei mehreren katalytischen Prozessen (wie z.B. Olefin-Metathese, Alkin-Polymerisation, Cyclopropanierung) und als Ausgangsverbindungen für die Synthese anderer Komplextypen sowie dem rationellen Aufbau verschiedener organischer Verbindungen von Interesse [1]. Als für die Synthese von organischen Verbindungen besonders nützlich erwiesen sich Carben-Komplexe von Metallen der 6. Nebengruppe [2]. Die Reaktivität und die Art der Reaktionsprodukte variieren allerdings häufig stark mit den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom, dem Zentralmetall und der Oxidationsstufe des Metalls.

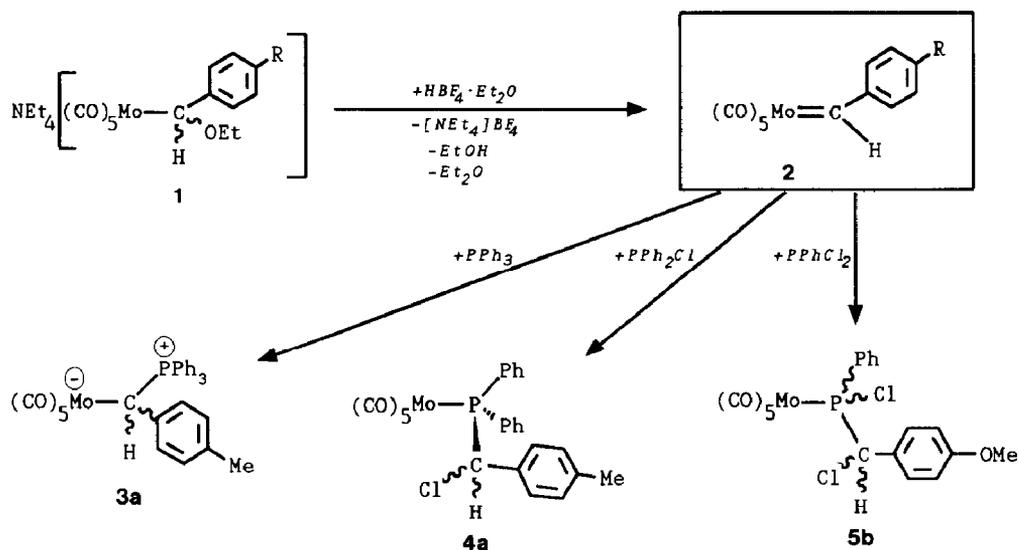
Kürzlich gelang uns die Reindarstellung und Charakterisierung von extrem elektrophilen Benzyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Br, H, Me, OMe}$) [3]. Der Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ konnte bereits früher von Casey et al. [4] im NMR-Röhrchen erzeugt, jedoch wegen der hohen Thermolabilität nicht isoliert werden. Wir synthetisierten nun Benzyliden(pentacarbonyl)molybdän-Komplexe und untersuchten deren Reaktivität vergleichend mit der der entsprechenden Chrom- und Wolframverbindungen.

Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ ($\text{R} = \text{Me, OMe}$)

Versetzt man Lösungen der *para*-substituierten Pentacarbonyl(α -ethoxybenzyl)-molybdate **1a** bzw. **1b** (darstellbar aus $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{OEt}]$ und $\text{Na}[\text{HB}(\text{OMe})_3]$ (1/1) in THF bei -30°C und Umfällen mit $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ in Methylenchlorid bei -90°C mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, dann färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung augenblicklich unter Bildung der Benzyliden(pentacarbonyl)molybdän-Komplexe **2a, b** tiefrot (Schema 1). Die Stabilität der Verbindungen ist jedoch nur gering. Unter den Reaktionsbedingungen zersetzt sich auch der vergleichsweise stabilere Komplex **2b** innerhalb von ca. fünf Sekunden, die Lösung färbt sich braun. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden Wolframkomplexe unter analogen Bedingungen selbst bei -70°C über viele Stunden haltbar.

Durch Erniedrigen der Synthesetemperatur auf -110°C und Zugabe von vorgekühltem Pentan zur Reaktionslösung unmittelbar nach der Umsetzung von **1** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ kann die Geschwindigkeit der Zersetzung von **2** deutlich verringert werden. Bereits bei den analogen Wolframkomplexen war festgestellt worden, dass die Thermolysegeschwindigkeit stark solvensabhängig ist und sich mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels verringert [5]. In Pentan/Dichlormethan-Solvensgemischen sind die Komplexe **2** bei -100°C einige Stunden haltbar.

Bei der Chromatographie an Kieselgel trat innerhalb kurzer Zeit vollständige Zersetzung ein, so dass sich **2a** und **2b** nicht in reiner Form isolieren liessen. Sie



R=Me (**a**), OMe (**b**)

Schema 1

wurden daher IR-spektroskopisch [$\nu(\text{CO})$ bei -80°C in Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1): 2075s und 1968vs,br cm^{-1} (**2a**); 2071s und 1968vs,br cm^{-1} (**2b**), anhand ihrer Farbe und durch Folgereaktionen nachgewiesen.

Bei der Thermolyse von **2** entstehen unter anderem die *para*-substituierten *trans*-Stilbene. Die IR-Spektren deuten darauf hin, dass zusätzlich – ebenso wie bei der thermischen Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Aryl})\text{H}]$ in inerten Solvenzien [3,5] – μ -benzyliden-verbrückte binukleare Komplexe $[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ gebildet werden.

Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ mit Phosphanen

Charakteristisch für elektrophile Carben-Komplexe ist deren Fähigkeit, Nukleophile Nu an das Carbenkohlenstoffatom zu addieren. $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ zum Beispiel reagiert bereits bei tiefen Temperaturen mit Nu (Nu = PPh_3 , PBu_3 [4], $\text{P}(\text{OMe})_3$, AsPh_3 , SbPh_3 [6] oder SR_2 [7]) rasch zu den Addukten $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Nu})(\text{Ph})\text{H}]$. Die Reaktion von **2a** mit PPh_3 verläuft analog unter Bildung des Ylid-Komplexes **3a** (Schema 1). Das IR-Spektrum von **3a** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ist vergleichbar mit demjenigen von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{H}]$ [4] und $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{Ph})\text{H}]$ [6]. Durch die Addition von PPh_3 an das Carbenkohlenstoffatom wird in beträchtlichem Mass Elektronendichte auf das Pentacarbonylmolybdän-Fragment übertragen. Infolgedessen sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Resonanz des $\alpha\text{-CH}$ -Atoms und die $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante (14.6 Hz) entsprechen den Erwartungen.

Anders als bei der Umsetzung von **2a** mit PPh_3 wurden bei den Reaktionen von **2a** mit PPh_2Cl bzw. von **2b** mit PPhCl_2 nicht Ylid-Komplexe, sondern die Phosphan-Komplexe **4a** bzw. **5b** (Schema 1) isoliert. Die Bildung von **4a** und **5b** lässt sich über eine Addition des Phosphanes an das Carbenkohlenstoffatom im ersten Schritt und eine nachfolgende C,P-Wanderung des Pentacarbonylmolybdän-Fragments

sowie eine P,C-Wanderung von Chlorid verstehen. Diese Erklärung wird durch die Beobachtungen bei den entsprechenden Wolframkomplexen untermauert: Primärprodukt der Reaktion von zum Beispiel $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{H}]$ mit Dichlorphenylphosphan ist der isolierbare Ylid-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{PPhCl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{H}]$ (**A**), der in einer langsameren Folgereaktion zum Phosphan-Komplex $(\text{CO})_5\text{WP}[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{H}][\text{Ph}]\text{Cl}$ (**B**) isomerisiert [8]. Die $\nu(\text{CO})$ -Spektren der Ylid- und der Phosphan-Komplexe unterscheiden sich stark: die Absorptionen der Phosphan-Komplexe liegen bei beträchtlich höherer Energie. Die CO-Streckschwingungen von **4a** und **5b** sind vergleichbar mit denen von Phosphan-Komplexen wie **B**, nicht jedoch mit denen von **A** oder **3a**. Die Formulierung von **4a** und **5b** als Phosphan-Komplex wird zusätzlich durch die Resonanz des $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}$ -Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum (57.9 (**4a**) bzw. 66.7 ppm (**5b**); zum Vergleich: 26.8 ppm in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{PPhCl}_2)(\text{Ph})\text{H}]$ [8] und 67.8 ppm in $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{P}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl}]\text{Cl}$ [8]), die ^{31}P -Resonanz von **5b** (133.8 ppm; zum Vergleich: 58.9 ppm in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{Ph})\text{H}]$ [6] und 109.3 ppm in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{PPhCl}_2)(\text{Ph})\text{H}]$ [8]) und die $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten (siehe unten) gestützt.

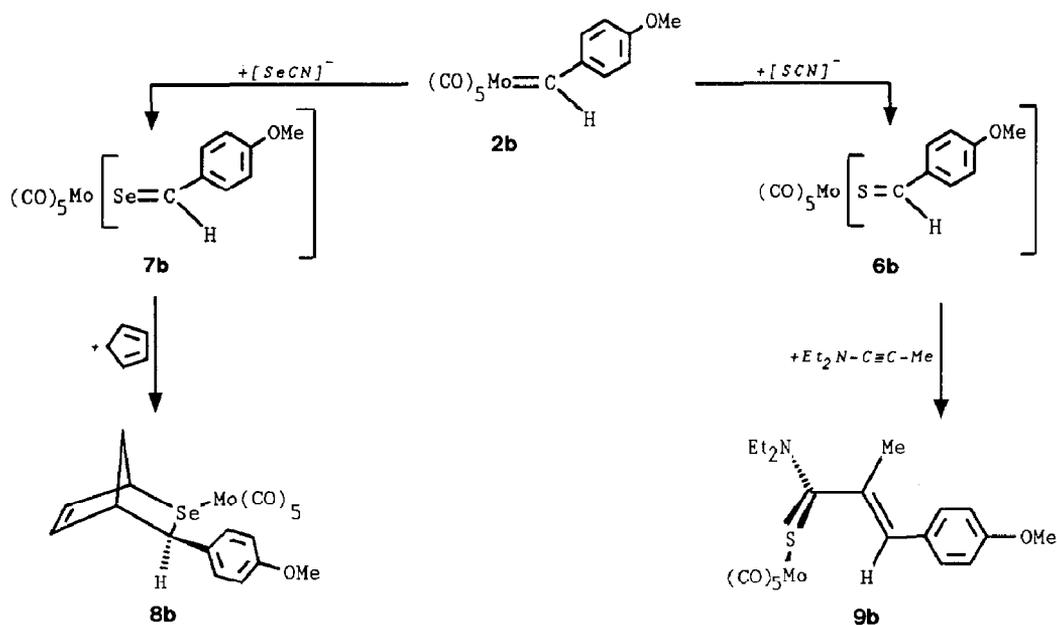
Die Ylid-/Phosphan-Komplex-Umlagerung **A** \rightarrow **B**, bei der ein zweites Chiralitätszentrum entsteht, ist diastereospezifisch, es wird nur das *RS/SR*-Isomerenpaar gebildet. Diese Zuordnung konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden [8]. In Gegenwart von Cl^- epimerisiert *RS/SR-B* bis zu einem Gleichgewichtszustand. *RS/SR-B* und *RR/SS-B* unterscheiden sich zwar nur geringfügig in der Resonanz des *PCH*-Atoms (6.04 bzw. 6.06 ppm), jedoch deutlich in der $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante (3.9 bzw. 10.3 Hz) [8].

Aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums von **5b** wird bei der Reaktion von **2b** mit PPhCl_2 ebenfalls nur ein Enantiomerenpaar gebildet. Die $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 4.1 Hz bei **5b** spricht dafür, dass es sich dabei – wie bei den Wolframverbindungen – um das *RS/SR*-Paar handelt. Eine Epimerisierung von *RS/SR-5b* in Gegenwart von $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 konnte bei **5b** allerdings nicht beobachtet werden.

Die Ylid-/Phosphan-Komplex-Umlagerung muss bei den Molybdänkomplexen wesentlich rascher erfolgen als bei den Wolframverbindungen. IR-spektroskopisch konnten auch bei tiefen Temperaturen keine Hinweise mehr erhalten werden, dass in den Reaktionslösungen **2a**/ PPh_2Cl und **2b**/ PPhCl_2 Ylid-Komplexe vorliegen.

Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)\text{H}]$ mit $[\text{XCN}]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

Benzyliden-Komplexe von Chrom und Wolfram reagieren mit Thiocyanat und Selenocyanat unter Einschlebung des Schwefel- bzw. Selenatoms in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung zu den entsprechenden Heterobenzaldehyd-Komplexen. Die Umsetzung von **2b** mit KSCN führt bereits bei -100°C praktisch augenblicklich zum Thiobenzaldehyd-Komplex **6b** (Schema 2). Bei den analogen Chrom- [9] und Wolfram-Komplexen [10] ist der Thiobenzaldehydligand über eines der beiden freien Elektronenpaare an das Zentralmetall gebunden (η^1 -Form), beim unsubstituierten Wolframkomplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ [9] beobachtet man dagegen ein dynamisches solvens- und temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden η^1 - (*E* und *Z*)-Isomeren und dem η^2 -Isomer (Bindung des Aldehyds über die $\text{S}=\text{C}-\pi$ -Bindung) (Gleichgewichtskonstante $K(\eta^1/\eta^2) = 3.4$ in Hexan bei 23°C [9]). IR-spektroskopisch sind die beiden isomeren Formen gut unterscheidbar. Aufgrund



Schema 2

der $\nu(\text{CO})$ -Spektren liegen bei der Molybdänverbindung **6b** in Hexan ausschliesslich die (beiden) η^1 -Isomeren vor, die Konzentration des η^2 -Isomers liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Mit $[\text{NEt}_4]\text{SeCN}$ in CH_2Cl_2 reagiert **2b** bei -100°C ebenfalls augenblicklich. Der resultierende, tiefblau gefärbte Komplex **7b** (Schema 2) ist zwar wesentlich labiler als **6b**, durch schnelles Filtrieren über Kieselgel lässt sich jedoch eine Lösung von **7b** erhalten, die hinreichend stabil ist und für weitere Umsetzungen verwendet werden kann.

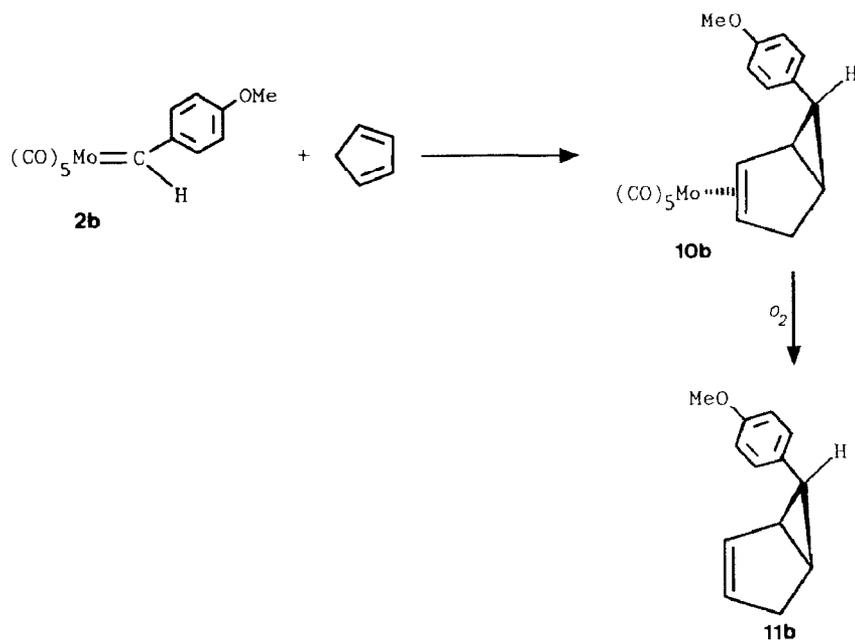
Bei der Chromatographie von **7b** mit Petrolether/Dichlormethan an Kieselgel erfolgte partielle Zersetzung, so dass die Isolierung von **7b** in reiner Form scheiterte. Bei der Zersetzung entstand aufgrund des IR-Spektrums unter anderem die dem zweikernigen, Selenobenzaldehyd-verbrückten Wolframkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ [11] verwandte Molybdänverbindung. Sie wurde nicht isoliert.

IR-spektroskopisch lässt sich bei **7b** (2070m , 1955vs , 1945sh cm^{-1} , in Hexan) ausschliesslich die η^1 -Form nachweisen, das η^1/η^2 -Gleichgewicht liegt also ganz auf der Seite der η^1 -Isomere. Im Gegensatz dazu liegen beim analogen Wolframkomplex die η^1 -Isomeren und das η^2 -Isomer nebeneinander vor, die η^1/η^2 -Gleichgewichtskonstante beträgt bei -5.7°C in Toluol 4.07 [12]. Mit einem Überschuss von Cyclopentadien reagiert **7b** bereits bei -100°C innerhalb von Sekunden zum Selenanorboren-Derivat **8b**. Diese $[4+2]$ -Cycloaddition verläuft beträchtlich rascher als bei den Selenobenzaldehyd-Komplexen von Chrom und Wolfram [13]. Nach Chromatographie und Umkristallisieren lässt sich **8b** isomerenrein erhalten. Aus dem IR-Spektrum folgt, dass der bicyclische Ligand in **8b** über das Selenatom und nicht über die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit dem Pentacarbonylmolybdän-Fragment verknüpft ist. Der Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **8b** mit den Spektren für die *exo*- und *endo*-Isomere der Cycloaddukte aus $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ und Cyclopentadien bzw. Pentamethylcyclopentadien (die Struktur des *endo*-Isomers wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert [13d]) sowie für die beiden

isomeren Formen des unkomplexierten 3-Phenyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en [14] ergibt, dass in dem isolierten Komplex **8b** die Phenylgruppe die *exo*-Position einnimmt. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches folgt, dass das Produktverhältnis *exo-8b/endo-8b* grösser als 19 sein muss. Die Stereoselektivität der Addition von Cyclopentadien an **7b** ist damit wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Additionen an $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (*exo/endo* = 2.6) und $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (*exo/endo* = 7.1) [13c,d]. Der Thiobenzaldehyd-Komplex **6b** reagiert mit 1-*N,N*-Diethylaminopropin-1 bei -100°C ebenfalls bereits innerhalb weniger Sekunden. Die Bildung des Thioacrylamidderivats **9b** (Schema 2) entspricht der Reaktion des gleichen Alkins mit $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [15], verläuft allerdings schneller. Sie lässt sich als [2 + 2]-Cycloaddition der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkins an die $\text{S}=\text{C}$ -Doppelbindung von **6b** und nachfolgende electrocyclische Ringöffnung verstehen. Die Addition ist regiospezifisch, die Ringöffnung stereospezifisch. Aus den $\nu(\text{CO})$ -Spektren folgt, dass der Thioacrylamidligand η^1 -gebunden ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt darauf schliessen, dass (wie bei den entsprechenden Chrom- und Wolframkomplexen) die *E*-Konfiguration bezüglich der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung vorliegt (Me und Ph *cis*, an $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt [15c]).

Reaktion von **2b** mit Cyclopentadien

Deutlich langsamer verläuft die Reaktion von **2b** mit einem Überschuss von Cyclopentadien bei -80°C . Die Bildung des Olefin-Komplexes **10b** (Schema 3) erfordert etwa drei Stunden. Er wurde nicht isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von **10b** ($2082\text{w}, 1961\text{vs}, 1945\text{sh cm}^{-1}$, in Hexan) ist den Spektren der Komplexe, die bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-$



Schema 3

OMe-*p*)H] (M = Cr, W) mit Cyclopentadien gebildet werden [16], sehr ähnlich. Die Struktur des Chromkomplexes konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Danach liegt in dieser Verbindung ein über die C=C-Doppelbindung an Chrom gebundenes Bicyclo[3.1.0]hexen vor, das durch die Addition des Carbenliganden an eine der beiden C=C-Doppelbindungen des Cyclopentadiens entsteht. Der Fünfring ist nahezu planar, das (CO)₅Cr-Fragment und die C(Aryl)H-Brücke sind zueinander transoid angeordnet, die C₆H₄OMe-Gruppe nimmt die *endo*-Position ein [16].

Der Bicyclus lässt sich durch Stehenlassen der Lösung von **10b** an Luft bzw. mit Bromid (Cr, W) vom Zentralmetall ablösen. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren der so erhaltenen nicht-komplexierten Bicyclen sind identisch. Obwohl damit nicht ausgeschlossen werden kann, dass in **10b** "(CO)₅Mo" und die C(C₆H₄OMe)H-Brücke zueinander cisoid sind, ist trotzdem aufgrund sterischer Überlegungen anzunehmen, dass **10b** die beim Chromkomplex gefundene Struktur aufweist.

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, dass Benzyliden(pentacarbonyl)-Komplexe von Molybdän nach dem gleichen Reaktionsschema wie die analogen Chrom- und Wolframverbindungen hergestellt werden können, allerdings wesentlich thermolabiler sind. Während sich die Chrom- und Wolframverbindungen in reiner Form noch isolieren lassen, gelang dies bei den Molybdänkomplexen nicht mehr. Mit der erhöhten Labilität einher geht eine gesteigerte Reaktivität gegenüber nukleophilen Agenzien. Sie dürfte im wesentlichen auf die vergleichsweise geringere Rückbindungsfähigkeit des (CO)₅Mo-Fragments zurückzuführen sein. Dies wird bei den Reaktionen besonders deutlich, bei denen ein nukleophiler Angriff des Substrats am Ligandensystem geschwindigkeitsbestimmend ist (z.B. die Reaktionen von **2b** mit Cyclopentadien, von **6b** mit MeC≡CNEt₂ oder von **7b** mit Cyclopentadien). Insgesamt unterscheiden sich die Benzyliden-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram in ihrem Reaktionsverhalten nicht grundsätzlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, P₄O₁₀, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Als Petrolether wurde eine niedrigsiedende Mischung von Alkanen (35–60 °C) verwendet. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe (CO)₅Mo[C(C₆H₄R-*p*)OEt] wurden – wie in [17] für (CO)₅W[C(C₆H₄R-*p*)OMe] beschrieben – aus Mo(CO)₆, LiC₆H₄R-*p* und [Et₃O]BF₄ hergestellt. MeC≡CNEt₂ [18] und NEt₄[SeCN] [19] wurden nach Literaturangaben, Cyclopentadien durch Cracken von Dicyclopentadien dargestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich. Wenn nicht anders angegeben, sind die NMR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen und die Resonanzen auf den jeweiligen Lösungsmittelpeak bezogen.

1. *Tetraethylammonium-pentacarbonyl[α -ethoxy(*p*-methylbenzyl)]molybdat (1a)*

Zu einer Lösung von 3.84 g (10 mmol) $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{OEt}]$ in 200 ml THF tropft man bei -30°C so lange eine Lösung von $\text{Na}[\text{HB}(\text{OMe})_3]$ in THF, bis sich die ursprünglich rote Lösung gelb gefärbt hat. Anschliessend werden 30 ml wässr. 1*N* NaOH und 10 ml wässr. 2*M* $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ zugegeben. Nach Entfernen von THF im Hochvak. (die Temperatur darf dabei 0°C nicht überschreiten) wird die zurückbleibende Aufschlämmung des gelben Feststoffs über eine gekühlte Fritte filtriert. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit gekühltem Wasser und Diethylether erhält man nach dem Trocknen **1a** als gelbes Pulver, das sich bei Raumtemp. an Luft rasch zersetzt und nicht analysenrein erhalten werden konnte. Ausb. 30–40%. IR (THF) $\nu(\text{CO})$: 2039vw, 1904vs, 1846m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 90 MHz): $\delta = 1.01$ (t, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.33 (tt, $^3J = 8.1$ Hz, $J = 1.6$ Hz, NCH_2CH_3), 2.14 (s, *p*-Me), 3.13 (q, $^3J = 7.5$ Hz, OCH_2), 3.25 (q, $^3J = 7.5$ Hz, OCH_2), 3.64 (q, $^3J = 8.4$ Hz, NCH_2), 5.28 (s, $\alpha\text{-CH}$), 7.1–7.4 (m, C_6H_4). $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{MoNO}_6$; Mol.-Gew. 515.5.

2. *Tetraethylammonium-pentacarbonyl[α -ethoxy(*p*-methoxybenzyl)]molybdat (1b)*

Die Darstellung erfolgt analog der von **1a**. Gelbes, bei Raumtemp. an Luft sich rasch zersetzendes Pulver. Ausb. 60–70%. IR (THF) $\nu(\text{CO})$: 2038w, 1903vs, 1846m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 80 MHz): $\delta = 1.08$ (t, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.39 (tt, $^3J = 7.4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, NCH_2CH_3), 3.07 (q, $^3J = 6.9$ Hz, OCH_2), 3.16 (q, $^3J = 6.9$ Hz, OCH_2), 3.50 (q, $^3J = 7.3$ Hz, NCH_2), 3.66 (s, *p*-OMe), 5.00 (s, $\alpha\text{-CH}$), 6.9–7.0 (m, C_6H_4). $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{MoNO}_7$; Mol.-Gew. 531.5.

3. *In-situ-Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4R-p)\text{H}]$ (2)*

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.5 ml HBF_4 (54%ig in Et_2O) in 10 ml Dichlormethan wird unter kräftigem Rühren zügig eine Lösung von 1 g **1** in 50 ml CH_2Cl_2 von -110°C gegossen. Die Lösung, die sich dabei tiefrot färbt, wird sofort mit 100 ml Pentan (-110°C) verdünnt und in dieser Form für die weiteren Untersuchungen verwendet.

4. *Pentacarbonyl[(triphenylphosphonio)-*p*-methylbenzylid]molybdän (3a)*

Zu einer roten Lösung von **2a** (Herstellung siehe 3.) gibt man bis zur Entfärbung tropfenweise eine gesättigte Lösung von PPh_3 in Methylenchlorid. Entfernen des Solvens im Hochvak., Waschen des Rückstands mit Petrolether und anschliessend Umkristallisieren aus Dichlormethan ergibt **3a** als hellgelbes Pulver, das sich ohne zu schmelzen ab 110°C zu zersetzen beginnt. Der Komplex ist in CH_2Cl_2 und Et_2O löslich, nicht jedoch in Pentan. Ausb. 370 mg (30% bez. auf **1a**). IR (THF) $\nu(\text{CO})$: 2043w, 1908vs, 1876m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 250 MHz): $\delta = 2.16$ (d, $^7J(\text{PH}) = 2.1$ Hz, *p*-Me), 4.10 (d, $^2J(\text{PH}) = 14.6$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 6.8–7.0 (m, C_6H_4), 7.5–7.9 (m, Ph). Analyse: Gef.: C, 61.54; H, 3.88; $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{MoO}_5\text{P}$ ber.: C, 61.81; H, 3.85%; Mol.-Gew. 602.4.

5. *Pentacarbonyl{diphenyl[α -chlor(*p*-methyl)benzyl]phosphan}molybdän (4a)*

Zur roten Lösung von **2a** (siehe 3.) wird bis zur Entfärbung Chlor-diphenylphosphan getropft. Chromatographie mit Petrolether an Kieselgel bei -20°C und Umkristallisieren aus Pentan liefert **4a** in Form farbloser Prismen. Ausb. 210 mg (16% bez. auf **1a**). Schmp.: 129°C . IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2076w,

1963vs, 1954vs, 1945s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 90 MHz): $\delta = 2.20$ (d, $^7J(\text{PH}) = 1.6$ Hz, *p*-Me), 6.24 (s, $\alpha\text{-CH}$), 6.6–7.0 (m, C_6H_4), 7.4–8.0 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C , Referenz: TMS, 63 MHz): $\delta = 21.2$ (s, *p*- CH_3), 59.7 (d, CHCl , $J(\text{PC}) = 4.9$ Hz), 128.0, 128.1, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.0, 129.7, 131.1, 131.2, 131.5 (d, $J(\text{PC}) = 2.1$ Hz), 132.0 (d, $J(\text{PC}) = 2.4$ Hz), 135.5 (d, $J(\text{PC}) = 12.4$ Hz), 139.2 (d, $J(\text{PC}) = 2.2$ Hz) (C_6H_4 und Ph), 204.7 (d, *cis*-CO, $J(\text{PC}) = 8.5$ Hz), 209.9 (d, $J(\text{PC}) = 25.6$ Hz, *trans*-CO). Analyse: Gef.: C, 53.53; H, 3.20; $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClMoO}_5\text{P}$ ber.: C, 53.52; H, 3.23%; Mol.-Gew. 560.8.

6. *R,S/S,R*-Pentacarbonyl[*chlor*][*phenyl*][α -*chlor*(*p*-methoxy)benzyl]phosphan}molybdän (**5b**)

Zur roten Lösung von **2b** (siehe 3.) wird bis zur Entfärbung Dichlorphenylphosphan gegeben. Nach Chromatographie mit Petrolether an Kieselgel bei -20°C und Umkristallisieren aus Pentan erhält man hellgelbe Nadeln von **5b**. Ausb. 90 mg (7% bez. auf **1b**). Schmp. 66°C . IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2083w, 1971vs, 1966vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 90 MHz): $\delta = 3.95$ (s, *p*-OMe), 6.10 (d, $^2J(\text{PH}) = 4.1$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 6.9–7.4 (m, C_6H_4), 7.7–8.0 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Referenz: TMS, 22.5 MHz): $\delta = 54.3$ (*p*- OCH_3), 66.7 (d, CHCl , $J(\text{PC}) = 2.5$ Hz), 112.4 (d, $J(\text{PC}) = 1.7$ Hz), 127.3, 129.4, 129.6, 130.0, 130.7, 130.8, 130.9, 132.4 (d, $J(\text{PC}) = 18.9$ Hz), 159.5 (d, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz) (C_6H_4 und Ph), 203.1 (d, *cis*-CO, $J(\text{PC}) = 8.6$ Hz), 207.4 (d, *trans*-CO, $J(\text{PC}) = 35.3$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , bez. auf 85%ige H_3PO_4 , 162 MHz): $\delta = 133.8$. Analyse: Gef.: C, 42.56; H, 2.49; $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{MoO}_6\text{P}$ ber.: C, 42.63; H, 2.43%; Mol.-Gew. 535.1.

7. Pentacarbonyl(*p*-methoxythiobenzaldehyd)molybdän (**6b**)

Zur auf -110°C gekühlten Lösung von **2b** wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.5 g KSCN in 10 ml Aceton von Raumtemp. gegeben. Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag von Tiefrot nach Violett. Die Lösung wird über 3 cm Kieselgel filtriert, im Hochvak. eingengt und mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (4/1) bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Umkristallisieren aus Pentan ergibt **6b**. Der Komplex ist in unpolaren und polaren Solvenzien gut löslich und in kristalliner Form bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar. Beim Erwärmen zersetzt er sich rasch. Schwarze Kristalle. Ausb. 100 mg (14% bez. auf **1b**). Zers. ab 30°C . IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2074m, 1964vs, 1955vs, 1941s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 80 MHz): $\delta = 3.97$ (s, *p*-OMe), 7.0–8.1 (m, C_6H_4), 11.25 (s, SCH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C , Referenz: TMS, 63 MHz): $\delta = 55.9$ (*p*-OMe), 115.0, 132.2, 137.0, 165.4 (C_6H_4), 204.3 (*cis*-CO), 213.3 (*trans*-CO), 219.2 (S=C). Analyse: Gef.: C, 40.19; H, 2.13; Mol.-Gew. 390 (FAB-MS, ^{98}Mo). $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{MoO}_6\text{S}$ ber.: C, 40.20; H, 2.06%; Mol.-Gew. 388.2.

8. Pentacarbonyl(*exo*-3-*p*-methoxyphenyl-2-selena[2.2.1]bicyclohept-5-en)molybdän (**8b**)

Zur auf -110°C gekühlten Lösung von **2b** (siehe 3.) wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.5 g $\text{NEt}_4[\text{SeCN}]$ in 10 ml CH_2Cl_2 von Raumtemp. gegeben. Die Lösung, die sich sofort unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{Se}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p})\text{H}]$ (**7b**) tiefblau färbt, wird mit 1 ml Cyclopentadien versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich innerhalb weniger Sekunden von Tiefblau nach Gelb. Nach Einengen im Hochvak. wird mit Petrolether/Dichlormethan (4/1) bei -20°C an

Kieselgel chromatographiert und die langsam laufende gelbe Zone aufgefangen. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man hellgelbe Nadeln von **8b**. **8b** ist in polaren und unpolaren Solvenzien gut löslich und bei Raumtemp. in Lösung über Stunden stabil. Ausb. 60 mg (5% bez. auf **1b**). Schmp.: 68 °C (Zers.). IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2074w, 1989vw, 1952vs, 1936m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 2.09$ (d, $^3J = 3.4$ Hz, 7-*anti-CH*), 2.34 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 7-*syn-CH*), 3.24 (s,br, 4-*CH*), 3.80 (s, *p*-OMe), 4.26 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 3-*CH*), 4.71 (s,br, 1-*CH*), 6.33 (s,br, 5-*CH*), 6.60 (dd, $^3J = 2.7$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, 6-*CH*), 6.9–7.4 (m, C_6H_4). Analyse: Gef.: C, 43.07; H, 2.95; Mol.-Gew. 502 (FAB-MS, ^{98}Mo , ^{80}Se). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{MoO}_6\text{Se}$ ber.: C, 43.09; H, 2.79%; Mol.-Gew. 501.2.

9. *Pentacarbonyl(2-methyl-3-E-p-methoxyphenyl-thioacrylsäure-N,N-diethylamid)molybdän (9b)*

Zur Lösung von **2b** (siehe 3.) gibt man bei -110°C eine Lösung von 0.5 g KSCN in 10 ml Aceton (vergl. 7.) und anschliessend so lange 1-*N,N*-Diethylaminopropin-1, bis sich die Lösung gelb gefärbt hat. Nach dem Einengen im Hochvak. wird bei -20°C mit Petrolether/Dichlormethan (3/1) an Kieselgel chromatographiert. Die langsam laufende gelbe Zone enthält **9b**. Umkristallisieren aus Pentan liefert gelbe Plättchen. Ausb. 100 mg (13% bez. auf **1b**). Schmp.: 91 °C. IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2072w, 1985vw, 1945vs, 1916m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz): $\delta = 1.26$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 1.35 (t, $^3J = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 2.20 (d, $^4J = 1.5$ Hz, =CMe), 3.82 (s, *p*-OMe), 3.7–4.2 (m, NCH_2), 6.42 (s, =CH), 6.9–7.5 (m, C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C , Referenz: TMS, 63 MHz): $\delta = 18.5$ (=CCH₃), 10.9 und 14.1 (NCH_2CH_3), 46.4 und 49.4 (NCH_2), 55.3 (*p*-OCH₃), 113.8 (CMe), 127.5, 129.7, 130.6, 133.8 (C_6H_4), 158.9 (CPh), 202.2 (*cis*-CO), 204.9 (CNet₂), 213.8 (*trans*-CO). Analyse: Gef.: C, 48.08; H, 4.24; N, 2.85; Mol.-Gew. 501 (FAB-MS, ^{98}Mo). $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{MoNO}_6\text{S}$ ber.: C, 48.10; H, 4.24; N, 2.80%; Mol.-Gew. 499.4.

10. *endo-6-p-Methoxyphenyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (11b)*

Die Lösung von **2b** (siehe 3.) wird bei -110°C mit 5 ml Cyclopentadien versetzt und dann langsam auf -80°C erwärmt. Im Verlauf von 3 h verschwindet die rote Farbe der Lösung unter Bildung von **10b**. Nach dreitägigem Stehen der Lösung bei Raumtemp. an Luft ist der Olefinligand abgespalten. Durch Chromatographie bei Raumtemp. an Kieselgel wird zunächst mit Petrolether Hexacarbonylmolybdän und dann mit CH_2Cl_2 **11b** eluiert. Die weitere Reinigung erfolgt mittels HPLC (Hexan/ CH_2Cl_2 9/1, Porasil-Säule 19 · 150 mm). Man erhält ein farbloses Öl. Ausb. 40 mg (11% bez. auf **1b**). MS: $m/e = 186$ (M^+). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, Referenz: TMS, Zuordnung basierend auf Doppelresonanzexperimenten): $\delta = 1.92$ (m, C(1)*H*), 1.99 (m, *anti*-C(4)*H*), 2.16 (dd, $^3J = 8.0$ und 7.8 Hz, C(6)*H*), 2.32 (m, C(1)*H*), 2.49 (ddt, $J = 18.3$, 7.4 und 1.8 Hz, *syn*-C(4)*H*), 3.75 (s, OMe), 5.15 (dd, $^3J = 4.3$ und 0.6 Hz, C(2)*H*), 5.72 (ddd, $J = 5.5$, 4.3 und 2.1 Hz, C(3)*H*), 6.9 (m, C_6H_4). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Referenz: TMS, Zuordnung aufgrund eines Gated-Decoupling-Experiments, $J(\text{CH})$ in Hz in eckigen Klammern, 63 MHz): $\delta = 21.7$ (dd, C(1), [170], [4]), 26.1 (d, C(6), [158]), 29.6 (ddd, C(5), [170], [12], [9]), 32.3 (t, C(4), [119]), 55.2 (q, OCH₃, [143]), 113.3 (dd, *m*-C, [165], [5]), 128.4 (t, *ipso*-C, [7]), 130.1 (ddd, C(2) und C(3), [163], [12], [6]), 132.4 (dd, *o*-C, [160], [8]), 157.8 (s, *p*-C). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, Mol.-Gew. 186.5.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. J.C. Jochims für das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11b**.

Literatur

- 1 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 2 (a) K.H. Dötz in ref. 1, S. 191; (b) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 3 H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- 4 (a) C.P. Casey und S.W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6097; (b) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 5 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und J. Schmid, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1546.
- 6 H. Fischer und J. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 203.
- 7 H. Fischer, J. Schmid und S. Zeuner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 583.
- 8 H. Fischer, J. Schmid und J. Riede, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 9 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954.
- 10 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604.
- 11 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C21.
- 12 (a) H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726; (b) H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 13 (a) H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 78; (b) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65; (c) H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 667; (d) H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 (a) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; (b) P.T. Meinke und G.A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8671.
- 15 (a) H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 559; (b) H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105; (c) H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 2095.
- 16 (a) H. Fischer, S. Zeuner, J. Schmid und J. Hofmann in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 185; (b) H. Fischer und J. Hofmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 17 E.O. Fischer, A. Schwanzler, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 53.
- 18 V. Jäger in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie* 4. Aufl., Band V/2a, Thieme Verlag Stuttgart, 1977, S. 306.
- 19 (a) J. Songstad und L.J. Stangeland, *Acta Chim. Scand.*, 24 (1970) 804; (b) K. Wynne und J. Golen, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 185.