

Neue Wolfram(VI) carbin- und Carbenkomplexe durch Reaktion von Chlorocarbinkomplexen mit Nukleophilen. Neue Katalysatoren für die ringöffnende metathetische Polymerisation von Cycloolefinen ¹

Wolfgang Kläui ^{*}, Thomas Hardt

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

Eingegangen 23 Juni 1997

Abstract

Tungstenchlorocarbyne complexes $[L_RCl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ of the tripodal oxygen ligands $L_R^- = [(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$, $R = OMe$, $O-i\text{-Pr}$, react with methanol, ethanol and 1,2-ethanediol to yield the alkoxidocarbyne complexes $[L_{OMe}Cl(OR)W\equiv C-p\text{-tol}]$, $OR = OMe$, OEt , OCH_2CH_2OH . $[L_{OMe}(OMe)_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ has been prepared by the reaction of $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ with KOMe. The reaction of $[L_RCl_2M\equiv C-p\text{-tol}]$ with aqueous triethylamine or alumina leads to two isomeric oxocarbene complexes $[L_RCl(O)W=CH-p\text{-tol}]$. In the presence of $AlCl_3$, these complexes are highly active catalysts for the ring opening metathetical polymerisation of cyclooctene. The oxocarbene complex $[L_{OMe}Cl(O)W=CH-p\text{-tol}]$ reacts further with Al_2O_3 to give the dioxoalkyl complex $[L_{OMe}(O)_2W-CH_2-p\text{-tol}]$. The reaction of $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ with $HNEt_2$ yields the amidocarbyne complex $[L_{OMe}Cl(NEt_2)W\equiv C-p\text{-tol}]$. With $H_2N-n\text{-Pr}$ the amidocarbyne complex $[L_{OMe}Cl(NH-n\text{-Pr})W\equiv C-p\text{-tol}]$ is formed that isomerizes within hours to the imidocarbene complex $[L_{OMe}Cl(N-n\text{-Pr})W=CH-p\text{-tol}]$. This conversion proceeds via an isomer of $[L_{OMe}Cl(N-n\text{-Pr})W=CH-p\text{-tol}]$ in which the p -tolyl-ligand is pointing towards the tripodal oxygen ligand and finally leads to the isomer, in which the p -tolyl-ligand is pointing away from the oxygen ligand. The carbene complexes $[L_RCl(X)W=CH-p\text{-tol}]$ are oxidised in air to yield $[L_RW(X)(O)Cl]$, $R = OMe$, $O-i\text{-Pr}$, $X = O$, $N-n\text{-Prop}$.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Chlorocarbinkomplexen $[L_RCl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ der dreizähligen Sauerstoffliganden $L_R^- = [(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$, $R = OMe$, $O-i\text{-Pr}$, mit Nukleophilen wurde untersucht. Die Verbindung $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ reagiert mit Methanol, Ethanol oder 1,2-Ethandiol zu den Alkoxidocarbinkomplexen $[L_{OMe}Cl(OR)W\equiv C-p\text{-tol}]$, $OR = OMe$, OEt , OCH_2CH_2OH . Mit KOMe erhält man $[L_{OMe}(OMe)_2W\equiv C-p\text{-tol}]$. Die Umsetzung von $[L_RCl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ mit wässrigem Triethylamin oder Aluminiumoxid führt zu zwei isomeren Oxocarbinkomplexen $[L_RCl(O)W=CH-p\text{-tol}]$, die sich bezüglich der Orientierung des p -tolyl-Substituenten unterscheiden. Die Carbenkomplexe sind in Gegenwart von $AlCl_3$ sehr aktive Katalysatoren für die ringöffnende metathetische Polymerisation von Cycloocten. Mit Al_2O_3 reagiert der Oxocarbinkomplex $[L_{OMe}Cl(O)W=CH-p\text{-tol}]$ weiter zum Dioxoalkylkomplex $[L_{OMe}(O)_2W-CH_2-p\text{-tol}]$. Die Reaktion von $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ mit $HNEt_2$ liefert den Amidocarbinkomplex $[L_{OMe}Cl(NEt_2)W\equiv C-p\text{-tol}]$. Mit $H_2N-n\text{-Prop}$ bildet sich primär der Amidocarbinkomplex $[L_{OMe}Cl(NH-n\text{-Pr})W\equiv C-p\text{-tol}]$, der innerhalb von Stunden zum Imidocarbinkomplex $[L_{OMe}Cl(N-n\text{-Pr})W=CH-p\text{-tol}]$ isomerisiert. Von dieser Verbindung entsteht stereospezifisch ein Isomer mit dem p -tolyl-Substituenten am Carben-Kohlenstoff in up-Position, das sich quantitativ in das down-Isomer umwandelt. Die Carbenkomplexe $[L_RCl(X)W=CH-p\text{-tol}]$ reagieren mit Luftsauerstoff zu den Verbindungen $[L_RW(X)(O)Cl]$, $R = OMe$, $O-i\text{-Pr}$, $X = O$, $N-n\text{-Prop}$. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Oxo complexes; Tripodal ligands; Tungsten; ROMP; Carbyne; Carbene

^{*} Corresponding author.

¹ Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet.

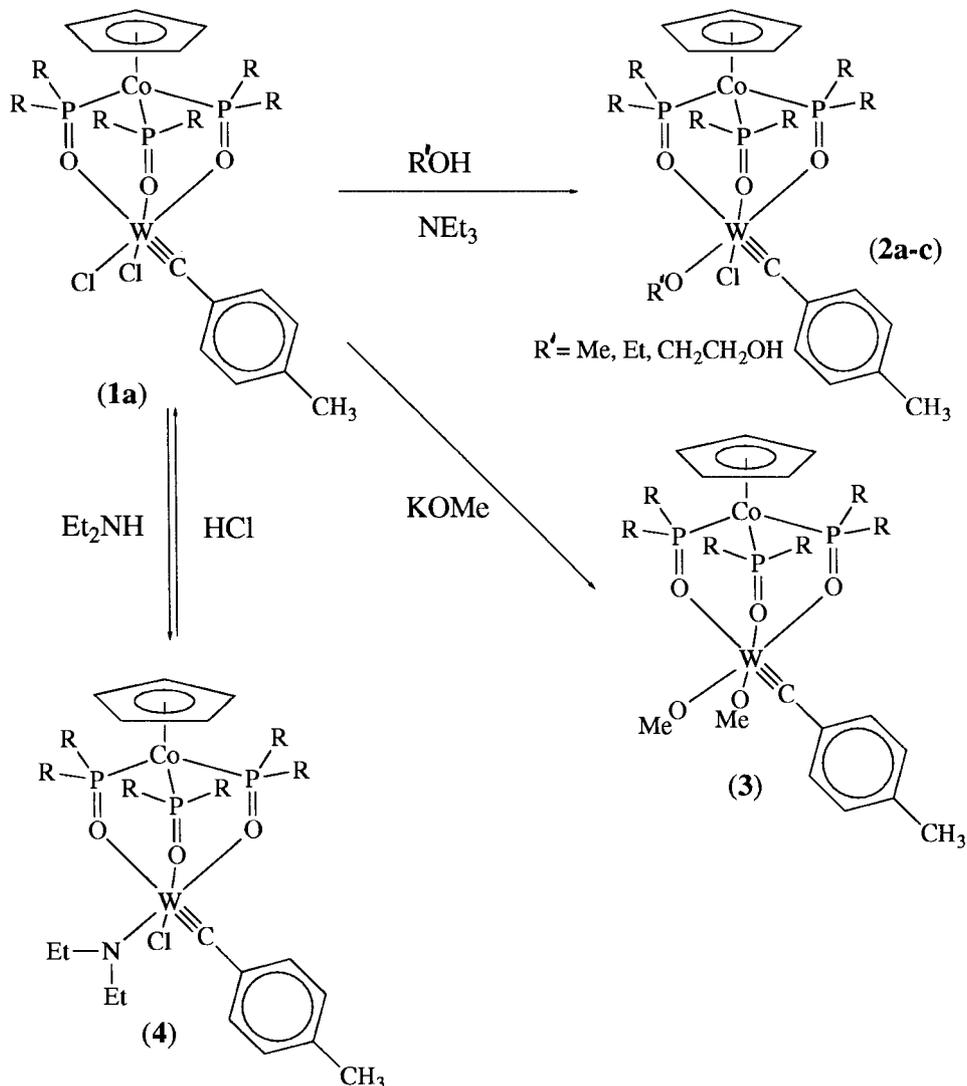
1. Einleitung

Wir hatten vor einiger Zeit Wolframdicarbonylcarbinkomplexe des Typs $[L_R(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ mit den dreizähligen Sauerstoffliganden $L_R^- = [(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_3]^-$, $\text{R} = \text{OMe}$, $\text{O}-i\text{-Pr}$, hergestellt [1]. Jetzt haben wir gefunden, dass sich diese Fischer-Carbinkomplexe durch oxidative Decarbonylierung unter milden Bedingungen in die Schrock-Carbinkomplexe $[L_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ überführen lassen [2,3]. Ausgehend von diesen Dichlorocarbinokomplexen $[L_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ sind der erste Wolfram(VI)carbinkomplex mit Fluoridliganden [3] und eine Reihe von Alkoxido- und Amidocarbinokomplexe sowie Oxo- und Imidocarbinokomplexe erstmals zugänglich, über die wir im folgenden berichten.

2. Präparative Ergebnisse

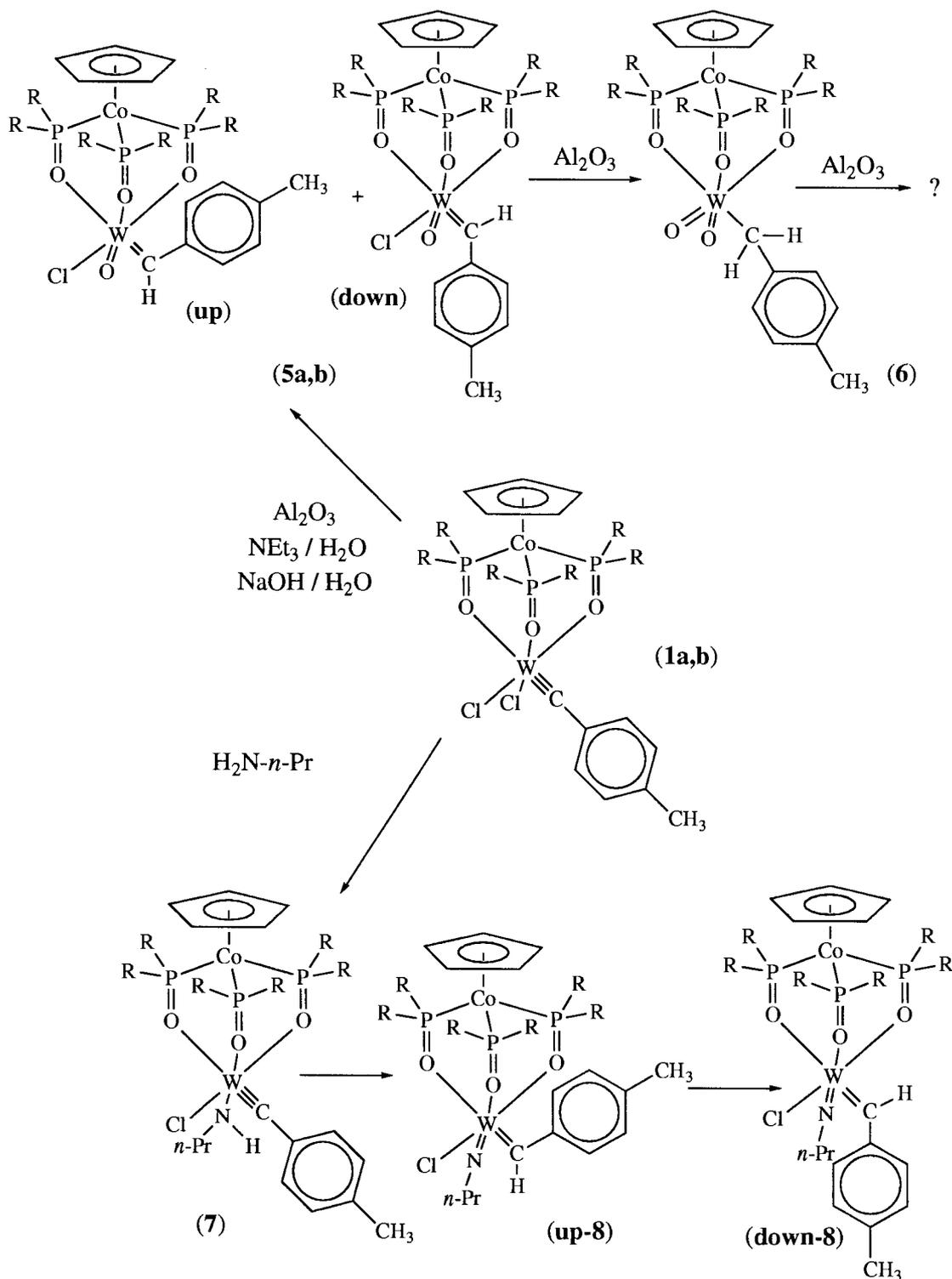
2.1. Reaktion der Carbinkomplexe $[L_R\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ mit Alkoholen und sekundären Aminen

Die Reaktion des grünen Dichlorocarbinokomplexes $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**1a**) mit Methanol, Ethanol oder Glycol (1,2 Ethandiol) in Gegenwart von Triethylamin (s. Schema 1) führt innerhalb von 24 h in Dichlormethan zu den roten, luftstabilen Alkoxidochlorocarbinokomplexen $[L_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{OR})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**2a**: $\text{OR} = \text{OMe}$, **2b**: $\text{OR} = \text{OEt}$, **2c**: $\text{OR} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Die Reaktion bleibt auch bei Verlängerung der Reaktionszeiten auf der Stufe der Monosubstitution-



Schema 1. Reaktion der Carbinkomplexe mit Alkoholen und sekundären Aminen.

sprodukte stehen. Die Bildung von **2b** aus **1a** und einem Äquivalent Natriumethanolat ist bereits innerhalb einer Stunde beendet. Der Komplex $[L_{OMe}(OEt)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$, den wir durch Umsetzung von $[L_{OMe}F_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ mit NaOEt herstellen konnten [3], ist durch Reaktion von **1a** mit NaOEt nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich. Die Reaktion von **1a** mit überschüssigem NaOEt liefert ein Gemisch, das neben wenig $[L_{OMe}(OEt)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ das Monosubstitutionsprodukt **2b**, das Natriumsalz des Tripodliganden NaL_{OMe} und andere Zersetzungsprodukte enthält.



Schema 2. Carben- und Alkylkomplexe.

Dagegen liefert die Umsetzung von **1a** mit KOMe in Methanol/Dichlormethan innerhalb von drei Tagen den gelben, luftstabilen Dialkoxidcarbinkomplex $[L_{OMe}(OMe)_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ (**3**) in mäßiger Ausbeute (Schema 1).

Die Reaktion des Dichlorocarbinokomplexes **1a** mit überschüssigem Diethylamin in Dichlormethan führt innerhalb einiger Stunden zu dem gelben Amidochlorocarbinokomplex $[L_{OMe}Cl(NEt_2)W\equiv C-p\text{-tol}]$ (**4**). Unter den gleichen Bedingungen reagiert Diisopropylamin auch innerhalb von Tagen nicht mit **1a**. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine etherische Lösung des Amidokomplexes **4** erhält man das Edukt, den Chlorokomplex **1a**, in fast quantitativer Ausbeute zurück (Schema 1).

2.2. Mit Hydroxid und primären Aminen zu Oxo- und Imidocarbenkomplexen $[L_RCl(X)W=CH-p\text{-tol}]$, $X = O, N-i\text{-Pr}$, Katalysatorvorläufer für ringöffnende metathetische Polymerisation

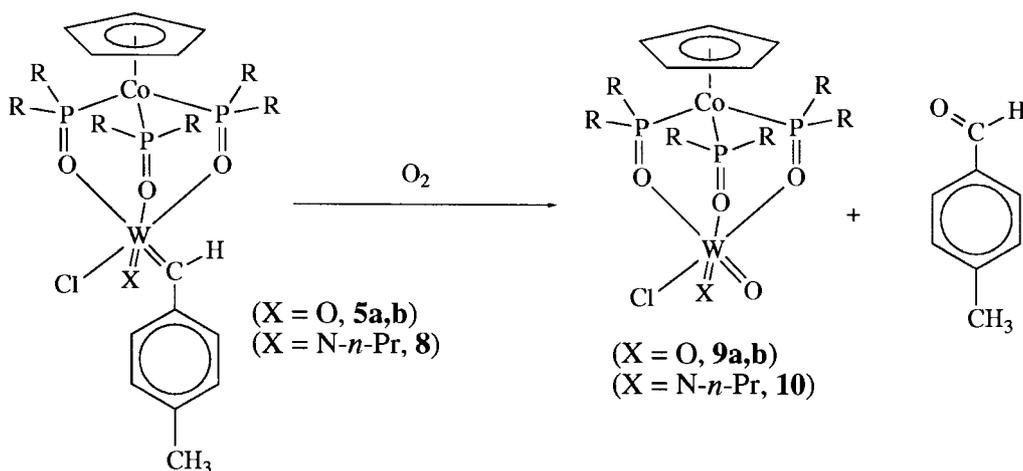
Setzt man die Chlorocarbinokomplexe $[L_RCl_2W\equiv C-p\text{-tol}]$ (**1a**: $R = OMe$, **1b**: $R = O-i\text{-Pr}$) mit Wasser in Gegenwart von Triethylamin in thf um, so entstehen innerhalb von einigen Stunden (**1a**) bis Tagen (**1b**) die gelben, luftempfindlichen Oxochlorocarbenkomplexe $[L_RCl(O)W=CH-p\text{-tol}]$ (**5a**: $R = OMe$, **5b**: $R = O-i\text{-Pr}$) (Schema 2). Von diesen Verbindungen existieren zwei Isomere bezüglich der Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung. Nach kurzzeitigem Erhitzen in siedendem Toluol findet man nur noch ein Isomer vor. In Gegenwart von $AlCl_3$ katalysieren die Verbindungen **5a,b** die ringöffnende Polymerisation von Cycloocten und Cyclopenten, nicht jedoch die von 2-Cyclopenten-1-on.

Die Verbindungen **5a,b** erhält man auch, wenn man **1a,b** zu einer Suspension von basischem Aluminiumoxid in Dichlormethan gibt. Für den Fall der Verbindung **1a** konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion nicht auf der Stufe des Carbenkomplexes **5a** beendet ist. Sie führt zu dem Alkylkomplex $[L_{OMe}(O)_2W-CH_2-p\text{-tol}]$ (**6**) und weiter zu einem nicht näher charakterisierten Salz des Liganden L_{OMe}^- (Schema 2).

Setzt man **1a** in Dichlormethan mit überschüssigem *n*-Propylamin um, so bildet sich innerhalb einiger Minuten der gelbe Amidocarbinokomplex $[L_{OMe}Cl(NH-n\text{-Pr})W\equiv C-p\text{-tol}]$ (**7**). Verbindung **7** isomerisiert in Lösung weiter zu dem Imidocarbenkomplex $[L_{OMe}Cl(N-n\text{-Pr})W=CH-p\text{-tol}]$ (**8**). Von **8** existieren, wie von den Verbindungen **5a,b**, zwei Isomere bezüglich des *p*-tolyl-Substituenten an der $W=C$ -Bindung (Schema 2).

2.3. Reaktion der Carbenkomplexe $[L_RCl(X)W=CH-p\text{-tol}]$ mit Luftsauerstoff

Im Gegensatz zu den Carbinokomplexen **1a,b**, **2a,b,c**, **3** und **4**, die alle sowohl als Feststoffe wie auch in Lösung nahezu unbegrenzt luftstabil sind, reagieren die Carbenkomplexe **5a,b** und **8** in Lösung rasch mit Luftsauerstoff zu den Wolframkomplexen $[L_RWCl(O)_2]$ (**9a**: $R = OMe$, **9b**: $R = O-i\text{-Pr}$) und $[L_{OMe}WCl(N-n\text{-Prop})(O)]$ (**10**). Die Oxidation durch den Luftsauerstoff erfolgt dabei am Carbenkohlenstoffatom, aus dem Carbenliganden wird *p*-Methylbenzaldehyd gebildet, der 1H NMR spektroskopisch nachgewiesen wurde. Die Bildung der Verbindungen **9a,b** verläuft nahezu quantitativ, während bei der Bildung von **10** noch einige nicht identifizierte Nebenprodukte beobachtet werden (Schema 3).



Schema 3. Oxidation der Carbenkomplexe.

3. Diskussion

3.1. Reaktion der Chlorocarbinkomplexe mit Alkoholen und sekundären Aminen

Durch Reaktion des Dichlorocarbinkomplexes **1a** mit Alkoholen in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase erhielten wir die Alkoxidochlorocarbinkomplexe **2a–c**, in denen jeweils ein Chloridligand gegen einen Alkoxidliganden substituiert ist. Auch im Falle des potentiell zweizähligen Donors 1,2-Ethandiol wurde nur die Bildung des Monosubstitutionsproduktes beobachtet. Um die Bildung der Disubstitutionsprodukte zu erreichen, setzten wir **1a** mit Natriumethanolat um. Zu unserer Überraschung erhielten wir dabei das erwartete Produkt $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{OEt})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ in minimalen, nicht isolierbaren Mengen neben **2b** und dem Natriumsalz des Sauerstoffliganden NaL_{OMe} . Das Monosubstitutionsprodukt **2b** bildet sich schnell aus **1a** und NaOEt . Die anschließende langsame Bildung von $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{OEt})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ aus **2b** und NaOEt verläuft als Konkurrenzreaktion zur Bildung des Natriumsalzes NaL_{OMe} . Aus Untersuchungen zur Koordinationschemie der Sauerstoffliganden L_{R}^- ist bekannt, dass die Tendenz der Liganden L_{R}^- , Alkalimetall-Komplexe zu bilden, in der Reihenfolge $\text{Li} \gg \text{Na} > \text{K}$ abnimmt [4]. Bei der Umsetzung von **1a** mit Kaliummethanolat sollte also die Triebkraft zur Bildung des Alkalisalzes KL_{OMe} geringer sein als bei der Reaktion von **1a** mit NaOEt die Triebkraft zur Bildung von NaL_{OMe} . Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von **1a** mit Kaliummethanolat das Zielmolekül $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{OMe})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**3**) in einer Ausbeute von ca. 40%.

Durch Umsetzung des Difluorocarbinkomplexes $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{F}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ gelangt man zu den Amidohalogenocarbinkomplexen $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{X}(\text{NMe}_2)\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [3]. Setzt man den Chlorocarbinkomplex **1a** mit überschüssigem Diethylamin um, so bildet sich der analoge Diethylamidocarbinkomplex $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{NEt}_2)\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**4**). Die mit **1a** verwandte Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3]$ wurde erstmals aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NEt}_2)\text{W}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3]$ durch Umsetzung mit HCl dargestellt [5]. Auch im Falle von **4** führt die Umsetzung mit HCl -Gas wieder zum Dichlorocarbinkomplex **1a**. Versuche zur Darstellung von $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{NEt}_2)_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ durch Umsetzung von **1a** mit Lithiumdiethylamid führten ebenfalls nur zum Monosubstitutionsprodukt **4**. Wir vermuten, dass sich Komplexe des Typs $[\text{L}_{\text{OMe}}\{\text{N}(\text{Alkyl})_2\}_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ aus sterischen Gründen nicht bilden, da die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei der Bildung der Monosubstitutionsprodukte stark von der Wahl des eingesetztenamins abhängt. So reagiert **1a** innerhalb von 3 Tagen bei Raumtemperatur nicht mit Diisopropylamin, die Umsetzung von **1a** zu **4** dauert bei Raumtemperatur einige Stunden. Setzt man dagegen **1a** mit *n*-Monopropylamin um, so dauert die Bildung des Propylamidochlorocarbinkomplexes $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{NH}-n\text{-Pr})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**7**) nur einige Minuten.

3.2. Reaktion der Chlorocarbinkomplexe mit Hydroxid-Ionen und primären Aminen zu Carben- und Alkylkomplexen

Die Reaktion der Carbinkomplexe **1a,b** mit wässrigem Triethylamin oder basischem Aluminiumoxid führt innerhalb von Minuten (Reaktion von **1a** mit Al_2O_3) bis Tagen (Reaktion von **1b** mit $\text{NEt}_3/\text{H}_2\text{O}$) zu Oxochlorocarbinkomplexen der Zusammensetzung $[\text{L}_{\text{R}}\text{Cl}(\text{O})\text{W}=\text{CH}-p\text{-tol}]$ (**5a**: $\text{R} = \text{OMe}$, **5b**: $\text{R} = \text{O}-i\text{-Pr}$). Von den Verbindungen **5a,b** existieren zwei Isomere (siehe Schema 2). Aus den ^1H NMR-Spektren von **5a** kann man die räumliche Orientierung des *p*-tolyl-Substituenten im Bezug zum Tripodliganden L_{R}^- bestimmen. In einem Isomer weist der *p*-tolyl-Substituent in Richtung des Tripodliganden, es soll als up-Isomer bezeichnet werden. Diese Zuordnung folgt aus der starken Hochfeldverschiebung des ^1H NMR-Signals von 2 der 6 OMe-Gruppen des Tripodliganden in dieser Verbindung; offenbar liegen diese im Anisotropiekegel des *p*-tolyl-Rings am Carbenliganden. In dem Isomer, das nach Erhitzen einer Probe von **5a** verbleibt, weist der *p*-tolyl-Substituent vom Tripodliganden weg (down-Isomer).

Reaktionen, bei denen Chlorocarbinkomplexe zu Oxochlorocarbinkomplexen umgesetzt werden, sind in der Literatur beschrieben. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp findet man bei der Umsetzung von $[\text{Tp}^*\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3]$ ($\text{Tp}^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$) mit Aluminiumoxid oder $\text{NEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ [6], bei der der Carbenkomplex $[\text{Tp}^*\text{Cl}(\text{O})\text{W}=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ entsteht. Von dieser Verbindung beobachtet man keine Isomere bezüglich der $\text{W}=\text{C}$ -Bindung. Während die Darstellung von **5a,b** aus **1a,b** und $\text{NEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ problemlos verläuft, findet bei der Umsetzung von $[\text{Tp}^*\text{Cl}(\text{O})\text{W}=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ mit $\text{NEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ keine vollständige Umsetzung statt.

Die Reaktion von **1a** mit Aluminiumoxid ist eine gute Methode zur Darstellung kleinerer Mengen von **5a**. Die Reaktion ist bei einer Ansatzgröße von ca. 0.5 g **1a** nach ca. 5 min beendet. Bei größeren Ansätzen und einer längeren Reaktionszeit sinkt die Ausbeute beträchtlich. Nach ca. 1 h kann nur noch ein Produkt isoliert werden, das noch den Liganden L_{OMe}^- enthält, dessen Zusammensetzung aber noch ungeklärt ist. Durch eine genauere Untersuchung der Reaktion von **1a** mit Aluminiumoxid konnten wir zeigen, dass bei dieser Reaktion der Carbinligand in **1a** vollständig abgebaut wird. Die Reaktion verläuft zunächst über den Carbenkomplex **5a**, dem Monosubstitutionsprodukt von **1a** und OH^- . Aus **5a** entsteht dann der Alkylkomplex $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{O})_2\text{W}=\text{CH}_2-p\text{-tol}]$ (**6**), bei dem es sich formal um das Disubstitutionsprodukt von **1a** mit OH^- handelt. Aus diesem bildet sich dann das noch unbekannte, den Liganden L_{OMe}^- enthaltende Endprodukt.

Die gezielte Darstellung des Dioxoalkylkomplexes **6** ist schwierig, da die Bildung aus dem Oxocarbenkomplex **5a** mit Al_2O_3 und der Abbau mit Al_2O_3 ähnlich rasch erfolgen. Wir haben gefunden, dass die Umsetzung des Carbinkomplexes **1a** mit Kalium-*t*-butanolat in thf zu einem noch unbekanntem Produkt führt, das bei der Chromatographie an Kieselgel den Dioxoalkylkomplex **6** in brauchbaren Ausbeuten liefert.

Wolfram(dioxo)alkylkomplexe mit anderen ($6e^-$)-Liganden anstelle des L_{OMe}^- -Liganden kennt man seit einigen Jahren. Sie können durch Grignard-Reaktionen der entsprechenden $[(6e\text{-Ligand})\text{WO}_2\text{Cl}]$ -Komplexe gewonnen werden. Beispiele sind etwa die Verbindung $[\text{Cp}^* \text{WO}_2\text{Me}]$ [7] oder Komplexe mit dem Trispyrazolylborat-Liganden wie $[\text{Tp}^* \text{WO}_2\text{Me}]$, $[\text{Tp}^* \text{WO}_2\text{Ph}]$ und $[\text{Tp}^* \text{WO}_2\text{CH}_2\text{Ph}]$ [8] ($\text{Tp}^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$). Eine der Bildung von **6** verwandte Reaktion wird von Boncella et al. beschrieben. Diese Arbeitsgruppe erhielt bei der Umsetzung des Molybdän-Carbenkomplexes $[\text{Tp}(\text{NPh})(\text{OCF}_3\text{SO}_3)\text{Mo}=\text{CHC}(\text{Me}_2)\text{Ph}]$ mit H_2O in Gegenwart von Aluminiumoxid oder Florisil den Molybdän-Alkylkomplex $[\text{Tp}(\text{NPh})(\text{O})\text{Mo}-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{Ph}]$ [9]. Bei der hier dargestellten Verbindung **6** handelt es sich um ein seltenes Beispiel eines Wolframalkylkomplexes, in dem das Wolfram außer an Kohlenstoff nur noch an Sauerstoffliganden gebunden ist. Eine ähnliche Verbindung findet man in Literatur [10]. Dort wird von Schrock ein Wolfram-Vinylkomplexe beschrieben, der außer dem Vinyliganden nur noch Sauerstoffliganden enthält.

Während bei der Reaktion von **1a,b** mit OH^- nur die Oxocarbenkomplexe **5a,b** und nicht die Hydroxocarbenkomplexe $[\text{L}_R\text{Cl}(\text{OH})\text{W}=\text{C}-p\text{-tol}]$ isoliert wurden, erhält man bei der Umsetzung von **1a** mit *n*-Monopropylamin zunächst den Propylamidochlorocarbenkomplexe $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{NH}-n\text{-Pr})\text{W}=\text{C}-p\text{-tol}]$ (**7**). Verbindung **7** ist einige Zeit stabil und kann in Reinsubstanz isoliert werden. In Lösung erfolgt langsam die Protonierung des Carbinkohlenstoffatoms durch das Amidproton und es bildet sich der Propylimidochlorocarbenkomplex $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}(N-n\text{-Pr})\text{W}=\text{CH}-p\text{-tol}]$ (**8**). Im ^1H NMR-Spektrum kann die Reaktion, die in Benzol bei Raumtemperatur ca. 6 Stunden in Anspruch nimmt, bequem verfolgt werden. Dabei erfolgt die Protonierung des Carbinkohlenstoffatoms stereospezifisch von nur einer Seite und es bildet sich primär das up-Isomere von **8** (siehe Schema 2) Die Konzentration von up-**8** erreicht nach ca. 1.5–2 Stunden ihr Maximum und nimmt dann wieder ab. Gleichzeitig beobachtet man die Bildung von down-**8**, so dass nach **6** Stunden nur noch down-**8** vorliegt.

Phänomene wie die Bildung eines Imidocarbenkomplexes aus einem Amidocarbenkomplex oder die Rotation um $\text{W}=\text{C}$ -Bindungen sind in der Literatur beschrieben [11,12]. Unseres Wissens kennt man aber bisher keine Verbindung, bei der eine Isomerisierungssequenz wie die hier beschriebene (**7** → **8**(up) → **8**(down)) beobachtet werden kann.

3.3. ROMP-Aktivität der Carbenkomplexe

Die Verbindungen **5a,b** wurden auf ihre katalytische Aktivität bei der ringöffnenden metathetischen Polymerisation von Cycloocten und Cyclopenten getestet. Dabei wurde in Abwesenheit eines Cokatalysators keine Aktivität festgestellt. Versetzt man jedoch Lösungen von **5a,b** in Cycloocten oder Cyclopenten mit einer Suspension von AlCl_3 in Benzol, so tritt spontan Polymerisation ein und innerhalb von Sekunden bis Minuten werden die Reaktionsansätze fest. Nach Umfällen aus Toluol/Methanol erhält man kautschukartige Polymere. Versuche mit SnCl_4 , TIBF_4 und $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ als Cokatalysatoren blieben erfolglos. Ein ähnliches Verhalten stellten Blossch et al. [6] bei der verwandten Verbindung $[\text{Tp}^* \text{Cl}(\text{O})\text{W}=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ fest. Auch diese Verbindung katalysiert die ringöffnende Polymerisation von Cycloocten nur in Gegenwart von AlCl_3 . Ein plausibler Mechanismus für die Entstehung der katalytisch aktiven Spezies ist die Abstraktion des Chlorid-Liganden in **5a,b** durch den Cokatalysator AlCl_3 unter Bildung eines kationischen, koordinativ ungesättigten Komplexes. Dies muß jedoch nicht der einzige Weg für die Wechselwirkung des Cokatalysators mit dem Katalysator sein. So können Carbenkomplexe der Typen $[\text{Tp}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{NAr})\text{W}=\text{CHCMe}_2\text{Ph}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) [12] und $[\text{Tp}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{R})(\text{NPh})\text{W}=\text{CHCMe}_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) [13], die keine Halogenid-Liganden enthalten, ebenfalls durch AlCl_3 in aktive Metathese-Katalysatoren überführt werden. Auch eine Wechselwirkung der Lewis-Säure mit dem Oxo-Liganden in **5a,b** ist möglich, so reagiert die Verbindung $[(\text{CH}_2\text{-}t\text{-Bu})_3\text{Cl}(\text{O})\text{W}]$ mit AlCl_3 zu einem Addukt, in dem AlCl_3 über den Oxo-Liganden gebunden wird [14].

Setzt man anstelle von Cyclopenten Cyclopentenon (2-Cyclopenten-1-on) mit dem System **5b**/ AlCl_3 um, so tritt keine Polymerisation ein. Führt man diese Reaktion mit einem 3–4 fachen Überschuß von Cyclopentenon in Benzol durch, so bildet sich schnell ein brauner Niederschlag, dem wir nach spektroskopischen Befunden und dem Vergleich mit dem Produkt der Reaktion von **9b** mit AlCl_3 die Zusammensetzung $[\text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}\text{WCl}(\text{O})_2 \cdot \text{AlCl}_3]$ zuordnen. Wir vermuten, dass der zweite Oxoligand in dieser Verbindung aus dem eingesetzten Pentenon stammt. Das würde bedeuten, dass sich der Dioxowolframkomplex bildet, weil bei Cyclopentenon die $\text{C}=\text{O}$ – statt der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bevorzugt metathetisch gespalten wird [15]. Das ist ein wichtiger Befund, denn die rasche Deaktivierung von Katalysatoren für die Metathese von Fettsäureestern ist möglicherweise auf den gleichen Prozess zurückzuführen [16].

3.4. Reaktion der Carbenkomplexe $[L_RCl(X)W \equiv CH-p\text{-tol}]$ mit Luftsauerstoff

Die Reaktion der Carbonylcarbenkomplexe $[L_R(CO)_2W \equiv C-p\text{-tol}]$ mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Feuchtigkeit führt in einer langsamen Reaktion zu den zweikernigen Wolframkomplexen $[L_RWO_2]_2O$ [1]. Die Carbenkomplexe **1a,b**, **2a–c** und **3** sind als Feststoffe und in Dichlormethan-Lösungen längere Zeit luftstabil. Die Reaktion der Carbenkomplexe **5a,b** und **8** mit Luftsauerstoff in Lösung führt jedoch innerhalb weniger Stunden zu den Wolframkomplexen $[L_RWCl(O)_2]$ (**9a**: R = OMe, **9b**: R = O-*i*-Pr) und $[L_{OMe}WCl(N-n\text{-Pr})(O)]$ (**10**), in denen formal der Carbenligand durch einen Oxidliganden ersetzt ist. Dabei verläuft die Bildung der Verbindungen **9a,b** quantitativ und das einzige weitere Reaktionsprodukt ist *p*-Methylbenzaldehyd. Bei dieser Reaktion tritt die Oxidation also am Carbenkohlenstoffatom ein, das Wolfram behält seine Oxidationsstufe bei. Die Reaktion verläuft auch bei Feuchtigkeitsausschluss in der beschriebenen Weise. In Abwesenheit von Sauerstoff sind die Verbindungen **5a,b** und **8** inert gegenüber Wasser. Die Bildung von Aldehyden aus Carbenkomplexen wird bereits von Fischer in einer der ersten Arbeiten über diese Substanzklasse beschrieben [17], eine Studie über die Hydrolyse von Carbenkomplexen findet man in Lit. [18]. Bei diesen Reaktionen erfolgt die Bildung der Aldehyde jedoch aus Alkoxido- oder Hydroxo-Carbenkomplexen durch Hydrolyse während bei den hier beschriebenen Reaktionen nur die Oxidation des Carbenkohlenstoffatoms eine Rolle spielt. Die oxidative Abspaltung eines Carbenliganden wird z.B. von Casey et al. bei der Freisetzung von Benzophenon aus $[(CO)_5W=C(C_6H_5)_2]$ durch Reaktion mit Luftsauerstoff oder Dimethylsulfoxid beobachtet [19]. Die Autoren geben jedoch nichts über den Verbleib des Wolframs aus dem Carbenkomplex an.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Infrarot-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer IFS 66 der Firma Bruker Analytische Messtechnik aufgenommen. NMR-Spektren wurden an den Geräten Varian XL 200 ($^{13}C\{^1H\}$, $^{31}P\{^1H\}$) und Bruker DRX-200 und DRX 500 (1H , $^{31}P\{^1H\}$) vermessen. Die EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Varian MAT 331A, die FAB-Massenspektren mit einem Finnigan MAT 8200 Massenspektrometer registriert. Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Elementar Analyzer Modell 1106 durchgeführt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: **1a,b** [3]. Alle anderen verwendeten Edukte waren Handelsprodukte.

4.2. $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3Cl(OCH_3)W \equiv C-p-C_6H_4-CH_3] = [L_{OMe}Cl(OMe)W \equiv C-p\text{-tol}]$ (**2a**)

In 30 ml Dichlormethan werden 1.00 g (1.23 mmol) **1a** gelöst. Die Lösung wird mit ca. 1 ml Methanol und ca. 0.5 ml Triethylamin versetzt. Nach Rühren über Nacht erhält man eine rote Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote Rückstand einer Soxhlett-Extraktion mit Ether unterzogen. Man erhält **2a** als rotes, nicht ganz sauberes, mikrokristallines Produkt, das sich im Gegensatz zu **2b** und **3** bei der Chromatographie an Kieselgel zersetzt. Ausbeute: 0.71 g (72% bez. auf **1a**). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 2.60 (s, 3 H, *p*- CH_3); 3.70–3.89 (m, 18 H, OCH_3); 5.16 (s, 5 H, C_5H_5); 5.67 (s, 3 H, OCH_3); 6.70, 7.12 ($[AB]_2$ -Spinsystem, 4 H, C_6H_4 , $^3J(HCCH)$ 8 Hz). IR (KBr): 1124s, $\nu(P=O)$, 1057s, 1033s, 1002s, 789m, 732m, 587m cm^{-1} .

4.3. $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3Cl(OCH_2CH_3)W \equiv C-p-C_6H_4-CH_3] = [L_{OMe}Cl(OEt)W \equiv C-p\text{-tol}]$ (**2b**)

In 30 ml Dichlormethan werden 1.00 g (1.23 mmol) **1a** gelöst. Zu der Lösung gibt man eine Lösung von 0.10 g (1.5 mmol) NaOEt in ca. 2 ml Ethanol. Man rührt bei Raumtemperatur. Innerhalb von 10 min ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach tiefrot. Man rührt noch 2 h und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der tiefrote Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man eluiert das Produkt mit einem Gemisch von Dichlormethan/Diethylether 2/1 als tiefrote Bande, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält das Produkt in Form eines roten Pulvers. Durch Aufnehmen in einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan 1/1 und langsamem Verdampfen des Lösungsmittels an Luft erhält man **2b** in Form kleiner, roter Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.77 g (76% bez. auf **1a**). Gef.: C, 30.70; H, 4.39. $C_{21}H_{35}CoWO_{10}P_3Cl$ (818.7) ber.: C, 30.81; H, 4.31%. MS (FAB) *m/e*: 818 (M^+ , 100%); 77 (100%). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1.46 (t, 3 H, OCH_2CH_3 , X_3 -Teil eines ABX_3 -Spinsystems, $^3J(HCCH_A) = ^3J(HCCH_B)$ 7 Hz); 2.59 (s, 3 H, *p*- CH_3); 3.70–3.89 (m, 18 H, OCH_3); 5.16 (s, 5 H, C_5H_5); 5.92 (m, 2 H, OCH_2CH_3 , AB-Teil eines ABX_3 -Spinsystems, $\delta_A = 5.84$ ppm,

$\delta_B = 5.98$ ppm, $^2J(\text{HCH})$ 10 Hz); 6.69, 7.11 ([AB]₂-Spinsystem, 4 H, C₆H₄, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 203 K): $\delta(\text{ppm})$ 131.7; 128.2; 111.4; (ABX-Spinsystem; $^2J(\text{PCoP})$ 150 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta(\text{ppm})$ 20.5 (OCH₂CH₃); 21.2 (*p*-CH₃); 53.1–54.7 (m, OCH₃); 83.7 (OCH₂CH₃); 89.7 (C₅H₅); 127.1, 135.4, 137.3, 141.7 (C₆H₄); 290.5 (d, $^3J(\text{POWC})$ 4 Hz, W≡C). IR (KBr): 1126sst, (ν P=O), 1098s, 1074s, 1032sst, 1002sst, 789m, 732m cm⁻¹.

4.4. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{OMe}}\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**2c**)

In 30 ml THF werden 0.30 g (0.37 mmol) **1a** suspendiert. Zu der Suspension gibt man 2 ml Glykol (1,2 Ethandiol) sowie 0.3 ml Triethylamin. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur. Innerhalb dieser Zeit löst sich das Edukt vollständig auf und die Farbe der Lösung ändert sich von grün nach tiefrot. Man engt die Lösung im Vakuum auf ca. 2 ml ein und versetzt dann mit Methanol, woraufhin das Produkt als dunkelrot-grünes Pulver ausfällt, das mit Methanol und Hexan gewaschen wird. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal aus CH₂Cl₂/Hexan durch Diffusionskristallisation umkristallisiert. Die Verbindung ist nicht ganz sauber. Man erhält ein rot-grünes Kristallpulver, das sich mit orangeroter Farbe auflöst. MS (EI, 70 eV) *m/e* 835 (*M*⁺ 2.3%); 790 (*M*⁺-CH₂CH₂OH, 9.4%); 50 (100%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta(\text{ppm})$ 2.61 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.70–3.95 (m, 20 H, OCH₃, CH₂OH); 5.17 (s, 5 H, C₅H₅); 5.90 (m, 2 H, OCH₂CH₂OH); 6.72, 7.13 ([AB]₂-Spinsystem, 4 H, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, C₆H₄). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CD₂Cl₂, 203 K): $\delta(\text{ppm})$ 132.6; 129; 111.4; (ABX-Spinsystem; $^2J(\text{PCoP})$ 150 Hz). IR (KBr): 3518, 3492m $\nu(\text{OH})$, 1123sst, $\nu(\text{P}=\text{O})$, 1032sst, 1003sst, 1002sst, 822s, 773s cm⁻¹.

4.5. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{OCH}_3)_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{OMe}}(\text{OMe})_2\text{W}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**3**)

In 30 ml CH₂Cl₂ werden 0.50 g (0.62 mmol) **1a** gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 0.098 g (1.4 mmol) KOCH₃ in 2 ml CH₃OH. Bei Zugabe des Alkoholats wird die Lösung des Carbins spontan dunkel, dann innerhalb von Minuten tiefrot. Man rührt 3.5 d bei Raumtemperatur. Innerhalb dieser Zeit wird die Reaktionslösung langsam heller und es fällt wenig KCl aus. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel. Zunächst eluiert man **2a** mit einer Mischung von CH₂Cl₂/Et₂O 1/1. **2a** zersetzt sich auf der Säule schnell und ändert seine Farbe dabei von rot über grün-olive nach grau. Anschließend wird das Produkt **3** mit CH₂Cl₂/thf 1/1 als gelb-orange Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein oranges Pulver. Man nimmt in wenig CHCl₃ auf und überschichtet mit Hexan. Nach 2 d im Tiefkühlschrank fallen Verunreinigungen in Form eines gelb-braunen Pulvers aus. Dieser Reinigungsschritt kann bei Bedarf wiederholt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt in Form eines orangen Pulvers. Ausbeute: 0.20 g (40% bez. auf **1a**). Gef.: C, 30.80; H, 4.43. C₂₁H₃₆CoWO₁₁P₃ (800.2) ber.: C, 31.52; H, 4.53%. MS (EI, 70 eV): *m/e* 800 (*M*⁺, 100%); 692 (16.6%); 603 (39.8%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta(\text{ppm})$ 2.50 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.72 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11 Hz, 6 H, Tripod-OCH₃); 3.82 (virt t, $^3J(\text{POCH})$ 11 Hz, 6 H, Tripod-OCH₃); 3.83 (virt t, $^3J(\text{POCH})$ 11 Hz, 6 H, Tripod-OCH₃); 5.12 (s, 5 H, C₅H₅); 5.32 (s, 6 H, WOCH₃); 6.75, 7.06 ([AB]₂-Spinsystem, 4 H, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, C₆H₄). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta(\text{ppm})$ 21.4 (*p*-CH₃); 53.1–53.8 (m, OCH₃); 73.1 (OCH₃); 89.4 (C₅H₅); 127.4, 134.4, 135.7, 143.5 (C₆H₄); 275.5 (d, $^3J(\text{POWC})$ 4 Hz, W≡C). IR (KBr): 1131st, 1064st, 1031st, 1003st, 784m, 592m cm⁻¹.

4.6. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\{N(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\}\text{ClW}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{OMe}}(\text{NEt}_2)\text{ClW}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**4**)

Eine Lösung von 0.40 g (0.48 mmol) **1a** in 25 ml CH₂Cl₂ wird mit 1 ml Diethylamin versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt, wobei sich die Farbe innerhalb von 6–8 h von grün nach gelborange ändert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende orange Rückstand wird drei mal jeweils 5 min mit 20 ml Diethylether gerührt. Die vereinigten Etherphasen werden über Celite filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man lagert über Nacht bei –30°C und erhält orange Kristalle, die mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden. Ausbeute: 0.35 g (86% bez. auf **1a**). Gef.: C, 32.84; H, 4.86; N, 1.70. C₂₃H₄₀CoO₉P₃WCIN (845.7) ber.: C, 32.66; H, 4.77; N, 1.66%. MS (EI, 70 eV) *m/e*: 844 (*M*⁺, 79%); 636 (*L*_{OMe}*W*⁺, 100%). ^1H NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{ppm})$ 1.61 (t, $^3J(\text{HCCH})$ 7 Hz, 3 H, NCH₂CH₃); 1.89 (t, $^3J(\text{HCCH})$ 7 Hz, 3 H, NCH₂CH₃); 2.54 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.71 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.2 Hz, 3 H, OCH₃); 3.74 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.2 Hz, 3 H, OCH₃); 3.85 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 3.92 (d, $^3J(\text{POCH})$ 10.9 Hz, 3 H, OCH₃); 3.99 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 4.11 (d, $^3J(\text{POCH})$ 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 4.46 (m, 1 H, NCH^a2CH₃); 4.75 (m, 1 H, NCH^b2CH₃); 4.98 (s, 5 H, C₅H₅); 5.34 (m, 1 H, NCH^a2CH₃); 5.64 (m, 1 H, NCH^b2CH₃); 7.33, 7.52 ([AB]₂-Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C₆H₄). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz,

CDCl_3): δ (ppm) 15.3 (NCH_2CH_3); 19.0 (NCH_2CH_3); 21.6 ($p\text{-CH}_3$); 51.9–54.5 (m, OCH_3 , NCH_2); 70.2 (NCH_2); 89.5 (C_5H_5); 127.5, 133.5, 135.7, 144.1 (C_6H_4); 283.7 (d, $^3J(\text{POWC})$ 4 Hz, $\text{W}\equiv\text{C}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CDCl_3 , 223 K): δ (ppm) 127.3; 119.4; 111.7; (AMX-Spinsystem, $^2J(\text{PCoP})$ ca. 150 Hz) IR (KBr): 1126sst (ν P=O), 1089st, 1039sst, 1005sst, 784st, 731st, 602st cm^{-1} .

4.7. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{O})\text{CIW}=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{O}Me}(\text{O})\text{CIW}=\text{CH}-p\text{-tol}]$ (**5a**)

In 40 ml Dichlormethan werden ca. 8–10 g Al_2O_3 (Aktivität II–III, pH 9.0, Fa. Merck) suspendiert und mit 0.5 g (0.62 mmol) **1a** versetzt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe innerhalb von 5 min von grün nach gelb ändert. Man rührt noch 10 min und überführt die Suspension in eine Chromatographiesäule. Das Produkt wird mit Dichlormethan/Diethylether 1/1 als gelbe Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man das Produkt als Gemisch der down/up-Isomeren in Form eines gelben Pulvers. Zur Darstellung des reinen down-Isomers nimmt man in 30 ml Toluol auf und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Die Toluol-Lösung wird dann auf ca. 5 ml eingengt und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als gelbes Pulver. Ausbeute: 0.29 g (59% bez. auf **1a**) Gef.: C, 28.78; H, 3.78. $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoWO}_{10}\text{P}_3\text{Cl}$ (790.6) ber.: C, 28.87; H, 3.95%. MS (EI, 70 eV): m/e : 791 (M^+ , 17.45%), 50 (100%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , down-Isomer): δ (ppm) 2.82 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$); 3.60 (m, 3 H, OCH_3); 3.73–3.92 (m, 15 H, OCH_3); 5.17 (s, 5 H, C_5H_5); 7.18, 7.26 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4); 10.18 (s, 1 H, WCH). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , up-Isomer): δ (ppm) 2.72 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$); 3.01 (m, 3 H, OCH_3); 3.50 (m, 3 H, OCH_3); 3.73–3.92 (m, 12 H, OCH_3); 5.10 (s, 5 H, C_5H_5); 6.93, 7.26 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4); 11.03 (s mit ^{183}W -Satelliten, $^2J(\text{WCH})$ ca. 15 Hz, 1 H, WCH). ^{13}C NMR (50 MHz, down-Isomer): δ (ppm) 283.1 (d, $^1J(\text{HC})$ 123 Hz, WCH). ^{13}C NMR (50 MHz, up-Isomer): δ (ppm) 276.6 (d, $^1J(\text{HC})$ 131 Hz, WCH). IR (KBr): 1107sst (ν P=O, 1036st, 1007st, 964m cm^{-1}).

4.8. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2\}_3(\text{O})\text{CIW}=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{O}-i\text{-Pr}}(\text{O})\text{CIW}=\text{CH}-p\text{-tol}]$ (**5b**)

Eine Mischung von 20 ml thf, 0.5 ml H_2O und 0.2 ml Triethylamin wird mit 0.3 g (0.31 mmol) **1b** versetzt. Die Lösung wird 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei sich die Farbe von grün nach gelb-orange ändert und sich lange Nadeln von HNMe_3Cl bilden. Dann filtriert man über eine kurze Säule von Na_2SO_4 und wäscht noch so lange mit thf nach, bis das Lösungsmittel farblos bleibt. Nach dem Einengen der Lösung im Hochvakuum verbleibt ein gelb-oranger öliges Rückstand, der in Diethylether aufgenommen wird. Man filtriert die trübe Lösung über Celite und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Produkt fällt dann als gelbes Pulver an. Ausbeute: 0.24 g (81% bez. **1b**) Gef.: C, 38.87; H, 5.66. $\text{C}_{31}\text{H}_{55}\text{CoWO}_{10}\text{P}_3\text{Cl}$ (958.9) ber.: C, 38.83; H, 5.78%. MS (EI, 70 eV): m/e 960 (M^+ , 100%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , down-Isomer): δ (ppm) 1.07–1.52 (m, 36 H, CH_3); 2.82 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$) 4.90–5.20 (m, 6 H, OCH); 4.99 (s, 5 H, C_5H_5); 7.11, 7.23 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4); 10.03 (s, 1 H, WCH). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , up-Isomer): δ (ppm) 0.56–1.52 (m, 36 H, CH_3); 2.76 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$); 4.20–5.20 (m, 6 H, OCH); 4.93 (s, 5 H, C_5H_5); 6.91, 7.20 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4); 10.75 (s mit ^{183}W -Satelliten, $^2J(\text{WCH})$ ca. 15 Hz, 1 H, WCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, down-Isomer): δ (ppm) 282.8 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, up-Isomer): δ (ppm) 274.9 ppm. IR (KBr) 2978m, 1370), 1143st, 1122st, 979sst, br, 948sst, br, 753m, 587m cm^{-1} .

4.9. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{O})_2\text{W}-\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3] = [L_{\text{O}Me}(\text{O})_2\text{W}-\text{CH}_2-p\text{-tol}]$ (**6**)

In 30 ml thf werden 0.6 g (0.74 mmol) **1a** und 0.29 g (2.64 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ (Kalium-*t*-butanolat) suspendiert. Die Suspension wird spontan rot und die Reaktanden lösen sich schnell auf. Nach Rühren über Nacht erhält man eine orange, trübe Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der orange Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether 1/1 eluiert man eine orange Bande, die sich schnell verbreitert und ihre Farbe nach gelb ändert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält ein orange-gelbes Öl. Man nimmt in ca. 15 ml Dichlormethan auf und versetzt mit dem gleichen Volumen Heptan. Dann läßt man das Lösungsmittel an Luft langsam verdampfen. Nach einigen Tagen erhält man das Produkt in Form langer, gelber Nadeln, die mit etwas Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.21 g (37% bez. auf **1a**). Gef.: C, 29.37; H, 4.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CoWO}_{11}\text{P}_3$ (772.2) ber.: C, 29.55; H, 4.18%. MS (FD): m/e 773 (M^+ , 25.9%), 669 ($L_{\text{O}Me}\text{WO}_2^+$, 100%); (EI, 70 eV): m/e 669 ($L_{\text{O}Me}\text{WO}_2^+$, 84.4%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.35 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$); 2.94 (s mit ^{183}W -Satelliten, $^2J(\text{WCH})$ 15.3 Hz, 2 H, WCH_2); 3.76 (m, 18 H, OCH_3); 5.17 (s, 5 H, C_5H_5); 7.00, 7.17 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 4 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 21.2 ($p\text{-CH}_3$); 53.8 (m, teilw. durch Lösungsm. verdeckt, OCH_3); 62.1 (s mit ^{183}W -Satelliten, $^1J(\text{CW})$ ca. 125 Hz); 90.1

(C₅H₅); 128.5, 129.0, 132.7, 149.3 (C₆H₄). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃, –50°C): δ(ppm) 120.9; 130.6 (AB₂-Spinsystem, ²J(P_ACoP_B) 153 Hz). IR (KBr): 1120st (ν P=O), 1112st, 1015st, br, 955st (ν W=O), 912st (ν W=O), 813m, 788m, 594m cm⁻¹.

4.10. [(C₅H₅)Co{P(O)(OCH₃)₂}₃(NHCH₂CH₂CH₃)ClW≡C-*p*-C₆H₄-CH₃] = [L_{OMe}(NH-*n*-Pr)ClW≡C-*p*-tol] (7)

Eine Lösung von 0.35 g (0.43 mmol) (**1a**) in 25 ml CH₂Cl₂ wird mit 1 ml *n*-Propylamin versetzt. Die Lösung wird gerührt, wobei sich die Farbe innerhalb von 10 min von grün nach gelb ändert. Man rührt noch 10 min und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende gelbe Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Man rührt drei mal jeweils 5 min mit 20 ml Diethylether. Die vereinigten Etherphasen werden über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.29 g (82% bez. auf **1a**). Gef.: C, 31.98; H, 4.53; N, 1.79. C₂₂H₃₈CoO₉P₃WCIN (831.7) ber.: C, 31.77; H, 4.61; N, 1.68%. MS (EI, 70 eV) *m/e*: 832 (*M*⁺, 100%); 593 (29.8%); 514 (30.1%). ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆): δ(ppm) 1.25 (t, ³J(HCCH) 7.3 Hz, 3 H, Propyl-CH₃); 1.95 (m, 2 H, CH₂CH₃); 2.53 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.74 (d, ³J(HCCH) 11.2 Hz, 3 H, OCH₃); 3.77 (d, ³J(HCCH) 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 3.84 (d, ³J(HCCH) 10.9 Hz, 3 H, OCH₃); 3.88 (d, ³J(HCCH) 10.9 Hz, 3 H, OCH₃); 4.07 (d, ³J(HCCH) 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 4.09 (d, ³J(HCCH) 10.4 Hz, 3 H, OCH₃); 4.97 (s, 5 H, C₅H₅); 5.30 (m, 2 H, NCH₂); 7.35, 7.57 ([AB]₂, ³J(HCCH) 8 Hz, 4 H, C₆H₄); 10.05 (t, br, 1 H, NH). ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ(ppm): 11.7 (q, ¹J(CH) 123.7 Hz, Propyl-CH₃); 21.0 (q, ¹J(CH) 125.7 Hz, *p*-CH₃); 27.9 (t, ¹J(CH) 126.9 Hz, CH₂CH₃); 48.4–57.1 (m, teilw. durch Lösungsmittel verdeckt, OCH₃); 67.9 (t, ¹J(CH) 135.1 Hz, NCH₂); 89.5 (d, ¹J(CH) 187 Hz, C₅H₅); 127.3 (d, ¹J(CH) 161 Hz, C₆H₄); 133.2 (d, ¹J(CH) 166 Hz, C₆H₄); 135.9 (s, C₆H₄); 144.1 (s, C₆H₄); 280.9 (s mit ¹⁸³W-Satelliten, ¹J(WC) ca. 240 Hz, W≡C). IR (KBr): 3270 m (ν NH), 1130st, 1120sst (ν P=O), 1020st, br, 782m, 732m, 589m cm⁻¹.

4.11. [(C₅H₅)Co{P(O)(OCH₃)₂}₃(NCH₂CH₂CH₃)ClW=CH-*p*-C₆H₄-CH₃] = [L_{OMe}(*N-n*-Pr)ClW=CH-*p*-tol] (8)

Bewahrt man eine Lösung von **7** in Benzol auf, so erfolgt innerhalb einiger Stunden die Umlagerung zum gelben Carben-Komplex down-[L_{OMe}Cl(*N-n*-Pr)W=CH-*p*-tol] (**8**). Die Umlagerung ist nach ca. 6 Stunden beendet und verläuft über das up-Isomere up-[L_{OMe}Cl(*N-n*-Pr)W=CH-*p*-tol] (**8**) des Carbenkomplexes. ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆, down-Isomer): δ(ppm) 1.32 (t, ³J(HCCH) 7.4 Hz, 3 H, Propyl-CH₃); 2.05 (m, 2 H, CH₂CH₃); 2.81 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.65 (d, ³J(HCCH) 11.0 Hz, 3 H, OCH₃); 3.72 (d, ³J(HCCH) 10.7 Hz, 3 H, OCH₃); 3.81 (d, ³J(HCCH) 11.2 Hz, 3 H, OCH₃); 3.93 (d, ³J(HCCH) 10.4 Hz, 3 H, OCH₃); 4.05 (d, ³J(HCCH) 10.9 Hz, 3 H, OCH₃); 4.13 (d, ³J(HCCH) 10.4 Hz, 3 H, OCH₃); 4.80 (m, 2 H, NCH₂); 4.97 (s, 5 H, C₅H₅); 7.51, 7.63 ([AB]₂-Spinsystem, ³J(HCCH) 8 Hz, 4 H, C₆H₄); 11.35 (s, br, 1 H, WCH). ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆, up-Isomer): δ(ppm) 1.43 (t, ³J(HCCH) 7.2 Hz, 3 H, Propyl-CH₃); 2.0 (m, 2 H, CH₂CH₃); 2.77 (s, 3 H, *p*-CH₃); 3.28 (d, ³J(HCCH) ca. 11 Hz, 3 H, OCH₃); 3.58 (d, ³J(HCCH) 10.8 Hz, 3 H, OCH₃); 3.60–4.10 (3 d, ³J(HCCH) ca. 11 Hz, 9 H, OCH₃); 4.21 (d, ³J(HCCH) 10.6 Hz, 3 H, OCH₃); 4.92 (s, 5 H, C₅H₅); 5.2 (m, 2 H, NCH₂); 7.50, 7.75 ([AB]₂-Spinsystem, ³J(HCCH) 8 Hz, 4 H, C₆H₄); 11.65 (s, br, 1 H, WCH). ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆, nur Carben-C-Bereich), down-Isomer): δ(ppm) 268.7 (d, ¹J(CH) 125.6 Hz, W=CH).

4.12. [(C₅H₅)Co{P(O)(OCH₃)₂}₃W(O)₂Cl] = [L_{OMe}W(O)₂Cl] (**9a**)

Eine Lösung von 0.25 g (0.32 mmol) **4a** in 25 ml Dichlormethan wird 10 h unter Luftzutritt gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende gelbe Rückstand wird durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Hexan bei Raumtemperatur gereinigt. Man erhält **9a** in Form gelber Kristalle, die mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.19 g (87% bez. auf **4a**). Gef.: C, 18.91; H, 3.31. C₁₁H₂₃CoO₁₁P₃WCl (702.5) ber.: C, 18.81; H, 3.29. MS (EI, 70 eV) *m/e*: 702 (*M*⁺, 13.95%); 624 (*M*⁺-C₅H₅-O, 13.2%); 93 (100%). ¹H NMR (C₆D₆/CDCl₃, 1/1): δ(ppm) 4.21 (d, ³J(POCH) 12 Hz, 6 H, OCH₃); 4.29 (t, ³J(POCH) 12 Hz, 6 H, OCH₃); 4.31 (t, ³J(POCH) 11 Hz, 6 H, OCH₃); 5.49 (s, 5 H, C₅H₅). IR (KBr): 1180st, 1121st, 1046sst, 1030sst, 1008sst, 946sst, (ν W=O), 909st (ν W=O), 591m cm⁻¹.

4.13. [(C₅H₅)Co{P(O)(OC₃H₇)₂}₃W(O)₂Cl] = [L_{O-i-Pr}W(O)₂Cl] (**9b**)

Eine Lösung von 0.30 g (0.32 mmol) **4b** in 20 ml Toluol wird 24 h unter Luftzutritt gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende gelbe Rückstand wird in Dichlormethan/Heptan aufgenommen. Man läßt das Lösungsmittel langsam verdampfen und erhält **9b** in Form gelber Kristalle, die mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Gef.: C, 32.19; H, 5.50. C₂₃H₄₇CoO₁₁P₃WCl

(870.8) ber.: C, 31.72; H, 5.44%. MS (EI, 70 eV): m/e 870 (M^+ , 60%), 658 (100%) $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.33–1.44 (m, 36 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$); 4.85–5.10 (m, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$); 5.02 (s, 5 H, C_5H_5). IR (KBr): 2979m, 1384m, 1144st, 1122st, 984sst, br, 945sst, br, 908st (ν W=O), 753m, 588m, cm^{-1} .

4.14. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{W}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{O})\text{Cl}] = [\text{L}_{\text{OMe}}\text{W}(\text{N}-n\text{-Pr})(\text{O})\text{Cl}]$ (**10**)

Eine Lösung von 0.3 g (0.36 mmol) **7** in 15 ml Benzol wird 2 h unter Luftausschluß bei 40°C gerührt. Dabei bildet sich der Carben-Komplex **8**. Dann rührt man 18 h unter Luftzutritt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach gelb ändert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende schmutzig-gelbe Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether 70/30 werden Verunreinigungen eluiert, dann eluiert man das Produkt mit Dichlormethan/thf 50/50 als blaß gelbe Bande. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum erhält das Produkt als blaß-gelbes Pulver. Ausbeute: 0.16 g (58% bez. auf **7**). Gef.: C, 23.38; H, 4.28; N, 1.52. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CoO}_{11}\text{P}_3\text{WCl}$ (743.6) ber.: C, 22.62; H, 4.07; N, 1.88%. MS (EI, 70 eV): m/e 742 (M^+ , 4.58%); 713 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 100%). $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.12 (t, $^3J(\text{HCCH})$ 8 Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.80 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.80 (m, 18 H, OCH_3); 5.18 (s, 5 H, C_5H_5); 5.34 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). IR (KBr): 1109sst, 1024sst, 903st, (ν W=O), 787m cm^{-1} .

4.15. Metathesereaktionen von Cycloalkenen

In einem typischen Versuch zur Metathese von Cycloocten werden 0.050 g (0.052 mmol) $[\text{L}_{\text{O}-i\text{-Pr}}(\text{O})\text{ClW}=\text{CH}-p\text{-tol}]$ (**5b**) in 20 ml (153 mmol) Cycloocten gelöst. Zu der Lösung gibt man unter schnellem Rühren eine Suspension von 0.007 g (0.052 mmol) AlCl_3 in 1 ml Benzol. Die Lösung wird schnell viskos und innerhalb von 1 min fest. Der Reaktionsrückstand wird in 200 ml Toluol gegeben und zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich das Polymer teilweise bzw. quillt stark auf. Man gießt die Mischung in ca. 800 ml schnell gerührtes Methanol ein und erhält das Polymer als weißen gummiartigen Feststoff, der im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 5.6 g (33% bez. auf Cycloocten). Polyocten: Gef.: C, 86.76; H, 12.96; ber.: C, 87.19; H, 12.81%.

Die Metathese von Cyclopenten und Norbornen mit den Verbindungen **5a,b** als Katalysator verläuft mit ähnlichen Geschwindigkeiten und Ausbeuten.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kläui, H. Hamers, J. Organomet. Chem. 345 (1988) 287.
- [2] W. Kläui, T. Hardt, H.J. Schulte, H. Hamers, J. Organomet. Chem. 498 (1995) 63.
- [3] W. Kläui, T. Hardt, J. Organomet. Chem. 526 (1996) 313.
- [4] G. Anderegg, W. Kläui, Z. Naturforsch. 36b (1981) 949.
- [5] M.R. Churchill, J.W. Ziller, L. McCullough, S.F. Pedersen, R.R. Schrock, Organometallics 2 (1983) 1046.
- [6] L.L. Blosch, K. Abboud, J. Boncella, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7066.
- [7] J.W. Faller, Y. Ma, Organometallics 7 (1988) 559.
- [8] A.A. Eagle, C.G. Young, E.R.T. Tiekink, Organometallics 11 (1992) 2934.
- [9] W.M. Vaughan, K.A. Abboud, J.M. Boncella, J. Organomet. Chem. 485 (1995) 37.
- [10] J.H. Freudenberger, R.R. Schrock, Organometallics 5 (1986) 398.
- [11] S.M. Rocklage, R.R. Schrock, M.R. Churchill, H.J. Wassermann, Organometallics 1 (1982) 1332.
- [12] L.L. Blosch, A.S. Gamble, K. Abboud, J.M. Boncella, Organometallics 11 (1992) 2342.
- [13] A.S. Gamble, J.M. Boncella, Organometallics 12 (1993) 2814.
- [14] J. Kress, M. Wesolek, J.P. Le Ny, J.A. Osborn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1981) 1039.
- [15] Ein Beispiel für eine vergleichbare Reaktion findet man in der Literatur: Schrock erhielt bei der Umsetzung des Tantal-Carbenkomplexes $[(\text{Me}_3\text{CH}_2)_3\text{TaCHCMe}_3]$ mit Carbonylverbindungen das Tantaloxid $[(\text{Me}_3\text{CH}_2)_3\text{Ta}(\text{O})]$, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 5399.
- [16] R.R. Schrock, J. Organomet. Chem. 300 (1986) 249.
- [17] E.O. Fischer, A. Maasböl, Chem. Ber. 100 (1967) 2445.
- [18] C.F. Bernasconi, W. Sun, Organometallics 14 (1995) 5615.
- [19] C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell, J.C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 99 (1976) 2127.