

Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, II^[1]**Über den carbonylolefinierenden μ -Methylenkomplex aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ und vier Äquivalenten Methylolithium**

Thomas Kauffmann*, Petra Fiegenbaum, Michael Papenberg, Raphael Wieschollek und Jörg Sander

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

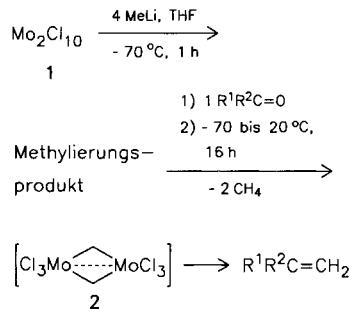
Eingegangen am 2. Juli 1991

Key Words: Carbonyl olefination / μ -Methylene complexes / Molybdenum complexes**Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, II^[1]. – On the Carbonyl-Olefinating μ -Methylene Complex from $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ and Four Equivalents of Methylolithium** $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ reacts at -70°C with 4 equivalents of methylolithium to give a methylated thermolabile molybdenum complex. At higher temperatures it forms a thermolabile carbonyl-olefinat-ing reagent which according to NMR data is the $\mu\text{-CH}_2$ complex $\text{Cl}_3\text{Mo}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{MoCl}_3$ (2). Reactions of 2 with aldehydes, ketones, azomethines, and epoxides are described.

Im Rahmen einer Untersuchung über Anwendungsmöglichkeiten von Alkylübergangsmetall-Reagenzien in der organischen Synthese entdeckten wir, daß mit Methylolithium (MeLi) hergestellte Dimethyllderivate von Mo^{5+} , Mo^{6+} , W^{+5} und W^{6+} unter Methan-Abspaltung carbonylolefinierende Komplexe hoher Selektivität bilden^[2,3].

Erstmals wurde dies bei der Methylierung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ beobachtet: Bei der Umsetzung dieses Chlorids mit 2 Äquivalenten MeLi und anschließend mit 2 Äquivalenten Heptan wurden 5% 1-Octen gebildet^[4a]. Die Optimierung dieser Reaktion führte zu den in Tab. 1 angegebenen Reaktionen nach Schema 1, bei denen pro $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ 4 Äquivalente MeLi benötigt werden und sehr wahrscheinlich das Reagenz 1 wirksam ist.

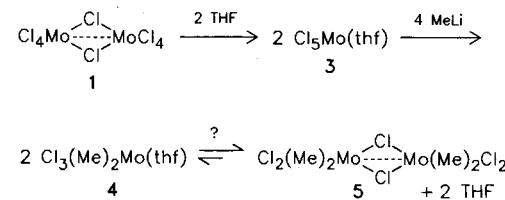
Schema 1. Formulierung des Carbonylolefinierungsprozesses

**Bildung der Reagenz-Vorstufe**

Löst man $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (1) in Tetrahydrofuran (THF), so bildet sich der monomere Komplex 3^[5] (Schema 2). Versetzt man dessen Lösung bei -70°C mit 2 Äquivalenten MeLi , so ist nach einstündigem Rühren der Gilman-Test mit Michlers-Keton negativ, außerdem wird zugesetzter Benzaldehyd nicht methyliert. Das MeLi war somit völlig verbraucht. Da-

bei dieser Temperatur keine Gasentwicklung (Methan oder Ethan) erfolgt, wurde 3 offenbar nicht reduziert, sondern methyliert. Dies äußert sich auch darin, daß im weiteren Verlauf der Reaktion eine der beiden eingeführten Methylgruppen in Form von Methan eliminiert wird, während die zweite im Zuge eines Carbonylolefinierungsprozesses auf das organische Substrat übertragbar ist. Die Annahme, daß Chlorliganden durch Methylliganden ersetzt wurden, wird zusätzlich gestützt durch den ^1H - oder ^{13}C -NMR-spektroskopischen Nachweis thermolabiler Methylverbindungen, die bei der Tieftemperaturmethylierung von MoOCl_3 ^[6a], MoOCl_4 ^[6b], MoO_2Cl_2 ^[6c], WOCl_3 ^[3,6d] und WOCl_4 ^[3,6d] mit 2 Äquivalenten MeLi entstehen.

Schema 2. Der Methylierungsprozeß



Außer monomeren Komplexen des Typs 4 kommen für die dimethylierte Molybdän-Spezies auch dimere Komplexe des Typs 5 in Betracht, denn durch die Dimethylierung wird die Lewissäure-Stärke und damit die Tendenz zur Koordinierung von THF-Liganden reduziert, was zur Dimerisierung über Chlorbrücken führen könnte.

Die gebildeten Dimethylverbindungen, die vermutlich mit Monomethyl- und Trimethylverbindungen im Gleichgewicht stehen, sind in THF nicht in der Lage, Aldehyde oder Ketone zu methylieren. Dies war zunächst überraschend, da Methylübergangsmetall-Verbindungen meist schon bei tiefen Temperaturen Aldehyde methylieren. Diese Inaktivität

wurde verständlich, als sich zeigte, daß die methylierende Wirkung von MeTiCl_3 ^[7,8] gegen Ketone und die der noch stärkeren Lewissäure MeNbCl_4 ^[8] gegen Heptanal durch das basische Lösungsmittel THF deutlich gehemmt wird, was auf feste Koordinierung von THF-Molekülen zurückgehen dürfte, die die Koordinierung von Carbonylgruppen erschwert. Analog kann die geringe Nucleophilie von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{MoCl}_3(\text{thf})$ gegen Aldehyde und Ketone erklärt werden. Bei den hypothetischen Dimeren **5** ist möglicherweise bereits durch die Cl-Brücken koordinative Absättigung und damit Inaktivität gegen Aldehyde und Ketone erreicht. Diese Inaktivität ist die unabdingbare Voraussetzung für effektive Carbonylolefinierung mit dem System $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}/4 \text{ MeLi}$.

Reagenzbildung und Carbonylolefinierung

Der gebildete, eventuell nicht einheitliche Methylkomplex setzt beim Erwärmen ab -45°C langsam Methan frei, eine Reaktion, die sich ab -10°C deutlich beschleunigt und bei Raumtemperatur nach einigen Stunden zum Stillstand kommt, nachdem 0.9 Äquivalente CH_4 pro Mo-Atom entwickelt worden sind. Die so gewonnene Reaktionslösung wirkt nur schwach carbonylolefinierend, da sich das unter Methan-Abspaltung gebildete Reagenz, dem wir die Struktur **2** zuschreiben, bereits weitgehend verändert hat. Setzt man den Aldehyd bereits bei -78°C , also vor Beginn der Gasentwicklung zu, so erfolgt, wie Tab. 1 zeigt, in hohem Maße Aldehydolefinierung. Ketone werden nicht oder deutlich schlechter olefiniert, während umgekehrt bei der Anwendung analoger Wolfram-Reagenzien, z.B. $\text{WOCl}_3/2 \text{ MeLi}$ ^[2d], Ketone in besserer Ausbeute carbonylolefiniert werden als Aldehyde^[3]. Die bei den Umsetzungen von Tab. 1 erhaltenen Olefine sind alle literaturbekannte, triviale Verbindungen.

Bei dem in Tab. 1 am Ende aufgeführten intermolekularen Konkurrenzversuch mit Heptanal/Diethylketon sowie bei dem intramolekularen Konkurrenzversuch von Schema **2**:Substrate = 1:1:1

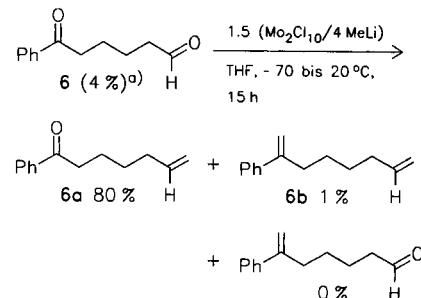
Tab. 1. Umsetzung von Reagenz **2** mit organischen Carbonylverbindungen nach Schema 1 (2:Substrat = 1:1). Bei dem in der letzten Zeile aufgeführten Konkurrenzversuch Molverhältnis 2:Substrate = 1:1:1

Carbonyl- verbindung	Olefin (%)	Sub- strat Rück- gew. (%)	Carbonyl- verbindung	Olefin (%)	Sub- strat Rück- gew. (%)
Heptanal	67 ^[4a]	25	Methyl- β - styrylketon	20 ^[4c]	75
Benzaldehyd	65 ^[4b]	30	Phenyl- β - styrylketon	0 ^[4c]	63
4-Methoxy- benzaldehyd	84 ^[4b]	3	Cyclo- hex-2-en-1-on	0 ^[4c]	76
Diethylketon	0 ^[4a]	65	Phenyliso- cyanat	0 ^[4c]	0
Acetophenon	53 ^[4b]	41	Kohlendioxid	0 ^[4c]	^{a)}
Benzophenon	0 ^[4b]	^{a)}	Heptanal	55 ^[4a]	15
Zimtaldehyd	60 ^[4c]		+ Diethylketon	0 ^[4a]	47

^{a)} Nicht bestimmt.

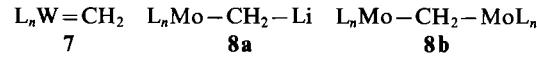
3 erwies sich das aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ gebildete Reagenz als Aldehyd-spezifisch.

Schema 3. Carbonylolefinierung eines Ketoaldehyds



^{a)} Rückgewinnung

Bei der Methan-Abspaltung aus der Vorstufe von Reagenz **2** handelt es sich sicherlich um eine Analogie zu der von Muettteries et al.^[9] beobachteten Methan-Freisetzung bei der Umsetzung von WCl_6 mit 2 Äquivalenten Me_2Zn . Die Autoren vermuteten, daß es sich bei dieser Reaktion, die nach unseren Untersuchungen *nicht* zu einem carbonylolefinierenden Reagenz führt, ein Wolfram-Komplex des Typs **7**, also ein Komplex mit terminalem Methylenliganden ($t\text{-CH}_2$) entsteht.



Nach der Umsetzung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ mit 4 Äquivalenten MeLi war es wie bei analogen Umsetzungen mit anderen Molybdänchloriden sowie mit WOCl_3 oder WOCl_4 nicht möglich, das thermolabile carbonylolefinierende Reagenz zu isolieren. Nach vergeblichen Ansätzen^[6b] konnten aber von diesem Reagenz auswertbare ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale erhalten werden^[6a] (rechte Spalte von Tab. 2).

Tab. 2. NMR-Signale (δ_{TMS}) des aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}/4 \text{ MeLi}$ gebildeten carbonylolefinierenden Reagenzes sowie der Literatur entnommene Vergleichswerte (A und B = Dublett-Paare)

Charakteristische Bereiche für $\text{M}=\text{CH}-\text{R}$	$\alpha)$ für 	$\beta)$ für 	Gefunden für das carbonylolefinierende Reagenz ^[6a]	
			^{13}C - NMR ^{a)}	^1H - NMR ^{b)}
^{13}C - NMR ^{a)}	275 – 375 ^[10]	$\alpha)$ 100 – 200 ^[10] $\beta)$ 131 – 173 ^[11,12]	185.7 (s)	184.5 (s)
^1H - NMR ^{b)}	9.4 – 11.1 ^[10]	$\alpha)$ 6.7 – 10.5 ^[10] $\beta)$ 3.95 – 6.42 ^[11,12]	A) 8.93 (d), 6.69 (d), $^2J_{\text{H,H}} = 14.4 \text{ Hz}$ B) 8.53 (d), 5.89 (d), $^2J_{\text{H,H}} = 14.4 \text{ Hz}$	

^{a)} Meßfrequenz 74.4 MHz; es wurde $^{13}\text{C}\text{MeLi}$ (99 Atom-%) eingesetzt. — ^{b)} Meßfrequenz 300 MHz; Protonen Breitband-entkoppelt.

Daß die in der rechten Spalte von Tab. 2 angegebenen ^{13}C -NMR-Signale von CH_2 -Gruppen stammen, wurde durch DEPT-Messung^[13] nachgewiesen. Da diese Signale bei Zugabe von 4-Methoxybenzaldehyd verschwinden, während gleichzeitig die Signale von 4-Methoxystyrol auftreten, handelt es sich um CH_2 -Liganden des carbylolefinierenden Reagenzes.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, zeigt die chemische Verschiebung der beiden ^{13}C -NMR-Signale klar, daß sie nicht von $t\text{-CH}_2$ -, sondern von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden stammen. Die etwas weniger aussagekräftige chemische Verschiebung der ^1H -NMR-Signale bestätigen dies. Dies entspricht dem Ergebnis von NMR-Untersuchungen an carbylolefinierenden Reagenzien, die bei der Einwirkung von MeLi auf WOCl_3 und WOCl_4 erhalten wurden^[3]. Da das hier behandelte Carbylolefinierungsreagenz im Gegensatz zu Organolithiumverbindungen gegen Wasser und Ethanol relativ stabil ist^[6b], dürften die nachgewiesenen $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden nicht in dem Strukturtyp **8a** (eine Organolithium-Verbindung) vorliegen. Hierfür spricht auch, daß das ^{13}C -NMR-Spektrum bei -100°C keine Kopplung mit ^7Li ($I = 3/2$, Häufigkeit 95%) zeigt. Somit ist es kaum zweifelhaft, daß der Strukturtyp **8b** zutrifft.

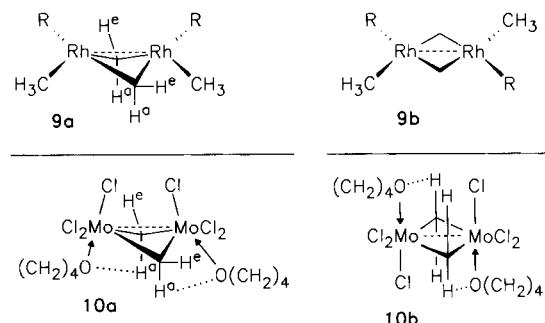
Die in Tab. 2 aufgeführten vier Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum des carbylolefinierenden Reagenzes koppeln in den Dublett-Paaren A) und B) miteinander (H,H-COSY-NMR^[13]). Die in beiden Fällen gefundene Kopplungskonstante 14.4 Hz entspricht der Kopplung geminaler Protonen in 4-Ring-Systemen (10–14 Hz^[13]). Daher ist kaum zweifelhaft, daß die Gruppierung **8b** in einem 1,3-Dimolybdacyclobutan-Komplex vorliegt. Obgleich von einer Mo^{5+} -Verbindung ($\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$) ausgegangen wurde und eine Reduktion oder Oxidation während der Bildung des carbylolefinierenden Reagenzes sehr unwahrscheinlich ist, wurden bei der NMR-Spektroskopie sehr scharfe Signale erhalten, was auf einen diamagnetischen Komplex hinweist. Das 1,3-Dimolybdacyclobutan besitzt daher wahrscheinlich eine durch Spinpaarung verursachte Mo–Mo-Bindung, so daß sich die Struktur **2** ergibt. H,H-COSY-NMR-Messungen^[13] zufolge stammt das bei relativ tiefem Feld liegende Dublett ($\delta = 8.93$ bzw. 8.53) der beiden Dublett-Paare A) und B) jeweils von dem gleichen $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden wie das bei relativ hohem Feld liegende Dublett ($\delta = 6.69$ bzw. 5.89) des entsprechenden Dublett-Paars.

Das Fazit aus diesen Einzelergebnissen ist, daß zwei inäquivalente $\mu\text{-CH}_2$ -Kohlenstoffatome vorliegen, an denen sich jeweils zwei inäquivalente Protonen befinden. Von den verschiedenen Deutungsmöglichkeiten für dieses Ergebnis sei eine herausgestellt: Es könnten die beiden Komplexe **10a** und **10b** vorliegen, die den von Maitlis et al.^[14] beschriebenen Komplexen **9a** und **9b** vergleichbar sind. Die beiden potentiell freien Koordinationsstellen von **2** dürften in THF-Lösung durch THF-Liganden besetzt sein, die entweder axial oder äquatorial zu den $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden angeordnet sind. Die auffällig große Differenz in der chemischen Verschiebung der Dubletts der beiden in Tab. 2 angegebenen Dublett-Paare kann nach unserer Meinung am ehesten da-

mit erklärt werden, daß jeweils ein H-Atom der beiden nicht-äquivalenten $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden eine H-Brücke zum Sauerstoffatom eines THF-Liganden ausbildet. Wie Modelle zeigen, ist die axiale Stellung der THF-Liganden hierfür günstiger als die äquatoriale. Die beiden THF-Liganden können am Dimolybdacyclobutan-Ring *cis*- oder *trans*-ständig vorliegen.

In dem von Maitlis^[14] isolierten *cis*-Komplex **9a** sind die C-Atome der $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden äquivalent, die Protonen dieser Liganden dagegen inäquivalent. Entsprechendes sollte für den *cis*-Komplex **10a** zutreffen. Auch wenn der Dimolybdacyclobutan-Ring von **10a** planar wäre, was durch die H-Brücken bedingt sein könnte, wäre Inäquivalenz der $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen gegeben. Der *trans*-Komplex **9b** von Maitlis^[14] ist eben, und die $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen sind infolge der Zentrosymmetrie der Verbindung äquivalent. Der vergleichbare *trans*-Komplex **2(thf)₂** ist möglicherweise, wie bei **10b** formuliert, ebenfalls eben. Durch die Ausbildung der H-Brücken werden jedoch die $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen inäquivalent. Das Vorliegen eines Gemisches von **10a** und **10b** wäre also mit allen für **2** gefundenen NMR-Daten vereinbar.

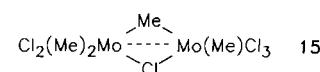
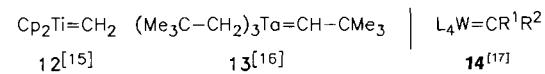
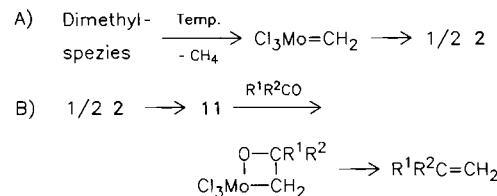
Schema 4. Diskutierte 1,3-Dimetallacyclobutane (**9a**: die C-Atome der $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen sind äquivalent, die H-Atome dieser Gruppen inäquivalent; **9b**: C- und H-Atome der $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen sind äquivalent^[14]; R = Pentamethylcyclopentadienyl



Vorstellungen über den Mechanismus der Reagenzbildung und Carbylolefinierung

Wir halten den in Schema 5 B) formulierten Mechanismus der Carbylolefinierung, bei dem intermediär der *t*-CH₂-

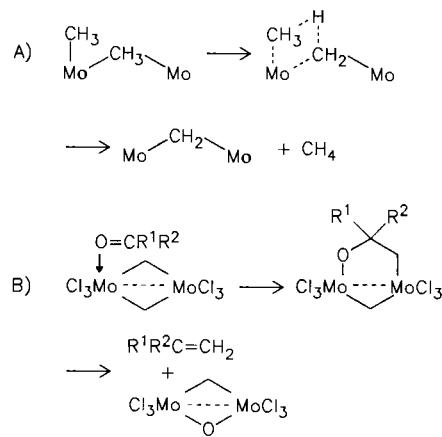
Schema 5. Terminale Carbenkomplexe als potentielle Zwischenprodukte



Komplex **11** auftritt, für wenig wahrscheinlich, da sich t -Alkyliden-Komplexe hochvalenter Übergangsmetalle („Schrock-Carbenkomplexe“, z. B. **12**, **13**, **14**) als hochaktive Carbonylolefinierungsreagenzien erwiesen haben, die im Gegensatz zu Wittig-Reagenzien auch Carbonsäureester und -amide glatt olefinieren. Das Reagenz **2** reagiert dagegen mit diesen Substraten nicht und erwies sich, wie gezeigt, als sehr aldehydselektiv. Die gleiche Überlegung gilt auch für die Reagenzbildung (Schema 5A): Da sich diese in Gegenwart des Substrats vollzieht, würde das intermediäre Auftreten von **11** eine hohe, unselektive carbonylolefinierende Aktivität bedingen.

Wahrscheinlicher ist, daß **2** analog einem von Wilkinson^[18] vorgeschlagenen Mechanismus durch zweifache Reaktion nach Schema 6A) entsteht^[3] und die Carbonylolefinitionierung sich nach dem CA-CE-Mechanismus^[3] gemäß Schema 6B) vollzieht. Für die Auslösung der α -H-Eliminierung nach Schema 6A) ist die Bildung von **15** durch Isomerisierung von **5** eine sehr attraktive Vorstellung.

Schema 6. Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung und Weiterreaktion des μ -Methylenkomplexes **2**

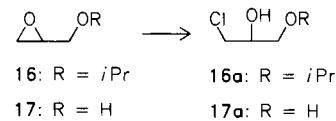


Reaktionen mit anderen Substraten

Nach Methylierung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ mit 4 Äquivalenten MeLi wurde dem Reaktionsgemisch außer Carbonylverbindungen auch die in Tab. 3 aufgeführten organischen Substrate bei -70°C zugesetzt. Im Fall der Azomethine (Versuche 1 und 2) darf angenommen werden, daß die zur Carbonylolefinitionierung analoge Reaktion zu Styrol bzw. 4-Methoxystyrol durch das μ -Methylen-Reagenz **2** bewirkt wird. Bei den Reaktionen mit *aromatischen* Epoxiden, die zur Desoxygenierung führt (Versuche 3–5), und mit *aliphatischen* Epoxiden, bei der Chlorhydrine entstehen (Versuche 6–8), ist unklar, ob das Dimethyl- oder μ -Methylen-Reagenz wirksam ist, da keine speziellen Untersuchungen durchgeführt wurden. Bemerkenswert ist die Stereospezifität der Desoxygenierung von (Z)-Stilbenoxid sowie die Regiospezifität der chlorierenden Ringöffnung der Verbindungen **16** und **17**. Der Konkurrenzversuch 10 zeigt, daß die Desoxygenierung schneller als die Carbonylolefinitionierung erfolgt, und überrascht durch die praktisch quantitative Ausbeute an (Z)-Stilben (Gegensatz zu Versuch 5). Nitrobenzol wurde

nicht angegriffen, Nitrosobenzol reagierte quantitativ zu nicht identifizierten Verbindungen^[4c].

Schema 7. Umsetzung von Oxiranen mit $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}/4$ MeLi



Tab. 3. Umsetzung von Reagenz **2** oder dessen Vorstufe mit anderen Substraten in THF bei $t^\circ\text{C}$ bis Raumtemp. (12–16 h). Verhältnis Mo:Substrat = 2:1 bzw. im letzten Versuch 2:1:1^[4c]

Nr.	Substrat	Start-temp. t (°C)	Produkt	Produktausbeute (%)	Substrat-rückgew. (%)
1	<i>N</i> -Benzylidenanilin	-70	Styrol Anilin	22 76 ^{a)}	2
2	<i>N</i> -(4-Methoxybenzyliden)anilin	-70	4-Methoxystyrol Anilin	19 67 ^{a)}	Spur
3	Styroxid	-30	Styrol	35	59
4	(E)-Stilbenoxid	-30	(E)-Stilben (Z)-Stilben	96 0	0
5	(Z)-Stilbenoxid	-30	(Z)-Stilben (E)-Stilben	39 3	52
6	Cyclohexenoxid	-30	(E)-2-Chlorcyclohexanol Cyclohexen	90	1
7	3-Isopropoxypropenoxid (16)	-70	1-Chlor-3-isopropoxypropan-2-ol (16a)	59 ^[19]	0
8	2,3-Epoxypropan-1-ol (17)	-70	3-Chlorpropan-1,2-diol (17a)	48 ^[19]	0
9	(Z)-2,3-Diphenylaziridin	-30	(Z)-Stilben (E)-Stilben	15 0	^{b)}
10	(Z)-Stilbenoxid + Benzaldehyd	-30	(Z)-Stilben Styrol	95 6	0 61

^{a)} Ein Teil des Anilins ist bei der Hydrolyse der Reaktionsansätze entstanden. — ^{b)} Nicht bestimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert) unter Argon durchgeführt. Methylolithium: 1.6 M in Ether. Deuterierte Lösungsmittel: Für $^1\text{H-NMR}$ CDCl_3 (Deuterierungsgrad 99.8%, $\delta = 7.24$) sowie $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Deuterierungsgrad 99.5%, $\delta = 3.56$ und 1.73; für $^{13}\text{C-NMR}$ $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (Deuterierungsgrad 99.5%, $\delta = 128$). Die Ausbeutebestimmungen erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards^[20] durch Kapillar-GC mit dem Gerät Shimadzu GC-9A, wobei in der Regel eine 50-m-Säule FS-SE 30 oder FS-OV 225 verwendet wurde. — GC-MS: Varian MAT CH-7A gekoppelt mit GC Varian 1400.

A) Darstellung der Vorstufe von Reagenz **2** in Lösung

a) Umsetzung: In 50 ml trockenem THF wurden bei -70°C unter Röhren 1.09 g (2.00 mmol) $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ gelöst. Zu der braunen Lösung wurde eine etherische Lösung (1.6 M) von 8.00 mmol Methylolithium (MeLi) so getropft, daß -65°C nicht überschritten wur-

den. Das Einhalten der tiefen Temperatur ist wichtig, da $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ bereits unterhalb Raumtemp. mit THF zu MoOCl_3 reagiert^[21]. Nach 1 h (negativer Gilman-Test mit Michlers-Keton) konnte die Reagenzlösung eingesetzt werden.

b) Gasbestimmung bei der Reagenzbildung

α) *Qualitativ*: In einem Zweischenkelgefäß nach Roth^[22], das mit einem Kolbenprober verbunden war, wurden 0.25 g (0.45 mmol) $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ in 2 ml THF und 1.8 mmol MeLi bei Raumtemp. zur Reaktion gebracht. Das entwickelte Gas wurde durch GC-MS als Methan identifiziert. – MS (70 eV): m/z (%) = 17 (2), 16 (100), 15 (73), 14 (6), 13 (3). Die Signale m/z = 16 und 15 sind eindeutig CH_4^+ bzw. CH_3^+ zuzuordnen (Isotopensatelliten m/z = 13, 14, 17).

β) *Quantitativ*: Für die quantitative Gasbestimmung erwies sich das oben erwähnte Zweischenkelgefäß nach Roth^[22] wegen seiner geringen Größe als wenig geeignet, da sich das $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ in der kleinen Lösungsmittelmenge nur unvollständig löste. Es wurde daher die in Abb. 1 gezeigte Apparatur verwendet, mit der beide Lösungen der Reaktanden mittels Magnetstäbchen intensiv gerührt werden können. Außerdem ist im Gegensatz zum Zweischenkelgefäß von Roth ein unterbrechungsfreies Durchströmen des Schutzgases während des Füllvorganges möglich. Die $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ -Lösung wurde in dem Birnenkolben A vorbereitet, die MeLi-Lösung in das Gefäß B pipettiert. Gefäß A wurde mit einem gesicherten Stopfen verschlossen, Gefäß B mit einem Kolbenprober verbunden. Die $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ -Lösung wurde durch Drehen von A langsam in das Gefäß B eingelassen, indem man den Rührstab von A durch einen außen angelegten Magneten festhielt. Auf diese Weise wurden Lösungen von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (0.5–0.6 mmol) bei Raumtemp. mit 4 Moläquivalenten MeLi zur Reaktion gebracht. Nach 18 h waren 1.70–1.90 Moläquivalente Gas entwickelt worden, was die in Schema 1 formulierte Reaktion bestätigt.

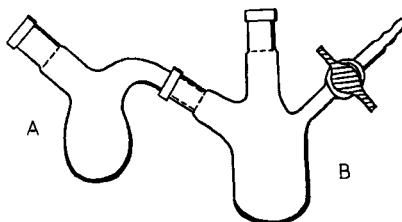


Abb. 1. Reaktionsgefäß für die Methan-Bestimmung bei der Umsetzung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ mit MeLi. Eine Gabelklammer sichert die Schliffverbindung zwischen A und B

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Gasentwicklung wurde die Vereinigung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ - und MeLi-Lösung bei -70°C vorgenommen, das Gefäß B befand sich hierbei in einem mit Styropor ummantelten Kältebad. Nach Entfernung des Styropormanetts des Kältebades erwärmte sich das Reaktionsgemisch langsam. Rühren von Kältebad und Reaktionsgemisch gewährleistete die Temperaturgleichverteilung im System. Während des Zusammengiebens der Reaktanden und des Aufwärmens wurde laufend die Zunahme des Gasvolumens gemessen. Parallel wurde eine Blindmessung mit einem entsprechenden Ether/THF-Gemisch durchgeführt. Durch graphische Differenzmessung zwischen Haupt- und Blindversuch wurde die auf Methan-Entwicklung zurückgehende Volumenzunahme festgestellt. Die Gasentwicklung setzte langsam ab -45°C ein, wurde bei -10°C deutlich intensiv und war bei Erreichen von Raumtemp. (nach 5 h) noch nicht völlig beendet.

B) Umsetzungen von Reagenz 2

a) *Mit den Carbonylverbindungen von Tab. 1 nach Schema 1*: Zu einer nach A,a) bereiteten Lösung der Vorstufe von Reagenz 2

wurde die Carbonylverbindung bei ca. -70°C gegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man durch Entfernung des Kältebads langsam auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte nach ca. 16 h mit 30 ml Wasser. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bis zu einer Temperatur von 60°C abdestilliert und der Destillationsrückstand gaschromatographisch untersucht. Die erhaltenen Produkte wurden durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Vergleichssubstanzen identifiziert, die alle literaturbekannt sind. Die Ausbeutebestimmung erfolgte ebenfalls gaschromatographisch.

b) *Mit den Verbindungen von Tab. 3*: Die Umsetzungen erfolgten analog B,a) mit dem Unterschied, daß in den in Tab. 3 angegebenen Fällen die Starttemperatur -30°C betrug. Die erhaltenen Produkte sind sämtlich literaturbekannt und wurden wie bei B,a) identifiziert und quantitativ bestimmt.

Das als Vergleichssubstanz benötigte 1-Chlor-3-isopropoxypropan-2-ol (16a) wurde nach Lit.^[23] erhalten. In der Lit. nicht angegebene spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.53 (d, $J_{2,3}$ = 5.1 Hz; 2H, 3-H), 3.90–3.99 (m, 1H, 2-H), 3.65 (dd, $J_{1a,1b}$ = 11.2 Hz, $J_{1a,2}$ = 5.6 Hz; 1H, 1a-H), 3.59 (dd, $J_{1b,2}$ = 5.9 Hz, 1H, 1b-H), 2.69 (d, J = 5.9 Hz; 1H, OH), 3.63 (sept., J = 6.2 Hz; 1H, CHCH_3), 1.17 (d, 6H, CHCH_3). – GC-MS (70 eV): m/z (%) = 139 (0.4) [$\text{M}^+ - 15$]^[24], 137 (1.5), 116 (6), 93 (10), 73 (69), 61 (30), 45 (22), 44 (52), 43 (100).

c) *Umsetzung mit 6-Oxo-6-phenylhexanal (6) nach Schema 3*: Eine Lösung von 2, dargestellt aus 0.55/1.0 g (1.0 mmol) $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ und 4 mmol MeLi in 15 ml THF bei -70°C , wurde bei dieser Temp. mit der Lösung von 0.06 g (0.33 mmol) 6 in 3 ml THF langsam versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. in 15 h wurde analog B,a) aufgearbeitet. Durch GC wurde unter Verwendung der authentischen Vergleichssubstanzen 80% 1-Phenyl-6-hepten-1-on (6a)^[25] und 1% 2-Phenyl-1,7-octadien (6b)^[26] nachgewiesen.

C) NMR-Spektroskopie des carbynylolefinierenden Reagenzes

a) *$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$* : Die In-situ-Synthese von ^{13}C MeLi in Diethylether aus 0.75 g (5 mmol) ^{13}C MeI (99 Atom-%) erfolgte analog einer Literaturvorschrift^[27] zur Synthese von MeLi. Der nach Lit.^[27] festgestellte Gehalt der Lösung betrug 1.26 M. Zur Darstellung von 2 wurden in einem 10-ml-Schlenk-Rohr 0.051 g (0.095 mmol) $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ analog A,a) mit 0.38 mmol ^{13}C MeLi umgesetzt. Anschließend erwärmte man in 15–30 min auf Raumtemp. Die klare braune Lösung wurde mit 20 Tropfen $[\text{D}_6]$ Benzol versetzt und in die in Abb. 2 gezeichnete NMR-Abfüllapparatur^[4d] übergeführt, die das problemlose Abfüllen unter Argon gestattet. Die NMR-Messung gelang erst, als zum Abfüllen der extrem sauerstoffempfindlichen Probe diese Apparatur verwendet wurde. Die Reagenzlösung wurde bei 25°C 8 h vermessen, wobei folgende Si-

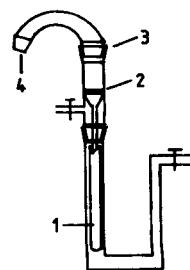


Abb. 2. Apparatur zur Abfüllung von NMR-Röhrchen unter Inertgas (1 = NMR-Röhrchen; 2 = Glasfritte; 3 und 4 = NS 14.5; 4 = Anschluß an das als Reaktionsgefäß benutzte Schlenkrohr)

gnale erhalten wurden: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, Breitband-entkoppelt): $\delta = -3.5$ (s, CH_4), 15.8 (s, CH_3 , Ether), 26.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 66.3 (s, CH_2 , Ether), 68.4 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 128.3–127.6 (t, C_6D_6), 184.5, 185.7 (s, MoCH_2Mo). Die Analyse erfolgte nach dem DEPT-Verfahren^[13].

b) $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$: Statt des käuflichen MeLi in Ether wurde eine Lösung von MeLi in $[\text{D}_8]\text{THF}$ verwendet. Zur Darstellung dieser Lösung wurde 1 ml einer etherischen MeLi -Lösung (1.6 M in ein 10-ml-Schlenk-Gefäß mit Dreiwegehahn pipettiert. Unter Röhren wurde das Solvens im Ölumpenvak. bei Raumtemp. entfernt, wobei das kristallin anfallende MeLi noch komplex gebundenen Ether enthielt, der sich nicht entfernen ließ. Nach Einleiten von Argon wurde 1 ml absolut. $[\text{D}_8]\text{THF}$ zugegeben, wobei sich die milchige Suspension nach 30min. Röhren auflöste. Die Faktorbestimmung^[27] mit 0.1 ml der Lösung ergab den gleichen Gehalt wie die eingesetzte etherische Lösung. Die $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung wurde sofort oder spätestens 18 h nach Zubereitung für die $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ eingesetzt, da MeLi mit THF langsam unter Etherspaltung reagiert. — Die Darstellung von 2 erfolgte wie bei C,a), wobei statt THF $[\text{D}_8]\text{THF}$ und statt der etherischen MeLi -Lösung die $[\text{D}_8]\text{THF}$ - MeLi -Lösung verwendet wurde. Nach Erwärmen auf 25 °C wurde die Reaktionslösung 1 h $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Die Zuordnung der Kopplungen der Dublettsignale im Bereich von $\delta = 5$ –10 erfolgte zusätzlich mit Hilfe der zweidimensionalen Korrelationsmessung nach der COSY-Methode^[13]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 0.14$ (s, 4H, CH_4), 1.13 (m, 6H, CH_3 , Ether), 1.72 (m, 4H, CH_2 , THF), 3.32 (m, 4H, CH_2 , Ether), 3.58 (m, 4H, CH_2 , THF), 5.35 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 5.89 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 6.69 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 8.53 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 8.93 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2).

CAS-Registry-Nummern

1: 26814-39-1 / 2: 137057-23-9 / 6: 87258-30-8 / 6a: 15177-05-6 / 6b: 123027-25-8 / 16: 4016-14-2 / 16a: 4288-84-0 / 17: 556-52-5 / 17a: 96-24-2 / Heptanal: 111-71-7 / Benzaldehyd: 100-52-7 / 4-Methoxybenzaldehyd: 123-11-5 / Acetophenon: 98-86-2 / Zimtaldehyd: 104-55-2 / Methyl- β -styrylketon: 122-57-6 / Phenyl- β -styrylketon: 94-41-7 / N-Benzylidenanilin: 538-51-2 / N-(4-Methoxybenzyliden)anilin: 836-41-9 / Styroloxiid: 96-09-3 / (E)-Stilbenoxid: 1439-07-2 / (Z)-Stilbenoxid: 1689-71-0 / Cyclohexenoxid: 286-20-4 / (Z)-2,3-Diphenylaziridin: 1605-06-7 / Diethylketon: 96-22-0 / Benzophenon: 119-61-9 / Cyclohex-2-en-1-on: 930-68-7 / Phenylisocyanat: 103-71-9 / Styrol: 100-42-5 / Anilin: 62-53-3 / 4-Methoxystyrol: 637-69-4 / (E)-Stilben: 103-30-0 / (Z)-Stilben: 645-49-8 / (E)-2-Chlorcyclohexanol: 6628-80-4 / 1-Octen: 111-66-0 / 2-Propenylbenzol: 98-83-9 / 1,3-Butadienylbenzol: 1515-78-2 / (3-Methyl-1,3-butadienyl)benzol: 21919-51-7

^[1] Als I. Mitteilung gilt: Lit.^[3].

^[2] ^[2a] T. Kaufmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 237–238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 244. — ^[2b] T. Kaufmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek,

Angew. Chem. **1984**, 96, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 531. — ^[2c] T. Kaufmann, G. Kieper, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 502–503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 532. — ^[2d] T. Kaufmann, R. Abel, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 25, 909.

^[3] T. Kaufmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 359–378.

^[4] Diplomarbeiten, Universität Münster: ^[4a] J. Sander, **1983**. — ^[4b] R. Wieschollek, **1983**. — ^[4c] P. Fiegenbaum, **1983**. — ^[4d] R. Kucznerz, **1988**.

^[5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 878; dort ist angegeben: „ $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ ist paramagnetisch; das magnetische Moment deutet auf eine nur vernachlässigbare schwache Kopplung der Elektronenspins der beiden Mo-Atome ($\text{Mo}-\text{Mo} \approx 384$ pm) hin“.

^[6] Dissertationen, Universität Münster: ^[6a] M. Papenberg, **1991**. — ^[6b] P. Fiegenbaum, **1987**. — ^[6c] M. Enk, **1989**. — ^[6d] S. Welke, **1988**.

^[7] M. T. Reetz, S. H. Kyung, M. Hüllmann, *Tetrahedron* **1986**, 42, 2931–2935.

^[8] T. Kaufmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2021–2028.

^[9] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 951–953.

^[10] W. A. Hermann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159–263.

^[11] B. J. J. van de Heisteeg, G. Scheff, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 1–10.

^[12] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3359–3370.

^[13] J. K. M. Saunders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1987**, S. 108; F. L. Boschke, W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, W. Simon, T. S. West, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1981**, S. 185.

^[14] K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, P. M. Bailey, S. Okeya, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1441–1447.

^[15] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Lannizzo, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733–1744.

^[16] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5399–5400.

^[17] A. Aquero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 793; **1986**, 531–532.

^[18] H. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4128–4139.

^[19] Diese Versuche wurden von K. Abel, Diplomarbeit, Universität Münster, **1986**, durchgeführt.

^[20] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 4. Teil, Bd. 1, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1965**, S. 209.

^[21] Vgl. C. A. McAuliffe, W. Werfali, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 60, 87–91.

^[22] H. Roth, *Quantitative Organische Mikroanalyse (Pregel-Roth)*, 7. Aufl., Springer, Wien, **1958**.

^[23] H. Flores-Callardo, C. B. Pollard, *J. Org. Chem.* **1947**, 12, 831–833.

^[24] Diese Massenzahl bezieht sich auf das Chlorisotop mit Massenzahl 37.

^[25] A. Eddaif, A. Laurent, P. Nison, N. Pellissier, P. A. Carrupt, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5548–5560.

^[26] C. Prevost, G. Richard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1931**, 49, 1369–1370.

^[27] S. C. Watson, J. F. Easthan, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165–168.

[259/91]