

Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, III^[1]Chemoselektive, nichtbasische Carbonylmethylenierungs-Reagenzien aus MoOCl₃(THF)₂ und MoOCl₄: Bildung, Thermolabilität, Struktur

Thomas Kauffmann*, Petra Fiegenbaum, Michael Papenberg, Raphael Wieschollek und Dorothea Wingbermühle

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

Eingegangen am 20. März 1992

Key Words: Carbonylolefination / μ -Methylene complexes / Molybdenum reagent**Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, III^[1]. – Selective, Nonbasic Carbonylmethylenation Reagents from MoOCl₃(THF)₂ and MoOCl₄: Formation, Thermolability, Structure**

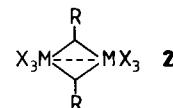
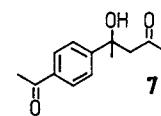
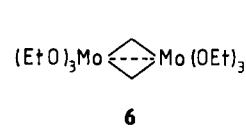
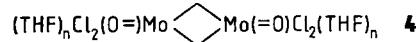
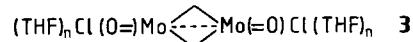
From the family of more than 20 carbonylolefinating μ -methylene molybdenum and tungsten complexes^[1,2] the reagent "3", obtained in solution by treatment of MoOCl₃(THF)₂ with two equivalents of methylolithium, is probably the most favorable one for chemoselective carbonylolefination reactions. As judged by the ¹³C- and ¹H-NMR spectra the reagent is not a single species, but a mixture of either isomeric 1,3-dioxo-1,3-dimolybda(V)cyclobutane complexes 3, differing in the position of the ligands Cl, O, and THF at the molybdenum atoms,

or of oligomers of 3. – Treatment of MoOCl₄ with two equivalents of methylolithium gave a carbonylolefinating reagent "4" which, according to NMR data, consists of isomeric or oligomeric 1,3-dioxo-1,3-dimolybda(V)cyclobutane complexes 4. Both reagents are labile at room temperature, but differ from the classical carbonylolefinating reagents by an acidic rather than a basic character, resistance to hydroxy groups^[2], and high selectivity^[2].

Durch Titanierung von Organolithium- und Grignard-Reagenzien für die nucleophile Übertragung organischer Reste auf Elektrophile wurde ein bedeutender Fortschritt erzielt, da seitdem auch Lewis-saure Reagenzien zur Verfügung stehen, die sich als sehr selektiv erwiesen und deren Reaktivität und Selektivität sich durch Variation der Liganden X von 1 (Änderung der Lewis-Säurestärke und Sperrigkeit) in voraussehbarer Weise modifizieren lässt^[3]. Eine weniger bedeutende, aber vergleichbare Entwicklung zeichnet sich auf dem Gebiet der carbonylolefinierenden Reagenzien durch die Entdeckung^[2] der aus Chloriden von hochvalentem Molybdän und Wolfram bequem zugänglich carbonylolefinierenden μ -CHR-Komplexe ab, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um die 1,3-Dimetallacyclobutan-Komplexe 2 oder deren Oligomerisierungsprodukte handelt. Diese Reagenzien erweitern die Palette der etablierten Carbonylolefinierungs-Reagenzien (*basische*: Wittig-, Horner-Emmons-, Peterson-Reagenzien; *hochaktive*: Schrock-Carbenkomplexe, Tebbe-Reagenz) in willkommener Weise, da es sich um nichtbasische oder Lewis-saure Reagenzien hoher Selektivität handelt, bei denen die Variation der Liganden X von 2 wie bei 1 eine gezielte Modifizierung der Eigenschaften gestattet^[4]. Limitierende Faktoren sind allerdings die geringe Variationsbreite, was die Reste R von 2 betrifft, und die geringe Thermostabilität, durch die die Strukturaufklärung sehr erschwert ist.

Wir berichten hier über zwei aus Molybdänoxochloriden erhältlichen^[5a,6a,6b] Reagenzien, von denen angenommen wird, daß sie jeweils aus mehreren Isomeren der Struktur 3 und 4 (unterschiedliche Position der exocyclischen Liganden) oder daraus gebildeter Oligomere bestehen, und die zur

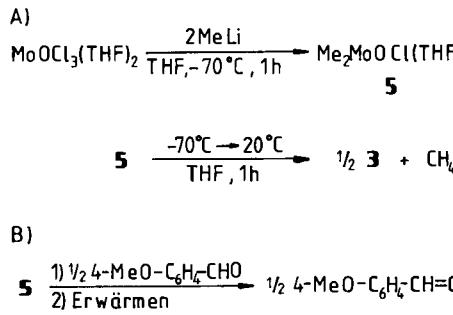
Vermeidung umständlicher Umschreibungen im folgenden als Reagenz 3 und 4 bezeichnet werden. Als chemoselektives Carbonylolefinierungs-Reagenz für die organische Synthese empfehlen wir in erster Linie Reagenz 3.

Organyl-TiX₃ 1X=Cl, Br, OR, NR₂X=Cl, OR, NR₂, 1/2 OxoR=H, CH₃SiMe₃, CHCMe₃, CHPh
M=Mo, W**A) Reagenz 3 [2 MoOCl₃(THF)₂ + 4 MeLi]****a) Chemische Untersuchungen**

Anwendung als Carbonylolefinierungs-Reagenz: Man versetzt die grüne THF-Lösung des aus MoCl₅ bequem er-

hältlichen (siehe Exp. Teil) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ ^[7] bei ca. -70°C langsam mit der etherischen Lösung von zwei Moläquivalenten Methylolithium. Nach einstündigem Rühren wird der braunen MeLi -freien (negativer Gilman-Test mit Michlers-Keton^[8], ^{13}C -NMR-Spektrum) Lösung, die eine Dimethylmolybdän-Verbindung (**5**, eventuell dimer) und nur wenig des erst beim Erwärmen rasch entstehenden carbonylolefifizierenden Reagenzes enthält (^{13}C -NMR-Spektrum), im Mo/Substrat-Verhältnis 2:1 die Carbonylverbindung zugesetzt und innerhalb von 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das mit Wasser zersetzte Reaktionsgemisch enthält das Olefinierungsprodukt. Wie Tab. 1 zeigt, olefiniert Reagenz **3** aromatische Aldehyde in guten und Ketone in der Regel in mittleren Ausbeuten, wobei eine Hydroxy- oder Aminogruppe am Benzolkern toleriert werden. Die auffallend schlechte Carbonylolefifizierung des aliphatischen Aldehyds Heptanal führen wir z.T. auf konkurrierende Kondensationsreaktionen zurück, die durch den Lewis-Säurecharakter des Reagenzes oder dessen Vorstufe **5** bedingt sind. Für diese Vorstellung spricht, daß Heptanal im Reaktionsgemisch nur noch zu ca. 30% nachweisbar war und durch ein Reagenz, dem wir die Struktur **6** und demzufolge eine im Vergleich zu **3** geringere Lewis-Säurestärke zuschreiben, zu 67% olefiniert wurde^[5a]. Um eine baseninduzierte Kondensation von Heptanal kann es sich bei den Konkurrenzreaktionen kaum handeln, da **3** in der Lage war, das Hydroxydiketon **7** in 43proz. Ausbeute zu carbonylolefifizieren^[2b], obgleich **7** schon durch schwache Basen [z.B. $\text{MeCrCl}_2(\text{THF})_3$ oder Ph_3PCH_2 ^[6c]] rasch zu 1,4-Diacetylbenzol abgebaut wird. Carbonsäurechloride^[2a,10] werden von **3** nicht angegriffen, was ein weiteres Anzeichen für dessen nichtbasischen Charakter ist. Carbonsäureester^[5a,9] sind erwartungsgemäß ebenfalls resistent gegen **3**. Die in Tab. 1 für das Reagenz **3** angegebenen Ausbeuten werden nur erzielt, wenn man nach

Schema 1. Bildung von Reagenz **3** via Vorstufe **5** sowie Versuche zur Ermittlung der Temperatur, bei der die Carbonylolefifizierung eintritt



$^\circ\text{C}$	min ^[a]	Olefinausb. (%)
-30	10	7
0	20	20
12	30	50
20	60	90
20	120	96

^[a] Nach Beginn des Erwärmen.

der Umsetzung von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ mit 2 MeLi das Substrat bei ca. -70°C zufügt [siehe dazu Abschnitt C].

Tab. 1. Umsetzung von Reagenz **3** (THF, ca. -70 bis 20°C , 18 h)^[5a,6a] und **4** (THF, ca. -35 bis 20°C , 18 h)^[6b] nach dem Schema $\text{RR}'\text{CO} + \text{3 bzw. 4} \rightarrow \text{RR}'\text{C=CH}_2$ (Mo/Substratverhältnis 2:1; n.b. = nicht bestimmt)

Reagenz	Substrat	Olefin (%)	Substr. Rückgew. (%)
3	Benzaldehyd	65	6
3	2-Methoxybenzaldehyd	92	n.b.
3	3-Methoxybenzaldehyd	90	n.b.
3	4-Methoxybenzaldehyd	93	n.b.
3	2-Hydroxybenzaldehyd	89	Spur
3	3-Hydroxybenzaldehyd	86	Spur
3	4-Hydroxybenzaldehyd	56	35
3	2-Aminobenzaldehyd ^[6d]	69	n.b.
3	Heptanal	25	30
3	Acetophenon	49	39
3	Desoxybenzoin ^[5b]	50	50
3	Benzophenon	2	80
3	Benzoin ^[5b]	78	18
4	Benzaldehyd	97	[a]
4	Heptanal	50, 23 ^[9]	23, 28 ^[9]
4	Acetophenon	42	[a]
4	Anthron	6	[a]
4	2-Hexanon	35	[a]
4	Benzoin	68	[a]
4	2-Hydroxy-2-methyl-4-pentanon	57	[a]

^[a] Die gaschromatographisch bestimmte Rückgewinnung der nicht olefinierten Carbonylverbindung betrug mehr als 90%.

Bestimmung des Temperaturbereichs der Reagenzbildung und des Carbonylolefifizierungs-Prozesses: Die Bildung von **3** kann an der Freisetzung von Methan verfolgt werden, das nach der in Schema 1,A) angegebenen Gleichung entsteht. Nach Zugabe von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ zur THF-Lösung von 2 Moläquivalenten MeLi bei ca. -70°C wurde in 10 min auf -30°C und in weiteren 10 min auf 20°C erwärmt und das entstehende Gas qualitativ und quantitativ analysiert. Es wurden beim Erwärmen auf -30 bzw. 20°C pro $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ 0.7 bzw. 1.0 Moläquivalente Methan gemessen^[5a] (keine weiteren Gasbestandteile nachgewiesen). Dies zeigt an, daß bereits unterhalb -30°C mindestens 70% des carbonylolefifizierenden Reagenzes entstanden. Den weiter unten geschilderten NMR-Untersuchungen zufolge dürfte der Prozentsatz noch höher liegen. Um zu ermitteln, in welchem Temperaturbereich die Carbonylolefifizierung eintritt, wurde wiederum bei -70°C $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ mit 2 Äquivalenten MeLi umgesetzt. Während des anschließenden Erwärmens wurden der Lösung Proben entnommen, die nach Zusatz von 4-Methoxybenzaldehyd 2 h bei Raumtemperatur gehalten und dann gaschromatographisch untersucht wurden. Die ermittelten Ausbeuten an 4-Methoxystyrol Schema 1,B) zeigen, daß die Carbonylolefifizierung zur Hauptsache erst oberhalb 0°C erfolgt.

Bestimmung des Aktivitätsverlustes von Reagenz **3 in Abhängigkeit von der Zeit:** Da verschiedene Beobachtungen gezeigt haben, daß **3** thermolabil ist, wurden nach Zugabe von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ zu 2 Moläquivalenten MeLi bei ca.

–70°C der in 1 h auf Raumtemperatur erwärmten THF-Lösung (die Methan-Entwicklung ist zu diesem Zeitpunkt beendet) in zeitlichen Abständen Proben entnommen, die im Mo/Substratverhältnis 2:1 mit 4-Methoxybenzaldehyd versetzt wurden. Die nach erfolgter Carbonylolefinierung in den Proben bestimmten Olefin-Ausbeuten liegen auf der unteren Kurve von Abb. 1, die den Aktivitätsverlust des Reagenzes bei ca. 20°C anzeigt. Der Aktivitätsabfall ist zunächst rasch (Halbwertszeit ca. 50 min) und später deutlich verlangsamt. Im Vergleich zu der in Tab. 1 angegebenen Ausbeute von 4-Methoxystyrol (93%, Aldehydzusatz bei ca. –70°C) ist die Ausbeute in der ersten Probe ($t = 0$) mit 65% relativ gering, was zeigt, daß die Reagenzlösung beim Erwärmen auf Raumtemperatur schon etwa ein Drittel ihrer Aktivität eingebüßt hat.

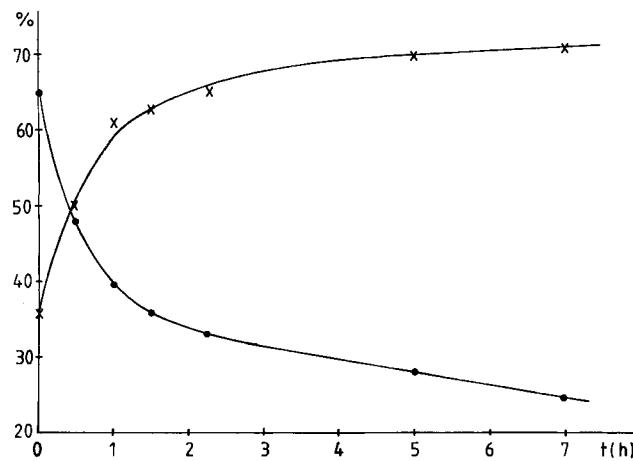


Abb. 1. Bestimmung des Aktivitätsverlustes von Reagenz 3 bei ca. 20°C durch Entnahme von Proben und deren Umsetzung mit 4-Methoxybenzaldehyd im Mo/Substrat-Verhältnis 2:1. t = Zeit der Probenentnahme. — Ausbeute an 4-Methoxystyrol; *—* Rückgewinnung von nicht umgesetztem Aldehyd^[6a,9]

b) NMR-spektroskopische Untersuchungen

¹³C-NMR-Spektroskopie: Es war nicht möglich, das Reagenz 3 zu isolieren; nach vergeblichen Ansätzen^[6a] wurden aber auswertbare ¹³C- und ¹H-NMR-Signale erhalten^[6a]. Da wegen der Thermolabilität von 3 keine langen Meßzeiten angewendet werden konnten, wurde das Reagenz mit ¹³C-angereichertem MeLi hergestellt. Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Reagenzbildung wurden die ¹³C-NMR-Messungen bei –70, –30 und 25°C durchgeführt. Die Meßzeit zur Erlangung aussagekräftiger ¹³C-Signale betrug jeweils ca. 30 min. Die Daten der einzelnen Signale sind in Kap. 2.1. des Experimentellen Teils und auszugsweise in Tab. 2 angegeben.

Spektrum bei –70°C: Da das für MeLi zu erwartende Signal bei ca. $\delta = -16.6$ ^[13] fehlt und das Methan-Signal bei $\delta = \text{ca. } -5.0$ sehr schwach ist, war die Transmetallierung von MeLi mit MoOCl₃(THF)₂ vollständig und die mit der Bildung des carbonylolefinierenden Reagenzes verbundene Methan-Entwicklung noch sehr gering. Beides spricht dafür, daß das intensive Signal bei $\delta = 44.6$ von Mo gebundenen, äquivalenten Methylgruppen stammt, die in dem

Tab. 2. NMR-Daten von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden in 1,3-Dimolybdacyclobutan-Ringen der Reagenzien 3 und 4

Reagenz	¹³ C-NMR ^[a] δ	¹ H-NMR ^[b] koppelnde Dublett- paare; δ	Kopplungs- konst. J gem [Hz]
3	176.4	1) 9.47/7.26	14.4
	173.9	2) 8.97/6.57	n.b. ^[c]
	172.7	3) 8.86/6.62	14.4
	168.7	4) 8.59/5.89	n.b.
	164.9		
	162.8		
4	162.0		
		5) 9.49/7.34	n.b.
		6) 9.01/5.95	14.4
	169.5	7) 8.86/6.62	14.4

^[a] Spektrum Breitband-entkoppelt. Durch das DEPT-Verfahren^[11] ist nachgewiesen, daß die angegebenen Signale von CH_2 -Gruppen stammen. — ^[b] Die Zuordnung der Dublettsignale zu Dublett-paaren erfolgte jeweils mit Hilfe von H,H-COSY-NMR-Messungen^[12]. — ^[c] n.b. = Kopplungskonstante war wegen zu geringer Signalintensität nicht bestimmbar.

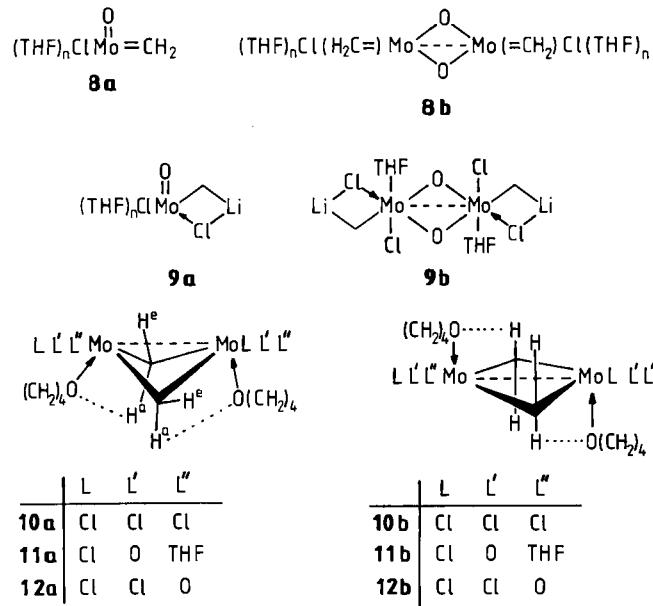
Dimethylkomplex 5 (möglicherweise dimer) vorliegen dürfen. Gestützt wird dies durch den Befund, daß das Signal bei $\delta = 44.6$ beim Erwärmen verschwindet, während das Methan-Signal intensiv wird. Die im –30- und 25°C-Spektrum (siehe unten) deutlich erkennbaren Signale von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden im Bereich $\delta = 162$ –177 sind im –70°C-Spektrum kaum sichtbar angedeutet. Die Bildung des carbonylolefinierenden Reagenzes hat also noch kaum eingesetzt.

Bei –30°C ist das Methyldoppelpeak bei $\delta = 44.6$ nahezu verschwunden. Klar erkennbar ist das Methansignal bei $\delta = -5.0$. Im Tieffeldbereich sind inzwischen $\delta = 162$ und 177 neben schwachen Peaks 7 deutliche Singulets erkennbar (Hauptsignal bei $\delta = 168.7$), die $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden zugeschrieben werden müssen (siehe unten).

Bei 25°C fehlt das Methyldoppelpeak bei $\delta = 44.6$ völlig, jedoch finden sich wieder die 7 deutlichen Singulets im Bereich $\delta = 162$ –177. Sie konnten mit dem DEPT-Verfahren^[11] CH_2 -Gruppen zugeordnet werden.

Wie bei den aus Mo₂Cl₁₀^[1], WOCl₃(THF)₂^[2,14] und WOCl₄^[2,14] durch Einwirkung von MeLi erhaltenen carbonylolefinierenden Komplexen stellte sich auch hier die Frage, ob es sich um verbrückende ($\mu\text{-CH}_2$) oder terminale (t-CH₂) Methylenliganden handelt: Die ¹³C-NMR-Verschiebungswerte von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden, die in 1,2-Dimetallacyclopropanen (Auswertung einer Vielzahl von ¹³C-NMR-Daten^[15]) sowie in 1,3-Dimetallacyclobutanen^[16–18] (Tab. 3) enthalten sind, liegen im Bereich $\delta = 100$ –200, die von t-CH₂-Liganden dagegen im Bereich 240–370^[15]. Die oben erwähnten 7 Singulets im Bereich $\delta = 162$ –177 stammen daher von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden, die sehr wahrscheinlich in kleinen Ringen enthalten sind. In dem für t-CH₂-Liganden typischen Bereich $\delta = 240$ –370 waren dagegen in den erhaltenen Spektren keine Signale erkennbar. Bei dem aus MoOCl₃(THF)₂ erhaltenen Reagenz kann es sich daher nicht um einen t-CH₂-Komplex der Struktur 8a oder 8b handeln, während die eingangs formulierte 1,3-Dimolybdacyclobutan-Struktur 3 mit den Meßdaten gut vereinbar ist. Obgleich

bei der Reagenzbildung von einer Mo(V)-Verbindung ausgegangen wurde und eine Reduktion oder Oxidation während der Bildung des carbonylolefinierenden Reagenzes sehr unwahrscheinlich ist, wurden bei der ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie sehr scharfe Signale erhalten. Dies muß als deutlicher Hinweis auf eine durch Spin-Spin-Paarung gebildete Mo–Mo-Bindung in dem angenommenen 1,3-Dimolybdacyclobutan-System gewertet werden. Die Vorstellung, die $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden könnten in Komplexen des Typs **9a** oder **9b** (Organolithium-Verbindungen) vorliegen, ist zu verwerfen, da sich das hier beschriebene Carbonylolefinierungs-Reagenz als verblüffend resistent gegen Wasser oder Ethanol erwiesen hat^[19]. Auf die Frage, weshalb eine ganze Reihe von ^{13}C -NMR-Signalen von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden auftreten, wird weiter unten eingegangen werden.



Tab. 3. δ -Werte der $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden von 1,3-Dimetallacyclobutan-Komplexen ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$)

Verbindung	$^{13}\text{C-NMR}$ $^{13}\text{CH}_2$	$^1\text{H-NMR}$ CH_2	Lit.
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{HfCp}_2$	149.6	3.95	[16]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{ZrCp}_2$	173.1	6.42	[16]
$\text{Cp}^*(\text{Me})\text{Rh}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Rh}(\text{Me})\text{Cp}^*$	156.0	6.96	[17]
$(\text{Me}_2\text{P})_3\text{Ru}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3$	131.3	8.10	[18]
$(\text{THF})\text{Cl}_3\text{Mo}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{MoCl}_3(\text{THF})$	185.7 184.5	6.69, 8.93 5.89, 8.53	[1]

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: Die Messungen ergaben im Resonanzbereich $\delta = 5.2\text{--}9.9$ mehrere Doublettsignale unterschiedlicher Intensität. Die Doubletts zwischen 5.2 und 7.3 liegen in einem Bereich, in dem häufig die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der in kleinen Ringen vorliegenden $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden (siehe Lit.^[15] und Tab. 3) von Übergangsmetallen gefunden werden. Dagegen könnten die Doubletts zwischen $\delta = 8.5$ und 9.9 den Verschiebungswerten nach auch von t- CH_2 -Liganden herrühren^[15]. Durch H,H-COSY-NMR^[12] konnte jedoch festgestellt werden, daß das bei relativ tiefem Feld lie-

gende Doublett der in Tab. 2 aufgeführten Doublettpaare 1)–4) jeweils von dem gleichen $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden stammt wie das bei relativ hohem Feld liegende Doublett des entsprechenden Doublettpaars. Somit werden alle Doubletts im Bereich $\delta = 5.2\text{--}9.9$ von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden verursacht. Bei den Doublettpaaren 1)–4) von Tab. 2 beträgt die Kopplungskonstante jeweils 14.4 Hz. Dieser Wert entspricht der Kopplung geminaler Protonen in 4-Ringsystemen (10–14 Hz^[20]) und paßt somit zur Vorstellung, daß die $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden in 1,3-Dimolybdacyclobutan-Ringen enthalten sind.

Der Befund, daß die beiden Protonen der $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden jeweils bei deutlich unterschiedlichem Feld in Resonanz treten, entspricht den Verhältnissen bei dem aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10} + 4 \text{ MeLi}$ erhaltenen Reagenz^[1]. Wie dort nehmen wir an, daß jeweils eines dieser Protonen eine intramolekulare H-Brücke zu einem Sauerstoffatom ausbildet und daher bei relativ tiefem Feld ($\delta = 8.5\text{--}9.9$) in Resonanz tritt^[21]. Als Akzeptor der Brücke kommt bei 3 entweder ein THF-Ligand (Komplexe **11a** und **11b**) oder ein Oxoligand in Betracht. Modelle zufolge sind hierfür axiale Liganden günstiger als äquatoriale.

Bei dem aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10} + 4 \text{ MeLi}$ ^[1] erhaltenen Carbonylolefinierungs-Reagenz, wo die Verhältnisse im Vergleich zu 3 einfacher liegen, entspricht die Zahl (2) der miteinander koppelnden Doublettpaare im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Zahl der im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennbaren nichtäquivalenten $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden, weshalb anzunehmen ist, daß jeder $\mu\text{-CH}_2$ -Ligand ein „freies“ und ein Brücken-H-Atom besitzt. Bei Reagenz 3, in dessen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren 7 nichtäquivalente $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen sicher erkennbar sind, konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 4 koppelnde Doublettpaare (Tab. 2) sicher nachgewiesen werden^[6e]. Da aber im Tieffeldbereich $\delta = 8.5\text{--}9.9$ des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zusätzlich zu den 4 intensiveren Doubletts relativ schwache Doubletts entsprechender Breite auftreten und im weniger gut aufgelösten Hochfeldbereich $\delta = 5.8\text{--}7.2$ neben den deutlichen 4 Doubletts ebenfalls weitere Doubletts angedeutet sind, besitzt möglicherweise auch bei Reagenz 3 jeder $\mu\text{-CH}_2$ -Ligand ein „freies“ und ein Brücken-H-Atom.

Weshalb werden NMR-Signale von mehreren nichtäquivalenten $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden gefunden?: Für diesen Befund, der auch für das unter B) beschriebene Reagenz 4 zutrifft, kommen die beiden folgenden Ursachen in Betracht, zwischen denen gegenwärtig nicht entschieden werden kann und die möglicherweise beide zutreffen.

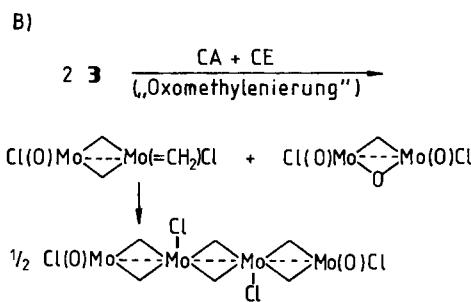
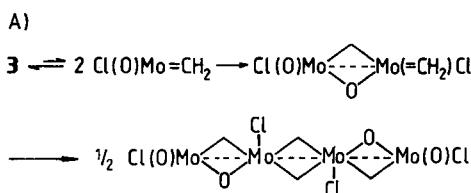
α) Auftreten isomerer 1,3-Dioxo-1,3-dimolybdacyclobutan-Komplexe: Bei dem aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10} + 4 \text{ MeLi}$ entstehenden Carbonylolefinierungs-Reagenz wurde das Vorhandensein von 2 nichtäquivalenten $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen, an denen sich jeweils 2 nichtäquivalente Protonen befinden, versuchsweise mit den Komplexen **10a** und **10b** gedeutet^[1,6a]. In diesen sind die Liganden L, L', L'', von denen sich einer in axialer und zwei in äquatorialer Stellung zu den CH_2 -Gruppen befinden, alle gleich, so daß neben den beiden *cis-trans*-Isomeren **10a** und **10b** keine weiteren Isomeren auftreten können. Lägen bei Reagenz 3 die beiden zu **10a** und **10b** analogen Grundstrukturen **11a** und **11b** vor, so wären weitere

Isomeriemöglichkeiten gegeben, da neben den an H-Brücken beteiligten THF-Liganden *drei verschiedene Liganden* an den Mo-Atomen haften. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß die H-Brücken statt zu THF-Liganden zu Oxoliganden ausgebildet werden.

β) *Oligomerisierungs-Hypothese*: Mehrere nichtäquivalente $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden könnten auch dadurch entstehen, daß das Reagenz 3 oligomerisiert, was z.B. nach Schema 2,A) oder 2,B) erfolgen könnte.

Die Oligomerisierungs-Hypothese erklärt gut den festgestellten raschen Aktivitätsabfall von 3 (Abb. 1) und paßt zu dem Befund, daß bei einem carbonylolefinierenden Mo-Al- $\mu\text{-CH}_2$ -Reagenz die Bildung eines noch schwach carbonylolefinierenden, in THF schwerlöslichen Oligomeren durch Isolierung nachgewiesen wurde^[5c,22].

Schema 2. Mögliche Wege zur Bildung von Oligomerisationsprodukten von Reagenz 3 (THF-Liganden sind weggelassen; CA = Cycloaddition, CE = Cycloeliminierung)



B) Reagenz 4 (2 MoOCl₄ + 4 MeLi)

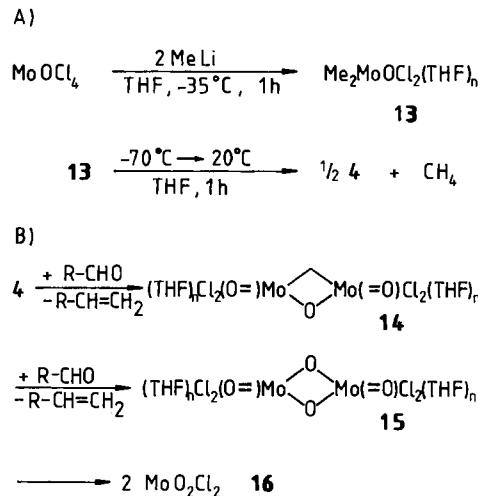
a) Chemische Untersuchungen

In-Situ-Darstellung der Reagenzvorstufe: Läßt man die frisch bereitete, grüne THF-Lösung von MoOCl₄, das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf MoO₃ nahezu quantitativ entsteht^[23], einer auf -40°C gekühlten, etherischen Lösung von 2 Moläquivalenten MeLi unter Argon so langsam zutropfen, daß -30°C nicht überschritten werden, so entsteht eine braune Lösung, die nach einständigem Rühren frei von MeLi ist (negativer Gilman-Test mit Michlers-Keton^[8]). Diese Lösung enthält nicht das carbonylolefinierende Reagenz 4, sondern dessen Vorstufe, bei der es sich um 13 (eventuell dimer) handeln dürfte. Diese Vorstufe ist im Gegensatz zur Reagenzvorstufe 5 bei -30°C sehr beständig: Während nach Versetzen ihrer frisch dargestellten THF-Lösung mit 2 Moläquivalenten Benzaldehyd und Erwärmen auf Raumtemperatur (hierbei bildet sich intermediär 4) 96% Styrol gaschromatographisch nachgewiesen wurden, entstand bei einer entsprechenden Umsetzung mit einer 4 Monate bei -30°C unter Argon aufgewahrten Lösung von 13 noch 78% Styrol^[6b]. Wird die bei ca. -35°C hergestellte Lösung der Reagenzvorstufe erwärmt, so erfolgt ab ca. -5°C Gasentwicklung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur und Halten bei dieser Temperatur wurden insgesamt 1.0 Moläquivalente Gas der Zusammensetzung 99.6% Methan, 0.3% Ethen und 0.1% Ethan in ca. 1 h

nach Beginn des Erwärmens freigesetzt. Die Menge des erhaltenen Methans entspricht der in Schema 3,A) formulierten Gleichung für die Bildung von 4.

Carbonylolefinierung mit 4: Die Carbonylolefinierungen wurden, abgesehen von der auf ca. -35°C erhöhten Starttemperatur, wie mit Reagenz 3 durchgeführt. Die in Tab. 1 für Reagenz 4 angegebenen Ausbeuten an Carbonylolefinierungsprodukt wurden wie bei Reagenz 3 nur dann erzielt, wenn man die Carbonylverbindung bei der Starttemperatur der Reagenzvorstufe zufügte. Wurde Benzaldehyd (Mo/Substrat-Verhältnis 2:1) erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abklingen der Methan-Entwicklung zugegeben (ca. 1 h nach Beginn des Erwärmens), so entstand Styrol nur zu 35%, während Reagenz 3 unter vergleichbaren Bedingungen 4-Methoxybenzaldehyd zu ca. 65% olefinierte. Nach dem oben Gesagten besitzt die Vorstufe von Reagenz 4 im Vergleich zur Vorstufe von Reagenz 3 eindeutig eine geringere Neigung, durch Methan-Abspaltung in das carbonylolefinierende Reagenz überzugehen, und Reagenz 4 verliert seine carbonylolefinierende Aktivität schneller als Reagenz 3. Die Ursache für diese Befunde mag darin liegen, daß im Gegensatz zu den 1,3-Dioxo-1,3-dimolybda(V)-cyclobutanen 3 bei den 1,3-Dioxo-1,3-dimolybda(VI)-cyclobutanen 4 eine bindende Mo-Mo-Wechselwirkung wahrscheinlich nicht vorhanden ist.

Schema 3. Bildung von Reagenz 4 via Vorstufe 13 sowie Vorstellung über den Verlauf der Carbonylolefinierung bei Anwendung von 4



b) NMR-Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektrum bei -30°C: In diesem in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gemessenen Spektrum^[6b] fehlt das Signal von MeLi bei $\delta = -2.1$ ^[24]. Außer den Signalen von Ether (mit MeLi eingeschleppt) wird je ein Singulett bei $\delta = 0.79$ und 0.96 gefunden. Für die naheliegende Erklärung, daß es sich hier um Methylsignale der erwarteten Reagenzvorstufe 13 handelt, spricht außer der Chemischen Verschiebung das *Verschwinden der Signale beim Erwärmen auf Raumtemperatur* unter gleichzeitiger Methan-Bildung. Da das Intensitätsverhältnis der Methylsignale nicht 1:1, sondern 1:2 beträgt, liegen wahrscheinlich 2 Isomere von 13 vor.

¹³C-NMR-Spektrum bei 25°C^[6b]: Um lange Meßzeiten zu vermeiden, wurde 4 mit ¹³C-angereichertem MeLi hergestellt (siehe Exp. Teil). Im erhaltenen Spektrum ist neben den Signalen der Solvenzien Ether (mit MeLi eingeschleppt) und THF bei $\delta = -5.0$ das Methan-Signal erkennbar. Bei $\delta = 169.5$ und 167.1 treten 2 Signale auf, die der Lage nach [siehe A,b)] von in Kleinringen vorliegenden $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden stammen. Signale von t-CH₂-Ligan-

den im Bereich $\delta = 240$ –370 werden dagegen nicht beobachtet. Zur genaueren Analyse dieser Signale wurde einer rasch auf 25°C erwärmten Lösung von Reagenz 4 *4-Methoxybenzaldehyd* zugesetzt. In dem nach 1 h gemessenen Spektrum^[6e] sind die beiden Signale verschwunden, dafür findet man die ¹³C-Signale des erwarteten Carbonylolefinierungsprodukts 4-Methoxystyrol.

¹H-NMR-Spektrum bei 25°C^[6e]: Im Hochfeldbereich von $\delta = 0$ –5 des in [D₈]THF gemessenen Spektrums finden sich außer Signalen von Ether, der mit MeLi eingeschleppt wurde, nur das Methan-Signal bei $\delta = 0.11$; die Reagenzvorstufe war also nicht mehr vorhanden. Im Tieffeldbereich von $\delta = 5$ –10 treten mehrere Dublettsignale auf. Der Nachweis, daß es sich hier um CH₂-Liganden-Signale des carbonylolefinierenden Reagenzes handelt, erfolgte wieder durch Zusatz von *4-Methoxybenzaldehyd*. Das danach erhaltene Spektrum^[6e] zeigt die charakteristischen Protonensignale des erwarteten Olefinierungsprodukts, während die Dubletts verschwunden sind. Die auf Aldehydzusatz verschwindenden Dubletts liegen wie bei Reagenz 3 z.T. in dem typischen Bereich für in Kleiringen vorliegende μ -CH₂-Liganden, z.T. aber auch in dem für t-CH₂-Liganden typischen Bereich [siehe A,b)]. Durch H,H-COSY-NMR^[12] wurde wie bei Reagenz 3 eindeutig festgestellt, daß die Dublettsignale im Bereich von $\delta = 9.5$ –8.8 mit denen zwischen 7.5 und 5.9 koppeln, wobei für die intensivsten Dubletts jeweils die Kopplungskonstante 14.4 Hz festgestellt wurde, was der geminalen Kopplungskonstante von in 4-Ringen enthaltenen CH₂-Gruppen (10–14 Hz^[20]) entspricht. Die Dubletts, bei denen sicher festgestellt werden konnte, daß sie miteinander koppeln, sind in Tab. 1 paarweise aufgeführt. Wir deuten das Auftreten von mindestens 3 Dublettpaaren analog wie bei Reagenz 3 damit, daß es sich um mehrere Verbindungen des Typs 12a und 12b (H-Brücken eventuell zu Oxo- statt zu THF-Liganden) oder um Oligomerisationsprodukte von 1,3-Dioxo-1,3-dimolybda(VI)-cyclobutanen handelt. Im Gegensatz zu dem aus Mo₂Cl₁₀ + 4 MeLi^[13] entstehenden Reagenz, wo die Zahl der nicht äquivalenten C-Atome der Zahl der Dublettpaare entspricht bzw. in etwa entspricht [siehe Abschnitt A,b)], stehen bei Reagenz 4 2 von μ -CH₂-Gruppen stammende ¹³C-Signale mindestens 3 miteinander koppelnden Dublettpaaren des ¹H-NMR-Spektrums gegenüber (Tab. 2). Dieses Mißverhältnis könnte darauf beruhen, daß im ¹³C-NMR-Spektrum nur die beiden intensivsten Signale erkennbar wurden.

C) Zum Mechanismus der Carbonylolefinierungen von Tab. 1

Aufgrund der geschilderten Ergebnisse muß angenommen werden, daß bei den Carbonylolefinierungen von Tab. 1 via Dimethyl-Mo-Komplexe unter Eliminierung von Methan μ -CH₂-Mo-Komplexe entstehen, die die Carbonylolefinierung bewirken. Für die Methan-Eliminierung und die danach eintretende Carbonylolefinierung halten wir den in Lit.^[11], Schema 6 [A] formulierten Mechanismus bzw. den in Lit.^[11], Schema 6 [B] für ein analoges Reagenz formulierten CA-CE-Mechanismus (CA = Cycloaddition, CE = Cycloelimitierung) für besonders wahrscheinlich. – Von Petasis et al.^[25] wurde aufgrund von Markierungsexperimenten für die Carbonylolefinierung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäureestern mit Cp₂TiMe₂ bei 65°C in Betracht gezogen, daß nach Übertragung einer Methylgruppe auf die Carbonylverbindung das gebildete Ti-Alkoholat unter Abspaltung von Methan und eines Ti-Oxids das Olefin bildet. Gegen einen entsprechenden Mechanismus bei den Carbonylolefinierungen von Tab. 1, bei dem also primär Methy-

lierungen der Carbonylverbindungen durch die Dimethyl-Mo-Komplexe stattfinden würde, spricht folgendes:

1. Die Bildung von μ -CH₂-Komplexen und deren Verschwinden bei Zugabe einer Carbonylverbindung ist eindeutig nachgewiesen. – 2. Die Methan-Eliminierung erfolgt auch ohne Zugabe einer Carbonylverbindung und wird in ihrer Geschwindigkeit durch einen solchen Zusatz nicht merklich beeinflußt. – 3. Die Carbonylolefinierung tritt, wie bei 3 und 4 nachgewiesen, auch dann ein, wenn die Carbonylverbindung erst nach erfolgter Methan-Entwicklung zugesetzt wird. – 4. Die Carbonylolefinierung tritt, wie bei 4 nachgewiesen, auch dann ein, wenn die Carbonylverbindung bei einer Temperatur (25°C) zugesetzt wird, bei der laut ¹H-NMR-Spektrum eine Methyl-Mo-Spezies nicht mehr vorhanden ist.

Die Feststellung, daß die Olefin-Ausbeute am größten ist, wenn man die Carbonylverbindung bereits bei ca. –70°C zugibt – in einer Phase also, in der noch die Reagenzvorstufe vorliegt – ist plausibel mit der Thermolabilität der μ -CH₂-Komplexe erklärbar: Nach Bildung dieser Komplexe können sie entweder Zersetzung erleiden oder mit einer Carbonylverbindung reagieren. Wenn die Carbonylverbindung unmittelbar bei der Reagenzbildung zur Verfügung steht, wird mehr Reagenz carbonylolefinierend wirken, als wenn die Carbonylverbindung erst nachträglich zugesetzt wird.

Zur noch offen gebliebenen Frage, ob bei den Carbonylolefinierungen mit den Reagenzien 3 und 4 2,4-Dimolybdaoxetane die Mo-haltigen Endprodukte sind, kann folgendes gesagt werden: Bei den geschilderten Versuchen, bei denen durch Aldehydzusatz geprüft wurde, ob bestimmte ¹³C- und ¹H-NMR-Signale von dem carbonylolefinierenden Reagenz 4 stammen, fiel auf, daß *an Stelle der verschwundenen μ -CH₂-Signale keine neuen μ -CH₂-Signale auftraten*. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß der Carbonylolefinierungs-Prozeß auf der Stufe der 2,4-Dimolybdaoxetane 14 hält. Wir vermuten, daß auch Komplexe des Typs 14 carbonylolefinierend wirken und dabei über 15 zum Spaltprodukt 16, einem bekannten, stabilen Oxid^[26], reagieren. Hierzu paßt, daß bei der Umsetzung von Reagenz 3 mit aromatischen Dialdehyden bis zu 1.6 CH₂-Gruppen, berechnet für die Struktur 3, im Zuge von Carbonylolefinierungs-Prozessen übertragen wurden^[6g] und daß bei Anwendung des aus Mo₂Cl₁₀ + 4 MeLi erhaltenen Reagenzes^[11], das vermutlich aus den Komplexen 10a und 10b besteht, MoOCl₃(Et₂O)₂ als anorganisches Endprodukt der Carbonylolefinierung von *n*-Propanal in Ether nachgewiesen wurde^[6e]. – Die Überprüfung, ob MoO₂Cl₂ das anorganische Endprodukt der Carbonylolefinierungen mit 4 ist, steht noch aus.

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

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien wurden in getrockneten Lösungsmitteln (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert) unter Argon durchgeführt. Methylolithium: ca. 1.5 M in Ether, die genaue Gehaltsbestimmung erfolgte nach

Lit.^[27] — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 300 (300 MHz) und AM 360 (360 MHz), interner Standard TMS ($\delta = 0.0$) und $[\text{D}_6]\text{THF}$ (99.5%, $\delta = 3.58$ und 1.73). — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 300 (75.4 MHz) und AM 360 (90 MHz), interner Standard $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (99.5%, $\delta = 128.0$) und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (99.0%, $\delta = 137.5, 128.9, 128.0, 125.2$ und 20.4). — Die Ausbeutebestimmungen erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards^[28] durch Kapillar-GC mit dem Gerät Shimadzu GC-9A.

1. Chemische Untersuchungen

1.1. *Transmetallierung von Methylolithium mit 0.5 Moläquivalenten $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ zur Vorstufe von Reagenz 3:* Die gräuliche Lösung von 0.45 g (1.2 mmol) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ ^[7] in 20 ml THF wurde bei -70°C so langsam mit einer etherischen Lösung von 2.4 mmol MeLi versetzt, daß die Temp. -65°C nicht überstieg. Nach 1stdg. Röhren bei ca. -70°C war die braune Lösung frei von MeLi (negativer Gilman-Test mit Michlers-Keton^[8] sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum), die Transmetallierung also vollständig abgelaufen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß die aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion zu erwartende Dimethylverbindung 5 (möglicherweise dimer), die sich durch ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal zu erkennen gibt, nur in geringem Maße in das carbynylolefinierende Reagenz übergegangen ist.

1.2. *Transmetallierung von Methylolithium mit 0.5 Moläquivalenten MoOCl_4 zur Vorstufe von Reagenz 4:* Die dunkelgrüne Lösung von 0.30 g (1.2 mmol) MoOCl_4 ^[23] in 20 ml auf -35°C gekühltem THF wurde so langsam mit einer etherischen Lösung von 2.4 mmol MeLi versetzt, daß die Temp. -30°C nicht überstieg. Nach 1stdg. Röhren der braunen Lösung bei -35°C war der Gilman-Test mit Michlers-Keton^[8] negativ, die Transmetallierung also vollständig. Da unter diesen Bedingungen noch keine Methan-Entwicklung erfolgte, enthält die Lösung außer der nach der Stöchiometrie der Reaktion zu erwartenden Dimethylverbindung 13 (möglicherweise dimer), die sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen gibt, noch kein carbynylolefinierendes Reagenz. 13 ist bei -30°C längere Zeit beständig (siehe den Allgemeinen Teil).

1.3. *Carbynylolefinierung der Aldehyde und Ketone von Tab. 1:* Die nach 1.1. und 1.2. hergestellten Reagenzlösungen wurden im Mo/Substrat-Verhältnis 2:1 bei -70°C (Vorstufe von Reagenz 3) bzw. -35°C (Vorstufe von Reagenz 4) mit der THF-Lösung der jeweiligen Carbynylverbindung versetzt, dann wurde in ca. 18 h auf Raumtemp. erwärmt, wobei intermediär 3 bzw. 4 entsteht, hydrolysiert und dreimal ausgeetherht. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde aus den vereinigten Etherauszügen das Lösungsmittel bis zu einer Temp. von 60°C abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch untersucht. Erwies sich die Abtrennung der Molybdänverbindung infolge Emulsionsbildung als schwierig, wurde vor dem Einengen der durch Emulgat verunreinigten organischen Phasen zur Bildung wasserlöslicher Molybdänkomplexe mit einer wässrigen Trikalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung (1 g in 10 ml H_2O) ausgeschüttelt. Die entstandenen Carbynylolefinierungs-Produkte, durchweg triviale, bekannte Verbindungen, sowie die nicht umgesetzten Carbynylverbindungen wurden durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Vergleichssubstanzen identifiziert. Die Ausbeutebestimmung erfolgte ebenfalls gaschromatographisch. Es wurde in der Regel eine 50-m-Kapillarsäule FS-SE 30 (interner Standard *n*-Decan) oder FS-OV 225 (interner Standard 2-Octanol) verwendet.

1.4. *Gasmessung bei der Bildung der carbynylolefinierenden Reagenzien*

Reagenz 3^[5a]: Die quantitative Gasbestimmung bei der Umsetzung nach 1.1. mit anschließendem Erwärmen in 10 min auf -30°C

und in weiteren 10 min auf 20°C sowie die Identifizierung des Gases als Methan erfolgte wie für die Umsetzung $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10} + 4 \text{ MeLi}$ in Lit.^[1] beschrieben. Ergebnisse siehe A,a).

Reagenz 4^[6b]: Die quantitative Gasbestimmung bei der Umsetzung nach 1.2. (Starttemperatur -70 statt -35°C) und dem anschließenden Erwärmten auf Raumtemp. in ca. 30 min erfolgte wie in Lit.^[1] Bis zum Abklingen der Gasentwicklung (ca. 1 h nach Beginn des Erwärmens) wurden 1.0 Moläquivalente Gas freigesetzt. Die qualitative Gasanalyse erfolgte durch Gaschromatographie an einer Porapak-Q-Säule (100°C ; mit 10°C pro min auf 200°C) über Eichfaktoren für Methan, Ethan und Ethen. Diese Faktoren wurden durch Messung von genau eingestellten Gasgemischen, die aus den käuflichen, reinen Gasen in einer Gasbürette hergestellt worden waren, gewonnen. Ermittelte Gaszusammensetzung: 99.6% Methan, 0.3% Ethen, 0.1% Ethan.

1.5. *Ermittlung des Temperaturbereichs, in dem die Carbynylolefinierung mit Reagenz 3 erfolgt:* Nach 1.1. wurde eine THF-Lösung der Vorstufe von Reagenz 3 erzeugt, im Mo/Substrat-Verhältnis 2:1 mit 4-Methoxybenzaldehyd versetzt und im Laufe 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Der Lösung wurden bei den in Schema 1,B) angegebenen Temperaturen je eine Probe entnommen. Die Proben wurden nach 2stdg. Röhren bei Raumtemp. wie bei 1.3. aufgearbeitet. Die gaschromatographisch (25-m-Kapillarsäule SE 52, 100°C , interner Standard *n*-Dodecan) ermittelten 4-Methoxystyrol-Ausbeuten sind in Schema 1,B) angegeben.

1.6. *Ermittlung des zeitlichen Aktivitätsverlustes der Carbynylolefinierungs-Reagenzien*

Reagenz 3: Nach 1.1. wurde eine THF-Lösung der Vorstufe von Reagenz 3 erzeugt. Der in 1 h auf Raumtemp. erwärmten Lösung wurden in zeitlichen Abständen (siehe Abb. 1) Proben entnommen, die im Mo/Substratverhältnis 2:1 mit 4-Methoxybenzaldehyd versetzt und nach 2stdg. Röhren wie bei 1.3. aufgearbeitet und wie bei 1.5. gaschromatographisch auf 4-Methoxystyrol und nicht umgesetzten Aldehyd analysiert wurden. Ergebnis: Abb. 1.

Reagenz 4: Nach der unter 1.4. beschriebenen Gasmessung wurde der Lösung von Reagenz 4 nach abgeklungener Gasentwicklung (ca. 1 h nach Beginn des Erwärmens) im Mo/Substratverhältnis 2:1 Benzaldehyd zugegeben. Nach 2stdg. Röhren wurde wie bei 1.3. aufgearbeitet und gaschromatographisch (50-m-Kapillarsäule SE 52, 100°C , interner Standard *n*-Dodecan) die Styrol-Ausbeute zu 35% bestimmt.

2. *NMR-Spektroskopische Untersuchung von Reagenz 3 und dessen Vorstufe 5*

2.1. $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ ^[6c]: Die In-Situ-Synthese von ^{13}C -MeLi aus 0.75 g (5 mmol) ^{13}C -MeI (99 Atom-%) in Diethylether und die Gehaltsbestimmung erfolgten wie bei Lit.^[27] (Gehalt der Lösung 1.26 M). Zur Darstellung von 5, aus dem sich beim Erwärmen das Reagenz 3 bildet, wurden in einem 10-ml-Schlenk-Rohr 0.105 g (0.29 mmol) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ bei ca. -70°C unter Argon mit 0.58 mmol ^{13}C -MeLi in 5 ml THF unter Schütteln des Reaktionsgefäßes umgesetzt. Nach 1stdg. Reaktionszeit wurde die klare, braune Lösung mit 20 Tropfen des internen Standards $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ oder $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (siehe unten) versetzt und unter Argon in die in Lit.^[1] beschriebene NMR-Abfüllapparatur übergeführt. Die NMR-Messung gelang erst, als zum Auffüllen der extrem sauerstoffempfindlichen Probe diese Apparatur verwendet wurde. Die Reagenzlösung wurde bei -70 , -30 und 25°C vermessen, wobei das Erwärmen von einer Temperaturstufe zur anderen jeweils ca. 20 min benötigte. Die Meßzeit betrug jeweils 30 min. In den Spektren wurden die folgenden Signale ermittelt. Deren Zuordnung im Bereich $\delta = 100-200$ zu CH_2 -Gruppen erfolgte nach dem DEPT-

Verfahren^[11]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, interner Standard [D_8]Toluol, Breitband-entkoppelt, $T = -70^\circ\text{C}$): $\delta = 15.8$ (s, CH_3 Ether), 26.3 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, THF), 44.6 (s, MoCH_3), 66.4 (s, CH_2 , Ether), 68.2 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 125.3–125.0 (t, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 129.2–127.9 (sext, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 137.6 (s, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, interner Standard [D_8]Toluol, Breitband-entkoppelt, $T = -30^\circ\text{C}$): $\delta = -4.8$ (s, CH_4), 15.3 (s, CH_3 , Ether), 25.9 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, THF), 65.8 (s, CH_2 , Ether), 68.0 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 125.3–124.8 (t, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 129.0–127.6 (sext, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 137.5 (s, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 161.9, 162.7, 164.5, 164.8, 168.6, 172.6, 172.5, 173.9, 176.2 (alle s, MoCH_2Mo , 1,3-Dimolybdacyclobutane). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, interner Standard [D_6]Benzol, Breitband-entkoppelt, $T = 25^\circ\text{C}$): $\delta = -5.0$ (s, CH_4), 0.0 (s, TMS), 15.3 (s, CH_3 , Ether), 25.8 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, THF), 65.8 (s, CH_2 , Ether), 67.9 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 125.3–124.8 (t, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 129.0–127.6 (sext, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 137.5 (s, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 162.0, 162.8, 164.5, 164.9, 168.7, 172.5, 172.7, 173.9, 176.4 (alle s, MoCH_2Mo , 1,3-Dimolybdacyclobutane).

2.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 25°C ^[6e]: Statt des käuflichen MeLi in Ether wurde eine Lösung von MeLi in [D_8]THF verwendet (Herstellung und Faktorbestimmung wie bei Lit.^[11]). Die [D_8]THF-Lösung wurde sofort nach Zubereitung für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eingesetzt, da THF mit MeLi langsam unter Ethen-Eliminierung reagiert. Die Darstellung der Reagenzvorstufe und die Bereitung der Probe erfolgten analog 2.1. bei -70°C in [D_8]THF aus 0.085 g (0.23 mmol) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ und 0.46 mmol MeLi. Es wurde im Laufe von ca. 40 min auf 25°C erwärmt und bei dieser Temp. 1 h gemessen. Die Zuordnung der Doublets zu den in Tab. 2 angegebenen koppelnden Dublettpaaren erfolgte durch $\text{H}, \text{H-COSY-NMR}$ ^[11]. Dem Spektrum wurden folgende Informationen (n.b. = nicht bestimmbar) entnommen. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, interner Standard [D_8]THF): $\delta = 0.13$ (s, 4H, CH_4), 1.12 (m, 6H, CH_3 , Ether), 1.73 (m, 4H, CH_2 , THF), 3.32 (m, 4H, CH_2 , Ether), 3.58 (m, 4H, CH_2 , THF), 5.33 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 5.89 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 6.57 (d, $J = \text{n.b.}$, CH_2), 6.62 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 7.26 (d, $J = \text{n.b.}$, CH_2), 8.59 (d, $J = \text{n.b.}$, CH_2), 8.86 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 8.97 (d, $J = \text{n.b.}$, CH_2), 9.47 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2).

3. NMR-Spektroskopische Untersuchung von Reagenz 4 und dessen Vorstufe 13

3.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -30°C ^[6b]: MoOCl_4 wurde wie bei 1.2. angegeben bei -30°C mit 2 Moläquivalenten MeLi umgesetzt, wobei als Solvens statt THF [D_8]THF verwendet wurde. Das nach 1stdg. Röhren gemessene Spektrum zeigt außer den Signalen von Ether (mit MeLi eingeschleppt) nur je ein Singulett bei $\delta = 0.79$ und 0.96 (Intensitätsverhältnis 1:2), die aufgrund der chemischen Verschiebung und des Verschwindens beim Erwärmen *Mo*-gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden.

3.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 25°C ^[6e]: Die Darstellung von Reagenz und Meßprobe erfolgte analog 2.2. in [D_8]THF aus 0.065 g (0.26 mmol) MoOCl_4 und 0.52 mmol MeLi bei -70°C . Nach Erwärmen auf 25°C in ca. 20 min wurde die Reagenzlösung 1 h bei dieser Temp. gemessen. Dem Spektrum wurden folgende Informationen entnommen (n.b. = nicht bestimmbar): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, interner Standard [D_8]THF): $\delta = 0.16$ (s, 4H, CH_4), 1.11 (m, 6H, CH_3 , Ether), 1.72 (m, 4H, CH_2 , THF), 3.36 (m, 4H, CH_2 , Ether), 3.58 (m, 4H, CH_2 , THF), 5.33 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 5.95 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 6.62 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 7.34 (d, $J = \text{n.b.}$, CH_2), 8.86 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 9.01 (d, $^2J = 14.4$ Hz, 1H, CH_2), 9.49 (d, $^2J = \text{n.b.}$, CH_2).

3.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Zusatz von 4-Methoxybenzaldehyd^[6e]: Die nach 3.2. hergestellte Reagenzlösung von 4 wurde bei

ca. 20°C im Mo/Substratverhältnis 2:1 mit 4-Methoxybenzaldehyd versetzt. Nach 1stdg. Reaktionszeit wurde bei ca. 20°C 0.5 h gemessen, wobei im Bereich $\delta = 5$ –10 die folgenden Signale erhalten wurden: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, interner Standard [D_8]THF): $\delta = 5.03$ (d, $^3J = 10.6$ Hz, 1H, Olefin- β -H, *cis*), 5.33 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 5.58 (d, $^3J = 16.9$ Hz, 1H, Olefin- β -H, *trans*), 6.65 (dd, $^3J = 16.9$, $^3J = 10.6$ Hz, 1H, Olefin- α -H), 6.85 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, aromat. H), 7.07 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, aromat. H), 7.32 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, aromat. H), 7.86 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, aromat. H), 9.88 (s, 1H, CHO).

3.4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $+25^\circ\text{C}$ ^[6e]: Die Darstellung von 4 sowie die Probenvorbereitung erfolgten analog 2.1. aus 0.08 g (0.03 mmol) MoOCl_4 und 0.6 mmol [^{13}C]MeLi in 0.7 ml THF bei -70°C . Als interner Standard diente [D_6]Benzol. Es wurde innerhalb von 20 min auf 25°C erwärmt und 2 h bei dieser Temp. gemessen. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, interner Standard [D_6]Benzol, Breitband-entkoppelt): $\delta = -5.0$ (s, CH_4), 0.0 (s, TMS), 15.2 (s, CH_3 , Ether), 25.7 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, THF), 65.8 (s, CH_2 , Ether), 68.4 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 128.3–127.6 (t, C_6D_6), 167.1 (s, MoCH_2Mo , 1,3-Molybdacyclobutan), 169.5 (s, MoCH_2Mo , 1,3-Dimolybdacyclobutan).

3.5. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach Zusatz von 4-Methoxybenzaldehyd^[6e]: Die nach 3.4. hergestellte Reagenzlösung von 4 wurde bei ca. 20°C im Mo/Substratverhältnis 2:1 mit 4-Methoxybenzaldehyd versetzt. Nach 1stdg. Reaktionszeit wurde bei ca. 20°C 0.5 h gemessen. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, interner Standard [D_6]Benzol, Breitband-entkoppelt): $\delta = 0.0$ (s, TMS), 15.2 (s, CH_3 , Ether), 25.7 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, THF), 59.8 (s, CH_3O), 65.8 (s, CH_2 , Ether), 68.4 (s, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, THF), 111.0 (s, Olefin- β -C), 115.8 (s, aromat. C), 128.3–127.6 (t, C_6D_6), 130.1 (s, Olefin- α -C), 133.3 (s, aromat. C), 165.3 (s, aromat. C), 192.5 (s, —CHO).

[1] II. Mitteilung: T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, J. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 143–148.

[2] [2a] T. Kauffmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 359–378. — [2b] T. Kauffmann in *Organometallics in Organic Synthesis* 2 (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer-Verlag, Berlin, **1989**, S. 161–163.

[3] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1986**, S. 1–2.

[4] Dies gilt auch für die chemoselektiven Carbonylolefinsierungs-Reagenzien $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{TiCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CrCl}_2$. T. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5031–5034.

[5] Diplomarbeiten, Universität Münster: [5a] R. Wieschollek, **1983**. — [5b] S. Welke, **1984**. — [5c] M. Enk, **1986**.

[6] Dissertationen, Universität Münster: [6a] R. Wieschollek, **1986**. — [6b] P. Fiegenbaum, **1987**. — [6c] J. C. Baune, **1988**. — [6d] U. Hansmersmann, **1987**. — [6e] M. Papenberg, **1991**. — [6f] M. Enk, **1989**. — [6g] S. Robbe, **1991**.

[7] C. A. McAuliffe, A. Werfali, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 87–91.

[8] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002–2005.

[9] T. Kauffmann, R. Abeln, unveröffentlichte Versuche **1988**.

[10] T. Kauffmann, T. Abel, C. Beirich, G. Kieper, C. Pahde, M. Schreer, E. Toliopoulos, R. Wieschollek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5355–5358.

[11] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 63.

[12] J. K. M. Saunders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1987**, S. 108.

[13] Lit. [12], S. 230.

[14] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 909.

[15] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159–263.

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

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

[¹⁸] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359–3370.

[¹⁹] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 531.

[²⁰] F. L. Boschke, W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, W. Simon, T. S. West, *Tabellen zur Strukturaufklärung von organischen Verbindungen*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1981**, S. H185.

[²¹] Die Vorstellung, daß die Tieffeldverschiebung einzelner Protonen der CH_2 -Liganden von carbonylolefinierenden $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexen durch H-Brückenbildung zu basischen Liganden bedingt ist, wurde erstmals von Enk^[23] geäußert.

[²²] T. Kauffmann, M. Enk, W. Kaschube, E. Toliopoulos, D. Wingermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 928–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 910.

[²³] A. J. Nielson, R. A. Anderson, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 197–198.

[²⁴] G. Hallnemo, C. Ulleni, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1621–1625.

[²⁵] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392–6394. — Die erste Phase des in Betracht gezogenen Mechanismus ist wegen der geringen Nucleophilie von Cp_2TiMe_2 im Falle von Carbonsäureestern als Substraten unwahrscheinlich. Für die zweite Reaktionsphase ist u.W. eine Analogiereaktion nicht bekannt.

[²⁶] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 882.

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

[²⁸] R. Kaiser, *Gaschromatographie in der Gasphase*, 1. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1965**, S. 209.

[138/92]