

Optisch aktive Aminocarben-Komplexe: Reagentien für die regiospezifische und diastereoselektive Synthese von γ -Lactamen

Karl Heinz Dötz* und Rita Weber

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 5. Januar 1991

Key Words: Carbene complexes / Aminocarbene complexes / Pyrrolinones / γ -Lactams

Reactions of Complex Ligands, XLIII¹⁾. – Optically Active Aminocarbene Complexes: Reagents for the Regiospecific and Diastereoselective Synthesis of γ -Lactams

Optically active pentacarbonyl[amino(aryl)carbene] complexes **2–5** of chromium have been obtained by aminolysis of methoxycarbene complexes **1** with L-amino acid esters. The

alanyl and phenylalanyl compounds **2, 3** react with 1-octyne regiospecifically and moderately diastereoselectively to give the pyrrolinones **6, 7**.

Die Anwendung von stabilen isolierbaren Carben-Komplexen in der organischen Synthese ist lange Zeit auf Alkoxy-carben-Verbindungen beschränkt geblieben²⁾. Erst seit kurzem wird auch Aminocarben-Komplexen, die allgemein durch Aminolyse von Alkoxy- oder Acyloxy-carben-Verbindungen³⁾ oder über Carbonylmetallat-Anionen⁴⁾ leicht zugänglich sind, größere Beachtung geschenkt^{2c,5)}. Sie wurden beispielsweise zur Synthese von β -Lactamen⁶⁾ und für Diels-Alder-Reaktionen⁷⁾ herangezogen. Dabei ist die Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen, von den Carbensubstituenten und vom Zentralmetall abhängig. So lassen sich, ausgehend von Amino(phenyl)carben-Komplexen, Naphthol-⁸⁾, Inden-⁹⁾, Indanon-¹⁰⁾ und Pyrrolinon-Derivate¹¹⁾ synthetisieren. Wir berichten nun über die Darstellung optisch aktiver Aminocarben-Komplexe und deren Umwandlung in γ -Lactame.

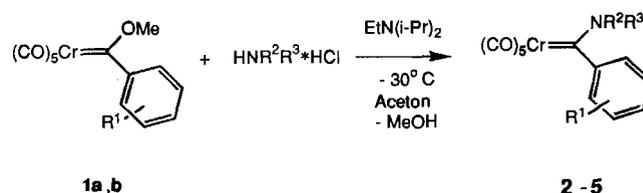
Pentacarbonyl[aryl(methoxycarbonylalkyl)carben]-Komplexe des Chroms

Bei der Synthese optisch aktiver Aminocarben-Komplexe griffen wir auf Aminosäureester aus dem „chiral pool“ zurück. Dazu wurden – in Abänderung eines bereits beschriebenen Verfahrens¹²⁾ – die Pentacarbonyl[alkoxy(aryl)carben]-Komplexe **1a, b** in Gegenwart der Hilfsbase Ethyldiisopropylamin mit Aminosäureester-hydrochloriden in Aceton bei -30°C aminolysiert (Schema 1). Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion nach 1–2 Stunden beendet. Die Aminocarben-Komplexe **2–5** werden durch Säulenchromatographie gereinigt und fallen, bedingt durch die bekannte eingeschränkte Rotation um die C_{carben}–N-Bindung¹³⁾, als bei Raumtemperatur konfigurationsstabile Konformerengemische (*E/Z*-Verhältnisse ca. 1:1) an.

Die IR-Spektren von **2–5** zeigen im Carbonylbereich die für Pentacarbonyl(aminocarben)-Komplexe typischen Absorptionsbanden, die gegenüber Alkoxy-carben-Komplexen

(z. B. **1**) langwellig verschoben sind (Tab. 1). Innerhalb der Aminocarben-Komplexe unterscheiden sich die Bandenlagen jedoch nur geringfügig.

Schema 1



Nr.	R ¹	R ²	R ³
1a	4-CH ₃		
1b	2-CH ₃		
2	4-CH ₃	H	CH(CH ₃)COOCH ₃
3	4-CH ₃	H	CH(CH ₂ C ₆ H ₅)COOCH ₃
4	4-CH ₃		CH(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂
5	2-OCH ₃	H	CH(CH ₃)COOCH ₃

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **1–5**

Nr.	A ₁	B ₁	E und A ₁	$\nu(\text{CO})$ Ester
1a)	2060 w	1986 w	1965 s	1955 vs
2a)	2057 w	1979 w	1943 vs	1927 sh 1754 w
3a)	2057 w	1979 w	1944 vs	1927 sh 1756 w
4b)	2053 w	1980 w	1950 vs	1930 sh 1760 w
5b)	2058 w	1980 w	1950 vs	1930 sh 1760 w

^{a)} In Petrolether. – ^{b)} In Diethylether.

Das Vorliegen von *E/Z*-Konformeren bei **2–5** wird aus den NMR-Spektren deutlich, die jeweils doppelte Signal-

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ-Werte, CDCl₃, int. TMS) der Carbenkomplexe 2–5

Nr.	NH	Aryl-H	N-CH	OCH ₃	Aryl-CH ₃ /OCH ₃	CH ₃ /CH ₂
2E	8.44 br (2H) ^a	6.45 d (2H) (7.65) ^b	5.18 q (1H) (7.16) ^b	3.20 s (3H)	1.93 s (3H)	1.10 d (3H) (6.9) ^b
2Z	8.44 br (2H) ^a	6.77 d (2H) (7.60) ^b	3.86 q (1H) (7.2) ^b	3.09 s (3H)	1.91 s (3H)	1.07 d (3H) (6.9) ^b
3E	8.48 br (1H)	6.7-7.05 m (10H) ^a	5.48 br (1H)	3.19 s (3H)	1.86 s (6H) ^a	1.81 m (4H) ^a
3Z	9.2 br (1H)	6.07-7.05 m (10H) ^a	4.13 br (1H)	3.10 s (3H)	1.86 s (6H) ^a	1.81 m (4H) ^a
4E	4.33 m (2H) ^a	7.16 d (1H) (7.79) ^b 7.08 d (1H) (7.83) ^b	4.52 m (2H) ^a	3.46 s (3H)	2.27 s (6H) ^a	1.77-2.00 m (7H) ^a
4Z	4.33 m (2H) ^a	6.55 dd (1H) (7.82) ^b (1.94) ^c 6.47 d (1H)(7.88) ^b (1.93) ^c	4.52 m (2H) ^a	2.97 s (3H)	2.27 s (6H) ^a	1.77-2.00 m (7H) ^a
5E	9.44 br (2H) ^a	6.6 dd (1H) ^a (7.44) ^b (1.44) ^c 6.79 dd (1H) (7.53) ^b (1.52) ^c	4.07-4.22 m (2H) ^a	3.83 s (3H)	3.79 s (3H)	1.44 d (3H)(7.14) ^b
5Z	9.44 br (2H) ^a	6.94 t (2H) (8.29) 7.03 m (2H) 7.23 m (2H)	4.07-4.22 m (2H) ^a	3.82 s (3H)	3.75 s (3H)	1.39 d (3H) (7.15) ^a

^a) Signale für *E* und *Z* nicht zu unterscheiden, die Integrale entsprechen der Summe *E* + *Z*. – ^b) ³J_{H,H} in Hz. – ^c) ⁴J_{H,H} in Hz.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten (δ-Werte, CDCl₃, int. TMS) von 2–5

Nr.	2		3		4		5	
	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z
C-Carben	286.06	280.56	287.67 ^b		274.20 ^b		283.00 ^b	
CO-trans	223.86 ^a		223.56 ^b		224.03 ^b		223.54 ^b	
CO-cis	217.65	217.62	217.48 ^b		219.68 ^b		217.07 ^a	217.03 ^a
CO-Ester	171.40	170.60	168.96 ^b		170.57 ^b		170.90 ^b	
Aryl-C1	146.99 ^b		146.92 ^b		146.96 ^b		147.89 ^b	
C2	138.34 ^b		136.57 ^b		141.08 ^b		137.60 ^b	
C3-C5	136.94 ^b		134.58 ^{a,c}	127.89 ^{a,c}	127.69 ^a	119.51 ^a	128.50 ^a	120.89 ^a
			128.21 ^{a,c}	129.39 ^{a,c}				
			129.54 ^b	127.70 ^{a,c}	127.34 ^a	120.25 ^a	128.45 ^a	120.83 ^a
			128.45 ^{a,c}	128.82 ^{a,c}				
			129.36 ^b	128.96 ^{a,c}	129.03 ^{a,c}	120.69 ^a	121.16 ^a	121.80 ^a
C6	121.16 ^a	119.16 ^a	121.43 ^a	119.25 ^a	113.42 ^a	110.86 ^a	110.99 ^a	110.85 ^a
Aryl-Me/OMe	20.90 ^b		20.92 ^b		23.20 ^b		55.17 ^b	
OMe	52.57	52.47	52.35 ^b		53.31 ^b		53.02 ^b	
NC	60.85	57.12	63.63 ^b		65.63 ^b		57.31 ^b	
CH ₃ /CH ₂	18.40	18.36	38.62 ^b		43.89 ^a	26.66 ^a	19.52 ^a	18.35 ^a
					36.12 ^a			

^a) *E/Z* nicht zugeordnet. – ^b) Nur ein Signal für *E* und *Z* zu beobachten. – ^c) Signale der beiden Aromaten nicht zugeordnet.

sätze erkennen lassen (Tab. 2, 3). Aus dem Intensitätsverhältnis entsprechender Signale eines Konformerpaars (z. B. für die Ester-OCH₃-Funktion oder die benachbarte CH-Gruppe) in den ¹H-NMR-Spektren ergibt sich, daß beide Konformere in annähernd gleichen Anteilen vorliegen. Die Zuordnung zur *E*- oder *Z*-Reihe wurde durch Spektrenvergleich mit bekannten, teilweise durch Röntgenstrukturanalyse¹⁴) untersuchten Aminocarben-Komplexen vorgenommen. Eine Konfigurationsbestimmung in Lösung ist in Analogie zu Carbonsäureamiden auf der Grundlage solvensabhängiger chemischer Verschiebungen möglich. So wurden insbesondere für N-H- und N-CH-Wasserstoffatome beim Übergang von einem isotropen zu einem aniso-

tropen Lösungsmittel unterschiedliche Verschiebungsdifferenzen für *E*- und *Z*-Konformere beobachtet^{12,15}).

Umwandlung der Aminocarben-Komplexe in γ -Lactame

Die Aminocarben-Komplexe **2**, **3** reagieren in siedendem Toluol mit 1-Octin unter Verknüpfung des Carbenliganden mit dem Alkin und einem Carbonylliganden zu den Pyrrolinonen (γ -Lactamen) **6**, **7**. Während der Reaktion wird IR-spektroskopisch das Auftreten von Aromat-Tricarbonylchrom-Komplexen beobachtet, die jedoch bei der oxidativen Aufarbeitung zerstört werden.

Das Alkin wird innerhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie regio-spezifisch mit der von der Carbenanel-

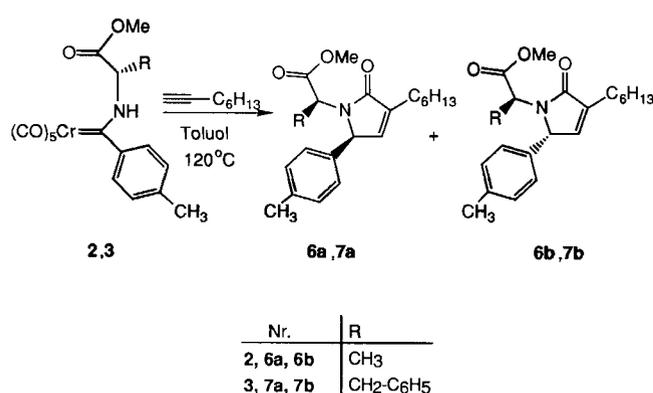
Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS) von **6** und **7**

Nr.	H-Aryl	=C-H	5-H	NCH	OCH ₃	Aryl-CH ₃	-CH ₂ -	(CH ₂) ₄	CH ₃ /CH ₂	Hex-CH ₃
6a	7.05 d (2H) (8.10) ^a	6.51 d (1H)	5.16 d (1H)	4.73 q (1H)	3.65 s	2.27 s	1.35 m	1.17 m	1.02 d (3H)	0.82 m
	7.00 d (2H) (8.12) ^a	(1.64) ^a	(1.73) ^a	(7.48) ^a	(3H)	(3H)	(2H)	(8H)	(7.47) ^a	(3H)
6b	7.06 d (2H) (7.79) ^a	6.50 d (1H)	4.92 d (1H)	4.32 q (1H)	3.39 s	2.27 s	1.51 m	1.25 m	1.39 d (3H)	0.82 m
	6.97 d (2H) (7.83) ^a	(1.63) ^a	(1.61) ^a	(7.41) ^a	(3H)	(3H)	(2H)	(8H)	(7.55) ^a	(3H)
7ab	6.94 d ^b (7.81) ^a	6.43 d (1H)	4.48 d (1H)	4.52 dd (1H)	3.60 s	2.24 s	1.47 m	1.12-	3.26 dd (2H)	0.83 m
	6.84 d (8.09)	(1.7) ^a	(1.81)	(6.42) (9.66) ^a	(3H)	(6H) ^b	(4H) ^b	1.19 m	(9.74) (6.43) ^a	(6H) ^b
	6.71 d (8.04) ^a	6.34 d (1H)	4.01 d (1H)	4.11 dd (1H)	3.42 s			(16H) ^b	3.60 d (2H)	
	7.02-7.22 m ^b	(1.65) ^a	(1.78)	(6.52) (9.45) ^a	(3H)				(9.63) ^a	

^a) $^3J_{\text{H,H}}$ in Hz. — ^b) Nur ein Signal für beide Isomere, Integral entspricht der Summe **a** + **b**.

lierung her bekannten Orientierung (Verknüpfung des Carbenkohlenstoffatoms mit dem sterisch weniger abgeschirmten Alkinkohlenstoffatom)¹⁶⁾ in den Fünfring eingebaut. Dies folgt aus den Kopplungskonstanten der vicinalen Wasserstoffatome 4-H und 5-H ($^3J = 1.7 \text{ Hz}$)¹⁷⁾ und aus der Dublettstruktur des 5-H-Signals in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 4).

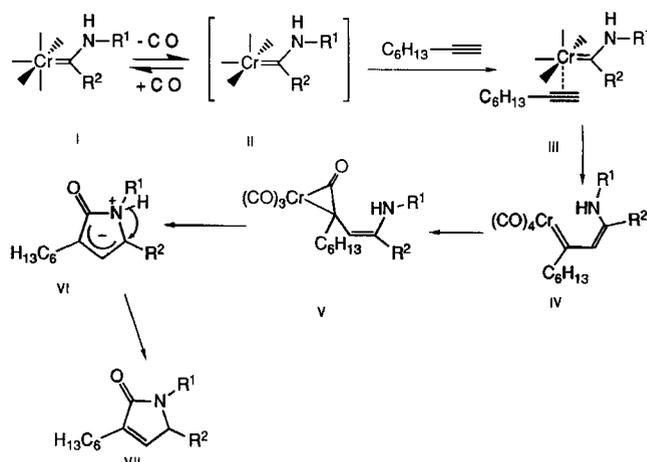
Schema 2



Während der Einbau der Alkinkomponente in den Fünfring regiospezifisch erfolgt, wird der Carbenkohlenstoff mit einer nur mäßigen Diastereoselektivität (15% de) in das neue stereogene Zentrum umgewandelt. Die Diastereomeren **6a**, **b** können radialchromatographisch getrennt werden. Für die Strukturzuordnung der Isomeren wurden die chemischen Verschiebungen der α -ständigen Methylgruppen innerhalb der Aminosäurefunktionen herangezogen. Im vorzugsweise gebildeten Isomer **6a** erscheint dieses Signal im Vergleich zur Resonanz des Mindermengen-Isomers **6b** um 0.37 ppm nach höherem Feld verschoben. Dies läßt sich mit dem Anisotropie-Einfluß der Tolygruppe erklären, in deren abschirmenden Bereich der α -Methylsubstituent der Aminosäureester-Funktion in **6a** im zeitlichen Mittel zu liegen kommt. Das Signal des N-CH-Wasserstoffatoms ist in **6a** gegenüber **6b** entsprechend tieffeldverschoben. Ähnliche Verschiebungsdifferenzen werden für die Benzylprotonen und die N-CH-Wasserstoffatome des Diastereomerenpaares **7a**, **b** beobachtet, das chromatographisch nicht aufgetrennt wer-

den konnte. Die Formulierung der Reaktionsprodukte als 3-Pyrrolin-2-one wird durch das Auftreten eines für ungesättigte γ -Lactame charakteristischen Carbonylsignals¹⁸⁾ bei δ ca. 170 in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 5) sowie durch die Absorptionsfrequenzen bei 1692 cm^{-1} in den IR-Spektren gestützt.

Schema 3



Die Bildung des Lactamgerüsts kann über eine Reaktionsfolge (Schema 3) verständlich gemacht werden, die nach einer primären Decarbonylierung von **I** zu **II** und einer Alkinkoordination (**III**) unter Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung^{2,19)} zur Enaminocarben-Zwischenstufe **IV** führt. Möglicherweise wird hier die für die spätere Cyclisierung zum γ -Lactam erforderliche Z-Konfiguration der aus der Alkin-Carben-Verknüpfung entstandenen C=C-Bindung durch eine Chelatisierung zum Cr-N-Fünfring begünstigt. Im nächsten Schritt ist eine Carben-Carbonyl-Kopplung²⁰⁾ zum metallkoordinierten Vinylketen **V** denkbar, das unter Entmetallierung und Cyclisierung das ungesättigte γ -Lactam **VII** liefert. Der Aufbau von Pyrrolinonen aus Carbonyl-Aminocarben-Komplexen und Alkinen ist nicht auf Chrom-Templatzentren beschränkt, wie vorläufige Untersuchungen an *N*-Boc-aktivierten Aminocarben-Komplexen des Molybdäns zeigen²¹⁾.

Tab. 5. ¹³C-NMR-Daten (δ-Werte, CDCl₃, int. TMS) von 6 und 7

Nr.	6a	6b	7ab
CO	172.09 ^{a)} 171.67 ^{a)}	173.23 ^{a)} 172.61 ^{a)}	171.83 ^{a)d)} 170.45 ^{a)d)}
Aryl-C u. -C=C	140.58/	142.17/	141.08 ^{a)} /140.81 ^{a)}
C1/C4	138.65	138.30	138.37 ^{a)} /138.11 ^{a)}
C2/C3	127.78/	127.28/	138.04 ^{a)} /131.97 ^{a)}
	129.40	129.64	129.30 ^{a)} /129.27 ^{a)}
	138.40 ^{b)} /	137.57 ^{b)} /	129.02 ^{a)} /128.97 ^{a)}
	132.06 ^{c)}	134.00 ^{c)}	127.67 ^{a)} /126.33 ^{a)}
NQH	64.65	64.18	64.89 ^{a)} /65.03 ^{a)}
NC-Ring	50.07	50.57	52.02 ^{a)} /52.20 ^{a)}
OCH ₃	51.92	52.31	55.93 ^{a)} /56.70 ^{a)}
Aryl-CH ₃	31.56	31.56	31.56 ^{d)}
CH ₃ /CH ₂	21.13	21.20	35.46 ^{a)} /35.48 ^{a)}
-CH ₂ -	28.95	29.05	28.85 ^{d)}
-(CH ₂) ₄ -	27.36/	27.48/	27.43 ^{a)} /27.40 ^{a)}
	25.42	25.53	25.35 ^{d)} 22.56 ^{d)}
	22.53/	22.65/	21.11 ^{d)}
	15.33	16.04	
-CH ₃	14.02	14.15	14.03 ^{a)}

^{a)} Signale nicht zuzuordnen. — ^{b)} C=C. — ^{c)} =CH. — ^{d)} Nur ein Signal für beide Isomere zu beobachten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden — soweit Metallkomplexe vorlagen — unter Schutzgas (N₂ oder Ar) mit getrockneten N₂-gesättigten Lösungsmitteln und N₂-beladenen Adsorbentien (Kieselgel 60, Fa. Merck) ausgeführt. — Radialchromatographie: Chromatotron, Modell 7924 T (Fa. Harrison Research), Kieselgel-60-PF₂₅₀-beschichtete Chromatographiescheiben (Merck). — IR: Perkin Elmer 218 und IFS 88. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 300 und Bruker AC 400. — MS: Varian MAT CH 7A und Varian MAT 711.

Allgemeine Darstellung der Aminocarbenkomplexe 2–5: Zu einer Lösung von 1,5 g (4,6 mmol) **1** in Aceton werden bei –30 °C 5 mmol des Aminosäureester-hydrochlorids und 1 ml Ethyldiisopropylamin gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch eine halbe Stunde, wobei sich die Lösung von Tiefrot nach Gelb verfärbt. Nach Filtration über Kieselgel wird das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Chromatographie über Kieselgel mit Petrolether/Diethylether (3:1) bei –10 °C liefert die Aminocarbenkomplexe als gelbe Öle in Ausbeuten von 50–85% (analytische Daten siehe Tab. 6).

Tab. 6. Analytische Daten von 2–5

Nr.	Ausbeute bez. auf 1	Summenformel	Mol-masse ^{a)}	Analysendaten		
				Gef.	(Ber.)	
				C	H	N
2	85 %	C ₁₇ H ₁₅ NO ₇ Cr	397	51.88 (51.39)	3.78 (3.81)	3.33 (3.52)
3	82 %	C ₂₃ H ₁₉ NO ₇ Cr	473	58.78 (58.36)	4.48 (4.05)	2.92 (2.96)
4	50 %	C ₁₉ H ₁₇ NO ₇ Cr	423	b)		
5	80 %	C ₁₇ H ₁₅ NO ₈ Cr	413	49.74 (49.40)	3.37 (3.66)	3.06 (3.38)

^{a)} Massenspektrometrisch. — ^{b)} Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

2-[3-Hexyl-2,5-dihydro-5-(4-methylphenyl)-2-oxo-1H-pyrrol-1-yl]propionsäure-methylester (6): Eine Lösung von 0.11 g (0.28 mmol) **2** und 0.05 ml (0.34 mmol) 1-Octin in 50 ml Toluol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Dann rührt man 20 h bei Raumtemp. an der Luft und filtriert anschließend über Celit. Aus den Integralen der Signale der Vinyl- und Allylprotonen im NMR-Rohspektrum ergibt sich ein de-Wert von 15%. Die Diastereomeren werden nach Radialchromatographie mit Petrolether/Diethylether (3:1) als farblose Öle analysenrein erhalten; Ausb. 0.074 g (45%, bezogen auf **2**). — IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ = 1746 cm⁻¹ (Ester), 1692 (Lactam). — EI-MS: *m/z* = 343 [M⁺].

C₂₁H₂₉NO₃ (343.5) Ber. C 73.44 H 8.51 N 4.08
Gef. C 73.25 H 8.58 N 4.07

2-[3-Hexyl-2,5-dihydro-5-(4-methylphenyl)-2-oxo-1H-pyrrol-1-yl]-3-phenylpropionsäure-methylester (7): Darstellung analog **6** liefert das Diastereomerenmisch 7a, b, das durch Radialchromatographie nicht getrennt werden konnte; Ausb. 26 mg (26%, bezogen auf **3**). — IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm⁻¹ (Ester), 1692 (Lactam). — EI-MS: *m/z* = 419 [M⁺].

C₂₇H₃₃NO₃ (419.6) Ber. C 77.30 H 7.93 N 3.34
Gef. C 77.23 H 8.09 N 3.08

CAS-Registry-Nummern

1a: 29160-36-9 / **1b:** 133421-52-0 / **2(E):** 133421-53-1 / **2(Z):** 133520-67-9 / **3(E):** 133421-54-2 / **3(Z):** 133520-68-0 / **4(E):** 133421-55-3 / **4(Z):** 133520-69-1 / **5(E):** 133421-56-4 / **5(Z):** 133421-57-5 / **6a:** 133421-49-5 / **6b:** 133445-32-6 / **7a:** 133421-56-8 / **7b:** 133421-51-9 / 1-Octin: 629-05-0 / L-Alanin, Methylester, Hydrochlorid: 2491-20-5 / L-Phenylalanin, Methylester, Hydrochlorid: 7524-50-7 / L-Prolin, Methylester, Hydrochlorid: 2133-40-6

- XLII. Mitteilung: K. H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- Übersichten: ^{2a)} K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587. — ^{2b)} W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (L. Liebeskind, Hrsg.), vol. 1, JAI Press, Greenwich 1989. — ^{2c)} K. H. Dötz, *New. J. Chem.* **14** (1990) 433.
- E. O. Fischer, J. A. Connor, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 578.
- R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **7** (1988) 702.
- K. H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **38** (1990) 872.
- ^{6a)} L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1109. — ^{6b)} L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. Lombart, R. Imwinkelried, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2264.
- K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **46** (1990) 1235.
- K. H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1385.
- W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. Toole, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5485.
- A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5915.
- B. Denise, R. Goumont, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **377** (1989) 89.
- E. O. Fischer, K. Weiss, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1277.
- C. G. Kreiter, *Habilitationsschrift*, Techn. Univ. München, 1971.
- U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes* (K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- H. G. Erben, *Dissertation*, Techn. Univ. München 1988.
- ^{16a)} K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **247** (1983) 187. — ^{16b)} W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7677.
- J. C. Gilbert, B. K. Blackburn, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3656.
- E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin 1986.
- P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **101** (1989) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 908.
- H. Fischer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 874.
- K. H. Dötz, F. Kroll, unveröffentlichte Ergebnisse.

[19/91]