

SÄUREINDUZIERTE CARBIN-ACYLUMWANDLUNG

FRITZ R. KREISSL*, WERNER J. SIEBER, HANS KELLER, JÜRGEN RIEDE
und MATTHIAS WOLFGRUBER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Juli 1986)

Summary

The reaction of dicarbonyl- and carbonyl(trimethylphosphine)(cyclopentadienyl)-carbyne complexes of molybdenum and tungsten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}\equiv\text{CR}$ ($n = 0, 1$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5$) with protic nucleophiles HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{CCl}_3\text{COO}$) leads, through a combined protonation/carbon-carbon coupling reaction, to η^2 -acyl complexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{1-n}\text{X}_2(\text{PMe}_3)_n\text{M}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{R})$. The reaction conditions, the results of the spectroscopic measurements and the X-ray structure of $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{Cl}_2)\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CH}_3)$ are reported.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Dicarbonyl- bzw. Carbonyl(trimethylphosphin)(cyclopentadienyl)carbinokomplexen von Molybdän und Wolfram $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}\equiv\text{CR}$ ($n = 0, 1$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5$) führt mit protischen Nukleophilen HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{CCl}_3\text{COO}$) in einer kombinierten Protonierungs/Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion zu neuen η^2 -Acylkomplexen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{1-n}\text{X}_2(\text{PMe}_3)_n\text{M}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{R})$. Neben den Darstellungsbedingungen und den spektroskopischen Untersuchungen wird das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{Cl}_2)\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CH}_3)$ mitgeteilt.

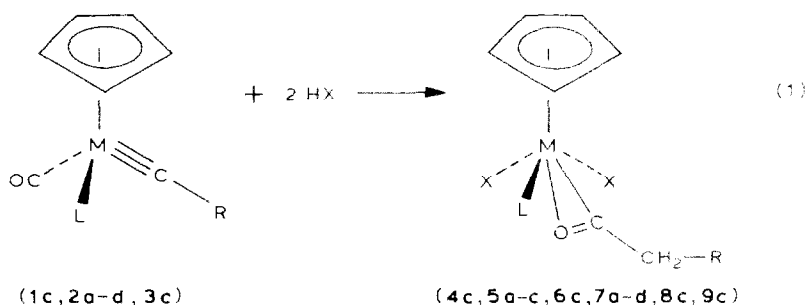
Einleitung

trans-Halogenosubstituierte [1,2] sowie kationische Carbinokomplexe [3,4] weisen im Carbinokohlenstoff ein elektrophiles Zentrum auf, für dessen nukleophilen Angriff zahlreiche Beispiele bekannt sind [2,5–9]. Im Gegensatz hierzu verfügen cyclopentadienylsubstituierte Vertreter über eine hohe Ladungsdichte am Carbin-C-Atom [10]. Für elektrophile Reaktionsweisen jedoch sind nur vereinzelte Beispiele bekannt, die zu entsprechenden Carben- [11–15] bzw. zweikernigen Alkinkomplexen

[16] führen. Wir berichten nun über den elektrophilen Angriff von Protonen am Carbinkohlenstoff in cyclopentadienyl-substituierten Molybdän- und Wolframcarbinkomplexen, welcher in glatter Reaktion zu η^2 -Acylkomplexen [17] führt.

Präparative Ergebnisse

Ausgewählte Dicarbyl(cyclopentadienyl)- bzw. Carbonylcyclopentadienylcarbinkomplexe von Molybdän und Wolfram (**1c-3c**) [18-20] setzen sich mit koordinierenden Brönstedtsäuren wie Chlorwasserstoff, Trifluor- bzw. Trichloresigsäure in ausgezeichneten Ausbeuten zu orangeroten bis rosafarbenen η^2 -Acylkomplexen (**4c-8c**) um. Diese fallen als diamagnetische Feststoffe an, welche sich gut in Dichlormethan oder Aceton lösen und hierbei eine zum Teil ausgeprägte Thermolabilität und Sauerstoffempfindlichkeit aufweisen.



	a	b	c	d
R	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₅ H ₄ CH ₂	C ₃ H ₅

1: M = Mo, L = CO; **2**: M = W, L = CO; **3**: M = W, L = PMe₃;

4c: M = Mo, L = CO, X = Cl; **5a-c**: M = W, L = CO, X = Cl;

6c: M = Mo, L = CO, X = CF₃COO; **7a-d**: M = W, L = CO, X = CF₃COO;

8c: M = W, L = CO, X = CCl₃COO; **9c**: M = W, L = PMe₃, X = Cl

Zusammensetzung und Struktur werden durch Elementaranalyse, Infrarot-, Proton-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie im Falle von **5a** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

In den Infrarot-Lösungsspektren zeigen die neuen Acylverbindungen (**4c-8c**) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 1) jeweils nur eine sehr intensive Bande für den Carbonylliganden, welche infolge ausgeprägter Positivierung des Metalls stark nach höheren Frequenzen verschoben ist. Der Einfluss des Metalls und des Substituenten R auf die Lage der Absorption ist nicht signifikant.

TABELLE 1. $\nu(\text{CO})$ ABSORPTIONEN DER ACYLKOMPLEXE IN CH_2Cl_2 (cm^{-1})

Komplex	M-CO	Komplex	M-CO
4c	2054vs	7a	2045vs
5a	2035vs	7b	2072vs
5b	2038vs	7c	2052vs
5c	2038vs	7d	2047vs
6c	2065vs	8c	2045vs

¹H-NMR-Spektren

In den Protonenspektren (Tab. 2) der η^2 -Acylkomplexe **4c–9c** erscheint gegenüber der Ausgangscarbinverbindung ein zusätzliches Signal für die Methylengruppe, welches aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz beider Protonen verbreitert oder in Form von zwei getrennten Singulets auftritt.

¹³C-NMR-Spektren

Die entscheidenden Hinweise auf die Konstitution der η^2 -Acylkomplexe liefern die ¹³C-¹H-NMR-Spektren in Dichlormethan (Tab. 3). Die Resonanzen der Cyclopentadienyl- und der Substituenten-R-Kohlenstoffatome werden gegenüber denen im Ausgangscarbinkomplex nur geringfügig verschoben. Hingegen erfährt das Signal des ehemaligen Carbinkohlenstoffatoms bei der Carbin/Acyl-Umwandlung eine drastische Hochfeldverschiebung von ca. 250 ppm, die vornehmlich auf die geänderte Hybridisierung von *sp* nach *sp*³ zurückzuführen ist. Verschiebungsdifferenzen ähnlicher Größenordnung finden sich zwischen Metallcarben- und Metallalkyl- sowie zwischen Metallcarbin- und Metallhalbylid-Kohlenstoffatomen [21–23]. Die Resonanzen bei δ 200 und 275 ppm werden nach einem Vergleich der Acylverbindungen **4c–8c** mit **9c** dem Metall-Carbonyl- bzw. dem Acylkohlenstoff zugeordnet.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER η^2 -ACYLKOMPLEXE **4c–9c** IN CD_2Cl_2 (Chemische Verschiebungen relativ $\text{CDHCl}_2 = 5.40$ ppm. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

Komplex	C_6H_n	C_5H_5	CH_2	CH_3	PCH_3
4c	7.20 (4s)	5.65 (5s)	4.30 (2s)	2.50 (3s)	
5a		5.70 (5s)	3.53 (2q)	1.48 (3t)	
5b	7.48 (5m)	5.48 (5s)	4.79 (1br)		
			4.71 (1br)		
5c	7.33 (4m)	5.50 (5s)	4.72 (1br)	2.45 (3s)	
			4.68 (1br)		
7a		5.85 (5s)	3.77 (1q)	1.53 (3t)	
			3.67 (1q)		
7b	7.56 (5m)	5.65 (5s)	5.00 (2br)		
7c	7.35 (4s)	5.60 (5s)	4.93 (2br)	2.50 (3s)	
7d		5.90 (5s)	3.60 (2d/7)	1.53–0.33 (5m)	
8c	7.34 (4s)	5.85 (5s)	4.98 (1br)	2.44 (3s)	
			4.95 (1br)		
9c	7.30 (4s)	5.21 (5d/3.4)	4.57 (2br)	2.42 (3s)	1.31 (9d/10.3) ^a

^a $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

TABELLE 3

^{13}C -(^1H)-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN **4e-9c** IN DICHLORMETHAN (Chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

Komplex	C_{Acyl}	M-CO	CO	C_6H_6	CF_3	C_5H_5	CH_2	CH_3/CH_n	PCH_3
5b	277.9	198.3	—	132.9, 130.3 130.0, 129.0	—	95.5	50.3	—	—
5c	277.9	198.3	—	138.8, 130.5 130.0, 129.5	—	95.4	49.7	21.5	—
7a	278.3	201.7	—	—	115.4(q/285.6) ^a 115.0(q/285.6) ^a	96.2	38.0	10.4	—
7c	276.3	200.7	162.5(q/14.6) ^a (60.8(q/14.6) ^a	138.6, 130.0 129.6, 129.0	115.2(q/289.1) ^a 114.7(q/289.1) ^a	96.0	48.5	20.9	—
7d	278.6	201.9	—	—	116.1(q/288.1) ^a 115.5(q/290.2) ^a	96.7	48.6	8.5 5.9	—
8c	276.7	201.7	—	138.8, 130.4 130.1, 129.6	166.2, 165.1	96.4	48.7	21.5	—
9c	276.9 (d/6.8) ^b	—	—	138.1, 131.4 130.3, 130.2	—	93.8	49.0	21.5	14.8 (d/34.2) ^b

^a $J(\text{C}^{13}-\text{C}^{13})$, ^b $J(\text{C}^{13}-\text{P}^{31}\text{C})$.

Massenspektren

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der Acylkomplexe **6c**, **7c** und **9c** zeigen beim elektronenstossinduzierten Zerfall die jeweiligen Molekülionen, gefolgt von der CO-Abspaltung bei **6c** und **7c**. Für die Komplexe **5b** und **7a** beobachtet man als Signale mit der höchsten relativen Masse die Fragmentationen $[M - CO]^+$ bei $m/z = 438$ bzw. $m/z = 532$.

Röntgenstrukturanalyse

Der spektroskopisch abgeleitete Molekülaufbau der η^2 -Acylkomplexe **3c–7c** wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Carbonyl(dichloro)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ethylacyl)wolfram (**5a**) bestens bestätigt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sowie die Struktur sind der Tabelle 4 bzw. der Fig. 1 zu entnehmen. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-50962, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Der Komplex **5a** weist am Metallatom die Geometrie einer pseudoquadratischen Pyramide auf, in welcher der Acylligand eine Koordinationsstelle besetzt und die beiden Chloroliganden sich in gegenseitiger *cis*-Stellung befinden. Die η^2 -Koordination folgt eindeutig aus dem gegenüber einer Wolfram–Kohlenstoff-Einfachbindung verkürzten W–C(3)-Abstand von 199.9(8) pm (zum Vergleich: W–C-Einfachbindungsabstand: 2.258(14) Å in $W(CH_2CMe_3)(=CH_2CMe_3)(\equiv CMe_3)(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$ [24]) und aus der W–O(3)-Bindungslänge von 216.7(6) pm. Gleichzeitig erfolgt eine Aufweitung der C(3)–O(3)-Doppelbindung auf 124.6(9) pm, welche somit signifikant länger als der entsprechende C=O-Abstand in $Fe(COCH_3)(CO)_2(HBpz_3)$ (1.139(5) Å) [25]) ist. Am Acyl-C(3)-Kohlenstoff beobachtet man eine deutliche Abweichung von der Geometrie eines sp^2 -Kohlenstoffs; der W–C(3)–O(3)-Winkel gleicht mit $80.2(5)^\circ$ dem entsprechenden Wert in $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\eta^5-COCH_3)Cl$ [26] bzw. $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(\eta^2-COCH_3)$ [27]; er ist jedoch um 5° kleiner als der entsprechende

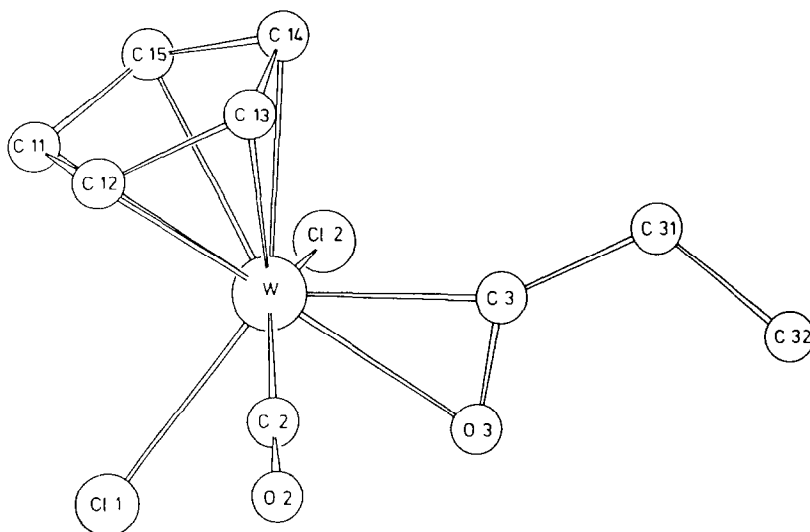


Fig. 1. Struktur von **5a**.

TABELLE 4
DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON **5a**

W–Cl(1)	2.451(2)	W–C(11)	2.367(8)
W–Cl(2)	2.475(2)	W–C(12)	2.292(8)
W–C(2)	2.048(8)	W–C(13)	2.256(8)
W–C(3)	1.999(8)	W–C(14)	2.277(8)
W–O(3)	2.167(6)	W–C(15)	2.363(9)
C(2)–O(2)	1.122(10)	C(3)–O(3)	1.246(9)
C(3)–C(31)	1.485(12)	C(31)–C(32)	1.497(13)
Cl(1)–W–Cl(2)	83.2(1)	Cl(2)–W–O(3)	78.9(2)
Cl(1)–W–C(2)	84.1(2)	Cl(2)–W–C(2)	153.8(2)
Cl(1)–W–O(3)	89.7(2)	C(2)–W–C(3)	84.8(3)
Cl(1)–W–C(3)	124.2(2)	C(3)–W–O(3)	34.5(3)
Cl(2)–W–C(3)	83.5(2)	C(2)–O(2)–W	178.5(7)
W–C(3)–C(31)	154.0(6)	W–C(3)–O(3)	80.2(5)
O(3)–C(3)–C(31)	125.8(7)		

Winkel in $[(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ [28]. Die restlichen beiden Winkel W–C(3)–C(31) und C(31)–C(3)–O(3) betragen 154.0(6) und 125.88(7)°.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in gereinigter Argonatmosphäre mit getrockneten (Na/K-, Na/Pb-Legierung, P_4O_{10}) und argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin–Elmer-Modell 283B. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL PMX 60. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: JEOL FX 60, JEOL FX 90Q. Massenspektren: Varian MAT 311A.

1. Carbonyl(dichloro)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylbenzylacyl)molybdän (**4c**)

Eine Lösung von 0.5 g (1.56 mmol) **1c** in 50 ml Ether versetzt man bei -78°C unter Rühren mit 1 ml einer 3.5 N etherischen Chlorwasserstofflösung, wobei die Farbe von Orangerot nach Rosa umschlägt und ein rosa Niederschlag ausfällt. Nach 10 Min dekantiert man und reinigt den Niederschlag durch mehrmaliges Waschen mit je 50 ml Pentan und Ether bei -78°C . Trocknen im Hochvakuum ergibt **3c** als rosafarbenes Pulver. Ausbeute: 0.54 g (89% bez. auf **1c**). Gef.: C, 46.49; H, 3.95. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Mo}$ (393.1) ber.: C, 45.83; H, 3.59%.

2. Carbonyl(dichloro)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ethylacyl)wolfram (**5a**)

Zu einer Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **2a** in 20 ml Dichlormethan gibt man bei -40°C 1 ml einer 3.5 N etherischen Chlorwasserstofflösung, rührt 5 Min und entfernt dann im Hochvakuum das Lösungsmittel und überschüssigen Chlorwasserstoff. Der Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und mit Ether/Pentan das Rohprodukt ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan erhält man orangerote Kristalle. Ausbeute: 0.39 g (96% bez. auf **2a**). Gef.: C, 26.86; H, 2.51; Cl, 17.34; O, 7.90; W, 45.40. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{W}$ (404.94) ber.: C, 26.70; H, 2.49; Cl, 17.51; O, 7.90; W, 45.40%.

3. Carbonyl(dichloro)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -benzylacyl)wolfram (**5b**)

0.5 g (1.27 mmol) **2b** werden bei Raumtemperatur mit 1 ml etherischer Chlorwas-

serstofflösung umgesetzt und analog 2. aufgearbeitet. Hellrosa Kristalle. Ausb.: 0.54 g (92% bez. auf **2b**). Gef.: C, 35.90; H, 2.61; Cl, 14.72; O, 6.87; W, 39.34. $C_{14}H_{12}Cl_2O_2W$ (467.0) ber.: C, 36.00; H, 2.59; Cl, 15.18; O, 6.85; W, 39.36%.

4. *Carbonyl(dichloro)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylbenzylacyl)wolfram (5c)*

Wie unter 2. beschrieben werden 0.41 g (1.0 mmol) **2c** mit 1 ml etherischer Chlorwasserstofflösung umgesetzt und aufgearbeitet. Orange Kristalle. Ausb.: 0.44 g (92% bez. auf **2c**). Gef.: C, 36.50; H, 3.06; Cl, 14.41; O, 6.71; W, 38.51. $C_{15}H_{14}Cl_2O_2W$ (481.03) ber.: C, 37.45; H, 2.93; Cl, 14.74; O, 6.65; W, 38.22%.

5. *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)(η^2 -4-methylbenzylacyl)molybdän (6c)*

Bei $-78^\circ C$ wird eine Lösung von 0.5 g (1.56 mmol) **1c** mit 0.2 ml Trifluoressigsäure in 50 ml Ether umgesetzt und das orange Rohprodukt mit Ether/Pentan extrahiert. Die weitere Reinigung durch Umkristallisieren und Trocknen im Hochvakuum ergibt **6c** als oranges Pulver. Ausb.: 0.80 g (93% bez. auf **1c**). Gef.: C, 42.68; H, 2.95. $C_{19}H_{14}O_6F_6Mo$ (548.22) ber.: C, 41.60; H, 2.57%.

6. *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)(η^2 -ethylacyl)wolfram (7a)*

0.33 g (1.00 mmol) **2a** werden mit 0.2 ml Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Aufarbeitung analog 5. liefert **7a** als gelb-oranges Kristallpulver. Ausb.: 0.53 g (94% bez. auf **2a**). Gef.: C, 27.92; H, 1.85; F, 20.60; W, 32.94. $C_{13}H_{10}F_6O_6W$ (560.06) ber.: C, 27.88; H, 1.80; F, 20.35; W, 32.83%.

7. *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)(η^2 -benzylacyl)wolfram (7b)*

0.5 g (1.27 mmol) **2b** werden mit 0.2 ml Trifluoressigsäure analog 5. umgesetzt und aufgearbeitet. Oranges Kristallpulver. Ausb.: 0.75 g (95% bez. auf **2b**). Gef.: C, 34.73; H, 2.03; F, 18.39; W, 29.32. $C_{18}H_{12}O_6F_6W$ (622.13) ber.: C, 34.75; H, 1.94; F, 18.32; W, 29.55%.

8. *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)(η^2 -4-methylbenzylacyl)wolfram (7c)*

Bei Raumtemperatur werden 0.41 g (1.00 mmol) **2c** mit 0.2 ml Trifluoressigsäure zur Reaktion gebracht. Die zu 5. analoge Aufarbeitung ergibt **7c** als orangen Feststoff. Ausb.: 0.59 g (93% bez. auf **2c**). Gef.: C, 35.90; H, 2.28; F, 18.12; W, 29.17. $C_{19}H_{14}F_6O_6W$ (636.16) ber.: C, 35.87; H, 2.22; F, 17.92; W, 28.90%.

9. *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)(η^2 -cyclopropyl-methylacyl)wolfram (7d)*

Analog 5. werden 0.62 g (1.74 mmol) **2d** mit 0.2 ml Trifluoressigsäure versetzt und aufgearbeitet. Hellgelbe Kristalle. Ausb.: 0.94 g (92% bez. auf **2d**). Gef.: C, 30.96; H, 2.08; F, 19.71; W, 31.41; $C_{15}H_{12}F_6O_6W$ (586.10) ber.: C, 30.74; H, 2.06; F, 19.45; W, 31.37%.

10. *Carbonyl(bistrichloracetato)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylbenzylacyl)wolfram (8c)*

Zu 1.08 g (2.64 mmol) **2c** in 50 ml Dichlormethan wird bei $-30^\circ C$ 1 ml Trichloressigsäure gegeben. Aus der eingengten CH_2Cl_2 -Lösung fällt man mit Ether/Pentan das Rohprodukt aus und arbeitet analog zu 5. auf. Orangerotes Pulver. Ausb.: 1.82 g (94% bez. auf **2c**). Gef.: C, 31.26; H, 1.99; Cl, 28.74; O, 13.03; W, 25.27. $C_{19}H_{14}Cl_6O_6W$ (734.89) ber.: C, 31.05; H, 1.92; Cl, 28.94; O, 13.06; W,

25.02%.

11. *Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)(η^2 -4-methylbenzylacetyl)wolfram (9c)*

0.30 g (0.66 mmol) **3c** werden wie unter 1. beschrieben mit etherischer HCl umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb.: 0.33 g (95% bez. auf **3c**). Gef.: C, 38.23; H, 4.11. C₁₇H₂₃Cl₂OPW (529.10) ber.: C, 38.59; H, 4.38%.

Dank

Wir danken Frh. Graf, Frh. Kreibich und Herrn Barth für die Durchführung der elementaranalytischen bzw. massenspektroskopischen Untersuchungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme einiger NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 2 E.O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 857.
- 3 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck, und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3089.
- 4 F.R. Kreissl in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 5 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 6 F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 305; F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3283.
- 7 E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 197.
- 8 E.O. Fischer und W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 311.
- 9 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 10 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4677.
- 11 S.J. Holmes, D.N. Clark, H.W. Turner und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6322; S.J. Holmes und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4599; S.J. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wassermann, *Organometallics*, 3 (1984) 476.
- 12 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und J.L. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6570.
- 13 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- 14 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 15 F.R. Kreissl und H. Keller, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 16 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, J. Moore und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C37.
- 17 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 18 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 19 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 20 W.J. Sieber, Dissertation TU München, 1984.
- 21 B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 22 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 142.
- 23 F.R. Kreissl, K. Eberl und P. Stückler, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 654.
- 24 M.R. Churchill und W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 321.
- 25 F.A. Cotton, B.A. Frenz und A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 161.
- 26 G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2297.
- 27 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946.
- 28 E. Carmona Guzman, G. Wilkinson, R.D. Rogers, W.E. Hunter, M.J. Zaworotke und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 229.