

## Der Kohlenmonoxidligand als Baustein für Alkenylketonverbindungen

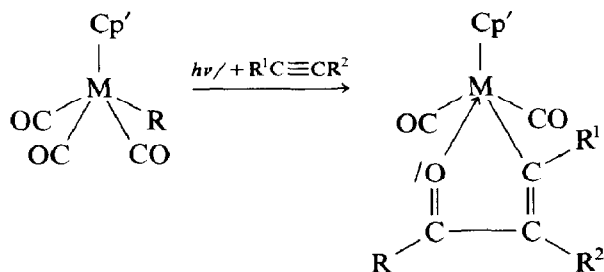
Helmut G. Alt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,  
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 13. April 1989)

Carbonylliganden von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen sind hervorragend für thermische oder photoinduzierte Substitutionsreaktionen geeignet, wobei das substituierende Substrat ein Molekül mit einer Doppel- oder Dreifach-Bindung oder ein  $n$ -Donor sein kann [1].

Unter diesem Aspekt setzten wir erstmals 1975 Carbonyl-Alkylkomplexe des Typs  $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$  (Indenyl);  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) mit Acetylenen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) um und erwarteten CO-Substitutionsprodukte. Die photoinduzierten Reaktionen dieser Alkylkomplexe mit Acetylenen (vgl. [2]) lieferten jedoch bei Raumtemperatur vorwiegend 1/1-Addukte, die als metallacyclische Alkenylketonkomplexe identifiziert werden konnten [3–13].



( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ;  
 $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ )

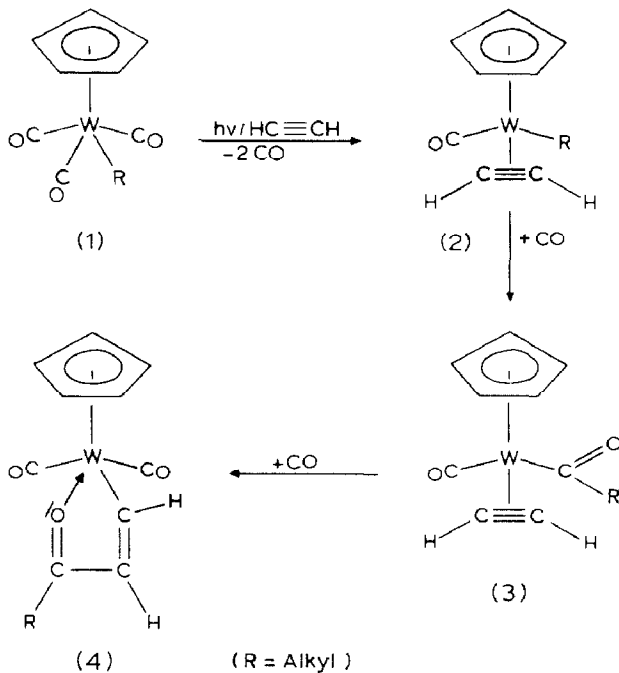
Bei dieser Reaktion wurde also in einem einzigen Schritt aus einem Carbonylliganden, dem Alkyliganden und dem Alkin ein Alkenylketonligand synthetisiert.

Wie läuft diese Reaktion ab?

### Der Reaktionsmechanismus

Bei der Klärung der Frage, wie die zur Produktbildung nötigen C–C-Verknüpfungsreaktionen zustandekommen, erwiesen sich die Umsetzungen mit den Wolframkomplexen  $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$  als sehr vorteilhaft, weil sich bei geeigneten

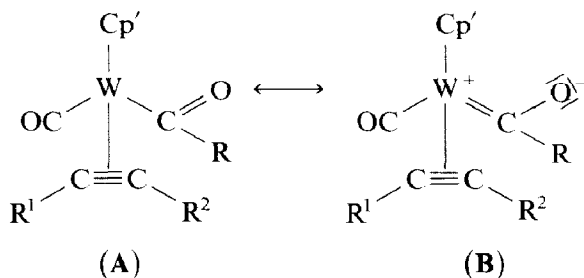
Reaktionsbedingungen die auftretenden Zwischenverbindungen isolieren und charakterisieren lassen. Dies soll an folgendem Beispiel vorgeführt werden:



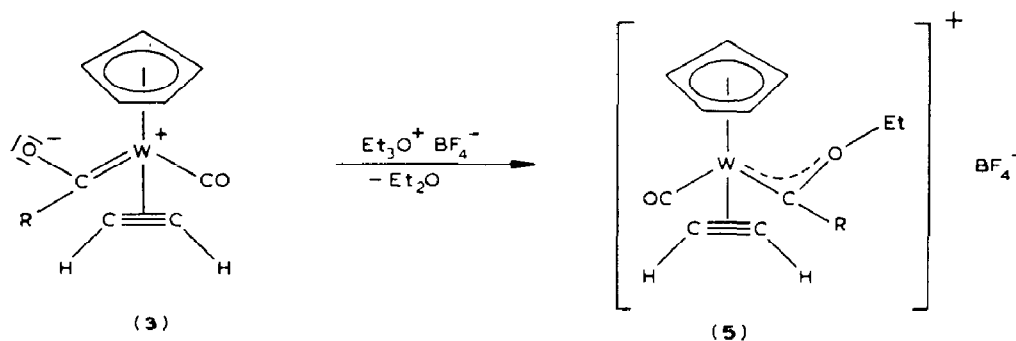
Der chemische Primärschritt besteht im Ersatz von zwei CO-Liganden durch einen Acetylenliganden. Im Acetylen-Alkylkomplex **2** fungiert das Alkin als Vier-elektronenligand. Ein gutes Erkennungsmerkmal dafür ist die starke Entschirmung der Alkinprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta \approx 12$  ppm) bzw. die der Alkin-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta \approx 190$  ppm) (vgl. [14,15]).

Carbonyl-Alkylkomplexe vom Typ **2** sind sehr reaktiv [4,14] und addieren bereitwillig Zweielektronenliganden, wie z. B. Phosphane, Phosphite, aber auch Kohlenmonoxid. Die dabei entstehenden 1/1-Addukte sind Acylkomplexe vom Typ **3**, wobei der Acylligand durch formale Insertion des CO-Liganden in die Metall-Alkylbindung von **2** aufgebaut wird. Derartige C-C-Verknüpfungsreaktionen sind schon seit langem bekannt und können bei der katalytischen Fischer-Tropsch Synthese eine Schlüsselrolle spielen (vgl. [16]).

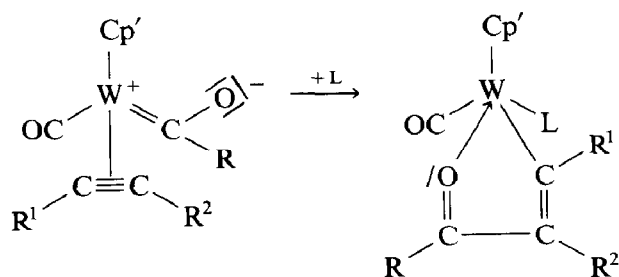
Die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Acetylen-Acylkomplexe vom Typ **3** entpuppt diese Verbindungen als verkappte Carbenkomplexe, die am besten durch die beiden Grenzstrukturen **A** und **B** zu beschreiben sind.



Der Sauerstoff der Acylliganden lässt sich in der Tat alkylieren, wobei kationische Acetylen-Carbenkomplexe entstehen [17]. Z.B.:

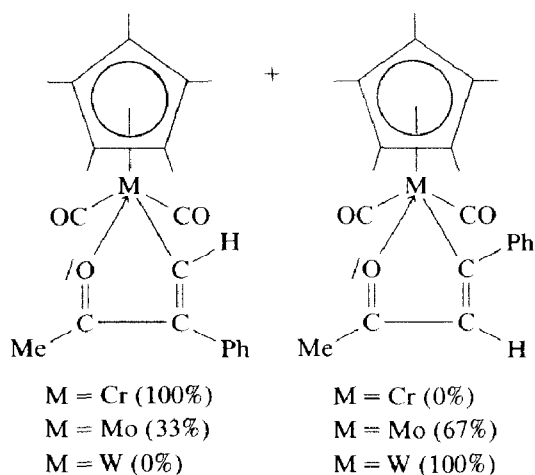


Derartige Acetylen-Carbenkomplexe werden als reaktive Zwischenverbindungen beim Aufbau von Aromaten aus einem Carbonyl-, einem Carben- und einem Alkin-Liganden postuliert (vgl. [18]), konnten bisher aber nie eindeutig nachgewiesen werden. Diese Verbindungsklasse ist kinetisch labil, weil ein Alkinligand und ein Carbenligand meist sehr bereitwillig mit dem Metall einen Metallacyclobutenkomplex bilden. In unserem Fall ist für eine solche Reaktion allerdings eine "Bremse" eingebaut: Da in 5 das Acetylen als Vierelektronenligand vorliegt, würde eine Cyclisierungsreaktion ein Elektronendefizit von vier verursachen. Daher läuft auch die Insertion des Alkinliganden von 3 in die Metall-Acylliganden-Bindung erst dann ab, wenn das dabei auftretende Elektronendefizit durch einen neu eintretenden Liganden L, wie z. B. CO, oder durch die Ketofunktion des entstandenen Alkenylketons kompensiert werden kann; z. B.:



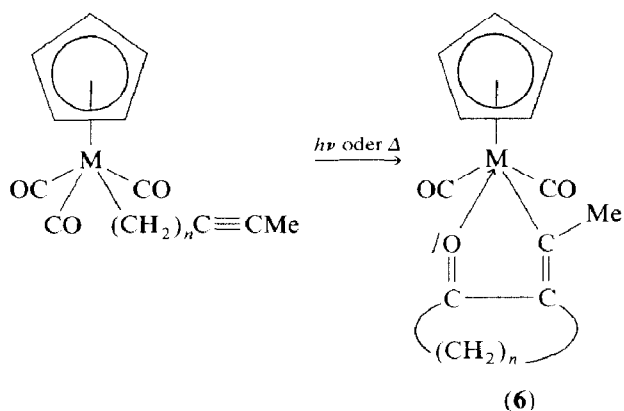
(L = CO,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P(OMe)}_3$ )

Die photoinduzierte Umsetzung der Carbonylkomplexe  $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$  mit Alkinen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ , die zu den Alkenylketonkomplexen des Typs 4 führt, lässt sich durch die Wahl des Metalls, die Grösse des  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}'$ -Liganden und die räumliche Beanspruchung der Alkinsubstituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  steuern. Das Zusammenspiel dieser drei Parameter wird anhand folgender Produktverteilung ersichtlich [19]:



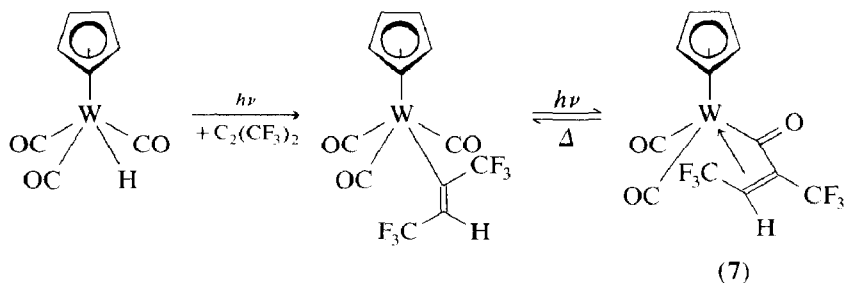
Auch andere Arbeitskreise haben auf ähnliche Art und Weise Alkenylketonkomplexe des Molybdäns und Wolframs vom Typ 4 synthetisiert. Dabei wurden meist modifizierte Alkylkomplexe vom Typ 1 und andere Alkine gewählt [20–25].

Interessant ist auch die Photolyse von  $C_5H_5M(CO)_3[(CH_2)_n C \equiv CMe]$  ( $M = Mo, W; n = 3-5$ ) [26]: Hier ist der zur Alkenylketonbildung benötigte Alkinbaustein bereits in den Alkyliganden integriert.



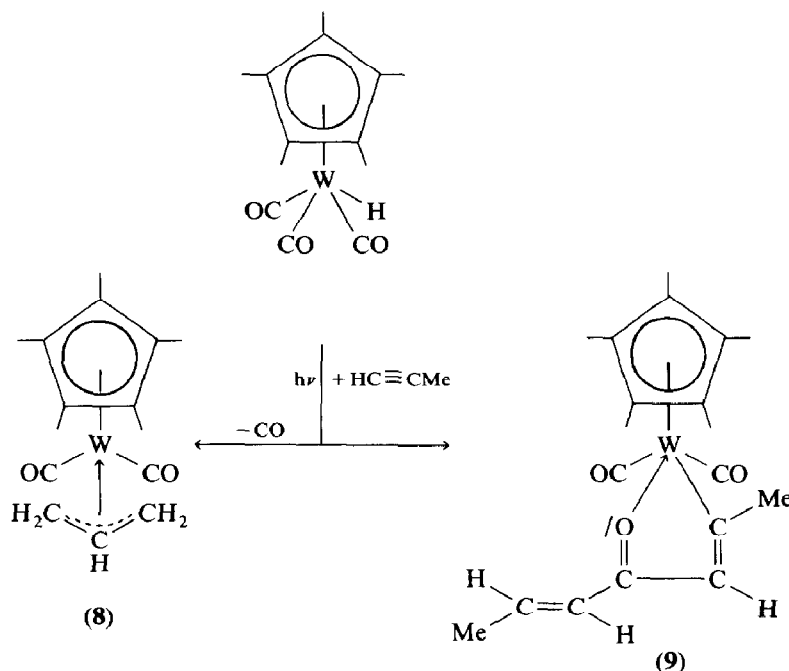
( $M = Mo, W; n = 3, 4, 5$ )

Die Carbonyl-Hydridkomplexe  $Cp'M(CO)_3H$  sind für die Synthese von Alkenylketonkomplexen des Typs 4 nur bedingt geeignet. Die photoinduzierte Umsetzung mit dem Alkin führt primär zur Insertion des Acetylens in die Metall-Hydrid-Bindung, der sich dann, bei Verwendung von Hexafluor-2-butin, eine Einschlebung des CO-Liganden in die Metall- $C_n$ -Bindung anschließen kann (vgl. [27]).

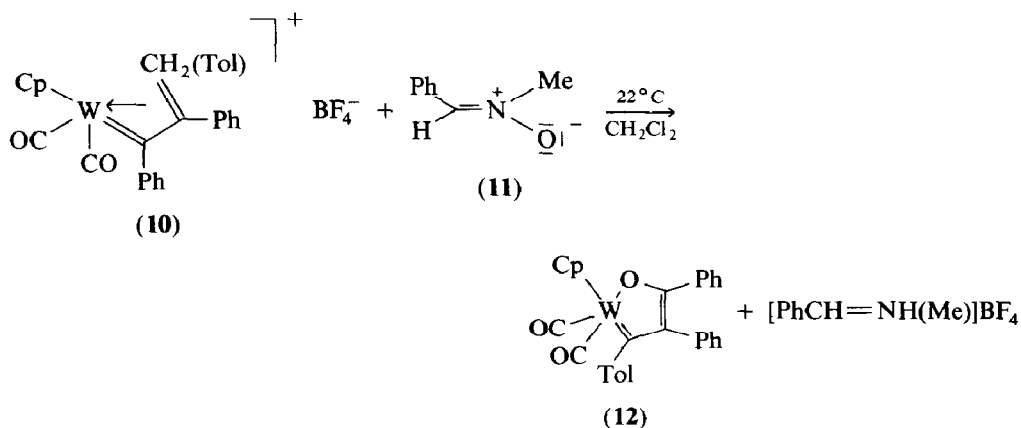


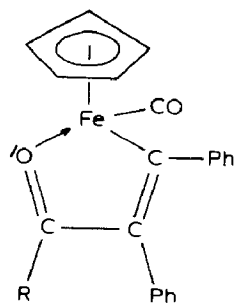
Auf diese Weise entsteht zwar ebenfalls ein  $\eta^3$ -gebundener Alkenylketonligand, der aber nicht über den Sauerstoff, sondern über das Kohlenstoffgerüst allylartig an das Metall koordiniert ist.

Bei der photoinduzierten Umsetzung von  $C_5Me_5W(CO)_3H$  mit Methylacetylen hingegen konnte aus dem Produktgemisch neben dem Allylkomplex **8** auch der alkenylsubstituierte Alkenylketonkomplex **9** erhalten werden [28]. Es ist naheliegend anzunehmen, dass **9** analog entsteht wie die alkylsubstituierten Derivate **4**; als reaktive Zwischenverbindungen könnten dabei der Alkenyl-Alkylkomplex,  $C_5Me_5W(CO)(HC_2Me)(\eta^1-CMe=CH_2)$ , bzw. der Acyl-Alkylkomplex,  $C_5Me_5W(CO)(HC_2Me)(\eta^1-CO-CMe=CH_2)$ , eine Rolle spielen.

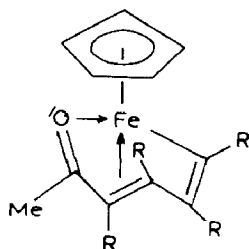
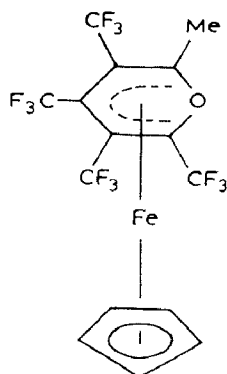


Einen ganz anderen Zugang zu Alkenylketonkomplexen des Wolframs vom Typ **4** eröffnet die Umsetzung des Vinylcarbenkomplexes **10** mit dem Nitron **11**, bei der das Metallafuran **12** entsteht [29]. Bei dieser Reaktion wird der Alkenylketon-Sauerstoff vom Nitron abstrahiert.





(13, R = Me)

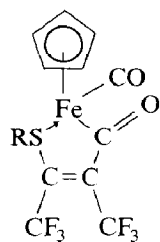
(14, R = Ph, CF<sub>3</sub>)

(15)

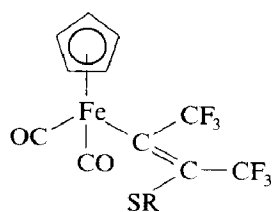
Das Reaktionsprinzip, das zu den Komplexen **4** führt, ist auch auf andere Übergangsmetallkomplexe übertragbar:  $C_5H_5Fe(CO)_2R$ -Verbindungen ergeben bei der photoinduzierten Umsetzung mit Alkinen in einer analogen Addition Alkenylketonkomplexe **13**, die durch eine weitere Photoreaktion in siebengliedrige Metallacyclen **14** überführt werden können [30,31]. Daneben entstehen auch Sandwich-Komplexe vom Typ **15** [30].

Ähnliche Metallacyclen werden auch bei der thermischen Umsetzung von  $C_5H_5Ru(PPh_3)_2H$  bzw.  $C_5H_5Ru(PPh_3)_2Me$  mit funktionalisierten Alkinen [32,33] gebildet. Bei der thermischen Reaktionsführung hingegen liefert  $C_5H_5Fe(CO)_2Me$  mit Diphenylacetylen 1,2,3,4-Tetraphenylferrocen [34].

Ganz andere Resultate liefert die Reaktion der Alkylthiokomplexe  $C_5H_5Fe(CO)_2SR$  mit Alkinen; wenn R elektronenschiebenden Charakter besitzt, dann entstehen Metallacyclen vom Typ **16** [35,36]; wenn R elektronenziehend wirkt, dann werden Insertionsprodukte vom Typ **17** [37] gebildet.



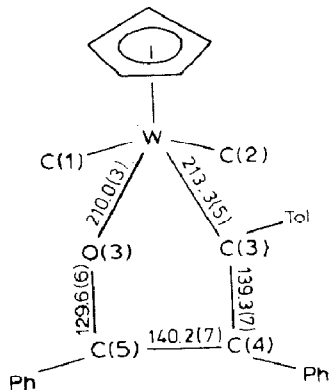
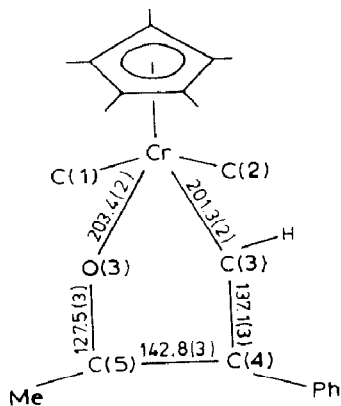
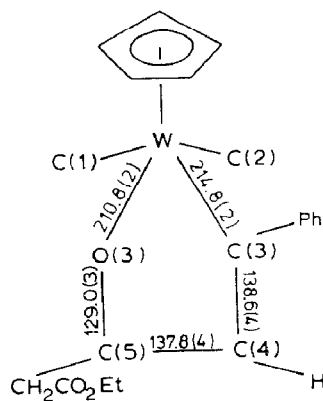
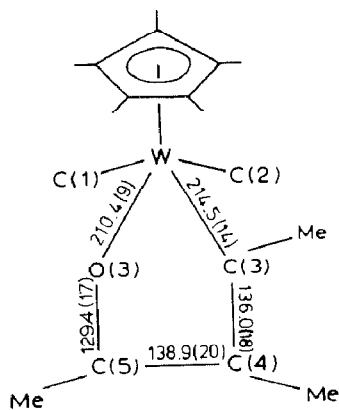
(16, R = Me)

(17, R = CF<sub>3</sub>)

## Spektroskopische Charakterisierung und Molekülstrukturen

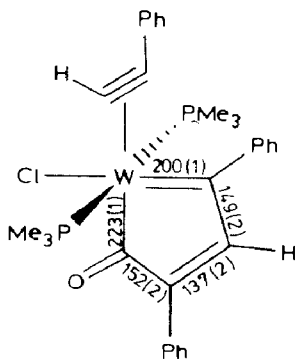
Die spektroskopische Charakterisierung der Alkenylketonkomplexe vom Typ **4** lässt erkennen, dass wir es wiederum mit einer carbenoiden Verbindungsklasse zu tun haben, die am besten durch die beiden Grenzstrukturen **C** und **D** zu beschreiben ist.





Ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei den Komplexen **4** wurden auch bei den metallacyclischen Alkenylketonkomplexen  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{OsHC}=\text{C}(\text{O})\text{OMe}]\text{PF}_6$  [40] und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$  [41] gefunden.

Demgegenüber bietet die Molekülstruktur des Metallacyclus **18** eine gute Vergleichsmöglichkeit für einen "echten" Carbenkomplex. Diese Verbindung weist einen noch kürzeren Metall-C $_{\alpha}$ -Abstand und lokalisierte C=C-Doppel- und C-C-Einfachbindungen auf [42].

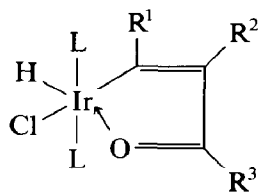


(18)

Als anderes Extrem kann man die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe vom



Typ **19** auffassen, die im Gegensatz zu **4** streng lokalisierte Doppelbindungen und keinerlei Carbenkomplex-Charakter zeigen [43].



(19)

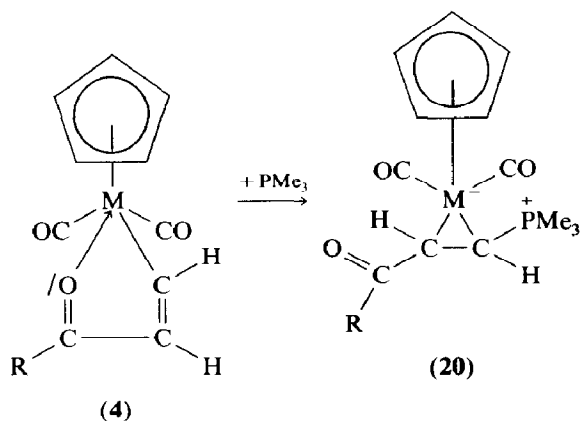
(R<sup>1</sup> = H, CO<sub>2</sub>Me; R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>3</sup> = Me, OMe; L = P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)

### Reaktivität von Alkenylketonkomplexen

Der Carbenkomplexcharakter einerseits und der Alkylkomplexcharakter andererseits bestimmen die Reaktivität der Alkenylketonkomplexe vom Typ **4**.

### Ylidkomplexe

Es gelingt, analog wie bei den Fischerschen Carbenkomplexen [38], durch Addition von Nucleophilen an den Carbenkohlenstoff Ylidkomplexe darzustellen [39]; z. B.:



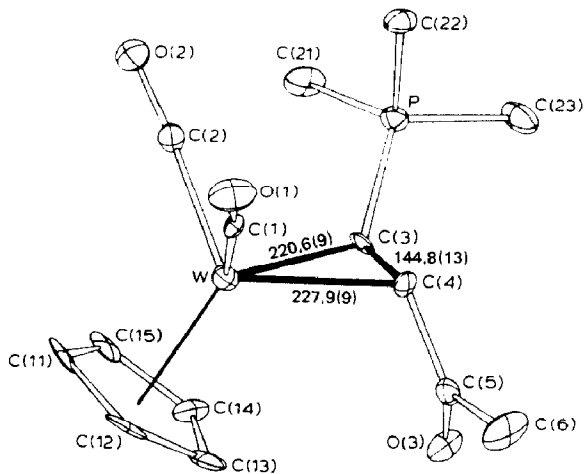
(4)

(20)

Bei dieser Reaktion wird die Bindung des Ketonsauerstoffs zum Metall geöffnet und unter Ringverkleinerung entsteht ein ylidischer Metallacyclopropankomplex **20**.

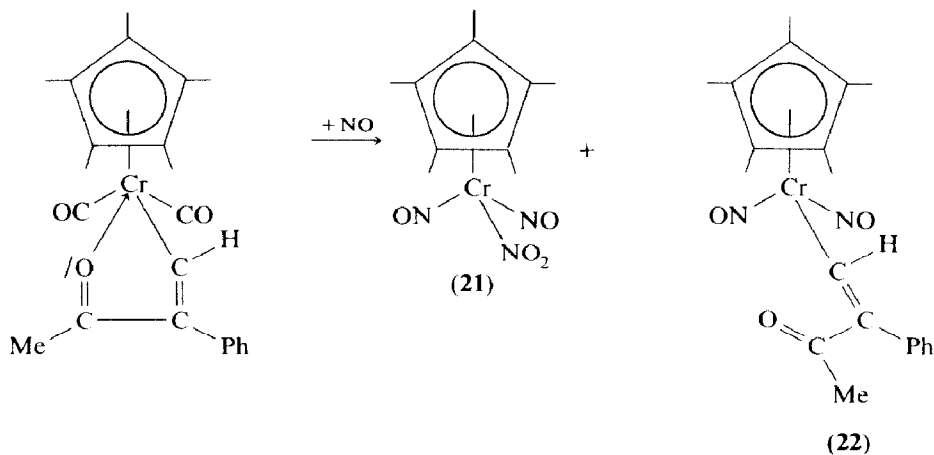
Die Einkristall-Molekülstruktur von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>W[(PMe<sub>3</sub>)HCCHCOMe] [39] zeigt, dass die beiden Wasserstoffsubstituenten im Dreiring *trans*-ständig zueinander stehen.

Der C-C-Abstand von 144.8(13) pm lässt kaum noch Doppelbindungscharakter erkennen und der W-C(3)-Abstand (220.6(9) pm), bzw. W-C(4)-Abstand (227.9(9) pm) ist eindeutig als Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungsabstand einzustufen.



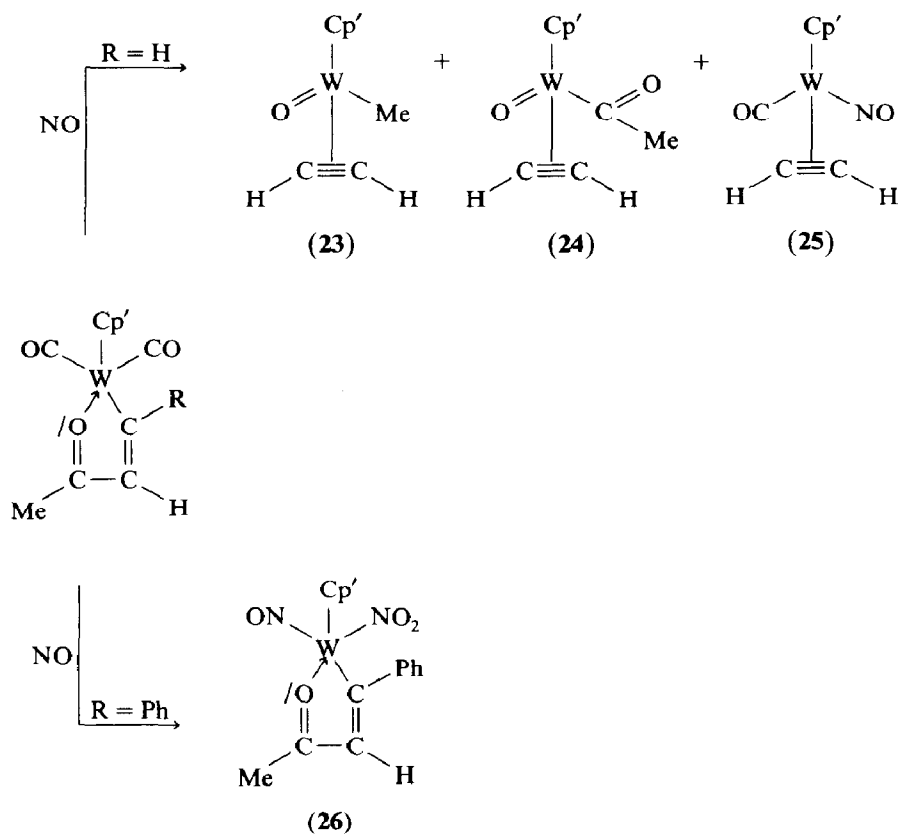
### Nitrosylierungsreaktionen mit NO und ClNO

Mit Stickstoffmonoxid setzen sich die Alkenylketonkomplexe vom Typ 4 unterschiedlich um [44–46]: Ausschlaggebend sind das Metall, das die Bindungsfestigkeit zu  $C_\alpha$  bestimmt ( $Cr < Mo < W$ ) und die Substituenten an  $C_\alpha$  bzw.  $C_\beta$ . Ein Wasserstoff in der  $\beta$ -Position ermöglicht die  $\beta$ -H-Eliminierung und fördert letztendlich die Eliminierung des Alkenylketonliganden (vgl. [47]); z. B.:

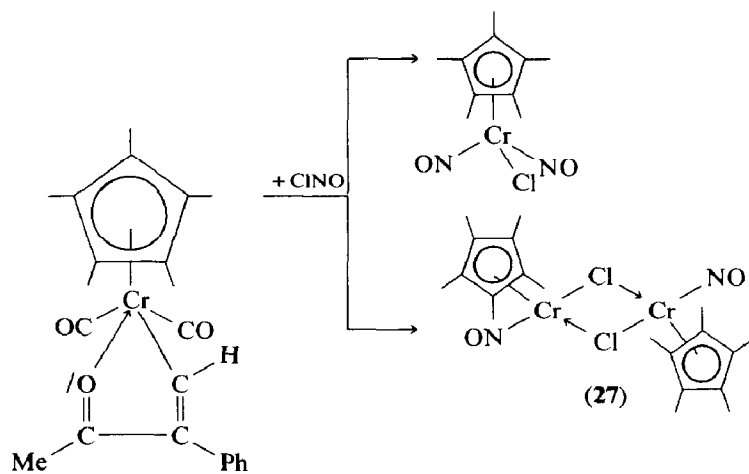


Die Bildung des Dinitrosyl- $\eta^1$ -Alkenylketonkomplexes **22** bedingt die Öffnung der O $\rightarrow$ Cr-Bindung und hebt den  $\eta^3$ -Chelatligandcharakter des Alkenylketons auf [47].

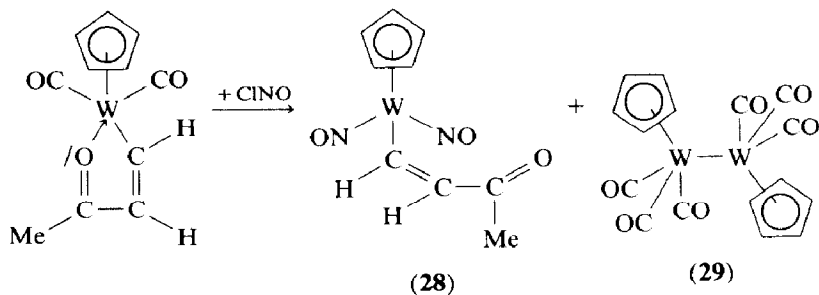
Noch unklar ist der Mechanismus der Fragmentierungsreaktion, der im Fall der Wolframverbindungen zu den Acetylen-Oxokomplexen **23** und **24** bzw. zum Acetylen-Nitrosylkomplex **25** führt. Stickstoffmonoxid ist offensichtlich als Quelle



für den Oxoliganden anzusehen [48]. Nitrosylchlorid kann gegenüber den Alkenylketonkomplexen sowohl als Nitrosylierungs- als auch als Chlorierungsgens wirken [47]; z. B.:

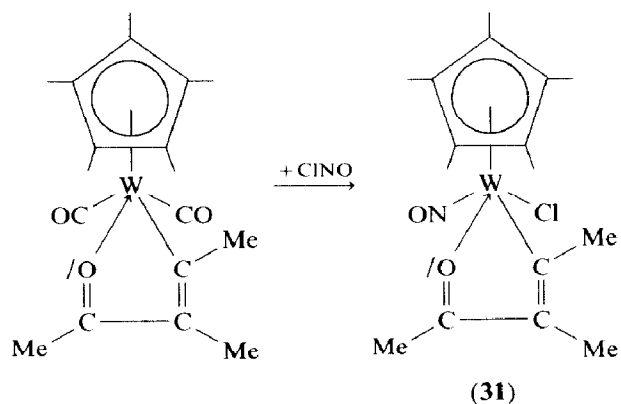
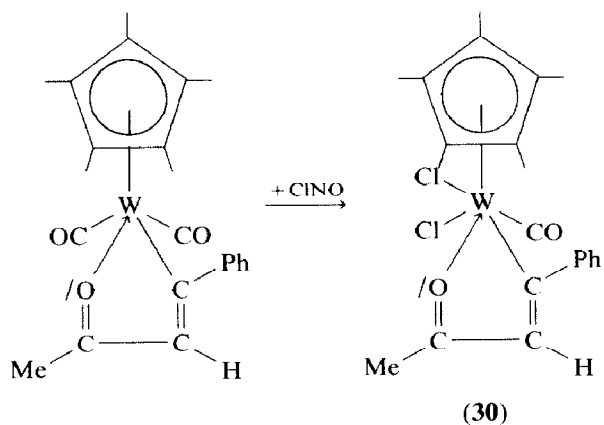


Während bei den Chromkomplexen in keinem Fall ein Produkt erhalten werden konnte, das noch den Alkenylketonliganden oder Fragmente davon enthält [47], blieb bei analogen Reaktionen der Wolframkomplexe der Alkenylketonligand erhalten [44,46].

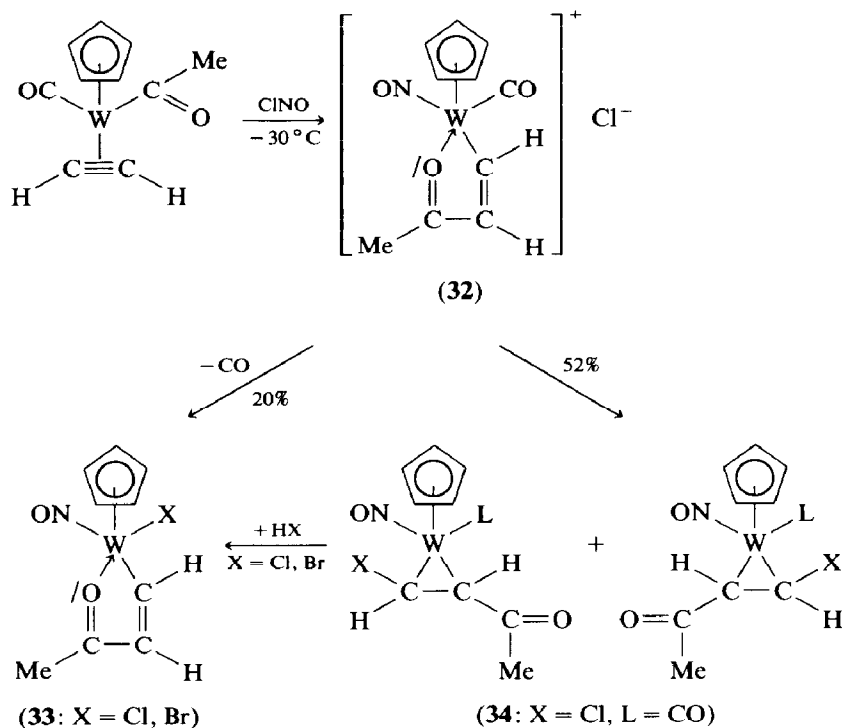


Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei der Umsetzung der Alkenylketonkomplexe mit CINO der Verlauf der Reaktion sehr stark von den Substituenten des Metallacyclus beeinflusst wird: Es entstehen NO-haltige Produkte, wie z. B. **28** [44], NO-freie Produkte wie **29** [45] oder klassische CO-Substitutionsprodukte, wie z. B. **30** und **31** [47].

Interessant ist auch der Aufbau eines Alkenylketonliganden bei der Umsetzung des Acetylen-Acetylkomplexes  $C_3H_5W(CO)(C_2H_2)(COMe)$  mit CINO [48].



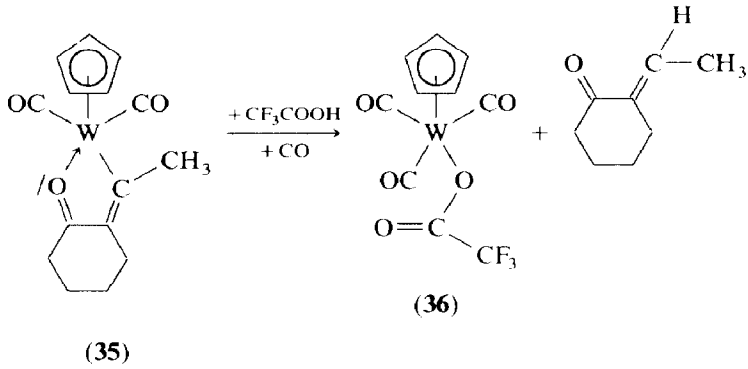
Der instabile Alkenylketonkomplex **32** geht unter Eliminierung von CO zwar in den neutralen Nitrosyl-Chlorokomplex **33** über, doch die begünstigte Folgereaktion ist die Bildung des halogen-substituierten Metallacyclopropankomplexes **34**, der formal auch als Olefinkomplex aufgefasst werden kann. Da es nicht gelingt, Olefinkomplexe des Typs **34** durch photoinduzierte Umsetzung von  $C_3H_5W(CO)_2NO$  mit Olefinen darzustellen, kommt dieser Methode präparative Bedeutung zu.



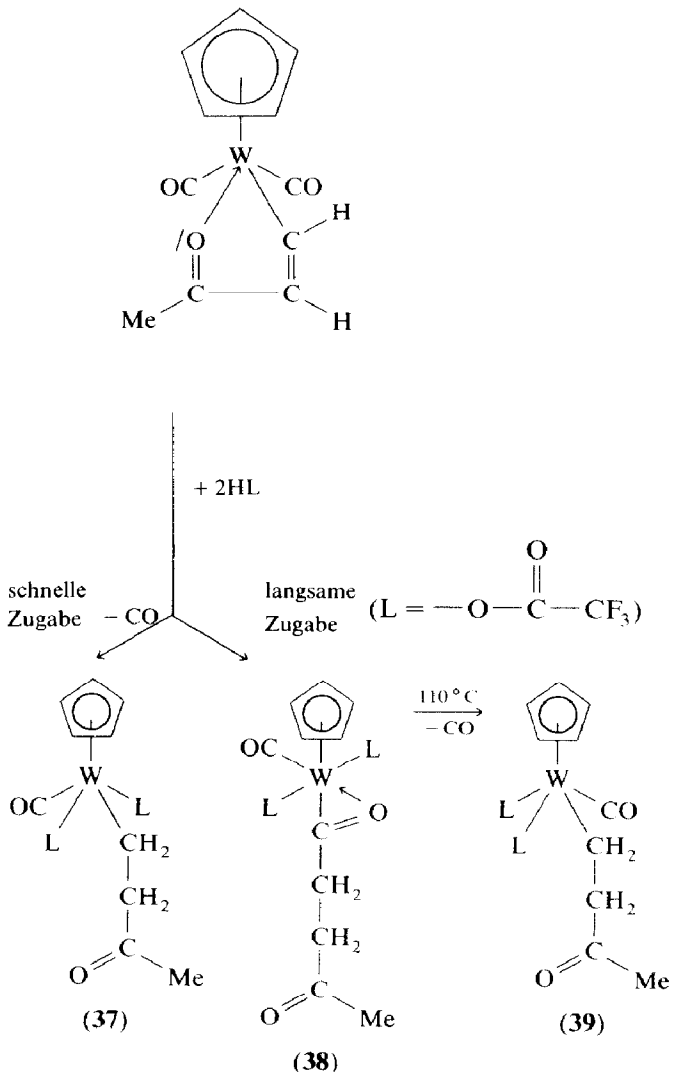
Die Festkörper-Molekülstruktur von **34** [48] zeigt eine sehr grosse Ähnlichkeit mit der des Ylidkomplexes **20**. Der Unterschied in den Bindungsabständen des metallacyclischen Dreirings liegt innerhalb der Fehlergrenze.

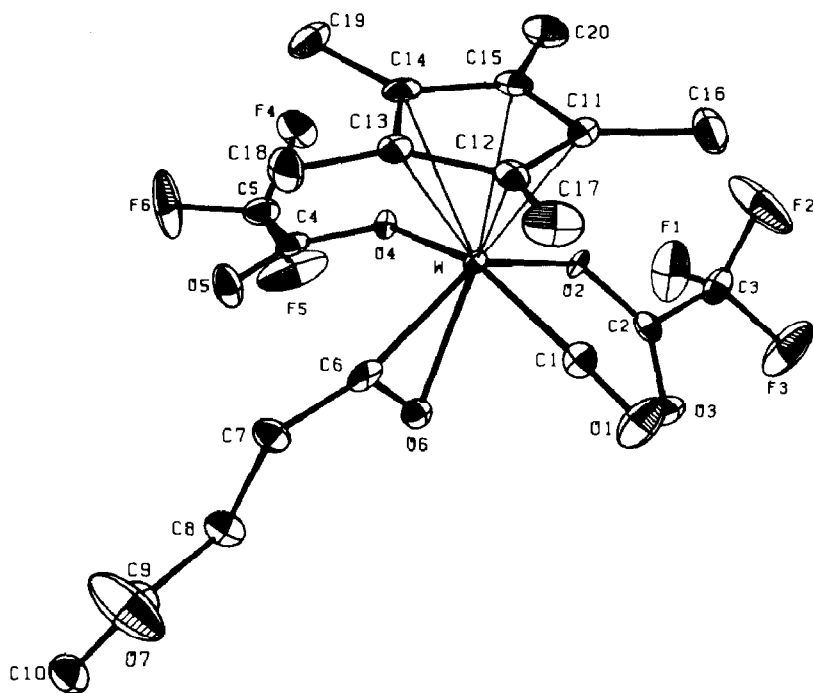
### Ablösung des Alkenylketons vom Metall

Die Umsetzung des Alkenylketonkomplexes **35** mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Kohlenmonoxid führt zum freien Alkenylketon und zum Trifluoracetatokomplex **36** [26].



Ganz anders verhalten sich unsere Alkenylketonkomplexe gegenüber Trifluor-essigsäure [46]:

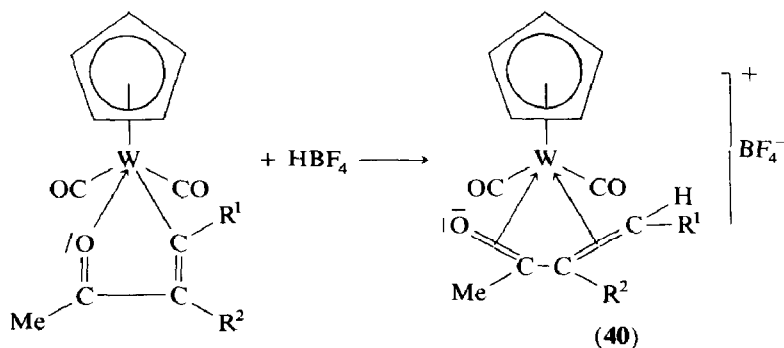




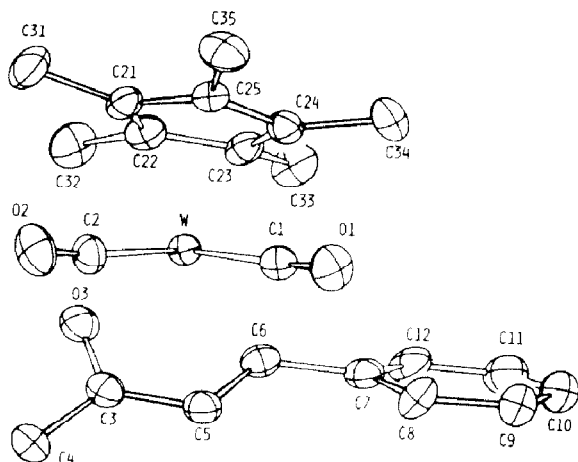
Je nach Zutropfgeschwindigkeit der Trifluoressigsäure werden zwei verschiedene Produkte **37** und **38** gebildet. Die Insertion von CO zur Bildung von **38** erfordert also einerseits eine gewisse Zeit, doch andererseits gelingt es bei höheren Temperaturen das metallständige Acyl-CO von **38** zu eliminieren. In dem dabei entstehenden Produkt **39** sind die beiden  $\text{CF}_3\text{COO}$ -Liganden im Gegensatz zu **37** *cis*-ständig. Die Festkörper-Molekülstruktur des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Derivats von **38** bestätigt, dass der Acylligand  $\eta^3$ -gebunden vorliegt [49].

Der kurze Abstand  $\text{W}-\text{C}(6)$  von 198,9(6) pm spricht für einen gewissen Metall- $\text{C}_\alpha$ -Doppelbindungsanteil und somit carbenoiden Charakter der Verbindung.

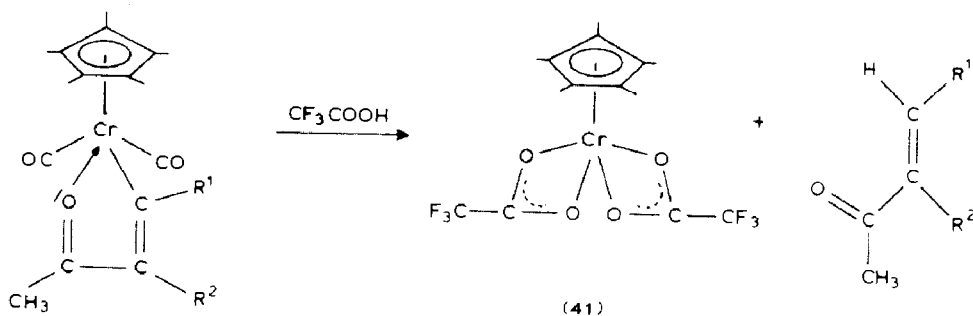
Bei Verwendung von  $\text{HBF}_4$  als Säure, deren Anion im Vergleich zu  $\text{CF}_3\text{COO}$  einen schlechten Komplexliganden darstellt, gelingt es, ein salzartiges Produkt vom Typ **40** zu identifizieren, das als Zwischenverbindung der Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  angesehen werden kann [50]; z. B.:



Die Festkörperstruktur des Kations  $\{C_5Me_5(CO)_2W[HPHC=CHC(O)Me]\}^+$  beweist die pseudo-diolefinartige Koordination des Alkenylketons an das Metall. Unseren Alkenylketonkomplexe des Wolframs erwiesen sich somit als zu robust für eine Eliminierung des Alkenylketons, doch die Chromderivate sind dafür sehr gut geeignet [45].



Bei dieser Reaktion behalten die beiden Substituenten im freien Alkenylketon ihre *cis*-Position. Das metallorganische Produkt **41** ist paramagnetisch.



## Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese von Alkenylketonliganden aus einem Carbonyl-, einem Alkin- und einem Alkylgruppen in einem einzigen Reaktionsschritt stellt nicht nur eine neue vielseitige Variante der Acetylenchemie dar (vgl. [51]), sondern unterstreicht auch die Flexibilität von Kohlenmonoxid. Bei der photoinduzierten Umsetzung der  $Cp'M(CO)_3R$ -Komplexe mit Alkinen spielt das primär eliminierte Kohlenmonoxid keine Statistenrolle, sondern eröffnet durch die Insertion in die Metall-Alkyl-Kohlenstoff-Bindung des Zwischenprodukts  $Cp'M(CO)(R^1C_2R^2)R$  die nun ablaufende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung mit dem Acetylen. Die Re-



aktionsvielfalt der Alkenylketonkomplexe beruht auf dem Wechselspiel von Chelatligand-, Alkyligand- und Carbenligand-Charakter und kann durch die Wahl des Cp'-Liganden, des Metalls und des Alkins in weiten Bereichen gesteuert werden.

Wie soll es weitergehen? Nachdem die Grundlagen dieser Reaktion bekannt sind, bietet sich der Einsatz von funktionalisierten Alkinen an, der zu massgeschneiderten Produkten führen soll. Ein weiteres Ziel besteht darin Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen nicht nur selektiv, sondern auch katalytisch zu gestalten.

## Dank

Mein Dank gilt ganz besonders meinen engagierten Mitarbeitern, die in den jeweiligen Literaturstellen aufgeführt sind. Den Herren Professoren U. Thewalt, Universität Ulm, und R.D. Rogers, Northern Illinois University, U.S.A., möchte ich für die Festkörper-Molekülstrukturen danken und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Literatur

- 1 Als Nachschlagewerk wird empfohlen: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3-8, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 Übersichtsartikel über die Photochemie von Übergangsmetall-Alkylkomplexen: (a) H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 776; (b) D.B. Pourreau und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- 3 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759.
- 4 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 349.
- 5 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 6 H.G. Alt., *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1139.
- 7 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C65.
- 8 H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 861.
- 9 H.G. Alt., *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 776.
- 10 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 11 H.G. Alt, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 122.
- 12 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 13 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 14 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 149.
- 15 J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 1.
- 16 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 17 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C12.
- 18 K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 19 H.G. Alt, G.S. Herrmann, H.E. Engelhardt und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 329.
- 20 M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1067.
- 21 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 714.
- 22 M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 820.
- 23 L. Carlton, J.L. Davidson und M. Shiralian, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 1577.
- 24 J.L. Davidson, M. Shiralian, L. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 2167.
- 25 E.R. Burkhardt, J.J. Doney, R.G. Bergman und C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2022.
- 26 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 27 F.Y. Pétilion, J.-L. le Quééré, F. le Floch-Pérennou, J.-E. Guerchais, M.-B. Gomes de Lima, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und D.W.A. Sharp, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 231.

- 28 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, B. Wrackmeyer und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 289.
- 29 K.E. Garrett, J.B. Sheridan, D.P. Pourreau, W. Cheng Feng, G.L. Geoffroy, D.L. Staley und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- 30 J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2044.
- 31 H.G. Alt, M. Herberhold, M.D. Rausch und B.H. Edwards, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1070.
- 32 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 106.
- 33 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 906.
- 34 A. Nakamura und N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi*, 84 (1963) 344.
- 35 J.L. Davidson, M. Shiralian, L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 30.
- 36 J.E. Guerchais, F. le Floch-Pérennou, F.Y. Pétilion, A.N. Keith, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 410.
- 37 J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 2283.
- 38 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 39 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 40 H. Werner, R. Weinand und H. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 49.
- 41 L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 403.
- 42 A. Mayr, K.S. Lee und B. Kahr, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1730.
- 43 H. Werner, T. Dirnberger und M. Schulz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 948.
- 44 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 497.
- 45 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 46 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 47 H.G. Alt, U. Freytag, M. Herberhold und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 361.
- 48 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 809.
- 49 H.I. Hayen, H.G. Alt und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 339.
- 50 H.G. Alt, G.S. Herrmann und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 237.
- 51 N.E. Schore, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1081.