

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 127–133
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22629

Thiiran-Komplexe aus Thioketonen und $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ bzw. aus Diphenyldiazomethan und $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$

Helmut Fischer, Kornelia Treier und Ulrike Gerbing

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Januar 1992)

Abstract

The benzylidene complex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ reacts with the thioketones $\text{S}=\text{CR}_2$ (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ (**b**)), by formal addition of the thioketone to the carbene carbon atom and cyclization, to give the thiirane complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCR}_2]$ (**3**). **3a** is also formed in the reaction of $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ with diphenyldiazomethane. The thiirane in **3b** can be cleaved intact from the metal with $\text{NEt}_4\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ or pyridine/THF.

Zusammenfassung

Der Benzyliden-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ reagiert mit den Thioketonen $\text{S}=\text{CR}_2$ (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}$ (**a**); $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ (**b**)) unter formaler Addition des Thioketons an das Carbenkohlenstoffatom und Cyclisierung zu den Thiiran-Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCR}_2]$ (**3**). **3a** wird auch bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ mit Diphenyldiazomethan gebildet. Mit $\text{NEt}_4\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oder Pyridin/THF läßt sich das Thiiran von **3b** intakt vom Metall ablösen.

Der Carbenligand elektrophiler Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) läßt sich auf die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von Olefinen unter Bildung von Cyclopropanen übertragen [1]. Die entsprechende Reaktion von Carben-Komplexen mit Heteroolefinen führt hingegen im allgemeinen nicht zu dreigliedrigen Heterocyclen, sondern zu Metatheseprodukten oder anderen "offenkettigen" oder cyclischen Verbindungen. So werden bei der Reaktion von Iminen mit Alkoxy-carben-Komplexen entweder Aminocarben- [2] oder (Alkylidenamino)carben-Komplexe [3] erhalten. Nichtheteroatom-stabilisierte Carbenkomplexe addieren Imine an das Carbenkohlenstoffatom unter Bildung von Ylid-Komplexen bzw. diese reagieren weiter zu Imino-Komplexen und Metatheseprodukten [4]. Die Umsetzungen mit Carbodiimiden wiederum ergeben Imine und

Correspondence to: Dr. H. Fischer, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz, Deutschland.

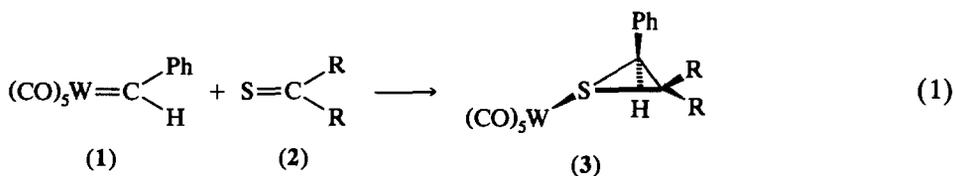
Isocyanid-Komplexe [5], cyclische Aminocarben-Komplexe [6], Carbenanhydrid-Komplexe [7,8] oder Carben(carbin)-Komplexe [8,9]. Das Stickstoffatom von Triphenylketenimin addiert sich an den Carbenkohlenstoff von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$, die nachfolgende Cyclisierung führt dann zu einem Acetidinyliden-Komplex [10], aus dem sich der neugebildete viergliedrige Ligand oxidativ als β -Laktam abspalten läßt. β -Laktame in großer Vielfalt und mit sehr guten Ausbeuten werden auch bei der Photolyse von Carben-Komplexen in Gegenwart von Iminen gebildet [11].

Die Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ mit Azoverbindungen führen normalerweise ebenfalls nicht zu Diaziridinen. Man erhält vielmehr Imine und 1,2- und 1,3-Diazetidione [12]. Lediglich bei den Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}$ mit einigen elektronenarmen Azoverbindungen konnten bisher Diaziridine erhalten werden [13].

Wir berichten nun über die erste thermische Synthese dreigliedriger Thiacyclen (Thiirane) durch Übertragung des Carbenliganden auf Thioketone.

Ergebnisse und Diskussion

Bereits bei -50°C reagiert der Benzyliden-Komplex **1** [14] in Pentan/ CH_2Cl_2 rasch mit Thiobenzophenon (**2a**) unter formaler Addition von **2a** an **1** zu Pentacarbonyl(triphenylthiiran)wolfram (**3a**) (Gl. 1). Es ist zweckmäßig, den sehr thermolabilen Komplex **1** durch Umsetzung von $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$ [15] mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ frisch herzustellen und sofort durch Flashchromatographie von Verunreinigungen zu befreien. Die resultierende Lösung kann dann unmittelbar mit dem Thioketon umgesetzt werden.



(2, 3: R = Ph (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ (**b**))

Entsprechend, jedoch schneller als **2a**, reagiert das *p*-methoxysubstituierte Thiobenzophenon **2b** mit **1**. Zusätzlich zu **3b** entsteht dabei in geringer Menge das Substitutionsprodukt $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2]$ [16], das sich leicht abtrennen und spektroskopisch identifizieren läßt. Nach Chromatographie und Umkristallisation lassen sich **3a** und **3b** jeweils rein erhalten, in kristalliner Form sind sie bei Raumtemperatur stabil.

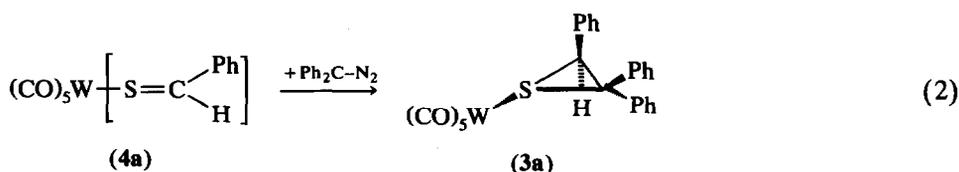
Die Strukturen von **3a** und **3b** lassen sich zweifelsfrei aus den Spektren ableiten. Die IR-Spektren weisen die für einen $(\text{CO})_5\text{WL}$ -Komplex charakteristischen Absorptionen auf. Das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der Thiirane in **3** ist ähnlich dem von offenkettigen Thioethern [17] oder sechsgliedrigen Thiacyclen [18]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** zeigt zusätzlich zu den Resonanzen für die aromatischen Wasserstoffe bei $\delta = 4.92$ noch ein scharfes Singulett, unabhängig von der Meßtemperatur (Raumtemperatur bzw. -35°C). Bei **3b** beobachtet man bei Raumtemperatur drei Singulettts der relativen Intensität 3/3/1 bei $\delta = 3.67, 3.80$ und 4.90 sowie eine Signalgruppe im aromatischen Bereich der relativen Intensität

13. Daraus folgt, daß bei **3a** und **3b** entweder jeweils nur ein Isomer vorliegt oder eine rasche pyramidale Inversion am Schwefelatom [19] erfolgt. Bei *trans*-X₂PdL₂-Komplexen (X = Cl, Br) [19] liegt die Barriere für die pyramidale Inversion ΔG^* bei fünf- und sechsgliedrigen Thiacyclen L zwischen 32.8 und 37.7 kJ/mol [19]. Bei (CO)₅WL-Komplexen vergleichbarer Ringgröße ist sie um 4–6 kJ/mol geringer. Mit abnehmender Ringgröße nimmt ΔG^* deutlich zu, bei *trans*-Cl₂Pd(SCMe₂CMe₂)₂ läßt sich eine Inversion am Schwefel nicht mehr nachweisen. Die Verbindung zersetzt sich noch vor Erreichen der Koaleszenztemperatur, ΔG^* ist größer als 90 kJ/mol. Für **3** ist zu erwarten, daß ΔG^* mindestens 85 kJ/mol beträgt. Eine rasche Inversion am S-Atom ist somit bei Raumtemperatur unwahrscheinlich, in Lösung dürfte also nur ein Isomer vorliegen. Sterische Gründe sprechen für das in Gl. 1 skizzierte Isomer [(CO)₅W und H *cis*].

Die beiden Kohlenstoffatome des Thiiran-Rings in **3a** und **3b** sind erwartungsgemäß magnetisch nicht äquivalent. Die Resonanzen lassen sich zweifelsfrei zuordnen: im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** erscheint das Signal bei höherem Feld ($\delta = 61.60$) als Dublett [*J*(CH) 164.8 Hz, C(Ph)H], das bei $\delta = 69.89$ [CPh₂] als Singulett.

Ähnlich wie die Cyclopropanierung von Olefinen mit **1** [14a,20] und die Reaktionen von Iminen und Ketenimininen mit **1** [4b,10] dürften auch die von **2a** und **2b** mit **1** durch einen nukleophilen Angriff des Substrats am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet werden. Im Fall von Iminen sind die resultierenden Addukte bei tiefen Temperaturen stabil und isolierbar [4b], im Fall von Triphenylketeniminin stabilisiert sich das Addukt unter 1,3-Wanderung des (CO)₅W-Fragments [10]. Mit Thioketonen erfolgt jedoch, ähnlich wie mit Olefinen, Ringschluß zu einem dreigliedrigen Cyclus (Thiiran bzw. Cyclopropan). Markierungsexperimente bei kationischen Eisen-Carben-Komplexen [21] und MO-Berechnungen [22] deuten darauf hin, daß der Ringschluß bei der Cyclopropanierung nicht über eine Metallocyclobutan-Zwischenstufe sondern über einen elektrophilen Angriff des Olefin-C _{β} -Atoms am ehemaligen Carbenkohlenstoff erfolgt ("backside-attack"). Die Thiirane könnten über einen analogen Mechanismus entstehen. Die Komplexe **3** dürften dann entweder über eine simultan verlaufende C,S-Wanderung des (CO)₅W-Fragments oder über eine Folge Abspaltung/Wiederanlagerung des Thiirans gebildet werden. Alternativ wäre denkbar, dass sich das Addukt zunächst unter C,S-Wanderung des (CO)₅W-Fragments zu einem Thiocarbonylylid-Komplex umlagert, der unter Ringschluss zu **3** weiterreagiert.

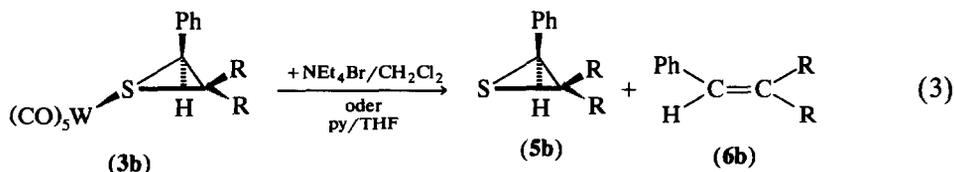
Thiiranliganden lassen sich jedoch nicht nur durch Verknüpfung eines Carbenliganden mit Thioketonen aufbauen sondern auch aus koordinierten Thioaldehyden und geeigneten C₁-Bausteinen wie Diazoverbindungen. So reagiert der Thio-benzaldehyd-Komplex **4a** rasch mit Diphenyldiazomethan unter Stickstoffentwicklung und Übertragung der CPh₂-Gruppe des Diazoalkans auf die S=C-Bindung von **4a** zu **3a** (Gl. 2). **3a** fällt nach Chromatographie und mehrmaligem Umkristallisieren in ca. 41% Ausbeute an.



Es liegt nahe anzunehmen, dass die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit **4a** über eine ähnliche Folge verläuft wie diejenige von Phenyl Diazomethan mit Diphenylthioketon [23]. Hierbei wird zunächst bei -100°C unter dipolarer [2 + 3]-Cycloaddition ein nur bei tiefen Temperaturen stabiles 1,3,4-Thiadiazolidin gebildet, das bereits oberhalb von -81°C Stickstoff eliminiert. Der konrotatorische Ringschluss des resultierenden Thiocarbonylylids ergibt schliesslich das Thiiran. Das intermediär gebildete Thiocarbonylylid lässt sich mit geeigneten Dipolarophilen wie z. B. Maleinsäureanhydrid abfangen. Im Fall der Reaktion von Diphenyldiazomethan mit **4a** gelang dies allerdings nicht.

Wie für eine HOMO(Diazoalkan)-LUMO(**4a**)-kontrollierte Cycloaddition zu erwarten, reagiert **4a** mit Diazoessigester wesentlich langsamer als mit Diphenyldiazomethan. Die Umsetzung verläuft unübersichtlich und führt zu mehreren, bisher nicht eindeutig identifizierten Produkten.

Der Thiiranligand lässt sich sowohl mit Pyridin/THF als auch mit NEt_4Br in CH_2Cl_2 intakt vom Metall ablösen, z. B. Gl. 3.



(R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$)

Zusätzlich zum Thiiran **5b** [24] werden, abhängig von den Reaktionsbedingungen, auch unterschiedliche Mengen des substituierten Olefins **6b** gebildet.

Diese Ergebnisse zeigen zum einen, dass sich stark elektrophile Carben-Komplexe auch für "Heterocyclopropanierungen" verwenden lassen und zum anderen, dass Übergangsmetall-koordinierte Thioaldehyde für den Aufbau dreigliedriger Heterocyclen herangezogen werden können.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na , CaH_2 , P_4O_{10}) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Kieselgel für die Flashchromatographie, Fa. Baker, Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Der Komplex $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W-C(Ph)(OMe)H}]$ [15], Ausgangsverbindung für die Synthese von **1**, und Thiobenzophenon (**2a**) [25] wurden nach Literaturangaben hergestellt, Bis(*p*-methoxyphenyl)thioketon (**2b**) war ein Produkt der Fa. Aldrich. Die NMR-Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf TMS bezogen.

1. Pentacarbonyl(2,2,3-triphenylthiiran)wolfram (**3a**)

a. Aus $(\text{CO})_5\text{W=C(Ph)H}$ (**1**) und S=CPh_2 (**2a**). Zu einer Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{WC(Ph)(OMe)H}]$ in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -90°C rasch 0.5 ml (3.7 mmol) HBF_4 (54% in Et_2O). Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Nach ca. 1 min Rühren fügt man 30 ml Pentan von -90°C hinzu und chromatographiert die erhaltene Lösung bei -70°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) über Kieselgel. Die dunkelrote, den Komplex **1** enthaltende Zone wird in

einer auf -70°C gekühlten Vorlage aufgefangen, in der sich 0.63 g (3.2 mmol) **2a** befinden. Die resultierende Lösung wird anschließend bei -50°C 70 min gerührt und das Solvens dann bei -30°C im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -30°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (Verhältnis von 5/1 bis 1/1 ansteigend) an Flash-Kieselgel (Überdruck: 0.3 bar) chromatographiert. Die dritte, fleischfarbene Zone enthält den Thiiran-Komplex **3a**. Nach Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) erhält man **3a** in Form rotbrauner Kristalle. Ausb. 0.23 g (22% bez. auf $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$). Schmp. 109°C (Zers.). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2076w, 1985w, 1948vs, 1934m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -35°C): $\delta = 4.92$ [s, $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 7.2 [m, 10H, Ph], 7.5 [m, 5H, Ph]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -35°C): $\delta = 60.24$ [$\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 69.18 [CPh_2], 127.83, 127.97, 128.14, 128.24, 128.51, 129.37, 129.70, 132.28, 136.33, 140.14 [Ph], 195.97 [*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 129.5 Hz], 198.26 [*trans*-CO]. Analyse: Gef.: C, 48.95; H, 2.74. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SW}$ ber.: C, 49.04; H, 2.63%; Mol.-Gew. 612.3.

b. Aus $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ und Ph_2CN_2 . Zu einer Lösung von 0.49 g (1.1 mmol) **4a** in 4 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C eine Lösung von 0.22 g (1.1 mmol) Diphenyldiazomethan getropft. Man beobachtet Gasentwicklung, die Farbe der Lösung verändert sich von dunkelblau nach rotbraun. Die Reaktionslösung wird bei -25°C über Kieselgel chromatographiert. Die mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) vorauslaufende Zone enthält wenig nicht umgesetztes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$, die mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) nachfolgende rote Zone **3a**. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand noch zweimal aus Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) umkristallisiert. Rotbraune Prismen. Ausb. 0.27 g (41% bez. auf **4a**). Das Produkt ist mit **3a** aus der Reaktion von **1** mit **2a** spektroskopisch identisch. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.76$ [s, $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 6.8 [m, 10H, Ph], 7.2 [m, 5H, Ph]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 61.60$ [$\text{C}(\text{Ph})\text{H}$, $J(\text{CH})$ 164.8 Hz], 69.89 [CPh_2], 126.96, 128.90, 129.62, 129.66, 129.98, 130.24, 130.42, 130.80, 132.99, 136.92, 140.48 [Ph], 196.72 [*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128.8 Hz], 198.06 [*trans*-CO]. MS [bez. auf ^{184}W]: $m/z = 612$ [M] $^+$, 472 [$M - 5\text{CO}$] $^+$, 288 [Ph_2CSCHPh] $^+$, 256 [Ph_2CCHPh] $^+$. Analyse: Gef.: C, 48.54; H, 2.62; O, 12.88; S, 5.20; W, 29.94. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SW}$ ber.: C, 49.04; H, 2.63; O, 13.06; S, 5.24; W, 30.03%; Mol.-Gew. 612.3.

2. Pentacarbonyl[2,2-bis(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-thiiran]wolfram (**3b**)

Analog **1a** wird 1.0 g (1.7 mmol) $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$ mit 0.5 ml (3.7 mmol) HBF_4 (54% in Et_2O) in CH_2Cl_2 umgesetzt und chromatographiert. Die dunkelrote, **1** enthaltende Zone wird bei -80°C in einer Vorlage, versetzt mit 0.70 g (2.7 mmol) **2b**, aufgefangen. Man erhält eine rotviolette Lösung. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum bei -30°C wird der Rückstand in 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -35°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1 bis 0/1 steigend) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die zweite, violette Zone enthält **3b**. Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 ergibt 0.77 g **3b** (67% bez. auf $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$). Die Kristalle von **3b** neigen dazu, Pentan einzuschließen. Schmp. 35°C (Zers.). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2075w, 1985vw, 1946vs, 1932m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.67$ [s, Me], 3.80 [s, Me], 4.90 [$\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 6.62 [d, J 8.8 Hz, 2H, Ph], 6.96 [dd, J 7.4, 8.8 Hz, 4H, Ph], 7.1 und 7.2 [m, 5H, Ph], 7.40 [d, J 8.8 Hz, 2H, Ph]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -35°C): $\delta = 55.12$ [Me], 55.43 [Me], 60.47 [$\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 69.37 [CR_2], 112.93, 114.40, 128.14, 128.58, 128.72, 130.95, 132.19, 132.58, 158.39, 160.01 [Aromat], 196.15 [*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 129.3 Hz], 198.42 [*trans*-

CO]. MS [bez. auf ^{184}W]: $m/z = 672 [M]^+$, $588 [M-3\text{CO}]^+$, $532 [M-5\text{CO}]^+$, $349 [M-(\text{CO})_5\text{W}]^+$, $317 [M-(\text{CO})_5\text{WS}]^+$. Analyse: Gef.: C, 48.98; H, 3.17. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{SW}$ ber.: C, 48.23; H, 3.00%; Mol.-Gew. 672.4.

3. Abspaltung des Thiiranliganden aus **3b**

a. Mit NEt_4Br in CH_2Cl_2 . 100 mg (0.15 mmol) **3b** werden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 240 mg (1.1 mmol) NEt_4Br versetzt. Im Verlauf von 16 h bei 4°C verändert sich die Farbe von gelbbraun nach grüngelb. Das Solvens wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt, das Solvens wird entfernt und der kristalline weiße Rückstand analysiert. Identifikation von **5b** durch spektroskopischen Vergleich mit den für **5b** publizierten Daten [24]. **5b** und **6b** entstehen im Verhältnis 80/20.

5b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 3.70$ [s, Me], 3.77 [s, Me], 4.62 [s, $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], $6.6-7.3$ [m, 13H, Ph].

b. Mit Pyridin / Tetrahydrofuran. Der Komplex **3b** wird in einem Gemisch aus 5 ml THF und 1 ml Pyridin gelöst und die Lösung dann 19 h bei 4°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand in CDCl_3 gelöst und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. Aufgrund des Integralverhältnisses werden **5b** und **6b** im Verhältnis 40/60 gebildet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 Vergleiche z.B. (a) K.H. Dötz in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 191; (b) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (c) M. Brookhart und W.B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 411.
- 2 L.S. Hegedus, M.A. McGuire, L.M. Schultze, C. Yijun und O.P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2680.
- 3 (a) L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744; (b) L. Knauss und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) C68.
- 4 (a) K. Weiss und K. Hoffmann in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal-Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 351; (b) H. Fischer und E.-C. Plappert, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 5 K. Weiss und P. Kindl, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 616; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 629.
- 6 K. Weiss, E.O. Fischer und J. Müller, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3548.
- 7 K. Weiss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1120.
- 8 E.O. Fischer, K. Weiss und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3554.
- 9 E.O. Fischer und K. Weiss, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1128.
- 10 H. Fischer, A. Schlageter, W. Bidell und A. Früh, *Organometallics*, 10 (1991) 389.
- 11 Vergleiche hierzu z.B. L.S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak und Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1109 und dort zitierte Literatur.
- 12 (a) L.S. Hegedus und A. Kramer, *Organometallics*, 3 (1984) 1263; (b) H.F. Sleiman und L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8700; (c) L.S. Hegedus und B.R. Lundmark, *J. Am.*

- Chem. Soc., 111 (1989) 9194; (d) B.A. Arndtsen, H.F. Sleiman, A.K. Chang und L. McElwee-White, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 4871.
- 13 C.T. Maxey und L. McElwee-White, *Organometallics*, 10 (1991) 1913.
 - 14 (a) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7282; (b) H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 684.
 - 15 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
 - 16 H. Alper und H.-N. Paik, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 47.
 - 17 J.H. Eekhof, H. Hogeveen, R.M. Kellogg und E. Klei, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 183.
 - 18 Vergleiche z.B. (a) H. Fischer, U. Gerbing und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 155; (b) E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell und G.M. Pring, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 1944.
 - 19 Vergleiche hierzu E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
 - 20 (a) M.P. Doyle, J.H. Griffin, V. Bagheri und R.L. Dorow, *Organometallics*, 3 (1984) 53; (b) H. Fischer, E. Mauz, M. Jaeger und R. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 63.
 - 21 (a) M. Brookhart und Y. Liu, *Organometallics*, 8 (1989) 1569; (b) C.P. Casey und L.J. Smith, *Organometallics*, 8 (1989) 2288.
 - 22 M. Jaeger, C. Sonntag und H. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - 23 (a) I. Kalwisch, L. Xingya, J. Gottstein und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7032; (b) R. Huisgen und L. Xingya, *Heterocycles*, 20 (1983) 2363; (c) R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwisch, L. Xingya, G. Mloston, J.R. Moran und A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 511.
 - 24 A. Schönberg, B. König und E. Singer, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 767.
 - 25 B.S. Pedersen, S. Scheiby, N.H. Nilsson und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87 (1978) 223.