Keteniminkomplexe aus Carbenkomplexen und Isocyaniden - vielseitige Bausteine für Carbocyclen und N-Heterocyclen

Neue synthetische Methoden (74)

Von Rudolf Aumann*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Keteniminkomplexe sind in großer Vielfalt und leicht zugänglich durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe. Sie eignen sich als Bausteine zur Synthese carbocyclischer und N-heterocyclischer Vier-, Fünf- und Sechsringe nach neuen metallinduzierten Verknüpfungsmustern. Die Reaktionen der Keteniminkomplexe sind spezifisch. Die Reaktivitätsabstufung gelingt über einen weiten Bereich mit fünf Parametern: Metall, Liganden, drei Substituenten an der N=C=C-Einheit.

1. Allgemeines

Das Potential klassischer Syntheseverfahren mit typisch "organischen" Reaktivitätsmustern und Selektivitäten läßt sich durch Einbeziehung von Metallkomplexen als "nicht-

klassischen" Synthesebausteinen erheblich erweitern. Praktisch jede funktionelle Gruppe kann an Metallreste gebunden werden und erfährt dabei eine Reaktivitätsänderung. Am Beispiel von Keteniminen^[*] wird hier gezeigt, wie sich die Reaktivität^[1] durch Komplexierung ändert

Tabelle 1. Koordination von N=C=C-Einheiten an Einelektronen-, Zweielektronen- und Vierelektronen-Acceptoren in ein- und zweikernigen Metallkomplexen.

Koordinationstyp		L_nM	\mathbf{R}^1	R, R	Lit.
einkernige Komplexe					
Typ A	R' R	$[V(C_5H_5)_2]$	Ph	Me	[4]
$\eta^2(C=N)$	L _n M	$[Fe(CO)_2\{P(OMe)_3]_2]$	p-Tolyl	Me Ph Ph	[5]
		[Ni(CNtBu) ₂]	tBu	CN CN	[6]
		[U(C,H,),]	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH-PPh ₂ Me	[7]
Typ B $\eta^2(C=C)$	R ¹ -N	[Fe(CO) ₃]	cyclo-C ₆ H ₁₁	$C(CO_2Me)=CH_2$ OMe	[8]
	L _n M	$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]^{\oplus}$	Н	н н	[9]
		[OsCl(PPh ₃) ₂ NO]	p-Tolyl	 Н Н	[10]
Typ C η¹(N)	R^1 $N = R$	[Cr(CO) ₅]	cyclo-C ₆ H ₁₁	Ме	[11]
Typ D σ(N)		[SnEt ₃]		Et CN	[12]
(I-Aza- allenyl)	B.	$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$		CN C(CN)₂CH₂Ph CN	[13]
2.10.13.7		[Ir(tcne)CO(PPh ₃) ₂] [a]		CH(CN) ₂ CN	[14]
Typ E σ(C)	R¹ N== -	$[Mn(CO)_2(C_5H_5)]^{\oplus}$	/Bu	Ph	[15]
(3-Aza- allenyl)	MLn	$[Re(CO)_2(C_5H_5)]^{\oplus}$	tBu	Ме	[16]
Typ F σ(O)	$R^1 \longrightarrow N \Longrightarrow = R$	[Th(C5Me5)2Cl]	p-Tolyl	CH ₂ tBu	[17]
zweikernige Komplexe	L _s M [*]				
Typ G $\mu,\eta^3(C=C=N)$ (1-Azaailyi)	R N-R ¹	[Fe(CO) ₃]	Ph	Ph Ph	[18]
Typ H $\mu,\eta^2(C=C=N)$	R ¹ R	$[Mo(CO)_2(C_5H_5)]$	<i>p</i> -Tolyl	Ph Ph	[5]

[[]a] TCNE = Tetracyanethylen.

^[*] Prof. Dr. R. Aumann Organisch-chemisches Institut der Universität Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

^[*] Nach den IUPAC-Regeln sind Ketenimine als 1-Alkenylidenamine zu benennen. In den Chemical Abstracts wird "ketenimine" jedoch weiter verwendet.

und wie Keteniminkomplexe vielseitig und gewinnbringend als Synthesebausteine eingesetzt werden können.

Der präparative Nutzen neuer Synthesebausteine steht und fällt mit der Verfügbarkeit von Ausgangsmaterialien. In unserem Fall sind dies Carbenkomplexe^[2] und Isocyanide^[3], die in großer Variabilität und leicht zugänglich sind. Bevor Synthesen und Reaktionen von Keteniminkomplexen vorgestellt werden, seien zunächst deren Koordinationsverhältnisse erläutert.

2. Klassifizierung von Keteniminkomplexen

Mit Keteniminen als Liganden lassen sich mindestens acht Komplextypen verwirklichen, deren charakteristische Strukturmerkmale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Die Komplexierung an Zweielektronen-Acceptoren L_nM kann seitlich über die C=N- oder die C=C- π -Bindung oder endständig über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom erfolgen (Typen A-C). Elektronenreiche Metallreste und elektronenziehende Substituenten am Ketenimin scheinen die Koordination über π -Bindungen (Typen A und B) zu begünstigen. Dabei ist der Ligand jeweils stark abgewinkelt. In Komplexen vom Typ A ist die CN-Bindung bis auf Einfachbindungslänge gedehnt und die $\nu(N=C=C)$ -Bande im IR-Spektrum bathochrom verschoben (Tabelle 2). Elek-

Tabelle 2. Einige Struktur- und Schwingungsparameter von Keteniminkomplexen des Typs A (siehe Tabelle 1; die dort aufgeführten Komplexe werden hier lediglich durch Angabe des Metalls gekennzeichnet).

M	∢ N-C-C [°]	d(C-N) [pm]	d(C-C) [pm]	$\tilde{v}(NCC)$ [cm ⁻¹] [a]
V [4]	140.5(8)	137.1(9)	132.0(9)	1670
Fe [5]	137.6(15)	134.4(21)	138.3(23)	
Ni [6]	144.2(4)	124.5(4)	138.6(5)	1710
U [7]	122.(2)	139.(4)	133.(3)	

[a] In freien Keteniminen bei ca. 2050-2000 cm $^{-1}$.

tronenarme Metallreste können über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom (Typ C) koordiniert werden. Das N=C=C-Gerüst bleibt dabei fast linear. Die Atomabstände ändern sich im Vergleich zu denen metallfreier Ketenimine kaum. Dennoch bestehen grundlegende Reaktivitätsunterschiede zwischen Keteniminen und Komplexen vom Typ C (siehe Abschnitte 4-7). An Einelektronen-Acceptoren L_nM kann die N=C=C-Einheit über das Stickstoffatom, das terminale Kohlenstoffatom oder eine Seitenkette gebunden werden (Typen D-F in Tabelle 1). Die Eigenschaften dieser o-Komplexe unterscheiden sich erheblich von denen der π-Komplexe. Wegen ihrer Mittelstellung besonders interessant sind π,σ -Komplexe vom Typ G. Bei diesen ist das ursprünglich orthogonale π -System des Liganden so "entkoppelt", daß eine π-Allyl- und eine σ-Bindung zu einem Vierelektronen-Acceptor möglich wird. Ebenfalls ein π,σ-Komplex ist der Komplextyp H, in dem die C=C-Bindung frei bleibt.

Man sollte sich hüten, einzig aus Strukturparametern von Komplexen auf deren Reaktivität zu schließen, da hierbei der Übergangszustand einer Reaktion völlig außer acht bliebe. Dennoch kann man mit Sicherheit davon ausgehen, daß die Komplextypen A-H unterschiedlich reagieren. Ihre Reaktionen, soweit bisher untersucht, zeigen keine Ähnlichkeit mit denen metallfreier Ketenimine. Die

Komplexierung bewirkt eine Reaktivitätsumpolung, und durch die Wahl des Koordinationstyps, des Metalls und der Liganden läßt sich die Reaktivität eines bestimmten Substrats über einen weiten Bereich und graduell verändern.

3. Synthese von Keteniminkomplexen

Ketenimine mit unterschiedlichen Substitutionsmustern sowie deren N-oder C-metallierten oder N-alkylierten Derivate lassen sich besonders einfach in der Ligandensphäre von Übergangsmetallkomplexen durch C=C-Kupplung aufbauen. Hierzu kann man Carben-[111,19] oder Carbinkomplexe^[15,16] mit Isocyaniden umsetzen oder umgekehrt Isocyanidkomplexe mit Carbenquellen (z. B. Diazoalkanen)^[6]. Auch elektrophil induzierte σ, π -Umlagerungen von α -Cyanalkylliganden^[9], Insertionen von Cyanolefinen in M-H- oder M-C-Bindungen^[12-14], oxidative Additionen von α -Chlorenaminen (oder geeigneten Vorstufen)^[20] an Carbonylmetallate sowie die Einführung von Tricyanmethanidliganden^[21] führen zum Ziel. Nur vereinzelt sind Keteniminkomplexe direkt durch Komplexierung freier Ketenimine hergestellt worden^[5,18].

3.1. Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe

Carbenkomplexe 1 addieren ein Äquivalent Isocyanid 2 und bilden dabei unter 1,2-Insertion der N=C- in die M=C-Bindung Keteniminkomplexe $3^{[11,19]}$ [Gl. (1)].

$$\begin{split} [L_n M = CXR] \, + \, R^1 - \overset{\circ}{N} = \overset{\circ}{C} \colon &\longrightarrow [L_n M(R^1 N = C = CXR)] \\ & \mathbf{1} \qquad \mathbf{2} \qquad \mathbf{3} \\ X &= O - Alkyl^{[11,19]}, \, S - Alkyl^{[26]}, \, N = CR_2^{[27]}, \, PR_3^{[7]} \\ R, \, R^1 &= Alkyl, \, Aryl, \, Alkenyl, \, Alkinyl \\ M &= Cr^{[11]}, \, Mo^{[22]}, \, W^{[23]}, \, Mn^{[24]}, \, Fe^{[25]}, \, Os^{[10]}, \, Th^{[17]}, \, U^{[7]} \\ L &= CO, \, PR_3, \, \eta^5 - CH_3C_5H_4, \, \eta^5 - C_5H_5 \end{split}$$

Für Synthesen besonders vielseitig einsetzbar sind funktionalisierte Keteniminkomplexe 3, die aus Heterocarbenkomplexen 1^[7,11,19,26,27] in großer Vielfalt zugänglich sind und meist in situ weiter umgesetzt werden.

Die Insertion von Isocyaniden in M=C-Bindungen ist nicht metallspezifisch. Komplexe 3 mit $M=V^{[4]}$, $Cr^{[11c]}$, $Fe^{[5.8]}$, $Ni^{[6]}$, $Os^{[10]}$, $Th^{[17]}$ und $U^{[7]}$ sind bisher kristallographisch charakterisiert worden.

Die Kupplung von Isocyaniden mit (elektronenarmen) Carbenliganden verläuft vermutlich mehrstufig über Ylid-Komplexe 4^[28] und/oder unter Ladungsausgleich über Metallacyclopropane 5^[29] [Gl. (2)].

Das Isocyanid wird am Carbenkohlenstoffatom von der metallabgewandten Seite addiert. Hierfür spricht zumin-

dest indirekt die Beobachtung, daß Chromkomplexe 7 mit cis-ständigen Carben- und Isocyanidliganden^[27,30] unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Die Komplexe 7 lassen sich nach dem üblichen Verfahren^[11a] aus 6 herstellen^[27] [Gl. (3)] und liefern auch beim Erwärmen unter CO-Druck weder Keteniminkomplexe noch deren Folgeprodukte^[31].

$$[(R^{1}-NC)Cr(CO)_{5}] \xrightarrow{1.C_{6}H_{3}L_{1}}$$

$$6$$

$$[cis-(CO)_{4}Cr(R^{1}-NC)[C(OEt)C_{6}H_{5}]]$$

$$7$$

 $R^1 = CH_3$, cyclo- C_6H_{11}

Der in Gleichung (2) angegebene Reaktionsverlauf, der einen externen Angriff von 2 am Carbenkohlenstoffatom impliziert, gilt für Chrom, darf aber nicht verallgemeinert werden. So gelingt an Nickel [Gl. (4)] die Kupplung von Carben- und Isocyanidligand zum Keteniminliganden^[6] durch Einwirkung von Diazomalodinitril 10 als externer Carbenquelle auf den Isocyanidkomplex 9. Dabei wurde das Zwischenprodukt 11 nachgewiesen^[32]. An Palladium wiederum lassen sich Ketenimine 14 katalytisch aus Isocyaniden 2, Allylbromiden 13 und Triethylamin aufbauen^[33] [Gl. (5)]. Die Katalyse verläuft wahrscheinlich über

$$\begin{split} [(R^1-NC)_4Ni] + & N_2C(CN)_2 \longrightarrow [(R^1-NC)_3Ni\{N_2C(CN)_2\}] \longrightarrow \\ & 9 & 10 & 11 \\ & [(R^1-NC)_2Ni\{R^1-N=C=C(CN)_2\}] \\ & R^1 = \text{I-C}_4H_9 \end{split}$$

$$R^{1}-NC + BrCH_{2}-CH=CHR + Et_{3}N \xrightarrow{PdCL_{4}P^{2}}$$

$$2 13 (5)$$

$$R^{1}-N=C=CH-CH=CHR + [Et_{3}NH]Br$$

$$14$$

 $R^1 = cyclo-C_6H_{11}, C_6H_5, p-NO_2-C_6H_4$

die N-substituierten Alkenimidoylkomplexe 15 (Komplexe 15 mit R = H, CH_3 wurden isoliert^[33,34]), wahrscheinlich durch Insertion von R^1 –NC in eine intermediär gebildete Pd–C- σ -Bindung, wenngleich die Kupplung über Pd=C-Bindungen nicht generell ausgeschlossen werden kann.

$$[(R^{1}-NC)CIM-C(=NR)CH_{2}-CH=CHR]$$
 15, M = Pd

Weiterhin sind Kupplungsreaktionen (metallfreier) Carbene (Dichlor-, Diphenyl-, Dimethoxycarbonylcarben) mit Isocyaniden zu Keteniminen bekannt^[35].

3.2. Addition von Isocyaniden an Carbinkomplexe

Isocyanide lassen sich in $M-C^{[3b]}$ und M=C-Bindungen (siehe Abschnitt 3.1), aber auch in M=C-Bindungen einbauen. Der Carbinkomplex 16 beispielsweise addiert R^1-NC zum Keteniminylkomplex 17^[15,16] [Gl. (6)].

Grundsätzlich kann in die M-C-σ-Bindung von Komplexen des Typs 17 weiteres Isocyanid inseriert werden. So

$$\begin{bmatrix} L_n M \equiv C(C_6 H_5)]X + R^1 - NC \longrightarrow \begin{bmatrix} H_5 C_6 \\ L_n M \end{bmatrix} = N - R^1 \end{bmatrix}^{\bigoplus} X^{\bigoplus} (6)$$

$$16 \qquad 2 \qquad 17$$

$$L_n M = [Mn(CO)_2(C_5 H_5)], X = BCI_A^{\bigoplus}, R^1 = t - C_4 H_6$$

werden an 18 insgesamt vier Moleküle 2 zum η^3 -1,5-Diazapentatrienylkomplex 19^[36] addiert [Gl. (7)], davon zwei an die M=C-Bindung.

$$[|P(OMe)_{3}|_{2}L_{n}M\equiv CCH_{2}tBu] + 4R^{1}-NC \longrightarrow \longrightarrow$$

$$18$$

$$2$$

$$R^{1}$$

$$N$$

$$(R^{1}-NC)_{2}L_{n}M$$

$$CH_{2}tBu$$

$$19$$

$$(7)$$

$$L_nM = [Mo(C_5H_5)], [W(C_5H_5)]; R^1 = 2,6-Xy|y|$$

3.3. Elektrophil induzierte σ,π -Umlagerungen

Bei Protonierung des Cyanmethylkomplexes **20** entsteht unter σ,π -Umlagerung ein kationischer Komplex¹⁹¹ des einfachsten Ketenimins [Gl. (8)]. Letzteres ist metallfrei nicht beständig¹³⁷¹, kann jedoch als π -Komplex **21** mit dem elektronenreichen [Fe(CO)₂(C₅H₅)]-Rest (ähnlich wie Keten^[38]) stabilisiert werden.

$$[L_nM - CH_2 - C \equiv N] + H^{\oplus} \longrightarrow [L_nM(H_2C = C = NH)]^{\oplus}$$

$$\mathbf{20}$$

$$\mathbf{21}$$

$$L_nM = [Fe(CO)_2(C_5H_5)]$$
(8)

3.4. Komplexierung von Keteniminen

Die Herstellung von Keteniminkomplexen durch Komplexierung von Keteniminen 23 ist meist problematisch, da sowohl Ketenimine als auch Keteniminkomplexe sehr leicht unerwünschte Oligomerisierungs- und Kondensationsreaktionen eingehen. Zu den wenigen Ausnahmen gehören die Komplexierung von 23a,b mit Vanadocen 22 zu einkernigem 24 [Gl. (9)]^[4] sowie von 23c mit (photochemisch erzeugtem) koordinativ ungesättigtem 25 zu zweikernigem 26 [Gl. (10)]^[4].

$$L_{n}M + R^{1}N = C = CR_{2} \longrightarrow [L_{n}M(R^{1}N = C = CR_{2})]$$

$$22 \qquad 23a,b \qquad 24a, 91\%$$

$$b, 87\%$$

$$L_{n}M = [V(C_{5}H_{5})_{2}]; R = C_{6}H_{5}$$
(9)

$$(L_{n}M)_{2} + 23c \longrightarrow [(L_{n}M)_{2}(R^{1}N = C = CR_{2})]$$

$$25$$

$$26$$

$$L_{n}M = [Mo(CO)_{2}(C_{5}H_{5})]$$
a, $R = C_{6}H_{5}$; **b**, $R = CH_{3}$; **c**, $R = p - CH_{3} - C_{6}H_{4}$

Im Gegensatz zu neutralen Metallresten bilden Carbonylmetallate einheitlich Addukte 28, die anschließend zu stabilen Metallaazetidinen 29^[39] isomerisieren [Gl. (11)].

$$[L_{n}M]^{m\Theta} + 23 \longrightarrow \begin{bmatrix} R & \Theta \\ L_{n}M & Q & Q \\ R^{1} & Q & Q \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} L_{n-1}M & Q & Q \\ Q & Q & Q \\ Q & Q & Q \\ \end{bmatrix} (11)$$

$$28 \qquad \qquad 29$$

$$[L_{n}M]^{m\Theta} = [Cr(CO)_{5}]^{2\Theta}, [Re(CO)_{5}]^{\Theta}$$

Unübersichtlicher als Carbonylmetallate reagieren Carbonylmetallkomplexe mit Keteniminen. [Fe₂(CO)₉] z.B. liefert mit 23 neben den zweikernigen Azaallylkomplexen 30^[18] Imidazolidinone 31^[18b] durch Verknüpfung zweier Ketenimineinheiten unter Cyclocarbonylierung [Gl. (12)]. Aus 23a wurde zusätzlich das Ferrainden 32, aus 23b zusätzlich das Azaferrol 33 erhalten, das strukturelle Ähnlichkeit mit 31 aufweist.

23 +
$$[Fe_2(CO)_9]$$
 \rightarrow R^1 R^1 R^1 R^1 R^2 R^3 R^4 R^4

32 und 33 entstehen offensichtlich durch intra-bzw. intermolekulare Übertragung von H-Atomen unter Beteiligung intermediärer M-H-Bindungen. In diesem Zusammenhang interessieren 1,4-Additionen von Metallhydriden 34 an Cyanethylene, die zu 1-Azaallenylkomplexen 35 führen [Gl. (13)].

$$[L_nM-H] + (NC)_2C = CR^1R^2 \longrightarrow$$

$$34$$

$$[L_nM-N=C=C(CN)(CHR^1R^2)]$$
(13)

L _n M	\mathbf{R}^1	R²	Lit.
[Ir(CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	CN	CN	[14]
$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$	CN	CN	[13]
$[\operatorname{Sn}(n\text{-}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_9)_3]$	Н	CH ₃	[12]

Reaktionen von Keteniminen mit Carbenkomplexen sind ebenfalls bekannt: An die M=C-Bindung von 36a (Tabelle 3) wird das Ketenimin 23b in neuartiger Weise zum π,σ-Komplex 37 addiert^[40] [Gl. (14)]. Diese Reaktion hat ein Pendant in der Addition von Allenen an Carbenkomplexe zu Trimethylenmethankomplexen^[41].

Tabelle 3. L_nM-Gruppen in 36a-e und daraus hergestellten Verbindungen.

2	b	c	d	e
[Fe(CO) ₄]	[W(CO) ₅]	[Mo(CO) ₅]	[Cr(CO) ₅]	[Mn(CO) ₂ (CH ₃ C ₅ H ₄)]

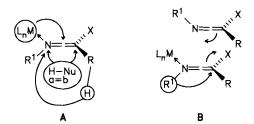
$$[L_{n}M = C(OEt)C_{6}H_{5}] + 23b \longrightarrow H_{5}C_{6} \longrightarrow H_{5}C_{6}H_{5}$$

$$C(CH_{3})_{2}$$

$$ML_{n-1}$$
37

4. Einfache Additions- und Isomerisierungsreaktionen von Keteniminkomplexen

Durch Komplexierung werden die für (metallfreie) Ketenimine typischen Reaktionsmuster[1] grundlegend verändert. Die Reaktivitäten von Keteniminkomplexen 3 lassen sich durch fünf Parameter (R, R1, X, M, L) über einen weiten Bereich variieren. Zunächst werden einfache Umwandlungen am N=C=C-Gerüst von Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Mangan- und Eisenkomplexen und anschlie-Bend Reaktionen unter Einbeziehung der Substituenten R, R¹ und X vorgestellt. Die "Grundreaktionen" A und B sind in Schema 1 zusammengestellt: Sie umfassen 1,3-Additionen und 1,4-Wasserstoffübertragungen, bei denen der Metallrest L_nM zum zentralen Kohlenstoffatom wandert (Bildung einer Aminocarbeneinheit, Abschnitte 4.1.1-4.1.3 und 4.2.1), sowie Isomerisierungen und eine [2+2]-Dimerisierung, bei der das Stickstoffatom am Metallzentrum gebunden bleibt (Abschnitte 4.2.2, 4.3 und 4.4).



Schema 1. Einfache Umwandlungen von Keteniminkomplexen unter 1,2-Wanderung des Metallrests (A) oder unter Koordination über das Stickstoffatom (B).

4.1. 1,3-Additionen am N=C=C-Gerüst

4.1.1. Additionen protischer Nucleophile

Im Gegensatz zu metallfreien Keteniminen reagieren Keteniminkomplexe 3 wie 1,3-Dipole. Das Metall wandert zum zentralen Kohlenstoffatom der N=C=C-Einheit, und es entstehen Aminocarbenkomplexe 38. Diese Umpolung der Reaktivität von Keteniminen durch Komplexierung ermöglicht die Addition eines Nucleophils am terminalen Kohlenstoffatom [Gl. (15)]^[25, 26, 31], während es bei Keteniminen 39 am zentralen Kohlenstoffatom addiert wird. Entsprechend liefern die Ketenimine 39 z. B. mit Wasser die Säureamide 40 [Gl. (16)], die Keteniminkomplexe 3 hingegen die Aminocarben- 41 oder Acyl(amino)carbenkomplexe 42 [Gl. (17)].

 $\begin{aligned} \text{Nu-H} &= \text{R'O-H, R'S-H, R'_2N-H} \\ \text{L}_{\text{n}}\text{M} &= \left[\text{Cr(CO)}_5\right], \left[\text{Mo(CO)}_5\right], \left[\text{W(CO)}_5\right], \\ \left[\text{Mn(CO)}_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\right], \left[\text{Fe(CO)}_4\right] \end{aligned}$

$$R^{1} = N = X + H_{2}O \xrightarrow{H^{\oplus}} X = 0$$

$$R^{1} - N = 0$$

$$R^{1} - N = 0$$

$$R^{1} - N = 0$$

$$H$$

$$A = 0$$

 $R = C_6H_5$, CH_3 , $CH=CH-C_6H_5$; $R^1 = cyclo-C_6H_{11}$; X = OEt

$$3 + H_2O \longrightarrow L_nM \longrightarrow N-H \longrightarrow L_nM \longrightarrow N-H + XH$$

$$R^1 \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^1$$

$$A1 \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^1$$

$$A2 \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^1$$

 $L_{n}M = [Cr(CO)_{5}], [Mo(CO)_{5}], [W(CO)_{5}],$ $[Mn(CO)_{2}(CH_{3}C_{5}H_{4}], [Fe(CO)_{4}]$

Die Addition von Nu—H an 3 ist reversibel. Mit sperrigen Substraten (z. B. t-C₄H₉SH) läßt sich die Rückbildung des Keteniminkomplexes beim Erwärmen des entsprechenden Aminocarbenkomplexes nachweisen^[42]. In Konkurrenz zur Rückreaktion isomerisieren Aminocarbenkomplexe unter 1,2-N/C-Wasserstoffwanderung zu Aldiminkomplexen^[42]. Das Kondensationsprodukt 43 aus 3 und Anilin z. B. lagert thermisch zu 44 um [Gl. (18)]. Die Um-

$$L_{n}M = \begin{bmatrix} V_{6}H_{5} & V_{6}H_{5} & V_{6}H_{5} \\ N-H & V_{N-1}M & V_{N-1}M & V_{N-1}M \\ 0 & V_{N-1}M & V_{N-1}M & V_{N-$$

wandlung wird durch Basen wie t-C₄H₉OK i

wandlung wird durch Basen wie t- C_4H_9OK in THF katalysiert. Interessant ist die Bruttoreaktion $3 \rightarrow 44$, die einer metallinduzierten 1,2-Addition von Nu-H an die C=C-Bindung des Keteniminliganden (und anschließender XH-Abspaltung) entspricht und somit die umgekehrte Regiochemie entsprechender Additionen an metallfreies 39 [Gl. (16)] aufweist.

Da sich Keteniminkomplexe einerseits durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe bilden und andererseits durch Addition von Nu-H in (Amino)carbenkomplexe umwandeln lassen, sollte es möglich sein, nach diesem Prinzip stufenweise Kohlenstoffketten aufzubauen.

4.1.2. [3+2]-Cycloadditionen

Die 1,3-dipolaroiden Eigenschaften von 3 ermöglichen [3+2]-Cycloadditionen von Verbindungen a=b mit polari-

sierten Doppelbindungen, z. B. von Aldehyden oder Isocyanaten zu Oxazolidin- 45a bzw. Imidazolidinkomplexen 45b [Gl. (19)]. Analog wurden die heterocyclischen Carbenkomplexe 45c-e erhalten. Die Umsetzungen lassen

$$\begin{split} & L_n M = [W(CO)_5]^{[23, \ 43]}, \ [Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)]^{[31]} \\ & R = CH_3, \ C_6H_5; \ X = OEt \\ & R^1 = cyclo-C_6H_{11}, \ CH_3, \ CH_2C_6H_5 \\ & a=b: \ a, \ O=CHR^{'[31, \ 43]}; \ b, \ R'N=CO[^{23]}; \ c, \ R'N=CNR^{'[31, \ 42]}; \\ & d. \ S=CS[^{31}]: \ e. \ S=CNR^{'[31]} \end{split}$$

sich unter milden Bedingungen und bequem als Drei-Komponenten-Reaktionen ohne Isolierung der intermediären Keteniminkomplexe durchführen^[23,31,43]. Die Addition wird jedoch durch sperrige Substituenten stark verlangsamt. Durch oxidative Zersetzung von **45b** ($R' = cyclo-C_6H_{11}$) mit KMnO₄/Fe(NO₃)₃ wurden bisher nicht zugängliche 5-Ethoxyhydantoine **46b** erhalten.

4.1.3. [3+1]-Cycloadditionen

Die Tendenz zur Bildung von Aminocarben- aus Keteniminkomplexen ermöglicht [3+1]-Cycloadditionen von 3 mit Isocyaniden (Abschnitte 5.2 und 5.3) oder Vinylidenliganden (Abschnitt 6.1) zu Vierringheterocyclen.

4.2. Isomerisierungen

Keteniminkomplexe sind thermolabil und isomerisieren unter gewissen Voraussetzungen zu Aminocarben- oder Nitrilkomplexen.

4.2.1. Ketenimin/Aminocarben-Umlagerungen

C-Alkylketeniminkomplexe 47 lagern unter 1,4-C/N-Wasserstoffwanderung leicht in Alkenyl(amino)carben-komplexe 48^[11a] um [Gl. (20)]. Die Reaktion kann durch

Luft oder Spuren Peroxid ausgelöst werden und ist schwach exotherm. Die 1,4-C/N-Wanderung des Allyl-H-Atoms weist eine Induktionsperiode auf und verläuft wahrscheinlich nach einem Kettenmechanismus (z. B. über ein Radikalkation).

4.2.2. Ketenimin/Nitril-Umlagerungen

Die Isomerisierung von Keteniminen zu Nitrilen unter 1,3-N/C-Wanderung des Substituenten R¹ vom Stickstoffzum terminalen Kohlenstoffatom der N=C=C-Einheit kann durch Komplexierung (abhängig von L_nM) erleichtert oder erschwert werden. NH-Ketenimine z.B. sind in freier Form unbeständig^[37], können im Eisenkomplex 21 (Abschnitt 3.3) jedoch stabilisiert werden^[9]. N-Allyl- 49^[44] oder N-Benzylketeniminkomplexe 53[31] von Cr, Mo, W wiederum isomerisieren schon bei 0°C zu den Nitrilkomplexen 51 bzw. 55 [Gl. (21) und (22)]. Die Umlagerung erfolgt innerhalb der Ligandensphäre und wird vermutlich unterstützt durch eine metallinduzierte Abwinklung der N=C=C-Einheit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt vom Metallrest ab. 53e (M = Mn; siehe auch Tabelle 3) ist bei 80°C mehrere Stunden stabil und isomerisiert merklich erst ab ca. 100°C^[31], 53c (M = Mo) hingegen rasch bereits bei 0°C. Die N/C-Wanderung der Allylgruppe zeigt die Regiochemie eines [3,3]-Prozesses (Markierung mit Deuterium). Da sich die Nitrilliganden von 51 (und 55) leicht durch Pyridin verdrängen lassen, können so thermolabile, chirale Olefine 52 gewonnen werden [Gl. (21)].

$$\begin{bmatrix} \mathsf{L_nM} = \mathsf{C}(\mathsf{OEt}) \mathsf{C_6H_5} \end{bmatrix} + \mathsf{H_2C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CR_2} - \mathsf{NC} \longrightarrow \\ \mathbf{36b} - \mathbf{d} \qquad \mathbf{2} \quad (\mathsf{R}^1 = \mathsf{H_2C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CR_2}) \\ \mathsf{H_2C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CR_2} \longrightarrow \mathsf{OEt} \longrightarrow \mathsf{R} \longrightarrow \mathsf{C_6H_5} \longrightarrow \mathsf{C_6H_5} \longrightarrow \mathsf{NC} \longrightarrow \mathsf{OEt} \longrightarrow \mathsf{NC} \longrightarrow \mathsf{OEt} \longrightarrow \mathsf{C_6H_5} \longrightarrow \mathsf{NC} \longrightarrow \mathsf{OEt} \longrightarrow \mathsf{C_6H_5} \longrightarrow \mathsf{NC} \longrightarrow \mathsf{OEt} \longrightarrow \mathsf{C_6H_5} \longrightarrow \mathsf{C_6$$

Setzt man 36 (Tabelle 3) in Gegenwart von Methanol als protisch-nucleophilem Reaktionspartner bei 20°C mit Benzylisocyanid 2, $R^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, um, so erhält man Isomerisierungs- 55 und Additionsprodukte 54 nebeneinander [Gl. (22)]. Beim Molybdänkomplex 53c dominiert die Isomerisierung, bei den Wolfram- 53b, Mangan- 53e und Eisenkomplexen 53a, die in Lösung als $\eta^2(\text{C=C})$ -Komplexe (Typ B, Tabelle 1) vorliegen^[24], tritt fast ausschließlich Addition zu 54 ein^[31].

4.3. [2+2]-Dimerisierung von Keteniminliganden

Keteniminkomplexe 3 (M = Cr, Mo, W) dimerisieren beim Erwärmen unter Dismutation möglicherweise über eine Zwischenstufe 56 zu [M(CO)₆] und 1,2-Bis(imino)cyclobutankomplexen 57 [Gl. (23)]. Dabei entstehen ausschließlich die symmetrischen [2+2]-Addukte^[45]. Letztlich

wird der carbocyclische Vierring von 57 in einer templatinduzierten Kupplung aus vier C₁-Bausteinen (Carbene,

Isocyanide) zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 57 erhält man Bis(hydroximino)cyclobutane^[45].

$$3 \xrightarrow{\times 2} \begin{bmatrix} X & M L_n \\ X & N - R^1 \\ R^1 - N & R \end{bmatrix} \xrightarrow{-[L_{n+1}M]} L_{n-1}M \xrightarrow{R^1} X R \qquad (23)$$

$$56 \qquad 57$$

$$\begin{split} & L_{n}M = [Cr(CO)_{5}], \ [Mo(CO)_{5}], \ [W(CO)_{5}]; \ X = OCH_{3} \\ & R: \ a, \ CH_{3}; \ b, \ C_{6}H_{5}; \ c, \ C_{10}H_{7}; \ d, \ C_{4}H_{4}S \\ & R^{1} = CH_{3}, \ \textit{cyclo-}C_{6}H_{11}, \ \textit{t-}C_{4}H_{9} \end{split}$$

4.4. Templatgesteuerte Vierring/Sechsring-Aufweitung

1,2-Bis(imino)cyclobutankomplexe 57 mit R = Aryl sind thermolabil. Sie isomerisieren beim Erwärmen durch Einbeziehung des Arylrestes zu Bis(imino)tetrahydronaphthalinkomplexen 58^[45b] [Gl. (24)]. Die Isomerisierung inner-

$$57b \longrightarrow L_{n-1}M \xrightarrow{R^1 \atop N} CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3 \xrightarrow{R^1 \atop N} CH_3 \xrightarrow{CH_3} (24)$$

$$E \xrightarrow{R^1 \atop N} CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3 \xrightarrow{R^1 \atop CH_3} CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3$$

$$E \xrightarrow{R^1 \atop N} CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3 \xrightarrow{R^1 \atop CH_3} CH_3$$

halb der Ligandensphäre des Komplexes ist stereoselektiv; der Chiralitätstransfer beträgt ca. 80%. Oberhalb 100°C zerfallen die Komplexe 58 zu Dihydronaphthalinen 59. Letztere sind auch im Eintopfverfahren aus Carbenkom-

plexen und Isocyaniden ohne Isolierung von Zwischenprodukten zugänglich^[45].

An Kieselgel adsorbiertes 58 wird durch Luft rasch oxidiert. Dabei entsteht unter anderem das Keton 60 [Gl. (25)]^[22].

58
$$\xrightarrow{\text{Luft}}$$
 $\downarrow_{n-1}M$
 \downarrow_{N}
 \downarrow_{R_1}
 \downarrow_{R_1}
 \downarrow_{CH_3}
 \downarrow_{CH_3}
 \downarrow_{CH_3}
 \downarrow_{CH_3}

5. Addition von Isocyaniden an Keteniminkomplexe

Sowohl Carbenkomplexe 1 als auch Keteniminkomplexe 3 addieren Isocyanide 2. Es hängt somit letztlich von den relativen Geschwindigkeiten dieser Prozesse ab, ob 1:1-, 1:2-, 1:3- oder 1:4-Addukte aus 1 und 2 erhalten werden. Die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten läßt sich auf sechs Grundmuster zurückführen, die in Schema 2 zusammengefaßt sind und in den folgenden Abschnitten durch Beispiele erläutert werden.

- Addition des Isocyanids an das Metallzentrum unter Verdrängung des Keteniminliganden
- ② [3+1]-Cycloaddition des Isocyanids an den Keteniminliganden von der metallabgewandten Seite
- (3) [2+2]-Cycloaddition des Isocyanids an die C=C-Bindung des Keteniminliganden von der Metallseite
- (4) [2+1+1]-Cycloaddition zweier Isocyanide an die N=C-Bindung des Keteniminliganden
- (5) [4+1]-Cycloaddition des Isocyanids an C-arylsubstituierte Keteniminliganden unter ortho-Substitution am Arylrest
- (6) [4+1]-Cycloaddition des Isocyanid an N-arylsubstituierte Keteniminliganden unter ortho-Substitution am Arylrest

Schema 2. Additionsmöglichkeiten von Isocyaniden an Keteniminkomplexe.

5.1. Addition eines Isocyanids an das Metallzentrum

Durch Isocyanide können Ketenimine 39 aus 3 verdrängt werden. Dies gilt vor allem für sperrige Ketenimine $(R^1 = cyclo - C_6H_{11}, t - C_4H_9)$, bei denen Additionsreaktionen (siehe Abschnitte 5.2-5.5) unter Bildung nicht-linearer $C-N-R^1$ -Bindungen erschwert sind^[1116,24,31]. Statt eines Isocyanids können auch andere aprotische Nucleophile 61 eingesetzt werden [Gl. (26)]. Beispielsweise werden direkt Ketenimine 39 erhalten, wenn man Carbenkomplexe 1

und (sperrige) Isocyanide 2 in Acetonitril als aprotischnucleophilem Lösungsmittel umsetzt.

$$[L_n M(R^1 N = C = CXR)] + Nu \longrightarrow [M(Nu)L_n] + R^1 N = C = CXR$$
 (26)
3 61 39

 $R^{1} = cyclo-C_{6}H_{11}, t-C_{4}H_{9}; X = OEt$

5.2. [3+1]- und [2+2]-Cycloadditionen zu Azetidinen

Für Synthesen interessant ist der Aufbau viergliedriger N-Heterocyclen aus Isocyaniden^[46] und Carbenkomplexen. Besonders einheitlich verläuft diese Reaktion mit Eisen-Carbenkomplexen^[25]. **36a** (Tabelle 3) addiert schon in der Kälte glatt zwei Äquivalente 2 zu 4-Iminoazetidinylidenkomplexen **63a** [Gl. (27), Tabelle 4]. Entsprechend lie-

$$[L_{n}M=C(OEt)C_{6}H_{5}] + R^{1}-NC \longrightarrow [L_{n}M \mid R^{1}N=C=C(OEt)C_{6}H_{5} \mid]$$

$$36a,b,e \qquad 2 \qquad 62a,b,e$$

$$EtO_{1,1}C_{6}H_{5} \qquad EtO_{1,1}C_{6}H_{5}$$

$$R^{2}-NC \longrightarrow L_{n}M \longrightarrow N \qquad R^{2}$$

$$R^{1} \qquad R^{2}$$

$$R^{2} \qquad R^{2}$$

$$R^{2} \qquad R^{2}$$

$$R^{3} \qquad R^{2}$$

$$R^{3} \qquad R^{4} \qquad R^{4}$$

$$R^{2} \qquad R^{4}$$

fert 36e^[24] den Mangankomplex 63e. Die Reaktionen der Eisen- und der Mangan-Carbenkomplexe unterscheiden sich charakteristisch. Da bei 36e das Isocyanid an den intermediären Keteniminkomplex 62 langsamer addiert wird als bei 36a, läßt sich 62e isolieren. Damit ist es möglich, zwei verschiedene Isocyanide in den Vierring von 63 einzubauen. Allerdings wird der Nutzen dieser Reaktion dadurch eingeschränkt, daß sperrige Isocyanide auf der Stufe von 62e den Keteniminliganden verdrängen und sich zudem eine Nebenreaktion zu 65 [Gl. (28)] störend bemerkbar macht. Mit dem Wolframkomplex 36b wird die Vierringbildung zu 63b außer für 2 = Alkenylisocyanid^[47] nur in untergeordnetem Maß beobachtet.

Tabelle 4. Ausbeuten an 63 bei den Reaktionen (27). Siehe auch Tabelle 3.

63	R^1 , R^2	Ausb. [%]	R^1 , R^2	Ausb. [%]
2	cyclo-C ₆ H ₁₁	77	CH ₃	94
	C ₆ H ₅	76	CH ₂ C ₆ H ₅	80
b	CH=CH ₂	20	CH=CHCH ₃	31
e	CH ₃	30	C ₆ H ₅	67

Durch oxidative Zersetzung von 63 mit KMnO₄ im Zweiphasensystem Ether/Wasser lassen sich β-Lactame 64 praktisch ohne Nebenreaktion herstellen^[24].

Die Reaktion von 36 mit 2 wird nicht nur durch die Reaktionspartner, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen beeinflußt: So bildet der Mangankomplex 36e mit Methyl- oder Phenylisocyanid bei vorsichtigem Erwärmen

der Reaktionsmischung bevorzugt 4-Imino- 63e, bei raschem Erwärmen jedoch bevorzugt 3-Iminoazetidinylidenkomplexe 65^[24] [Gl. (28)]. Eine thermische Isomerisierung von 63e zu 65 (durch Metathese und nachfolgende

[2+2]-Cycloaddition) wurde durch Kontrollexperimente ausgeschlossen. Die Verbindungen entstehen somit in Konkurrenz. Baut man 63e und 65 jeweils aus zwei verschiedenen Isocyaniden R^1 -NC und R^2 -NC auf, so läßt sich zeigen, daß R^2 -NC an den Keteniminliganden im einen Fall von der metallabgewandten Seite, im anderen von der Metallseite angelagert worden ist.

Die zu 63 und 65 führenden Prozesse könnten somit als [3+1]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen aufgefaßt werden. Die Formelbilder C bzw. D sollen dies verdeutlichen. Wir gehen davon aus, daß zur Bildung von 65 das Ketenimin zunächst durch Isocyanid als Ligand ersetzt wird und sich anschließend über seine elektronenreiche CC-Doppelbindung wieder an den Isocyanidliganden addiert. Alternativ hierzu wäre eine [3+2]-Cycloaddition eines Keteniminkomplexes an einen Isocyanidkomplex zu E mit nachfolgender Ringverengung unter Eliminierung von L_nM denkbar.

5.3. [2+1+1]-Cycloadditionen zweier Isocyanidmoleküle

Gleichung (29) zeigt eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Azetidinen aus Carbenkomplexen und Isocyani-

den. 36d reagiert mit vier Äquivalenten p-Nitrophenylisocyanid 2, $R^1 = p$ -NO₂- C_6H_4 , durch [2+1+1]-Cycloaddition von 2 an einen intermediären Keteniminkomplex zum 2,3-Bis(imino)azetidin 67 in metallfreier Form. Aus 67 läßt sich durch saure Hydrolyse glatt das 3-Butenamid 68 gewinnen, dessen C_4 -Gerüst aus drei Isocyanid- und einem Carbenkohlenstoffatom aufgebaut ist^[48].

5.4. |4+1|-Cycloadditionen zu Indanen

Keteniminkomplexe von Cr, Mo und W reagieren anders als die von Mn oder Fe mit Isocyaniden häufig unter Einbeziehung von Substituenten am N=C=C-Gerüst. So addieren Arylcarbenkomplexe von Cr (36d), Mo (36c) und W (36b) zwei Äquivalente Methyl- oder Benzylisocyanid unter Cyclisierung durch ortho-Angriff am C-Arylrest zu tiefblauen 1,2-Bis(imino)indankomplexen 69 [Gl. (30)].

Die Reaktion verläuft stufenweise über einen C-Arylketeniminkomplex 62 (aus 36 und R¹-NC), der bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte abgefangen werden kann. Dieser addiert R²-NC in einer [4+1]-Cycloaddition unter Anellierung eines carbocyclischen Fünfrings an den Arylrest^[22].

Die Fünfringanellierung an Arene ist regiospezifisch; aus 1- und 2-Naphthyl- sowie 1- und 2-Thienylcarbenkomplexen erhält man ausschließlich die gewinkelt anellierten Isomere^[22].

5.5. [4+1]-Cycloadditionen zu Indolen

Ähnlich wie C-Aryl- bilden auch N-Arylketeniminkomplexe von Cr, Mo und W mit weiterem Isocyanid [4+1]-Cycloaddukte. Da N-Aryl- wesentlich reaktiver als C-Arylgruppen sind, erhält man in diesem Fall Indole anstelle von Indanen. Die Reaktion ist regiospezifisch und weist zahlreiche Variationsmöglichkeiten auf [43, 48]. Im Gegensatz zur Synthese von Bis(imino)indankomplexen erfordert die von Indolen drei Äquivalente Isocyanid. Dabei wird das zweite Äquivalent zum Aufbau des Indolrings innerhalb der Ligandensphäre, das dritte zur Verdrängung des Indolliganden vom Metall benötigt. 36d bildet mit drei Äquivalenten Arylisocyanid 2-Alkyliden-3H-indole, die zu Pyrazinodiindolen 70 dimerisieren [Gl. (31)].

Diese Indolsynthese ist sehr variabel. So liefern 36b-d mit Arylisocyaniden in Gegenwart von Wasser in einer Drei-Komponenten-Reaktion die auf anderem Weg nur

$$[L_{n}M=C(OEt)R] + 3 C_{6}H_{5}-NC \longrightarrow R N R (31)$$

$$36 \qquad \qquad EtO N R (31)$$

$$C_{6}H_{5} \qquad \qquad C_{6}H_{5}$$

$$R = C_{6}H_{5} \qquad \qquad 70 (50\%)$$

schwer zugänglichen 3-Amino-2-aroylindole 71 [Gl. (32), Tabelle 51^[48].

$$[L_{n}M=C(OEt)C_{6}H_{5}] + 3 \text{ Aryl-NC} + H_{2}O \longrightarrow$$

$$36b-d$$

$$[L_{n}M(Aryl-NC)] + R^{2} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{1} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{1} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{1} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{2} \longrightarrow R^{2}$$

$$R^{2} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{2} \longrightarrow R^{1}$$

$$R^{2} \longrightarrow R^{2}$$

$$R^{2} \longrightarrow R$$

Tabelle 5. Ausbeuten an 71, $R = C_0 H_{5}$, bei Reaktion (32) für verschiedene Arylreste 2,4- $R^1 R^2 C_0 H_{3}$. Eingesetzt wurde der Komplex 36d.

\mathbf{R}^1	R²	Ausbeute an 71 [%]
н	Н	72
Н	CH_3	59
Н	NO ₂	_
Н	OCH ₃	58
OCH ₃	Н	66

Die Indolsynthese gemäß (32) gelingt nur mit elektronenreichen Arylisocyaniden. Elektronenarme Arylisocyanide bilden Azetidine (siehe Abschnitt 5.4), da in diesem Fall der zum Aufbau eines Indolrings erforderliche ortho-Angriff am Arenring erschwert ist.

6. Additionen von Alkinen an Keteniminkomplexe

Durch Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen mit Isocyaniden und Alkinen läßt sich eine Fülle sehr unterschiedlicher Produkte herstellen. Als Beispiele werden Reaktionen mit 1-Alkinen und Inaminen beschrieben.

6.1. 1-Alkine

62b liefert mit 1-Alkinen 72 (R = C₆H₅, Si(CH₃)₃, CH₂OCH₃, OC₂H₅) die Azetidinylidenkomplexe 73 und 74 [Gl. (33), Tabelle 6]. In 73 findet sich die C₂-Einheit des Alkinrests auf der Metallseite, in 74 auf der vom Metall abgewandten Seite^[49]. Die Annahme liegt nahe, daß diese

Tabelle 6. Ausbeuten an 73 und 74 bei den Reaktionen (33).

R	Ausb. an 73 [%]	[(E):(Z)]	Ausb. an 74 [%]
C.H.	28	[1:12]	_
Si(CH ₃) ₃	[a]		[a]
CH ₂ OCH ₃	18	[1:2]	_
Н	13	[2:3]	10

[a] Nicht isoliert.

= cyclo-C6H11

Produkte – ähnlich wie entsprechende Vierringliganden aus isostrukturellen Isocyaniden [vgl. Gl. (27) und (28)] – durch [2+2]- bzw. [3+1]-Cycloadditionen entstanden sind. Die hierzu erforderlichen Vinylidenkomplexe bilden sich durch Isomerisierung von 1-Alkinkomplexen.

Die Reaktionen von 1-Alkinen mit Keteniminkomplexen lassen sich erwartungsgemäß durch den Metallrest beeinflussen. Am Wolframkomplex **62b** [Gl. (33)] bilden sich nur Vierringheterocyclen durch [2+2]- und [3+1]-Cycloadditionen, am elektronenreichen Mangankomplex **62e** jedoch vermutlich über **75** durch [3+2]-Cycloaddition^[31] die Fünfringheterocyclen **76** [Gl. (34)].

(5.2. Inamine

Bei der Addition eines elektronenreichen Inamins 77 an 62b,d entstehen überraschend 2,3-Dihydroazetkomplexe 78^[50] [Gl. (35)]. Der Vierring besteht in diesem Fall aus drei (!) Atomen des zur Synthese von 62 verwendeten Isocyanids und dem Carbenkohlenstoffatom des Ausgangsmaterials 36. Ein α -H (von R¹) wird auf die C \equiv C-Einheit von 77 übertragen. Daneben bilden sich "normale" [2+2]-Cycloaddukte, die beim Chromatographieren zu Azetidinonen 79 hydrolysieren.

7. Cyclisierungen mit N- und C-Alkenylketeniminkomplexen sowie Synthese von C-Alkylidenaminoketeniminen

Da Keteniminkomplexe aus 1 und 2 unter sehr schonenden, neutralen Bedingungen gebildet werden, eignet sich unser Verfahren auch zur Synthese thermolabiler und reaktiver Verbindungen wie N-Alkenyl- 100 [Gl. (43)] und C-Alkenylketeniminkomplexen 86 [Gl. (38)] sowie C-Alkylidenaminoketeniminen 102 [Gl. (44)].

Die als Ausgangsmaterial erforderlichen Carbenkomplexe **82**^[51] und **85**^[52] erhält man besonders einfach durch basenkatalysierte Kondensation^[53] des (CH-aciden) Methylcarbenkomplexes **80** mit Aldehyden **81** in Gegenwart von Chlortrimethylsilan [Gl. (36), Ausbeute 50–70%] bzw. des Aminocarbenkomplexes **83** mit Säurechloriden **84**^[59] [Gl. (37), Ausbeute 70–90%].

$$L_{n}M = \begin{pmatrix} OEt \\ CH_{3} + O \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{+ Et_{3}N/(CH_{3})_{3}SiCI}{- [(CH_{3})_{3}Si]_{2}O} \end{pmatrix} L_{n}M = \begin{pmatrix} OEt \\ R \end{pmatrix}$$
80 81 82 (36)

$$\begin{split} \mathsf{L_{n}M} &= [\mathsf{Cr}(\mathsf{CO})_5] \\ &= \mathsf{R} = \mathsf{C_6H_5}, \ trans\text{-}\mathsf{CH}\text{-}\mathsf{CH}\text{-}\mathsf{C_6H_5}, \ o\text{-}(\mathsf{CH_3})_3\mathsf{SiO}\text{-}\mathsf{C_6H_4}, \\ &o\text{-}\mathsf{HO}\text{-}\mathsf{C_6H_4}, \ 2\text{-}\mathsf{Thienyl}, \ 2\text{-}\mathsf{Furyl}, \ 2\text{-}\mathsf{Pyrrolyl} \end{split}$$

7.1. Pyrrole und δ-Carboline

C-Alkenylketeniminkomplexe **86** von Cr, Mo, W (R¹ = Alkyl^[54], Alkenyl^[31], Aryl^[11c]) sind aufgrund ihrer vielen Doppelbindungen für Cyclisierungen, die inter- und intramolekular ablaufen können, gut geeignet.

So isomerisiert der N-cyclohexylsubstituierte Cr-Komplex 86 ($L_nM = [Cr(CO)_5]$) schon bei 25°C spontan zum

Dihydropyrrolylidenkomplex 87 [Gl. (38)], wobei der Metallrest vom Stickstoff- zum benachbarten Kohlenstoff-

$$\begin{bmatrix} L_{n}M = C(OEt)CH = CHR] + R^{1} - NC & \xrightarrow{0 \circ C} \\ 82 & 2 & \\ \begin{bmatrix} L_{n}M \mid R^{1}N = C = C(OEt)CH = CHR \mid \end{bmatrix} & \xrightarrow{25 \circ C} \\ 86 & & \\ EtO & \xrightarrow{100 \circ C} & \\ L_{n}M & \xrightarrow{N} & \xrightarrow{N} & \\ R^{1} & \xrightarrow{-(M)} & \\ R^{1} & \xrightarrow{-(M)} & \\ 87 & & 88 \\ \end{bmatrix}$$

 $R = C_6H_5$, trans-CH=CH-C₆H₅; $R^1 = cyclo$ -C₆H₁₁

atom wandert. 87 zerfällt beim Erwärmen unter Wasserstoffverschiebung und Eliminierung des Metallrests zum Ethoxypyrrol 88. Letzteres kann auch ohne Isolierung von Organometallzwischenstufen durch Erwärmen einer 1:1-Mischung aus 82 und Cyclohexylisocyanid auf 100°C gewonnen werden^[54].

Mehrfachcyclisierungen zu teilhydrierten δ-Carbolinonen 90^[11] c] konnten bei der Umsetzung von 82 mit drei Äquivalenten Arylisocyanid beobachtet werden [Gl. (39)].

82 + R¹-NC
$$\rightarrow$$
 [$L_nM \mid R^1N = C = C(OEt)CH = CHR \mid]$ $\xrightarrow{+ R^1-NC}$ 86

(39)

$$\begin{bmatrix} H & R^1 & R \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Organometallzwischenstufen vom Typ 89 wurden bei einer analog verlaufenden Pyrrolsynthese isoliert (siehe Abschnitt 7.4). Mit dem besonders reaktiven Thienylcarbenkomplex 91 entsteht spontan der Tetracyclus 92^[11c] [Gl. (40)].

$$L_{n}M = [Mo(CO)_{5}], R^{1} = C_{6}H_{5}$$

$$R^{1} H$$

$$R^{2} H$$

$$R^{3} H$$

$$R^{4} H$$

$$R^{4} H$$

$$R^{5} H$$

$$R^{5} H$$

$$R^{5} H$$

7.2. [4+2]-Cycloadditionen mit C-Alkenylketeniminen

Die Reaktionen von 86 werden stark vom Metallrest L_nM aber auch von R^1 , also letztlich von dem zur Synthese des Komplexes verwendeten Isocyanid bestimmt. Innerhalb der Reihe M=Cr, Mo, W ist die intramolekulare Cyclisierung des N-cyclohexylsubstituierten Cr-Komplexes zu 87 ein Grenzfall. Da grundsätzlich Konkurrenzreaktionen möglich sind, die in delikater Weise vom Raumbedarf des Substituenten R^1 beeinflußt werden, kann die Cyclisierung zu einem Pyrrolylidenkomplex des Typs 87 bei primären, aber auch bei tertiären Isocyaniden mit jeweils unterschiedlichem Ergebnis "überspielt" werden. Nur bei demjenigen Keteniminkomplex 86, der sich vom (sekundären) Cyclohexylisocyanid ableitet, sind die intermolekularen Folgereaktionen mit Isocyaniden (vgl. Abschnitt 7.3) so langsam, daß Zeit für die Cyclisierung bleibt.

Mit zunehmendem Raumbedarf von R¹ wird die Bindung des Keteniminliganden an das Metall schwächer, d.h. er läßt sich leichter durch andere Liganden ersetzen. Deshalb benötigt man zur vollständigen Umsetzung von Carbenkomplexen mit tertiären Isocyaniden meist zwei Äquivalente Isocyanid und erhält direkt präparativ einfach metallfreie Ketenimine. Diese können isoliert oder – wie in Reaktion (41) – mit einer dritten Komponente abgefangen werden. So entsteht durch Drei-Komponenten-Reaktion von 82 mit zwei Äquivalenten tert-Butylisocyanid in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (MA) das Addukt 94, das in Lösung an Luft und Licht rasch zum Aminoethoxyphthalsäureanhydrid 95 oxidiert wird^[54,55].

82 + 2 R¹-NC
$$\longrightarrow$$
 R¹N=C=C(OEt)CH=CHR + [L_nM(R¹-NC)]
93

(41)

MA
OH
R
OEt
OEt
OR
R
94
95

7.3. [4+1]-Cycloadditionen mit C-Alkenylketeniminkomplexen

 $R = C_6 H_5$, $R^1 = t - C_4 H_9$

Alkenylcarbenkomplexe 82 von Cr, Mo, W reagieren mit Methylisocyanid oder primären Isocyaniden im Verhältnis 1:2. Anders als bei sperrigen Isocyaniden wird dabei das zweite Isocyanid an den intermediär gebildeten Keteniminliganden addiert [Gl. (42)]^[54,56]. 96 und 97 (Tabelle 7) bilden sich durch [4+1]-Cycloaddition des Isocy-

Tabelle 7. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (42). $L_n M = [Cr(CO)_s]$.

R	Ausb. [%]	96 :97
н	42	1:2
C ₆ H ₅	46	>10:1
CH ₂ =CH	10 [vgl. Gl. (21)]	> 50 : 1

anids an **86** von der metallabgewandten Seite bzw. von der Metallseite in Mehrstufenprozessen, im ersten Fall zusätzlich unter Insertion in eine α -CH-Bindung (vgl. Abschnitt 6.2^[57,58]).

$$82 + R - CH_2NC \longrightarrow \begin{array}{c} R - H_2C \\ L_nM \end{array} N = \begin{array}{c} OEt \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R - H_2C \\ C_6H_5 \end{array}$$

7.4. [4+1]- und [3+1]-Cycloadditionen mit N-Alkenylketeniminkomplexen

Carbenkomplexe 36 von Cr, Mo, W addieren Alkenylisocyanide 99 zu N-Alkenylketeniminkomplexen 100, aus denen sich mit weiterem 99 in Konkurrenz durch [4+1]-Cycloaddition die 1-Azafulven- 101 und durch [3+1]-Cycloaddition die 2-Azetidinylidenkomplexe 63 herstellen lassen [Gl. (43), Tabelle 8]. Die Komplexe 101 werden zu 3-Amino-2-benzoylpyrrolen hydrolysiert [vgl. Gl. (32)] und geben bei der Thermolyse Pyrrolopyridine [47].

$$[L_{n}M=C(OEt)C_{6}H_{5}] + RCH=CH-NC \longrightarrow$$
36
99
$$[L_{n}M|RCH=CH-N=C=C(OEt)C_{6}H_{5}]] \xrightarrow{+ RCH=CH-NC}$$
100
$$CH=CHR$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{1}D_{1}D_{1}$$

$$C_{1}D_{2}D_{3}$$

$$C_{1}D_{3}D_{4}$$

$$C_{2}D_{3}D_{4}$$

$$C_{3}D_{4}$$

Tabelle 8. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (43). $L_nM = [W(CO)_3]$ (36b).

R	Ausb. [%]	101 : 63b	
н	80	3:1	
CH ₃ [a]	93	2:1	

[a] cis/trans = 10/1.

7.5. C-Alkylidenamino- und C-Mercaptoketenimine

Nach unserem Verfahren lassen sich nicht nur Alkoxysondern auch Mercapto- und Aminocarbenkomplexe glatt in Keteniminkomplexe umwandeln. Der Aminocarbenkomplex 85 ($R' = C_6H_5$) liefert mit zwei Äquivalenten Cy-

clohexylisocyanid das alkylidenaminosubstituierte Ketenimin 102^[27] [Gl. (44)]. Aus den Mercaptocarbenkomplexen

85 + 2 R¹-NC
$$\longrightarrow$$
 R¹-N= $\stackrel{N=C(C_6H_5)-OCOC_6H_5}{\subset_{6H_5}}$
102 (44)
+
$$[Cr(CO)_5(R^1-NC)]$$

103 bilden sich Keteniminkomplexe 104, in denen die Liganden jeweils über das Schwefelatom koordiniert sind^[26] [Gl. (45)].

$$\begin{split} [L_n M = & C(SR)C_6H_5] + R^1 - NC \longrightarrow [L_n M\{R^1N = C = C(SR)C_6H_5\}] \\ & \textbf{103} \\ & L_n M = [W(CO)_5]; \ R, \ R^1 = \textit{cyclo-}C_6H_{11}, \ \textit{t-}C_4H_9 \end{split}$$

8. Ausblick

Im Einsatz von Metallkomplexen für organische Synthesen schlummert ein großes Potential an Umpolungsreaktionen und Möglichkeiten zu "nicht-klassischen" Verknüpfungen konventioneller Synthesebausteine durch Templatreaktionen. In Kenntnis der Verfahren zur Synthese von Keteniminkomplexen aus Carbenkomplexen und Isocyaniden und durch Extrapolation der bisher analysierten Reaktionsmuster dieser Verbindungen eröffnen sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für Synthesen mit nur geringem apparativem Aufwand, der von uns bewußt an konventionell ausgestattete Syntheselabors angepaßt wurde.

Vordringlich erscheinen systematische Untersuchungen mit verschiedenen Metallen und Liganden, asymmetrische Synthesen durch chirale Induktion sowie die Übertragung der Erkenntnisse aus stöchiometrischen Reaktionen auf katalytische Prozesse.

Unsere Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Entwicklung der hier beschriebenen Syntheseverfahren erforderte behutsames Einfühlen in weitgehend unerforschte Bereiche. Exakte Vorhersagen aufgrund bekannter Reaktionen waren kaum möglich. Vielmehr wurden unsere Reaktionen "auf Schleichpfaden" durch kreative analytisch-strategische Gedankenarbeit entdeckt und zu gangbaren Wegen ausgebaut. Den Mitarbeitern, deren Namen in den Literaturzitaten genannt sind, sei herzlich gedankt für ihren Einsatz und ihren Enthusiasmus bei der Forschung.

Eingegangen am 28. Januar 1988 [A 698]

- P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions, Vol. 2, Academic Press, New York 1977, S. 79.*
- [2] E. O. Fischer, Rev. Pure Appl. Chem. 30 (1972) 353; K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: Transition Metal Carbene Complexes. Verlag Chemie, Weinheim 1983; K. H. Dötz, Angew. Chem. 96 (1984) 573; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 587; H. Fischer in S. Patai (Hrsg.): The Chemistry of Metal-Carbon Bonds. Wiley, New York 1982, S. 181-224; P. L. Pauson in Houben-Weyl (Hrsg.): Methoden der Organischen Chemie, Bd. E18. Thieme, Stuttgart 1987, S. 282 ff.
- [3] a) I. Ugi (Hrsg.): Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971; C. Grundmann in Houben-Weyl (Hrsg.): Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5. Thieme, Stuttgart 1985, S. 1611-1658; H. M. Walborsky, M. P. Periasamy in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups. Vol. 2EC. Wiley, New York 1983, S. 835-887; b) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, Adv. Organomet. Chem. 22 (1983) 209.
- [4] U. Behrens, T. Sielisch, J. Organomet. Chem. 310 (1986) 179.
- [5] T. Sielisch, Dissertation, Hamburg 1986 (U. Behrens, persönliche Mitteilung).
- [6] D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 8590.
- [7] R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, Angew. Chem. 96 (1984) 888; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 912.
- [8] T. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, Y. Takaegami, K. Nakatsu, K. Kinoshita, Y. Miyagawa, J. Organomer. Chem. 190 (1980) C 39.
- [9] J. K. P. Ariyaratne, M. L. H. Green, J. Chem. Soc. 1963, 2976; P. M. Treichel, D. W. Firsich, T. H. Lemmon, J. Organomet. Chem. 202 (1980) C 77.
- [10] W. R. Roper, A. H. Wright, zit. in W. R. Roper, M. A. Gallop, Adv. Organomet. Chem. 25 (1986) 168.
- [11] a) R. Aumann, E. O. Fischer, Chem. Ber. 101 (1968) 954; b) C. G. Kreiter, R. Aumann, ibid. 111 (1978) 1223; c) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, ibid. 119 (1986) 3141.
- [12] W. P. Neumann, R. Sommer, E. Müller, Angew. Chem. 78 (1966) 545; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 (1966) 514.
- [13] S. R. Su, J. A. Hanna, A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 21 (1970) P21.
- [14] J. S. Ricci, J. A. Ibers, M. S. Fraser, W. H. Baddley, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 3489.
- [15] E. O. Fischer, W. Schambeck, F. R. Kreissl, J. Organomet. Chem. 169 (1979) C27.
- [16] E. O. Fischer, W. Schambeck, J. Organomet. Chem. 201 (1980) 311.
- [17] K. G. Moloy, P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. S. Marks, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 56.
- [18] a) K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe, T. Yoshida,
 S. Otsuka, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 991; b) U. Behrens, T.
 Sielisch, J. Organomet. Chem. 322 (1987) 203; ibid. 327 (1987) 85; c) S.
 Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, ibid. 70 (1967) 339.
- [19] R. Aumann in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): Organometallics in Organic Synthesis, Springer, Berlin 1987, S. 69-84.
- [20] R. B. King, K. C. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2702; R. B. King, M. S. Saran, Inorg. Chem. 14 (1975) 1018; R. B. King, S. P. Diefenbach, ibid. 18 (1979) 69.
- W. Beck, W. Hieber, G. Neumair, Z. Anorg. Allg. Chem. 344 (1966) 285;
 W. Beck, R. E. Nitzschmann, H. S. Smedal, J. Organomet. Chem. 8 (1967) 547.
- [22] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 118 (1985) 4186.
- [23] R. Aumann, E. Kuckert, Chem. Ber. 119 (1986) 156.
- [24] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 121 (1988) 1085.
- [25] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 120 (1987) 1297.
- [26] R. Aumann, J. Schröder, unveröffentlicht.
- [27] R. Aumann, H. Heinen, unveröffentlicht.
- [28] Analog gebaute Phosphor- [H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Werner, Chem. Ber. 107 (1974) 2459] und Stickstoff-Ylid-Komplexe [F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, K. Weiss, Angew. Chem. 85 (1973) 617; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 563] sind bekannt.
- [29] J. P. Collman, L. S. Hegedus: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1980.
- [30] M. P. Guy, J. T. Guy, D. W. Bennett, Organometallics 5 (1986) 1696.
- [31] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber., im Druck.
- [32] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 625.
- [33] T. Kajimoto, H. Takahashi, J. Tsuji, J. Organomet. Chem. 23 (1970) 275;
 T. Boschi, B. Crociani, Inorg. Chim. Acta 5 (1971) 477.
- [34] G. Carturan, A. Scrivanti, U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 21 (1977) 103.
- [35] A. Halleux, Angew. Chem. 76 (1964) 899; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3 (1964) 752; J. H. Boyer, W. Beverung, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1377; J. A. Green, L. A. Singer, Tetrahedron Lett. 1969, 5093; E. Ciganek, J. Org. Chem. 35 (1970) 862; N. Obata, H. Mizuno, T. Koitabashi, T. Takizawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 2287.

G. R. Krow, Angew. Chem. 83 (1971) 455; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10 (1971) 435; M. W. Barker, W. E. McHenry in S. Patai (Hrsg.): The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Vol. 2, Wiley, New York 1980, S. 701-720; N. P. Gambaryan, Russ. Chem. Rev. Engl. Transl. 45 (1976) 630; D. Borrmann in Houben-Weyl (Hrsg.): Methoden der Organischen Chemie. Bd. VII/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 323-339;
 A. Dondoni, Heterocycles 14 (1980) 1547; L. Ghosez, M. L. O'Donnell in

- [36] D. S. Gill, P. K. Baker, M. Green, K. E. Paddick, M. Murray, A. J. Welch, Chem. Commun. 1972, 458.
- [37] E.-U. Würthwein, J. Org. Chem. 49 (1984) 2971; L. L. Lohr, Jr., M. Hanamura, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5541.
- [38] a) J. Hillis, J. N. Francis, M. Ori, M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc. 96
 (1974) 4800; F. A. Cotton, J. N. Francis, B. A. Frenz, M. Tsutsui, ibid. 95
 (1973) 2483; b) R. Aumann, H. Wörmann, Chem. Ber. 112 (1979) 1233.
- [39] W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Völkl, J. Organomet. Chem. 294 (1985) 251; W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Mayr, ibid. 224 (1982) 153; W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, H. Stolzenberg, ibid. 224 (1982) 165.
- [40] R. Aumann, H. Heinen, J. Uphoff, U. Schönfelder, unveröffentlicht.
- [41] R. Aumann, J. Uphoff, Angew. Chem. 99 (1987) 361; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 357.
- [42] R. Aumann, E. Kuckert, unveröffentlicht.
- [43] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, Angew. Chem. 97 (1985) 960; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 978.
- [44] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, Chem. Ber. 120 (1987) 1293.
- [45] a) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Angew. Chem. 97 (1985) 960; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 978; b) R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 118 (1985) 952.

- [46] D. Moderhack, Synthesis 12 (1985) 1083.
- [47] R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, Angew. Chem. 99 (1987) 587; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 563.
- [48] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 119 (1986) 2289.
- [49] R. Aumann, E. Kuckert, Chem. Ber. 120 (1987) 1939.
- [50] R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, Chem. Ber. 121 (1988) 1475.
- [51] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, J. Organomet. Chem. 77 (1974) 345; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 503.
- [52] H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, Chem. Ber. 114 (1981) 3412; H. Fischer, S. Zeuner, J. Organomet. Chem. 327 (1987) 63.
- [53] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 120 (1987) 537.
- [54] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 119 (1986) 3801.
- [55] G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, J. Org. Chem. 52 (1987) 3289.
- [56] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Chem. Ber. 120 (1987) 1287.
- [57] T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita, S. Tomita, J. Org. Chem. 36 (1971) 3316.
- [58] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 2647.
- [59] R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, Chem. Ber., im Druck.