

schritt bei diesem Mechanismus. Zum Beispiel kann 61 bei der PdCl₂-katalysierten Cope-Umlagerung in zwei Schritten erreicht werden, wobei erst Bindungsbildung zwischen Y und Pd²⁺, dann Einschiebung der 1,2- π -Bindung in die PdY- σ -Bindung stattfindet. Dieser Mechanismus wurde von P. M. Henry vorgeschlagen (persönliche Mitteilung).

- [59] Vgl. K. B. Becker, C. A. Grob, *Suppl. A. Chem. Double-Bonded Funct. Groups* 1977, Teil 2, Kapitel 8.
- [60] Vgl. J. L. Wardell in G. Wilkinson: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 17.
- [61] Vgl. J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1980.
- [62] a) J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 14; b) M. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, *ibid.* 56 (1973) 105; S. Jolidon, H.-J. Hansen, *ibid.* 60 (1977) 978.

- [63] Vgl. B. K. Carpenter, *Tetrahedron* 34 (1978) 1877; J. J. Gajewski, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 142; R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* 30 (1976) 416.
- [64] Die weniger wahrscheinliche, jedoch nicht ganz auszuschließende Möglichkeit, daß diese Reaktionen über (η^3 -Allyl)palladium(IV)-Zwischenstufen verlaufen, wird in [47] diskutiert.
- [65] Vgl. Y. Ito, H. Aoyama, T. Hirao, A. Mochizuki, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 494; A. S. Kende, B. Roth, P. J. Sanfilippo, *ibid.* 104 (1982) 1784; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 91 (1979) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 867; M. Julia, J.-D. Fourneron, *J. Chem. Res. (M)* 1978, 5401.
- [66] Vgl. H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6996.
- [67] Vinylderivate reagieren bekanntlich mit Quecksilber(II)-Salzen unter Addition des Quecksilber-Elektrophils an C-1 und eines Nucleophils an C-2: R. K. Boeckman, Jr., C. J. Flann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4923, zit. Lit.

Carbenkomplexe in der Organischen Synthese

Von Karl Heinz Dötz*

Neue synthetische
Methoden (47)

An der Nahtstelle von „Organischer“ und „Anorganischer“ Chemie werden Übergangsmetalle verstärkt in der Organischen Synthese angewendet. Dabei nutzt man die Erfahrung, daß metallinduzierte CC-Verknüpfungen oft bemerkenswert selektiv verlaufen. Der rasche Fortschritt wird am Beispiel der Carbenkomplexe deutlich, die heute von fast allen Nebengruppenelementen bekannt sind und die sich in weniger als zwei Jahrzehnten – seit den ersten Arbeiten von E. O. Fischer – von Raritäten zu nützlichen Reagentien für die Synthese entwickelt haben. Sie eignen sich nicht nur als Carbenüberträger, sondern gehen auch interessante Cycloadditionen mit weiteren Substraten aus der Coligandensphäre ein. Ihre Handhabung erfordert keine aufwendigere Technik als für Grignard-Reaktionen. So lassen sich Carbenkomplexe auch zur Naturstoffsynthese, etwa von Vitaminen oder Antibiotica, heranziehen.

1. Vorbemerkungen

Eine der herausragenden Eigenschaften von Übergangsmetallen ist ihre Fähigkeit, kurzlebige Moleküle als Liganden in Koordinationsverbindungen zu stabilisieren. Damit ist ein zweifacher Vorteil verbunden: Zum einen kann ein reaktives Molekül als Ligand einer vielfach bequem handhabbaren Komplexverbindung untersucht und charakterisiert werden. Dies wird insbesondere den an Mechanismus, Spektroskopie und Struktur interessierten Chemikern ansprechen. Zum anderen läßt sich das Metallfragment aber auch als Schutzgruppe betrachten, die bei Bedarf abgespalten werden kann. Wenn die Komplexverbindung „in Flaschen abfüllbar“ und damit lagerfähig ist, bietet sie dem synthetisch orientierten Forscher eine jederzeit anzapfbare Quelle für kurzlebige Moleküle. Er wird sich ihrer um so bereitwilliger bedienen, je geringer der erforderliche arbeitstechnische Aufwand bei der Herstellung der Komplexvorstufe ist.

Carbene – Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs – sind ein weitverbreiteter Baustein in der Organischen Syn-

these^[1]. Sie werden insbesondere zum Aufbau kleiner Ringe herangezogen. Klassische Carbenquellen sind Diazoverbindungen und Ketene^[2-4], die thermisch, photochemisch oder metallinduziert gespalten werden. Darüber hinaus haben sich aber auch Organometall-Vorstufen wie Trihalogenmethylquecksilber^[5] und α -Halogenalkyllithium-Verbindungen^[6] bewährt. Die Reaktivität der Carbenspezies ist dabei von der Vorstufe und von der Herstellungsmethode abhängig. Wirklich „freie“ Carbene sind nur bei Gasphasenreaktionen zu erwarten, z. B. bei der Thermolyse oder Photolyse von Ketenen. Demgegenüber muß man in Lösung mit einem breiteren Spektrum von mehr oder weniger stabilisierten Carbenteilen rechnen, deren Reaktionsverhalten mit dem Ausdruck „Carbenoide“ nur vage definiert werden kann.

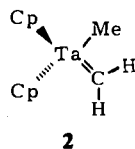
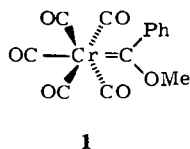
2. Carbenkomplexe – Klassifizierung und Reaktivitätsmuster

Carbenkomplexe enthalten metallstabilisierte Carbene^[7]. Dabei sind zwei Klassen von Verbindungen zu unterscheiden, die nach ihren Entdeckern als „Fischer-Typ“^[8] und als „Schrock-Typ“^[9] bezeichnet werden. Eine Unterteilung in „Carbenkomplexe“ und „Alkylidenkomplexe“

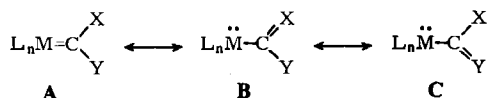
[*] Dr. K. H. Dötz

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

ist didaktisch wenig sinnvoll und hat allenfalls historischen Wert.

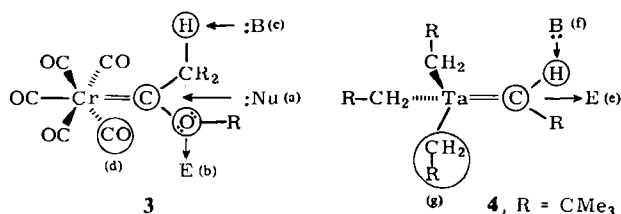


Verbindungen vom „Fischer-Typ“ wie 1 enthalten ein Metall der 6. bis 8. Nebengruppe. Es liegt in einer niedrigen Oxidationsstufe vor, die durch weitere Liganden mit ausgeprägten Acceptoreigenschaften (z. B. Kohlenmonoxid) stabilisiert wird. Ein typisches Beispiel ist Pentacarbonyl[ethoxy(phenyl)carben]chrom 1, der erste Carbenkomplex, der durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[10] charakterisiert wurde. Sein Carbenkohlenstoff ist als sp^2 -hybridisiert anzusehen; die Abstände zu seinen Substituenten, insbesondere zu den Heteroatomen, sind kürzer als Einfachbindungen. Die Bindungsverhältnisse müssen daher mit drei Grenzstrukturen A–C beschrieben werden, die im Einzelfall unterschiedliches Gewicht haben können. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird im folgenden ausschließlich die Grenzstruktur A verwendet.



Komplexe vom „Schrock-Typ“ wie 2 (Cp = Cyclopentadienyl) sind durch ein „frühes“ Übergangsmetall charakterisiert.

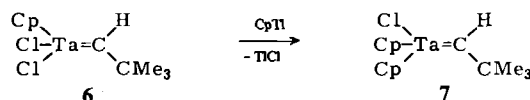
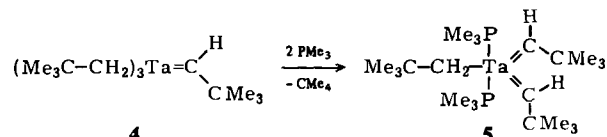
Das Reaktionsverhalten der „Fischer“-Carbenkomplexe ist in Schema 1 am Beispiel von 3 erläutert^[11]. Charakteristisch ist die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms, das damit bevorzugter Angriffspunkt für nucleophile Reagentien :Nu ist [Weg (a)]. Demgegenüber werden Elektrophile an das carbengebundene Heteroatom koordiniert [Weg (b)]. Dadurch eröffnet sich ein einfacher Zugang zu Carbinkomplexen^[7, 12]. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ergibt sich aus der Acidität α -ständiger CH-Gruppen des Carbenliganden. So werden Alkylcarbenkomplexe durch Basen :B deprotoniert und in Carbenmetall-Anionen umgewandelt, die mit Elektrophilen verknüpft werden können [Weg (c)]. Schließlich läßt sich – wie aus der Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen bekannt ist – Kohlenmonoxid durch andere Liganden ersetzen [Weg (d)].



Schema 1. Reaktivitätsmuster von „Fischer“- und „Schrock“-Carbenkomplexen 3 bzw. 4. (a)–(g) siehe Text.

Beim Übergang von den „Fischer“-Carbenkomplexen 3 zu den Verbindungen 4 vom „Schrock“-Typ wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung umgepolt (Schema 1)^[9]. Entspre-

chend einer Ladungsverteilung $\delta^{\oplus} \text{ M} - \delta^{\ominus} \text{ C}$ addieren sich Elektrophile an den Kohlenstoff [Weg (e)]. Starke Basen führen ebenfalls zur Deprotonierung, so im Neopentylidenliganden von 4 direkt am metallkoordinierten Kohlenstoff [Weg (f)]. Veränderungen in der Coligandensphäre, wie sie etwa durch die Reaktion von 4 mit Trimethylphosphan oder von 6 mit Thalliumcyclopentadienid unter Erhaltung der Alkylidenmetall-Struktur zu den Verbindungen 5 bzw. 7 stattfinden [Weg (g)], machen deutlich, daß die Anzahl der Valenzelektronen des Metalls in weiten Grenzen variierbar ist: Dem 18-Elektronen-Komplex 2 stehen die Verbindungen 5 und 4 gegenüber, deren Zentralmetall nur auf 14 bzw. 10 Valenzelektronen kommt.



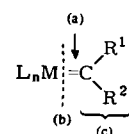
Neben den Komplexverbindungen mit terminalen Carbenliganden sind in jüngster Zeit, insbesondere durch die Arbeiten von *Herrmann*, auch alkylidenverbrückte Zweikernkomplexe bekannt geworden. Darauf und auf metallkoordinierte Vinylidene und Propadienyldiene wird im folgenden nicht eingegangen, da diese Verbindungsklassen erst kürzlich zusammenfassend beschrieben worden sind^[13, 14].

3. Aufbau und Funktionalisierung des Carbenliganden

3.1. Prinzipien für die Synthese von Carbenkomplexen

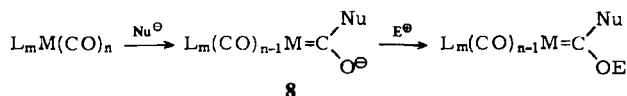
Seit der ersten gezielten Synthese eines stabilen Carbenkomplexes durch *Fischer* und *Maasböl*^[15] im Jahre 1964 wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, nach denen bisher mehrere hundert Verbindungen von nahezu allen Übergangsmetallen erhalten worden sind. Die rasche Ausweitung dieses Forschungsgebiets spiegelt sich in einer Reihe neuerer Übersichten wider^[7, 16–18]. Deshalb sollen hier aus der Fülle des Materials nur einige charakteristische Synthesebeispiele herausgegriffen werden. Grundsätzlich werden drei Strategien zur Herstellung von Carbenkomplexen herangezogen (Schema 2):

- Die Umwandlung einer bereits bestehenden Metall-Kohlenstoff-Bindung,
- die Addition eines Carbenvorläufers an einen koordinativ ungesättigten Metallkomplex und
- die Modifizierung eines bereits vorliegenden Carbenkomplexes.

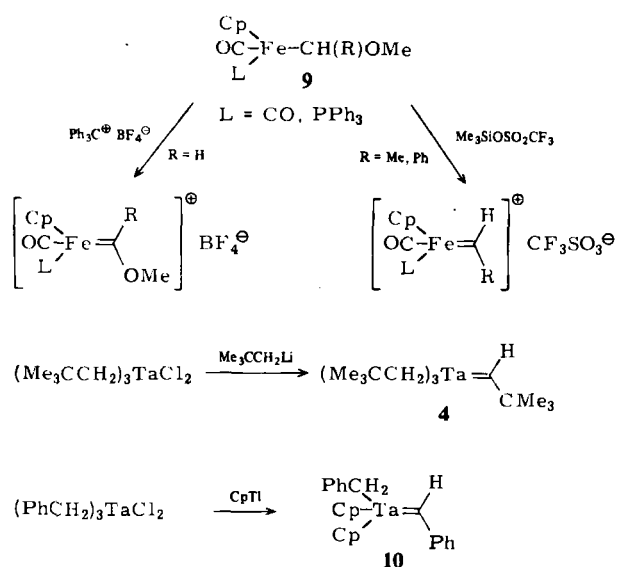


Schema 2. Strategien zur Synthese von Carbenkomplexen. (a)–(c) siehe Text.

Das größte Potential hat Weg (a), insbesondere deshalb, weil auf die handelsüblichen Carbonylmetall-Verbindungen als Edukte zurückgegriffen werden kann. Ein Carbonylligand wird dabei durch sukzessive Addition eines Nucleophils und eines Elektrophils in einen Alkoxy- (oder Aryloxy)carbenliganden umgewandelt. Als Nucleophile haben sich insbesondere Organolithium-Verbindungen bewährt. Sie werden auch bei tiefen Temperaturen hinreichend schnell addiert und sind deshalb, wie auch wegen besserer Ausbeuten, den Grignard-Verbindungen^[19] vorzuziehen. Die Additionsgeschwindigkeit hängt von der Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs und von sterischen Faktoren ab, die von Art und Anzahl der Coliganden bestimmt werden. So reagiert Methyllithium mit $\text{W}(\text{CO})_6$ etwa 230mal schneller als mit $(\text{CO})_5\text{WP}(\text{OPh})_3$, etwa 380mal schneller als mit $(\text{CO})_5\text{W}(\text{PPh}_3)_3$ und etwa 660mal schneller als mit $(\text{CO})_5\text{WP}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_3$ ^[20]. Die Acylmetallate **8** werden vorzugsweise mit Oxoniumsalzen oder Fluoral-kansulfonaten alkylert; die neutralen Carbenkomplexe entstehen in der Regel in 70–90% Ausbeuten^[21].

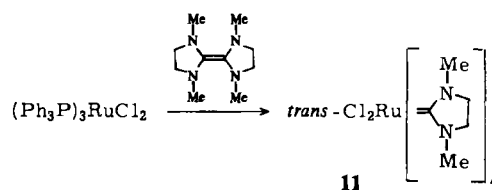


Neben Additionen an Liganden führt auch die Eliminierung α -ständiger Substituenten aus Alkylidenliganden zum Ziel. In Carbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Komplexen **9** wird durch Trityltetrafluoroborat oder Trimethylsilyltrifluormethansulfonat ein Hydrid- bzw. Methoxidsubstituent eliminiert^[22, 23]. Eine α -Wasserstoff-Eliminierung aus der Neopentylgruppe und ähnlichen Liganden liegt der Synthese von Verbindungen des „Schrock“-Typs zugrunde^[9]. Als Triebkraft für die Bildung der Alkylidenkomplexe **4** bzw. **10** ist die sterische Überladung der Ligandensphäre anzusehen. Die Stabilität dieser Verbindungen wird daher auch durch die Einführung von Cyclopentadienylliganden erhöht.



Die Herstellung von Carbenkomplexen aus Carbenvorläufern ist bisher hauptsächlich auf Diazoverbindungen^[24] und elektronenreiche Alkene^[25] angewendet worden.

Durch die Spaltung von Tetraaminoethen-Derivaten können wie in **11** auch mehrere Carbenliganden an ein Metall koordiniert werden^[26].

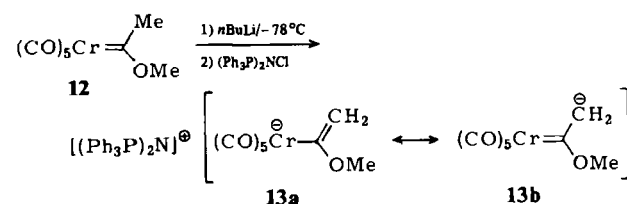


3.2. Funktionalisierung des Carbenliganden

Die Metall-Carben-Bindung ist in der Regel so stabil, daß eine nachträgliche Funktionalisierung innerhalb des Carbenliganden möglich ist. Dazu wurden in der Reihe der Carbonylcarbenkomplexe sowohl Deprotonierungs- als auch Additionsreaktionen herangezogen.

3.2.1. Carbenkomplex-Anionen

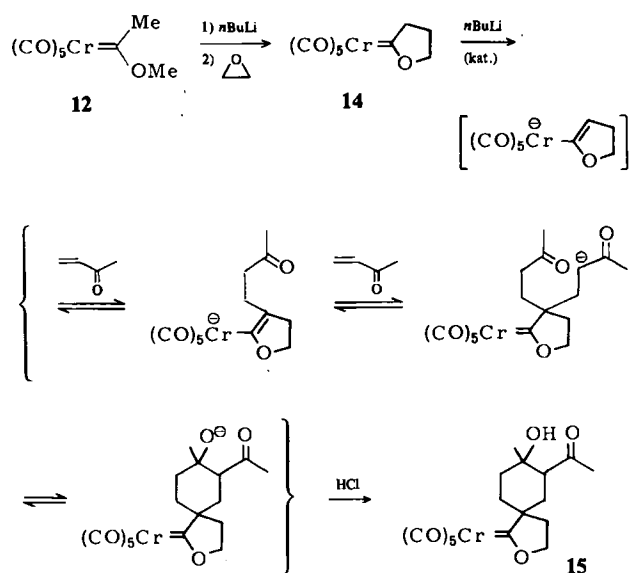
Komplexe, deren Carbensubstituenten α -ständige Wasserstoffatome enthalten, zeigen beträchtliche Acidität^[27]. So hat Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom **12** einen pK_s -Wert von ≈ 8 ^[28]. Die durch Deprotonierung erhältliche korrespondierende Base, die als Bis(triphenylphosphorandyl)ammoniumsalz isoliert werden kann, ist nach spektroskopischen Befunden eher als Vinylchrom-Anion **13a** denn als Carbanion **13b** anzusehen.



Die Reaktion von Carbenkomplex-Anionen mit Elektrophilen ist vielfach zur CC-Verknüpfung herangezogen worden. Mit Allyl- und Benzylbromiden, α -Bromestern, Aldehyden und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen werden die Anionen glatt alkyliert^[29–31]. Dabei kann über die Monoalkylierung hinaus auch Dialkylierung eintreten^[31, 32], wobei sich der Alkylierungsgrad durch die Verwendung von stöchiometrischen oder katalytischen Mengen an Base steuern läßt. Dies soll durch das Beispiel in Schema 3 erläutert werden. Durch die nucleophile Ringöffnung von Oxiran durch das mit stöchiometrischen Mengen *n*-Butyllithium aus dem Carbenkomplex **12** erzeugte Anion **13** wird ein Tetrahydro-2-furylidenligand in **14** aufgebaut^[31]. Er läßt sich in Gegenwart von Methylvinylketon und katalytischen Mengen an Base weiter zum spirocyclischen System **15** funktionalisieren^[33].

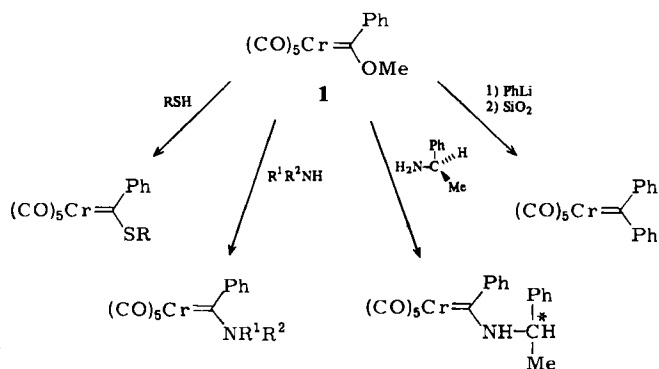
3.2.2. Addition an Carbenliganden

Mulliken-Populationsanalysen^[34, 35] und ESCA-Untersuchungen^[36] haben für Verbindungen vom „Fischer“-Typ ergeben, daß der Kohlenstoff in Carbonylliganden stärker positiv geladen ist als der Carbenkohlenstoff. Demgegenüber ist durch umfangreiches experimentelles Material ge-



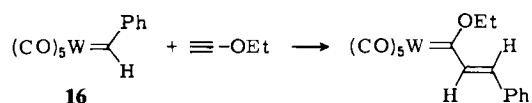
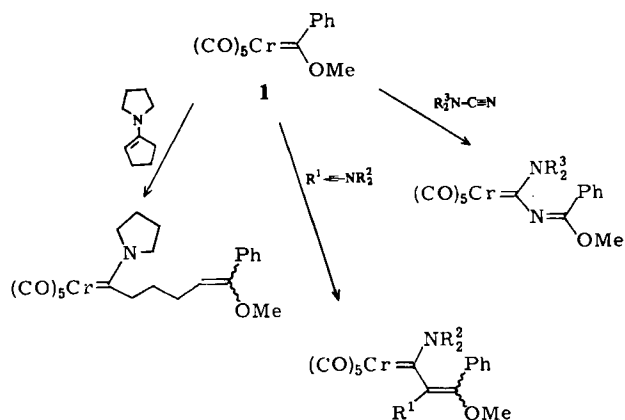
Schema 3. Funktionalisierung von Carbenliganden über Carbenkomplex-Anionen.

sichert, daß Nucleophile am Carbenkohlenstoff addiert werden. Offenbar verlaufen diese Reaktionen nicht ladungs-, sondern orbitalkontrolliert. So haben MO-Berechnungen am Methoxy(methyl)carbenkomplex **12** ergeben, daß das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) räumlich und energetisch größtenteils am Carbenkohlenstoffatom lokalisiert ist^[34]. Die nucleophile Addition an den Carbenkohlenstoff hat breite Anwendung bei der Modifizierung von Carbenliganden gefunden, wobei die direkt aus den Carbonylmetall-Verbindungen erhältlichen Alkoxy-carbenkomplexe als Zwischenstufen fungieren. Thiole^[37], primäre und sekundäre Amine^[38] sowie Aryllithium-Verbindungen^[39,40] reagieren unter Austausch der Methoxygruppe und führen zu Alkyl-(oder Aryl)thio-, Amino- bzw. Arylcarbenliganden. Die Aminolyse von Alkoxy-carbenkomplexen ähnelt im Mechanismus der Esteraminolyse^[41]. Sie kann durch Anwendung chiraler Amine auch zur Synthese optisch aktiver Carbenkomplexe ausgenutzt werden^[42,43]. Diese Beispiele zeigen, daß Alkoxy-carbenkomplexe somit als metallorganische Esteräquivalente betrachtet werden können.

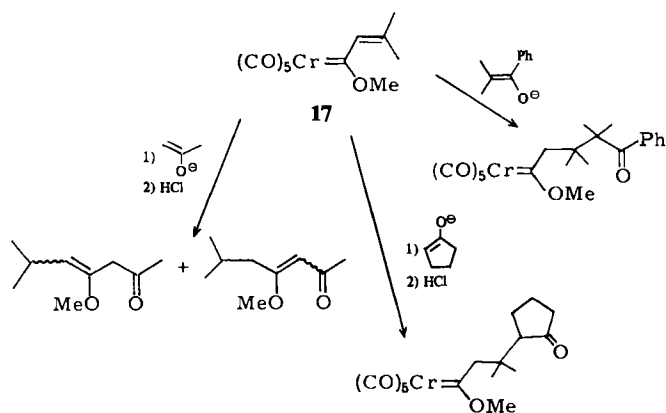


Bei nucleophilen Mehrfachbindungssystemen findet über die primäre Addition hinaus eine Einschlebung in die Metall-Carben-Bindung statt. Während Enamine, Iminine und Cyanamide glatt mit Alkoxy-carbenkomplexen des

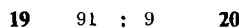
Typs **1** reagieren^[44-47], erfordern Inylether eine erhöhte Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs, wie sie bei der thermolabilen Benzylidenverbindung **16** gegeben ist^[48]. Die CC-Doppelbindung wird stets stereoselektiv mit überwiegender oder gar ausschließlicher *E*-Konfiguration geknüpft.

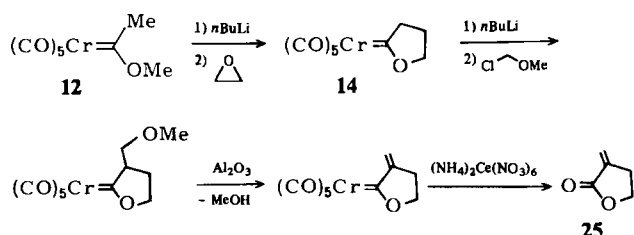


Bei Vinylcarbenkomplexen **17** konkurrieren der direkte Angriff am Carbenkohlenstoff und eine konjugierte Addition an die olefinische Doppelbindung^[49,50]. Dabei spielen sterische Faktoren eine Rolle, wie das Beispiel der Addition von Enolaten zeigt: Das weniger sperrige Enolat von Aceton greift am Carbenkohlenstoff an. Unter Zerfall des Additionsprodukts entsteht ein Gemisch isomerer Enone. Die voluminöseren Enolate von Cyclopentanon und Isobutyrophenon werden dagegen an die endständige Vinylposition addiert.

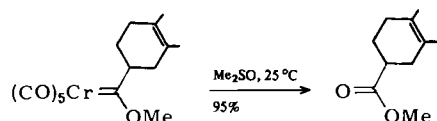


Vinylcarbenliganden verhalten sich als Dienophile im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion. Die Cycloaddition von **18** mit Isopren ist – bei ähnlicher Regioselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit – von der Ausbeute her der AlCl_3 -katalysierten Reaktion des Esteranalogons, des Acrylsäuremethylesters, überlegen^[51]. Die Methode eignet sich auch zum Aufbau bicyclischer Systeme.



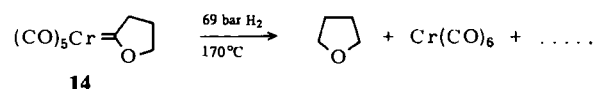


denen sich insbesondere die Verwendung von Dimethylsulfoxid eingebürgert hat.



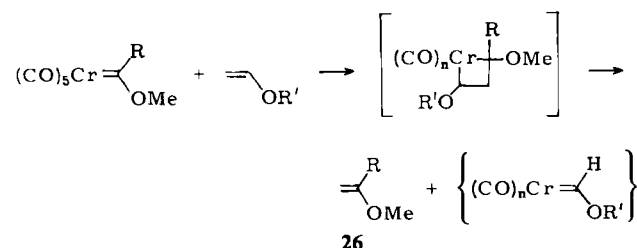
Anders als die Oxidation hat die reduktive Spaltung der Metall-Carben-Bindung keine präparative Bedeutung erlangt.

Hydride reduzieren Carbenkomplexe nur bis zu Alkylmetall-Verbindungen^[67]. Die Abspaltung des Carbenliganden mit Wasserstoff unter Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs erfordert drastische Bedingungen. Um die konkurrierende Carben-Dimerisierung zurückzudrängen, müssen niedrige Carbenkomplex-Konzentrationen sowie ein relativ hoher Wasserstoffdruck angewendet werden^[51, 68].



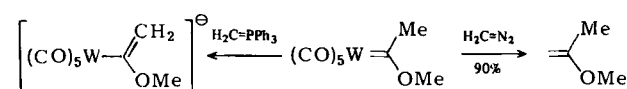
4.2. Alkenylierungsreaktionen

Carben(Alkyliden)liganden können zum Aufbau von olefinischen Doppelbindungen herangezogen werden. So reagiert der elektrophile Carbenkohlenstoff von „Fischer“-Komplexen mit nucleophilen Mehrfachbindungssystemen wie Enolethern, Enaminen, Diazoalkanen oder Phosphor-Yliden zu Alkenen^[69–73]. Dieser Reaktionstyp hat Modellcharakter für die Olefinmetathese (Abschnitt 7.1). Als Zwischenstufen werden viergliedrige Metallacyklen angenommen, deren Spaltung neben dem Olefin **26** eine koordinativ ungesättigte Carbenkomplex-Spezies liefert.

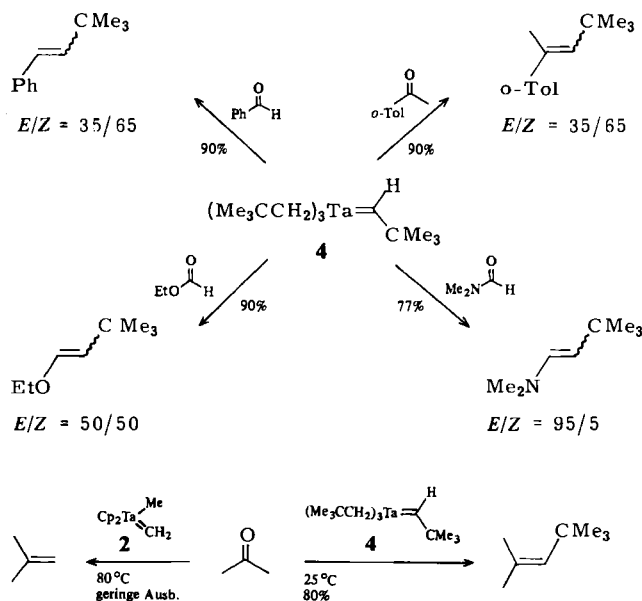


Die Alkenylierung des Carbenliganden hängt von sterischen Belangen sowie von der Basizität des Nucleophils ab. Anders als Ethyliden(triphenyl)phosphoran geht die sperrigere Isopropylidenverbindung keine C=C-Verknüpfung mehr ein. Bei Alkylcarbenkomplexen bewirken Phos-

phor-Ylide eine konkurrierende Deprotonierung, so daß man besser auf die weniger basischen Diazoalkane zurückgreift.

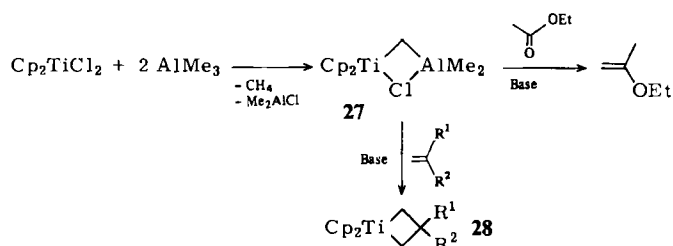


Komplexe vom „Schrock“-Typ, die ein frühes Übergangsmetall enthalten, können hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens als übergangsmetall-analoge Ylide betrachtet werden^[9]. Dementsprechend setzen sie sich mit Carbonylverbindungen unter C=C-Verknüpfungen nach Art einer Wittig-Reaktion um. So wandelt der Neopentylidientantal-Komplex **4** Ketone und Aldehyde in *tert*-butylsubstituierte Olefine um. Das Metall bildet eine vermutlich polymere Oxoverbindung. Von großem präparativem Interesse ist der Befund, daß die Komplexe – anders als Phosphor-Ylide^[74] – auch Ester und sogar Säureamide alkenylieren^[75]. Die Ursache hierfür ist in der ausgeprägten Oxophilie der frühen Übergangselemente zu sehen. Die Geschwindigkeit des Alkyliden-Transfers wird nicht nur durch sterische Verhältnisse im Elektrophil (Acetophenon reagiert bei Raumtemperatur sofort, Pivalaldehyd nur sehr langsam innerhalb mehrerer Stunden), sondern auch durch die Elektronenkonfiguration des Metalls bestimmt. Während der 18-Elektronen-Komplex **2** mit Aceton lediglich geringe Mengen an Isobutylen liefert, erhält man mit der 10-Elektronen-Verbindung **4** das entsprechende Olefin in 80% Ausbeute. Dieser Befund spricht für die Annahme, daß eine Koordination des Carbonylsauerstoffs an das Metall der Übertragung des Alkylidenliganden vorgelagert ist.

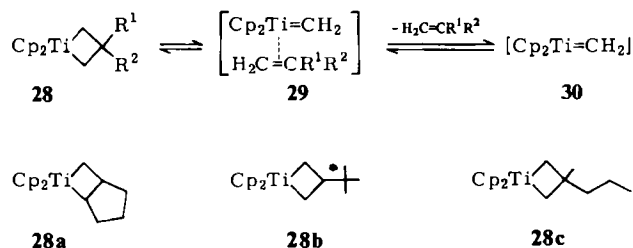


Für die Methylenübertragung eignen sich insbesondere Verbindungen des Titans. Ausgehend von Dicyclopentadienyltitandichlorid und Trimethylaluminium erhält man einen Methylen-Titan-Komplex, der als Me₂AlCl-Addukt **27** stabilisiert ist („Tebbe-Verbindung“)^[76]. Obwohl diese Spezies direkt für einen Methylentransfer herangezogen

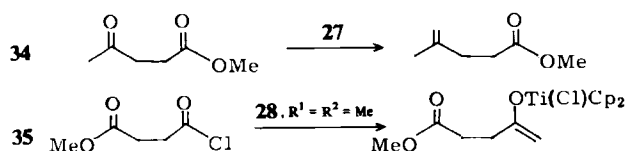
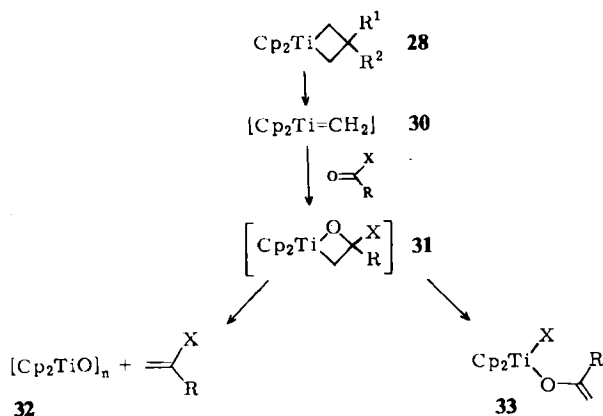
werden kann, beispielsweise für die Umwandlung von Essigester in Ethylisopropenylether^[76], erweist sich ein Umweg über die Titanacyclobutan-Stufe **28** als günstig. Diese ist in Gegenwart eines Olefins aus **27** zugänglich und läßt sich – anders als das Aluminium-Reagens – als Feststoff auch kurzzeitig an Luft handhaben^[77–79].



Markierungsexperimente und kinetische Studien legen nahe, daß das Titanacyclobutan zum Alken-Methylen-Komplex **29** gespalten und somit als Quelle für Dicyclopentadienyl(methylen)titan **30** herangezogen werden kann^[79,80]. Die thermische Beständigkeit des Metallacyclus **28** hängt von den Substituenten ab. Bicyclische oder sterisch abgeschirmte Systeme wie **28a** oder **28b** sind relativ stabil (bis ca. 50–60°C); aus dem am häufigsten verwendeten Dialkylderivat **28c** wird der Methylenkomplex **30** bei 0°C und aus dem Aluminiumreagens **27** bereits oberhalb von –40°C freigesetzt^[81].

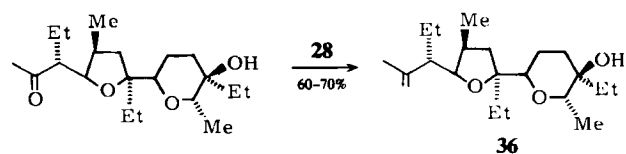


Die Reaktion der Titanacyclen mit Carbonylverbindungen kann auf zwei Wegen verlaufen. Als gemeinsame Zwischenstufe wird ein Oxametallacyclus **31** angenommen, der zum Olefin gespalten werden kann. Als Triebfeder für

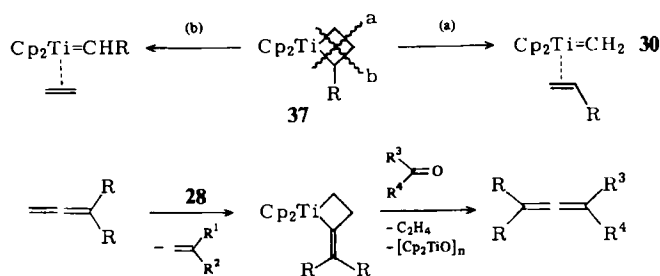


diese Spaltung wird die Bildung des Oxotitanocens **32** angesehen. Auf diese Weise lassen sich Aldehyde, Ketone, Ester und Säureamide in Alkene umwandeln^[79,82]. Liegt dagegen in der Carbonylkomponente eine gute Abgangsgruppe vor, wie beispielsweise in Säurechloriden oder Anhydriden, so entsteht unter Wanderung dieser Funktion an das Metall das Titanenolat **33**^[83,84]. Konkurrenzexperimente an 1,4-Dicarbonylverbindungen zeigen eine beachtliche Regioselektivität. So ist der Methylentransfer in der Reihe Keton > Säurechlorid > Ester begünstigt.

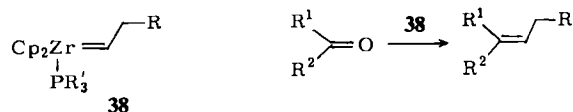
Die Titanacyclobutane **28** ermöglichen einen Alkyli- dentransfer unter nicht-basischen Bedingungen. Sie eignen sich somit auch für Reaktionen mit enolisierbaren Ketonen, wobei für α -ständige Asymmetriezentren keine Racemisierung zu befürchten ist, und bilden daher eine gute Ergänzung zu den Phosphor-Yliden. Die Anwendung bei Synthesen sei durch eine Stufe auf dem Weg zu Lasalocid A gezeigt^[85].



Die Ausweitung dieses Reaktionsprinzips vom Methylen- auf einen allgemeinen Alkyli- dentransfer bereitet Schwierigkeiten. Zwar kann durchaus eine Reihe von α -substituierten Titanacyclobutanen **37** synthetisiert werden, doch führt ihre Spaltung überwiegend zum höher substituierten Olefin und zum Methylenkomplex **30** [Weg (a)]^[81]. Offenbar sind hierfür sterische und elektronische Gründe maßgebend. So kann die Spaltungsrichtung im Metallacyclus nur dann umgekehrt werden, wenn der Ringsubstituent klein und das entstehende Alken destabilisiert ist [Weg (b)]. Auf diese Weise ist die Substitution von Allenen möglich^[86].



Eine allgemeinere Methode zur Alkenylierung beruht auf Zirkoniumkomplexen vom Typ **38**. Sie gelingt mit Ketonen und Lactonen insbesondere dann mit guten Ausbeuten, wenn der Alkyli- densubstituent sterisch anspruchsvoll ist^[87].



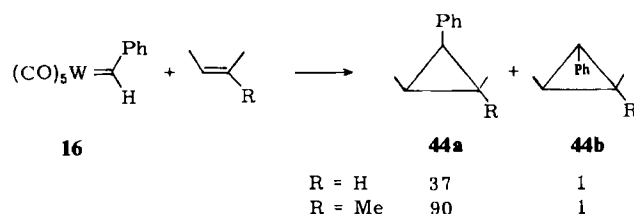
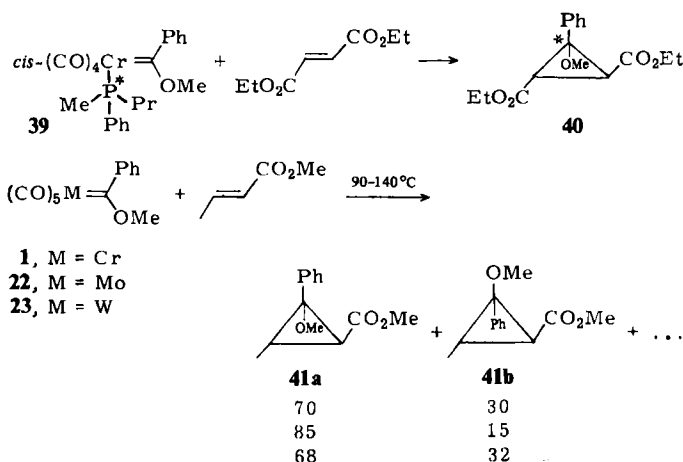
4.3. Cycloadditionsreaktionen

Die für Synthesen ergiebigste Reaktion von Carbenen ist deren [2 + 1]-Cycloaddition an Alkene^[1]. Frühe Arbeiten

über Carbenkomplexe von Metallen der 6. Nebengruppe zeigten bereits, daß auch metallkoordinierte Carbene als Cyclopropan-Bausteine herangezogen werden können^[69,88,89]. Sie lassen sich sowohl auf elektronenarme als auch auf elektronenreiche Alkene übertragen. Dazu sind unterschiedliche Bedingungen erforderlich, was einen einheitlichen Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich macht. In keinem Fall konnten bisher Hinweise auf „freie“ Carbene gefunden werden. Da zudem die Produktverteilung metallabhängig ist, muß das Metall am produktbestimmenden Schritt beteiligt sein. Dies zeigt sich auch an der Chiralitätsübertragung vom Carbenkomplex **39**, dessen optische Aktivität vom Phosphanliganden herrührt, auf das Cyclopropan **40**. Die Cyclopropanierung verläuft stereospezifisch; die Addition des α -Methoxybenzylidenliganden aus den Komplexen **1**, **22** und **23** an unsymmetrisch substituierte Alkene wie Crotonsäureester ergibt ein Paar von *syn/anti*-Stereoisomeren **41a/b**, dessen Verhältnis in der Reihe $M = W, Cr, Mo$ ansteigt^[89]. Die erforderliche Reaktionstemperatur ($\geq 90^\circ C$) läßt als Primärschritt die Abspaltung eines CO-Liganden erwarten, auf die eine Koordination des Alkens erfolgt. Über ein Metallacyclobutan **42** führt eine reduktive Eliminierung zum Cyclopro-

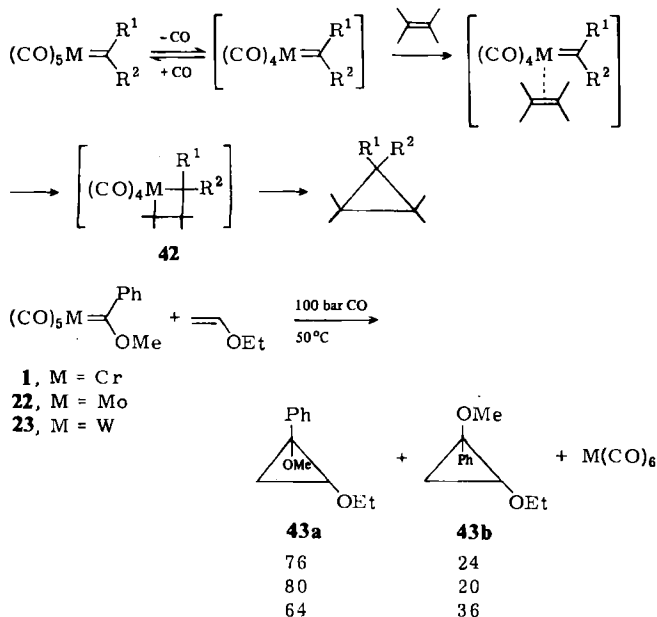
pan. Elektronenreiche Olefine wie Enoether oder Enamine lassen sich bei tieferer Temperatur cyclopropanieren, allerdings nur unter CO-Druck^[69,90]. Anstelle einer primären CO-Abspaltung ist daher eher eine nucleophile Addition des Alkens an den Carbenkohlenstoff anzunehmen. Wie die Metallabhängigkeit des Verhältnisses **43a/b** zeigt, ist auch hier das Zentralmetall in die weitere Reaktionsfolge einzubeziehen.

Carbenliganden, die nicht durch α -ständige Heteroatome stabilisiert sind, können auch auf nichtaktivierte Olefine übertragen werden. Wie Arbeiten über den thermolabilen Phenylcarbenwolfram-Komplex **16** ergaben, der sich bereits bei $-56^\circ C$ mit einer Halbwertszeit von 24 min zersetzt, wird die Cyclopropanierung durch zunehmende Elektronendichte im Alken begünstigt^[48]. So reagiert Isobuten in Konkurrenzexperimenten bei $-78^\circ C$ etwa 320mal schneller als Propen und etwa 3500mal schneller als Ethen. Da bei dieser Temperatur der CO-Austausch im Carbenkomplex deutlich langsamer als die Carbenübertragung auf das Olefin sein sollte, ist für den ausgeprägt elektrophilen Phenylcarbenliganden ein direkter Angriff am weniger substituierten Alkenkohlenstoffatom vorgeschlagen worden. Überraschenderweise werden mit einigen Olefinen wie *cis*-2-Buten oder 2-Methyl-2-buten vorzugsweise die thermodynamisch weniger stabilen *syn*-Cyclopropane **44a** gebildet, ein Befund, der noch nicht befriedigend erklärt werden kann^[48,91].



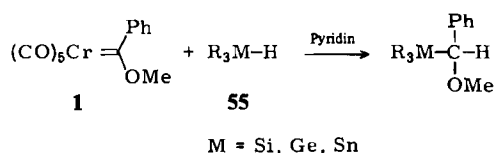
Neben den Elementen der 6. Nebengruppe bietet auch Eisen einen Zugang zu stark elektrophilen Carbenliganden. Diese sind aus Alkenyl-, Alkoxyalkyl- oder Dialkylsulfoniumalkylliganden erhalten^[23,92,93] und auf eine Reihe nichtfunktionalisierter Olefine übertragen worden^[93-96]. Ähnlich wie beim Wolframkomplex **16** verläuft die Cyclopropanierung unter bevorzugter Bildung der *syn*-Konfiguration^[94]. Der Alkyldientransfer kann durch Einführung eines chiralen Phosphanliganden in **45** enantioselektiv gestaltet werden^[97]. Das Komplex-Kation **46** ist als Diastereomerenpaar zugänglich. Da beide Diastereomere **46a** und **46b** Cyclopropane entgegengesetzter Konfiguration liefern und zwar in praktisch gleicher Enantiomerenreinheit, beruht die optische Induktion in erster Linie auf der Chiralität am Metall.

In vereinzelten Fällen können Phenylcarbenliganden durch Alkine zu Indenen anelliert werden. Als erstes Beispiel dieses Reaktionstyps wurde die Umsetzung des Carbenkomplexes **1** mit Tolan in einem schlecht koordinierenden Lösungsmittel beschrieben^[98]. Neben Produkten wie Naphthohydrochinon- und Furanderivaten, die durch Cycloaddition des Methoxy(phenyl)carbenliganden, des CO-Liganden und des Alkins gebildet werden, entsteht als formales [2+3]-Cycloaddukt des Alkins an den Carbenliganden das Inden **47**. Diese Reaktion läßt sich selektiver



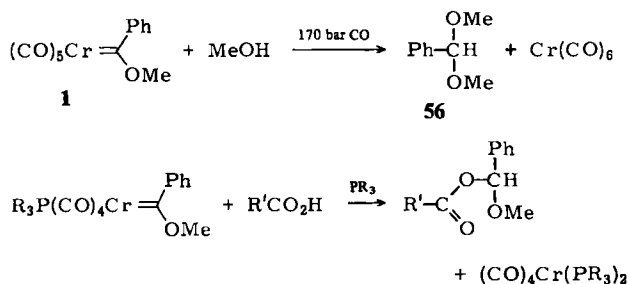
4.4. Einschleibungsreaktionen

Neben Cycloadditionen an ungesättigte Substrate sind Einschleibungen ein weiteres charakteristisches Merkmal der Carbenchemie, das Aufschlüsse über die Carbeneigenschaften vermitteln kann. So ist bisher noch kein Beispiel für die Einschleibung eines metallkoordinierten Carbens in eine C–H-Bindung bekannt. Diese Reaktion gilt als ein Kriterium für „freie“ Carbene^[1]. Dagegen schieben sich Carbenliganden in die reaktiveren Silicium-, Germanium- und Zinn-Wasserstoff-Bindungen ein^[105–107]. Die Reaktion wird durch die Gegenwart einer Base (z. B. Pyridin), die letztlich den Carbenliganden ersetzt, begünstigt. Kinetische Untersuchungen mit Alkoxy- und Aminocarbenchromkomplexen und Triorganometallhydriden **55** erga-



ben, daß eine dissoziative Komponente erster Ordnung mit einem überwiegenden assoziativen Beitrag, der von einem nucleophilen Angriff des Hydrids am Carbenkohlenstoff herrührt, konkurriert^[108, 109]. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Reihe Si < Ge < Sn an, was als Folge einer zunehmenden Neigung zur Fünffachkoordination gewertet wurde.

Einschiebungen sind auch in Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen bekannt, wobei in Gegenwart von Kohlenmonoxid oder Phosphanen das Carbonylmetallfragment koordinativ abgesättigt wird. So reagiert der Komplex **1** unter CO mit Methanol zum Acetal **56**^[110]; Carbonsäuren werden verestert^[111].



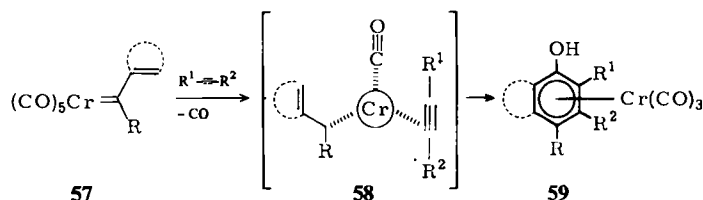
5. Carbonyl-Carben-Transferreaktionen

Carbonyl-Carben-Komplexe enthalten neben dem Carbenliganden komplexgebundenes Kohlenmonoxid. Die breite Anwendung von Carbonylmetall-Verbindungen für Carbonylierungsreaktionen^[112, 113] läßt es verlockend erscheinen, auch den Carbonylliganden in Carbenkomplexen für Synthesen zu nutzen. Das difunktionelle Verhalten dieser Verbindungsklasse wird an ihren Reaktionen mit Alkinen und Schiff-Basen deutlich.

5.1. Cocyclisierung mit Alkinen

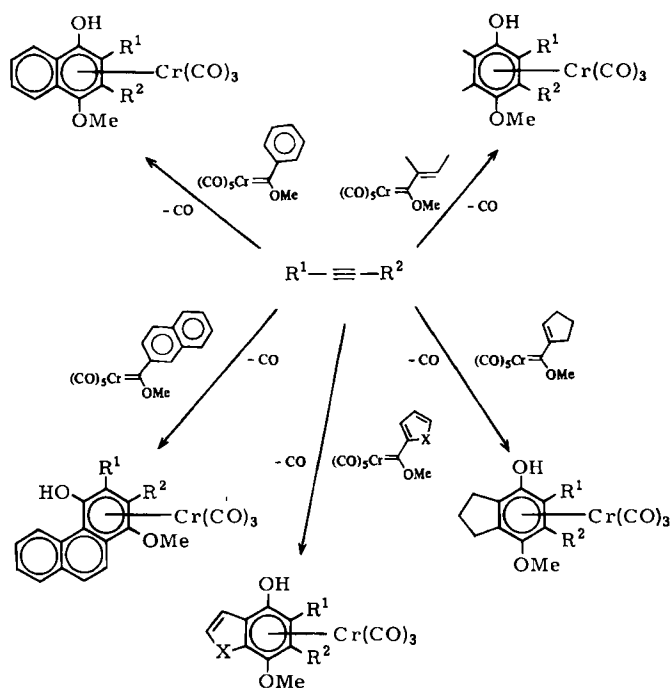
Eine Verknüpfung von Carbenen und Kohlenmonoxid mit Alkinen läßt sich an einem Chromzentrum verwirkli-

chen^[114]. Voraussetzung ist, daß die drei Komponenten direkt an das Metall koordiniert sind. Geht man von Pentacarbonyl-Carben-Komplexen und Alkinen aus, so kann die erforderliche freie Koordinationsstelle durch thermisch oder photochemisch induzierte Eliminierung eines CO-Liganden geschaffen werden. Die CO-Abspaltung hängt von der Donor-Acceptor-Kapazität des Carbenliganden ab und läuft mit der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms, z. B. in der Reihe $:\text{C}(\text{NR}_2)\text{Ph} < :\text{C}(\text{OR})\text{Ph} < :\text{CPh}_2$, parallel. In oktaedrischen Pentacarbonyl-Carben-Komplexen ist zwischen vier *cis*- und einem *trans*-ständigen CO-Liganden zu unterscheiden. Unter Berücksichtigung der relativen Donor-Acceptor-Eigenschaften von Carben- und Carbonylliganden ist bevorzugt die Eliminierung eines *cis*-CO-Liganden zu erwarten, was auch durch CO-Austausch-Studien bestätigt wird^[115]. Ausgehend vom Komplex **57**, der einen ungesättigten Carbenliganden enthält, führt die Addition des Alkins in die freie Koordinationsstelle zu einem facialen Alkin-Carben-Carbonyl-Komplex **58**. Diese reaktive Zwischenstufe konnte bisher nicht isoliert werden. Sie geht vielmehr eine saubere Cycloaddition zu einem aromatischen Sechsring ein, der an das Metall π -gebunden ist (Schema 4)^[116].



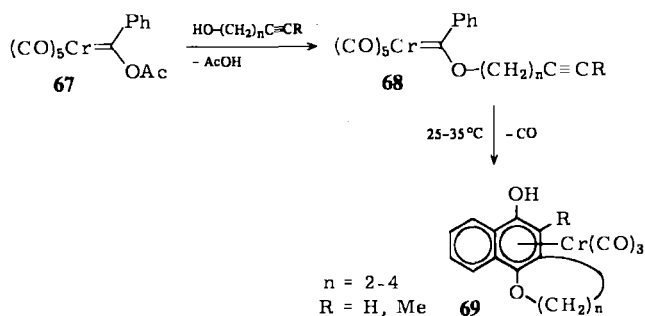
Schema 4. Cycloaddition von Alkin-, Carben- und Carbonylliganden an einem Chromzentrum. $\odot = \text{Cr}(\text{CO})_3$.

Das Alkin wird in 2,3-Stellung des Hydrochinon-Derivats **59** eingebaut. Die Ringpositionen C-4–C-6 stammen aus dem Carbenliganden, während C-1 durch den Carbo-



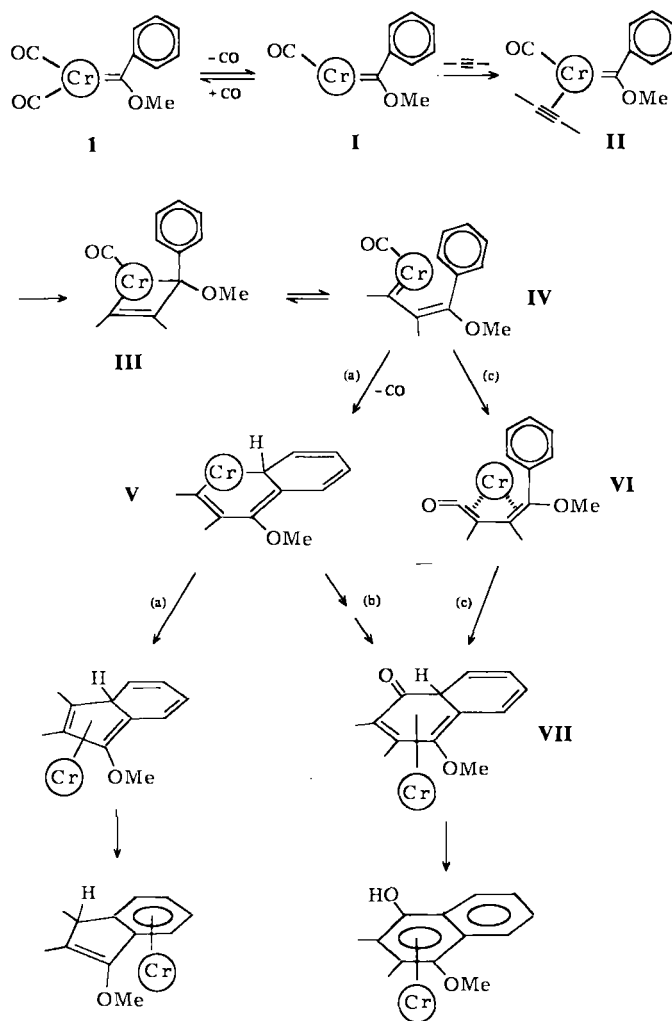
Schema 5. Benzannellierung von Carbenliganden.

Dabei überwiegt stets das Isomer A mit der längeren Seitenkette neben der OH-Gruppe. Das Beispiel von Methylphytylacetylen zeigt, daß die Länge der Seitenkette ohne Einfluß ist. Dagegen wird die Regioselektivität durch α -Substitution im Alkin (z. B. bei 4,4-Dimethyl-2-pentin) verbessert. Ein weiterer Ansatzpunkt ergibt sich durch Einbeziehung der Alkin Komponente in den Carbenliganden^[125]. Dadurch kann die Cycloaddition als intramolekulare Variante ablaufen, was eine Einschränkung der Konformationsfreiheit zur Folge hat. Die benötigten Alkinylloxycarbenkomplexe **68** erhält man durch nucleophile Addition der Alkinole an die Acetoxycarbenverbindung **67**, die als metallorganisches Anhydrid-Analogon zu betrachten ist. Die Cycloaddition von **68** verläuft glatt mit inneren Dreifachbindungen ($R = \text{Me}$), so daß eine gute Ergänzung zur intermolekularen Variante gegeben ist. Carbensubstituenten mit terminaler Alkinfunktion ($R = \text{H}$) liefern dagegen nur mäßige Ausbeuten an den Tricyclen **69**. Andererseits werden terminale Alkine ebenso wie das Arylalkylacetylen 1-Phenyl-1-propin bereits bei der intermolekularen Reaktion innerhalb der Nachweisgrenzen der NMR-Spektroskopie ($\pm 3\%$) regiospezifisch inkorporiert. Es läßt sich stets nur das Isomer A nachweisen, in dem der sterisch anspruchsvollere Alkinsubstituent in der leichter zugänglichen Position 2 erscheint. Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Regioselektivität des Alkineinbaus maßgebend von sterischen Belangen kontrolliert ist, die eine Verknüpfung des Carbenkohlenstoffs mit dem räumlich weniger abgeschirmten Alkinkohlenstoffatom begünstigen.



5.2. Vinylketene als Zwischenstufen

Erste Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus hatten gezeigt, daß die Cycloaddition in Gegenwart von Kohlenmonoxid unterdrückt wird^[118]. Dieser Befund wies auf eine CO-Abspaltung im ersten Schritt hin, was später auch durch eine eingehendere kinetische Studie bestätigt wurde^[126]. So sind für die Reaktion des Methoxy(phenyl)carbenkomplexes **1** mit Tolan eine relativ hohe Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger = 108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) und eine positive Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = 26 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) gefunden worden. Solche Parameter sind bei Carbonyl-Carben-Komplexen charakteristisch für Substitutionsreaktionen, die nach einem dissoziativen Mechanismus verlaufen^[127]. Die Eliminierung von Kohlenmonoxid führt zu einem koordinativ ungesättigten Tetracarbonyl-Carben-Komplex **I**, um den das Alkin und der abgespaltene CO-Ligand konkurrieren (Schema 7). Dabei erfolgt die Wiederanlagerung von Kohlenmonoxid schneller als die Komplexbildung des Alkins. Die Geschwindigkeit der Alkin Koordination nimmt



Schema 7. Diskussion des Reaktionsmechanismus. (a)–(c) siehe Text. $\odot = \text{Cr}(\text{CO})_3$.

mit steigender Elektronendichte innerhalb der Alkinfunktion zu. So verläuft in CO-gesättigtem Dibutylether die Koordination von 1-Phenyl-1-propin etwa fünfmal schneller als die des elektronenärmeren Tolans; sie ist aber immer noch 40mal langsamer als die Addition von Kohlenmonoxid. Da vorzugsweise die CO-Gruppe in *cis*-Stellung zum Carbenliganden ausgetauscht wird^[115, 128], bildet sich eine Zwischenstufe **II**, in der das Metall die drei verschiedenen Liganden in einer facialen Konfiguration, also an einer Oktaederfläche, fixiert. Im Vergleich mit den beiden ersten Reaktionsschritten verlaufen die folgenden so rasch, daß kinetische Methoden darüber keine weitere Information liefern können. Dennoch erscheint es plausibel, als nächste Stufe eine Verknüpfung von Alkin- und Carbenligand zum Chromacyclobuten **III** anzunehmen, dessen Ringöffnung einen koordinativ ungesättigten Alkenylcarbenkomplex **IV** ergibt. Hiervon ausgehend sind mehrere Reaktionswege denkbar^[7, 116]:

- Die oxidative Addition des Phenylcarbensubstituenten an das Metall führt zu einem Chromacyclohexadien **V**, das über eine σ - π -Umlagerung, Rearomatisierung und Metallwanderung einen Indenkomplex liefert.
- Im Chromacyclohexadien **V** könnte sich CO in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung einschieben. σ - π -Umlage-

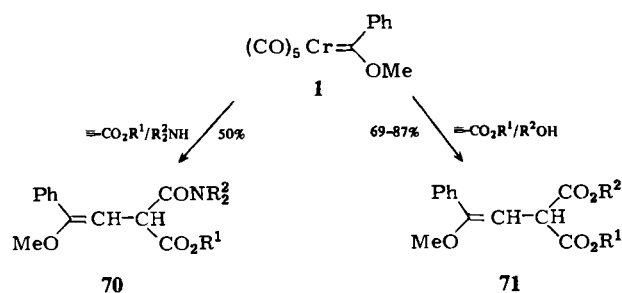
ung ergibt ein chromkoordiniertes Cyclohexadienon VII, das zum Naphtholkomplex isomerisiert.

- c) Alternativ kann das Naphtholgerüst über eine Carbonylierung des Alkenylcarbenkohlenstoffs in IV zum Vinylketenkomplex VI entstehen, der unter Einbeziehung des Phenylsubstituenten einen elektrocyclischen 1,6-Ringschluß eingeht und über das Cyclohexadienon VII zum Naphtholkomplex reagiert.

Nach Schema 7 kommen dem Chromacyclobuten III und dem Vinylketen VI Schlüsselfunktionen zu. So läßt sich die beim Einbau des Alkins und bei der Anellierung von Diarylcarbenliganden beobachtete Regioselektivität auf eine selektive Bildung des Metallacyclus aus Alkin- und Carbenligand sowie auf eine selektive Ringöffnung zurückführen. Das Auftreten koordinativ ungesättigter Zwischenstufen macht klar, daß Donorlösungsmittel für einen glatten Reaktionsverlauf erforderlich sind.

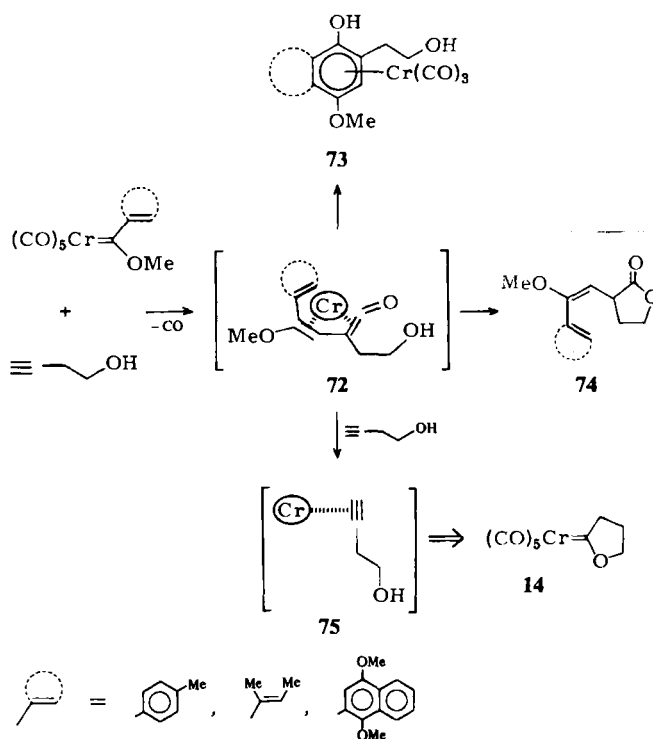
Von den vorgeschlagenen Reaktionswegen ist die Vinylketen-Route (c) durch experimentelle Ergebnisse gestützt. So ist eine Verknüpfung von Carben- und Carbonylligand bei Eisen^[129] und Manganverbindungen^[130] wohl bekannt, und sie hat sich kürzlich auch für Pentacarbonyl(diphenylcarben)komplexe von Chrom und Wolfram nachweisen lassen^[131]. Der Vinylketenligand in VI sollte aufgrund seiner dienartigen Koordination an das Metall in *s-cis*-Konformation vorliegen. Damit ist für den Fall, daß anstelle des Phenylrings kein anellierbarer Carbensubstituent vorliegt, ein 1,4-Ringschluß zum Cyclobutenon zu erwarten. Dies läßt sich auch bei der Reaktion des Methoxy(methyl)carbenkomplexes 12 mit Tolan bestätigen^[132].

Die Verknüpfung von Alkin-, Carben- und Carbonylliganden zu Vinylketenen wird auch durch Abfangversuche belegt. So reagiert der Carbenkomplex 1 mit Propiolsäureester in Gegenwart von Aminen oder Alkoholen zu den α,β -ungesättigten 1,3-Dicarbonylverbindungen 70 bzw. 71^[133]. Die relativen Geschwindigkeiten derartiger Abfangreaktionen und der Cycloaddition sollten sich bestimm-



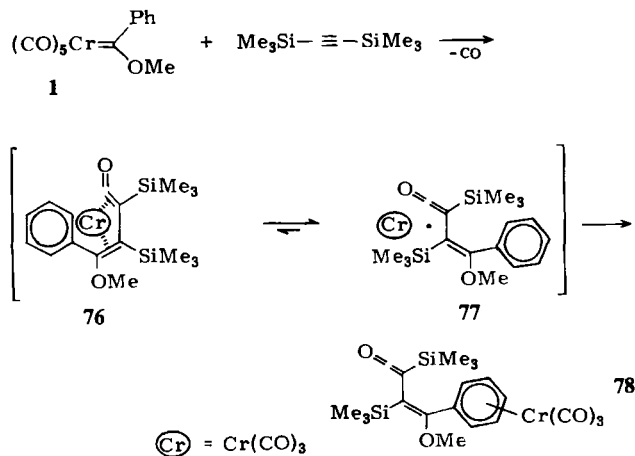
men lassen, wenn Alkin- und Alkoholfunktion zu Alkinolen kombiniert werden: Es wird eine Vinylketen-Zwischenstufe 72 durchlaufen, die sowohl eine Anellierung des Carbensubstituenten zum Arengerüst 73 als auch eine Addition des Alkohols an die Ketengruppe unter Bildung des Lactons 74 eingehen kann. Diese Konkurrenz läßt sich über den Carbenliganden steuern (Schema 8)^[134]. Bei der Umsetzung des *p*-Tolylcarbenkomplexes mit 3-Butin-1-ol laufen beide Ringschlußreaktionen mit ähnlicher Geschwindigkeit ab. Mit dem *E*-2-Butenylcarbenkomplex ist jedoch nur das Hydrochinon 73 zu isolieren. Die Anellierung des Naphthylvinylketens 72 ist dagegen so langsam, daß allein das Lacton 74 erhalten wird. Beim Ringschluß des Vinylketens 72 zum Lacton 74 wird das Carbonyl-

chromfragment freigesetzt. Es addiert sich an überschüssiges Alkinol zu 75 und kann schließlich als Tetrahydro-2-furylidenkomplex 14 isoliert werden. Dieser Verlauf wurde durch Reaktionen des Alkinols mit solvensstabilisierten Carbonylmetallfragmenten wie $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{OEt}_2$ verifiziert^[135].

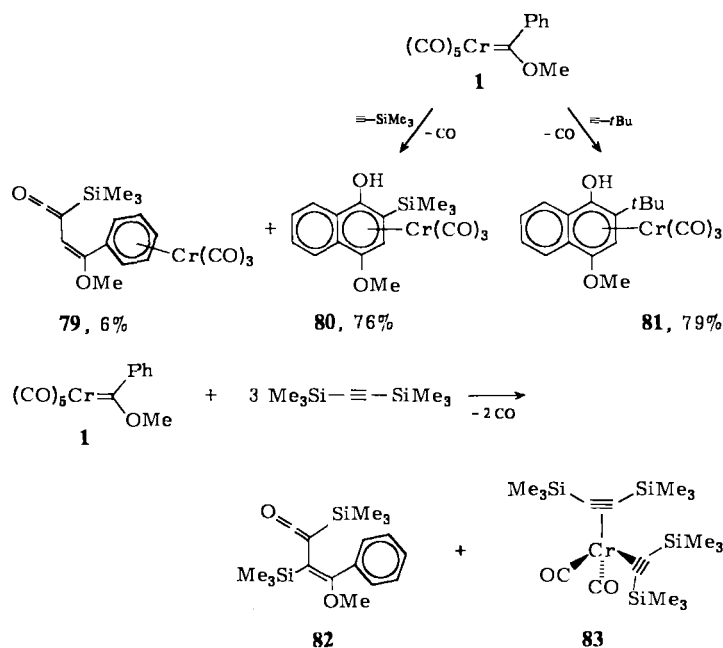


Schema 8. Anellierung (73) versus Lactonbildung (74).

Außer durch Abfangreaktionen ist das Auftreten von Vinylketenen auch durch Isolierung stabiler Vinylketene gesichert. Diese Versuche beruhen auf der Überlegung, daß die *s-cis*-Konformation 76 des Vinylketenliganden durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an der zentralen C-C-Bindung in eine *s-trans*-Konformation 77 umgewandelt und damit dem Ringschluß entzogen wird. Die zentrale C-C-Bindung stammt aus dem Alkin; es wurde Bis(trimethylsilyl)acetylen als Alkin Komponente gewählt. Aus einer Reihe von Arylcarbenkomplexen entstehen so (Arylvinyl)ketene, die über die Arylgruppe an das Metall koordiniert sind^[136, 137]. Sie sind durch die Silylsubstitution soweit stabilisiert, daß ihre Stereochemie und Bindungssei-



genschaften bequem röntgenographisch untersucht werden können. Anhand der Phenylverbindung **78** ergab sich, daß Keten- und Olefinteil durch eine CC-Einfachbindung (1.51 Å) verknüpft sind und längs dieser Achse einen Diederwinkel von 77° einschließen^[138]. Dadurch wird jegliche elektronische Wechselwirkung unterbunden. Die Isolierung der Vinylketene wird durch sterische und elektronische Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe ermöglicht. So kann bei Trimethylsilylacetylen die Bildung des Vinylketens **79** kaum mehr mit der Cycloaddition zum Naphthohydrochinon **80** konkurrieren^[137], und bei Ersatz der Trimethylsilyl- durch die noch sperrigere *tert*-Butylgruppe erhält man ausschließlich das Hydrochinon **81**^[119]. Das dienartig koordinierte Vinylketen in **76** wird durch überschüssiges Bis(trimethylsilyl)acetylen ausgetauscht. Auf diese Weise erhält man metallfreie Vinylketene **82** und isolierbares Bis(alkin)dicarbonylchrom **83**^[139].

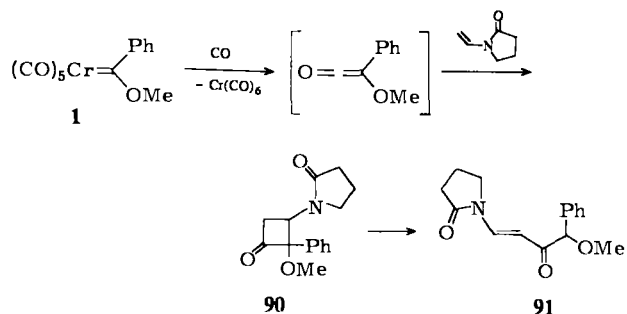


Spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß das Vinylketensystem durch die Komplexierung des Arylrings praktisch unbeeinflusst bleibt. Im Vergleich mit silylfreien Vinylketenen^[140], die in der Regel nicht isoliert werden können, ist die Reaktivität deutlich herabgesetzt.

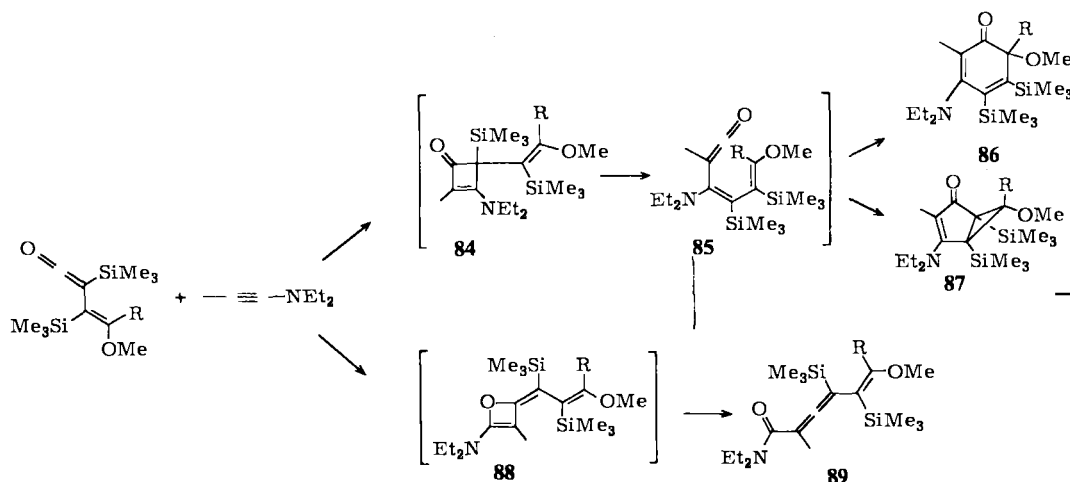
Die Addition von Nucleophilen wie Aminen und Alkoholen zu Carboxyderivaten verläuft relativ langsam, und selbst mit typischen Ketenophilen wie Enolethern und Enaminen tritt keine Cycloaddition ein^[141]. Mit den stärker nucleophilen Inaminen wird eine konkurrierende Addition des Alkins an die C=C- und C=O-Bindung beobachtet (Schema 9)^[142, 143]. Die Produkte vom Cyclohexadienon-**86** und *endo*-R-Bicyclo[3.1.0]hexenon-Typ **87** lassen sich auf gemeinsame Cyclobutenon- und Dienylketen-Zwischenstufen **84** und **85** zurückführen; ein intermediäres Dihydrooxet **88** erklärt die Bildung des Allenamids **89**.

5.3. Cocyclisierung mit Enaminen und Schiff-Basen

Neben Alkinen sind auch einige Doppelbindungssysteme bekannt geworden, die sich mit Carben- und Carbonylliganden verknüpfen lassen. Während der Methoxy(phenyl)carbenligand in **1** beim Erwärmen mit *N*-Vinylpyrrolidon zu α -Methoxystyrol alkenyliert wird^[72], tritt unter zusätzlichem CO-Druck eine Verknüpfung von Alken-, Carben- und Carbonylkomponente ein. Über die Ringöffnung eines Pyrrolidinocyclobutanons **90**, das bei Verwendung 2,2-disubstituierter Vinylpyrrolidone isoliert werden kann, erhält man in allerdings bescheidenen Ausbeuten das Aminovinylketon **91**^[144]. Als Zwischenstufe wird unter Carben-Kohlenmonoxid-Kupplung Methoxy(phenyl)keten angenommen.

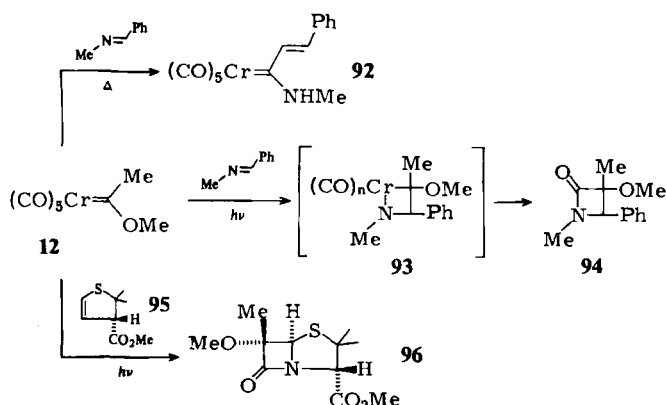


Die Reaktionsführung erweist sich auch als entscheidender Faktor bei der Umsetzung des Methoxy(methyl)carbenkomplexes **12** mit Schiff-Basen^[145-147]. Unter thermischen Bedingungen dominiert die Acidität des Methylcarbensubstituenten, der zum Alkenyl(amino)carbonylsystem



Schema 9. Konkurrierende Addition von Inaminen an Bis(silyl)vinylketene.

92 funktionalisiert wird. Bei UV-Bestrahlung tritt hingegen eine Cycloaddition zu β -Lactamen **94** ein. Die Bildung des Vierrings scheint stereospezifisch zu verlaufen; nach NMR-spektroskopischer Analyse wird nur *ein* Diastereomer gebildet. Unter Zugrundelegung des gleichen Kriteriums wird der (*S*)-Dihydrothiazolester **95** in das diastereomerenreine Penamsystem **96** umgewandelt. Acyclische Schiff-Basen bewirken dagegen eine geringere asymmetrische Induktion. Ein Reaktionsmechanismus kann keinen nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am Carbenkohlenstoff umfassen, da dieser Schritt anstelle eines β -Lactams (2-Azetidinons) ein 3-Azetidinon erwarten läßt. Stattdessen wird eine Umkehrung der Metall-Carben-Polarität in einem photoangeregten Zustand diskutiert. Dieser soll mit der Schiff-Base über den Chromacyclus **93** zum β -Lactam **94** reagieren (Schema 10).



Schema 10. Photoinduzierte Cycloaddition von Carbonyl-Carben-Komplexen und Schiff-Basen.

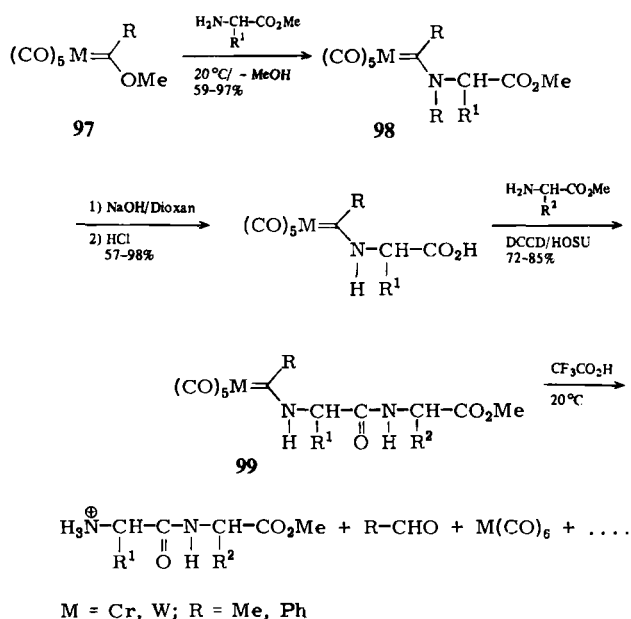
6. Synthese von Naturstoffen

Der einfache Zugang, die bequeme Handhabbarkeit und die Möglichkeit der Funktionalisierung machen Alkoxy-carben-Carbonyl-Komplexe auch für die Naturstoffsynthese interessant. Die bisher bekannten Beispiele beruhen zum einen auf der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs, zum anderen auf der Cycloaddition von Alkin-, Carben- und Carbonylliganden zum Hydrochinongerüst.

6.1. Peptidsynthese

Die glatte Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen ermöglichte es, die „Metallcarbenyl“-Funktion als Aminoschutzgruppe in der Peptidsynthese heranzuziehen. Ähnlich wie primäre oder sekundäre Amine reagieren Aminosäureester mit Pentacarbonyl(methoxycarben)komplexen von Chrom und Wolfram **97** zu den Aminocarbenkomplexen **98**^[148, 149]. Aufgrund der Nucleophilie von Carboxylat-Ionen müssen die Aminosäuren durch Veresterung geschützt werden. Dagegen ist kein weiterer Schutz von Drittfunktionen wie Hydroxygruppen oder Stickstoffheterocyclen in Serin- bzw. Histidinstern erforderlich. Die Aminolyse ist nicht auf α -Aminosubstituenten beschränkt; im Lysinester reagieren aufgrund ihrer ähnlichen Nucleophilie sowohl die α - als auch die ϵ -Aminogruppe, so daß N^α, N^ϵ -biscarbenkomplexgeschützte Lysinesterderivate entstehen. Zur Knüpfung der Peptidbindung wird der her-

kömmliche Weg einer alkalischen Esterverseifung beschritten, an die sich in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid/*N*-Hydroxysuccinimid (DCCD/HOSU-Methode)^[150] die Anbindung der zweiten Aminoesterkomponente anschließt. Die Abspaltung der Aminoschutzgruppe aus **99** gelingt unter milden Bedingungen bei 20°C mit Trifluoressigsäure (Schema 11). Dieser Schritt verläuft am saubersten mit den Phenylcarbenchromkomplexen. Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde anhand der stufenweisen Synthese des Tetrapeptids Gly-Gly-Pro-Gly-OMe aufgezeigt, das als Sequenz 14–17 im Human-Proinsulin-C-Peptid enthalten ist^[149].

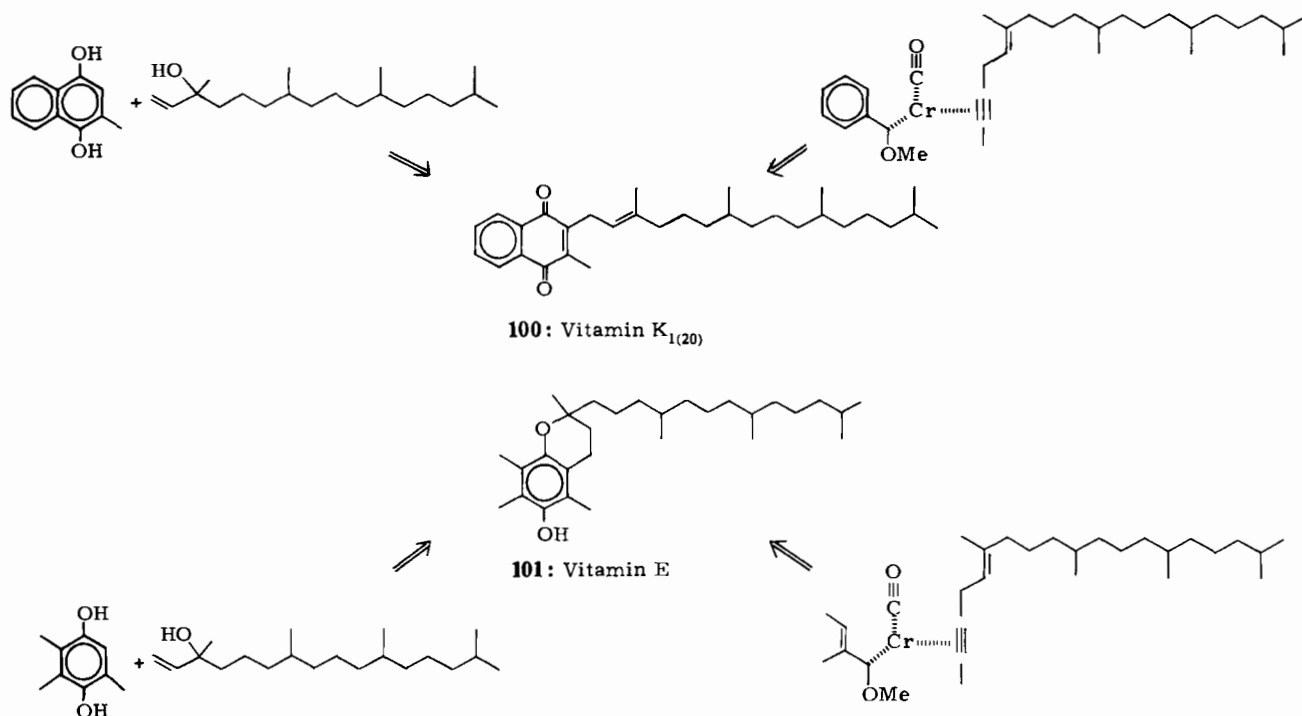


Schema 11. Metallcarbenylfunktionen als *N*-terminale Schutzgruppen in der Peptidsynthese. Der letzte Schritt kann auch mit Essigsäure bei 80°C durchgeführt werden (74–83% Ausbeute).

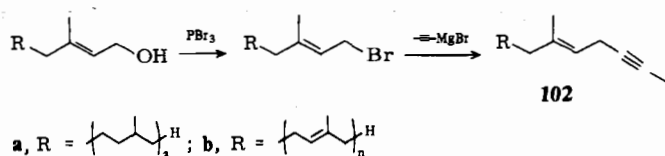
6.2. Synthese der Vitamine K und E

Die herkömmliche Synthese der Vitamine **K 100** und **E 101** beruht auf der Kondensation isoprenoider Alkohole mit Hydrochinonen^[151]. Dagegen zielt eine Carbenkomplex-Route zu diesen Verbindungen auf den Aufbau des Hydrochinonrings in der Koordinationssphäre von Chrom(0) ab (Schema 12)^[116].

Die Synthese von Vitaminen der K-Reihe geht vom Methoxy(phenyl)carbenkomplex **1** und von den Eninen **102** aus, die aus den handelsüblichen isoprenoiden Alkoholen über die Bromide durch Grignard-Propinylierung bequem zugänglich sind^[152, 153]. Die Cycloaddition in einem tiefsiedenden etherischen Lösungsmittel ergibt in 90% Ausbeute ein 2:1-Regioisomerengemisch des Dihydrovitamin-K-monoether-Komplexes **103**. Die Isomere können durch Säulenchromatographie an Silicagel getrennt werden, was jedoch für die weitere Synthese nicht erforderlich ist. Die Metall-Aren-Bindung läßt sich grundsätzlich auf zwei Wegen spalten: durch Oxidation oder durch Ligandenaustausch. Die Oxidation mit Silber(I)-oxid liefert direkt Vitamin K. Allerdings liegt die Ausbeute nur bei ca. 55%, und das Chrom wird zum wertlosen Chrom(III) oxidiert. Diese Nachteile können durch Ligandenaustausch unter CO-Druck vermieden werden. Das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Frag-



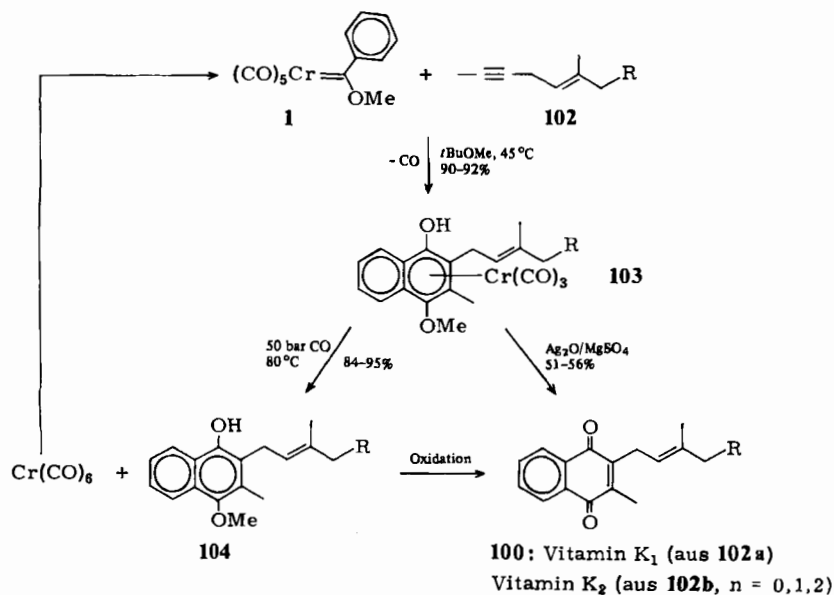
Schema 12. Strategien zur Synthese der Vitamine K und E.



ment wird praktisch quantitativ als Hexacarbonylchrom abgelöst, das als Ausgangsverbindung für die Herstellung des Carbenkomplexes dient und somit im Kreisprozeß gehalten werden kann. Die Dihydrovitamin-K-Stufe **104** wird dann in Anlehnung an das herkömmliche Verfahren oxidiert (Schema 13). Im Gegensatz zur Kondensations-

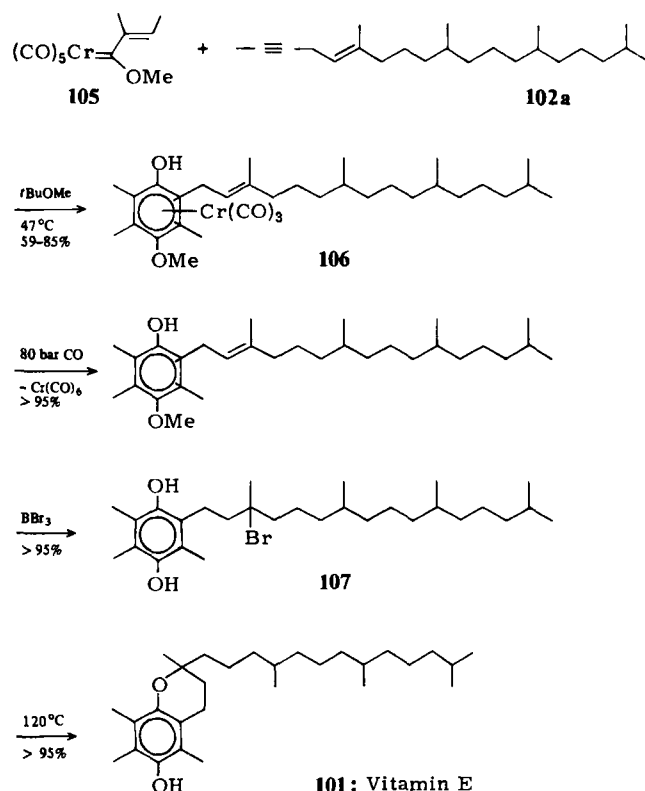
Route, bei der aufgrund des erforderlichen sauren Mediums eine teilweise Isomerisierung an der allylischen Doppelbindung nicht vermieden werden kann, verläuft die Cycloaddition unter Konfigurationserhaltung. Dies ist insbesondere bedeutungsvoll, als bei Vitamin K₁₍₂₀₎, dem wichtigsten K-Vitamin, allein das *E*-Isomer biologisch aktiv ist^[154].

Nach einer ähnlichen Reaktionsfolge läßt sich auch Vitamin E synthetisieren. Ein geeignetes Edukt ist der Carbenkomplex **105**, der stereospezifisch aus *E*-2-Brom-2-buten erhalten wird^[155]. Die Cycloaddition mit dem C₂₃-Enin **102a** liefert den Tricarbonylchromkomplex **106** als 70/30-Gemisch beider Regioisomere, aus denen das Metall wieder unter CO-Druck als Cr(CO)₆ abgespalten wird. Um beide Regioisomere für einen Ringschluß zum Chromangerüst zu nutzen, ist eine Etherspaltung erforderlich. Sie



Schema 13. Carbenkomplex-Route zu den Vitaminen der K-Reihe.

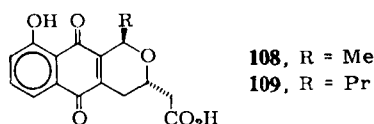
gelingt am besten mit Bortribromid, wobei gleichzeitig die allylische Doppelbindung hydrobromiert wird. Die Cyclisierung des Bromderivats **107** zu Vitamin E **101** gelingt nach Karrer et al. in Gegenwart von Lewis-Säuren^[156] oder, praktisch quantitativ, durch Erwärmen auf 120°C (Schema 14)^[157].



Schema 14. Carbenkomplex-Route zu Vitamin E.

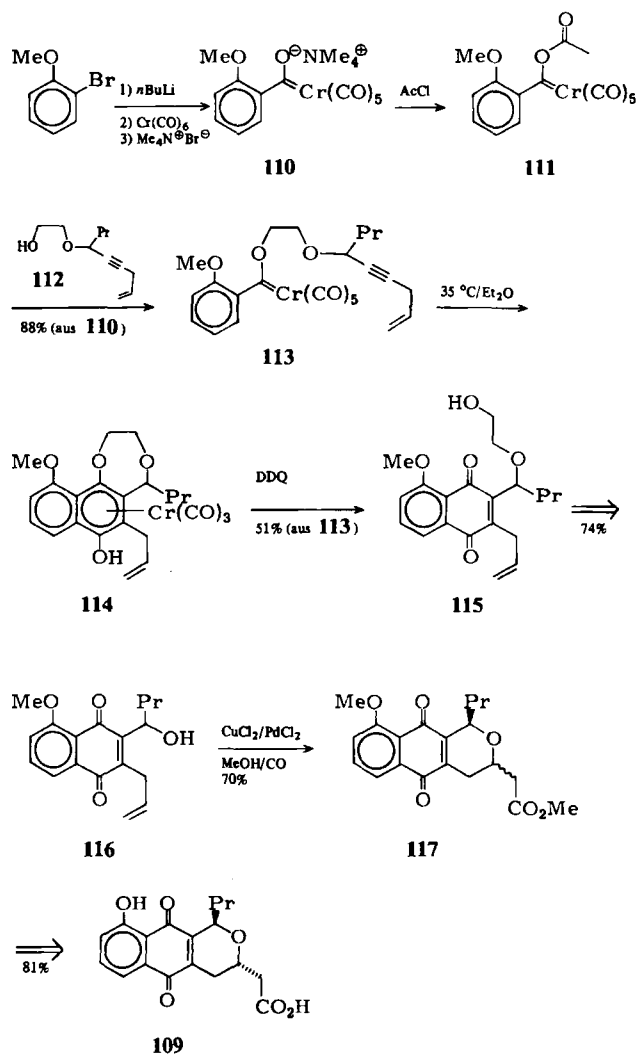
6.3. Synthese von Antibiotica

Das Naphthochinongerüst tritt als Teilstruktur einer Reihe von Antibiotica auf. So ist es beispielsweise in Nanaomycin A **108** und Desoxyfrenolicin **109** mit einem Dihydropyranring verbunden. Eine Carbenkomplex-Route zu diesen Verbindungen beruht auf zwei Schlüsselschritten: dem Aufbau des Chinonrings über die Cycloaddition sowie der intramolekularen Alkoxycarbonylierung eines Hydroxyalkens zum Sauerstoffheterocyclus^[158].



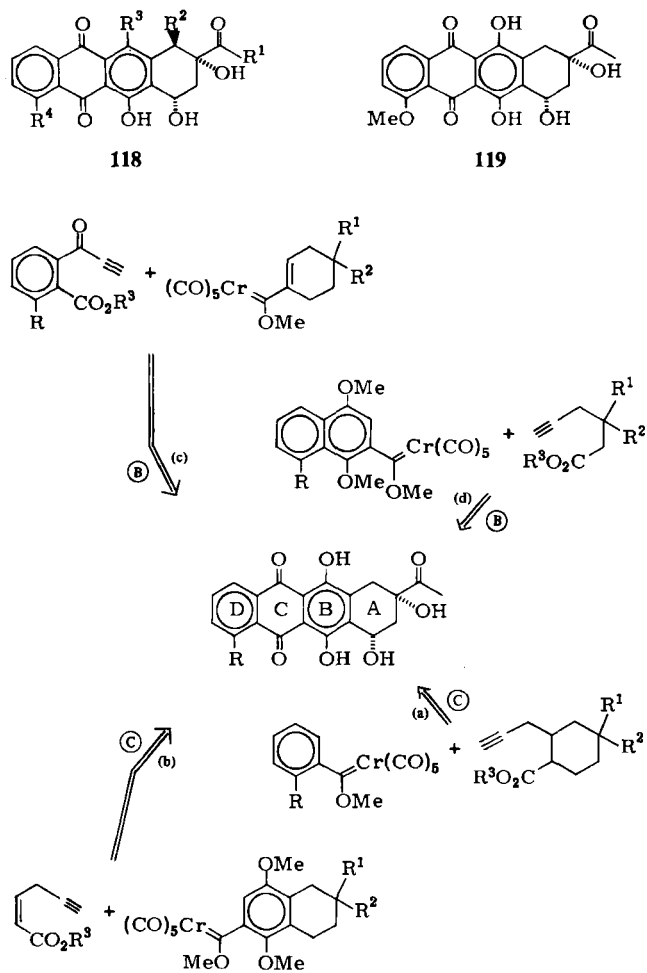
Durch Addition von 2-Lithioanisol an Hexacarbonylchrom erhält man das Acylchromat, das als Tetramethylammoniumsalz **110** gut lagerfähig und bequem zu handhaben ist. Seine Acetylierung führt zum Acetoxycarbenkomplex **111**, der als „Anhydrid-Analogon“ durch das Hydroxyenin **112** gespalten wird. Die Alkinyloxycarbenverbindung **113** geht eine intramolekulare Cycloaddition zum Hydrochinonkomplex **114** ein. Er wird mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanochinon (DDQ) direkt zum Chinon **115** oxidiert, das man schließlich in 51% Ausbeute isoliert. Nach Abspaltung der Alkoholschutzgruppe liegt **116** mit Hydro-

xyalkenstruktur vor, die eine Palladium-katalysierte Alkoxycarbonylierung zum Dihydropyran ermöglicht. Dabei entsteht **117** als *cis/trans*-Gemisch (25:75). Bei der anschließenden Entmethylierung mit Bortribromid findet jedoch vollständige Isomerisierung zur natürlichen *trans*-Konfiguration statt (Schema 15).



Schema 15. Synthese von Desoxyfrenolicin **109** durch intramolekulare Carben-cycloaddition und Alkoxycarbonylierung.

Ein ideales Syntheseeziel für die Carbenkomplex-Route bieten Anthracyclinone. Sie bilden das Aglycon der Anthracycline, die gegenwärtig intensiv untersucht werden und die sich als wirksame Antitumor-Reagentien erwiesen haben^[159]. Sie enthalten ein tetracyclisches Grundgerüst **118**, das stets einen chinoiden Ring C und in vielen Fällen, so auch beim wichtigsten Mitglied dieser Reihe, dem Daunomycinon **119**, ein Hydrochinonsystem B aufweist. Die Synthese des Daunomycinons kann auf vier unabhängigen Wegen, jeweils ausgehend von einem Carbenkomplex und einem Alkin, angesteuert werden (Schema 16). So sollte sich der Chinonring C entweder aus dem Methoxyphenylcarbenkomplex und einem Alkinylderivat, der den Ring A enthält [Weg (a)], oder aus dem bicyclischen Carbenkomplex und einem 2,5-Eninester aufbauen lassen [Weg (b)]. Alternativ ist an einen Ringschluß zum Hydrochinonring B zu denken. Das Weg (c) zugrundeliegende Prinzip ist bei



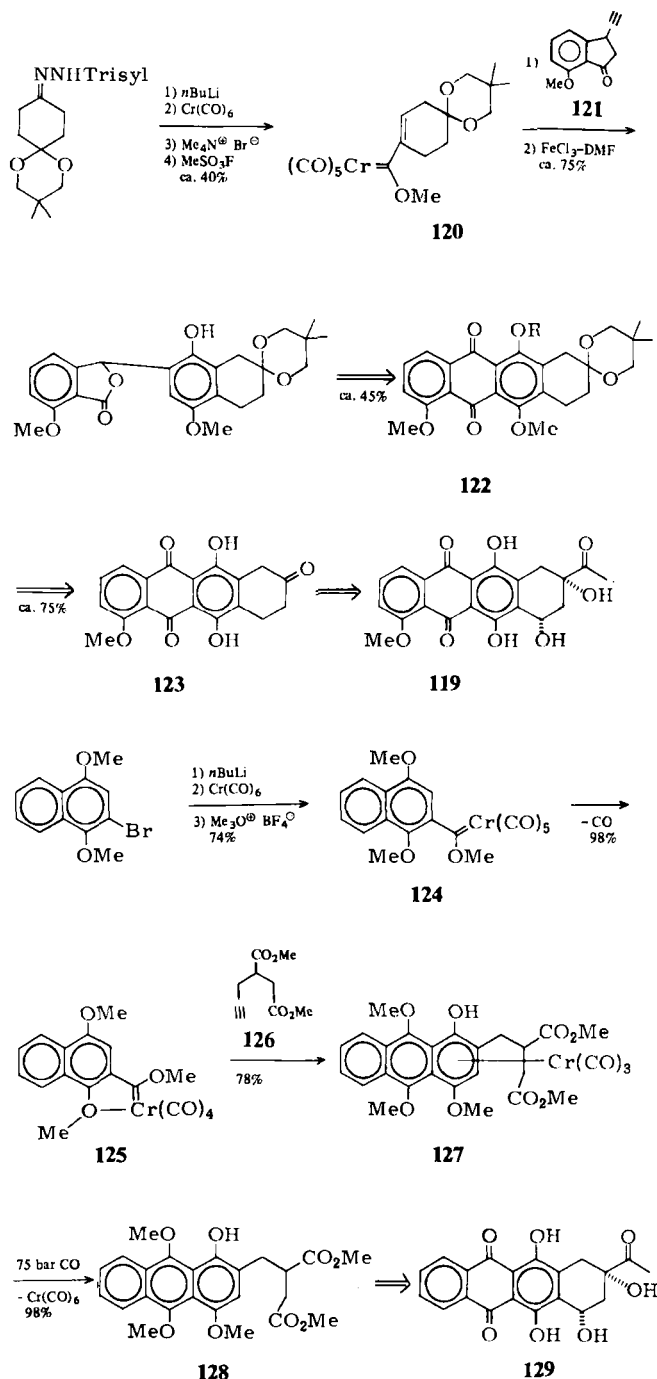
Schema 16. Carbenkomplex-Strategien zum Daunomycinogerüst. (a)-(d) siehe Text.

der Cycloaddition des Cyclohexenylcarbenkomplexes **120** und des Ethynyllactons **121** verwirklicht^[160]. Die Ringkomponenten C und D können aber auch über den Carbenliganden eingebracht werden. Nach dessen Anellierung mit dem Alkinester zum Hydrochinon muß im nächsten Schritt Ring A geschlossen werden [Weg (d)]^[161].

Der Cyclohexenylcarbenkomplex **120** wurde aus dem Hydrazone erhalten^[160]. Die Cycloaddition mit einem Acylacetylen nach Weg (c) (Schema 16) verlief jedoch nur in geringer Ausbeute, so daß es sich als vorteilhafter erwies, das Lacton **121**, das aus 2-Methoxybenzamid und Propargylaldehyd zugänglich ist, als Alkincomponente heranzuziehen. Nach oxidativer Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments wird unter Anwendung der Schutzgruppentechnik an der Phenolfunktion der Ring C geschlossen und zum Chinon oxidiert. Entalkylierung im Hydrochinonring liefert schließlich das Triketon **123**, das durch Funktionalisierung an Ring A in Daunomycinon **119** umgewandelt werden kann^[162] (Schema 17).

Eine alternative Route besteht in der Anellierung des CD-Ringbausteins, der ausgehend von 2-Brom-1,4-dimethoxynaphthalin in den Carbenliganden eingebracht wird. Bei *o*-(Alkoxyaryl)carbenkomplexen wie **124** läßt sich leicht ein *cis*-CO-Ligand durch die *o*-Alkoxygruppe ersetzen^[163]. Dadurch entsteht quantitativ ein Tetracarbonylkomplex **125**, der einen Chelatcarbenliganden enthält. Derartige Verbindungen sind praktisch luftstabil und so-

mit gut als lagerfähige Edukte geeignet. Wie die Röntgen-Strukturanalyse des analogen Methoxy(*o*-methoxyphenyl)carbenkomplexes zeigt, ist die Chrom-Sauerstoff-Bindung ähnlich lang wie in den labilen $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Ether-Addukten^[164] und daher leicht zu öffnen. Somit sind Metallacyklen dieses Typs eine stabilisierte Form der koordinativ ungesättigten Tetracarbonyl-Carben-Spezies. **125** reagiert glatt mit dem Alkinester **126**, der in zwei Stufen aus Acetessigsäuremethylester zugänglich ist, zum Anthracenkomplex **127**. Er ist sehr oxidationsempfindlich, aufgrund seiner beschränkten Löslichkeit jedoch gut abzutrennen; unter CO-Druck wird er quantitativ in den aromatischen Liganden **128** und Hexacarbonylchrom gespalten, das zur Synthese des Carbenkomplexes wiederverwendet werden



Schema 17. Carbenkomplex-Routen zu Daunomycinon **119** und Derivaten wie **129**. DMF = Dimethylformamid.

kann. Der Anthracenester **128** ist ein geeignetes Zwischenprodukt auf dem Weg zu 4-Demethoxydaunomycinon **129** (Schema 17).

7. Katalytische Reaktionen

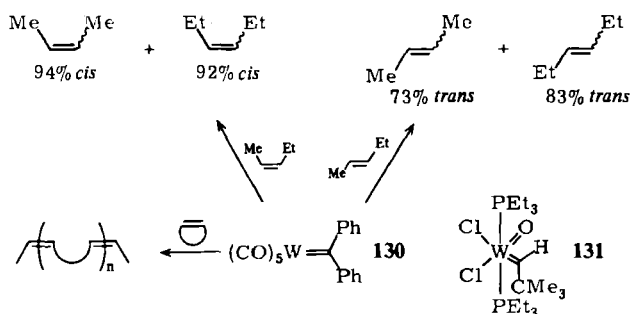
Wenn auch in diesem Beitrag die Betonung auf der stöchiometrischen Verwendung von Carbenkomplexen liegt, so soll abschließend doch an einigen charakteristischen Beispielen auf katalytische Reaktionen eingegangen werden. Dabei werden nur Prozesse behandelt, die durch isolierbare, wohldefinierte Komplexverbindungen initiiert werden.

7.1. Olefinmetathese

Seit der Entdeckung des metallkatalysierten Alkylienaustauschs in Alkenen, der „Olefinmetathese“^[165, 166],



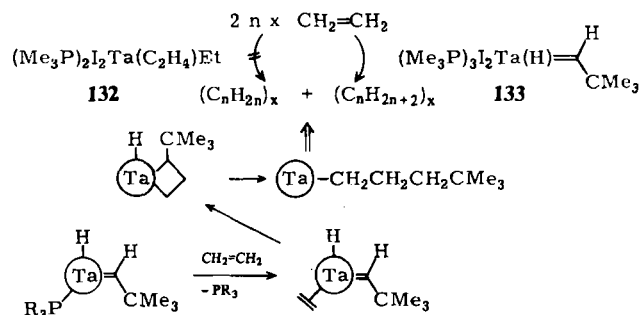
war deren Mechanismus Gegenstand kontroverser Diskussionen. Heute wird schließlich allgemein eine Vorstellung akzeptiert, deren Schlüsselschritt die Verknüpfung eines Carben- und eines Alkenliganden zu einem Metallacyclobutan ist^[167]. Diese Erkenntnisse konnten zum großen Teil mit isolierbaren, gut charakterisierten Carbenkomplexen gewonnen werden, deren katalytische Wirksamkeit in Modellreaktionen untersucht wurde. Dabei erwiesen sich insbesondere Verbindungen des Wolframs als vorteilhaft, das als „Metathese-aktives“ Metall bekannt ist. Während der Methoxy(phenyl)carbenkomplex **23** nur auf die reaktiveren Cycloolefine wie Norbornen anspricht^[168] und ein Polymer mit $\bar{M}_n \approx 1.1 \times 10^5$ ergibt, reagiert der Diphenylcarbenkomplex **130** auch mit offenkettigen Alkenen^[169–171]. Im Vergleich zu den meisten herkömmlichen Katalysatorsystemen wird eine hohe Stereoselektivität beobachtet. So ergeben cyclische und acyclische *cis*-Olefine zu über 90% *cis*-Produkte. Bei *trans*-Alkenen wie *trans*-2-Penten bleibt dagegen die Konfiguration weniger gut erhalten^[171]. Neben den Verbindungen vom „Fischer-Typ“ haben sich auch „Schrock-Komplexe“ wie **131** als Metathese-induzierend erwiesen. Allerdings müssen hier Lewis-Säuren zugesetzt werden, um Umsatzzahlen von ca. 50 zu erreichen^[172, 173].



7.2. Polymerisation von Alkenen und Alkinen

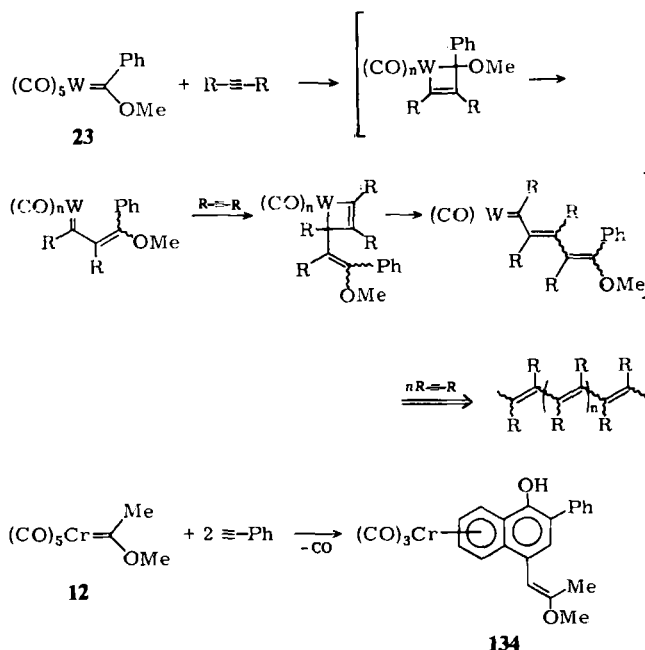
Die Polymerisation von Alkenen nach Ziegler-Natta wird allgemein als Folge von Einschreibungen des Olefins

in eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung verstanden^[174, 175]. Dem steht ein Vorschlag gegenüber, nach dem auch Carbenhydridkomplexe als Katalysatoren wirksam sein sollten^[176]. Derartige Spezies sind in der Tantalreihe bekannt, und so bot sich die Gelegenheit, die Hypothese zu überprüfen^[177, 178]. Dabei ergab sich, daß — interessanterweise im Gegensatz zur Alken-alkyl-Verbindung **132** — der Neopentyliden-hydrid-Komplex **133** Ethylen polymerisieren kann. Nach Hydrolyse der Primärprodukte erhält man Alkene und Alkane. Das Kettenwachstum wird über die Bildung eines Metallacyclobutans erklärt, das zum Alkylkomplex geöffnet wird (Schema 18).



Schema 18. Vorschlag zum Ablauf der Carbenhydridkomplex-katalysierten Ethylenpolymerisation. $\text{Ta} = (\text{R}_3\text{P})_2\text{I}_2\text{Ta}$.

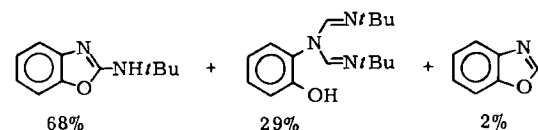
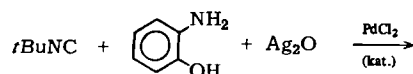
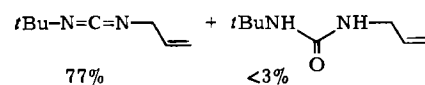
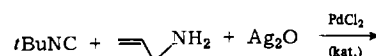
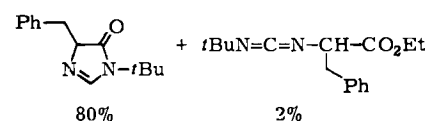
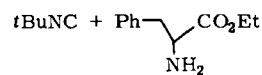
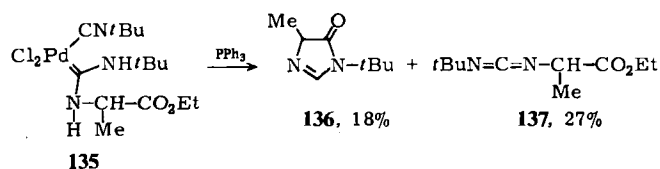
Carbenwolframkomplexe vom „Fischer-Typ“ haben sich als wirksame Katalysatoren bei der Polymerisation von Alkinen erwiesen^[179]. Die durch **23** oder **130** initiierten Reaktionen verlaufen langsam, führen jedoch zu vergleichsweise reinen Produkten. Unverzweigte terminale Alkine ergeben gute Ausbeuten (50–75%). Dialkylacetylene wie 2-Butin, deren Polymerisation durch herkömmliche Katalysatorsysteme nur vereinzelt beschrieben ist, reagieren erwartungsgemäß schlechter; charakteristische \bar{M}_n -Werte liegen bei 25000. In Anlehnung an den bevorzugten Mechanismus der Olefin-Metathese wird das Kettenwachstum als mehrfache Addition des Alkins an die Metall-Carben-Bindung zum Metallacyclobutan und dessen Ringöffnung zum Alkenylcarbenkomplex beschrieben.



Durch wiederholte Bildung und Öffnung eines Metallacyclobutens könnte auch die Verknüpfung von zwei Alkin-einheiten mit einem Carben- und einem Carbonylliganden zum Alkenylnaphthol **134** erklärt werden^[180].

7.3. Synthese von Heterocyclen

Durch Aminosubstituenten wird der Carbenkohlenstoff in der Regel soweit stabilisiert, daß er gezielten Reaktionen kaum mehr zugänglich ist. In der Palladiumreihe haben sich jedoch Diaminocarbenliganden, wie sie durch Addition von α -Aminosäureestern oder β -Aminoalkoholen an koordinierte Isocyanide aufgebaut werden können, als Vorläufer einiger N- bzw. N,O-Heterocyclen erwiesen^[58]. So wird der Carbenligand in **135** durch Austausch gegen Phosphane oder durch Oxidation abgespalten und zum Imidazolon **136** oder zum Carbodiimid **137** modifiziert. Die Reaktion läßt sich auch direkt ausgehend von Isocyaniden mit katalytischen Mengen an Palladiumchlorid durchführen. Durch Oxidation mit Silber(I)-oxid wird dabei das Carbodiimid^[181] und bei Verwendung von β -Aminoalkoholen das Aminooxazol zum Hauptprodukt.



8. Ausblick

Carbenkomplexe galten vor zwei Jahrzehnten noch als exotische Verbindungen in der Organometallchemie. Heute kann eine Fülle von Carbenkomplexen mit verschiedenen Metallen und unterschiedlichen Substitutionsmu-

stern synthetisiert werden. Diese Komplexe bieten ein umfangreiches Potential, das es präparativ zu nutzen gilt. In dieser Übersicht wurde gezeigt, daß nicht nur Reaktionstypen angetroffen werden, die aus der „organischen“ Carbenchemie übertragbar sind. Vielmehr wird durch die zusätzliche Wechselwirkung von Liganden innerhalb der Koordinationssphäre des Metalls ein neuer Rahmen erschlossen, der eine gezielte Ligandenverknüpfung ermöglicht, der bisher aber nur in Einzelfällen genauer abgesteckt werden kann. Insbesondere die Cocyclisierung von Carbenliganden mit mehreren Substraten, die sich bereits bei einigen Naturstoffsynthesen bewährt hat, verspricht breite Anwendung zu finden. Hier zeigt sich, wie die chrominduzierte Bildung von Hydrochinonen erkennen läßt, eine ausgeprägte Metallspezifität, so daß die Einbeziehung anderer Metalle weitere interessante Ergebnisse erhoffen läßt. Eine „Feinabstimmung“ ist zusätzlich über die Variation der Coligandensphäre möglich.

Mein Dank gebührt in erster Linie einer Reihe engagierter und begeisterungsfähiger Mitarbeiter, deren Namen in den zitierten eigenen Arbeiten genannt sind. Herzlich danken möchte ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügig gewährte Unterstützung.

Eingegangen am 30. Mai 1984 [A 503]

- [1] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971.
- [2] H. Staudinger, R. Endle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 1437.
- [3] H. Staudinger, J. Goldstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 49 (1916) 1923.
- [4] H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 49 (1916) 1928.
- [5] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4259.
- [6] G. Köbrich, *Angew. Chem.* 79 (1967) 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 41.
- [7] Neuere Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; b) C. P. Casey in M. Jones, Jr., R. A. Moss: *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Wiley, New York 1981; c) F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* 27 (1980) 1.
- [8] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.
- [9] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98.
- [10] O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A* 1968, 642.
- [11] F. R. Kreißl in [7a], S. 151.
- [12] U. Schubert in F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 233.
- [13] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [14] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [15] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- [16] H. Fischer in F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 181.
- [17] H. Fischer in [7a], S. 1.
- [18] K. H. Dötz in P. Braterman: *Reactions of Co-ordinated Ligands*, Plenum Press, Oxford, im Druck.
- [19] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 247.
- [20] G. R. Dobson, J. R. Paxson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5925.
- [21] D. F. Shriver: *Inorg. Synth.* 19 (1979) 164.
- [22] A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 604.
- [23] M. Brookhart, J. R. Tucker, G. R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 258.
- [24] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 599.
- [25] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 514.
- [26] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. B. Pye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 644.
- [27] C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* 80 (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 390.
- [28] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1230.

- [29] C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8947.
- [30] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) 309.
- [31] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) C28.
- [32] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3059.
- [33] C. P. Casey, Adv. Pest. Sci., Plenary Lect. Symp. Pap., 4th Int. Congr. Pestic. Chem., Zürich, 24.–28. Juli 1978, *Bd. 2*, S. 148.
- [34] T. F. Block, R. F. Fenske, C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 441.
- [35] T. F. Block, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 235.
- [36] W. B. Perry, T. F. Schaaf, W. L. Jolly, L. J. Todd, D. L. Cronin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2038.
- [37] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **105** (1972) 150.
- [38] E. O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **105** (1972) 599.
- [39] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5833.
- [40] E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 656.
- [41] H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 367.
- [42] A. Davison, D. L. Reger, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9237.
- [43] H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer, M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 65.
- [44] K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1980.
- [45] K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 78.
- [46] H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3412.
- [47] H. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 193.
- [48] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282.
- [49] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345.
- [50] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 391.
- [51] W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6726.
- [52] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) P29.
- [53] E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3326.
- [54] M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6099.
- [55] K. H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse 1972.
- [56] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 895.
- [57] E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **170** (1979) C13.
- [58] Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 121.
- [59] E. O. Fischer, A. Maasböl, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) P15.
- [60] J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) 329.
- [61] R. B. Silverman, R. A. Olofson, *Chem. Commun.* **1968**, 1313.
- [62] E. O. Fischer, S. Riedmüller, *Chem. Ber.* **107** (1974) 915.
- [63] K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489.
- [64] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **102** (1975) 175.
- [65] C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 421.
- [66] C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *Inorg. Chim. Acta* **17** (1976) L7.
- [67] E. O. Fischer, A. Frank, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3740.
- [68] C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1651.
- [69] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3966.
- [70] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6543.
- [71] C. P. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1421.
- [72] E. O. Fischer, B. Dorner, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1156.
- [73] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2127.
- [74] G. Wittig, *J. Organomet. Chem.* **100** (1975) 279.
- [75] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5399.
- [76] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3611.
- [77] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6876.
- [78] K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5922.
- [79] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1** (1982) 1658.
- [80] J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7491.
- [81] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1733.
- [82] S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3270.
- [83] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1664.
- [84] T.-S. Chou, S.-B. Huang, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2169.
- [85] R. E. Ireland, zitiert in [81].
- [86] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5490.
- [87] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 640.
- [88] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1273.
- [89] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1356.
- [90] B. Dorner, E. O. Fischer, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) C20.
- [91] M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **3** (1984) 53.
- [92] K. A. M. Kremer, G.-H. Kuo, E. J. O'Connor, P. Helquist, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6119.
- [93] E. J. O'Connor, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1869.
- [94] M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7802.
- [95] M. Brookhart, J. R. Tucker, G. R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1983) 979.
- [96] K. A. M. Kremer, P. Helquist, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1862.
- [97] M. Brookhart, D. Timmers, J. R. Tucker, G. D. Williams, G. R. Husk, H. Brunner, B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6721.
- [98] K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 177.
- [99] H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3064.
- [100] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **71** (1977) 71.
- [101] K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2059.
- [102] K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2026.
- [103] K. H. Dötz, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 851.
- [104] E. O. Fischer, K. Weiß, K. Burger, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1581.
- [105] J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) C45.
- [106] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **36** (1972) C4.
- [107] J. A. Connor, P. D. Rose, R. M. Turner, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 111.
- [108] J. A. Connor, J. P. Day, R. M. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 108.
- [109] J. A. Connor, J. P. Day, R. M. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 283.
- [110] K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* **62** (1975) 365.
- [111] U. Schubert, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3882.
- [112] I. Wender, P. Pino: *Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Vol. 1*, Interscience, New York 1968; *Vol. 2*, Wiley, New York 1977.
- [113] J. Falbe: *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980.
- [114] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644.
- [115] C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1** (1982) 87.
- [116] K. H. Dötz, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1689.
- [117] K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C78.
- [118] K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1555.
- [119] K. H. Dötz, J. Mühlemeister, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **247** (1983) 187.
- [120] K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2517.
- [121] M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 2379.
- [122] K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2876.
- [123] W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7677.
- [124] K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron*, im Druck.
- [125] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2931.
- [126] H. Fischer, J. Mühlemeister, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1355.
- [127] H. Werner, H. Rascher, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1765.
- [128] E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 657.
- [129] T. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 252.
- [130] Hochdruckcarbonylierung von Diphenylcarbenmangankomplexen: W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* **90** (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 525.
- [131] H. Fischer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 874.
- [132] K. H. Dötz, R. Dietz, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) C55.
- [133] A. Yamashita, T. A. Scabill, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3765.
- [134] K. H. Dötz, W. Sturm, unveröffentlicht.
- [135] K. H. Dötz, W. Sturm, unveröffentlicht.
- [136] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **91** (1979) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 954.
- [137] K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1449.
- [138] U. Schubert, K. H. Dötz, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, 989.
- [139] K. H. Dötz, J. Mühlemeister, *Angew. Chem.* **94** (1982) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 929; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2023.
- [140] Übersicht über Photoisomerisierung von Cyclohexadienonen zu Di-enylketenen: G. Quinkert, *Angew. Chem.* **84** (1972) 1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 1072.
- [141] K. H. Dötz, B. Trenkle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [142] K. H. Dötz, B. Trenkle, U. Schubert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 287.
- [143] K. H. Dötz, J. Mühlemeister, B. Trenkle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [144] B. Dorner, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2683.
- [145] M. A. McGuire, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5538.
- [146] L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1745.
- [147] L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2680.
- [148] K. Weiß, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1277.
- [149] K. Weiß, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1868.

- [150] F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforsch. B21* (1966) 426.
- [151] Übersicht: H. Mayer, O. Isler in D. B. McCormick, L. D. Wright: *Methods in Enzymology*, Vol. 18, Part C, Academic Press, New York 1971.
- [152] K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C4.
- [153] K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1278.
- [154] T. E. Knauer, Ch. Siegfried, A. K. Willingham, J. T. Matschiner, *J. Nutr.* 105 (1975) 1519.
- [155] K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1351.
- [156] P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 520.
- [157] K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* 95 (1983) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 732; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1045.
- [158] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5850.
- [159] Neuere Übersichten: a) H. S. El Khadem: *Anthracycline Antibiotics*, Academic Press, New York 1982; b) F. Arcamone: *Doxorubicin Anticancer Antibiotics*, Academic Press, New York 1981.
- [160] W. D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 434.
- [161] K. H. Dötz, M. Popall, noch unveröffentlicht.
- [162] A. S. Kende, Y. G. Tsay, J. E. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1967.
- [163] K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [164] U. Schubert, P. Friedrich, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 175.
- [165] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 170.
- [166] Übersichten: a) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; b) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 449; c) T. J. Katz, *ibid.* 16 (1977) 283; d) K. Weiss in [7a], S. 237.
- [167] J. L. Herrisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1970) 161.
- [168] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4251.
- [169] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7808.
- [170] T. J. Katz, W. H. Hersh, *Tetrahedron Lett.* 1977, 585.
- [171] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4247.
- [172] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4515.
- [173] R. R. Schrock, *Science* 219 (1983) 13.
- [174] P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964) 80.
- [175] J. Boor, Jr.: *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York 1979.
- [176] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 604.
- [177] H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2331.
- [178] H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4942.
- [179] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 422.
- [180] R. Dietz, K. H. Dötz, D. Neugebauer, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 59.
- [181] Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2981.

ZUSCHRIFTEN

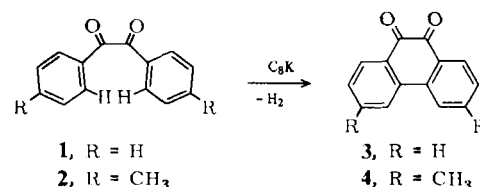
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Phenanthrenchinon aus Benzil: Eine neuartige Synthese mit Kalium-Graphit-Intercalationsverbindungen

Von Dov Tamarkin, Daphna Benny und
Mordecai Rabinovitz*

Die Kalium-Graphit-Intercalationsverbindung C_8K reagiert aufgrund ihrer hochgeordneten Struktur anders als freies dispergiertes Kalium^[1]. Kürzlich fanden wir, daß C_8K 1,2-Dibromide stereospezifisch debromiert und Ketone reduktiv in hohen Ausbeuten zu Pinacolen kuppelt. Die spezifische Reaktivität des Reagens erklären wir mit einem „layer-edge-Mechanismus“^[2]: Ketonmoleküle assoziieren mit Kaliumatomen am Rand einer Graphitschicht, wobei Radikalanionen entstehen; unter CC-Verknüpfung bilden sich schließlich die Pinacole^[2b]. Wir berichten hier über eine neuartige Reaktion zwischen α -Diketonen und

C_8K , die Umwandlung von Benzil 1 und p,p' -Dimethylbenzil 2 in Phenanthrenchinon 3 bzw. 3,6-Dimethylphenanthrenchinon 4.



Diese intramolekulare CC-Verknüpfung verläuft in Tetrahydrofuran (THF) mit guter Ausbeute (70–72%) und ergibt Produkte hoher Reinheit^[3]; mit dispergiertem Kalium werden lediglich Spuren der Chinone erhalten. Die gleichen Reaktionen ergeben in Benzol oder Cyclohexan Ausbeuten von nur 35% bzw. 32%^[5].

Diese CC-Verknüpfung eröffnet einen neuen Syntheseweg für Phenanthrenchinon und seine Derivate; die notwendigen substituierten Benzil-Derivate sind leicht aus den entsprechenden Benzaldehyden herzustellen.

H_2 entsteht während der Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit. Dies deutet an, daß der Prozeß oberflächenkontrolliert verläuft, d. h., die Geschwindigkeit ist abhängig von der Zahl der an der Oberfläche exponierten Kaliumatome. Dies ist in Einklang mit dem Mechanismus der bimolekularen Reduktion von Ketonen mit C_8K ^[2b].

Eingegangen am 5. März,
ergänzt am 23. Mai 1984 [Z 739]

[*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, D. Tamarkin, D. Benny
Department of Organic Chemistry, The Hebrew University
Jerusalem 91904 (Israel)

[1] Übersicht: a) M. A. M. Boersma, *Catal. Rev. (Sci. Eng.)* 10 (1974) 243; b) A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* 1979, 401, 481; c) R. Setton, F. Beugin, *Synth. Met.* 4 (1982) 299.