

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 $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -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 $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Einheiten an Einelektronen-, Zweielektronen- und Vierelektronen-Acceptoren in ein- und zweikernigen Metallkomplexen.

Koordinationstyp	L_nM	R^1	R, R	Lit.	
einkernige Komplexe					
Typ A $\eta^2(\text{C}=\text{N})$		$[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ $[\text{Ni}(\text{CN}i\text{Bu})_2]$	Ph <i>p</i> -Tolyl <i>t</i> Bu	Me Me Ph Ph CN CN	[4] [5] [6]
Typ B $\eta^2(\text{C}=\text{C})$		$[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^\oplus$ $[\text{OsCl}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}]$	<i>cyclo</i> - C_6H_{11} <i>cyclo</i> - C_6H_{11} H <i>p</i> -Tolyl	$\text{CH}-\text{PPh}_2\text{Me}$ $\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2$ OMe H H H	[7] [8] [9] [10]
Typ C $\eta^1(\text{N})$		$[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	Me	[11]
Typ D $\sigma(\text{N})$ (1-Aza-allynl)		$[\text{SnEt}_3]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Ir}(\text{tcne})\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]^\oplus$ [a]		Et CN $\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{Ph}$ CN $\text{CH}(\text{CN})_2$ CN	[12] [13] [14]
Typ E $\sigma(\text{C})$ (3-Aza-allynl)		$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^\oplus$ $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^\oplus$	<i>t</i> Bu	Ph	[15] [16]
Typ F $\sigma(\text{O})$		$[\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}]$	<i>p</i> -Tolyl	CH_2tBu	[17]
zweikernige Komplexe					
Typ G $\mu, \eta^3(\text{C}=\text{C}=\text{N})$ (1-Azaallyl)		$[\text{Fe}(\text{CO})_3]$	Ph Ph		[18]
Typ H $\mu, \eta^2(\text{C}=\text{C}=\text{N})$		$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$	<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 $C=C-\pi$ -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	$\angle N-C-C$ [°]	$d(C-N)$ [pm]	$d(C-C)$ [pm]	$\nu(NCC)$ [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(2)	139.4(4)	133.3(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 σ -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

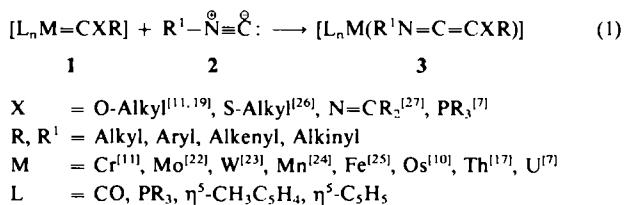
Komplexierung bewirkt eine Reaktivitätsumpolung, und durch die Wahl des Koordinationstyps, des Metalls und der Liganden lässt sich die Reaktivität eines bestimmten Substrats über einen weiten Bereich und graduell verändern.

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-^[11, 19] oder Carbin-komplexe^[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

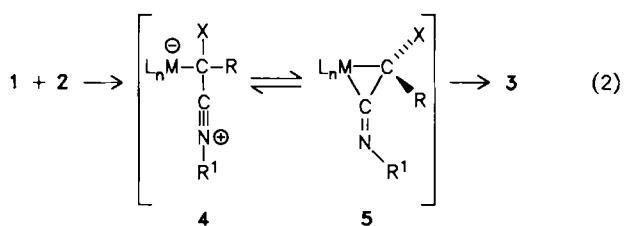
Carbenkomplexe **1** addieren ein Äquivalent Isocyanid **2** und bilden dabei unter 1,2-Insertion der $N\equiv C$ - in die $M=C$ -Bindung Keteniminkomplexe **3**^[11, 19] [Gl. (1)].



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.

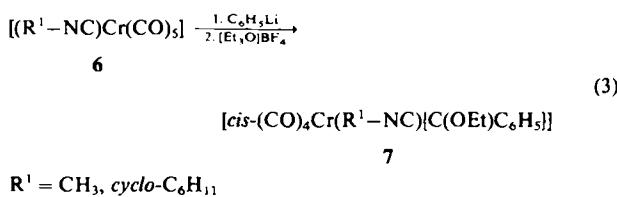
Die Insertion von Isocyaniden in $M=C$ -Bindungen ist nicht metalspezifisch. Komplexe **3** mit $M = V^{[4]}, Cr^{[11c]}, Fe^{[5, 8]}, Ni^{[6]}, Os^{[10]}, Th^{[17]}$ und $U^{[7]}$ sind bisher kristallographisch charakterisiert worden.

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)].

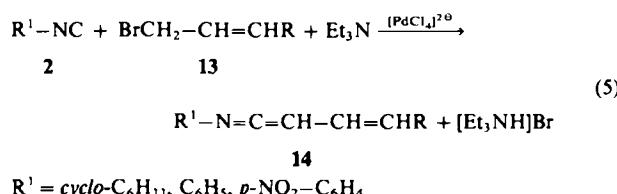
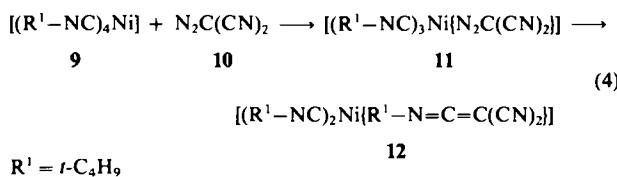


Das Isocyanid wird am Carbenkohlenstoffatom von der metallabgewandten Seite addiert. Hierfür spricht zumin-

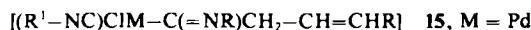
dest indirekt die Beobachtung, daß Chromkomplexe **7** mit *cis*-ständigen Carben- und Isocyanidliganden^[27,30] unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Die Komplexe **7** lassen sich nach dem üblichen Verfahren^[11a] aus **6** herstellen^[27] [Gl. (3)] und liefern auch beim Erwärmen unter CO-Druck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



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



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 intermedier gebildete Pd- C - σ -Bindung, wenngleich die Kupplung über Pd- C -Bindungen nicht generell ausgeschlossen werden kann.

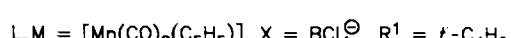
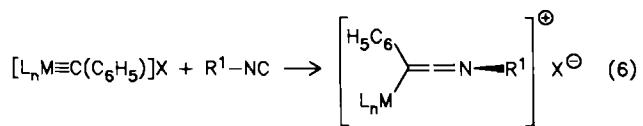


Weiterhin sind Kupplungsreaktionen (metallfreier) Carben (Dichlor-, Diphenyl-, Dimethoxycarbonylcarben) mit Isocyaniden zu Keteniminen bekannt^[35].

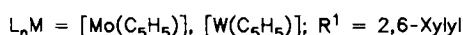
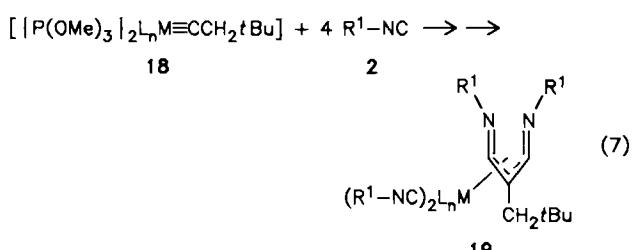
3.2. Addition von Isocyaniden an Carbinkomplexe

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

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

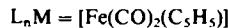
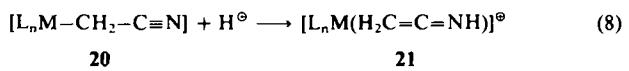


werden an **18** insgesamt vier Moleküle **2** zum η^3 -1,5-Diazapentatrienylkomplex **19**^[36] addiert [Gl. (7)], davon zwei an die $M\equiv C$ -Bindung.



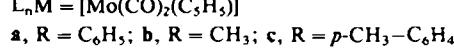
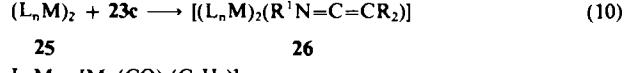
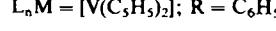
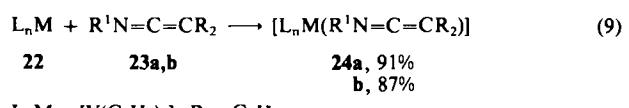
3.3. Elektrophil induzierte σ, π -Umlagerungen

Bei Protonierung des Cyanmethylkomplexes **20** entsteht unter σ, π -Umlagerung ein kationischer Komplex^[9] des einfachsten Ketenimins [Gl. (8)]. Letzteres ist metallfrei nicht beständig^[37], kann jedoch als π -Komplex **21** mit dem elektronenreichen $[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ -Rest (ähnlich wie Keten^[38]) stabilisiert werden.

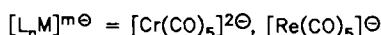
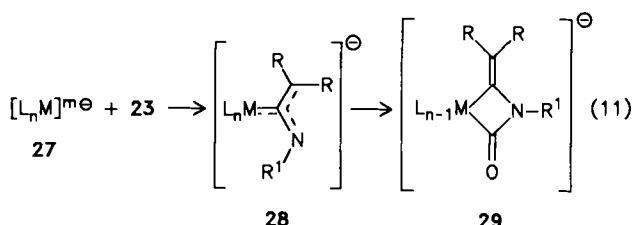


3.4. Komplexierung von Keteniminen

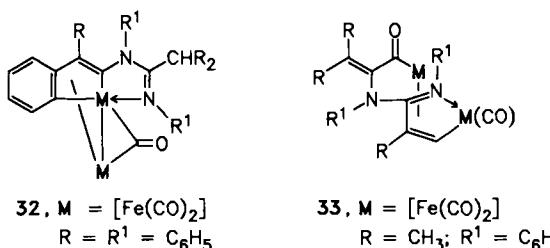
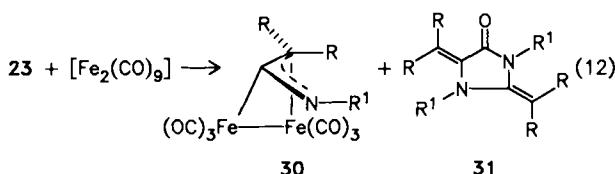
Die Herstellung von Keteniminkomplexen durch Komplexierung von Keteniminen **23** ist meist problematisch, da sowohl Ketenimine als auch Keteniminkomplexe sehr leicht unerwünschte Oligomerisierungs- und Kondensationsreaktionen eingehen. Zu den wenigen Ausnahmen gehören die Komplexierung von **23a,b** mit Vanadocen **22** zu einkernigem **24** [Gl. (9)]^[44] sowie von **23c** mit (photochemisch erzeugtem) koordinativ ungesättigtem **25** zu zweikernigem **26** [Gl. (10)]^[44].



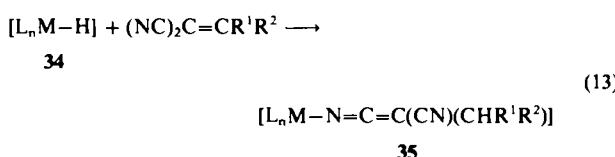
Im Gegensatz zu neutralen Metallresten bilden Carbonylmetallate einheitlich Addukte **28**, die anschließend zu stabilen Metallaazetidinen **29**^[39] isomerisieren [Gl. (11)].



Unübersichtlicher als Carbonylmetallate reagieren Carbonylmetallkomplexe mit Keteniminen. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 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.



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)].

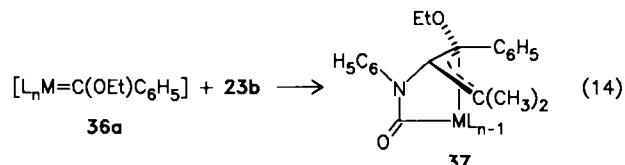


L_nM	R^1	R^2	Lit.
$[Ir(CO)_2(PPh_3)_2]$	CN	CN	[14]
$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$	CN	CN	[13]
$[Sn(n-C_4H_9)_3]$	H	CH ₃	[12]

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].

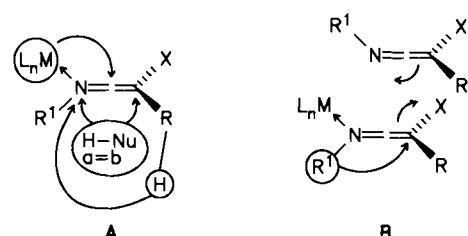
Tabelle 3. L_nM -Gruppen in 36a-e und daraus hergestellten Verbindungen.

a	b	c	d	e
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]$	$[\text{W}(\text{CO})_5]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_5]$	$[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)]$



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 anschließend 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).

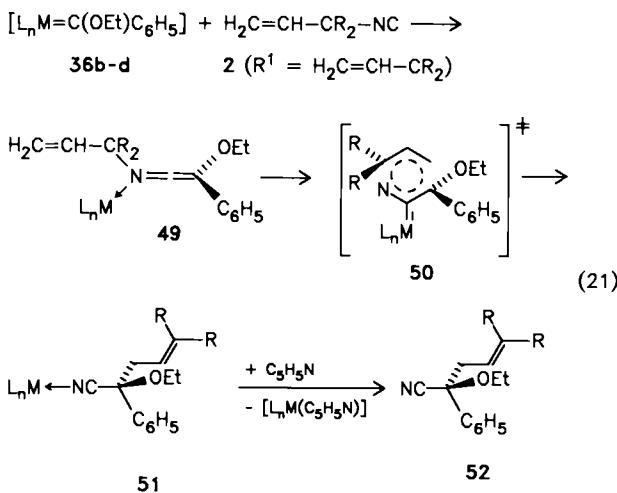
4.1. 1,3-Additionen am $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Gerüst

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 $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -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)].

4.2.2. Ketenimin/Nitril-Umlagerungen

Die Isomerisierung von Keteniminen zu Nitrilen unter 1,3-N/C-Wanderung des Substituenten R^1 vom Stickstoff zum 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)].

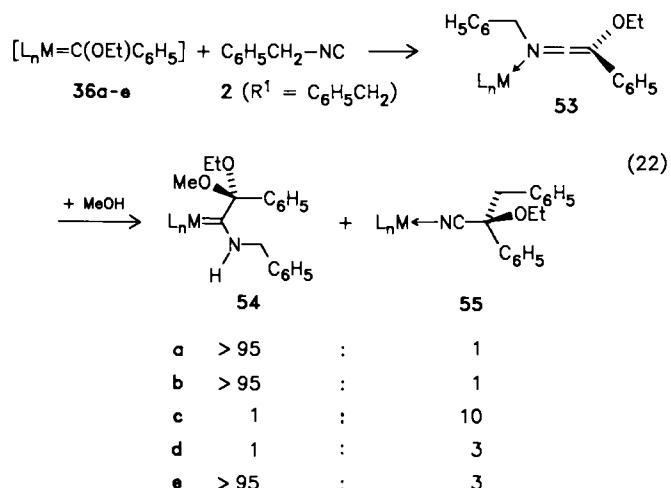


Setzt man **36** (Tabelle 3) in Gegenwart von Methanol als protisch-nukleophilem Reaktionspartner bei 20°C mit Benzylisocyanid **2**, $R^1 = CH_2C_6H_5$, um, so erhält man Isomerisierungs- **55** und Additionsprodukte **54** nebeneinander [Gl. (22)]. Beim Molybdänkomplex **53c** dominiert die Isomerisierung, bei den Wolfram- **53b**, Mangan- **53e** und Eisenkomplexen **53a**, die in Lösung als $\eta^2(C=C)$ -Komplexe (Typ B, Tabelle 1) vorliegen^[24], tritt fast ausschließlich Addition zu **54** ein^[31].

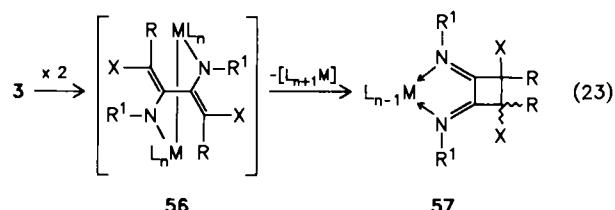
4.3. [2+2]-Dimerisierung von Keteniminliganden

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 templat-induzierten Kupplung aus vier C_1 -Bausteinen (Carbene,



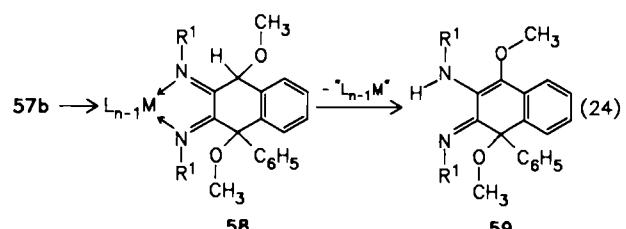
Isocyanide) zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf **57** erhält man Bis(hydroximino)cyclobutane^[45].



$L_nM = [Cr(CO)_5], [Mo(CO)_5], [W(CO)_5]; X = OCH_3$
 $R: a, CH_3; b, C_6H_5; c, C_{10}H_7; d, C_4H_4S$
 $R^1 = CH_3, cyclo-C_6H_{11}, t-C_4H_9$

4.4. Templatgesteuerte Vierring/Sechsring-Aufweitung

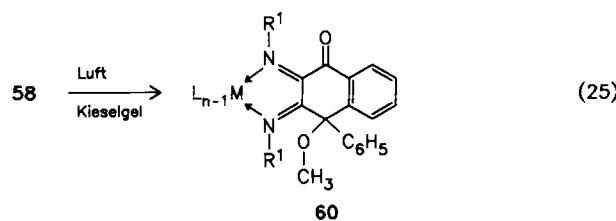
1,2-Bis(imino)cyclobutankomplexe **57** mit $R = \text{Aryl}$ sind thermolabil. Sie isomerisieren beim Erwärmen durch Einbeziehung des Arylrestes zu Bis(imino)tetrahydronaphthalinkomplexen **58**^[45b] [Gl. (24)]. Die Isomerisierung innerhalb der Ligandensphäre des Komplexes ist stereoselektiv;



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].



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.

- ① 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

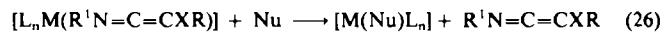


Schema 2. Additionsmöglichkeiten von Isocyaniden an Keteniminkomplexe.

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-R¹-Bindungen erschwert sind^[11b, 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 aprotisch-nucleophile Lösungsmittel umsetzt.



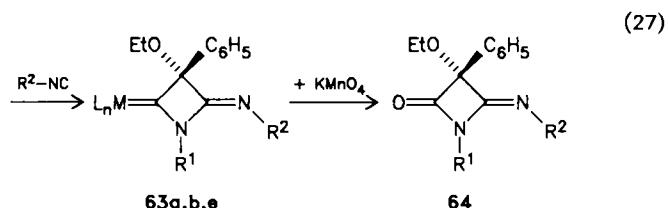
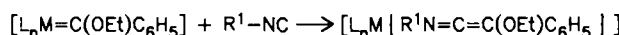
$R^1 = cyclo-C_6H_{11}, t-C_4H_9; X = OEt$

$L_nM = [Cr(CO)_5], [Mo(CO)_5], [W(CO)_5], [Mn(CH_3C_6H_5)(CO)_2]$

$Nu = P(C_6H_5)_3, C_6H_5N, CH_3CN, cyclo-C_6H_{11}NC, t-C_4H_9NC$

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-Iminoazetidinylenkomplexen **63a** [Gl. (27), Tabelle 4]. Entsprechend lie-



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.

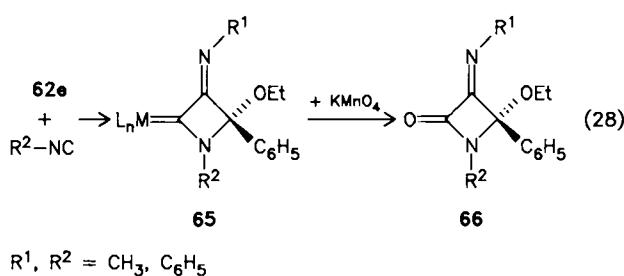
Tabelle 4. Ausbeuten an **63** bei den Reaktionen (27). Siehe auch Tabelle 3.

63	R^1, R^2	Ausb. [%]	R^1, R^2	Ausb. [%]
a	$cyclo-C_6H_{11}$	77	CH_3	94
	C_6H_5	76	$CH_2C_6H_5$	80
b	$CH=CH_2$	20	$CH=CHCH_3$	31
e	CH_3	30	C_6H_5	67

Durch oxidative Zersetzung von **63** mit $KMnO_4$ im Zweiphasensystem Ether/Wasser lassen sich β -Lactame **64** praktisch ohne Nebenreaktion herstellen^[24].

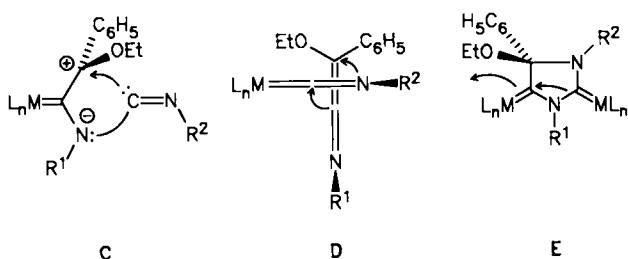
Die Reaktion von **36** mit **2** wird nicht nur durch die Reaktionspartner, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen beeinflußt: So bildet der Mangankomplex **36e** mit Methyl- oder Phenylisocyanid bei vorsichtigem Erwärmen

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



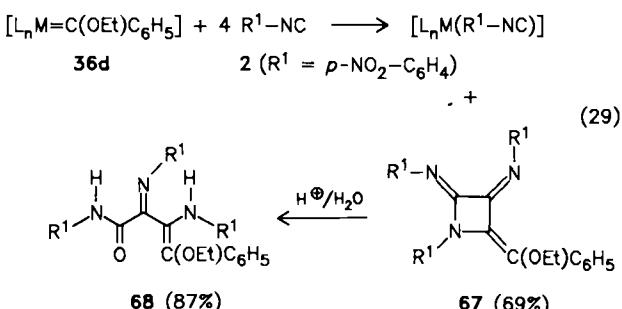
[2 + 2]-Cycloaddition) wurde durch Kontrollexperimente ausgeschlossen. Die Verbindungen entstehen somit in Konkurrenz. Baut man **63e** und **65** jeweils aus zwei verschiedenen Isocyaniden $R^1\text{-NC}$ und $R^2\text{-NC}$ auf, so lässt sich zeigen, daß $R^2\text{-NC}$ an den Keteniminliganden im 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 $L_n\text{M}$ denkbar.



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

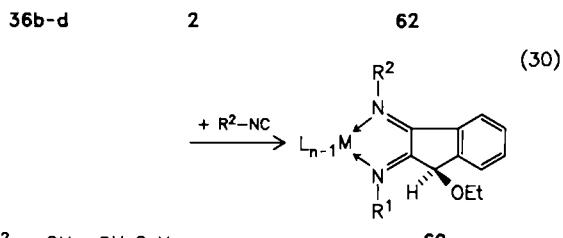
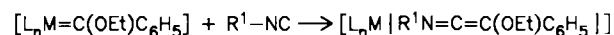
Gleichung (29) zeigt eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Azetidinen aus Carbenkomplexen und Isocyaniden.



den. **36d** reagiert mit vier Äquivalenten *p*-Nitrophenylisocyanid **2**, $R^1 = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, 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 C₄-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)].



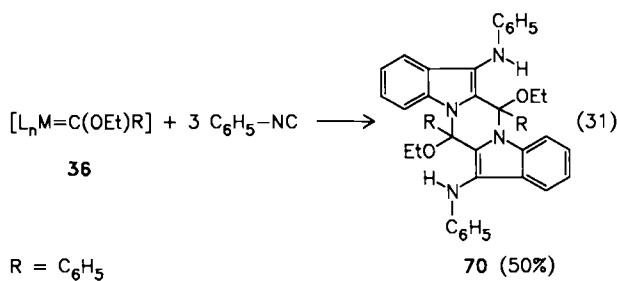
Die Reaktion verläuft stufenweise über einen C-Arylketeniminkomplex **62** (aus **36** und $R^1\text{-NC}$), der bei vorsichtiger Arbeit in der Kälte abgefangen werden kann. Dieser addiert $R^2\text{-NC}$ in einer [4 + 1]-Cycloaddition unter Anellierung eines carbocyclischen Fünfrings an den Arylrest^[22].

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-Alkyldien-3H-indole, die zu Pyrazinodindolen **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



schwer zugänglichen 3-Amino-2-arylindole **71** [Gl. (32), Tabelle 5]^[48].

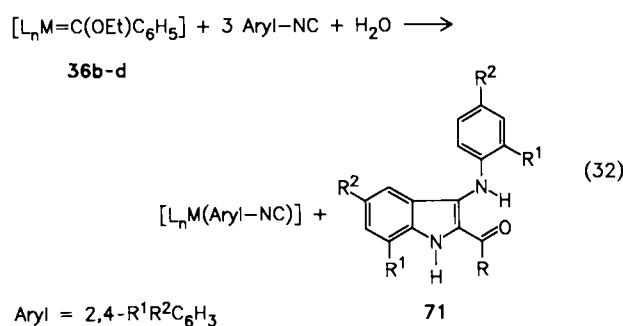


Tabelle 5. Ausbeuten an **71**, $R=C_6H_5$, bei Reaktion (32) für verschiedene Arylreste $2,4-R^1R^2C_6H_3$. Eingesetzt wurde der Komplex **36d**.

R ¹	R ²	Ausbeute an 71 [%]
H	H	72
H	CH ₃	59
H	NO ₂	—
H	OCH ₃	58
OCH ₃	H	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** ($R = C_6H_5$, $Si(CH_3)_3$, CH_2OCH_3 , OC_2H_5) die Azetidinylidenkomplexe **73** und **74** [Gl. (33), Tabelle 6]. In **73** findet sich die C_2 -Einheit des Alkinrests auf der Metallseite, in **74** auf der vom Metall abgewandten Seite^[49]. Die Annahme liegt nahe, daß diese

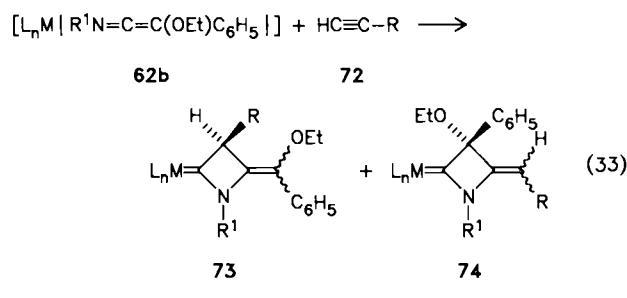


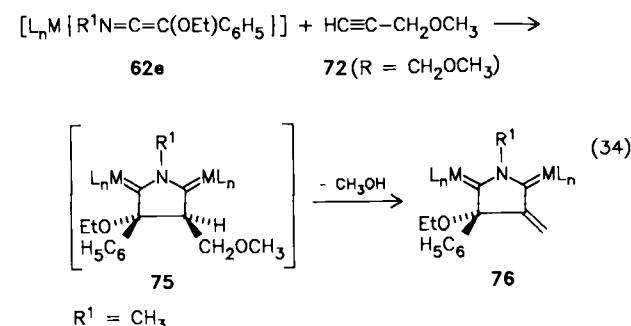
Tabelle 6. Ausbeuten an **73** und **74** bei den Reaktionen (33).

R	Ausb. an 73 [%]	$[(E) : (Z)]$	Ausb. an 74 [%]
C ₆ H ₅	28	[1 : 12]	—
Si(CH ₃) ₃	[a]		[a]
CH ₂ OCH ₃	18	[1 : 2]	—
H	13	[2 : 3]	10

Ja! Nicht isoliert.

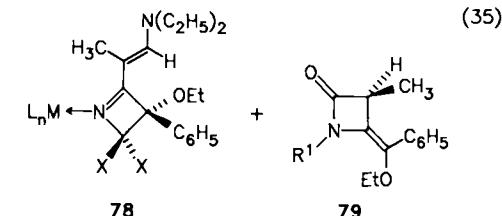
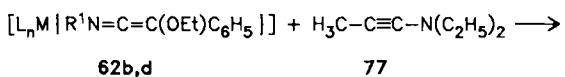
Produkte – ähnlich wie entsprechende Vierringliganden aus isostrukturellen Isocyaniden [vgl. Gl. (27) und (28)] – durch [2 + 2]- bzw. [3 + 1]-Cycloadditionen entstanden sind. Die hierzu erforderlichen Vinylidenkomplexe bilden sich durch Isomerisierung von 1-Alkinkomplexen.

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)].



15.2 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 R^1) wird auf die $C\equiv C$ -Einheit von **77** übertragen. Daneben bilden sich „normale“ [2+2]-Cycloaddukte, die beim Chromatographieren zu Azetidinonen **79** hydrolysierten.

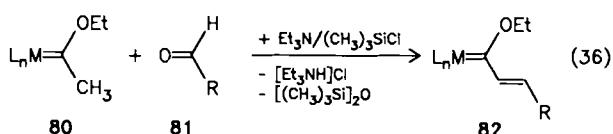


$L_n M$	R^1	X, X'
$[Cr(CO)_5]$	CH_3	H, H
$[W(CO)_5]$	$cyclo-C_6H_{11}$	$(CH_2)_5$

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

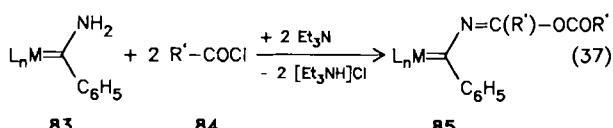
Da Keteniminkomplexe aus **1** und **2** unter sehr schonenden, neutralen Bedingungen gebildet werden, eignet sich unser Verfahren auch zur Synthese thermolabiler und reaktiver Verbindungen wie *N*-Alkenyl- **100** [Gl. (43)] und *C*-Alkenylketeniminkomplexen **86** [Gl. (38)] sowie *C*-Alkyldenaminoketeniminen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



$$L_n M = [Cr(CO)_5]$$

R = C₆H₅, *trans*-CH=CH-C₆H₅, o-(CH₃)₃SiO-C₆H₄,
o-HO-C₆H₄, 2-Thienyl, 2-Furyl, 2-Pyrrolyl



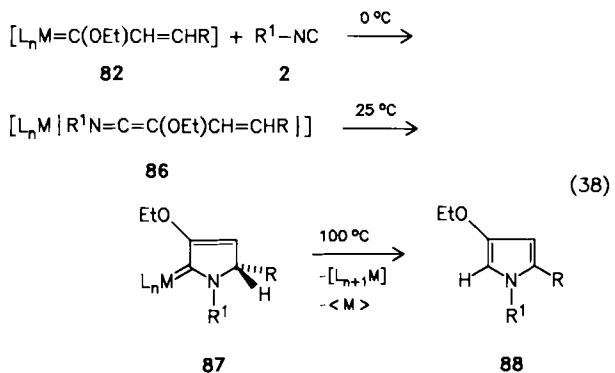
$$M \equiv [Cr(CO)_5]; R' \equiv C_6H_5-C(CH_3)_2-$$

7.1. Pyrrole und δ -Carboline

C-Alkenylketeniminkomplexe **86** von Cr, Mo, W ($R^1 = \text{Alkyl}^{[54]}, \text{Alkenyl}^{[31]}, \text{Aryl}^{[11c]}$) sind aufgrund ihrer vielen Doppelbindungen für Cyclisierungen, die inter- und intramolekular ablaufen können, gut geeignet.

So isomerisiert der *N*-cyclohexylsubstituierte Cr-Komplex **86** ($L_6M = [\text{Cr}(\text{CO})_5]$) schon bei 25°C spontan zum

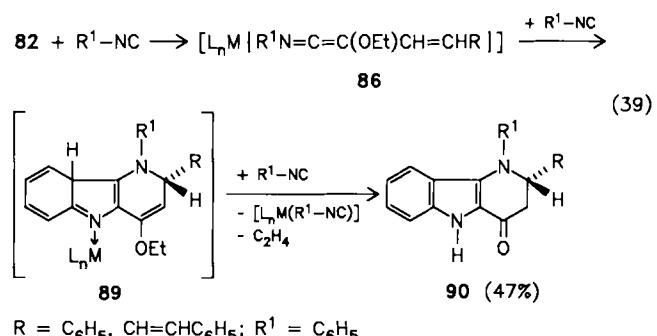
Dihydropyrrolylidenkomplex **87** [Gl. (38)], wobei der Metallrest vom Stickstoff- zum benachbarten Kohlenstoff-



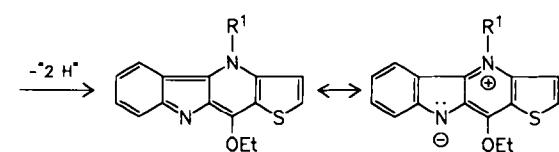
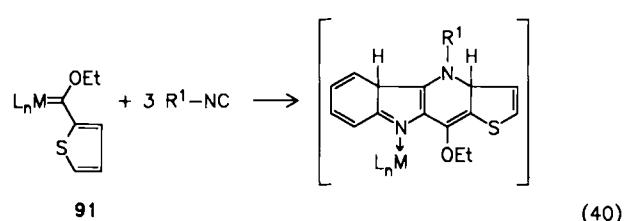
$R = C_6H_5$, *trans*-CH=CH-C₆H₅; $R^1 = cyclo-C_6H_{11}$

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

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



Organometallzwischenstufen vom Typ **89** wurden bei einer analog verlaufenden Pyrrolsynthese isoliert (siehe Abschnitt 7.4). Mit dem besonders reaktiven Thiencylcarbenkomplex **91** entsteht spontan der Tetracyclus **92**^[1c] [Gl. (40)]

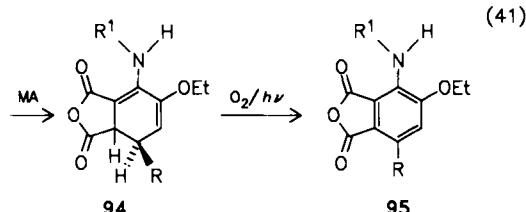
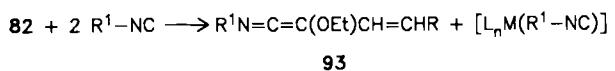


$$1 \text{ M} = [\text{Mg}(\text{CO}_3)] \cdot 81 = 6 \text{ M}$$

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 Pyrrolylidienkomplex 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 einfache 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^{154, 55)}.



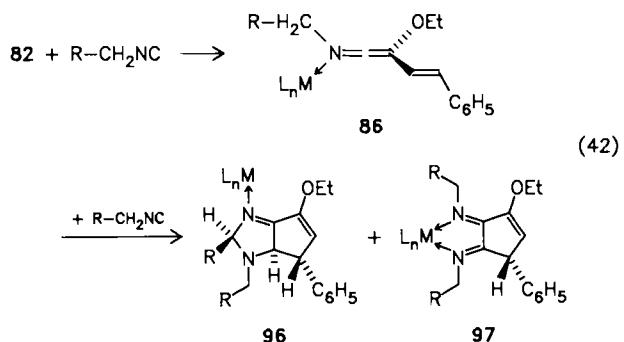
$$R = C_6H_5, R' = t\text{-}C_4H_9$$

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 Isocyanids mit dem Ketenimin.

Tabelle 7. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (42).
 $L_2M = [Cr(CO)_3]_2$.

R	Ausb. [%]	96 : 97
H	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]).



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

Carbenkomplexe **36** von Cr, Mo, W addieren Alkenyl-isocyanide **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].

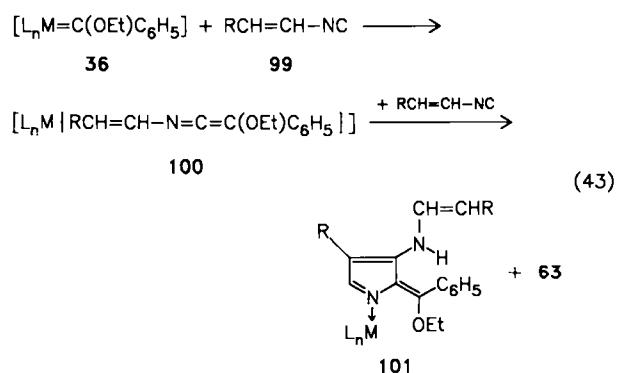


Tabelle 8. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (43).
 $L_nM = [W(CO)_5]$ (36b).

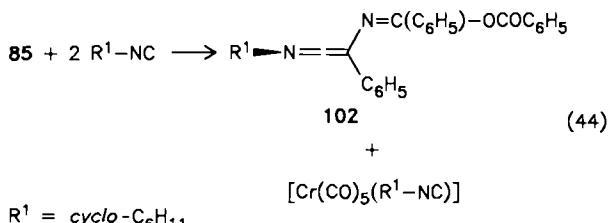
R	Ausb. [%]	101 : 63b
H	80	3 : 1
CH ₃ [a]	93	2 : 1

[a] *cis/trans* = 10/1.

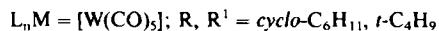
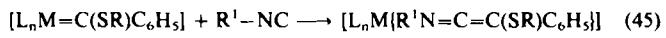
7.5. C-Alkylidenediamino- und C-Mercaptoketenimine

Nach unserem Verfahren lassen sich nicht nur Alkoxy- sondern 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



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



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 Voraussagen 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. E 18*, 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. Organomet. 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) C 27.

[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.

[21] 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. Bellucco, *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. Koibashii, T. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 2287.

[1] 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. Vöhl, *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. Brunsvoold, *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.