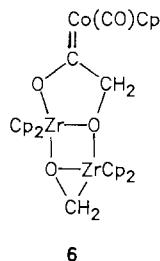
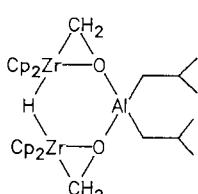


der Röntgenstrukturanalyse haben die (η^2 -Formaldehyd)-zirconocen-Einheiten in **7** ebenfalls ausgeprägten Metallaoxiran-Charakter^[19].



6



7

Die hier vorgestellten Reaktionen von **5** bestätigen und ergänzen das sich abzeichnende konsistente Bild des besonderen Reaktionsverhaltens von Metallaoxiranverbindungen „früher“ Übergangsmetalle^[6, 8a, 10].

Eingegangen am 12. Oktober,
veränderte Fassung am 27. Dezember 1988 [Z 3004]

CAS-Registry-Nummern:

1: 83385-36-8 / 4: 12636-72-5 / 5: 83385-20-0 / 6: 119747-76-1 / 7: 119747-77-2 / $[(\text{CH}_2-\text{O})\tilde{\text{Zr}}\text{Cp}_2]_3$: 85442-82-6 / $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: 12078-25-0.

- [1] E. L. Muettterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **79** (1979) 479; C. K. Rofer-De Poorter, *ibid.* **81** (1981) 447; siehe auch J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3959.
- [2] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 103, zit. Lit.; R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3535; P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *ibid.* **101** (1979) 218; P. T. Barger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 278; T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, H. Molinari, *ibid.* **6** (1987) 194.
- [3] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 269; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1690.
- [4] G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2437.
- [5] $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Zr}_2$, $M_r = 502.9$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.9177(6)$, $b = 7.7670(6)$, $c = 13.9171(1)$ Å, $\beta = 90.102(7)$ °, $V = 964.0$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.73$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.76$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 4340 gemessene Reflexe, davon 3352 beobachtet ($I \geq 2 \sigma(I)$), Schweratommethode, Wasserstoffpositionen berechnet und nicht verfeinert, $R = 0.047$, $R_w = 0.071$ für 118 Parameter [9b].
- [6] Vgl. G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* **5** (1986) 668; G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 364; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2447.
- [7] a) **5**: $F_p = 220$ °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse (C, H); MS (70 eV): m/z 500 (M^+ , 18%), 470 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$, 100), 390 (33), 220 (60); ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.89$ (Cp), 2.42 (CH_2), 64.0 ($^1J(\text{CH}) = 153$ Hz, CH_2); b) **6**: Ausbeute 81%, $F_p = 160$ °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse (C, H); ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.81$, 5.45 (je s, je 10H, ZrCp_2), 5.08 (s, 5H, CoCp), 4.34 (s, 2H, CH_2), 2.58 (s, 2H, ZrCH_2); ¹³C-NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 290.0$ (Carben-C), Carbonyl-C nicht beobachtet, 113.0 (ZrCp_2), 107.8 (ZrCp_2), 95.4 ($^1J(\text{CH}) = 143$ Hz, CH_2), 84.5 (CoCp), 66.4 ($^1J(\text{CH}) = 154$ Hz, ZrCH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1905$ cm⁻¹; c) **7**: Ausbeute 41%, $F_p = 170$ °C (Zers.); MS (70 eV): m/z 642 (M^+ , 0.13%), 585 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CHMe}_2$, 28%), 220 (Cp_2Zr^+ , 66%), ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.57$ (s, 20H, Cp), 2.39 (s, 4H, ZrCH_2), 2.21 (m, 2H, $2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.32 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.15 (d, 4H, AlCH_2CH), -3.66 (s, 1H, ZrHzr); ¹³C-NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 105.8$ (Cp), 53.0 ($^1J(\text{CH}) = 156$ Hz, ZrCH_2), 29.0 ($^1J(\text{CH}) = 123$ Hz, CHCH_3), 26.8 ($^1J(\text{CH}) = 118$ Hz, CHCH_3), 22.1 (breit, AlCH_2CH).
[8] a) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3353; b) vgl. G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics* **6** (1987) 1962.
[9] a) **7**: $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{AlO}_2\text{Zr}_2$, $M_r = 645.1$, triklin, $P\bar{I}$, $a = 10.217(1)$, $b = 11.281(2)$, $c = 13.844(2)$ Å, $\alpha = 100.37(1)$, $\beta = 90.12(1)$, $\gamma = 106.36(1)$ °, $V = 1503.7$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.42$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.33$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 7145 gemessene Reflexe, davon 4601 beobachtet ($I \geq 2 \sigma(I)$), $R = 0.042$, $R_w = 0.041$ für 445 Parameter; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53731, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] R. M. Waymouth, B. D. Santarsiero, R. J. Coots, M. J. Bronikowski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1427.

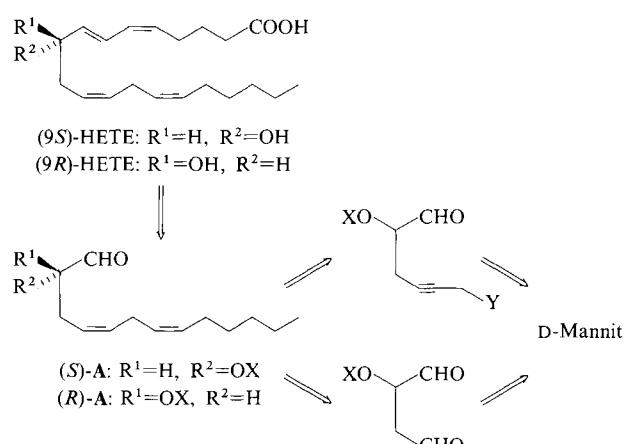
Enantiospezifische Synthesen von (9S)- und (9R)-9-Hydroxyicosatetraensäure-(9-HETE)-methylester

Von Michèle Saniere, Yves Le Merrer, Brigitte Barbe, Thierry Koscielniak, Jacques Dumas, Dominique Micas-Languin und Jean-Claude Depeyaz*

Kürzlich wurde nachgewiesen^[11], daß die Leukotriene LTC₄, LTD₄ und LTE₄ im Zentralnervensystem gebildet werden. Ferner wurde 9-Hydroxyicosatetraensäure (9-HETE) aus inkubiertem, zerkleinertem Hirngewebe von Ratten^[12] isoliert – ein Hinweis auf eine Lipoxygenase-Aktivität direkt im Hirn. Die Bildung von 9-HETE war bisher in Säugetiergewebe nicht beobachtet worden.

Zwei Synthesen für (\pm)-HETE und (9S)-HETE sind bereits bekannt^[13]. Um die biologischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingehend untersuchen zu können, benötigten wir größere Mengen beider Enantiomere. Wir berichten hier über die Synthese der enantiomeren 9-HETE-methylester aus D-Mannit. Die chiralen, geschützten α -Hydroxyaldehyde (*R*)-A und (*S*)-A sind die Schlüsselverbindungen dieser Synthese.

Die Aldehyde A stellen wir aus D-Mannit nach zwei Methoden her, durch die beide Enantiomere selektiv zugänglich sind (Schema 1).



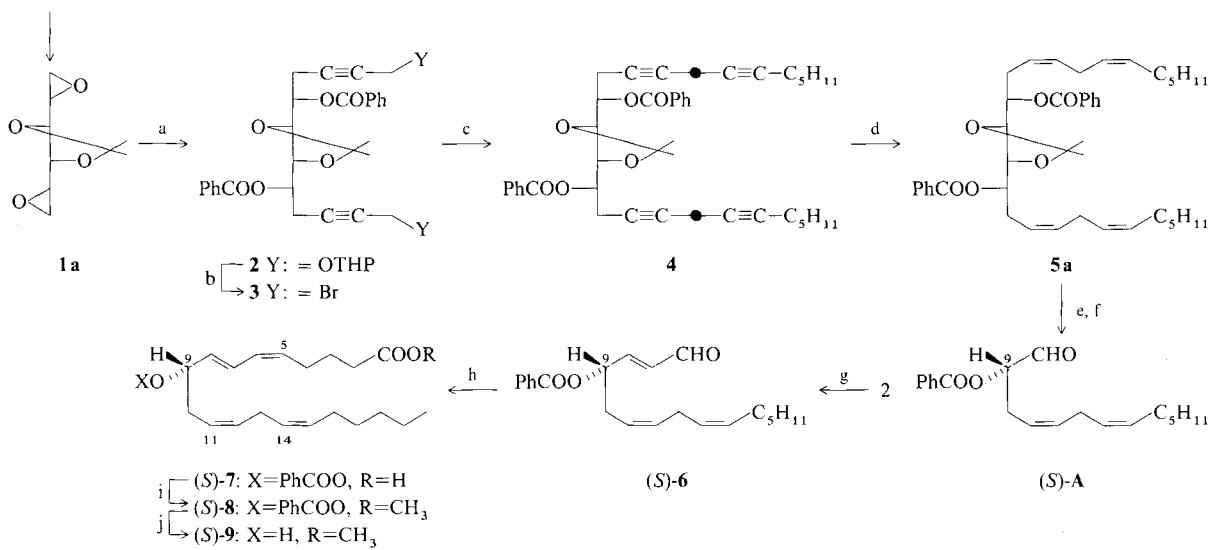
Schema 1. Retrosynthetische Analyse. X = Schutzgruppe (siehe Schema 2).

Schema 2 zeigt die Synthese von (9S)-HETE aus dem enantiomerenreinen Diepoxid **1a**^[4], dessen nucleophile Ringöffnung durch 2-Lithio-2-propyltetrahydropyranylether und in-situ-Benzoylierung zunächst **2** lieferten. Umwandlung in das Dibromid **3**^[15] und Kupplung mit einem Cuprat von 1-Heptin^[3] im Überschluß führten zum Tetra-in **4** (50% Ausbeute bezogen auf **1a**). Die direkte nucleophile Öffnung des Diepoxids **1a** ergab mit mehreren Organometall-Verbindungen von Decadiin nur geringe Ausbeuten an Tetra-in **4** (ca. 15%). Selektive Hydrierung von **4** zum Tetraen **5a**, Ketalspaltung sowie oxidative Spaltung des resultierenden 3,4-Diols lieferten den geschützten chiralen α -Hydroxyaldehyd (*S*)-A, $[\alpha]_D^{20} = -11$ ($c = 1.2$, CH_2Cl_2).

Durch Reaktion von (*S*)-A mit Formylmethylen(triphenyl)-phosphoran entstand der ungesättigte Aldehyd (*S*)-**6** in 70% Ausbeute, $[\alpha]_D^{20} = +67$ ($c = 1.3$, CH_2Cl_2), dessen se-

* Prof. Dr. J.-C. Depeyaz, Dr. M. Saniere, Dr. Y. Le Merrer, B. Barbe, T. Koscielniak, J. Dumas, Dr. D. Micas-Languin
 Université René Descartes, Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques (UA 400 CNRS)
 45 rue des Saints Pères, F-75270 Paris Cedex 06 (Frankreich)

D-Mannit



Schema 2 [9]. a) -5°C , $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OTHP}$ (4 Äquiv.), $\text{THF}/(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (HMPA) 10/1, 20 h Rückfluß, dann 0°C , PhCOCl (5 Äquiv.), 80%; b) $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$, 2Br_2 (4 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 1.5 h, 25°C , 70%; c) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (4 Äquiv.), $\text{CuBr}\cdot\text{Me}_2\text{S}$ (2 Äquiv.), THF , 30 min, -10°C ; dann -78°C , BuLi (2 Äquiv.), $-78 \rightarrow -40^{\circ}\text{C}$, 20 min; dann **3**, $-78 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$; dann HMPA, 0°C \rightarrow Raumtemperatur (RT), ca. 12 h, 90%; d) H_2 , 5% Pd/BaSO_4 , 1% Chinolin, Essigester, 60%; e) $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ 9/1, -5°C , 30 min, 100%; f) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (1.2 Äquiv.), CH_2Cl_2 , -10°C , 1 h, 75%; g) $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CHO Br}^-$ (1.1 Äquiv.), NEt_3 (1.4 Äquiv.), C_6H_6 , 25°C , 24 h, 70%; h) $\text{Ph}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH Br}^-$ (2.8 Äquiv.), $\text{H}_3\text{Si}-\text{NLi}-\text{SiH}_3$ (5.3 Äquiv.), THF/HMPA 4/1, 0°C ; dann -78°C , **6**, 75%; i) CH_2N_2 , Et_2O ; j) K_2CO_3 , MeOH .

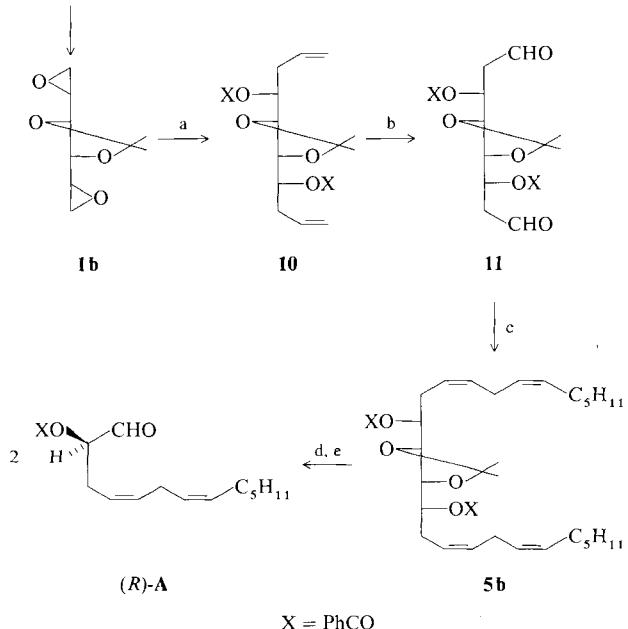
lektive *cis*-Olefinierung mit dem aus **4**-Carboxybutyl(triphenyl)phosphoniumbromid erhaltenen Ylid 75% (*S*)-**7** lieferte^[6], $[\alpha]_{D}^{20} = +51$ ($c = 1.6$, CH_2Cl_2). Veresterung mit Diazomethan zu (*S*)-**8** und Behandlung mit Kaliumcarbonat in Methanol ergaben schließlich den HETE-methylester (*S*)-**9**. ¹H-NMR-spektroskopische Daten von **A**, **6**, **7** und **9** sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **A**, **6**, **7** und **9** (250 MHz, CDCl_3). Sämtliche Verbindungen sind wie **9** nummeriert.

A: $\delta = 9.64$ (s, 1H, CHO); 8.1, 7.50 (m, 5H, Ph); 5.6–5.2 (m, 5H, H-9,11,12,14,15); 2.81 (t, 2H, H-13, $J = 7$ Hz); 2.72 (t, 2H, H-10, $J = 7$ Hz; 2.01 (q, 2H, H-16, $J = 7$ Hz); 1.27 (m, 6H, H-17,18,19); 0.86 (t, 3H, H-20, $J = 7$ Hz).
6: $\delta = 9.55$ (d, 1H, CHO, $J = 7.5$ Hz); 7.90, 7.30 (m, 5H, Ph); 6.85 (dd, 1H, H-8, $J = 4.5, 16$ Hz); 6.30 (ddd, 1H, H-7, $J = 1.5, 7.5, 16$ Hz); 5.80 (m, 1H, H-9); 5.54–5.28 (m, 4H, H-11,12,14,15); 2.85 (m, 2H, H-13); 2.60 (m, 2H, H-10); 2.00 (m, 2H, H-16); 1.30 (m, 6H, H-17,18,19); 0.86 (t, 3H, H-20, $J = 7$ Hz).
7: $\delta = 8.1, 7.5$ (m, 5H, Ph); 6.58 (dd, 1H, H-7, $J = 11, 16$ Hz); 6.01 (t, 1H, H-6, $J = 11$ Hz); 5.66 (dd, 1H, H-8, $J = 7.5, 16$ Hz); 5.60–5.20 (m, 6H, H-5,9,11,12,14,15); 1.90–2.79 (m, 10H, H-2,4,10,13,16); 1.70 (m, 2H, H-3); 1.23 (m, 6H, H-17,18,19); 0.86 (t, $J = 7$ Hz, 3H, H-20).
9: $\delta = 6.48$ (ddd, 1H, H-7, $J = 1.5, 11, 15.5$ Hz); 6.0 (t, 1H, H-6, $J = 11$ Hz); 5.7 (dd, 1H, H-8, $J = 6, 15.5$ Hz); 5.4 (m, 5H, H-5,11,12,14,15); 4.2 (m, 1H, H-9); 3.68 (s, 3H, OCH ₃); 2.8 (m, 2H, H-13); 1.9–2.5 (m, 8H, H-2,4,10,16); 1.70 (m, 2H, H-3); 1.25 (m, 6H, H-17,18,19); 0.9 (t, $J = 7$ Hz, 3H, H-20).

Auch den (*9 R*)-HETE-methylester erhielten wir aus D-Mannit (Schema 3): Nucleophile Öffnung des enantiomerenreinen D-Mannit-Derivats **1b**^[4] mit Lithium-cyanodivinylcuprat^[7] sowie anschließende in situ-Benzoylierung lieferten **10** (90%); dessen Ozonolyse führte zum Dialdehyd **11**, der leicht Benzoësäure abspaltet und der daher als Rohprodukt sofort mit dem aus (*Z*)-Non-3-enyl(triphenyl)phosphoniumbromid^[8] erhaltenen Ylid umgesetzt wurde (Ausbeute 50% bezogen auf **10**). Hydrolyse der Ketal-Funktion und oxidative Spaltung des resultierenden 3,4-Diols liefern den geschützten α -Hydroxyaldehyd (*R*)-**A**, $[\alpha]_{D}^{20} = +11$ ($c = 1.14$, CH_2Cl_2).

D-Mannit



Schema 3 [9]. a) $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{CuCNLi}_2$ (3 Äquiv.), THF , -78°C , $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow$ RT, 2 h, dann -40°C , PhCOCl (6 Äquiv.), $-40^{\circ}\text{C} \rightarrow$ RT, 40 min, 90%; b) O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C , dann Ph_3P (2 Äquiv.), $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow$ RT, 24 h; c) $(\text{Z})\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}^-$ (4 Äquiv.), THF , BuLi (3.9 Äquiv.), -78°C , 1 h, dann **11**, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow$ RT, 2 h, Ausbeute (b+c) 50%; d) $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ 9/1, -5°C , 30 min, 100%; e) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (1.2 Äquiv.), CH_2Cl_2 , -10°C , 30 min, 76%.

Wie für das (*S*)-Enantiomer beschrieben, wurde (*R*)-**A** in den (*9 R*)-HETE-methylester überführt. Durch HPLC an chiraler Phase konnte die Enantiomerenreinheit sowohl von (*S*)- als auch von (*9 R*)-HETE-methylester nachgewiesen werden.

Eingegangen am 13. Dezember 1988 [Z 3086]

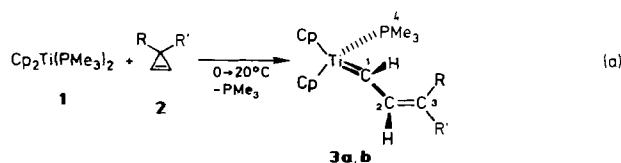
- [1] a) J. A. Lindgren, T. Hökfelt, S. E. Dahlen, C. Patrono, B. Samuelsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 6212; b) A. Dembinska-Kiec, T. Simmet, B. A. Peskar, *Eur. J. Pharmacol.* 99 (1984) 57; c) M. A. Moskowitz, K. J. Kiwak, K. Hekimian, L. Levine, *Science (Washington D.C.)* 224 (1984) 886.
- [2] B. Samuelsson, S. E. Dahlen, J. A. Lindgren, C. A. Rouzer, C. N. Serhan, *Science (Washington D.C.)* 237 (1987) 1171.
- [3] a) J. Adams, J. Rokach, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 35; b) G. Just, Z. Yan Wang, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4796.
- [4] Y. Le Merre, A. Duréault, C. Greck, D. Micas-Languin, C. Gravier, J. C. Depezay, *Heterocycles* 25 (1987) 541.
- [5] S. P. Schmidt, D. W. Brooks, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 767.
- [6] Je nach Versuchsführung erhielten wir bis zu 10% des *E*-Isomers. In solchen Fällen wurde (*S*)-7 durch HPLC gereinigt.
- [7] B. H. Lipschutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* 40 (1984) 5005.
- [8] Synthetisiert in Analogie zu J. Rokach, Y. Girard, Y. Guindon, J. G. Atkinson, M. Larue, R. N. Young, P. Masson, G. Holme, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1485.
- [9] Chromatographisch reine Proben der neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und/oder spektroskopische Daten.

Vinylcarbenkomplexe des Titanocens

Von Paul Binger*, Patrik Müller, Reinhard Benn und Richard Mynott

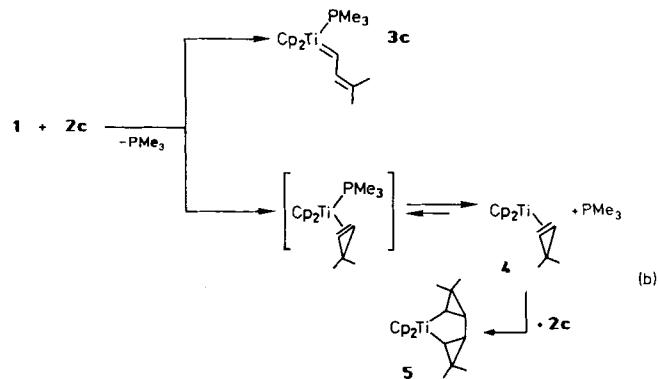
Titanocencarben-Komplexe, meist *in situ* aus Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobutanen oder dem Tebbe-Reagens gewonnen, sind hochinteressante Reagentien für die organische Synthese^[1], z. B. zur Olefinierung von Carbonylverbindungen^[1], Enolatbildung^[2], Olefinmetathese^[3] und ringöffnenden Polymerisation^[4]. Bei dieser Anwendungsbreite ist überraschend, daß bisher nur wenige Titanocencarben-Komplexe isoliert und charakterisiert wurden. Bekanntgeworden sind nur in Lösung nachweisbare Alkylidenekomplexe^[5, 6], einige 1-Allenylidenkomplexe^[7] und ein 2,2-Dimethylbut-3-enylenkomplex^[8], alle stabilisiert durch Trialkylphosphanliganden.

Uns ist es jetzt gelungen, bisher unbekannte Titanocen(vinylcarben)-Komplexe auf einem denkbar einfachen Weg herzustellen. Setzt man die gut zugänglichen Cyclopropene^[9] **2a** und **2b** mit Titanocen-bis(trimethylphosphan) **1**^[10] um, so erhält man die Titanocen(vinylcarben)-Komplexe **3a** bzw. **3b** in 81 bzw. 72% Ausbeute als mikrokristalline, rote Pulver [Gl. (a)].



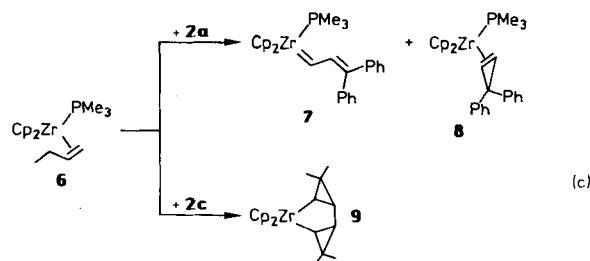
a, R=R'=Ph; b, R=Me, R'=Ph; c, R=R'=Me

Das multifunktionelle Verhalten von Cyclopropanen gegenüber Übergangsmetallverbindungen, schon länger bekannt bei Ni⁰- und Pd⁰-katalysierten Cycloadditionen^[11], kommt bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropan **2c** mit **1** [Gl. (b)] oder bei der Reaktion von **2a** mit (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen **6**^[12] [Gl. (c)] zum Tragen. **1** reagiert mit **2c** in Abhängigkeit vom Molverhältnis und von den Reaktionsbedingungen unterschiedlich. Mit **2c** im Überschub (**1:2c** = 1:4; langsames Zutropfen einer Lösung von **1** in Ether zu **2c** bei 0 °C) erhält man den Komplex **5**.



Äquimolare Mengen **1** und **2c** liefern dagegen bei 0 °C ein Gemisch der Titankomplexe **3c** und **4** im Verhältnis von ca. 2:1. Eine NMR-Studie zeigte, daß sich bei -30 °C die Komplexe **3c** und **4** im Verhältnis von ca. 2:1 bilden; ab 0 °C setzt sich **4** mit weiterem **2c** zu **5** um.

Aus dem Cyclopropan **2a** und **6**^[12] entstehen bei 20 °C zu gleichen Teilen der (Diphenylvinyl)carben-Komplex **7** und der η^2 -3,3-Diphenylcyclopropen-Komplex **8**. Das Cyclopropan **2c** dagegen reagiert mit **6** ausschließlich unter oxidativer Kupplung zu **9**. Die Komplexe **7** und **8** stehen nicht



miteinander im Gleichgewicht. Sie lassen sich auch nicht durch Erwärmen ineinander überführen. Dieser Befund legt nahe, daß die Vinylcarbenkomplexe **3a**–**3c** und **7** durch direkte Dreiringöffnung und nicht über einen η^2 -Cyclopropan-Komplex als Zwischenstufe gebildet werden.

Die Strukturen der Vinylcarbenkomplexe **3a**–**3c** und **7** lassen sich NMR-spektroskopisch zweifelsfrei festlegen. Für das Carbenproton 1-H [zur Numerierung siehe Gl. (a)] findet man die charakteristische Tieffeldverschiebung^[5, 8] auf δ = 12.54–12.93^[13]. Auch das Olefinproton 2-H ist mit δ = 7.44–8.32 noch deutlich tieffeldverschoben. Das Vorhandensein von zwei Cp-Signalen in den Spektren von **3**^[13] zeigt an, daß Trimethylphosphan senkrecht zur Ebene der Ti-C-Doppelbindung gebunden ist. Insgesamt ergibt sich für die Komplexe **3a**–**3c** eine tetraedrische Struktur. Die ¹³C-NMR-Spektren sind in Einklang mit diesen Strukturen, insbesondere die chemische Verschiebung des Carben-C-Atoms mit δ = 284–286 ist indikativ^[6].

Mit der hier geschilderten Synthese der Titanverbindungen **3a**–**3c** ist ein neuer Zugang zu Carbenkomplexen des Titans eröffnet worden. Zugleich wurde gezeigt, daß Übergangsmetallverbindungen unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage sind, Cyclopropane in Vinylcarbene umzuwandeln. Dies konnte bislang nur aufgrund von Reaktionsprodukten bei katalytischen Umsetzungen mit Cyclopropanen postuliert werden^[11, 14]. Versuche, (Vinylcarben)über-
gangsmetall-Komplexe zu synthetisieren, endeten bis auf eine Ausnahme^[15] bei (Vinylketen)metall-Komplexen^[11] oder bei Metallacyclohexadienen und (η^4 -Cyclopentadien)-metall-Komplexen^[16].

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. P. Müller, Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr