

entgegengesetzten Vorzeichen, aber gleichen Beträgen wie die der entsprechenden Polymere **6-diPr** aufweisen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die chiralen Komplexe **3** und **4** in der Lage sind, die SSS-Polymerisation sterisch anspruchsvoller, achiraler Isocyanide zu initiieren und daß die helicale Chiralität des Initiators während der SSS-Polymerisation erhalten bleibt. Da die durch **3c** initiierte Polymerisation unter leichter Abnahme der Selektivität verläuft, scheint die SSS-Polymerisation achiraler Isocyanide als Initiatoren chirale Oligomerkomplexe mit mindestens sieben Drehungen einer einhändigen Helix zu benötigen^[11].

Die hier beschriebene SSS-Polymerisation achiraler Isocyanide zeigt, daß chirale Übergangsmetallkomplexe, die durch chirale Isocyanide modifiziert wurden, als effiziente Polymerisations-Initiatoren wirken können. Dadurch wird eine neue Methode zur Darstellung von einhändig-helicalen Polyisocyaniden verfügbar.

Eingegangen am 24. Januar 1996 [Z 8749]

Stichworte: Alkinkomplexe · Chiralität · Isocyanide · Polymerisation

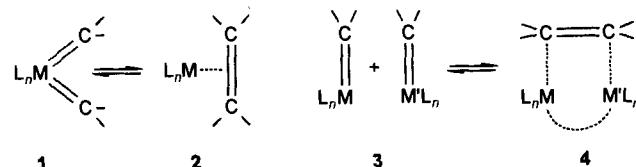
- [1] O. Vogl, G. D. Jaycox, *CHEMTECH* **1986**, 698; Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349.
- [2] Siehe: Y. Okamoto, *CHEMTECH* **1987**, 176; R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 11; J. P. Gao, J. P. Chen, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5377.
- [3] O. Vogl, G. D. Jaycox, *Polymer* **1987**, 28, 2179.
- [4] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6818, zit. Lit.
- [5] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1509; Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Sisido, *Macromolecules* **1992**, 25, 6810.
- [6] T. J. Jeming, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7926.
- [7] A. J. M. van Beijner, R. J. M. Nolte, A. J. Naaktgeboren, J. W. Zwinkker, W. Drenth, *Macromolecules* **1983**, 16, 1679.
- [8] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 851; K. Onitsuka, K. Yanai, F. Takei, T. Joh, S. Takahashi, *Organometallics* **1994**, 13, 3862.
- [9] Ausgehend von *m*-NO₂C₆H₄CO₂H und (-)-Menthol (Fluka, $[\alpha] = -50^\circ$) oder (+)-Menthol (Aldrich, $[\alpha] = +48^\circ$) erhält man blaßgelbe, viskose Flüssigkeiten.
- [10] Das Molekulargewicht M_w von **3a** (ber. *m/z* 1440) wurde mit FAB-Massenspektrometrie bestimmt. Das Molekulargewicht der anderen Verbindungen (ber. **3b**: *m/z* 3719; **3c**: *m/z* 6569; **3d**: *m/z* 9419) über Dampfdruckosmometrie. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3a** erscheinen scharfe Signale der PEt₃-Gruppen bei $\delta = 16.1$ (gebunden an Pt, $J(Pt,P) = 2348$ Hz) sowie $\delta = 14.0$ und 13.3 (gebunden an Pd, $J(P,P) = 360$ Hz) relativ zu 10proz. H₃PO₄ (extern). Recht breite Phosphan-Signale bei $\delta = 15.4$ (gebunden an Pt) und 13.4 (gebunden an Pd) wurden für **3b** und **3d** beobachtet. In den IR-Spektren treten die Absorptionsen der C=N-Schwingung von **3a** bei 1570 cm⁻¹, von **3b-d** und **4d** bei 1650 cm⁻¹ auf.
- [11] T. Nakano, Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1318.

Intermolekulare Carben-Carben-Kupplung eines nucleophilen Vinyliden- mit einem elektrophilen 1-Methoxyethylidenliganden**

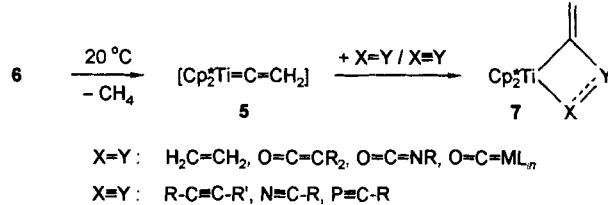
Rüdiger Beckhaus*, Jürgen Oster, Rhett Kempe und Anke Spannenberg

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Knüpfung und Spaltung von C-C-Bindungen sind grundlegende Probleme der metallorganischen Chemie. Experimentell und theoretisch von Interesse sind unter anderem sowohl die Olefinbildung durch intramolekulare Kupplung von Carbenliganden (**1 → 2**) als auch die Spaltung der C-C-Doppelbindung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen (**2 → 1**)^[1-6]. Eine intermolekulare, heterodinucleare C-C-Kupplung (**3 → 4**) ist hingegen bislang unbekannt^[7].



Unsere Untersuchungen zum Titanaallen **5** (Cp* = C₅Me₅), das vorzugsweise durch selektive Methaneliminierung aus [Cp₂Ti(CH=CH₂)CH₃] **6** hergestellt wird, ergaben, daß **5** ein nucleophiles α -C-Atom aufweist, was sich in der Regiochemie der gebildeten Cycloadditionsprodukte **7**^[8] sowie in Reaktionen mit Elektrophilen widerspiegelt^[8e, 9]. Hier berichten wir über das Verhalten von **5** gegenüber einem klassischen Fischer-Carbenkomplex mit inverser M=C-Polarität.



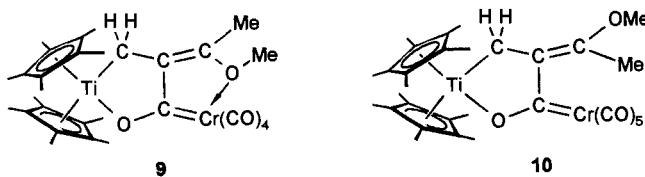
Setzt man [(OC)₅Cr=C(OCH₃)CH₃] **8** mit **6** in *n*-Hexan als Lösungsmittel zwischen -30 und 25 °C um, so entstehen in einer ungewöhnlichen Kupplung des Fischer-Carbenkomplexes **8** mit dem intermediär gebildeten Schrock-Carbenkomplex **5** unter metallzentrierter Verknüpfung eines Vinyliden-, Carben- und Carbonylkohlenstoffatoms die neuartigen heterodinucle-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Beckhaus, Dipl.-Chem. J. Oster
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288
E-mail: r.beckhaus@ac.rwth-aachen.de

Dr. R. Kempe, Dr. A. Spannenberg
Arbeitsgruppe Komplexbildung der Max-Planck-Gesellschaft an der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Unser Dank gilt Prof. Dr. G. E. Herberhold für die Bereitstellung von Institutsmitteln, dem Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Rosenthal, Rostock, für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und den Gutachtern für wertvolle Hinweise.

aren Komplexe **9** und **10**, die nach chromatographischer Trennung in Form luftbeständiger roter Kristalle anfielen. Cycloadditionsprodukte vom Typ **7**, wie z. B. für Metallcarbonyle typisch^[8c], werden nicht erhalten.



Die Konstitutionen von **9** und **10** wurden NMR- und IR-spektroskopisch bestimmt. Die ^{13}C -NMR-Signale der Carben-kohlenstoffatome liegen erwartungsgemäß bei $\delta = 336.7$ (**9**) und 328.0 (**10**). Charakteristische Unterschiede treten für die Signale der Substituenten der C-C-Doppelbindung, sowie für die der $\text{Cr}(\text{CO})_n$ -Einheit auf. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Methylprotonensignal infolge des Konfigurationswechsels der exocyclischen Doppelbindung stark verschoben ($\delta = 1.90$ (**9**), 2.89 (**10**)). Die Methoxykoordination wird durch eine Tieffeldverschiebung des OCH_3 -Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt ($\delta = 65.3$ (**9**), 54.6 (**10**)). Das IR-Spektrum von **9** zeigt das für eine C_{2v} -Symmetrie typische Bandenmuster und das von **10** ein der C_{4v} -symmetrischen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung entsprechendes Muster.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **9** zeigt zwei symmetrieeunabhängige Moleküle (**9**, **9'**) (Werte in eckigen Klammern) in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1)^[10]. Die Chelati-

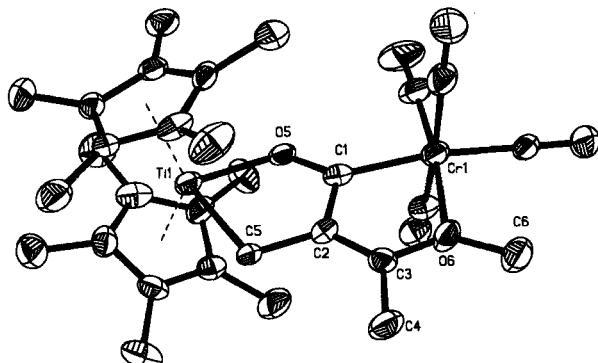
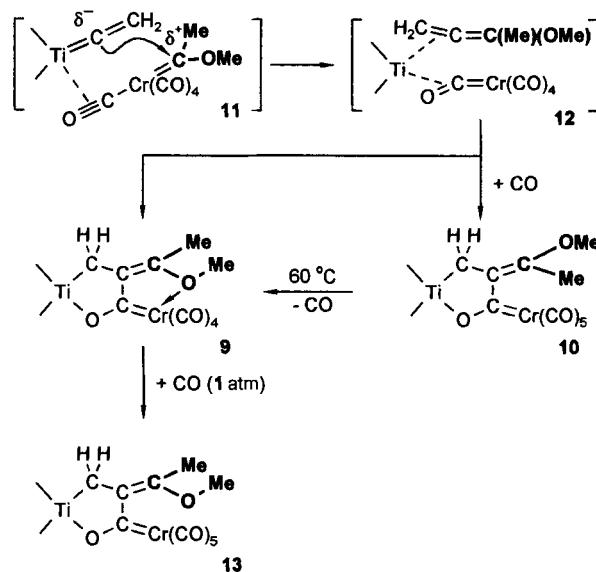


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] ($\text{Cp}(1)$ und $\text{Cp}(2)$ bezeichnen die Zentren der Cp^* -Liganden der Titanoceneeinheit; in eckigen Klammern Werte für **9'**): Ti-Cp(1) 2.105 [2.114], Ti-Cp(2) 2.090 [2.108], Ti-C5 2.202(7) [2.187(7)], Ti-O5 2.002(5) [2.008(5)], O5-C1 1.299(8) [1.288(8)], C1-C2 1.506(9) [1.465(9)], C5-C2 1.506(9) [1.527(8)], C2-C3 1.337(10) [1.325(9)], C3-C4 1.512(9) [1.483(9)], C3-O6 1.381(8) [1.400(7)], O6-C6 1.470(9) [1.447(8)], O6-Cr 2.204(5) [2.182(5)], C1-Cr1 2.020(8) [2.025(8)], C5-Ti-O5 78.8(2) [80.1(2)], Ti-O5-C1 125.8(4) [122.6(4)], O5-C1-C2 110.1(7) [113.4(6)], C5-C2-C1 118.4(7) [118.2(6)], C6-O6-C3 121.2(6) [119.1(6)], C4-C3-O6 116.6(7) [118.1(7)].

sierung durch OCH_3 -Koordination führt zu einer Störung der oktaedrischen Umgebung am Chromatom. Auffallend hierbei ist der kleine Winkel O6-Cr-C1 mit $76.1(3)^\circ$ [$75.3(3)^\circ$]. Der Cr-O6-Abstand ist mit $2.204(5)$ \AA [$2.182(5)$ \AA] ähnlich groß, wie in entsprechenden Anisylcarbenkomplexen^[11] und bedeutend größer als der Cr-O-Abstand in $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{thf})]$ ($2.123(3)$ \AA ^[12]). Mit $2.020(8)$ \AA [$2.025(8)$ \AA] ist die Cr-C1-Bindung kurzen Carbenbindungen^[13] zuzuordnen, Acylresonanzformen^[14] sind für die Beschreibung von **9** nur von untergeordneter Bedeutung.

Damit in Einklang ist der C1-O5-Abstand von $1.299(8)$ \AA [$1.288(8)$ \AA]. Die beiden Ebenen des bicyclischen Komplexes sind nahezu coplanar (max. Abweichung <0.06 \AA).

Die Bildung von **9** und **10** ist in Übereinstimmung mit einer Carben-Carben-Kupplung unter intermediärer Bildung des Allenkomplexes **12**^[15]. Dessen Bildung kann durch die in **11** gezeigte primäre Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen und dem elektrophilen Carben-Kohlenstoffatom erklärt werden, die durch CO-Koordination an das oxophile Titanzentrum unterstützt wird. Durch Cycloaddition des gebildeten Allens mit dem verbliebenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment am Titanzentrum wird direkt **9** und nach rascher Addition von CO, das aus **8** stammt, **10** gebildet. ^1H -NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß **10** gegenüber **9** bevorzugt gebildet wird (**10**:**9** = 4:1, Rohprodukt).



In einer CO-Atmosphäre lässt sich die OCH_3 -Koordination in **9** unter Bildung von **13** aufheben. In Lösung kann **10** thermisch durch Erhitzen auf 60°C unter CO-Abspaltung in **9** umgewandelt werden. Diese Reaktion wird durch PMe_3 beschleunigt, wobei aber die Isolierung von Produkten wegen der Labilität der Phosphanaddukte nicht möglich war. Spektroskopisch wurde allerdings in Lösung die Substitution eines CO-Liganden durch PMe_3 nachgewiesen. Eine Erklärung der bei der thermischen Bildung von **9** aus **10** auftretenden Doppelbindungsisomerisierung besteht in der Formulierung eines Gleichgewichtes zwischen **10** und **12** oder in der Aufhebung des Doppelbindungscharakters der exocyclischen C-C-Bindung durch die Beteiligung von ionischen Resonanzformen des Vinylcarbens^[16]. Die Umwandlung von **13** in **10** wird nicht festgestellt.

Die vorgestellte Umsetzung ist nach unserem Wissen das erste Beispiel für eine intermolekulare Kupplung invers polarisierter Carbenliganden. Die metallzentrierte Verknüpfung mehrerer C-Atome unterschiedlicher Substrate^[17] konnte damit um einen weiteren Reaktionstyp bereichert werden, der so ein neuartiges Synthesepotential eröffnet.

Experimentelles

9 und **10**: Eine Lösung von 280 mg (0.778 mmol) **6** in 40 mL Hexan wird bei -30°C mit 140 mg (0.560 mmol) **8** [18] versetzt. Man läßt langsam erwärmen und röhrt 3 h bei Raumtemperatur, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rot färbt und ein Gemisch aus **9** und **10** als rotbrauner Feststoff ausfällt. Dieser wird nach Filtration in 3 mL Dichlormethan aufgenommen und an Aluminiumoxid (neutral, 100–

125 mesh) chromatographiert. Mit Hexan wird zunächst nicht umgesetztes **8** eluiert (gelbe Lösung), mit Dichlormethan/Hexan (3/1) dann **10** (rote Lösung) und anschließend mit Tetrahydrofuran **9** (rote Lösung). Durch Einengen der jeweiligen Lösungen im Hochvakuum auf 2 mL und Versetzen mit 10 mL Hexan fallen **9** und **10** als rote Feststoffe an. Nach Umkristallisation aus Benzol erhält man die Produkte in Form roter Kristalle.

9: Rote Kristalle (Ausbeute 90 mg, 27%, korrekte Elementaranalyse). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1897 s, 1873 sh, 1865 vs, 1821 s (CO), 1341 cm^{-1} s; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1994 s, 1878 vs, 1828 s, 1343 cm^{-1} s; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ = 1.87 (s, 2H, CH_2), 1.90 (s, 3H, CH_3), 1.96 (s, 30H, C_5Me_5), 3.97 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 25 °C): δ = 1.26 (s, 3H, CH_3), 1.72 (s, 30H, C_5Me_5), 1.77 (s, 2H, CH_2), 3.34 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 25 °C): δ = 12.1 (C_5Me_5), 13.0 (CH_3), 55.7 (CH_2), 65.3 (OCH_3), 125.7 (C_5Me_5), 145.9 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 169.3 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 218.8, 230.3, 235.4 (*cis*-Cr(CO)₄), 336.7 ($\text{C}=\text{Cr}$); MS (70 eV): m/z (%): 595 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 539 (<1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} + 1$], 496 (<1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3 + 1$], 459 (2) [$\text{M}^+ - \text{Cp}^*$], 318 (21) [Cp^*Ti^+].

10: Rote Kristalle (Ausbeute 120 mg, 34%, Schmp. 186–188 °C (Zersetzung), korrekte Elementaranalyse). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2043 s, 1963 m, 1926 s, 1899 vs, 1876 s (CO), 1561 m ($\text{C}=\text{C}$), 1236 cm^{-1} s (OCH_3); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2044 s, 1959 sh, 1915 vs, 1564 m, 1232 cm^{-1} s; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ = 1.92 (s, 30H, C_5Me_5), 2.08 (s, 2H, CH_2), 2.89 (s, 3H, CH_3), 3.77 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 25 °C): δ = 12.0 (C_5Me_5), 17.5 (CH_3), 54.6 (OCH_3), 66.0 (CH_2), 125.1 (C_5Me_5), 153.8 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 165.7 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 219.1 (*cis*-CO), 224.1 (*trans*-CO), 328.0 ($\text{C}=\text{Cr}$); SIMS-MS (Cs^+ , 20 kV, 3-Nitrobenzylalkohol): positive Ionen m/z (%): 510 (13) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 482 (13) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 318 [Cp^*Ti^+]; negative Ionen m/z (%): 622 (3) [M^+], 594 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 566 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 459 (40) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Cp}^*$].

13: Eine Lösung von **9** in 2 mL CDCl_3 wird 30 min einer CO-Atmosphäre (1 atm) ausgesetzt, wobei sich **13** bildet (Ausbeute 87%; $^1\text{H-NMR}$). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2042 s, 1958 sh, 1913 vs (CO), 1563 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ = 1.93 (s, 30H, C_5Me_5), 2.01 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 2H, CH_2), 3.85 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 25 °C): δ = 11.9 (C_5Me_5), 15.9 (CH_3), 54.8 (OCH_3), 65.5 (CH_2), 125.0 (C_5Me_5), 146.7 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 161.3 ($\text{C}=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$), 220.0 (*cis*-CO), 225.8 (*trans*-CO), 327.8 ($\text{C}=\text{Cr}$).

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 25. März 1996 [Z 8691]

Stichworte: Carbenkomplexe · Chromverbindungen · Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen · Titanverbindungen · Vinylidenkomplexe

- [1] J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6232–6247.
- [2] Frühe Arbeiten zu Olefinabspaltungen aus Monocarbenkomplexen: a) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 895–896; b) W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486–499; c) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C4–C6; d) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *ibid.* **1969**, *16*, P29–P32; e) E. O. Fischer, A. Maasböhl, *ibid.* **1968**, *12*, P15–P17.
- [3] Isomerisierungen **2** → **1** → **2**: E. L. Weinberg, J. T. Burton, M. C. Baird, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 485–487.
- [4] Carbendimerisierung an Metallocerflächen: a) H. Bock, G. Tschmutowa, H. P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068–1069; b) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1287–1289; c) *ibid.* **1980**, *102*, 6181–6182.
- [5] Reaktionen vom Typ **2** → **1** sind für elektronenreiche Alkene beschrieben: a) M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2355–2364; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1180–1181; c) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 837–844; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *ibid.* **1978**, 826–836; e) M. F. Lappert, P. L. Pye, *ibid.* **1977**, 1283–1291; f) M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *ibid.* **1977**, 1272–1282; g) M. F. Lappert, P. L. Pye, *ibid.* **1977**, 2172–2180; h) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *ibid.* **1977**, 2160–2172; i) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *ibid.* **1974**, 1827–1833.
- [6] a) C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 535–544; b) R. Hoffmann, C. N. Wilker, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 632–634; c) R. Schmidt, *Theoretische Untersuchungen zu Aufbau und Spaltung olefinartiger Bindungen an Übergangsmetallfragmenten*, Dissertation, Technische Universität München, **1988**.
- [7] Die intermolekulare C-C-Kupplung von Carbenliganden des Schrock-Typs im Verlauf von Thermolyse- oder Zersetzungsreaktionen homonuklearer Verbindungen wird anders als für **3** → **4** postuliert, meist über 1,3-Dimetallacyclobutane beschrieben: a) D. H. Berry, T. S. Koloski, P. J. Carroll, *Organometallics* **1990**, *9*, 2952–2962; b) I. M. Saez, N. J. Meanwell, A. Nutton, K. Isobe, A. V. de Miguel, D. W. Bruce, S. Okeya, D. G. Andrews, P. R. Ashton, I. R. Johnstone, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1565–1575; c) K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922–5923; d) R. R. Schrock,

P. R. Sharp, *ibid.* **1978**, *100*, 2389–2399; e) C. Masters, C. Van der Woude, J. A. Van Dorn, *ibid.* **1979**, *101*, 1633–1634; f) J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *ibid.* **1983**, *105*, 5811–5819.

- [8] a) R. Beckhaus, S. Flatau, S. I. Troyanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 291–299; b) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 281–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 264–266; c) R. Beckhaus, J. Oster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1003–1013; d) R. Beckhaus, J. Oster, Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, *621*, 359–364; e) R. Beckhaus, J. Sang, T. Wagner, B. Ganter, *Organometallics* **1996**, *15*, 1176–1187; f) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 738–740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 688–690.
- [9] a) R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179–190; b) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 155–161.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **9**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, λ = 0.71069 Å, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Versfahren gegen F^2 (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens); 0.3 × 0.1 × 0.05 mm, dunkelrote Prismen (sehr schwach streuend), Raumgruppe $\overline{P}1$ (Nr. 2), triklin, a = 10.170(1), b = 17.440(3), c = 18.718(3) Å, α = 63.04(2), β = 82.34(2), γ = 90.00(2)°, V = 2925(1) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.346 g cm⁻³, 20421 gemessene, 8677 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 2666 beobachtet ($I = 2\sigma(I)$), R = 0.057, wR^2 (alle Daten) = 0.154, 686 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-48“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [11] a) K. H. Dötz, H.-G. Erben, W. Staudacher, K. Harms, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 177–191; b) K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *ibid.* **1984**, *277*, 267–275.
- [12] U. Schubert, P. Friedrich, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 175–179.
- [13] a) U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 261–286; b) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [14] a) M. Sabat, M. F. Gross, M. G. Finn, *Organometallics* **1992**, *11*, 745–751; b) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397–412.
- [15] Die Bildung von Allenen tritt z. B. bei Vinylidenkomplexen (Fe [15a], Rh [15b]) in Reaktionen mit Diazoverbindungen auf: a) C. P. Casey, G. P. Niccolai, *Organometallics* **1994**, *13*, 2527–2531; b) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 161–178.
- [16] Beschrieben z. B. für nucleophile vinyloige Reaktionen: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537–540; vergleiche hierzu auch ionische Resonanzformen in Titanoxacycarbenkomplexen [14a, 8c].
- [17] Beispiele für komplexe metallzentrierte Kupplungen von mehreren Kohlenstoffzentren: Endiolatcupplungen: a) R. Beckhaus, D. Wilbrandt, S. Flatau, W.-H. Böhmer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, 211–222; b) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hoffmann, R. Hoffmann, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4467–4476; c) P. Hoffmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1559–1577; d) P. Hoffmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 712–713; Kupplungen in dimetallischen Systemen: e) D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4712–4715; Dötz-Reaktion: f) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608.
- [18] R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 879–880.