

Zum Beispiel ergibt Norbornen mit **4** bei Raumtemperatur das Polymer bei einem Olefin/Molybdän-Verhältnis von 300 mit Wechselfrequenzen von über 3000  $\text{h}^{-1}$ . Dagegen ist der Molekülkomplex **1** unter diesen und ähnlichen Reaktionsbedingungen *völlig inaktiv*. Dem Konzept, immobilisierte metallorganische Verbindungen als Katalysatoren zu verwenden, gelang der Durchbruch, als Alkylmetallverbindungen von Tantal und Zirconium als Vorstufen verwendet wurden. In diesen Fällen werden aber Alkylgruppen während der Immobilisierung durch Proteolyse abgespalten<sup>[19]</sup>. In unserem Fall bleiben zuerst alle Alkylgruppen am Metallzentrum gebunden, da die sauren Oberflächensilanol-Gruppen die Nitridomolybdän-Einheit angreifen; erst im zweiten Schritt erfolgt eine  $\alpha$ -Eliminierung unter Bildung der entsprechenden Alkylen-Verbindung.

Eingegangen am 27. März 1996 [Z 8978]

**Stichworte:** Katalyse · Komplexe mit Stickstoffliganden · Molybdänverbindungen · Polymerisation · ROMP

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes* (Hrsg.: B. Corriens, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983; b) Neuer Übersichtsartikel: J. Mol. in [1], S. 318.
- [3] a) K. Weiss, G. Lössel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 62; b) V. Dufaud, G. P. Niccolai, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4289.
- [4] W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, R. Poli, T. Priermeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4989.
- [5] S. Bogdanovic, Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [6] a) **2a:** 1.0 mmol **1** und 1.0 mmol Triphenylsilanol wurden unter Argon in ein Schlenk-Rohr gegeben und in 30 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit 5 mL *n*-Hexan erhielten wir **2a** als weißes Pulver. Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 0 °C ergab 240 mg **2a** als farblose Kristalle (40% Ausbeute); korrekte C, H, N-Analyse. Spektroskopische Daten: FT-IR (Nujol):  $\nu(\text{N-H}) = 3371 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.93$  (m, 6 H), 7.22 (m, 9 H), 2.24 ( $\text{MoCH}_2\text{Bu}$ , s, 6 H), 0.99 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , s, 27 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 138.81$ , 135.95, 129.50, 128.98, 84.94 ( $\text{MoCH}_2\text{Bu}$ ), 34.84 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.59 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -19.5$ . b) **2b:** 1.0 mmol **1** und 0.5 mmol 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol wurden unter Argon in ein Schlenk-Rohr gegeben und in 30 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit 10 mL *n*-Hexan erhielten wir **2b** als fast farblose Kristalle. Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 0 °C ergab 409 mg **2b** als blaßgelbe Kristalle (77% Ausbeute); korrekte C, H, N-Analyse. Spektroskopische Daten: FT-IR (Nujol):  $\nu(\text{N-H}) = 3371 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 8.11$  (m, 8 H), 7.27 (m, 12 H), 2.16 ( $\text{MoCH}_2\text{Bu}$ , s, 12 H), 0.97 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , s, 54 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 139.44$ , 135.40, 129.37, 128.99, 128.01, 85.56 ( $\text{MoCH}_2\text{Bu}$ ), 34.95 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.58 ( $\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -45.8$ .
- [7] Einkristalle aus *n*-Hexan bei 0 °C. Kristalldaten:  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$ ,  $M_r = 1061.4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 11.653(1)$ ,  $b = 20.305(2)$ ,  $c = 24.496(3)$  Å,  $\beta = 97.15(1)^\circ$ ,  $V = 5751(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.226 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius CAD4,  $\omega$ -Scan-Modus, 10681 gemessene Reflexe, Verfeinerung von 8929 Reflexen mit  $I > 0$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.032$ , Restelektronendichte + 0.44/ - 0.36 eÅ<sup>-3</sup>.
- [8] Für die Immobilisierungsstudien wurde partiell dehydroxyliertes Siliciumdioxid verwendet (Degussa, 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; Vorbehandlung 15 h bei 500 °C im Vakuum).
- [9] J. Kress, J. A. Osborn, G. Schoettel in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, 1989.
- [10] J.-M. Basset in [1], S. 624.

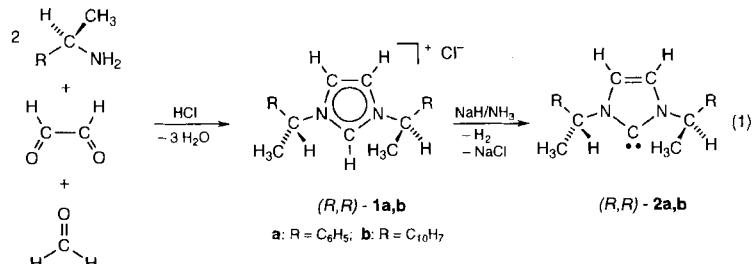
## Chirale Heterocyclencarbene in der asymmetrischen Homogenkatalyse\*\*

Wolfgang A. Herrmann\*, Lukas J. Gooßen, Christian Köcher und Georg R. J. Artus

Nach ersten Erkenntnissen eignen sich N-Heterocyclencarbene vom Imidazol-, Pyrazol- und Triazol-Typ als Steuerliganden in der metallorganischen Homogenkatalyse<sup>[1, 2]</sup>. Im Falle elektronenreicher Katalysemetalle wie Rhodium und Palladium scheint der besondere Vorteil dieser Liganden darin zu liegen, daß sie nicht von den Metallzentren abdissoziieren<sup>[11]</sup>. Anders als bei den etablierten Phosphanen kann deshalb auf hohe Ligandenüberschüsse verzichtet werden – ein wesentlicher Gesichtspunkt für künftige industrielle Anwendungen. Nachfolgend zeigen wir, daß *chirale* N-Heterocyclencarbene nicht nur auf einfache Weise herstellbar sind, sondern auch metallorganische Komplexkatalysatoren für die asymmetrische Homogenkatalyse bilden.

Für die chiralen Imidazoliumsalze **1a, b** war eine Ringschlußsynthese zu wählen<sup>[3]</sup>, die racemisierungsfrei verläuft, universell anwendbar ist und auf wohlfeile Einsatzstoffe zurückgreift. Nach Gleichung (1) gelingt aus chiralen Aminen, Glyoxal und Formaldehyd *einstufig* der Aufbau der  $C_2$ -symmetrischen Derivate **1a, b**, deren Chiralitätszentren unmittelbar an den Heterocyclus Liganden gebunden sind. Die Identität von **1a** ist durch eine Kristallstrukturanalyse belegt<sup>[4]</sup>. Nach einer neuen Methode<sup>[5]</sup> gelingt auch die Deprotonierung der chiralen Imidazoliumsalze in flüssigem Ammoniak mit Natriumhydrid bei  $-33^\circ\text{C}$  quantitativ<sup>[6]</sup>.

Werden die Ringschlußsynthesen mit racemischen Aminen durchgeführt, so entstehen erwartungsgemäß die *meso*-Formen (NMR) von **1a, b** und **2a, b**. Damit ist sichergestellt, daß bis zur Stufe der freien Carbene **2a, b** der Reaktionsverlauf *racemisierungsfrei* ist. Wegen der hohen Acidität der  $\alpha$ -ständigen Protonen war eine Konfigurationslabilität von **2a, b** nicht auszuschließen gewesen.



Die große Komplexbildungstendenz der N-Heterocyclencarbene<sup>[7]</sup> bestätigte sich auch bei den neuen chiralen Derivaten. So ergibt Hexacarbonylwolfram mit den in situ generierten *(R,R)*-konfigurierten Carbenden **2a, b** bei 25 °C gemäß Gleichung (2) die chiralen Carbenkomplexe *(R,R)-4a, b*. Nach einer Röntgenstrukturanalyse enthält das Naphthyl-Derivat (Abb. 1) zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Ele-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, Dr. G. J. R. Artus  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/289-13473  
E-mail: herrmann@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[\*\*] Heterocyclische Carbene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium L. J. G.), der Bayerischen Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT) und der Volkswagenstiftung gefördert. – 8. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Elison, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C1–C4.

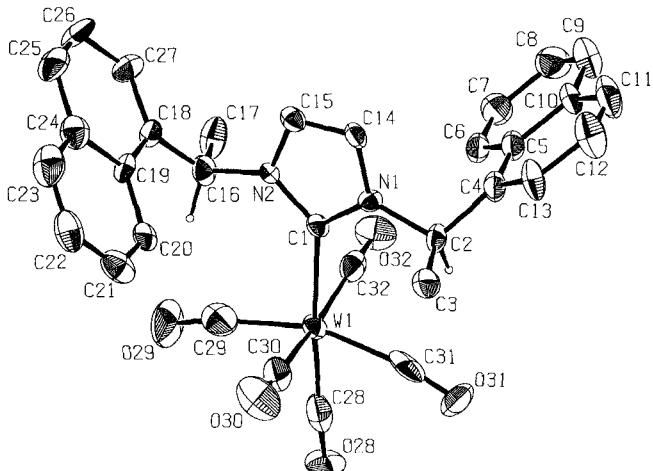
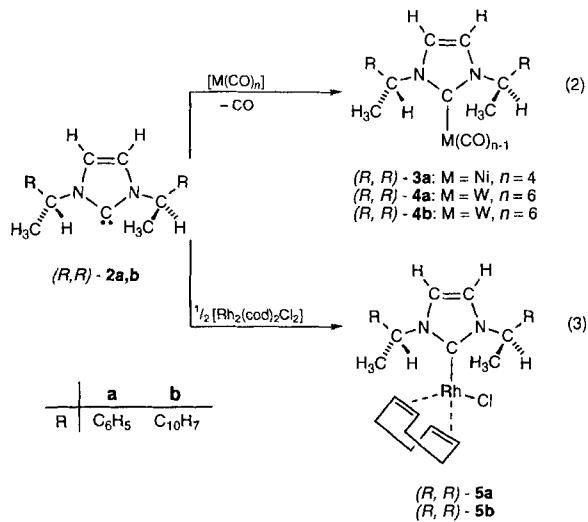
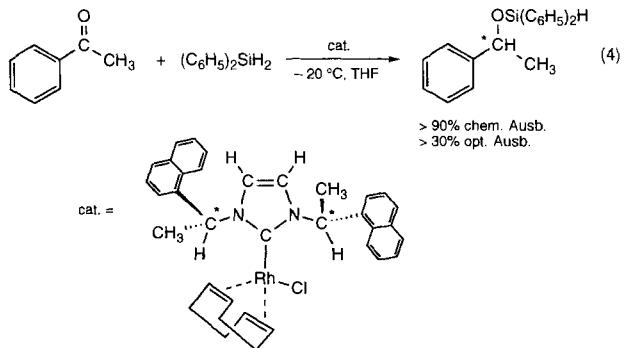


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle des chiralen Wolframkomplexes (*R,R*)-4b im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Unwichtige H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Werte in eckigen Klammern entsprechen dem zweiten unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit): W1-C1 = 2.308(7) [2.298(7)], N1-C1 = 1.359(9) [1.36(1)], N1-C14 = 1.373(9) [1.349(9)], N2-C1 = 1.356(9) [1.37(1)], N2-C15 = 1.37(1) [1.36(1)], C14-C15 = 1.34(1) [1.33(1)], C1-N1-C14 = 111.8(6) [112.9(6)], C1-N2-C15 = 111.0(6) [111.6(6)], N1-C1-N2 = 103.5(6) [101.9(6)], N1-C14-C15 = 106.0(6) [106.3(6)], N2-C15-C14 = 107.7(7) [107.3(6)].

mentarzelle, die sich durch unterschiedliche Stellung des Carbenliganden zum Pentacarbonylmetall-Komplexfragment auszeichnen<sup>[8]</sup>. Der Carben-Wolfram-Abstand C1-W1 ist mit 2.303 Å (Mittelwert) erwartungsgemäß lang und zeigt ebenso wie die IR-spektroskopischen Daten, daß der N-Heterocyclenligand über kein nennenswertes  $\pi$ -Rückbindungsvermögen verfügt<sup>[9]</sup>. Aus (*S,S*)-1a wurde zweistufig auch der Nickel-Komplex (*S,S*)-3a hergestellt<sup>[10]</sup>. Die absolute Konfiguration konnte ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden<sup>[4]</sup>.



Die in Substanz und in Lösung luftstabilen chiralen Rhodiumkomplexe 5a, b bilden sich nach Gleichung (3) in 88% Ausbeute<sup>[11]</sup>. Sie sind thermisch außergewöhnlich stabil (Zersetzungspunkt 202 bzw. 210 °C) und verlieren beim Erhitzen in gängigen Lösungsmitteln den heterocyclischen Carbenliganden bis >100 °C nicht (NMR-Studie). Damit hat dieser neue Komplextyp gute Voraussetzungen als Katalysator für die asymmetrische Synthese geeignet zu sein. Bereits im ersten Testfall, der Hydrosilylierung von Acetophenon gemäß Gleichung (4),



konnte die Erwartung bestätigt werden: Mit Komplex 5b als Katalysator wurden bei nahezu quantitativem Umsatz ein Enantiomerenüberschuß von über 30% erreicht.

Die Komplexe 5a, b sind in der Hydrosilylierung ohne Induktionsperiode auch bei tiefen Temperaturen sofort katalytisch aktiv (Abb. 2). Die Enantiomerenüberschüsse (ee) sind sowohl

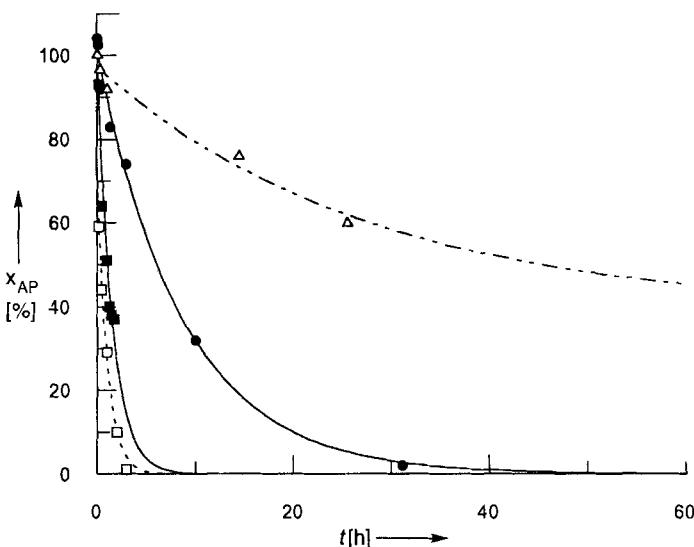


Abb. 2. Katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan: einige Umsatz-Zeit-Kurven.  $x_{AP}$  = Acetophenon-Konzentration. Bedingungen: ● -20 °C, 1% 5b; □ 20 °C, 1% 5b; ■ 0 °C, 1% 5b; △ -20 °C, 0.1% 5b.

von der Katalysatorkonzentration als auch vom Umsatz unabhängig. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß die chiralen N-Heterocyclen-Carbene am Metallzentrum gebunden bleiben, zumal die freien Carbenliganden unter den Katalysebedingungen nicht beständig wären. Die Standzeiten der Katalysatoren sind bemerkenswert hoch: Auch bei Reaktionszeiten von mehr als zwei Wochen erfolgt keine Katalysatorzersetzung.

Die Carbenliganden wurden bewußt so gewählt, daß sie keine funktionellen Gruppen enthalten und etwaige Abbauprodukte, z.B. die Imidazoliumsalze 1a, b, nicht am katalytischen Zentrum koordinieren können. Wird während der Katalyse z.B. durch Säurezusatz absichtlich eine Katalysatorzersetzung eingeleitet, so führt dies zum Verlust der optischen Induktion. Ein Gemisch aus  $[\text{Rh}_2(\text{cod})_2\text{Cl}_2]$  und 1b zeigt zwar hohe Aktivität in der Hydrosilylierung, bewirkt aber keinerlei Enantiomerenüberschüsse; ebensowenig beeinflußt ein einfacher Zusatz von 1b die optische Induktion der Katalysatoren 5a, b. Die optische Induktion ist jedoch deutlich temperaturabhängig und sinkt bei Temperaturerhöhung (Tabelle 1). Die Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist demgegenüber eher gering.

Tabelle 1. Katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan in THF.

Kat.	<i>x</i> (Kat.) [%]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i>	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]	TON
<b>5b</b>	1	-20	1 d	90	26	90
<b>5b</b>	0.2	-20	6 d	90	26	450
<b>5b</b>	0.1	-20	12 d	90	26	900
<b>5b</b>	1	-34	2 d	90	32	90
<b>5b</b>	1	0	4 h	90	12	90
<b>5b</b>	1	20	1 h	90	<5	90
<b>5b</b> [a]	1	-20	24 h	90	26	90
<b>5b</b> [b]	0.1	-20	6 d	90	24	90
<b>5b</b>	1	-20	7 h	60	26	60
<b>5b</b> [c]	1	-20	24 h	60	27	60

[a] Zugabe von 3 Äquivalenten **1b**. [b] Mit 5%  $[\text{Rh}_2(\text{cod})_2\text{Cl}_2]$  versetzt.  
 [c] Methylnaphthylketon statt Acetophenon.

Deutlich bessere Enantiomerenüberschüsse bei der katalytischen Hydrosilylierung konnten bisher nur mit Rhodiumkomplexen mit Chelatliganden erzielt werden. So werden mit Rh/Glucophinit 65% *ee*<sup>[12]</sup>, mit Rh/MPFA 49% *ee*<sup>[13]</sup> und mit Rh/Pybox (ohne Ligandenüberschüß) 83% *ee* erreicht<sup>[14]</sup>.

Trotz der bisher noch nicht zufriedenstellenden *ee*-Werte zeichnet sich für N-Heterocyclencarbene die Eignung als Steuerliganden in der asymmetrischen Homogenkatalyse ab. Aufgrund der Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindung kann auf Ligandenüberschüsse verzichtet werden. Vorteilhaft sind auch die kostengünstige Verfügbarkeit sowie die strukturelle Vielfalt dieser Liganden. Eine wesentliche Verbesserung der optischen Induktion darf von weiterentwickelten, donorfunktionalisierten chiralen Liganden erwartet werden.

## Arbeitsvorschriften

**1a, b:** In einem 500 mL-Rundkolben werden 11.9 g (0.1 mol) (*R*)- oder (*S*)-1-Phenylethylamin in 100 mL Toluol vorgelegt. Unter Wasserkühlung werden 3.00 g (0.1 mol) Paraformaldehyd unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 30 min setzt man bei Eistemperatur ein weiteres Moläquivalent des Amins zu. Dann werden unter andauernder Kühlung 30 mL (0.1 mol) 3.3 n HCl zugetropft, die Kühlung wird entfernt und 40%ige wäßrige Glyoxallösung langsam zugegeben (14.5 mL, 0.1 mol). Man läßt 12 h bei 35–40°C röhren. Die Aufarbeitung erfolgt nach Zugabe von 100 mL Diethylether und 50 mL gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durch Abtrennung der etherischen Phase und Eindampfen der mit Ether gewaschenen wäßrigen Phase im Vakuum. Der Rückstand wird mit 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Rückstand wird mehrfach mit Diethylether gewaschen und wandelt sich dabei in ein schwach gelbliches, sehr hygrokopisches Pulver um. Ausb.: 24.5 g (79%). – Analog wird das Naphthyl-Derivat **1b** aus (*R*)-Naphthylethylamin hergestellt (Ausb. 77%).

**2a, b:** Die Imidazoliumsalze **1a, b** (10 mmol) werden in einem Gemisch aus 20 mL THF und 100 mL Ammoniak bei –33°C mit 10.8 mmol NaH deprotoniert. Die Einsatzstoffe sind schwerlöslich, so daß sich erst während der Deprotonierung klare, gelbe Lösungen ergeben. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird mit THF auf 40 mL aufgefüllt und die so erhaltenen 0.25 M Lösung ohne weitere Aufarbeitung verwendet. – NMR-spektroskopische Charakterisierung (THF/CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$ [C(Carbene)] = 211.2 (**2a**), 210.5 (**2b**).

**3a/4a, b:** Hexacarbonylwolfram (880 mg, 2.5 mmol) bzw. Tetracarbonylnickel (426 mg, 2.5 mmol) werden mit Lösungen der freien Carbene **2a** bzw. **2b** (2.5 mmol) umgesetzt, chromatographiert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Man erhält **3a** (629 g, 63%, farblose Kristalle), **4a** (945 mg, 63%, gelbe Kristalle) bzw. **4b** (525 mg, 29%, gelbe Kristalle).

**5a, b:** 200 mg (0.4 mmol)  $[\text{Rh}_2(\text{cod})_2\text{Cl}_2]$  in 5 mL THF werden mit 3.3 mL (0.8 mmol) der dargestellten Carben-Lösung versetzt. Nach 1 h wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und filtriert. Die Reinigung von **5a, b** erfolgt durch Ausfällen mit *n*-Pentan. Ausb.: 327 mg **5a** (79%) bzw. 441 mg **5b** (71%), gelbe Pulver.

*Beispiel einer katalytischen Hydrosilylierung:* In einem Rollrandglas mit Magnetrührer und Septum werden 25 mg (1 Mol-%) (*R,R*)-**5b**, 500 mL (4.2 mmol) Acetophenon und 100 mg Di-n-butylether (int. Standard) in 1 mL THF gelöst. Das Gemisch wird auf –20°C abgekühlt. Dann werden 0.8 mL (4.2 mmol) Diphenylsilan mit einer Spritze zugegeben. Nach beendeter Reaktion werden 1 mL Methanol und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfinsäure zugesetzt, um den Silylether zu hydrolysieren (20 min). Das Phenylethanol wird durch Kugelrohrdestillation vom Silyl-

ether abgetrennt und NMR-spektroskopisch auf Reinheit überprüft. Die Enantiomerenverhältnisse werden gaschromatographisch bestimmt (Lipodex-A-Säule, 80°C isotherm).

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z 9260]

## Stichworte:

Asymmetrische Katalyse • Carbenkomplexe • Homogene Katalyse • Hydrosilylierung • Rhodiumkomplexe

- [1] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [2] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, DE4447068 (Hoechst AG), **1994**; EP0719758, **1996**; DE4447067 (Hoechst AG), **1994**; EP0719753, **1996**; DE47066 (Hoechst AG), **1994**; EP0721953, **1996**.
- [3] A. A. Griednev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555.
- [4] W. A. Herrmann, L. Goofßen, G. R. J. Artus, *Organometallics*, im Druck.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. Goofßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 229–238.
- [6] (*S,S*)-**2a**: <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF/CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 211.2 (C), 144.3 (Phenyl-CH), 127.1 (*p*-Phenyl-CH), 126.6 (Phenyl-CH), 117.8 (N-CH=), 59.5 (N-CH), 22.3 (CH<sub>3</sub>). (*S,S*)-**2b**: <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.5 (C), 134.4, 131.8, 129.3, 129.0, 126.9, 126.3, 125.9, 124.4, 124.3 (Naphthyl), 118.7 (N-C=), 56.4 (N-CH), 22.2 (CH<sub>3</sub>).
- [7] a) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, E. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184; b) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *122*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **4b** ( $C_{32}H_{24}N_2O_5W$ ):  $M = 700.39 \text{ g mol}^{-1}$ , gelbliche Platte mit Format  $0.05 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 12.481(2)$ ,  $b = 12.349(1)$ ,  $c = 19.073(2)$  Å,  $\beta = 100.14(1)$ ,  $V = 2893.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.61 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 41.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = -100.0(3)$ °, gemessen auf IPDS (STOE) mit Mo<sub>κ</sub>-Strahlung, 240 Aufnahmen im Bereich  $0^\circ < \varphi < 360^\circ$ ,  $\Delta\varphi = 1.5^\circ$ , 5 min Belichtungszeit, Abstand zwischen Detektor und Kristall 80 mm, Meßbereich  $1.42^\circ < \theta < 24.2^\circ$ , 32 746 Reflexe gemessen, 7 außerhalb des dynamischen Bereichs, 0 überlappend, 2690 mit negativer Intensität oder systematisch ausgelöscht, 8569 unabhängige,  $R_{\text{merge}} = 0.06$ , LP-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur durchgeführt mit IPDS-Software, 7699 Reflexe mit  $I > 1.0\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt, 720 Parameter, 10.7 Reflexe pro Parameter, Flack-Parameter = –0.02(1), Chebychev-Polynomgewichtung, Wasserstofflagen berechnet, Restelektronendichte  $1.71 \text{ e \AA}^{-3}$  und  $-2.28 \text{ e \AA}^{-3}$ , GOF = 0.814,  $R = \sum(|F_0| - |F_1|)/\sum|F_0| = 0.035$ ,  $R_w = (\sum w(F_0 - F_1)^2)/\sum w F_0^{2/1/2} = 0.040$ . Es bestehen deutliche Verdachtsmomente dafür, daß **4b** mit einem geringen Prozentsatz von **4a** verunreinigt ist. Die dadurch im Festkörper verursachte Fehlordnung ist wohl der Grund für die teilweise unsinnigen thermischen Auslenkungsparameter in der Struktur von **4b**. Absorptionseffekte können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179122“ 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@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K.-H. Dötz, F. R. Kreißl), VCH, Weinheim **1983**, S. 137–143.
- [10] **3a**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.4–7.2 (überlappende Multipletts, 10 H, Phenyl-H), 6.75 (s, 2 H, HC=), 6.08 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2 H, NCH), 1.73 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 197.8 (CO), 189.2 (CN<sub>2</sub>), 141.0, 128.6, 127.7, 126.7 (Ph-C), 118.4 (NC=), 58.5 (NCH), 20.8 (CH<sub>3</sub>); IR (THF):  $\nu$ (CO) = 2050, 1968 cm<sup>−1</sup>. **4a**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.14–7.29 (m, 10 H, Ph-H); 6.48 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 3 Hz, 2 H, NCH), 6.28 (s, 2 H, HC=), 1.55 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 200.9 (*trans*-CO), 198.5 (*cis*-CO), 180.3 (CN<sub>2</sub>), 141.2 (*p*-Ph-C), 129.4 (Ph-C), 128.6 (Ph-CR), 127.1 (Ph-C), 120.4 (=CH), 60.9 (CH), 21.7 (CH<sub>3</sub>); IR (THF):  $\nu$  = 2060, 1927 cm<sup>−1</sup>.
- [11] **5b**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 1 H, Naphthyl-H), 8.58 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 1 H, Naphthyl-H), 8.0–7.0 (m, 12 H, Naphthyl-H), 7.22 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2 H, N-CH), 7.01 (m, 2 H, HC=), 4.8 (m, 2 H, cod-CH), 4.19 (m, 1 H, cod-CH), 3.39 (m, 1 H, cod-CH), 2.5–1.0 (m, 8 H, cod-CH<sub>2</sub>), 2.03 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183.5 (d,  $J = 51$  Hz, CN<sub>2</sub>), 141.0, 136.4, 133.8, 131.0, 130.1, 129.0, 128.8, 128.5, 127.7, 127.2, 126.7, 126.1, 125.3, 125.1, 124.9, 123.8, 123.7, 121.4 (Naphthyl-C), 119.3 (N-CH), 118.6 (N-CH), 98.4 (d,  $J = 7$  Hz, cod-CH), 97.6 (d,  $J = 7$  Hz, cod-CH), 70.0 (d,  $J = 5$  Hz, cod-CH), 66.5 (d,  $J = 5$  Hz, cod-CH), 57.2 (N-CH), 55.2 (N-CH), 32.5, 32.0 (cod-CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 22.8 (cod-CH<sub>2</sub>).
- [12] T. H. Johnson, K. C. Klein, S. Thomen, *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 37–40.
- [13] I. Ojima, K. Hirai in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, S. 103–113.
- [14] H. Brunner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. **1952**, Band E 21, Thieme, Stuttgart, **1995**, S. 4074–4081.