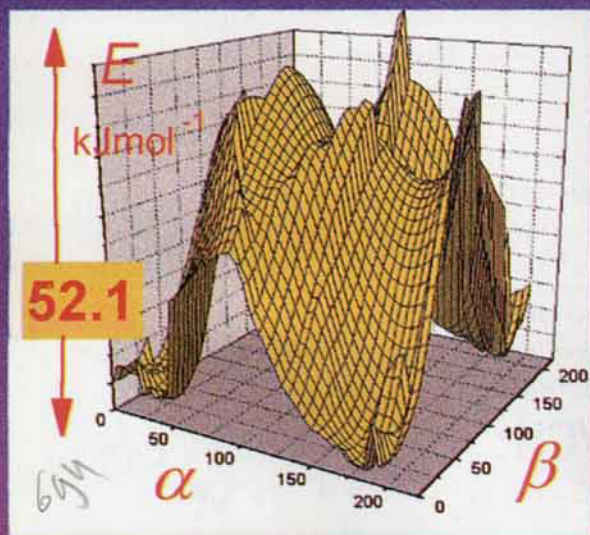
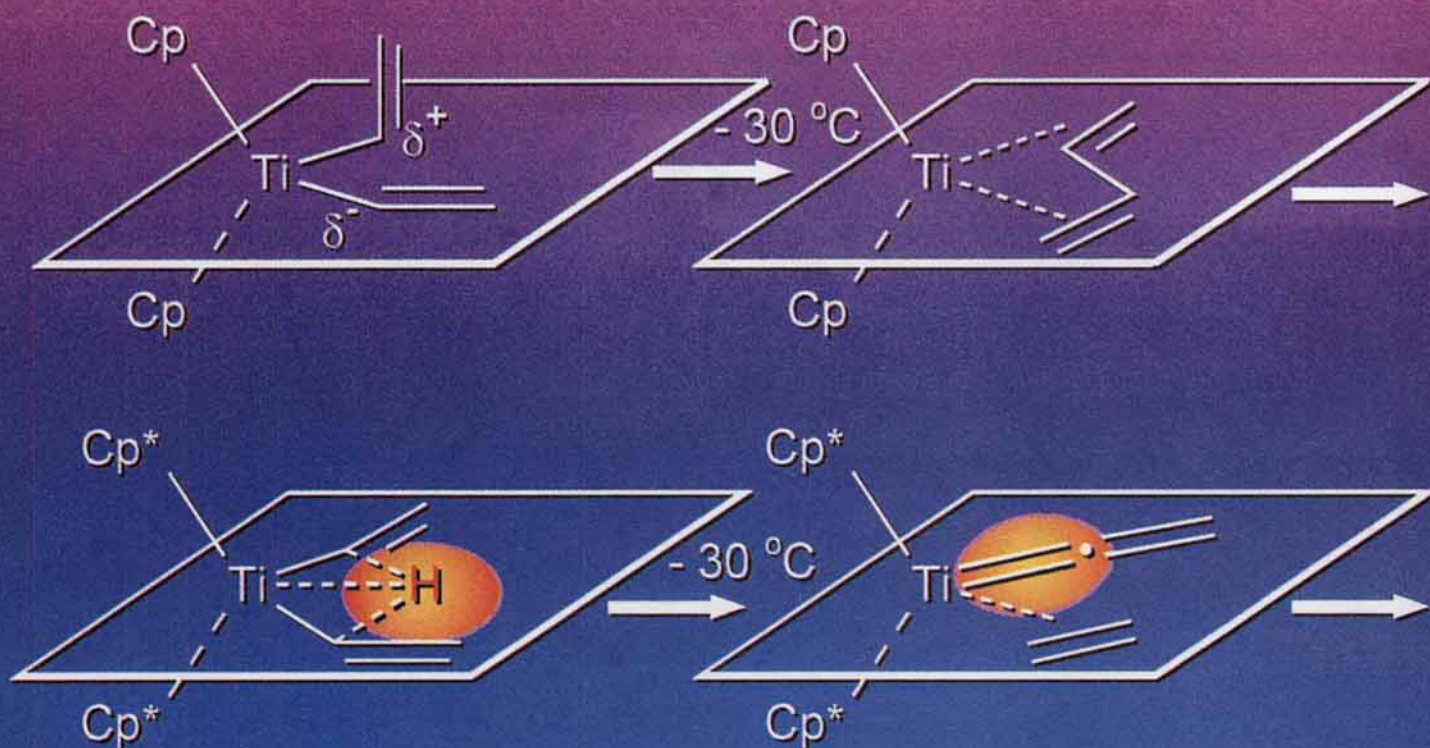
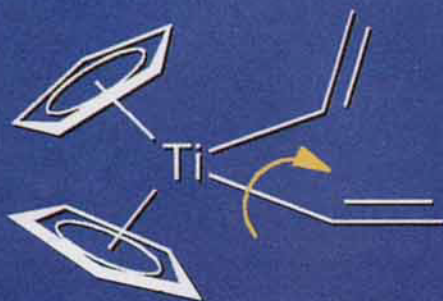


Rotationsbarrieren um M-C- σ -Bindungen entscheiden über das Reaktionsverhalten von 1-Alkenylmetallverbindungen



Ergebnisse aus MMX-Kraftfeldrechnungen

Carbenoide Komplexverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle – Synthesen von und mit kurzlebigen Synthesebausteinen

Rüdiger Beckhaus*

Professor Dr. Dr. Karl-Heinz Thiele gewidmet

Das Verhältnis zwischen thermodynamischer Stabilität und kinetischer Labilität von σ -Organoübergangsmetallverbindungen, verbunden mit dem Verständnis des subtilen Wechselspiels zwischen Zentralmetall, Liganden und Substraten, hat die Planbarkeit metallorganischer Synthesen erhöht. Im folgenden werden neue Erkenntnisse über intermediäre und isolierbare Synthesebausteine elektronenarmer Übergangsmetalle mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf Verbindungen mit Titan-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegt. Die Herstellung von Verbindungen dieser Klasse ist wesentlich durch H-Übertragungen ausgehend von gut zugänglichen Alkyl- und Alkenylderivaten geprägt. Die präparative Nutzung von $[L_2Ti(CHR_2)R]$ -Derivaten als Quellen für $[L_2Ti=CR_2]$ -Intermediate sowie deren Eigenschaften werden diskutiert. Die

Übertragung auf Vinyltitanverbindungen $[L_2Ti(CH=CH_2)R]$ eröffnet den Zugang zu kurzlebigen Allen-Derivaten $[L_2Ti=C=CH_2]$ eines elektronenarmen Übergangsmetalls. Die Reaktivität dieser Synthesebausteine ist maßgeblich durch die Nucleophilie der α -C-Atome sowie durch die räumliche Orientierung der π -Bindungsebenen geprägt. Die Produkte zahlreicher Cycloadditionen mit ungesättigten Substraten konnten über $[L_2Ti=C=CH_2]$ -Intermediate erstmals isoliert und charakterisiert werden. Damit lassen sich unter anderem Eigenschaften vielfältiger metallacyclischer Ringsysteme mit denen aus der „Tebbe-Grubbs-Chemie“ vergleichend diskutieren. In diesem Zusammenhang werden die Eigenschaften metallacyclischer Vierringe in Abhängigkeit von den jeweiligen Substitutionsmustern vorgestellt. Dazu zählen besonders die erstmals durch Cycloaddition des

$[Cp^*_2Ti=C=CH_2]$ -Intermediates mit Cumulen und Metallcarbonylen erhaltenen Metallaioxetane, deren unterschiedliches Cycloreversionsverhalten eine Einteilung in klassische und nichtklassische Verbindungen ermöglicht. Zahl und Position der exocyclischen Doppelbindungen bestimmen weitgehend die Reaktivität der gebildeten Metallacyclen. Mit den Diskussionen der sich aus Titanmethylen- und -vinyliden-Bausteinen ableitenden Folgeprodukte soll ein aktueller Forschungsbericht über die Herstellung und Nutzung von Carben-Komplexen und Carbenintermediaten der Metalle der 4. Nebengruppe gegeben werden.

Stichworte: Carbenkomplexe • Cycloadditionen • Metallacyclen • Titan • Vinylidenkomplexe

1. Einleitung

Auf der Suche nach neuen Syntheseprinzipien, nach neuen Verfahren zur stöchiometrischen oder katalytischen Stoffumwandlung, nach Reaktionsabläufen, die eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hoher Reaktivität gewährleisten, erweist sich die metallorganische Chemie als wesentlicher Innovationsträger. War die metallorganische Chemie der „Gründerjahre“ (1955–1975^[1]) durch die Suche nach stabilen, isolierbaren Verbindungen sowie nützlichen Ligand- und Strukturtypen geprägt,^[2–9] so sind es heutzutage vielfältige Folgereaktionen und Anwendungen, die den Reiz aktueller Forschungen begründen. Galt es

doch, thermische Umwandlungen von Organometallverbindungen als mit einem negativen Image belegte „decomposition pathways“ zu vermeiden, während man sich heute anschickt, derartige Reaktionen in zunehmendem Maße für präparative Anwendungen auszunutzen. Als symptomatisch für diese Denkweise darf die Einordnung von Zersetzungsreaktionen am Ende einschlägiger Übersichtsartikel gewertet werden.^[8, 9]

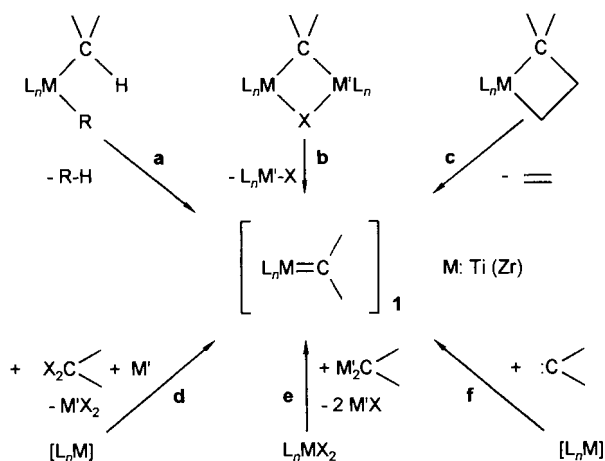
Transition organometallic chemistry is so exciting today—every new issue of our favorite journal brings news, from Novosibirsk or Mülheim or College Station, of a dozen new structures, twice as many reactions. Not only can we make molecules, and often see their structures, but we begin to understand the intricate, beautiful patterns in which they move, what is easy and what is difficult for them to do.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Beckhaus
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

R. Hoffmann, S. D. Wijeyesekera, S.-S. Sung^[10]

Die Thermolyse von metallorganischen Verbindungen bis zu deren vollständiger Zerlegung – eine Reaktion, die in den Materialwissenschaften z. B. zur Vergütung von Oberflächen oder zur Herstellung neuartiger Verbindungen und Legierungen verwendet wird – wird in diesem Beitrag ausgespart.^[11–18] Vielmehr sollen hier neue Erkenntnisse über Alkyl- und Alkenylderivate elektronenarmer Übergangsmetalle hinsichtlich ihrer carbenoiden Eigenschaften vorgestellt werden. Besonderes Augenmerk gilt dabei isolierbaren Komplexen mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sowie neuartigen Abfangprodukten kurzlebiger Carben-Komplexe der Metalle der Titangruppe, womit der Kenntnisstand bisher veröffentlichter Monographien erweitert wird.^[19–27]

In Anlehnung an den von Köbrich geprägten Begriff „Carbenoide“, hervorgegangen aus Arbeiten über α -Halogen-substituierte Organolithiumverbindungen,^[28–33] sollen unter carbenoiden Verbindungen der Übergangsmetalle solche verstanden werden, deren Reaktivität durch die primäre Bildung eines Carben-Komplexes geprägt ist. Dieser kann dabei sowohl eine isolierbare Verbindung als auch ein kurzlebiges Zwischenprodukt sein. Verschiedenste Bildungsreaktionen von Carben-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle deuten ein breites Synthesepotential an (Schema 1). Präparative Anwendun-



Schema 1. Herstellungsmöglichkeiten a–f von Komplexen I mit M-C-Doppelbindungen.

gen von Carben-Komplexen, die über den Weg a gebildet wurden, sind im Vergleich zu solchen, die über Weg b erhalten wurden, oftmals verbunden mit höheren Umsätzen und Selektivitäten sowie größeren Spielräumen hinsichtlich der Reaktionsmedien, der Substituenten am Carbenliganden und der Tolerierbarkeit funktioneller Gruppen, sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen.

Obwohl α -H-Eliminierungen seit der Entdeckung der Carben-Komplexe vom Schrock-Typ^[34, 35] etabliert sind, hat diese Methode zur Bildung von I^[36–53] (Weg a) sich erst in jüngster Zeit für elektronenarme Übergangsmetallkomplexe nutzbringend anwenden lassen, ganz im Gegensatz zur breiten Anwendung von Dimetallverbindungen,^[54–60] von denen z. B. das Tebbe-Reagens ($L_n M'X = Me_2AlCl$; Weg b)^[24, 61–69] in der Organischen Chemie sehr gut etabliert ist. Auch die sich vom Tebbe-Reagens ableitenden Metallacyclobutane, die vorrangig in der Arbeitsgruppe Grubbs untersucht wurden,^[70–72] erweitern das Bild carbenoider Übergangsmetallverbindungen (Weg c). Daneben kommen Reagentien zum Einsatz, deren aktive Spezies nur aus den Reaktionsprodukten, wie bei Verwendung des Takai-Reagens (Weg d),^[21, 73–75] abgeleitet werden kann. Auch führt die Übertragung geminaler Dimetallverbindungen (Weg e) zur Bildung von Intermediaten mit Ti-C-Doppelbindungen.^[76, 77] Neue Impulse ergeben sich aus der direkten Komplexierung stabiler Carbenliganden (Weg f).^[78, 79] Entsprechend den aufgezeigten Bildungswegen von Carben-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle sollen diese zunächst diskutiert werden.

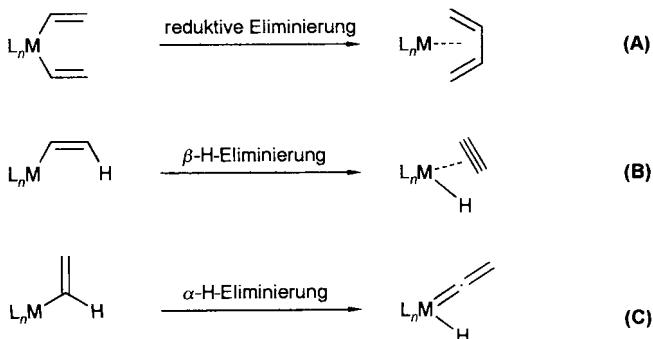
2. Zur Reaktivität von Alkyl- und Alkenylderivaten der Metalle der Titangruppe

Seit der Entdeckung stabiler homo- und heteroleptischer Alkylverbindungen der Metalle der Titangruppe kennt man auch deren leichte Zersetzung unter H-Übertragung.^[80–86] Für Verbindungen mit β -H-freien Liganden dominieren dabei α -Hydrid-Eliminierungen.^[87, 88] Das thermische Reaktionsverhalten von σ -Organometallverbindungen spiegelt sich besonders in der Chemie von 1-Alkenyl-, speziell von σ -Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle wider. Für keine andere Verbin-

Rüdiger Beckhaus, geboren 1955 in Boizenburg/Elbe, schloß sein Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg 1980 mit einer Diplomarbeit über Organokupferverbindungen ab und promovierte 1984 bei Prof. Dr. K.-H. Thiele über Komplexe des niedervalenten Titans und Zirkoniums. Mit der 1991 vorgelegten Habilitationsschrift „Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle“ wurden die Grundlagen für das derzeitige Arbeitsgebiet über carbenoide Verbindungen der Metalle der Titangruppe geschaffen. Diese Untersuchungen wurden in einem Forschungsaufenthalt als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat an der Technischen Universität München bei Prof. Dr. P. Hofmann (1990/1991) weiter ausgebaut. Es folgte 1991/1992 die Vertretung einer C3-Professur an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen und ein Forschungsaufenthalt am California Institute of Technology bei Prof. Dr. R. H. Grubbs (1994). Der Autor ist Heisenberg-Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft und seit 1992 als Privatdozent am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen tätig. Das Hauptarbeitsgebiet bildet dabei die metallorganische Chemie elektronenarmer Übergangsmetalle aus koordinationschemischer und katalytischer Sicht.

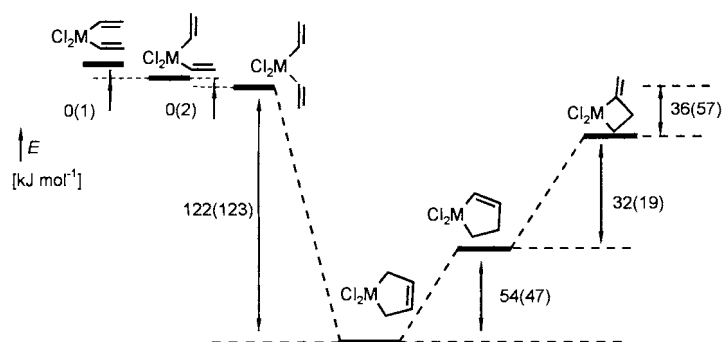


dungsklasse lassen sich alle typischen Zerfallswege von M-C- σ -Bindungen^[89] durch eine subtil abgestimmte Wahl der Metall- und Ligandenkonstellation realisieren.^[90] So werden aus den Divinylverbindungen des unsubstituierten Zirconocens und Hafnocens oder aus $[(C_5H_4R)_2Zr(CH=CH_2)_2]$ -Derivaten ($R = Me, Et, iPr, PhCH_2$)^[91–93] Dien-Komplexe durch reduktive Eliminierung gebildet (Schema 2A).^[94–96] Hingegen rea-



Schema 2. Reaktionsmöglichkeiten von 1-Alkenylmetallverbindungen.

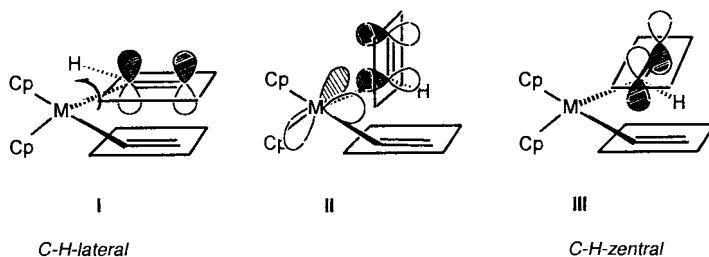
gieren substituierte 1-Alkenylzirconiumverbindungen,^[97] permethylierte $[Cp_2^*Zr(CH=CH_2)_2]$ -Komplexe^[98–100] ($Cp^* = C_5Me_5$) sowie sperrig substituierte $[Cp_2^*Zr(CH=CH_2)_2]$ -Derivate ($Cp^* = tBuC_5H_4, tBuC_5H_3, iPr_3C_5H_2$)^[91, 92] im Sinne einer primären β -H-Eliminierung (Schema 2B) zu Metallacyclopenten. Die wohl interessanteste Reaktion in dieser Chemie ist die schon unterhalb Raumtemperatur quantitativ in situ ablaufende Umwandlung von $[Cp_2^*Ti(CH=CH_2)_2]$ zum Methylentitanacyclobutan $[Cp_2^*TiC(=CH_2)CH_2CH_2]$,^[101] charakterisiert durch das Auftreten eines Vinylidenintermediates (Schema 2C). Diese Reaktion zählt damit zu den wenigen Beispielen, in denen eine α -H- gegenüber einer β -H-Eliminierung bevorzugt ist.^[102–104] Insgesamt werden die jeweiligen Reaktionswege dabei stets mit hoher Selektivität durchlaufen. Vom Standpunkt der Thermodynamik sollte die reduktive Eliminierung von Vinylgruppen bevorzugt sein, wie dies aus ab-initio-Rechnungen abzuleiten ist (Schema 3).^[105] Kinetische Faktoren können aber den Reaktionsablauf besonders dann in andere Richtungen lenken, wenn der Metallkomplex nur sehr schwer reduziert werden kann, wenn Kohlenwasserstoffliganden mit acideren Wasserstoffatomen eingesetzt werden oder wenn die 1-Alkenylgruppen nur eingeschränkt drehbar sind. Besonders die letzte Frage vermittelt uns einen Einblick in die Reaktivität



Schema 3. Ergebnisse aus ab-initio-Rechnungen zu $[Cl_2M(CH=CH_2)_2]$ -Umwandlungsprodukten (Pseudopotential-Basisatz nach Stevens, Basch und Krauss; $M = Ti, Zr$; Werte für Titanverbindungen in Klammern).

von M-C- σ -Bindungen elektronenarmer Übergangsmetalle. Es bedarf einer detaillierten Betrachtung, um zu verstehen, warum die Divinylverbindung $[Cp_2Zr(CH=CH_2)_2]$ ($Cp = C_5H_5$) bereits in situ quantitativ zum Dien-Komplex $[Cp_2Zr(\eta^4-C_4H_6)]$ reagiert, aber Substitutionen am Alkenyl- oder am Cyclopentadienylrest zu β -H-Eliminierungsprodukten führen.^[97] Aus den mit 1-Alkenyl-Komplexen vergleichbaren Phenylzirconiumderivaten $[Cp_2ZrPh_2]$ ($Ph = C_6H_5$) entstehen unter thermischen Bedingungen Arine (β -H-Eliminierung)^[106–109] und unter photochemischen Bedingungen Produkte der reduktiven Eliminierung von Diphenyl.^[110] Warum entscheidet nun aber gerade die Frage der freien Drehbarkeit einer Alkenylgruppe über die Art der Reaktionsprodukte?

Im bevorzugten Rotamer des Komplexes mit am pseudotetraedrischen $[Cp_2M]$ -Komplexfragment gebundenen 1-Alkenyl-Liganden kann das zentrale Metallatom sein Elektronendefizit durch p_π - d_π -Wechselwirkungen mit der Vinylgruppe ausgleichen. Wegen der starren Ausrichtung der Grenzorbitale in der Spiegelebene des gewinkelten Metallocenfragmentes^[111] sind aber entsprechend effektive Wechselwirkungen nur beim Rotamer **II** möglich (Schema 4). Die Eigenschaften der Rotamere **I**

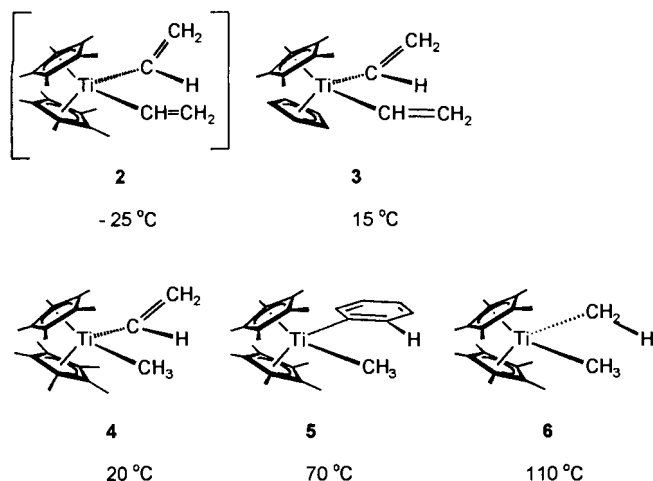


Schema 4. Rotamere von 1-Alkenyl-substituierten pseudotetraedrischen $[Cp_2M]$ -Fragmenten. $M = Ti, Zr, Hf$.

(*C-H-lateral*) und **III** (*C-H-zentral*) werden in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Orientierung der dabei betrachteten C-H-Bindung ähnelt der von Acylgruppen in $[Cp_2Zr]$ -Komplexen.^[112] Durch Koordination der gedrehten Alkenylgruppe in **II** an ein weiteres Übergangsmetallzentrum läßt sich die erwartete Verkürzung der M-C-Bindung nachweisen.^[113] Für Divinylverbindungen bewirkt eine Wechselwirkung vom Typ **II** eine ungleiche Ladungsverteilung an den α -Kohlenstoffatomen,^[105] wodurch die spontane thermische reduktive Eliminierung durch die sich bildenden elektrophilen und nucleophilen α -C-Atome begünstigt wird. Werden diese Rotationsmöglichkeiten durch Substituenten eingeschränkt, so bevorzugt das zentrale Metallatom Wechselwirkungen mit benachbarten C-H-Bindungen statt der beschriebenen d_π - p_π -Wechselwirkung. Experimentell läßt sich für ähnliche Phenylverbindungen $[L_2TiPh_2]$ eine Einschränkung der Rotation um die Ti-C- σ -Bindung mit zunehmender Substitution der Cp-Liganden nachweisen.^[114] Verantwortlich für diesen Effekt ist der verkleinerte Koordinationsöffnungswinkel permethylierter *bent*-Metallocenfragmente $[Cp_2^*M]$ im Unterschied zu nichtmethylierten Derivaten $[Cp_2M]$ (z. B. $[Cp_2Zr]$: 95° ; $[Cp_2^*Zr]$: 55° ^[115]). Für die Chemie der Vinylzirconiumverbindungen bedeutet diese Verkleinerung des Öffnungswinkels den Übergang von der quantitativen Bildung von Dien-Komplexen durch reduktive Eliminierung zur primären β -H-Eliminierung durch eine bevorzugte Wechselwir-

kung der β -Vinyl-C-H-Bindung mit dem Metallocenfragment^[116, 117] und zur damit eingeleiteten Bildung von Metallacyclopenten.^[90, 98]

Im Unterschied zu den Zirkoniumverbindungen dominieren bei Titankomplexen α -H-Übertragungen. Die dazu notwendigen Temperaturen steigen mit abnehmender sterischer Überfrachtung an (siehe 2 und 3), während H-Eliminierungen aus Phenyl-^[118] oder Alkylderivaten^[87] höhere Temperaturen erfordern (Schema 5). Die ausgesprochen milden Bedingungen für α -H-Eliminierungen aus 1-Alkenyltitanverbindungen ermöglichen es, für das sich bildende Titanaallen $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ die Chemie eines zu den $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{CR}_2]$ -Intermediaten „cumulogen“ Titancarbens aufzuzeigen.^[119]



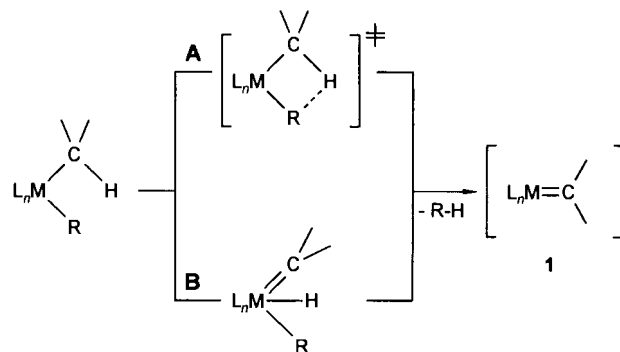
Schema 5. Temperaturen beginnender H-Eliminierungen ausgewählter Titanocen-Komplexe.

Metalla-allene $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2]$ dominieren als Paradebeispiele für die komplexchemische Stabilisierung reaktiver Moleküle^[120] weite Bereiche der metallorganischen Chemie elektronenreicher Übergangsmetalle.^[23, 121–123] Im Unterschied dazu sind isolierbare Vinyliden-Komplexe der Metalle der Titangruppe bislang unbekannt, auch wenn vielfältige Abfangreaktionen^[90, 98, 101, 118, 124–131] sowie katalytische^[132] und präparative Anwendungen^[131–136] deren kurzzeitige Existenz belegen. Analoge α -H-Übertragungen unter Beteiligung von Vinylgruppen, wie im Fall der Bildung von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$, wurden bislang nur in wenigen Fällen nachgewiesen ($[\text{Cp}_2^*\text{Ta}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{H})]$,^[104] $[\text{CpIr}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{H})_2]$,^[137]). Neben den Synthesen von Vinyliden- aus Vinylverbindungen ist auch die Umwandlung von Allylderivaten des Tantal^[138] sowie die Desoxygenierung von Keten-Komplexen des Niobs mit Isonitrilen beschrieben.^[139]

3. Isolierbare und intermediäre Carben-Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle

3.1. H-Eliminierungen zur Bildung von $[\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2]$ -Komplexen (Schema 1, Weg a)

α -H-Eliminierungen verlaufen immer dann besonders bereitwillig, wenn bei hoher sterischer Überfrachtung die Übertragung eines α -Wasserstoffatoms auf einen carbanionischen Acceptorliganden möglich ist. Diese Übertragung verläuft intramolekular. Die Reaktionen sind erster Ordnung bezüglich der Organo-Komplexe der Metalle der Titangruppe und können über eine cyclische Zwischenstufe mit C-H-Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt oder über ein Hydridintermediat verlaufen (Schema 6, Weg A bzw. B).



Schema 6. Verlauf von α -H-Eliminierungen.

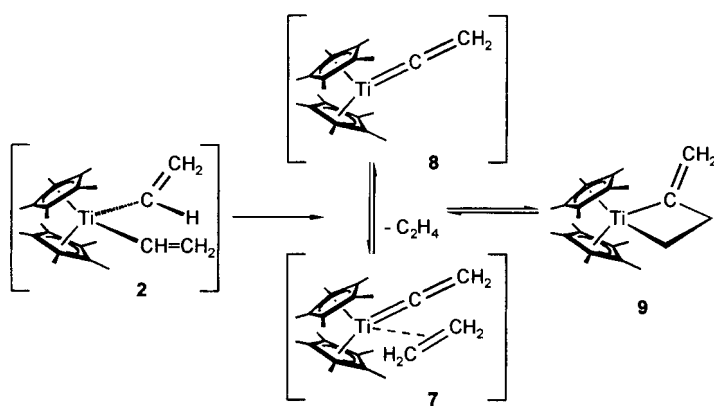
Sowohl die Werte für die Aktivierungsenthalpie als auch die für die -entropie sind charakteristisch für eine σ -Bindungsmetathese, die sich durch negative ΔS^\ddagger -Werte, d. h. durch einen hohen Ordnungszustand im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, auszeichnet.^[87, 88, 140] Beim Vergleich der Aktivierungsenthalpien (Tabelle 1) wird deutlich, daß α -H-Abstraktionen bei Neopentylverbindungen^[141] erwartungsgemäß leichter verlaufen als bei Methylderivaten.^[87] Die Werte für die Aktivierungsentropie deuten auf einen höheren Ordnungszustand hin, entsprechend einer geringeren Beweglichkeit für Neopentyl-, Aryl- oder Vinylderivate im Vergleich mit Methyl- oder Benzylverbindungen. Die ausgeprägten Isotopieeffekte $k_{\text{H/D}}$ in Verbindung mit negativen ΔS^\ddagger -Werten sind im Einklang mit einem cyclischen Übergangszustand^[87, 88, 118, 142–145] (Schema 6, Weg A). Im Unterschied dazu betragen die $k_{\text{H/D}}$ -Werte bei Hydridzwischenstufen (Schema 6, Weg B) etwa 1.^[146] Die Halbwertszeit liegt für die Thermolyse von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ bei 20 °C zwischen 20 und 56 min. Das sich bildende $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CHCMe}_3]$

Tabelle 1. Ausgewählte kinetische Parameter von H-Eliminierungen.

Edukt	Abgangsgruppe	Intermediat oder Produkt	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$k_{\text{H/D}}$	Lit.
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$	HCH ₃	$[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$	–	–	9–10	[142]
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$	HCH ₂ CMe ₃	$[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CHCMe}_3]$	76.2(5)	–49.8(8)	–	[141]
$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)]$ 4	HCH ₃	$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ 8	87.9(5)	–21(4)	5.1	[118]
$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{Ph})(\text{CH}_3)]$ 5	HCH ₃	$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4)]$	96.4(7)	–41(9)	5.7	[118]
$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ 6	HCH ₃	$[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{CH}_2]$	115.5(3)	–11.7(7)	2.9	[87]
$[\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	HCH ₂ Ph	$[\text{Cp}_2^*\text{Hf}=\text{CHPh}]$	142.4(4)	4.2(4)	3.1	[88]
$[(\text{ArO})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	HCH ₂ Ph	$[(\text{ArO})_2\text{Ti}=\text{CHPh}]$	96.3(4)	–54.4(9)	–	[143]

kann mit Phosphanen abgefangen oder durch andere Reaktionen, wie intermolekulare C-H-Aktivierungen, umgesetzt werden.^[141] Die für α -H-Eliminierungen günstige hohe sterische Überfrachtung kann durch die Organoreste (z. B. Neopentyl) oder sterisch anspruchsvolle Liganden erreicht werden. Neben sperrig substituierten^[91] oder permethylierten Cyclopentadienylresten erfüllen z. B. auch substituierte Alkoxide^[143, 147] oder Amide^[148] diese Forderung.

Als besonders vorteilhaft zur Bildung des Vinylidenintermediates **8** erweist sich die hohe Selektivität der Methaneliminierung aus der Vinylmethyltitanverbindung **4**.^[118] Zuvor war bereits die spontane intramolekulare H-Übertragung zwischen zwei Vinylgruppen in **2** gefunden worden,^[98] welche unter Bedingungen verläuft, die eine Isolierung von **2** verhindern. Der sich so bildende Vinyliden-Ethylen-Komplex **7** reagiert quantitativ zum Methyltitanacyclobutan **9** (Schema 7).^[90, 101, 119, 129, 149]



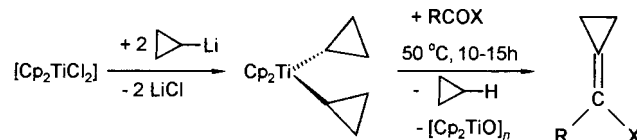
Schema 7. Synthese des Methyltitanacyclobutans **9** durch Umlagerung von **2**.

Der für die Bildung von **8** aus **4** notwendige cyclische Übergangszustand (Schema 6, Weg A) kann sich nur bilden, wenn die Vinylgruppe wie im Rotamer **III** (*C-H-zentral*) vorliegt. Kern-Overhauser-Effekt-Messungen ergaben aber für **4**, daß die Vinylgruppe ausschließlich wie im Rotamer **I** (*C-H-lateral*) orientiert ist.^[150] Diese Konformation dominiert auch in Kristallstrukturen ähnlicher Komplexe.^[124, 126, 127] Eine Drehung der Vinylgruppe (**I** \rightarrow **III**) in **4** geht einher mit der sofortigen Eliminierung von Methan. Damit resultiert aus der Rotation der Vinylgruppe um die M-C- σ -Bindung ein wesentlicher Beitrag zur Aktivierungsenergie der Umsetzung **4** \rightarrow **8**.^[151]

α -H-Übertragungen gehen meist agostische Wechselwirkungen voraus.^[152, 153] Als verlässliche Methode zu deren Nachweis darf die IPD-Methode (IPD = Isotopic Perturbation of Degeneracy^[154, 155]) gewertet werden. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Δ_1 - und Δ_2 -Werte läßt auf die Stärke der agostischen Wechselwirkung schließen. Die Ursache für diesen Effekt ist darin zu suchen, daß der leichtere Kern (H) bevorzugt die agostische Position $M \leftarrow H-C$ gegenüber der alternativen Wechselwirkung $M \leftarrow D-C$ einnimmt. Die Alkylgruppen haben in Elektronenmangel-Komplexen der Übergangsmetalle oft infolge von C-H-M-Wechselwirkungen veränderte Strukturen. Dies trifft besonders für oktaedrische d^0 -Komplexe und weniger für tetraedrische d^0 -Komplexe zu.^[156] Untersuchungen zu Substituenteneinflüssen ergaben, daß π -Donoren agostische Wechselwirkungen abschwächen, während π -Acceptoren diese ver-

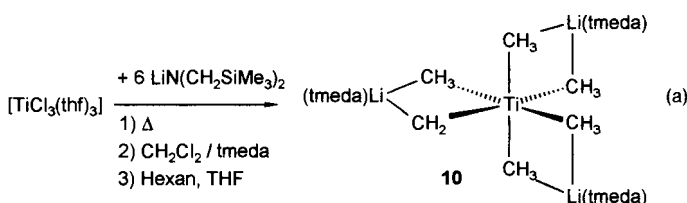
stärken, besonders wenn der Ligand und die C-H-Bindung *trans*-ständig sind.

Durch selektive α -H-Eliminierungen können auch substituierte Alkenylierungsreagentien $[L_nTi=CHR]$ gebildet werden ($R = Ph$,^[37] *t*Bu,^[157] SiMe₃,^[38, 41]). So entsteht bei der Thermolyse von $[Cp_2Ti(CH_2Ph)_2]$ ^[85, 158] mehr Toluol (Produkt der α -H-Eliminierung) als Dibenzyl (Produkt der reduktiven Eliminierung; Toluol:Dibenzyl = 9,4:1).^[37] Wie anhand der Umsetzung von Bicyclopopyltitanocen-Komplexen deutlich wird,^[39] können selbst β -H-haltige Verbindungen gespannter Ringsysteme zur „Alkyldicyclopropanierung“ in Carbonylolefinierungen genutzt werden (Schema 8).



Schema 8. Alkyldicyclopropanierung über Ti=C-Intermediate.

Außer den beschriebenen α -H-Eliminierungen treten auch komplexe Reaktionsabläufe unter Bildung carbenoider Verbindungen der Titangruppe auf. So liefert die Umsetzung von $[TiCl_3(thf)_3]$ mit $[(Me_3Si)_2N]Li$ neben $\{[(Me_3Si)_2N]_3Ti\}$ die farblose, diamagnetische Verbindung **10**^[159] [Gl (a); tmeda =

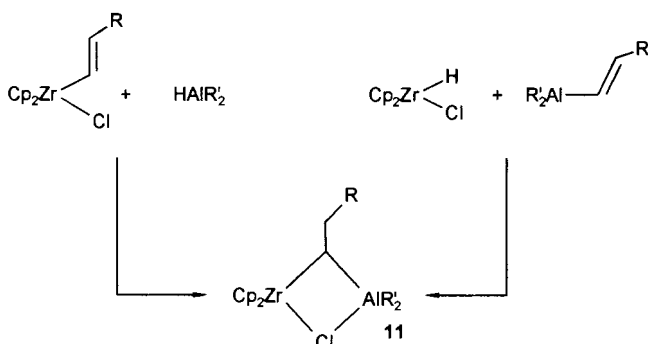


N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin]. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß in **10** die Methyl- und die Methylengruppen rasch austauschen. Im Kristall liegt eine monomere $[Ti(\mu-CH_3)_5(\mu-CH_2)]$ -Einheit mit einem mit Kohlenstoffatomen regulär oktaedrisch umgebenen Titanzentrum vor. Die Ti-C-Abstände sind ungewöhnlich lang (2.615(4) Å; siehe Tabelle 2) und liegen damit außerhalb bindender Wechselwirkungen. Aus dem ermittelten, vergleichsweise kurzen Ti-H-Abstand (2.229 Å) läßt sich ableiten, daß die Kohlenstoffatome über H-Brücken an das Titanatom gebunden sind. Damit entzieht sich aber auch die Methylenbrücke einem direkten Nachweis.

3.2. Kohlenwasserstoffverbrückte Dimetallverbindungen als carbenoide Reagentien (Schema 1, Weg b)

Während das Tebbe-Reagens als effizientes und nützliches Methylierungsmittel bereits in anderen Arbeiten ausführlich diskutiert wurde,^[24, 61–63, 66, 68, 69, 160] sind homologe Metallverbindungen oder substituierte Alkenylierungsmittel über den Weg b nicht direkt zugänglich. Eine Möglichkeit zur Herstel-

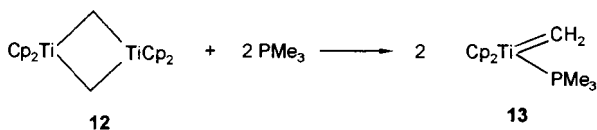
lung alkylidenverbrückter Zr-Al-Komplexe besteht in der Umsetzung von Alkenylzirconium- oder -aluminiumverbindungen mit entsprechenden Metallhydriden^[161] (Schema 9). Eine Röntgenstrukturanalyse von **11** ergab einen auffallend kurzen



Schema 9. Synthese der μ -Alkyliden-Zirkonium-Aluminium-Verbindungen **11**.

Zr-C-Abstand (2.158(2) Å), gleichbedeutend mit einem ausgeprägten Alkylidencharakter dieser Verbindung. Darüber hinaus ist die Zr-Cl-Bindung deutlich länger. Die Bildung von Zr=C-Spezies gelingt durch Abspaltung von ClAl*i*Bu₂ mit Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid.^[162]

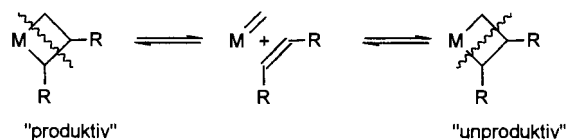
Dititanacyclobutane (Bismethylen-Komplexe) vom Typ **12** reagieren rasch und quantitativ mit PMe₃ zu **13**.^[57] Mit PEt₃, PBu₃ und PPh₃ kann keine Stabilisierung des Carben-Komplexes erreicht werden. Die Spaltung von Bis- μ -methylene-Komplexen versagt aber bei anderen Metallkombinationen wie Ti-Zr, Zr-Zr oder Ti-Si.^[57, 163–166]



3.3. Cycloreversionen von Metallacyclobutanen (Schema 1, Weg c)

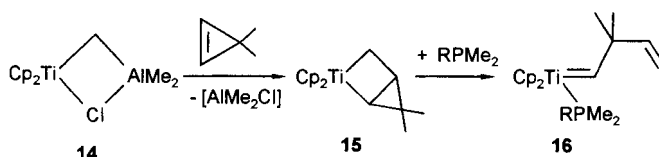
Außer mit dem Tebbe-Reagens als Quelle für ein wirksames Methylenierungsreagens ist auch mit Titanacyclobutanen der Verzicht auf zusätzliche, Lewis-saure Komponenten wie [Me₂AlCl·L] möglich. Für die Synthese der Titanacyclobutane lassen sich die Verfahren nach Grubbs mit dem Tebbe-Reagens,^[58, 66, 70, 131, 135, 167–177] nach Bickelhaupt et al.^[54, 178–181] vorzugsweise mit 1,3-Di-Grignard-Verbindungen oder über Allyl-Komplexe nach Casty und Stryker^[182] nutzen. In Hinblick auf die vielfältigen Anwendungen können über Titanacyclobutane auch substituierte^[170] oder cumuloge [Cp₂Ti=CR₂]-Spezies erhalten werden. Allerdings besteht ein Problem darin, daß einfach substituierte Titanacyclobutane wie α,β -Dimethyltitanacyclobutan vorzugsweise unter Freisetzung von Buten^[71] statt von Propen reagieren; es fehlt insofern an Reaktionen zur „produktiven“ Spaltung (Schema 10).

Eine „produktive“ Spaltung tritt mit hochgespannten cyclischen Olefinen wie 3,3-Dimethylcyclopropen nach Umsetzung



Schema 10. „Produktive“ und „unproduktive“ Spaltungen von Metallacyclobutanen.

mit dem Tebbe-Reagens **14** auf. Der dabei entstehende Titanacyclus **15** vermag in Carbonylolefinierungen α -substituierte Carbene zu übertragen. Die Stabilisierung des reaktiven Titan-carbens gelingt mit PMe₃ oder PhPMe₂.^[170] Das Reaktionsverhalten des Produktes der Cycloaddition mit Cyclopropen erklärt sich aus dessen Ringspannungsenergie: Die „nicht-produktive“ Spaltung würde die ungünstige Freisetzung von Cyclopropen als gespanntem Cycloolefin erfordern.



Ausgehend vom Methylentitanacyclobutan **9** kann durch thermische Ethenabspaltung **8** erhalten werden.^[101] Gemäß diesen Vorstellungen zeigt der elektronenstoßinduzierte Zerfall von **9** im Massenspektrometer die stufenweise Abspaltung von Ethen und eines C₂H₂-Bausteins unter Bildung von **8** und [Cp₂Ti]. Theoretische Überlegungen führen zu der Aussage, daß die gegenseitige Umlagerung von **9** und des korrespondierenden Vinyliden-Ethen-Intermediates **7** thermisch möglich sein muß und daß hierfür die d-AO-Beteiligung am Titanzentrum verantwortlich ist. Für die verwendeten Modellgeometrien liegt 7 40.2 kJ mol⁻¹ günstiger als sein Ringsomer **9**, anders als bei den Generalized-valence-bond-Rechnungen für das Gleichgewicht [Cl₂Ti=CH₂(H₂C=CH₂)]/[Cl₂TiCH₂CH₂CH₂],^[183] die einen gegenüber dem Metallacyclus um ca. 46.0 kJ mol⁻¹ instabileren Methyliden-Ethen-Komplex ergaben. Die GVB-Rechnungen für das [Cl₂Ti]-Fragment ergeben keinerlei Rückbindung vom Titanzentrum (formal d²) zum Olefinliganden, während die Ergebnisse von Modellrechnungen für **7** auf – wenn auch unterschiedlich starke – Rückbindungen zur Vinyliden- und zur Ethyleneinheit hindeuten.^[101] Entsprechend den unterschiedlichen π -Acceptoreigenschaften von Vinyliden- und Ethenligand liegen in **7** eine stark am Ti gebundene C=CH₂-Einheit und ein wesentlich schwächer gebundener C₂H₄-Ligand vor. Die im Prinzip auch denkbare, alternative Cycloreversion von **9** zu einem Methyliden-Komplex [Cp₂Ti=CH₂] und Allen ist nicht nur kinetisch ungünstiger (ungünstigere Überlappungspopulationen), sondern auch thermodynamisch benachteiligt. Rechnungen für [Cp₂Ti=C=CH₂] (Minimumgeometrie) + freies C₂H₄ einerseits und für [Cp₂Ti=CH₂] (Minimumgeometrie) + freies Allen andererseits ergeben eine Bevorzugung von 79.5 kJ mol⁻¹ für die Produkte der Ringspaltung **9** → **8**.^[101] Die experimentellen Befunde für **9** deuten darauf hin, daß in Substanz erst bei ca. 130 °C thermische Zersetzung unter Ethenabspaltung eintritt und daß auch Abfangreaktionen des entstehen-

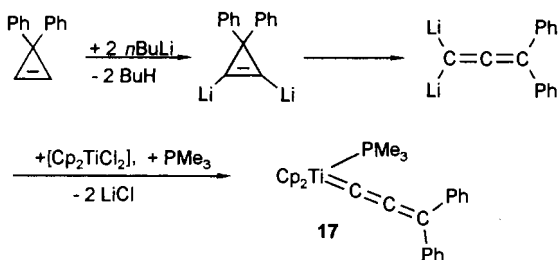
den **8** in Lösung im Unterschied zu den Befunden von Grubbs bei $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Titanacyclobutanen erst bei relativ hohen Temperaturen möglich sind (60–100 °C). Dies belegt eine hohe Aktivierungsbarriere, die nach Modellrechnungen im Cycloreversions-schritt begründet ist.

3.4. Spezielle carbenoide Reagentien (Schema 1, Weg d)

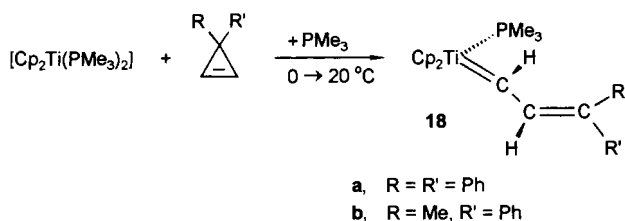
Für präparative Methylierungen hat sich das Takai-Reagens als wirksam erwiesen, zumal es aus käuflichen Komponenten hergestellt werden kann. So geben Mischungen aus CH_2I_2 , Zink und einer Titanverbindung ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ oder TiCl_4) ein Reagens, welches Aldehyde, Ketone,^[184] enolisierbare Ketone,^[185] Ester^[186] und andere Carbonylverbindungen^[187] in die entsprechenden Olefine zu überführen vermag. Auch hier werden Carbenintermediate $[\text{X}_2\text{Ti}=\text{CHR}]$ angenommen, obwohl diese weder isolierbar noch spektroskopisch nachweisbar sind.^[74] Oft können Verunreinigungen durch Drittmetalle, z. B. Pb-Spuren im verwendeten Zink, aktivierend in Carbonylolefinierungen^[75] oder desaktivierend in Cyclopropylierungen wirken.^[188]

3.5. Geminale Dimetallverbindungen als Quellen carbenoider Reagentien (Schema 1, Weg e)

Analog den vielfältigen Möglichkeiten, durch Salzmetathesen einfache Organometallverbindungen zu gewinnen, z. B. in Umsetzungen von Übergangsmetallhalogeniden mit Grignard- oder Lithiumverbindungen, können geminale Dimetallverbindungen M_2CR_2 zur Bildung von Carben-Komplexen genutzt werden. Butyllithium reagiert unter milden Bedingungen mit Diphenylcyclopropan zu 1,1-Dilithio-3,3-diphenylallen, das mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in Gegenwart von PMe_3 zum ersten Titanabutratrienderivat **17** umgesetzt wurde.^[177]



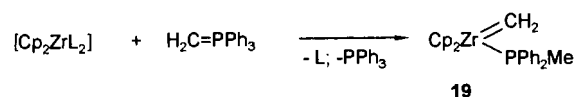
Die direkte Umsetzung von Cyclopropenen mit Komplexfragmenten eines niedervalenten Metalls führt hingegen zu Vinylcarben-Komplexen, eine Verfahrensweise, welche inzwischen zur Gewinnung entsprechender Derivate der Platinmetalle angewendet wird.^[189, 190] In grundlegenden Arbeiten konnten Binger et al. **18** in 72% Ausbeute synthetisieren.^[191]



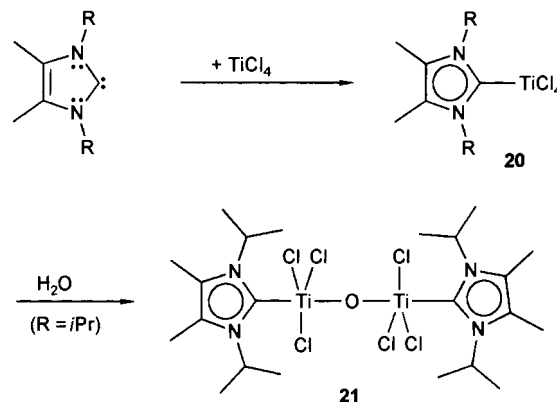
Das Dilithioalkylsulfon $[\text{Li}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Ph})\text{SiMe}_3]$ reagiert mit $[(\text{RO})_2\text{TiCl}_2]$ zu einem intermediären $\text{Ti}=\text{C}$ -Derivat unbekannter Struktur, das als Carbonylolefinierungsreagens verwendet werden kann.^[176]

3.6. Carbenübertragungen (Schema 1, Weg f)

Zu den frühen Beispielen aus dem Bereich elektronenarmer Übergangsmetalle zählt die Umsetzung der Zirkonium(II)-Verbindung $[\text{Cp}_2\text{ZrL}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$) mit $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ zum ersten in Lösung nachgewiesenen Methylenzirkoniumkomplex **19**, der sich allerdings in Lösung im Verlauf einer Stunde zersetzt.^[192]



Neue Impulse auf diesem Gebiet resultieren aus der Chemie der stabilen „Arduengo-Carben-Liganden“.^[78, 193–198] So konnten durch Reaktion mit TiCl_4 auch die Komplexe **20** isoliert und charakterisiert werden.^[199] Eine Röntgenstrukturanalyse des Folgeproduktes **21** ergab entsprechend der fehlenden



Rückbindung des Ti^{IV} -Zentrums eine lange $\text{Ti}-\text{C}$ -Bindung (2.194(7), 2.202(7) Å; siehe Tabelle 2), die damit zu den längeren der bekannten $\text{Ti}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen^[200] zählt. Die ^{13}C -NMR-Signale der Carben-C-Atome liegen bei $\delta = 185\text{--}186$. Die ausbleibende Rückbindung $\text{Ti} \rightarrow \text{C}$ läßt eine von klassischen $\text{Ti}=\text{C}$ -Systemen abweichende Reaktivität erwarten.

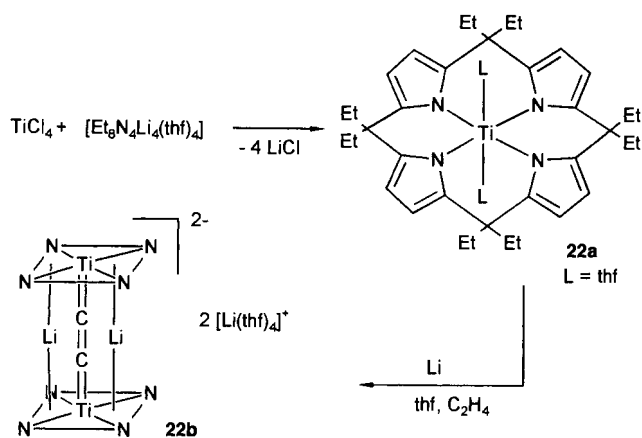
3.7. Spezielle Wege zu Komplexen mit Ti-C-Doppelbindungen

Auf der Suche nach linearen Kohlenstoffketten zwischen Metallatomen gelang Floriani et al. ausgehend von Ethylen die Eintopfsynthese des Komplexes **22b** mit einer C_2 -Brücke.^[201] Diese befindet sich dabei in einer quadratisch-planaren Umgebung aus zwei Titan- und zwei Lithium-Kationen und wird durch zwei *meso*-Octaethylporphyrinogen-Tetraanionen ($\text{Et}_8\text{N}_4^{4-}$) stabilisiert. Das Metallacumulen bildet rote Kristalle und ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 1.80 \mu_{\text{B}}$ pro Titanzentrum bei 290 K).

Tabelle 2. Ausgewählte analytische Daten von Komplexen mit Ti-C-Mehrfachbindungen.

Komplex	Syntheseweg [a]	Habitus	Abstände [Å] Winkel [°]	NMR-Daten ¹ H-NMR M=C(H)R	¹³ C-NMR M=C	¹ J(C,H) [Hz] (J(P,C) [Hz])	Lit.
21	f	–	Ti–C 2.194(7), 2.202(7)	–	–	–	[199]
26	a	grüne Kristalle	Ti=C 1.911(3) Ti=C–C 158.7(2) Ti–C–H 85(3)	12.0	280	95	[157]
25	a	–	–	12.4	287.3	–	[205]
10	g	farblos, diamagnetisch	Ti–C 2.615(4)	–	125 (=CH ₂), –12.3 (CH ₃) [b]	–	[159]
24	a	–	Zr=C 2.024(4) Zr=C–C 169.2(3) Zr–C–H 79.8(23)	8.1	229.4	86.8 (27)	[203]
22b	g	paramagnetisch, μ _{eff} = 1.80 μ _B	Ti=C 1.809(9), 1.757(7) C=C 1.301(11)	–	–	–	[201]
17	c	dunkelviolet, T _{zers.} > 70 °C	–	–	264.9	(31.4)	[77]
23	g	dunkelgrüne Kristalle, T _{zers.} > 232 °C	Ti=C 2.051(2) C=C 1.253(2)	–	258.1	–	[202]
18	g	rotes Pulver, T _{zers.} > 50 °C	–	12.5–12.9	284–286	121 (29)	[191]
13	b	nur in Lösung	–	11.8	285.2	125.1 (30.5)	[57]
13a [c]	a	–	–	12.3	312.9	110 (27)	[141]
16	g	nur in Lösung	–	12.1	306.90	111 (26.6)	[170]

[a] Siehe Schema 1; g: komplexe Reaktion. [b] CP-MAS-NMR-Spektrum. [c] **13a**: [Cp₂Ti(=CHCMe₃)(PMe₃)].



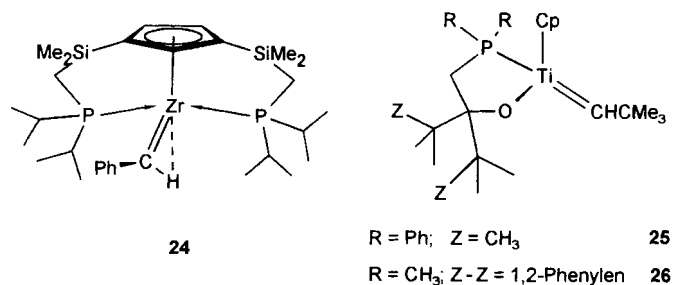
Hauptstrukturmerkmal ist das innerhalb der Fehlergrenzen lineare Ti–C–C–Ti–Gerüst. Der Ti–C-Abstand ist mit 1.809(9) und 1.757(7) Å deutlich kleiner als in anderen [L₂Ti=C]-Derivaten (siehe Tabelle 2).^[157, 202]

Ebenfalls durch eine [Ti=C=C=Ti]-Kette charakterisiert ist das Bistitanacumulen [Cp₂Ti(PMe₃)=C=C=Ti(PMe₃)Cp₂] **23**, das durch Umsetzung von [Cp₂Ti(PMe₃)₂] mit Methylcyclopropan erhalten wurde.^[202]

3.8. Spektroskopische und Strukturdaten isolierter [L_nM=CR₂]-Komplexe

Die M–C-Bindungen der wenigen strukturell charakterisierten [L_nM=CR₂]-Komplexe der Metalle der Titangruppe sind in

Abhängigkeit von den jeweiligen Liganden mehr oder weniger stark verkürzt.^[157, 201–203] Zuvor waren Versuche, durch α-H-Eliminierungen z. B. zu isolierbaren Zirkoniumkomplexen mit M=C-Bindungen zu gelangen, fehlgeschlagen.^[204] Mit einem zweifach funktionalisierten Cp-Liganden und Dibenzylmagnesium gelang hingegen erstmals die Isolierung und Charakterisierung des Zirkonium–Carben-Komplexes **24** (85 %).^[203] Charakteristisch sind das ¹H-NMR-Signal bei δ = 8.1 (CHPh) und das ¹³C-Signal des Carben-C-Atoms (δ = 229.4; siehe Tabelle 2). Die kleine CH-Kopplungskonstante von 86.8 Hz spricht für eine agostische Wechselwirkung. Im Kristall weist **24** einen

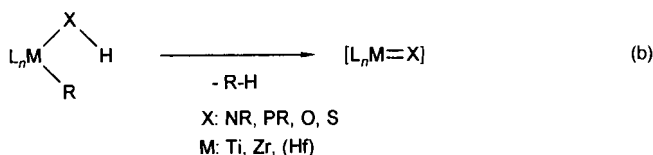


Zr–C-Abstand von 2.024(4) Å auf, und die agostische Wechselwirkung zeigt sich an entsprechenden Werten für den Zr–H-Abstand (2.07(4) Å) und den Zr–C–C- sowie den Zr–C–H-Winkel (169.2(3) bzw. 79.8(23)°; siehe Tabelle 2). Eine Rotation des Benzylidenliganden wird nicht festgestellt. Mit Aceton tritt eine Carbonylolefinierung ein. Dineopentyltitan-Verbindungen

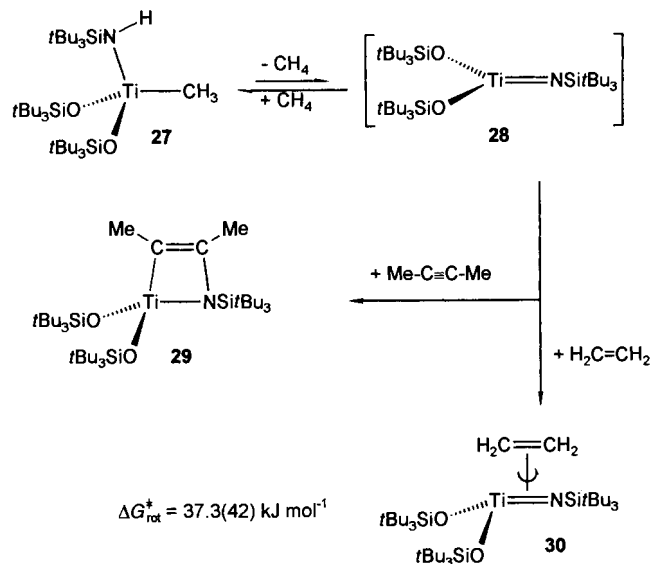
$[\text{L}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ mit großen Phosphinoalkoxidliganden L_2 fungieren als Vorstufen für entsprechende Alkyliden-Komplexe.^[205] So wird der Carben-Komplex **25** ($\text{R} = \text{Ph}$) bereits bei 5°C gebildet ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 12.4$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 287.3$; siehe Tabelle 2). In Lösung wird der Phenylrest metalliert. Eine solche Metallierung läßt sich mit $\text{R} = \text{CH}_3$ durch den Aufbau eines möglichst starren Chelatliganden ($\text{Z-Z} = 1,2$ -Phenylen) vermeiden, und man erhält dunkelgrüne Kristalle des Titancarben-Komplexes **26**.^[157] Die $\text{Ti}=\text{C}$ -Bindung ist mit $1.911(3) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als in der Bisneopentylausgangsverbindung ($2.120(4) \text{ \AA}$; siehe Tabelle 2). Der $\text{Ti}=\text{C}-\text{C}$ -Winkel von $158.7(2)^\circ$ und der $\text{Ti}=\text{C}-\text{H}$ -Winkel von $85(3)^\circ$ sowie der $\text{Ti}-\text{H}$ -Abstand von $2.05(5) \text{ \AA}$ deuten auf eine α -agostische Wechselwirkung in **26**, was typisch für d^0 -Alkylidene ist. Anders als in $[\text{CpV}=\text{CHCMe}_3(\text{dmpe})]$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) ist der Alkylidenrest um 90° relativ zur Ebene des Cp -Liganden gedreht, der $\text{V}-\text{C}-\text{C}$ -Winkel auf $173.3(3)^\circ$ gestreckt und der $\text{V}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel dabei auf $65(3)^\circ$ verkleinert.^[206, 207]

3.9. Anwendungen von H-Eliminierungen zur Bildung von Komplexen mit $[\text{L}_n\text{M}=\text{X}]$ -Struktureinheiten

α -H-Übertragungen lassen sich nicht nur zur Bildung von Übergangsmetall-Kohlenstoff-, sondern auch von Metall-Heteroatom-Mehrfachbindungen einsetzen [Gl (b)]. So kön-



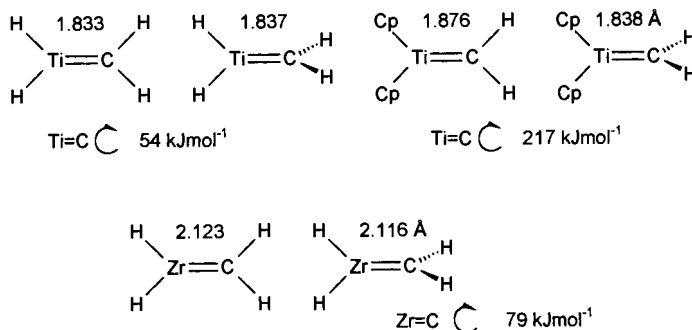
nen Synthesebausteine mit $\text{Ti}=\text{Si}$,^[208] $\text{Ti}=\text{N}$,^[209, 210] $\text{Zr}=\text{N}$,^[209, 211, 212] $\text{Zr}=\text{P}$,^[213, 214] $\text{Zr}=\text{O}$,^[215, 216] und $\text{Zr}=\text{S}$ -Struktureinheiten^[215] erhalten werden. Das große Interesse an diesen Fragmenten elektronenarmer Übergangsmetallkomplexe,^[26] besonders den Imido-Metall-Derivaten,^[217, 218] resultiert aus den Anwendungsmöglichkeiten in 1,2-Additionen $[(\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NR})]$,^[211, 219–222] $[(t\text{Bu}_3\text{SiNH})_2\text{Zr}=\text{NSi}t\text{Bu}_3]$,^[223] $[(t\text{Bu}_3\text{SiNH})\text{XTi}=\text{NSi}t\text{Bu}_3]$,^[210] $[(t\text{Bu}_3\text{SiNH})\text{M}(=\text{NSi}t\text{Bu}_3)_2]$ mit $\text{M} = \text{Ta}$,^[224] V ^[225, 226]. So können C-H-Bindungen von Alkanen^[223, 224, 226] und Arenen intermolekular aktiviert werden,^[211, 219–226] Reaktionen, die von praktischem und von theoretischem Interesse sind.^[227] Aus Untersuchungen zu $[2+2]$ -Cycloadditionen^[211, 219–222, 225, 228] resultieren auch katalytische Anwendungen wie die Aminierungen von Alkinen.^[221] Selbst mit Wasserstoff (3 atm, 60°C) wird eine H-H-Aktivierung unter Bildung von $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_2\text{Ti}(t\text{Bu}_3\text{SiNH})\text{H}]$ nachgewiesen (NMR: $\delta(\text{Ti}-\text{H}) = 8.62$; IR: $\tilde{\nu}(\text{Ti}-\text{H}/\text{D}) = 1645/1185 \text{ cm}^{-1}$).^[229] Cycloadditionen des Intermediats **28** an Alkine liefern Azatitanacyclobutene wie **29** (Schema 11). Das sich durch Addition von Ethylen bildende Azatitanacyclobutan **30** zeichnet sich durch ein dynamisches Verhalten aus, so daß bei Raumtemperatur für das Ethylenmolekül nur ein CH_2 -Signal auftritt.^[209]



Schema 11. Cycloadditionen mit dem Intermediat $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_2\text{Ti}=\text{NSi}t\text{Bu}_3]$ **28**.

4. Zur Natur von Ti-C-Doppelbindungen

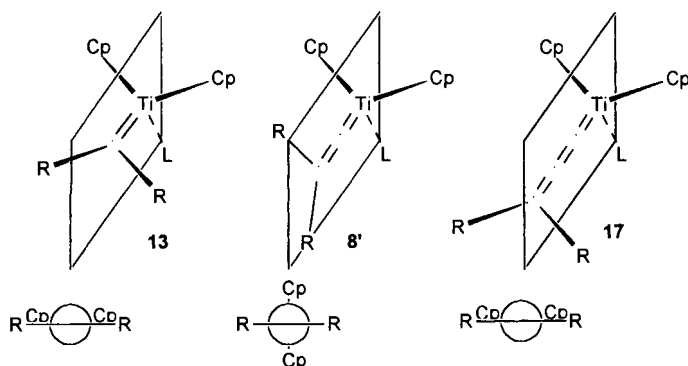
Entsprechend der M-C-Bindungsordnung in $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{C}]$ -Derivaten werden höhere Bindungsenergien im Vergleich mit denen von $[\text{L}_n\text{Ti}-\text{C}]$ -Komplexen erhalten.^[230] So lassen sich aus der Reaktion von Methan mit Ti^+ -Ionen in einem Tandem-Massenspektrometer folgende Dissoziationsenergien ableiten: $D^\circ(\text{Ti}^+-\text{H}) = 226.9 \pm 10.5$, $D^\circ(\text{Ti}^+-\text{CH}_3) = 240.7 \pm 11.7$, $D^\circ(\text{Ti}^+-\text{CH}_2) = 391.0 \pm 14.6$, $D^\circ(\text{Ti}^+-\text{CH}) = 507 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Verhältnisse dieser Werte zueinander (1.0:1.06:1.72:2.23) entsprechen den Erwartungen für eine Titan-Einfach-, -Doppel- bzw. -Dreifachbindung und damit auch dem Zuwachs an Bindungsenergie im Vergleich zwischen einem Wasserstoffmolekül (H-H), Alkanen (H-CH₃), Olefinen (H₂C=CH₂) und Acetylenen (HC≡CH) (1.0:1.01:1.65:2.21).^[230] Die erhöhte Bindungsenergie in $\text{Ti}=\text{C}$ -Komplexen geht einher mit einem Anwachsen der Rotationsbarriere.^[231, 232] STO-3G-Rechnungen an Titana- oder Zirconaethylenen ergeben eine um 54 bzw. 79 kJ mol^{-1} bevorzugte coplanare Ausrichtung der H-Atome gegenüber dem verdrehten Konformer^[233] (Schema 12). Die Änderungen der Bindungslängen sind nicht signifikant. Für $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ wird eine deutlich höhere Rotationsbarriere von 217 kJ mol^{-1} berechnet, eine Barriere, die ähnlich groß ist wie die der *cis-trans*-Isomerisierung in Olefinen (271.7 kJ mol^{-1} [234]).



Schema 12. Durch ab-initio-Rechnungen bestimmte Bindungslängen und Rotationsbarrieren in $[\text{H}_2\text{M}=\text{CH}_2]$ - und $[\text{Cp}_2\text{M}=\text{CH}_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$).

Die unerwartet verlängerte Ti=C-Bindung im coplanaren $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ gegenüber dem verdrehten Rotamer wird sterischen Wechselwirkungen zugeschrieben.

Auch für die cumuloge Verbindung **8** ist wegen des Charakters des Metallkomplexfragment-MOs b_2 bei **8'** nur in dem in Schema 13 gezeigten C=CH₂-Rotamer eine Ti-C_α-π-Bindung



Schema 13. Geometrien von Titanocenmethylen-, -vinyliden- und -allenylen-Komplexen.

(„Rückbindung“) möglich. So ergeben die Modellrechnungen an **8'** eine Rotationsbarriere von 134 kJ mol⁻¹.^[101] Für asymmetrisch substituierte Vinylidentitanverbindungen ist in Lösung eine Rotation um die Ti=C-Bindung möglich, wie nachgewiesen wurde.^[131] Für das Titana-allenylen **17** wird keine dynamische Struktur erhalten: Die NMR-Daten belegen, daß alle C-Atome des Cumulens in einer Spiegelebene des Moleküls liegen.^[77]

Detaillierte ab-initio-Rechnungen von Cundari und Gordon^[231, 235, 236] ergaben dominierende Beiträge nucleophiler und neutraler Resonanzformen zur Beschreibung von Ti=C-Bindungen (Tabelle 3). Die festgestellten Substituenteneffekte korrelieren z. B. mit Lösungsmittelleffekten in der Ringöffnungspolymerisation von Norbornen.^[41] So steigen die Beiträge der nucleophilen Resonanzform mit der Einführung von Donorsubstituenten am Carben-C-Atom, während Beiträge der neutralen Resonanzform abnehmen.

Tabelle 3. Resonanzbeiträge zur Beschreibung von Titanalkylen-Komplexen [235, 236].

Modellverbindung	Resonanzbeiträge [%]		
	nucleophil Ti ⁺ ≡C ⁻	neutral Ti=C	elektrophil Ti≡C ⁺
$[\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$	42	51	7
$[\text{H}_2\text{Ti}=\text{C}(\text{H})\text{Me}]$	46	48	6
$[\text{H}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$	48	46	5
$[\text{H}_2\text{Ti}=\text{CCl}_2]$	50	45	5
$[\text{H}_2\text{Ti}=\text{C}(\text{Cl})\text{SiH}_3]$	52	43	4

Da **8** die eigentlich interessante und reaktive Spezies der Chemie von **9** und **4** ist, soll auf die Geometrie und Elektronenstruktur von **8** näher eingegangen werden. Abbildung 1 zeigt die Bindungsverhältnisse in **8'** (mit Cp statt Cp*) zunächst für C_{2v}-Symmetrie mit zentralsymmetrisch positioniertem C=CH₂-Rest anhand eines Wechselwirkungsdiagrammes zwischen den

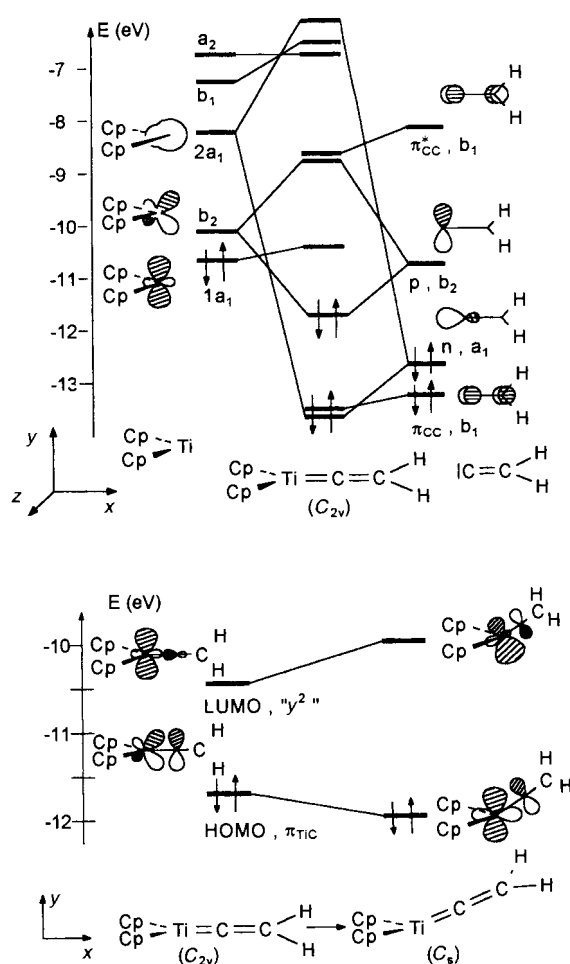


Abb. 1. Oben: Wechselwirkungsdiagramm zwischen einem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment (C_{2v}) und Vinyliden (C_{2v}) für „trigonal planares“ $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (C_{2v}) (nur die relevanten Valenz-MOs sind gezeigt). Unten: Energieabsenkung für C_s -symmetrisches **8'**.

bekannten Valenz-MOs eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmentes^[111] und den MOs einer Vinylideneinheit. Die zugrundegelegte Struktur mit zentrierter Vinylidengruppe ist jedoch nicht die Minimumgeometrie von **8'**. Die Auslenkung der linearen C=CH₂-Einheit aus der zentralen Position (mit trigonal planarer Koordination am Ti-Atom) um 35° stabilisiert das Molekül um 27.2 kJ mol⁻¹. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 1 rechts dargestellt. Günstigere elektronische Voraussetzungen für den extrem starken π-Acceptorliganden Vinyliden erklären das größere Ausmaß der Relaxation zum C_s -symmetrischen **8'** mit pyramidal koordiniertem Ti-Atom. Die elektronische Struktur von **8'** deutet aber klar auf einen Singulett-Grundzustand hin. Anhand der beiden Grenzorbitale wird deutlich, wie $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ über die Wechselwirkung mit dem π- und dem π*-Orbital eines Ethens diesen oder einen elektronisch ähnlichen Liganden binden kann. Das LUMO von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ ist ideal in Richtung der „offenen“ Koordinationsstelle zwischen den beiden Cp-Ringen ausgerichtet, und seine Besetzung durch Überlappung mit einem Ligand-Donororbital (wie dem π-Orbital des C_2H_4) populiert auch das p-AO des C_α-Atoms der Vinylideneinheit. Das HOMO von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ ist zur Rückbindung zu einem symmetriegerechten Acceptor-MO des Liganden (z. B. dem π*-Orbital des C_2H_4) geeignet. Beide Wirkungen sind nicht

sehr stark, da der Vinylidenligand durch seine Wechselwirkungen mit der $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Einheit bereits für eine relativ hohe Energie des LUMO und relativ tiefe Energie des HOMO von **8'** sorgt.^[101]

5. Koordinationschemische Untersuchungen zu Reaktionen carbenoider Verbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle

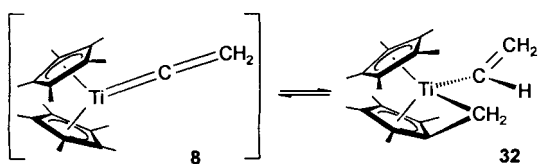
Kinetische Untersuchungen und vielfältige Abfangexperimente beweisen, daß es sich im Fall der thermisch gebildeten $[\text{L}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ - und $[\text{L}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ -Einheiten um echte Intermediate^[126, 131, 142] mit einer ausreichenden Lebensdauer handelt. Auf die Wege zu deren Bildung wird nachfolgend nur noch bedingt eingegangen.

5.1. Reaktionen mit Elektrophilen

Entsprechend den nucleophilen Eigenschaften der α -C-Atome in $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{C}]$ -Derivaten werden rasche Reaktionen mit Elektrophilen erwartet. Wie anhand der Umsetzungen des thermisch gebildeten **8** deutlich wird, sollten so 1-Alkenyltitanverbindungen selektiv hergestellt werden können. Durch Verwendung von CH_3OD in Umsetzungen mit **9** oder **4** wird ausschließlich ein in der α -Vinylposition deuteriertes Produkt erhalten,^[126] ein Beweis dafür, daß primär Cycloreversionen bzw. α -H-Übertragungen erfolgen, bevor elektrophile Additionen ablaufen können. Setzt man **9** mit der stöchiometrischen Menge an Wasser um, so erhält man das monomere Vinyltitanhydroxid $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2]$ **31** als gelbes, mikrokristalline Produkt in 86% Ausbeute. Die selektive Protonierung des Vinylidens **8** läßt sich auch auf C-H-acide Verbindungen übertragen.^[124] So sollten Reaktionen sterisch abgeschirmter Metallalkylverbindungen mit Elektrophilen hinsichtlich diskutierter Mechanismen neu überdacht werden,^[237] da sie nicht zwangsläufig nach einem Säure-Base-Mechanismus wie im Fall homoleptischer Metallalkyle verlaufen müssen.^[238–240]

5.2. C-H-Aktivierungen an $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{C}]$ -Fragmenten

Zur koordinativen Absättigung von $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{C}]$ -Derivaten treten in vielen Fällen intramolekulare C-H-Aktivierungen auf. So reagiert **8** spontan zum dunkelgrünen Vinylfulven **32**, ähnlich den Cyclometallierungen anderer $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}]$ -Derivate mit eng benachbarten Liganden (Ti ,^[87, 157, 205] Hf ,^[88] Nb ,^[241] Ta ^[143]). Für das Signal des Methinwasserstoffatoms der Vinylgruppe in **32** wird eine Verschiebung zu höherem Feld ($\delta = 5.11$)^[128] im Vergleich zu anderen Vinylverbindungen^[126] festgestellt. Die

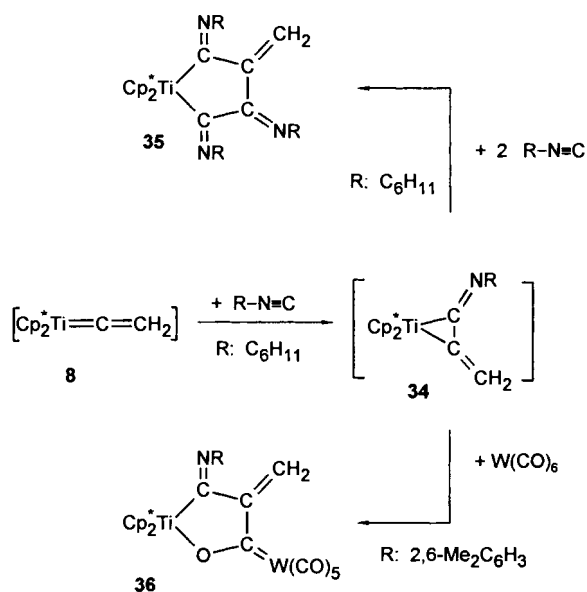


gleichzeitige Signalverbreiterung entspricht einem Gleichgewicht zwischen **32** und **8**.

Ausgehend von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}(\text{CMe}_3)]$ lassen sich C-H-Bindungen von Benzol oder *p*-Xylol intermolekular aktivieren, wobei $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{R}]$ -Komplexe gebildet werden.^[141] Dieses Verhalten ähnelt dem von d^0 -Metall-Imiden (Zr ,^[219, 223] Ti ,^[210, 229] V ,^[226] Ta ^[224]). Insgesamt entspricht dieser Reaktionstyp der Umkehrung der Bildungsreaktion durch α -H-Eliminierung. Für **8** kann die intermolekulare C-H-Aktivierung von Acetylenen unter Bildung der $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}\equiv\text{CR})]$ -Komplexe **33** nachgewiesen werden.^[124]

5.3. [2 + 1]-Additionen

Reaktionen von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen mit Isocyaniden weisen unter anderem ein hohes Synthesepotential zur Herstellung von Ketenimininen auf.^[242] Allerdings sind derartige Umsetzungen von Verbindungen der Elemente der 4. Nebengruppe bislang unbekannt. Reaktionen von **8** mit Cyclohexylisocyanid liefern primär das Metallaheteroradialen **34**, das mit weiterem Isocyanid spontan zu **35**^[243] oder mit Metallcarbonylen zu **36** reagiert.^[244]

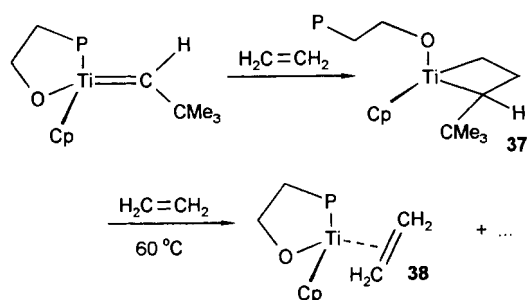


Die Kupplung eines Carbenliganden mit Kohlenmonoxid läßt sich für isolierbare Carben-Komplexe mit raumerfüllenden, chelatisierenden Phosphanalkoxid- und einem Cp-Liganden unter Bildung von Keten-Komplexen nachweisen.^[157]

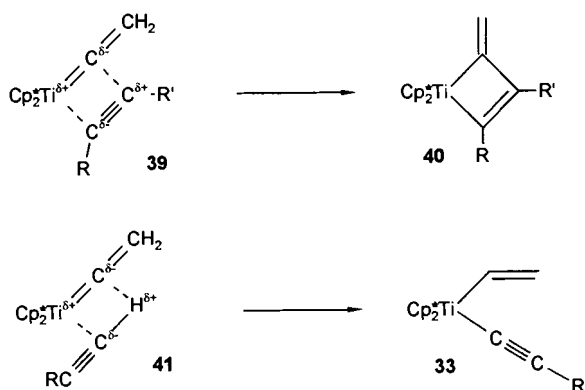
5.4. Cycloadditionen mit Olefinen und Acetylenen

Reaktionen von $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{C}]$ -Fragmenten mit Olefinen führen in symmetrieerlaubten Reaktionen zu Metallacyclobutanen, welche meist weiteren Metatheseschritten zugänglich sind. An-

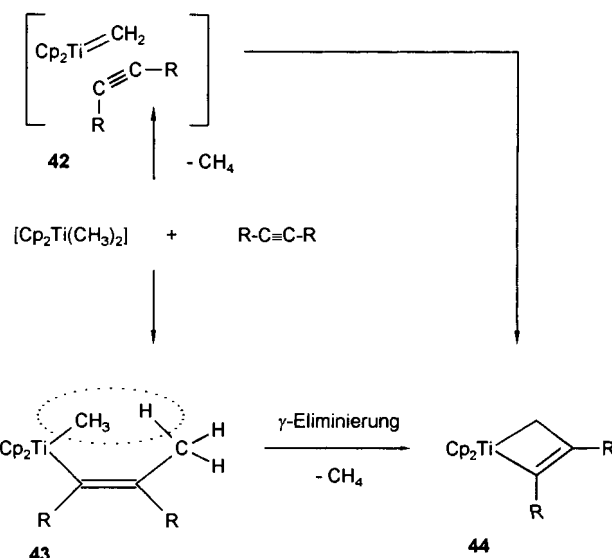
ders verhält sich der Metallacyclobutan-Komplex **37**. Aus dem ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = -63.6$) ist abzuleiten, daß das P-Atom nicht koordiniert ist. Erhitzt man **37**, so findet keine Cycloreversion zum Carben-Komplex statt, sondern es bildet sich in Gegenwart von Ethylen im Überschuß der purpurfarbene Ethylen-Komplex **38**, und Propen, 3,3-Dimethyl-1-buten und 4,4-Dimethyl-1-penten werden durch β -H- und reduktive Eliminierungen freigesetzt.^[157]



Metallacyclobutene werden als Produkte von [2+2]-Cycloadditionen von Metallcarbenen an Alkine^[67, 245–248] sowie der Ringöffnung von Cyclopropenen^[249] erhalten. Besonders dem Reaktionsverhalten der Vinylidenverbindungen vom Typ **8** gegenüber Alkinen kommt hinsichtlich der Mechanismen von Polymerisationen große Bedeutung zu.^[132, 250] Untersuchungen des Verhaltens von thermisch gebildetem **8** gegenüber Alkinen ergaben, daß die Regiochemie der Metallacyclobutenringbildung **39** → **40** entsprechend der Polarität des eingesetzten Alkins kinetisch kontrolliert ist.^[124, 251]



Mit aciden (terminalen) Alkinen tritt als Konkurrenzreaktion die Bildung des Vinylacetylids **33** auf. Unsubstituiertes Alkin ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) hingegen führt ausschließlich zum thermisch stabilen Metallacyclus **40**, und in Konkurrenzreaktionen mit Acetylen und Olefinen in Cycloadditionen mit **8** werden nur die Metallacyclobutene erhalten. Aus ab-initio-Rechnungen für $[\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2] + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ sowie für $[\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2] + \text{HC}\equiv\text{CH}$ läßt sich eine Bevorzugung des Metallacyclobutenringes von $101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ableiten.^[105] Alternativ zur direkten [2+2]-Cycloaddition der $[\text{Ti}=\text{C}]$ -Spezies an das Alkin (**42**) wird nach kinetischen Untersuchungen auch die zunächst ablaufende Alkininsertion in eine $\text{Ti}-\text{CH}_3$ -Bindung mit anschließender γ -Eliminierung von Methan aus **43** unter Bildung von **44** diskutiert.^[40]



Die Reaktivität von Titanacyclobutenen ist durch ihre prinzipielle Fähigkeit zu Cycloreversionen sowie zu elektrocyclischen Ringöffnungen charakterisiert (Schema 14, Weg A bzw. B). Abhängig vom jeweiligen Substitutionsmuster kann entweder der



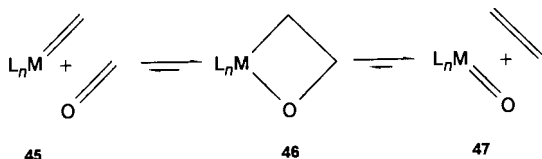
Schema 14. Reaktionsmöglichkeiten von Titanacyclobutenen.

Weg A oder der Weg B durchlaufen werden. Alkine mit besonders raumfüllenden Substituenten (z. B. SiMe_3) können gegen solche mit weniger sperrigen Substituenten ausgetauscht werden.^[67] Dieses Verhalten tritt auch ausgehend vom Titana-allen **8** auf.^[124] Die elektrocyclische Ringöffnung nach Weg B ist bislang nur indirekt anhand der Reaktionsprodukte (Polyacetylen) nachgewiesen worden.^[124, 132, 252] Für diese Ringöffnung ist die orthogonale Ausrichtung der p-Orbitale im Metallacyclobutenring zu den Acceptororbitalen in der Hauptebene des $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmentes erforderlich, was allerdings nur im Fall wenig substituierter Metallacyclobutene erreicht werden kann.^[111] Diese Verhältnisse ändern sich bei den Reaktionen der Heterocyclobutene grundlegend, da hier Folgeprodukte elektrocyclischer Ringöffnungen entstehen.^[125] Dieses Verhalten entspricht dem von Tantalacyclobutenen, die mit Pyridin zu Vinylcarben-Komplexen reagieren.^[246, 253, 254] Kinetische Untersuchungen zu Insertionen in Titanacyclobutene schließen eine primäre Ringöffnung aus.^[255]

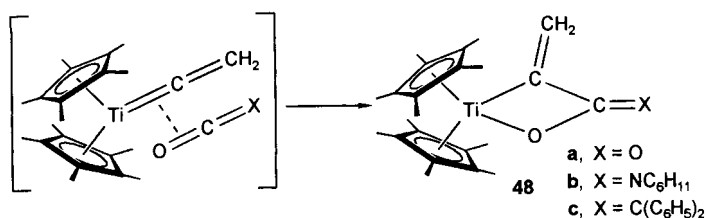
5.5. Synthese und Reaktivität von Metallaoxetanen

Metallaoxetane **46** werden als wesentliche Zwischenstufen der Reaktion carbenoider Metallverbindungen mit Carbonylderivaten diskutiert (**45** → **46**).^[61, 62, 168, 256, 257] Darüber hinaus können Metallaoxetane als Intermediate der Oxidation von Olefinen^[258–260] oder auch der Bildung und Desoxygenierung von Epoxiden^[261–263] angesehen werden. Trotz einiger Fortschritte zum experimentellen Nachweis von Metallaoxetanen ausgehend

von Cr-, Mo-, W-^[264, 265] oder Ta-Verbindungen^[266, 267] bleibt die Synthese von Titanaoxetanen, die nach theoretischen Befunden als Zwischenprodukte bei Carbonylolefinierungen (46 → 47) einen planaren Ring aufweisen sollten, eine Herausforderung.



Die Umsetzungen des Vinylidenintermediates **8** mit Ketenen oder Kohlendioxid deuten auf die Möglichkeit zur Synthese neuartiger Titanaoxetane **48** mit beachtlicher thermischer Stabilität ($T_{\text{Zers.}} > 150^\circ\text{C}$) hin.^[128, 129] Die Kristallstrukturanalysen von **48b** (Abb. 2) und **48c** belegen das Vorliegen planarer,



monomerer Metallaoxetanringe. Die vorgestellten Cycloadditionsprodukte sind die ersten strukturell charakterisierten Titanaoxetane mit planarem Ring. Die Ti-O- und Ti-C-Bindungslängen in **48b** liegen mit 1.983(2) [1.966(3)] bzw. 2.121(3) [2.119(6)] Å im erwarteten Bereich (Werte für **48c** in eckigen Klammern).

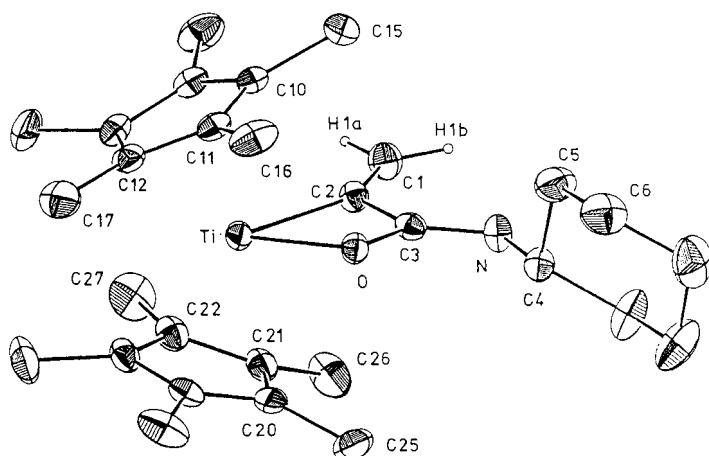


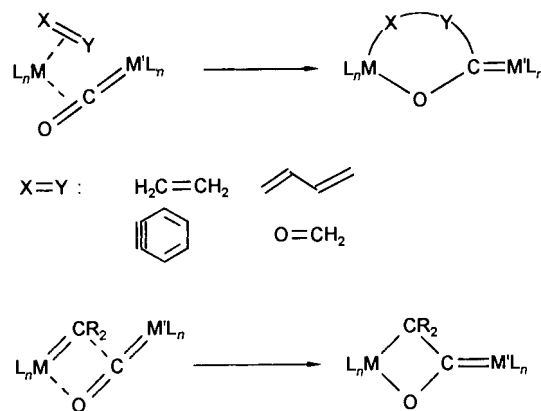
Abb. 2. Struktur von **48b** im Kristall.

Bedenkt man, daß die Triebkraft von Carbonylolefinierungen die exotherme Bildung eines Titanoxidfragmentes ist,^[256, 268, 269] so muß die Isolierbarkeit der planaren Oxetane **48**^[128, 129, 270] auf die durch die stark basischen Cp*-Liganden verminderte Elektrophilie des Übergangsmetallzentrums zurückgeführt werden,^[271, 272] zumal zu **48** analoge Titanaoxe-

tane mit unsubstituierten Cp-Liganden selbst spektroskopisch nicht nachweisbar sind.^[135] Wird die Energie der zu spaltenden C-O-Bindung durch Verwendung von Metallocarbonylen statt der Heterocumulene erhöht, so können ausgehend von **8** nicht-oxophile Oxetane erhalten werden. Je nach den sich ergebenden Reaktivitätsmustern lassen sich diese in „klassische“ (46 → 47) und „nichtklassische“ Metallaoxetane (46 → 45) einteilen. Für die Metallaoxetane **48** wird im Massenspektrometer die Bildung von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{O}]$ -Fragmenten festgestellt, so daß die Einordnung in die Gruppe der „klassischen“ Oxetane gerechtfertigt ist. Als essentiell für die hohe Stabilität von **48** erweist sich neben der Wirkung der verwendeten Cp*-Liganden auch die Position der exocyclischen Doppelbindung im Metallacyclus. Ist diese wie in Cycloadditionsprodukten von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit Allen in β -Stellung angeordnet, so findet bereits in Lösung eine rasche Ringöffnung unter Bildung von Fulvenenolaten statt.^[273]

5.6. Synthese heterodinuclearer Carben-Komplexe mit Titanaoxetanteilstruktur

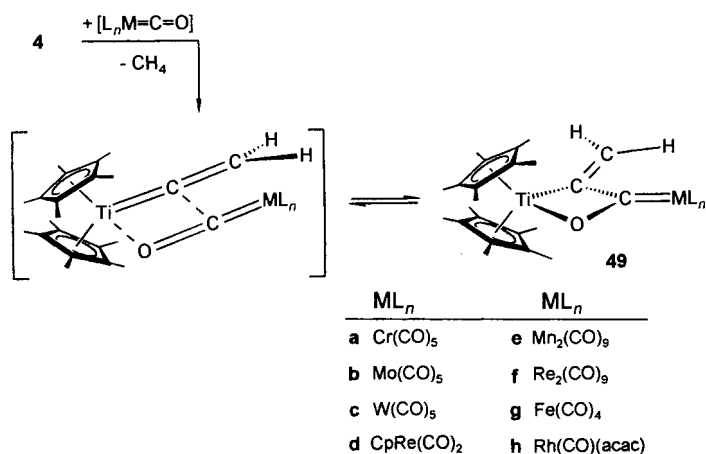
Die Herstellung „nichtklassischer“ Metallaoxetane gelingt mit Metallocarbonylen als Heterocumulenausteilen in Reaktionen mit **8**.^[274] Anders als metallvermittelte Cycloadditionen von Metallocarbonylen mit Arinen,^[275–277] Dienen,^[278–285] Olefinen^[286] und Heteroolefinen^[287] an Metallocenfragmente der Metalle der 4. Nebengruppe^[288, 289] sind entsprechende Reaktionen von Schrock-Carben-Fragmenten mit Metallocarbonylen bisher kaum bekannt (Schema 15). In einigen Fällen wurden



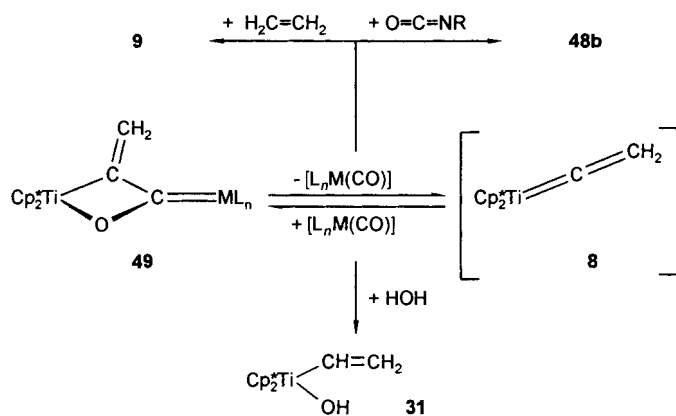
Schema 15. Oben: metallvermittelte Cycloadditionen an Metallocarbonyle; unten: [2+2]-Cycloadditionen von $[\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2]$ an Metallocarbonyle. M = Ti, Zr; M' = Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Rh usw.

entsprechende Zwischenprodukte teilweise als Intermediate spektroskopisch nachgewiesen^[290] oder aufgrund von Folgeprodukten postuliert.^[291] So können durch Umsetzung von **4** die Reaktionsprodukte **49** in Form intensiv gefärbter Kristalle isoliert werden^[274] (acac = Acetylaceton).

Die spektroskopischen Daten für **49** belegen eindeutig die Titanaoxetanteilstruktur. Im festen Zustand sind diese „nichtklassischen“ Oxetane **49** bis ca. 130°C stabil. In Lösung weisen sie hingegen eine weitaus höhere Reaktivität auf, die ganz im Gegensatz zu der der „klassischen“ Oxetane **48** steht. So wird bereits bei tiefen Temperaturen das Heterocumulen schnell frei-

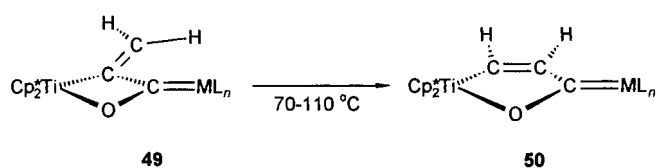


gesetzt, besonders dann, wenn potentielle π -Acceptorliganden (Ethylen, Isocyanate), aber auch Feuchtigkeits- oder Sauerstoffspuren zugegen sind^[274] (Schema 16). Damit sind die Fischer-Carben-Komplexe **49** mit Titanaoxetanteilstruktur eine weitere, wirkungsvolle Depotform für das Schrock-Carben-Fragment **8**. Soweit überhaupt zu **49** ähnliche Komplexverbindungen bekannt sind, dominieren andere Zerfallsreaktionen, die ausschließlich zu Metall-Sauerstoff-Bindungen führen ($M = Ti$,^[290] Ta ^[291, 292]), was den Erwartungen für Metallaoxetane entspricht.^[260]

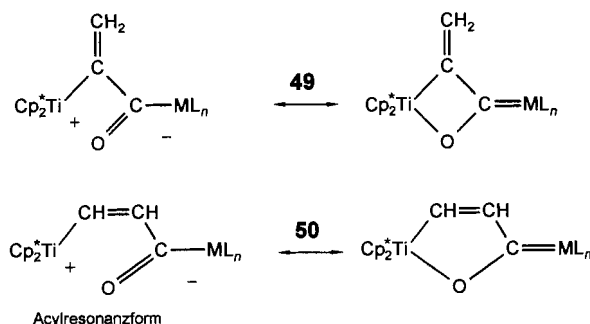


Schema 16. Reaktionsverhalten der Fischer-Carben-Komplexe **49** mit Titanaoxetanteilstruktur.

Das nichtklassische Reaktionsverhalten der heterodinuclearen Fischer-Carben-Komplexe **49** mit Titanaoxetanteilstruktur führt weiterhin zu einer ungewöhnlichen Destabilisierung der Titanvinylidenespezies, die eine rasche Vinyliden-Acetylen-Umlagerung einzugehen vermag.^[128, 244, 274] So isomerisiert **49** quantitativ ohne das Auftreten nachweisbarer Zwischenprodukte zu **50**.^[274]



Im Unterschied zu klassischen Fischer-Carben-Komplexsynthesen mit zweikernigen Metallcarbonylen (z. B. $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Re_2(CO)_{10}]$)^[293-298] sind die Carbenliganden in **49e** und **49f** ausschließlich axial angeordnet, was auch im Verlauf der Isomerisierung zu **50** erhalten bleibt. Diese bevorzugt axial angeordneten Substituenten sind als Beweis für die Bildung von **49** durch eine [2+2]-Cycloaddition zu werten.^[299] Die Lage der Carbonylbanden in den IR-Spektren läßt für die viergliedrigen Ringe **49** einen stärkeren Acylcharakter als für die fünfgliedrigen Verbindungen **50** erkennen (Schema 17).^[244, 274]



Schema 17. Mesomere Strukturen der Fischer-Carben-Komplexe **49** und **50**.

Die unterschiedlich große Bedeutung der Acylresonanzform wird auch anhand der Molekülstrukturen von **50a** ($ML_n = Cr(CO)_5$; Abb. 3) und **50i** ($ML_n = [Cp'Mn(CO)_2]$ ($Cp' = C_5H_4Me$))^[128, 274] deutlich. So weist der Ti/Cr-Carben-Kom-

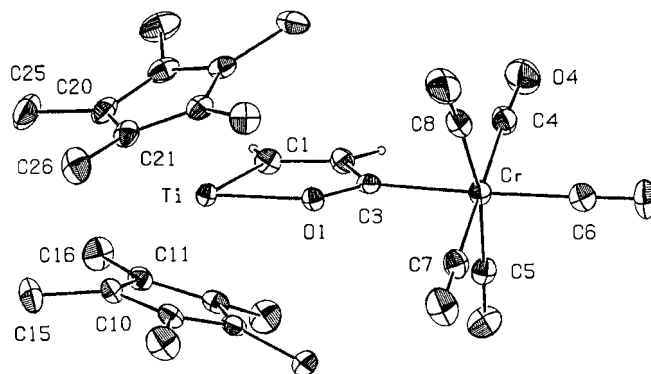
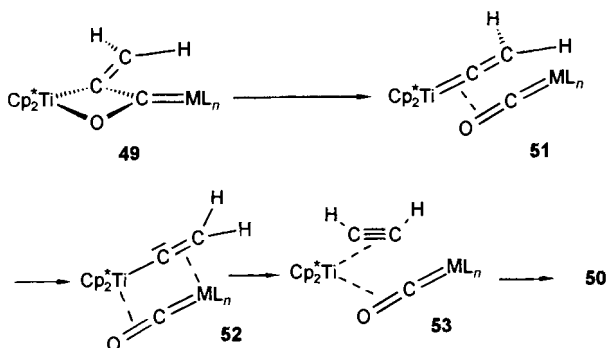


Abb. 3. Struktur von **50a** im Kristall.

plex **50a** eine relativ lange Ti-O- und eine kurze C(3)-O(1)-Bindung auf (2.013(2) bzw. 1.286(3) Å). Diese Tendenz ist für die Ti/Mn-Verbindung **50i** weniger ausgeprägt. Charakteristisch für homonucleare Titanaoxacyclopentene, nachgewiesen für das Produkt der Cycloaddition von $[Cp_2Ti(RC\equiv CR')]$ an Aceton,^[300, 301] sind Ti-O- und C-O- Abstände von 1.83 bzw. 1.43 Å. Anders als bei diesen Komplexen ergibt sich für **50** infolge der konjugierten Anordnung der C=C- und der M=C-Bindung als Strukturmerkmal ein planarer Titanaoxacyclopentenring. Somit können die zweikernigen Fischer-Carben-Komplexe **50** auch als 1,3-substituierte η^1 -Vinylcarbene aufgefaßt werden. Eine mit dieser Metalladienstruktur verbundene Elektronendelokalisation spiegelt sich in alternierenden Bindungslängen wider.

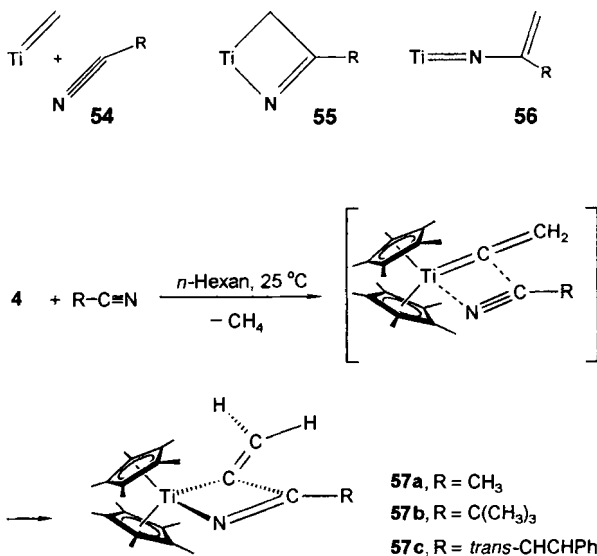
Die Umlagerung **49** → **50** tritt nur mit den Dimetallverbindungen auf. Die diskutierten klassischen Metallaoxetane **48** gehen eine derartige Ringerweiterung nicht ein. Offensichtlich destabilisiert das zweite Übergangsmetallatom die Ti=C=CH₂-Einheit durch Wechselwirkung mit der C=C-Bindung (**52**), was gleichbedeutend mit einer Aufhebung der Ti=C-Doppelbindung ist und zur spontanen Vinyliden-Acetylen-Umlagerung (→ **53**) führen muß, da wegen der Orbitalkonstellation von **8**



nur ein Rotamer möglich ist. Damit kann die Isomerisierung **49** → **50** als eines der wenigen Beispiele angesehen werden, in denen ein metallkoordiniertes Vinylidenfragment die für [C=CH₂] in der Gasphase typische Reaktion eingeht.^[120]

5.7. Synthese und Reaktivität von Heterometallacyclobutenen

Cycloadditionen von Nitrilen mit Ti=C-Bindungen sollten zu Azatitanacyclobutenen **55** führen. Allerdings beeinflusst auch hier die Elektrophilie des Titanzentrums das Reaktionsverhalten der primären Reaktionsprodukte,^[44, 48, 50] wobei meist Folgeprodukte intermediärer Vinylimidoderivate **56**^[47, 48] auftreten. Im Unterschied dazu gelingt ausgehend von **8** die Synthese entsprechender Heterotitanacyclobutene.^[125]



So führt die Reaktion mit Acetonitril, Pivalinsäurenitril oder Zimtsäurenitril bei Raumtemperatur zur nahezu quantitativen Bildung der Produkte **57a-c**. Die NMR-spektroskopisch ermittelten Strukturen in Lösung konnte für **57b** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden (Abb. 4).

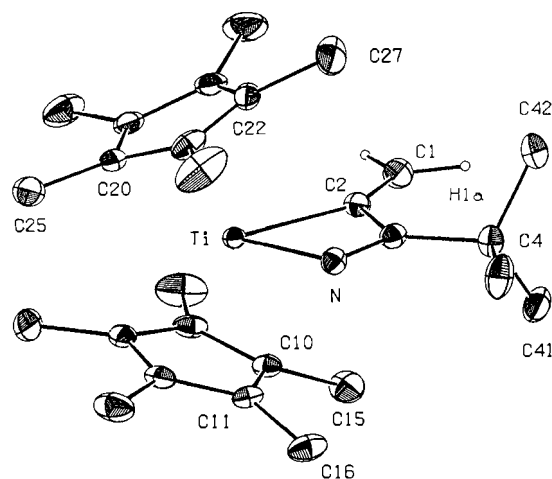
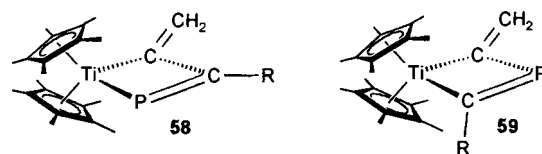


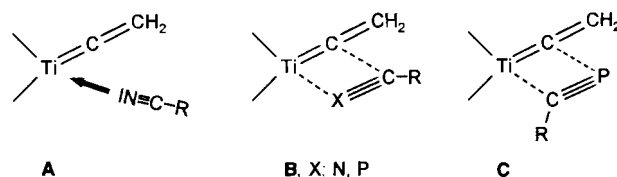
Abb. 4. Molekülstruktur von **57b** im Festkörper.

Analog sind ausgehend von 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen die Heterometallacyclobutene **58** und **59** zugänglich. **58** ist das sterisch bevorzugte Isomer, während **59** kinetisch kontrolliert entsteht.



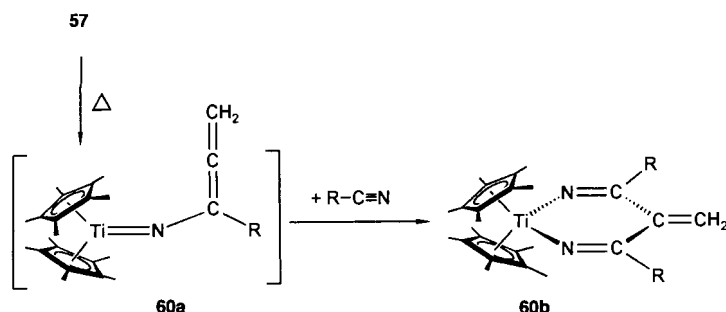
Die unterschiedlichen Regioselektivitäten bei Umsetzungen von Nitrilen und Phosphaalkinen erklärt sich aus der Grenzorbitalkonstellation der Reaktanten. Während in Nitril-Komplexen eine *end-on*-Koordination dominiert,^[302–306] bevorzugen Phosphaalkinliganden, deren HOMOs wegen der größeren π -*n*-Aufspaltung π -Charakter aufweisen, eine *side-on*-Geometrie.^[307–310] Nach Primärkoordination der verwendeten Nitrile folgt die Cycloaddition aus der suprafacialen Anordnung (Schema 18, A, B).

Für **57b** und **58** wurden planare Heterotitanacyclobuten-Strukturen ermittelt. Die alternierenden Bindungslängen der Sequenz C1-C2-C3-X (Zuordnung gemäß Abb. 4) gleichen denen konjugierter π -Bindungssysteme wie in freiem Butadien. Die Ti-X- und C-X-Abstände (X = N, P) und die kleinen Ti-X-C-Winkel sprechen für ein sp²-hybridisiertes X-Atom mit nicht-koordinierendem Elektronenpaar.^[48, 311–314] Das von Doxsee et al. für [Cp₂Ti=CH₂]-Folgeprodukte festgestellte Reaktions-

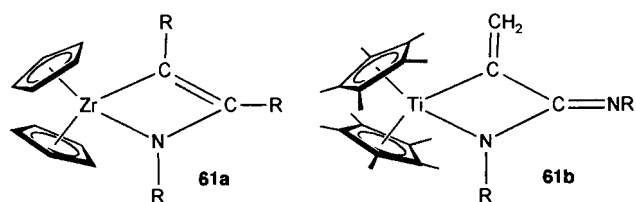


Schema 18. *side-on*- (A) und *end-on*-Koordinationsformen (B, C).

verhalten (**55** → **56**)^[47, 48, 50] kann als Folge der Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an der Bindung zum Titanocentrum angesehen werden. Daraus resultiert eine Aufweitung des Ti-N-C-Winkels und schließlich die Öffnung des Azatitanacyclobutenringes (→ **56**).^[315, 316] Erst in Gegenwart von Nitril im Überschuß und vorzugsweise bei höheren Temperaturen wird hier ein weiteres Nitrilmolekül in **57** unter Bildung von **60b** inseriert.



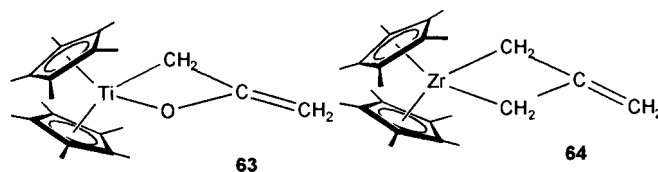
Die sich im Verlauf der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ mit Nitrilen im Sinne einer elektrocyclischen Ringöffnung bildende Vinylimidospezies läßt sich selektiv mit weiteren Substraten, z. B. Ketonen, Nitrilen oder Phosphanen, abfangen.^[48] Die zu **55** analogen, aus Imido-Komplexen und Alkinen gebildeten^[211, 317] Azazirconacyclobutene **61a** zeichnen sich durch die Fähigkeit zur Cycloreversion statt zur beschriebenen elektrocyclischen Ringöffnung aus.^[211] Dieses Verhalten ähnelt damit dem der Azatitanacyclobutane **61b**^[318] und muß auf die veränderte Hybridisierung des Ringstickstoffatoms zurückgeführt werden.



5.8. Strukturdaten kleiner Titanacyclen

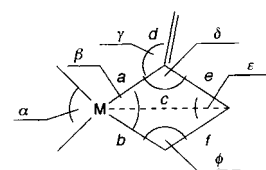
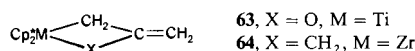
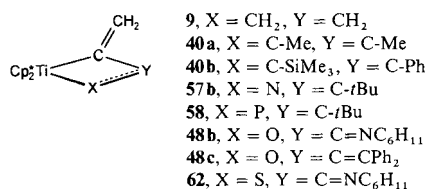
Im folgenden werden die Molekülstrukturen einiger der zahlreichen, ausgehend von **8** zugänglichen metallacyclischen Vierringverbindungen vergleichend diskutiert (Tabelle 4). Alle α -Methylentitanacyclen zeichnen sich durch einen planaren viergliedrigen Ring aus. Die Bindungswinkel lassen eine Streckung der Vierringe erkennen, was sich in relativ kurzen Abständen c (2.47 (**9**) bis 2.80 Å (**58**)) widerspiegelt. Dies führt besonders für **9** zu einer extremen Hochfeldverschiebung der entsprechenden NMR-Signale.

Die Planarität der Vierringe wird aufgehoben, wenn sich die exocyclische Methylengruppe nicht in der α -, sondern wie in **63** und **64** in der β -Ringposition befindet. Die sich entsprechend der Ringfaltungen (22.5 bzw. 33.0(9)°) ergebenden Automerisierungsgleichgewichte können NMR-spektroskopisch weder für **63**^[273] noch für **64**^[319] nachgewiesen werden. Beide Ringverbindungen gehen keine Cycloreversionen ein.



Die Ti-C-Abstände a und b sind in **9** wegen der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoffatome nicht gleich groß (2.068(6) bzw. 2.137(7) Å). Gegen eine partiell ringgeöffnete Struktur (→ **7**) sprechen die völlig ausgeglichenen C-C-Bindungslängen f und e (1.520(10) bzw. 1.521(10) Å). Beim Metallacyclobuten **40a** ist die konjugationsfähige innere C-C-Bindung deutlich verkürzt ($e = 1.434(4)$ Å). Sperrige Substituenten erleichtern Cycloreversionen, was sich auch in größeren Abständen e und b in **40b** niederschlägt. Die exocyclischen α -Methylengruppen in **48c** und **40a** weisen charakteristische C-C-Bindungslängen von 1.318(8) bzw. 1.377(4) auf. Auffallend ist für **9** die Aufweitung des Winkels γ auf 152.4°. Die M-X-Ab-

Tabelle 4. Ausgewählte Strukturparameter metallacyclischer Vierringverbindungen.

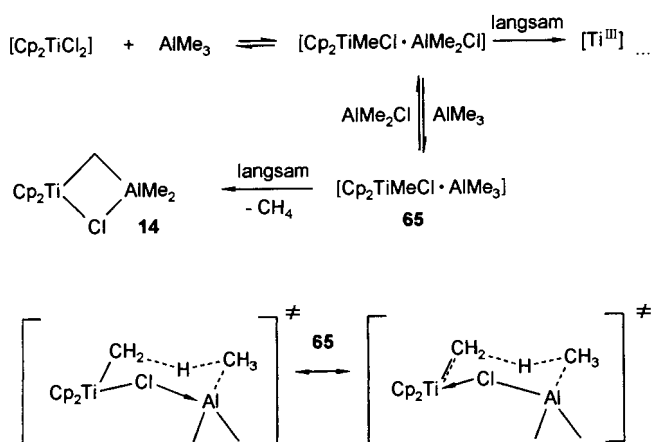


	Abstände [Å]						Winkel [°]						Lit.
	a	b	c	d	e	f	α	β	γ	δ	ϵ	ϕ	
40a	2.104(3)	2.109(3)	2.5	1.377(4)	1.434(4)	1.365(4)	139.8	68.0(1)	146.6(3)	87.8(2)	114.8(2)	89.4(2)	[124]
40b	2.102(6)	2.173(6)	2.5	1.322(8)	1.502(7)	1.352(8)	137.9	69.3(2)	149.0(5)	86.5(3)	116.7(5)	87.4(4)	[124]
57b	2.134(2)	2.017(2)	2.48	1.337(3)	1.485(3)	1.290(3)	140.0	67.85(8)	145.4(2)	84.4(1)	113.2(2)	94.5(1)	[125]
58	2.161(5)	2.504(2)	2.8	1.326(8)	1.473(7)	1.701(5)	139.0	68.2(1)	133.1(4)	99.1(3)	111.6(3)	81.1(2)	[125]
48b	2.121(3)	1.983(2)	2.52	1.325(4)	1.477(4)	1.348(3)	140.8	67.6(1)	147.3(3)	87.2(2)	107.9(2)	96.7(2)	[128]
48c	2.119(6)	1.966(3)	2.53	1.318(8)	1.466(8)	1.362(7)	140.3	67.5(2)	139.1(5)	87.9(4)	106.9(5)	97.5(3)	[270]
63	2.074(4)	1.992(4)	2.47	1.318(9) β -exo-CH ₂	1.428(7)	1.408(6)	139.0	68.7(2)	—	87.8(3)	—	91.7(3)	[273]
62	2.156(3)	2.466(1)	2.81	1.320(4)	1.484(5)	1.795(3)	138.9	70.45(9)	140.2(3)	99.5(2)	109.2(2)	80.9(1)	[150]
9	2.068(6)	2.137(7)	2.47	1.321(10)	1.521(10)	1.520(10)	138.5	83.1(4)	152.4	85.5	115.1	75.2	[101]
64	2.277(6)	2.258(7)	2.64	1.376(9) β -exo-CH ₂	1.49(1)	1.51(1)	—	66.7(3)	—	86.1(4)	112.2(6)	86.4(4)	[319]

stände b ($X = O, S$ und P) liegen im erwarteten Bereich, während für **57b** eine geringfügig verkürzte Ti-N-Bindung entsprechend der festgestellten Tendenz zur elektrocyclischen Ringöffnung sowie eine verlängerte M-C-Bindung ($a = 2.134(2) \text{ \AA}$) nachgewiesen wurde.

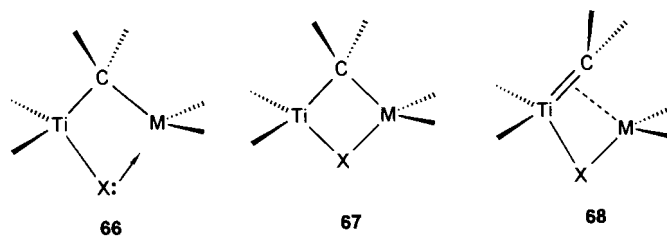
5.9. Aufbau von Dimetallverbindungen

Die Tebbe-, Grubbs- und Petasis-Reagentien sind in der organischen Synthese gut etabliert. Betrachten wir zunächst das Tebbe-Reagens als die wichtigste Quelle für eine Titan-Methylenverbindung. Ab-initio-Rechnungen (STO-3G) am Beispiel $[\text{H}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]/[\text{ClAlH}_2]$ ergaben, daß für das Tebbe-Reagens eine starke Bindung der Lewis-Säure $[\text{ClAlMe}_2]$ im Unterschied zu oftmals diskutierten schwachen Assoziaten angenommen werden muß.^[65] Diese feste Assoziation findet daher auch ihren Niederschlag im Reaktionsverlauf der Umsetzungen des Tebbe-Reagens im Vergleich zur Petasis- oder Grubbs-Variante.^[24] Kinetische Untersuchungen zur Bildung von **14** durch Umsetzung von $[\text{Me}_3\text{Al}]$ mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und dessen Derivaten^[64, 320] ergaben einen Isotopeneffekt $k_{\text{H/D}}$ von 2.9 und einen großen negativen Entropieeffekt, was auf einen cyclischen Übergangszustand **65** hindeutet. Die Polarisierung der Ti-Cl-



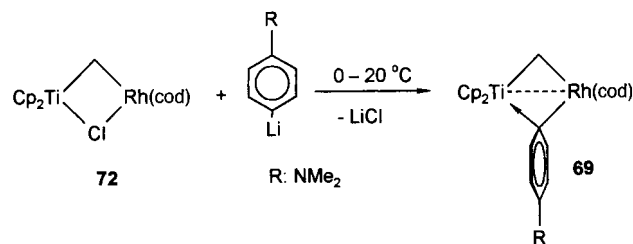
Bindung durch das Aluminiumzentrum steigert die Basizität der Al-CH₃-Bindung und erhöht konsequenterweise die Acidität eines α -H-Atoms der Ti-CH₃-Gruppe. Die primäre Bildung einer $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Spezies und eine anschließende Komplexierung mit $[\text{ClAlMe}_2]$ im Verlauf der Bildung des Tebbe-Reagens wird damit ausgeschlossen.

Weitere besonders unter komplexchemischen Gesichtspunkten interessante Verbindungen sind ebenfalls ausgehend von $[\text{L}_n\text{Ti}=\text{CR}_2]$ -Bausteinen und geeigneten Metallkomplexfragmenten zugänglich. Je nach Natur der wechselwirkenden Fragmente können unterschiedliche, symmetrisch oder asymmetrisch verbrückte Strukturen **66–68** realisiert werden. Ein ausgeprägter carbenoider Charakter spiegelt sich in verkürzten Ti-C-Bindungen und in deutlichen Tieffeldverschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR- μ -CH₂-Signale wider.^[56, 58, 64, 321–325] In Tabelle 5 sind weitere, ausgewählte Beispiele zusammengestellt. Eine Beteiligung der mesomeren Grenzform **68** wird dabei be-

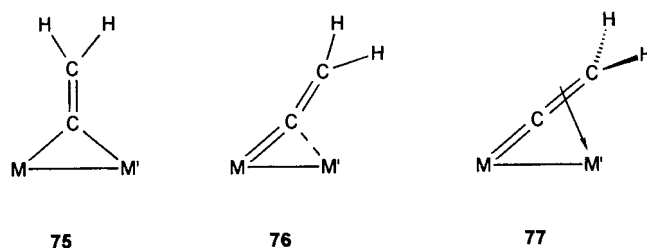


sonders für die Ti-Pt-Verbindungen **70** und **71** diskutiert. Das Silatitanacyclobutan **74** weist beispielsweise im Unterschied zum Ditanacyclobutan **12** keine carbenoide Aktivität auf.^[165, 166]

Die μ -Methylen-Komplexe **70** und **72** können nicht nur als mehr oder weniger aktivierte $[\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Äquivalente reagieren, sondern auch viele andere Folgereaktionen eingehen. So können durch Variation des Brückenliganden neuartige Strukturtypen z. B. mit μ -Phenyl-^[321] oder μ -Methylgruppen erhalten und Aussagen über diese verbrückenden Liganden gewonnen werden. So läßt sich **69**, das erste Beispiel für eine über das *ipso*-C-Atom der Phenylgruppe asymmetrisch verbrückte zweikernige Verbindung,^[321] durch Umsetzung von **72** mit Phenyllithiumderivaten synthetisieren (cod = 1,5-Cyclooctadien).

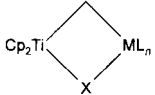


In Hinblick auf die Aufklärung der Ringerweiterungen **49** \rightarrow **50** und damit verbundener Möglichkeiten des Auftretens von μ -Vinylidenverbindungen, aber auch zum Studium dieses Brückenliganden sind Synthesen von Komplexen der Typen **75–77** von Interesse. Die Mehrzahl bekannter μ -Vinyliden-Komplexe ist dem Strukturtyp **75** zuzuordnen.^[136, 326–342] Einige homo-^[343–347] und heterodinucleare^[348] μ -Vinyliden-Komplexe können in der Form **77** mit *side-on*-verbrückendem Liganden vorliegen. Eine *semi*-Verbrückung (**76**), charakteristisch für CO-^[349–353] und für CS-verbrückte^[354] heterodinucleare Komplexe mit einem frühen und einem späten Metall,^[354] ist für analoge Vinyliden-Komplexe bislang nur in einem Fall beschrieben worden (Schema 19).^[348]

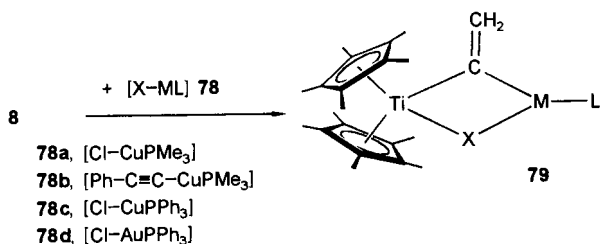


Schema 19. Dimetallethylen- (**75**) sowie *semi*- und *side-on*-verbrückte Strukturen (**76** bzw. **77**) zweikerniger μ -Vinyliden-Komplexe.

Tabelle 5. Ausgewählte Struktur- und NMR-Daten heterodinuclearer μ -Methylen- und verwandter Komplexe.

						
	X	ML _n	Habitus Abstände [Å]; Winkel [°]	$\delta(\mu\text{-CH}_2)$	$\delta(\mu\text{-CH}_3)$	Lit.
69	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Rh(cod)	dunkelgrüne Kristalle Ti-Rh 2.827(1), Ti-CH ₂ 2.076(4), Ti-C _i 2.403(4), Rh-CH ₂ 2.131(4); Ti-CH ₂ -Rh 84.4(1), CH ₂ -Ti-C _i 89.9(1)	6.92 (s)	189.4 (dt)	[321]
70	Cl	Pt(PPhMe ₂)Me	rote Kristalle Ti-Pt 2.962(2), Ti-CH ₂ 2.066(18), Ti-Cl 2.427(5), Pt-CH ₂ 2.112(17); Ti-CH ₂ -Pt 93.3(7)	8.09 (d)	179.2 (d)	[322]
71	Me	Pt(PPhMe ₂)Me	rot-orange Kristalle Ti-Pt 2.776(1), Ti-CH ₂ 2.115(7), Ti-CH ₃ 2.395(8), Pt-CH ₂ 2.078(7); Ti-CH ₂ -Pt 82.9(3)	7.42 (d)	180.0 (d)	[322]
72	Cl	Rh(cod)	rote Kristalle Ti-CH ₂ 2.018, Ti-Cl 2.493, Rh-CH ₂ 2.133; Ti-CH ₂ -Rh 92.0	7.48 (s)	186.5 (td)	[323]
73	Me	Rh(cod)	orange-gelbe Kristalle Ti-Rh 2.835(1), Ti-CH ₂ 2.147(5), Ti-CH ₃ 2.294(6)	7.24 (s)	185.4 (dt)	[324]
12	CH ₂	TiCp ₂	puppurrote Plättchen	8.72 (s)	235.8 (t)	[58, 325]
74	CH ₂	SiMe ₂	rot-orange Kristalle Ti-CH ₂ 2.146(3) [2.169(4)] [a]; CH ₂ -Ti-CH ₂ 84.1(2) [83.7(2)]	2.50 (s)	70.55	[166]
14	Cl	AlMe ₂	rote Kristalle CH ₂ - und Cl-Gruppe fehlgeordnet	8.28 (s)	188.0	[64, 320]

[a] Zwei symmetrieunabhängige Moleküle.



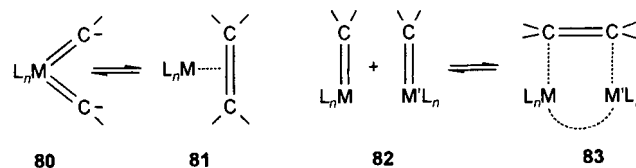
Setzt man **8** mit den Münzmetallkomplexen **78a–d** um, so erhält man die μ -Vinyliden-Komplexe **79**.^[355] Für **79a–d** ist das ¹³C-NMR-Signal des α -Vinylidenkohlenstoffatoms extrem nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 300\text{--}330$; Tabelle 6), was in Übereinstimmung mit der *semi*-verbrückten Struktur **76** (M = Ti, M' = Cu, Au) steht. Eine *side-on*-Verbrückung (**77**) ist wegen der Orientierung der π -Bindungsebenen in **8** auszuschließen. Der Brückentyp **76** entsteht vorzugsweise ausgehend von **8**

Tabelle 6. Ausgewählte NMR-Daten der heterodinuclearen μ -Vinyliden-Komplexe **79**.

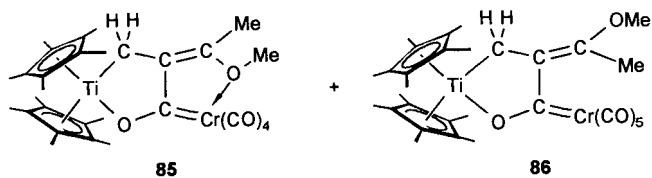
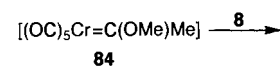
	¹³ C-NMR		¹ H-NMR		
	$\delta(\mu\text{C}(=\text{CH}_2))$	$\delta(\mu\text{C}(=\text{CH}_2))$	² J(H,H) [Hz]	J(P,H) [Hz]	$\delta(\mu\text{C}(=\text{CH}_2))$
79a	330.1	114.5	9.4 (d)	5.2	6.16, 5.70
79b	329.2	113.9	8.6 (d)	2.9	6.16, 6.00
79c	328.7	116.4	9.3 (d)	5.9	6.16, 5.72
79d	300.5	118.5	m	–	6.71, 5.62

und besonders basischen Übergangsmetallkomplexen wie **78a–d**, die Cu → Ti- bzw. Au → Ti-Bindungen bilden können.

Experimentell und theoretisch^[357–359] von Interesse sind unter anderem sowohl die Olefinbildung durch intramolekulare Kupplung von Carbenliganden (**80** → **81**)^[360–369] als auch die Spaltungsmöglichkeit der C-C-Doppelbindung (**81** → **80**)^[287, 370–378] in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Belege für eine intermolekulare, heterodinuclear C-C-Kupplung **82** → **83** sind erst in jüngster Zeit erhalten worden.^[379]



In einer ungewöhnlichen Kupplung des Fischer-Carben-Komplexes **84** mit **8** entstehen die neuartigen, heterodinuclearen Komplexe **85** und **86** unter metallvermittelter Verknüpfung eines Vinyliden-, Carben- und Carbonylkohlenstoffatoms.^[379] Cycloadditionsprodukte, wie z. B. für Metallcarbonyle typisch,^[274] treten nicht auf. Die NMR-Signale der Carbenkohlenstoffatome in **85** und **86** liegen im erwarteten Bereich ($\delta = 336.7$ bzw. 328.0). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse



von **85** zeigt, daß die oktaedrische Umgebung am Chromzentrum durch die Bildung der Chelatstruktur, die sich aus der OCH_3 -Koordinatung ergibt, gestört wird (Abb. 5). Die beiden Ringebenen des Bicyclus sind nahezu coplanar.

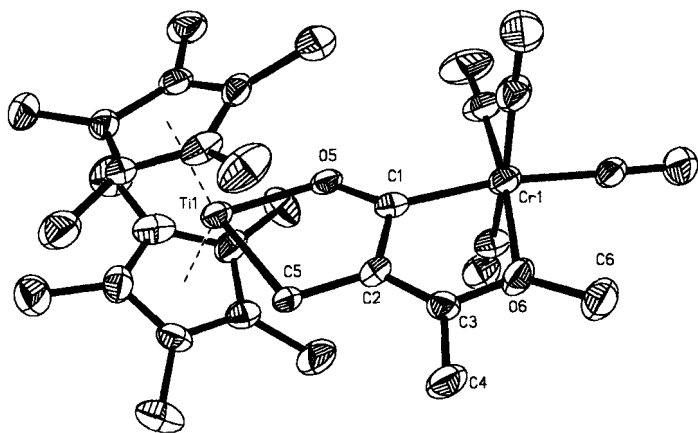
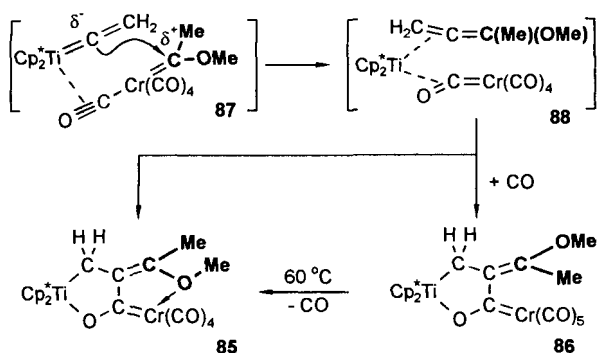


Abb. 5. Molekülstruktur von **85** im Kristall.

Die Bildung von **85** und **86** ist sehr wahrscheinlich das Ergebnis einer Carben-Carben-Kupplung unter intermediärer Bildung des Allen-Komplexes **88**. Dessen Bildung resultiert aus der primären Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen und dem elektrophilen Carben-Kohlenstoffatom (**87**), die durch die CO-Koordinatung an das oxophile Titanzentrum unterstützt wird. Durch titanvermittelte Cycloaddition des gebildeten Allens an das verbliebene $[Cr(CO)_5]$ -Fragment wird unmittelbar **85** gebildet; darüber hinaus entsteht aus **88** nach rascher CO-Addition **86**. Diese Umsetzung ist das erste Beispiel für eine intermolekulare Kupplung invers polarisierter Carbenliganden und eine weitere Reaktion zur metallvermittelten Verknüpfung mehrerer C-Atome unterschiedlicher Substrate.^[380–385]



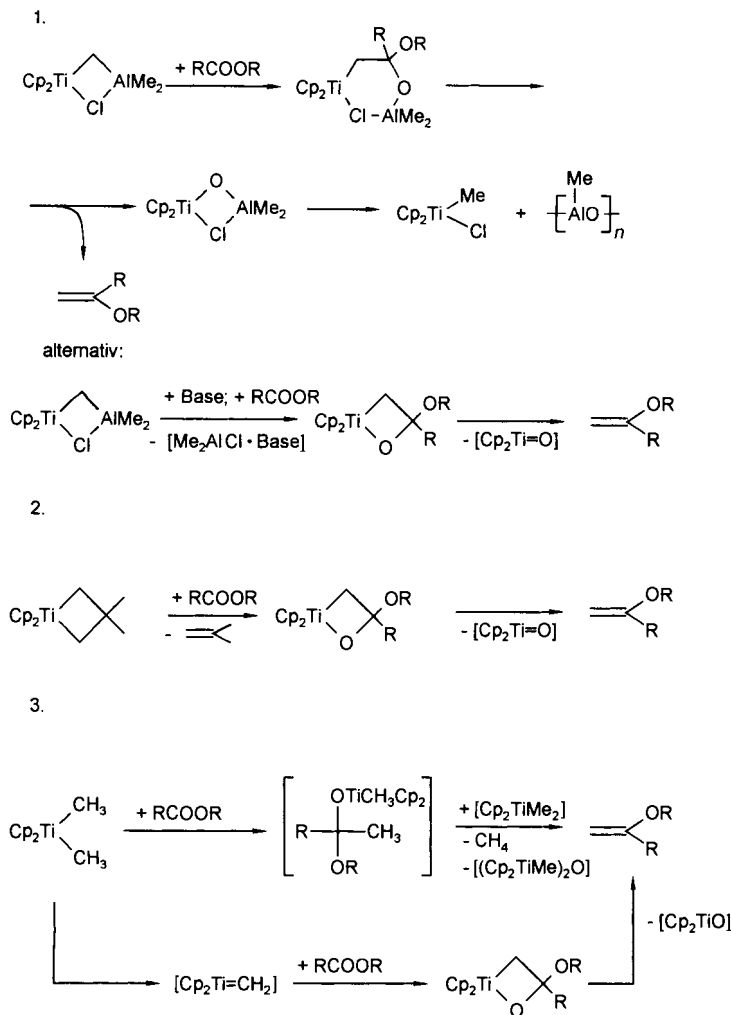
6. Stöchiometrische und katalytische Reaktionen carbenoide Komplexverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle

Die wesentlichen Anwendungen carbenoide Komplexverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle liegen im Bereich der organischen Synthese und katalytischer Reaktionen, wie der Carbonylolefinierung,^[22, 59, 63, 74] der Bildung von Cyclopropanen durch Oxidation von Metallacyclobutanen^[386, 387] oder Cyclopropanierung,^[188] der Synthese heterocyclischer Vier-ringverbindungen^[388, 389] oder der ringöffnenden Polymerisation^[20, 24, 25, 72, 390–394] zur Herstellung spezieller Polymere wie „lebender“^[171, 395] oder „leitfähiger“ Polymere.^[396] Im folgenden sollen ausgewählte Beispiele vorgestellt werden, um die Prinzipien der Anwendungen von $Ti=C$ -Verbindungen zu verdeutlichen.

6.1. Carbonylolefinierungen mit Tebbe-, Grubbs- und Petasis-Reagentien

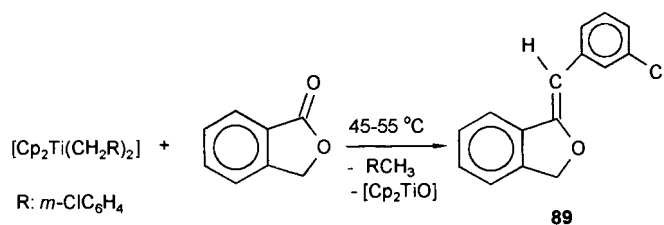
Vielfältige Carbonylverbindungen, wie Ester, Ketone und Amide, können mit unterschiedlichen, auf Titanverbindungen basierenden Reagentien methyleniert werden. Dazu sind vor allem 1. das Tebbe-Reagens, 2. die Grubbs- und 3. die Petasis-Reagentien zu zählen. Besonders das Tebbe-Reagens hat, da es bereits sehr früh entdeckt wurde, breites Interesse in der Organischen Chemie gefunden.^[22, 24, 61–63, 397] $[Cp_2TiMe_2]$ ist besonders vorteilhaft, zumal diese Verbindung nicht pyrophor, stabil gegenüber Luft sowie Wasser ist und keine Lewis-saure Aluminiumkomponente als Nebenprodukt abgetrennt werden muß, so daß auch Olefinierungen von Silylestern, Anhydriden, Carbonaten und Acylsilanen möglich werden.^[42, 398] Für diese Reaktionen wurden unterschiedliche, teils widersprüchliche Mechanismen aufgestellt,^[24] wie am Beispiel der Carbonylolefinierung von Estern verdeutlicht werden soll (Schema 20). So verläuft die Reaktion von Tebbe-Reagens und Ester ohne eine zusätzliche Base erster Ordnung bezüglich des eingesetzten Titanreagens. Die stark negative Aktivierungsentropie dieser Reaktion ist in Einklang mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand. In Gegenwart von Basen (Pyridin) verläuft die Reaktion schneller und weist eine Kinetik nullter Ordnung bezüglich des Esters und erster Ordnung bezüglich des Titanreagens auf. Carbonylolefinierungen mit Titanacyclobutanen (Grubbs-Reagentien) sind durch die primäre Bildung eines Metallaoxetans charakterisiert, welches spontan zum angestrebten Olefin und einer $Ti=O$ -Verbindung zerfällt.^[24] Petasis und Bzowej stellten einen H/D-Austausch fest und favorisierten demnach einen Methyladditions-Mechanismus,^[36] sie berichteten aber auch über Deuterium-Scrambling bei Reaktionen von Estern mit Cyclopropyltitanocen.^[39]

Detaillierte kinetische Untersuchungen ergaben,^[142] daß die Olefinierung von Estern mit $[Cp_2TiMe_2]$ über $[Cp_2Ti=CH_2]$ verläuft. Dazu werden folgende Beweise angeführt: 1. Bei Verwendung markierter Ester oder Titanverbindungen findet kein H/D-Austausch oder ^{13}C -Scrambling statt, 2. die Kinetik der Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich des verwendeten Esters und erster Ordnung bezüglich der verwendeten Titanverbindung, 3. die Reaktionen von Ethylacetat oder Dodecylacetat



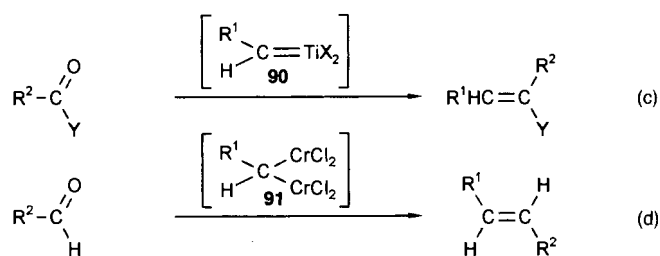
Schema 20. Mechanismen der Carbonyl olefinierungen 1. mit dem Tebbe-Reagens, 2. mit Grubbs-Reagentien und 3. mit dem Petasis-Reagens.

mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CD}_3)_2]$ ergeben Isotopeneffekte von $k_{\text{H/D}} = 9-10$, 4. Ester mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften sind ähnlich reaktiv. Die für das Petasis-Reagens erforderliche Stöchiometrie von Substrat: $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2] = 1:2$ kann darauf zurückgeführt werden, daß das gebildete $\text{Ti}=\text{O}$ -Fragment mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ abgefangen werden muß. Mit dem Tebbe-Reagens werden die Produkte in besseren Ausbeuten erhalten als mit dem Wittig-Reagens. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn sterisch gehinderte Ketone olefiniert werden sollen. Auch kann das Tebbe-Reagens in weniger basischem Medium erfolgreich eingesetzt werden, was Racemisierungen von Substraten mit enolisierbaren, chiralen Zentren vorbeugt.^[61] Die bereits diskutierte Bildung von Enolethern durch Methylenierung von Estern und Lactonen^[63, 66] ist mit Phosphor-Yliden nicht möglich.^[160] Zur Herstellung spezieller Vinylsilane stehen mit den Trimethylsilyltitanverbindungen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ effiziente Reagentien zur Verfügung,^[38] und die Einführung des Benzylidenrestes gelingt mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.^[37] Substituenten in der *m*-Position des Phenylrestes (Cl oder F) führen dabei zu besseren Ausbeuten. So werden arylsubstituierte Enolether **89**, die unter anderem als bioaktive Prostaglandinanaloga Verwendung finden, quantitativ gebildet.



6.2. Carbonyl olefinierungen mit anderen Reagentien

Dem Tebbe-Reagens verwandt sind solche Derivate, in denen eine der Metallkomponenten, z. B. Aluminium gegen Zink ($[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2 \cdot \text{ZnX}_2 \cdot (\text{thf})_x]$), ausgetauscht wurde.^[59] Dieses Reagens läßt sich ebenfalls in Carbonyl olefinierungen einsetzen.^[399] Versetzt man $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ in THF mit Dibrommethan und Zink, so erhält man ein Reagens, das Aldehyde und Ketone schnell in die entsprechenden Olefine überführt.^[400] Olefinierungen mit Zirconiumcarbenen können stereokontrolliert verlaufen, wenn Schiff-Basen als Carbonylanaloga eingesetzt werden.^[401] Aus 1-Alkenylzirconium- oder 1-Alkenylaluminiumverbindungen und Aluminium- bzw. Zirconium-Hydriden hergestellte substituierte μ -Alkylden-Komplexe **11** (siehe Schema 9) sind potentiell für Carbonyl olefinierungen geeignet, geben die Olefine aber nur in geringen Ausbeuten (20 %).^[402] Das Takai-Reagens **90**, das aus 1,1-Dibromalkanen und einer Mischung aus TiCl_4 und Zn hergestellt wird, kann zur Carbonyl olefinierung verwendet werden [Gl. (c)].^[74, 403] Aus Estern entstehen dabei bevorzugt die (*Z*)-konfigurierten Enolether. Mit Silylestern und Amiden werden Silylenolate und Enamine hergestellt. Die Organochromverbindungen **91**, gebildet aus 1,1-Dihalogenalkanen und $[\text{CrCl}_2]$, weisen eine hohe Chemo-selektivität gegenüber Aldehyden unter Bildung von (*E*)-Alkenen auf [Gl. (d)].^[74] Reagentien der Zusammensetzung



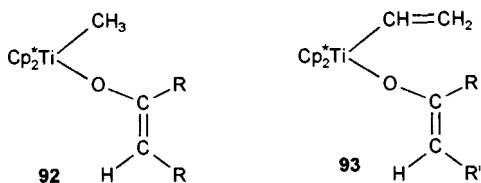
$\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ oder $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}/\text{Me}_3\text{Al}$ sind gute Methylenierungsmittel für Aldehyde. Die selektive Methylenierung von Ketonen gelingt bei Zusatz von $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$.^[184]

S-Alkylthioester geben mit dem Takai-Reagens in THF bei 25 °C selektiv die entsprechenden (*Z*)-Alkenylsulfide (die als maskierte Carbonylverbindungen von Bedeutung sind) in exzellenten Ausbeuten; Ketendithioacetale und Enamine sind ebenfalls zugänglich.^[187] Weitere metallhaltige Carbonyl olefinierungsreagentien lassen sich durch Umsetzungen der Metallchloride MoCl_5 , $[(\text{EtO})_3\text{MoCl}_2]$, $[\text{MoOCl}_3(\text{thf})_2]$, $[(\text{EtO})\text{MoOCl}_2]$, MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 , $[\text{WOCl}_3(\text{thf})_2]$, WOCl_4 (nicht aber WCl_6 oder Mo^{II} - oder Mo^{III} -Verbindungen) mit MeLi im Verhältnis 1:2 in THF erhalten.^[404] Aus den NMR-

Daten wird die Bildung von μ -Methylen-Komplexen abgeleitet.^[405] Bequem in situ herstellbare Carbenmolybdänkomplexe sind geeignete Reagentien zur Carbonylolefinierung,^[406, 407] da sie eine ausgezeichnete Chemoselektivität sowie geringe Empfindlichkeit gegenüber Hydroxygruppen aufweisen.^[408] Carbonylolefinierungsausbeuten von bis zu 93% sind je nach eingesetztem Olefin möglich,^[407, 409] wobei aber die äußeren Bedingungen (Zutropfgeschwindigkeit, Lösungsmittel) den Reaktionsverlauf stark beeinflussen. Auch Wolframcarben-Komplexe gehen analoge Umsetzungen unter Bildung von Carbonylolefinierungsprodukten ein.^[410] Diese Methode ist zur Herstellung von di-, tri- und tetrasubstituierten Olefinen sowie von Enolethern und Enaminen geeignet. Dabei sinkt die Reaktivität der Substrate in der Reihe Aldehyd > Keton > Formiat > Ester > Amid.

6.3. En-Reaktionen

Umsetzungen von $\text{Ti}=\text{C}$ -Intermediaten mit Carbonylverbindungen können, wie in Abschnitt 6.1 diskutiert, zu Carbonylolefinierungsprodukten führen. Enolisierbare Ketone können aber auch im Sinne einer 1,5-sigmatropen, intramolekularen H-Verschiebung zu Titanenolaten reagieren,^[257, 411, 412] eine Reaktion, die im Hinblick auf stereoselektive C-C-Verknüpfungen von großer Bedeutung ist.^[413–419] In der Mehrzahl bisheriger Untersuchungen wurden derartige Substrate größtenteils NMR-spektroskopisch charakterisiert; erst in den letzten Jahren wurden auch die Festkörperstrukturen einiger dieser Verbindungen aufgeklärt.^[127, 129, 420, 421] Setzt man $[\text{Cp}_2^*\text{TiMe}_2]$ **6**, $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{Me})(\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **4** oder $[\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2]$ **9** mit enolisierbaren Ketonen um, so erhält man ausschließlich die Titanocenolenate **92**^[411] und **93**^[127]. Sowohl für **92** als auch für



93 ist die Bildung von Δ^1 - und E -konfigurierten Produkten stets bevorzugt. Die hohe Regio- und Stereoselektivität resultiert aus den geometrischen Verhältnissen des $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}]$ -Intermediats **94**, die offensichtlich nur ausgewählte Deprotonierungen der aciden Ketone zulassen. Theoretische Arbeiten belegen, daß die *end-on*-Koordination **95** gegenüber einer *side-on*-Koordination **96** für $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Fragmente 0.96 eV günstiger ist,^[256] was im vorliegenden Fall offensichtlich zu einer Bevorzugung der Enolat- gegenüber der Oxetanbildung führt.

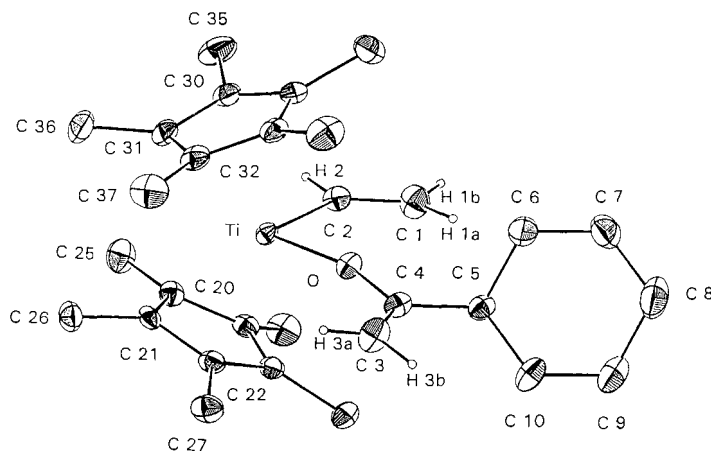
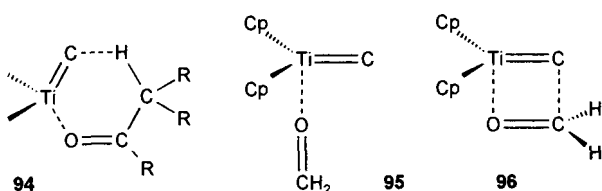
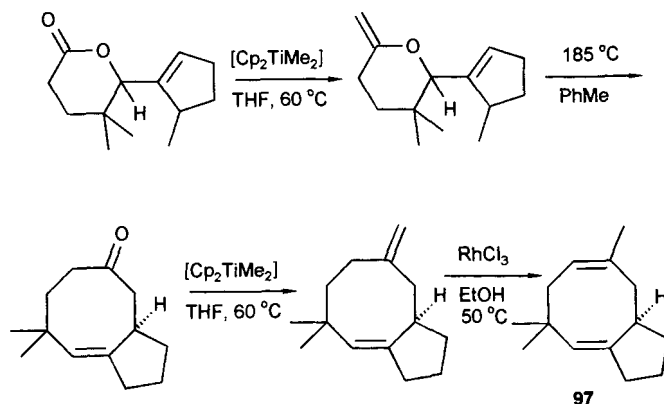


Abb. 6. Molekülstruktur von **93a** im Kristall.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **93a** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{H}$; Abb. 6) zeigt, daß der Enolatrest nur über das Sauerstoffatom koordiniert wird. Auffällig ist der für Titanocen-Sauerstoff-Verbindungen kleine $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstand von 1.859(2) Å, besonders in Kombination mit dem stark aufgeweiteten $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}(4)$ -Winkel von 165.9(2)°. Demzufolge liegt das Sauerstoffatom nahezu sp -hybridisiert vor, was sich durch eine starke $d(\text{Ti})_\pi-p(\text{O})_\pi$ -Wechselwirkung mit partiellem Doppelbindungscharakter erklären läßt.^[422–425] Die Strukturdaten von **93a** belegen, daß die durch En-Reaktion leicht zugänglichen Enolate **93** einen ausgesprochenen Alkoxidcharakter aufweisen. Dieser vermindert offensichtlich die Nucleophilie der Methylen-Gruppe und des Sauerstoffatoms im Enolatrest, so daß typische Reaktionen mit Elektrophilen^[426, 427] wie Methyljodid oder Benzaldehyd nicht ablaufen.^[411] Dies trifft auch für **92** zu.

6.4. Komplexe Reaktionen

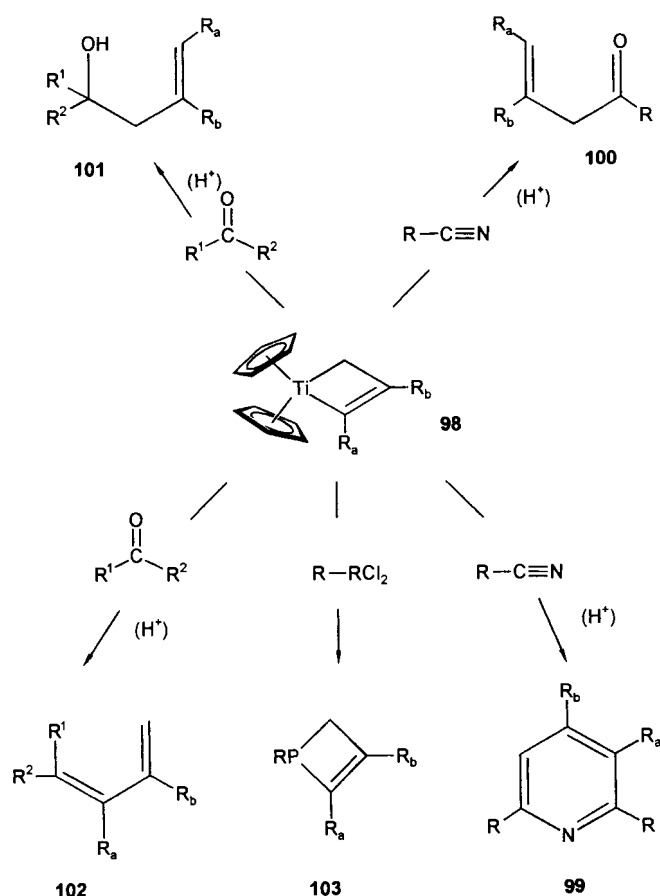
Durch die gezielte Verkettung unterschiedlicher Syntheseschritte mit carbenoiden Komplexverbindungen elektronen-ärmer Übergangsmetalle lassen sich nutzbringende Synthesen realisieren. So sind Ringerweiterungen vinylsubstituierter Lactone durch titanvermittelte Carbonylolefinierung und anschließende Claisen-Umlagerung möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese des Naturstoffs (\pm)-Präcapnelladien **97** (Schema 21),



Schema 21. Synthese des Naturstoffs (\pm)-Präcapnelladien **97** durch titanvermittelte Carbonylolefinierung und anschließende Claisen-Umlagerung.

das als ungewöhnliches Sesquiterpen in Weichkorallen nachgewiesen wurde.^[428]

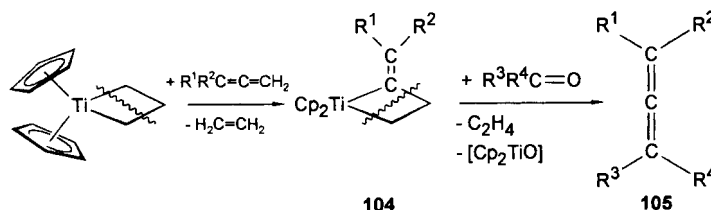
Unter milden Bedingungen reagieren die disubstituierten Titanacyclobutene **98** ($R_a = R_b = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$) mit zwei Äquivalenten Nitril zu Diazacyclooctatetraenen, wobei die Nitrile sowohl in die Titan-Alkyl- als auch in die Titan-Alkenyl-Bindung inseriert werden. Die anschließende Hydrochlorierung dieser Produkte liefert die tetrasubstituierten Pyridine **99** (Schema 22).^[46] Hohe sterische Ansprüche führen zur ausschließlichen Bildung von Monoinsertionsprodukten. Insertionen in die Metall-Vinyl-Bindung sind gegenüber Insertionen in die Metall-Alkyl-Bindung bevorzugt, wenn Metallacyclobutene mit kleinen Substituenten (Methyl) verwendet werden. Diphenyltitanacyclobutene hingegen reagieren mit Nitrilen oder Ketonen ausschließlich zu Produkten der Monoinsertion in die Titan-Alkyl-Bindung, aus denen die ungesättigten Produkte **100** bzw. **101** erhalten werden können.^[46, 429] Durch Umsetzung von **98** mit Ketonen werden die Diene **102**^[49] und durch Reaktion mit RPCl_2 die Phosphacyclobutene **103** zugänglich.^[45, 388]



Schema 22. Organische Synthesen mit Titanacyclobutenen.

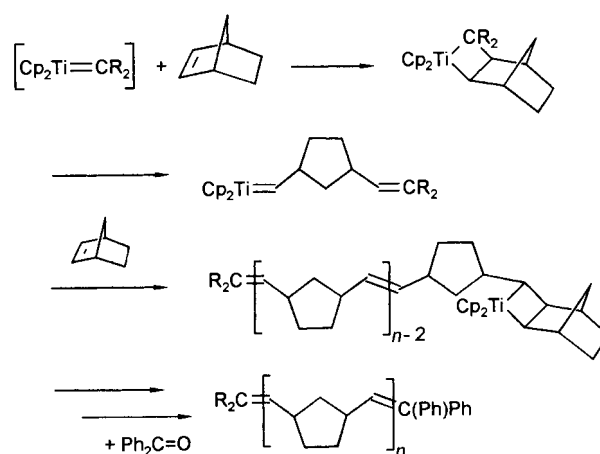
Durch Reaktion von CFCl_3 mit niedervalentem Titan, gebildet aus TiCl_4 und LiAlH_4 bei 0°C , läßt sich ein Chlorfluorcarben herstellen, das mit Olefinen zu 1-Chlor-1-fluorcyclopropan in guten Ausbeuten reagiert. Untersuchungen des *syn/anti*-Produktverhältnisses ergaben, daß freie Carbene und nicht carbenoide Spezies beteiligt sind.^[430] Umsetzungen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Vorstufen mit Allenen führen zu Methyltitanacy-

clobutanen **104**,^[131] die sich in Carbonyl-olefinierungen spontan zu höher substituierten Allenen **105** reagieren.^[135] Dieses Verhalten erklärt sich durch das intermediäre Auftreten eines Vinylidenfragmentes $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CR}_2]$. Ein Titanaoxetan, das als Zwischenstufe dieser Umsetzungen mit Ketonen angenommen wird, konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.^[134]



6.5. Katalytische Reaktionen

Katalytische Anwendungen von Vorstufen für $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CR}_2]$ -Intermediate sind im Zusammenhang mit Ringöffnungspolymerisationen (Ring-opening Metathesis Polymerization, ROMP) bereits diskutiert und zusammengefaßt worden.^[390–394, 431, 432] Aber auch $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$, $[\text{CpTiMe}_3]$, $[\text{CpTiClMe}_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ wurden als carbenoide Reagentien mit Erfolg eingesetzt.^[41] Hier bestehen die wesentlichen Vorzüge gegenüber Tebbe- oder Grubbs-Reagentien, wie schon für stöchiometrische Reaktionen ausgeführt, in der leichten Herstellbarkeit und Handhabbarkeit der entsprechenden Titanalkylverbindungen. So gelingt die Ringöffnungspolymerisation von Norbornen bei erhöhten Temperaturen auch in Gegenwart der genannten Titanverbindungen (Schema 23). Mit

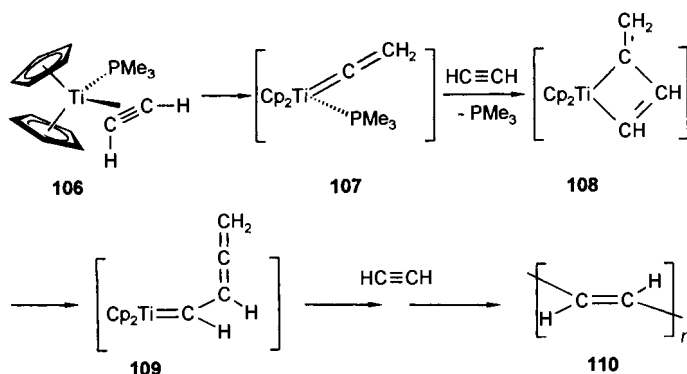


Schema 23. Verlauf der $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CR}_2]$ -katalysierten Ringöffnungspolymerisation von Norbornen.

THF als Lösungsmittel bleibt diese Reaktion aus, obwohl Carbonyl-olefinierungen in THF gewöhnlich schneller als in Toluol oder Hexan ablaufen.^[36] Dieser Effekt wird der Nucleophilie am Carben-C-Atom zugeschrieben. Andere Untersuchungen^[433] ergaben, daß das Kettenwachstum mit THF oder Pyridin als Lösungsmittel langsamer ist. Im allgemeinen hat THF bei Verwendung von $[\text{CpTiMe}_3]$ und $[\text{CpTiMe}_2\text{Cl}]$ nur einen

geringen Einfluß. Mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ hemmt THF die Ringöffnungspolymerisation dagegen fast vollständig. Die Unterschiede in den ROMP-Aktivitäten entsprechen der elektronischen Struktur der $[\text{Ti}=\text{CR}_2]$ -Derivate, wie die Untersuchungen von Cundari und Gordon ergaben.^[231, 235, 236] So ist z. B. $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3]$ ein besonders wirkungsvoller Metatheseinitiator. Weiterhin ist für Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten am Carben-C-Atom eine höhere Aktivität zu erwarten, wie Ergebnisse mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ -Komplexen belegen.^[37] Allerdings ist ein unsubstituiertes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ zwar zur Carbonylolefinierung geeignet, nicht aber zum Starten der ROMP-Reaktion.

Vinylidenderivate elektronenarmer Übergangsmetalle werden auch als Zwischenprodukte katalytischer Reaktionen diskutiert. So formulieren Alt et al. für die Bildung von *trans*-Polyacetylen **110** aus dem Acetylen-Komplex **106** und Acetylen im Überschuß die Vinylidenzwischenstufe **107**.^[132] Dieser Mechanismus kann insofern bestätigt werden, als daß es gelingt, ausgehend von Methylentitanacyclobuten **40** (mit Cp^* statt Cp) Acetylen unter Bildung von reinem *trans*-Polyacetylen zu polymerisieren.^[124] Experimentell konnte die Umsetzung eines Acetylen- zu einem Vinylidenliganden (**106** → **107**) im Fall elektronenarmer Übergangsmetalle bislang nicht erreicht werden.



7. Zusammenfassung und Ausblick

Schonende thermische Umwandlungen von Alkyl- und Alkenyltitankomplexen haben den Zugang zu kurzlebigen Carben-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle wesentlich erweitert. So konnten erstmals Verbindungen mit Ti-C- und Zr-C-Doppelbindungen isoliert und umfassend charakterisiert werden. Damit hat sich das Spektrum präparativer und katalytischer Anwendungen von Vorstufen für $[\text{L}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Intermediate wesentlich erweitert. Bequeme Möglichkeiten zur Synthese des Titanaallen-Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **8**, vorzugsweise durch H-Übertragungen aus Titanvinylverbindungen, sind die Grundlage für das Studium vielfältiger titanacyclischer Viererbindungen. So ist es gelungen, außergewöhnlich stabile Komplexe durch [2+2]-Cycloaddition der Ti-C-Doppelbindung in **8** an unterschiedliche Mehrfachbindungssysteme herzustellen, zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die auf diese Art erhältlichen Titanaoxetane weisen in Abhängigkeit von der verwendeten Carbonylverbindung ein differenziertes Reaktionsverhalten auf, aufgrund dessen sie in „klassische“ und „nichtklassische“ Verbindungen eingeteilt werden können. Die

hohe Stabilität der über **8** gewonnenen [2+2]-Cycloadditionsprodukte ist auf die durch die Cp^* -Liganden verminderte Elektrophilie der Übergangsmetallzentren zurückzuführen. Die Planarität dieser Metallacyclobutane, -butene und Heteroviererringverbindungen wird durch die Abfolge der sp^2 -hybridisierten Ringatome begünstigt. Den festgestellten Ringweiterungen zweikerniger Fischer-Carben-Komplexe mit Titanaoxetanteilstruktur, die durch Cycloaddition von **8** an Metallcarbonyle entstehen, liegt eine für Metalla-allene ungewöhnliche Vinyliden-Acetylen-Umlagerung zugrunde. Es zeichnen sich Synthesekonzepte zur Herstellung bislang nur schwer zugänglicher Verbindungen ab. Als besonders reizvoll für zukünftige Arbeiten darf z. B. die Nutzung von **8** zur Synthese von Radialenen oder von Verbindungen mit Radialeilstrukturen gewertet werden.^[434, 435] Sicherlich sind die Möglichkeiten, unter Nutzung carbenoide Verbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle zu neuartigen Komplexgeometrien zu gelangen, noch nicht umfassend ausgelotet. Das Auffinden ungewöhnlicher Reaktionsmuster, wie die vorgestellte Carben-Carben-Kupplung, bleiben eine Herausforderung für den Metallorganiker und den Syntheschemiker, neue Ideen in ein sich stürmisch entwickelndes Gebiet der präparativen Chemie einzubringen.^[436]

Ein vorrangiger Dank gilt meinen tatkräftigen Mitarbeitern, Dr. Jürgen Oster, Dr. Javier Sang, Dipl.-Chem. Isabelle Strauß, Dipl.-Chem. Jürgen Heinrichs und Dipl.-Chem. Martin Wagner, für die Fülle der vorgelegten Ergebnisse sowie den in den Literaturzitierten genannten, ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Allen Kollegen danke ich für konstruktive Diskussionen und Anregungen sowie besonders Herrn Dr. Uwe Böhme (Universität Bergakademie Freiberg) für ab-initio-Rechnungen sowie für die MMX-Rechnungen,^[105] deren Ergebnisse im Vortitel dargestellt sind. Mein besonderer Dank gilt dem Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, wo ich in den letzten fünf Jahren als Gast habe forschen dürfen, und der Arbeitsgruppe Kristallstrukturanalyse an der RWTH Aachen, besonders aber Frau Dr. Trixie Wagner für zahlreiche Strukturbestimmungen. Die eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Bayer AG, Leverkusen, und von der Degussa AG, Frankfurt, gefördert.

Eingegangen am 7. Mai 1996 [A 166]

- [1] G. W. Parshall, *Organometallics*, **1987**, 6, 687–692.
- [2] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1994**.
- [3] C. Eischenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [4] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [5] M. F. Lappert, D. J. Cardin, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-zirconium and -hafnium compounds*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**.
- [6] R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 243–268.
- [7] G. Wilkinson, *Science* **1974**, 185, 109–112.
- [8] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 209–217.
- [9] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 219–242.
- [10] R. Hoffmann, S. D. Wijeyesekera, S.-S. Sung, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 481–494.
- [11] Beispiele für Thermolysereaktionen: Metallalkoxide: Lit. [12], Metallabscheidungen: Lit. [13, 14], Legierungen: Lit. [15, 16], Carbide: Lit. [17, 18].
- [12] a) D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317–1322; W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371–2390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187–2206.
- [13] B. E. Bent, L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Mat. Res. Symp. Proc.* **1989**, 131, 327–338.
- [14] P. M. Jeffries, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 203–209.

- [15] F. Maury, L. Brandt, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 159–165.
- [16] M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 489–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 424–426.
- [17] „Chemical Perspectives of Microelectronic Materials III“: T. J. Groshens, C. K. Lowe-Ma, R. C. Scher, R. Z. Dalbey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 282, 299–304.
- [18] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1195–1197.
- [19] M. Bochmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Elsevier Science, Oxford, **1995**, S. 273.
- [20] R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1447–1454.
- [21] M. T. Reetz in *Titanium in Organic Synthesis—A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 195.
- [22] S. H. Pine in *Carbonyl Methylation and Alkylation using Titanium-Based Reagents*, Vol. 43 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, **1993**, S. 1.
- [23] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197–257.
- [24] „Alkene Metathesis and Related Reactions“: R. H. Grubbs, R. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, S. 1115–1127.
- [25] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science*, **1989**, 243, 907–915.
- [26] W. A. Nugent, J. M. Meyer in *Metal-Ligand Multiple Bonds—The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands*, Wiley, New York, **1988**.
- [27] R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**.
- [28] Die Bezeichnung „Carbenoid“ wurde von G. L. Closs und R. A. Moss geprägt [29a]; zu aktuellen Entwicklungen siehe Lit. [31–33].
- [29] a) G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4042–4053; b) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 41–52.
- [30] J. Arct, U. H. Brinker, W. Erdle, H. Gugel, A. De Meijere, K. Schank, J. Backes, E. Dehmlo, M. Fermann, H. Heydt, U. Misslitz, W. W. Schöller, H. Tomioka, K. P. Zeller, G. Bertrand, H. Dürr, E. M. Frühauf, G. Maas, M. Regitz, P. J. Stang, C. Wentrup, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* 1952–, Bd. 19b, **1989**, S. 1–1900.
- [31] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1072–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023–1025.
- [32] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1639–1640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1518–1520.
- [33] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1032–1033.
- [34] R. R. Schrock, *Science* **1983**, 219, 13–18.
- [35] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98–104.
- [36] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6392–6394.
- [37] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1327–1330.
- [38] N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Synlett* **1992**, 665–667.
- [39] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 943–946.
- [40] N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, 12, 3776–3780.
- [41] N. A. Petasis, D.-K. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7208–7214.
- [42] N. A. Petasis, S.-P. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2393–2396.
- [43] N. A. Petasis, J. P. Staszewski, D.-K. Fu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3619–3622.
- [44] K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7239–7240.
- [45] K. M. Doxsee, G. S. Shen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9129–9130.
- [46] K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, *Organometallics* **1990**, 9, 3012–3014.
- [47] K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1452–1454.
- [48] K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8889–8898.
- [49] K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1687–1690.
- [50] K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, J. B. Farahi, *Synlett* **1992**, 13–21.
- [51] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *Organometallics* **1993**, 12, 4742–4744.
- [52] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *Organometallics* **1993**, 12, 4682–4686.
- [53] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, K. Zientara, G. Nieckarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2147–2148.
- [54] F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990–1005.
- [55] J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 205–264.
- [56] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6493–6496.
- [57] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C25–C28.
- [58] K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5922–5923.
- [59] A. M. Piotrowski, J. J. Eisch in *Organometallic Syntheses*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 16–18.
- [60] B. J. J. Van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 1–10.
- [61] S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, 165–167.
- [62] H. U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, 34, 562–565.
- [63] S. H. Pine, R. J. Pettit, G. D. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1212–1216.
- [64] K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, 3, 223–230.
- [65] M. M. Francel, W. J. Hehre, *Organometallics* **1983**, 2, 457–459.
- [66] S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3270–3272.
- [67] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149–6151.
- [68] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5074–5075.
- [69] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611–3613.
- [70] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. F. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733–1744.
- [71] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 9–25.
- [72] J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 1–74.
- [73] K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2417–2420.
- [74] K. Utimoto, K. Takai, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1989**, 269, 379–381.
- [75] K. Takai, T. Kakiuchi, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2668–2670.
- [76] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 696–698.
- [77] P. Binger, P. Müller, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1070–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1037–1038.
- [78] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725–728.
- [79] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039–2046.
- [80] G. J. Erskine, J. Hartgerink, E. L. Weinberg, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 51–61.
- [81] G. A. Razuvaev, V. P. Marin, Y. A. Andrianov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 67–75.
- [82] H. G. Alt, F. P. Di Sanza, M. D. Rausch, P. C. Uden, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 257–263.
- [83] G. J. Erskine, D. A. Wilson, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 119–125.
- [84] V. N. Liatyeva, L. I. Vyshinskaya, V. P. Mar'in, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, 46, 628–632; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1976**, 46, 627–630.
- [85] C. P. Boekel, J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 371–377.
- [86] J. A. Waters, V. V. Vickroy, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 41–52.
- [87] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 1, 1629–1634.
- [88] A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, 6, 1219–1226.
- [89] R. Taube, H. Dreves, D. Steinborn, *Z. Chem.* **1978**, 18, 425–440.
- [90] „Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle“: R. Beckhaus, Habilitationssarbeit, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, **1989**; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1993**.
- [91] U. Böhme, K.-H. Thiele, A. Rufinska, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1455–1462.
- [92] U. Böhme, R. J. H. Clark, M. Jennens, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, C19–C20.
- [93] U. Böhme, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1488–1490.
- [94] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 23–31.
- [95] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C7–C8.
- [96] P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, 3, 945–947.
- [97] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058.
- [98] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 43–54.
- [99] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 573, 195–198.
- [100] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 315–322.
- [101] R. Beckhaus, S. Flatau, S. I. Troyanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 291–299.
- [102] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6609–6610.
- [103] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, 15, 2777–2783.
- [104] A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5347–5349.
- [105] R. Beckhaus, U. Böhme, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [106] S. L. Buchwald, B. T. Watson, R. T. Lum, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7137–7141.
- [107] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7411–7413.
- [108] K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* **1982**, 1, 1246–1247.
- [109] G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3659–3660.
- [110] H.-S. Tung, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 52, 197–204.
- [111] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742.

- [112] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103–109.
- [113] G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 1555–1561.
- [114] $[\text{Cp}_2\text{TiPh}_2]$: freie Rotation, $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{TiPh}_2]$: $\Delta G_{\text{rot}} = 61.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiPh}_2]$: keine Rotation; P. Courtot, V. Labeled, R. Pichon, J. Y. Saladin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C9–C13.
- [115] P. Burger, K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127–140.
- [116] G. Erker, R. Zwertler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524–530.
- [117] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwertler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517–523.
- [118] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 1793–1801.
- [119] R. Beckhaus, J. Oster, J. Sang, I. Strauß, M. Wagner, *Synlett* **1997**, im Druck.
- [120] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8714–8719.
- [121] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59–128.
- [122] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077–1089.
- [123] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.
- [124] R. Beckhaus, J. Sang, T. Wagner, B. Ganter, *Organometallics* **1996**, *15*, 1176–1187.
- [125] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 738–740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 688–690.
- [126] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179–190.
- [127] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 155–161.
- [128] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 281–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 264–266.
- [129] R. Beckhaus in *Organic Synthesis via Organometallics (OSM4)* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**.
- [130] R. D. Dennehy, R. J. Whitby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1060–1062.
- [131] J. M. Hawkins, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2821–2823.
- [132] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 61–67.
- [133] R. D. Dennehy, R. J. Whitby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 35–36.
- [134] S. C. Ho, S. Hentges, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1988**, *7*, 780–782.
- [135] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5490–5491.
- [136] T. Yoshida, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1276–1277.
- [137] T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212–9226.
- [138] V. C. Gibson, G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 220–231.
- [139] M. C. Fermin, J. W. Bruno, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7511–7512.
- [140] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219.
- [141] H. van der Heijden, B. Hessen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 145–146.
- [142] D. L. Hughes, J. F. Payack, D. Cai, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Organometallics* **1996**, *15*, 663–667.
- [143] L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1502–1509.
- [144] L. H. Toporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1236–1240.
- [145] E. L. Motell, A. W. Boone, W. H. Fink, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1619–1626.
- [146] N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2670–2682.
- [147] C. Krüger, R. Mynott, C. Seidenbiedel, L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1714–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1668–1669.
- [148] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubbs, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 4978–4983.
- [149] R. Beckhaus in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1997**, im Druck.
- [150] J. Sang, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**.
- [151] Experimentell bestimmte Energien $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger} [\text{kJ mol}^{-1}]$ für Rotationen um M-C- σ -Bindungen: $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{TiPh}_2]$: 61.9 [114], $[\text{Cp}_2\text{W}\{\eta^1\text{-}(Z)\text{-C}(\text{COOMe})=\text{CH}(\text{COOMe})\text{H}\}]$: 62.8 [151a], $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{Me})\text{Me}]$: 47.1 [112]; G. E. Herberich, W. Barlage, *Organometallics* **1987**, *6*, 1924–1930.
- [152] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85–93.
- [153] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Organometallics* **1993**, *12*, 3828–3836.
- [154] M. Saunders, L. Telkowski, M. D. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8070–8071.
- [155] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726–7727.
- [156] O. Eisenstein, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177–1186.
- [157] J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1995**, *14*, 1278–1283.
- [158] H. Nohl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2535–2537.
- [159] P. Berno, H. Jenkins, S. Gambarotta, J. Blixt, G. A. Facey, C. Detellier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2457–2458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2264–2266.
- [160] C. Lamberth, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 632–633.
- [161] F. M. Hartner, Jr., S. M. Clift, J. Schwartz, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, *6*, 1346–1350.
- [162] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640–641.
- [163] A. Kabi-Satpathy, C. S. Bajgur, K. P. Reddy, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 105–117.
- [164] F. J. Berg, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, *8*, 2461–2470.
- [165] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1986**, *5*, 1749–1750.
- [166] W. R. Tikkanen, J. Z. Liu, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *Organometallics* **1984**, *3*, 825–830.
- [167] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589.
- [168] W. C. Finch, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2406–2413.
- [169] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4880–4890.
- [170] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1986**, *5*, 721–724.
- [171] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733–742.
- [172] T. Ikariya, S. C. H. Ho, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1985**, *4*, 199–200.
- [173] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1664–1665.
- [174] J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7491–7496.
- [175] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, *1*, 1658–1661.
- [176] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7358–7361.
- [177] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876–6878.
- [178] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 71–83.
- [179] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5191–5192.
- [180] J. W. Bruin, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3935–3936.
- [181] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 242–243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 248–249.
- [182] G. L. Casty, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7814–7815.
- [183] A. K. Rappe, T. H. Upton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1440–1442.
- [184] T. Okazoe, J. Hibino, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *16*, 5581–5584.
- [185] J. Hibino, T. Okazoe, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5579–5580.
- [186] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herbehold, A. F. Hill, U. Thewalt, B. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 408–409.
- [187] K. Takai, O. Fujimura, Y. Kataoka, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 211–214.
- [188] K. Takai, T. Kakiuchi, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2671–2673.
- [189] L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130–8145.
- [190] R. P. Hughes, H. A. Trujillo, A. J. Gauri, *Organometallics* **1995**, *14*, 4319–4324.
- [191] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610–611.
- [192] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1–C2.
- [193] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [194] A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [195] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182.
- [196] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [197] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- [198] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812–6822.
- [199] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 179–181.
- [200] D. Cozak, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *14*, 53–99.
- [201] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092–1094.
- [202] P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2209–2212.
- [203] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336–5337.
- [204] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 319–327.
- [205] J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1994**, *13*, 4271–4277.

- [206] B. Hessen, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5977–5978.
- [207] B. Hessen, J.-K. F. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, G. Helgesson, M. Hakansson, S. Jagner, A. L. Spek, *Organometallics* **1993**, *12*, 2268–2276.
- [208] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 167–173.
- [209] C. P. Schaller, C. C. Cummins, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1996**, *118*, 591–611.
- [210] C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985–2994.
- [211] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705–3723.
- [212] S. Y. Bergman, R. G. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6396–6406.
- [213] J. Ho, Z. Hou, R. J. Drake, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3145–3157.
- [214] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088–10089.
- [215] M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 761–777.
- [216] M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8751–8753.
- [217] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879–7888.
- [218] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239–482.
- [219] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729–8731.
- [220] P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6343–6345.
- [221] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719.
- [222] A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763.
- [223] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731–8733.
- [224] C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 131–144.
- [225] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1493–1496.
- [226] J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 958–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 903–905.
- [227] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557–10563.
- [228] P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459–5460.
- [229] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179–2180.
- [230] L. S. Sunderline, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1209–1219.
- [231] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *Organometallics* **1992**, *11*, 55–63.
- [232] D. S. Marynick, C. M. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1993–1994.
- [233] M. M. Fanel, W. J. Pietro, R. F. Hout, Jr., W. J. Hehre, *Organometallics* **1983**, *2*, 815–818.
- [234] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 315–323.
- [235] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 539–548.
- [236] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5231–5243.
- [237] R. Schobert, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 201–205.
- [238] E. M. Meyer, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 898–901.
- [239] H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 373–377.
- [240] M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 830–831.
- [241] D. J. Duncalf, R. J. Harrison, A. McCamley, B. W. Royan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2421–2422.
- [242] R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.
- [243] R. Beckhaus, I. Strauß, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [244] R. Beckhaus, J. Oster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 359–364.
- [245] R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5584–5586.
- [246] K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 644–654.
- [247] P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 908–910.
- [248] T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2182–2183.
- [249] P. Binger, P. Müller, A. T. Herrmann, P. Philipps, B. Gabor, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2165–2170.
- [250] S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739–6740.
- [251] R. Beckhaus, J. Sang, U. Englert, U. Böhme, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [252] A. Ohff, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal.* **1996**, *108*, 119–123.
- [253] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282–7292.
- [254] C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210–3222.
- [255] J. D. Meinhart, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3318–3323.
- [256] B. Schiott, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 337–344.
- [257] L. Clawson, S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5733–5736.
- [258] K. P. Gable, T. N. Phan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 833–839.
- [259] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- [260] K. A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483–1506.
- [261] J.-E. Bäckvall, F. Bökman, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 534–538.
- [262] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458.
- [263] J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786–5791.
- [264] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731–733.
- [265] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics* **1991**, *11*, 1062–1067.
- [266] B. Schlott, K. A. Jorgensen, M. J. Calhorda, A. M. Galvao, *Organometallics* **1992**, *11*, 4213–4221.
- [267] L. L. Whinnery, Jr., L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7575–7582.
- [268] A. M. Baro, H. Ibach, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4194–4199.
- [269] A. K. Rappe, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448–456.
- [270] R. Beckhaus, I. Strauß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, im Druck.
- [271] P. G. Gassman, C. H. Winter, *Organometallics* **1991**, *10*, 1592–1598.
- [272] P. G. Gassman, D. J. Macomber, J. W. Herschberger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1470–1472.
- [273] D. J. Schwartz, M. R. Smith III, R. A. Andersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1446–1450.
- [274] R. Beckhaus, J. Oster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1003–1013.
- [275] G. Erker, U. Dorf, R. Lecht, M. T. Ashby, M. Aulbach, R. Schlund, C. Krüger, R. Mynott, *Organometallics* **1989**, *8*, 2037–2044.
- [276] G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 572–574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 584–586.
- [277] G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 45–55.
- [278] G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3559–3568.
- [279] G. Erker, F. Sosna, *Organometallics* **1990**, *9*, 1949–1953.
- [280] G. Erker, B. Menjón, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1327–1329.
- [281] G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter, A. Kraft, C. Krüger, R. Zwitter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 99–112.
- [282] G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1763–1765.
- [283] G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics* **1987**, *6*, 1962–1967.
- [284] G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 666–668.
- [285] G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649–7650.
- [286] K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohysui, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1145–1146.
- [287] G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Minjón, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 291–298.
- [288] G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397–412.
- [289] G. Erker, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2451–2463.
- [290] E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1988**, *7*, 2137–2145.
- [291] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9802–9803.
- [292] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1981–1996.
- [293] J.-A. M. Andersen, S. J. Archer, J. R. Moss, M. L. Niven, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 187–192.
- [294] G. Huttner, D. Regler, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1230–1244.
- [295] J.-A. M. Garner, A. Irving, J. R. Moss, *Organometallics* **1990**, *9*, 2836–2840.
- [296] E. W. Post, K. L. Watters, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 29–36.
- [297] E. O. Fischer, E. Offhaus, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2449–2455.
- [298] E. O. Fischer, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 265–277.
- [299] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2475–2483.
- [300] C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179–188.
- [301] V. B. Shur, V. V. Burlakov, A. I. Yanovsky, P. V. Petrovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 51–59.
- [302] R. Taube, *Z. Chem.* **1975**, *15*, 426–437.
- [303] S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 1006–1014.
- [304] J. R. Strickler, D. E. Wigley, *Organometallics* **1990**, *9*, 1665–1669.
- [305] B. N. Storhoff, H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–29.
- [306] T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 273–280.
- [307] A. C. Gaumont, J. M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1413–1439.
- [308] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 497–498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 474–475.
- [309] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [310] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508.

- [311] M. Bochmann, A. J. Jaggar, M. B. Hoursthouse, M. Mazid, *Polyhedron* **1990**, 9, 2097–2100.
- [312] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 316–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 310–312.
- [313] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 478–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 463–465.
- [314] P. Binger, B. Breitenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1617–1623.
- [315] C. H. Winter, P. H. Sheridan, T. S. Lewkebandara, M. J. Heeg, J. W. Proscia, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1095–1097.
- [316] J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, J. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 713–714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 664–665.
- [317] K. E. Meyer, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2669–2670.
- [318] M. Wagner, Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**.
- [319] G. E. Herberich, C. Kreuder, U. Englert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2589–2590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2465–2466.
- [320] U. Klabunde, F. N. Tebbe, G. W. Parshall, R. L. Harlow, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 37–51.
- [321] J. W. Park, L. M. Henling, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1991**, 10, 171–175.
- [322] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1319–1327.
- [323] P. B. Mackenzie, R. J. Coats, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 8–14.
- [324] J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6402–6404.
- [325] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1985**, 4, 1141–1142.
- [326] I. Ara, J. R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinda, M. Tomas, *Organometallics* **1996**, 15, 1014–1022.
- [327] D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 5–9.
- [328] M. D. Janssen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 123–126.
- [329] D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, S. J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10503–10512.
- [330] C. Kluwe, J. A. Davies, *Organometallics* **1995**, 14, 4257–4262.
- [331] L.-S. Wang, M. Cowie, *Organometallics* **1995**, 14, 2374–2386.
- [332] J. A. Davies, K. Kirschbaum, C. Kluwe, *Organometallics* **1994**, 13, 3664–3670.
- [333] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Onate, L. A. Oro, L. Rodriguez, *Organometallics* **1993**, 12, 4219–4222.
- [334] H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 381–398.
- [335] J. M. Boncella, M. L. Green, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 618–619.
- [336] W. A. Herrmann, C. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, C31–C34.
- [337] E. N. Jacobsen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2023–2032.
- [338] D. H. Berry, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7181–7183.
- [339] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 265–272.
- [340] K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3483–3486.
- [341] N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, C17–C18.
- [342] R. M. Kirchner, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, 243–255.
- [343] M. Akita, S. Sugimoto, A. Takabuchi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1993**, 12, 2925–2932.
- [344] U. Kern, C. G. Kreiter, S. Müller-Becker, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C31–C33.
- [345] F. J. G. Alonso, V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tripicchio, M. T. Camellini, *Organometallics* **1992**, 11, 370–386.
- [346] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, R. A. Rodrigues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3171–3183.
- [347] N. M. Doherty, C. Elschenbroich, H.-J. Kneuper, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 170–171.
- [348] R. Boese, M. A. Huffman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1542–1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1463–1465.
- [349] A. L. Sargent, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1563–1569.
- [350] B. J. Morris-Sherwood, C. B. Powell, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5079–5083.
- [351] E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2576–2585.
- [352] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 805–812.
- [353] R. A. Doyle, L. M. Daniels, R. J. Angelici, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4995–4997.
- [354] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5154–5158.
- [355] J. Oster, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**.
- [356] R. Beckhaus, J. Oster, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [357] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **1983**, 7, 535–544.
- [358] R. Hoffmann, C. N. Wilker, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 632–634.
- [359] R. Schmidt, Dissertation, Technische Universität München, **1988**.
- [360] J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6232–6247.
- [361] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 895–896.
- [362] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 486–499.
- [363] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, C4–C6.
- [364] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P29–P32.
- [365] E. O. Fischer, A. Maasböl, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P15–P17.
- [366] E. L. Weinberg, J. T. Burton, M. C. Baird, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 485–487.
- [367] H. Bock, G. Tschmutowa, H. P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068–1069.
- [368] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1287–1289.
- [369] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6181–6182.
- [370] H. Kückbay, B. Cetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, 15, 2434–2439.
- [371] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1180–1181.
- [372] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 837–844.
- [373] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 826–836.
- [374] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1283–1291.
- [375] M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1272–1282.
- [376] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2172–2180.
- [377] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2160–2172.
- [378] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1827–1833.
- [379] R. Beckhaus, J. Oster, R. Kempe, A. Spannenberg, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1636–1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1565–1567.
- [380] R. Beckhaus, D. Wilbrandt, S. Flatau, W.-H. Böhmer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 211–222.
- [381] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4467–4476.
- [382] P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1559–1577.
- [383] P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 712–713.
- [384] D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4712–4715.
- [385] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587–608.
- [386] M. J. Burk, W. Tumas, M. D. Ward, D. R. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6133–6135.
- [387] M. J. Burk, D. L. Staley, W. Tumas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 809–810.
- [388] W. Tumas, J. A. Suriano, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 89–90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 75–76.
- [389] W. Tumas, J. C. Huang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1992**, 11, 2944–2947.
- [390] A. J. Amass, *Compr. Polym. Sci.* **1989**, 4, 109–134.
- [391] W. J. Fast, *Compr. Polym. Sci.* **1989**, 4, 135–142.
- [392] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [393] R. H. Grubbs, L. Gilliom, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1987**, 215, 343–352.
- [394] B. M. Novak, W. Risse, R. H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 102, 47–72.
- [395] W. Risse, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 211–217.
- [396] T. M. Swager, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 894–896.
- [397] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446–456.
- [398] P. DeShong, P. J. Rybczynski, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3207–3210.
- [399] J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2043–2046.
- [400] J. M. Tour, P. V. Bedworth, R. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3927–3930.
- [401] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8300–8301.
- [402] F. W. Hartner, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4979–4981.
- [403] K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1065–1068.
- [404] T. Kauffmann, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1989**, 269, 359–378.
- [405] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159–263.
- [406] T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 237–238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 244–245.
- [407] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 531–532.
- [408] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingermühle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 909–910.
- [409] T. Kauffmann, G. Kieper, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 502–503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 532–533.

- [410] A. Agüero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 531–533.
- [411] C. P. Gibson, D. S. Bem, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 23–32.
- [412] S. H. Bertz, G. Dabbagh, C. P. Gibson, *Organometallics* **1988**, 7, 563–565.
- [413] K. H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1244–1247.
- [414] M. Braun, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 24–37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 24–37.
- [415] E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3343–3346.
- [416] M. T. Reetz, K. Kessler, A. Jung, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 40, 4327–4336.
- [417] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 542–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 556–569.
- [418] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4691–4694.
- [419] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **1982**, 13, 1–115.
- [420] P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, 12, 4892–4898.
- [421] M. D. Curtis, S. Thanedar, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, 3, 1855–1859.
- [422] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3009–3014.
- [423] D. M. Hoffman, N. D. Chester, R. C. Fay, *Organometallics* **1983**, 2, 48–52.
- [424] M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1793–1798.
- [425] M. D. Rausch, D. J. Sikora, D. C. Hrcir, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3817–3821.
- [426] D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8215–8216.
- [427] P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1990**, 9, 1995–1997.
- [428] N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6799–6802.
- [429] J. D. Meinhardt, R. H. Grubbs, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 171–180.
- [430] W. R. Dolbier, Jr., C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 589–594.
- [431] G. M. Benedikt, B. L. Goodall, N. S. Marchant, L. F. Rhodes, *New J. Chem.* **1994**, 18, 105–114.
- [432] R. R. Schrock in *Ring-Opening Polymerization: Mechanism, Catalysis, Structure, Utility* (Hrsg.: D. J. Brunelle), Hanser, München, **1993**, S. 129–156.
- [433] F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7807–7813.
- [434] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 931–955.
- [435] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101–1124.
- [436] Anmerkung bei der Korrektur (24. Februar 1997): Nach Einreichung dieses Beitrages erschienen weitere wesentliche Publikationen über die Bildung von Intermediaten mit Ti-C-Mehrfachbindungen: Die Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ liefert eine Methylidincuban, woraus sich Hinweise auf intermediäre Ti-C-Dreifachbindungen ableiten (R. Andres, P. Gomez-Sal, E. de Jesus, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 115–117). Umsetzungen von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit Diazoalkanen führen zur Bildung von Titancarbenkomplexen, die in geeigneten Abfangreaktionen nachgewiesen werden können (J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8737–8738).

Die Stellung von Literaturverweisen

Mancher Autor hat schon sich oder uns gefragt, warum wir in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* Hinweise auf Literaturzitate **vor** und in der englischen Ausgabe **hinter** Satzzeichen platzieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Platzierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegeben wird.^[1] Aus diesem Grund und um uns und den Autoren das Leben zu erleichtern, werden wir daher ab diesem Jahr auch in der deutschen Ausgabe die Literaturverweise **hinter** die Satzzeichen stellen. Unsere Autoren bitten wir, ab sofort bei eingereichten Manuskripten diese neue Gestaltung bereits zu berücksichtigen.

Vielen Dank

Die Redaktion

[1] *Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter* (Duden Band 1), 19. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, **1986**, S. 73; H. F. Ebel, C. Bliefert, *Schreiben und Publizieren in den Naturwissenschaften*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 227, 369.