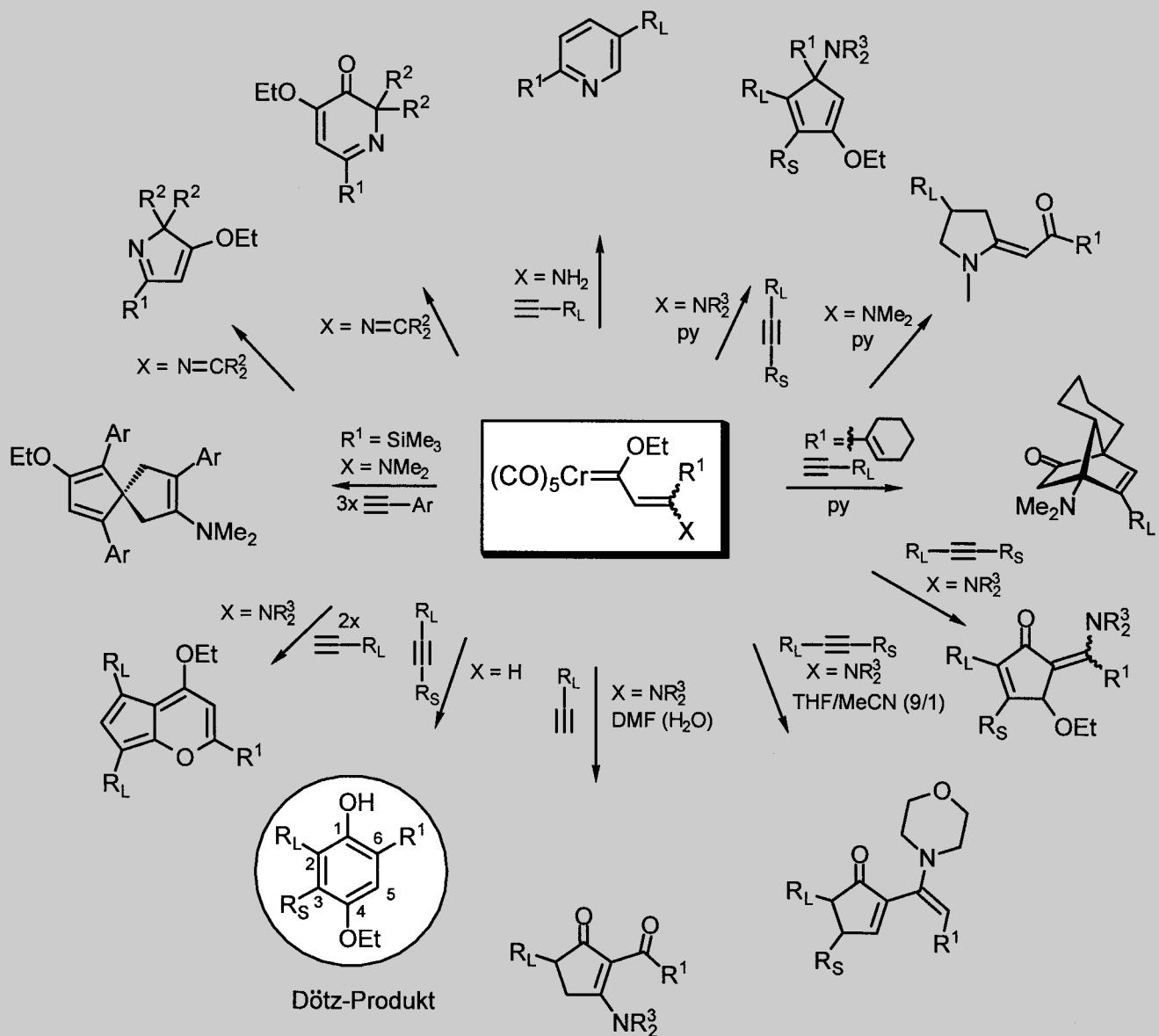


**Ein Teilbereich der unglaublichen
Produktpalette aus α,β -ungesättigten
Carbenpentacarbonylchrom-Komplexen**



Fischer-Carbenkomplexe als chemische Multitalente: die unglaubliche Produktpalette aus α,β -ungesättigten Carbenpentacarbonylmetall-Komplexen

Armin de Meijere,* Heiko Schirmer und Michael Duetsch

Professor Henning Hopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Die von E. O. Fischer Anfang der sechziger Jahre erstmals isolierten und nach ihm benannten Carbenmetall-Komplexe haben sich mittlerweile als unentbehrliche Synthesebausteine erwiesen. Insbesondere seit der Entdeckung der Dötz-Reaktion, einer formalen Cycloaddition von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen an Alkine unter CO-Insertion, hat diese Chemie auch bei Organikern an Interesse gewonnen. Trotz der enormen Reaktionsvielfalt dieser Komplexe lassen sich durch geschickte Auswahl der Substrate und sorgfältige Anpassung der Reaktionsbedingungen einzelne

Verbindungen der riesigen Produktpalette jeweils selektiv gewinnen. Das Spektrum der Erfolge beginnt mit herkömmlichen Diels-Alder-Reaktionen von Alkinylcarben-Komplexen und regioselektiven formalen [3+2]-Cycloadditionen von Alkenylcarben-Komplexen an Alkine. Es reicht allerdings viel weiter – über Kaskadenreaktionen unter Bildung von oligofunktionellen und oligocyclischen Produkten von beeindruckender Molekülkomplexität bis zu komplizierten formalen [3+6]-Cocyclisierungen, bei denen sechs Bindungen in einem Verfahrensschritt geknüpft werden. Zwei-

felos lassen sich schon heute die Transformationen der Fischer-Carbenkomplexe aus dem Methodenarsenal der präparativen Organischen Chemie nicht mehr wegdenken; abzuwarten bleibt lediglich, ob sich das eine oder andere der vielfältigen Cocyclisierungsprodukte dieser Komplexe als Leitstruktur in der Wirkstoff-Forschung etablieren kann.

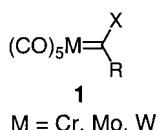
Stichwörter: Alkine • Carbenkomplexe • Cycloadditionen • Dominoreaktionen • Insertionen

1. Einleitung

Eine ganze Reihe von metallorganischen Verbindungen zeichnet aus, dass sie bei gleichem Substituententyp je nach den äußereren Bedingungen und den Reaktionspartnern ein Spektrum an Produkttypen liefern können, und das bei geeigneter Wahl aller Variablen jeweils hochselektiv. Derartige Verbindungsklassen kann man mit Fug und Recht als „chemische Multitalente“ bezeichnen. Für das Repertoire an Synthesemethoden sind die Transformationen dieser reaktionsfreudigen Intermediate dann besonders wertvoll, wenn sie auch noch leicht zugänglich und handhabbar sind. Ein Beispiel für eine solche Klasse von metallorganischen Verbindungen sind mit Sicherheit die Fischer-Carbenkomplexe, die 1964 von Fischer und Maasböl erstmals beschrieben

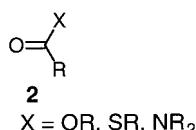
wurden.^[1, 2] Sie begannen zunächst zögernd ihren Einzug in die präparative Organische Chemie, um sich dann seit Mitte der siebziger Jahre, vor allem durch die Entdeckung der Dötz-Reaktion,^[3] einen festen Platz in der Syntheseplanung zu erobern. Diese Reaktion diente ursprünglich vor allem zum Aufbau von Naphthochinon-Gerüsten durch formale Cycloaddition von Phenylcarben-Komplexen unter CO-Insertion an Alkine unter sehr milden Bedingungen. Inzwischen sind vielfältige Cocyclisierungsprodukte aus den Reaktionen von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen mit Alkinen isoliert und charakterisiert worden. Die von Wulff et al.^[4] erwähnte Zahl von 21 verschiedenen Produkttypen, die aus Reaktionen von Phenyl- und Alkenylcarben-Komplexen der Chromgruppenmetalle mit Alkinen hervorgehen, ist längst nicht mehr aktuell. Auch wenn schon eine kleine Änderung im Carbenliganden, in den Reaktionsbedingungen oder am eingesetzten Alkin zu unterschiedlichen Produkten führen kann, so ist es doch charakteristisch für diese Reaktionen, dass bei gegebener Kombination all dieser Faktoren in der Regel mit hoher Selektivität jeweils nur ein Produkttyp gebildet wird. Gerade das macht die Reaktionen der Fischer-Carbenkomplexe so interessant und so wertvoll für die Organische Synthese.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. H. Schirmer, Dr. M. Duetsch
Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-399475
E-mail: Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de



Zur ständig steigenden Popularität der Fischer-Carbenkomplexe **1** hat sicherlich wesentlich beigetragen, dass mit ihrer Hilfe, d.h. in der Koordinationsphäre des Metalls, leicht die verschiedensten Carbo- und Heterocyclen aufgebaut werden können. Doch sollte dabei nicht übersehen werden, dass auch eher konventionelle Organische Chemie am Liganden betrieben werden kann. Wegen des stark elektronenziehen-

den Charakters der Pentacarbonylmethyl-Gruppe – dies ist ein Charakteristikum der Fischer-Carbenkomplexe und grenzt sie zugleich von der Klasse der Schrock-Carbenkomplexe^[5] ab – können diese Carbenkomplexe je nach Heteroatom am Carbenzentrum als Analoga **2** von Carbonsäureestern, Thioestern oder Amiden angesehen werden.^[6]



Armin de Meijere wurde 1939 in Homberg (Niederrhein) geboren. Er studierte Chemie an den Universitäten Freiburg und Göttingen und wurde 1966 an der Universität Göttingen bei Prof. Dr. Wolfgang Lüttke promoviert. Anschließend verbrachte er zwei Jahre als Postdoktorand bei Prof. K. B. Wiberg an der Yale University in New Haven, CT, USA, und habilitierte sich 1971 an der Universität Göttingen. Er folgte 1977 einem Ruf als ordentlicher Professor für Organische Chemie an die

Universität Hamburg. Im Oktober 1989 kehrte er als Professor für Organische Chemie an die Universität Göttingen zurück. Zurzeit ist er Dekan der Fakultät für Chemie der Universität Göttingen. Im Laufe der Jahre war er Gastprofessor an der University of Wisconsin in Madison, den IBM Research Laboratories in San José, Kalifornien, dem Technion in Haifa, Israel, der Princeton University in Princeton, New Jersey, der Université d'Aix Marseille III, in Marseille, Frankreich, der Università degli Studi in Firenze, Italien, der Ecole Normale Supérieure in Paris, Frankreich, der Université de Paris-Sud in Orsay, Frankreich, der University of Colorado in Boulder und der University of Florida in Gainesville. Bis 1963 war er Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes, 1972 wurde er mit dem Dozenten-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet, und 1992 wurde er zum Mitglied der Norwegischen Akademie der Wissenschaften gewählt. 1996 erhielt er den Gay Lussac-Alexander von Humboldt Preis des französischen Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie. 1997 wurde er zum Mitglied der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gewählt, zum Honorarprofessor der Staatlichen St. Petersburger Universität und zum Fellow der Japan Society for the Promotion of Science ernannt. Er ist Herausgeber oder Mitherausgeber einer Reihe von Zeitschriften, Serienwerken und Büchern. Seine wissenschaftlichen Arbeiten sind in über 420 Originalmitteilungen, Übersichtsartikeln und Buchbeiträgen publiziert. Seine gegenwärtigen Forschungsinteressen sind: Entwicklung neuer Dominoreaktionen zum effizienten Aufbau von komplexen Gerüsten und neuen Kleinring-Synthesebausteinen sowie ihre Anwendung in der Synthese natürlicher und nichtnatürlicher Verbindungen; neue hochgespannte polycyclische Verbindungen mit interessanten Eigenschaften; die Anwendung metallorganischer Komplexe und Katalysatoren in der organischen Synthese, zurzeit vor allem Palladium-katalysierte Dominoreaktionen sowie Titan-vermittelte Cyclopropanierungen und andere Transformationen von Carbonylverbindungen; Kohlenstoffverbindungen und metallorganische Komplexe mit unkonventionellen chemischen und physikalischen Eigenschaften.



A. de Meijere



M. Duetsch



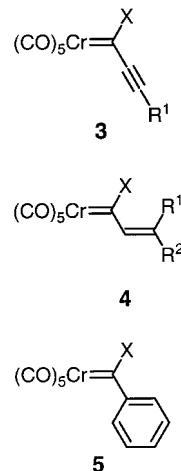
H. Schirmer

Michael Duetsch, geboren 1966 in Hamburg, beendete sein Studium an der Universität Hamburg mit einer Diplomarbeit bei Prof. Armin de Meijere über Michael-Additionen an Alkinylcarben-Komplexe. Er ging mit Prof. de Meijere an die Universität Göttingen, an der er 1993 mit einer Dissertation über donorsubstituierte Ethenylcarben- und Homovinylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram promoviert wurde. Darauf folgte eine Postdoktoranden-Tätigkeit bei Prof. H. B. Kagan an der Université Paris-Sud mit Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der durch chirale Titankomplexe asymmetrisch induzierten Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden. 1994 trat er in die Forschungsabteilung der Fa. Th. Goldschmidt AG, Essen, ein.

Heiko Schirmer, geboren 1971 in Leinefelde (Thüringen), studierte Chemie an der Universität Göttingen und der Universidade Estadual de Campinas, in Campinas, São Paulo, Brasilien. Er wurde 1999 bei Prof. Armin de Meijere in Göttingen mit einer Arbeit über β -aminosubstituierte α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe promoviert. Seine neue Arbeitsstelle wird die Schering AG in Berlin sein.

Einige der typisch esteranalogen Merkmale sind die ausgeprägte α -CH-Acidität – sie ist mit einem pK_a -Wert von 8 für den Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom-Komplex^[7a] sogar erheblich höher als die von Essigsäureethylester ($pK_a = 24.5$ ^[7b]) – und die per Addition/Eliminierung verlaufenden nucleophilen Substitutionen am Carben-C-Atom durch Amine,^[8] Thiole, Alkohole^[9] und auch Alkyllithium-Verbindungen.^[10] Dementsprechend werden auch dem Carbenzentrum benachbarte Mehrfachbindungen wie in den Komplexen **3–5** für den Angriff von Nucleophilen aktiviert.

Besonders vielseitig sind die nucleophilen Additionen an die Dreifachbindung von Alkinylcarben-Komplexen **3**, bei denen α -Alkenylcarben-Komplexe **4** entstehen, die ihrerseits überwiegend an formalen Cycloadditionen mit Alkinen unter Einbeziehung des Carbenzentrums und eventuell eines CO-Liganden beteiligt sein können. Während also Reaktionen der Komplexe **3** von der starken Polarisierung der Dreifachbindung dominiert werden, spielt bei den Komplexen **4** und den analogen Arylcarben-Komplexen **5** immer auch das Metallzentrum eine Rolle, das künftige Reaktionspartner koordinieren oder reaktive Intermediate durch Koordination stabilisieren kann.



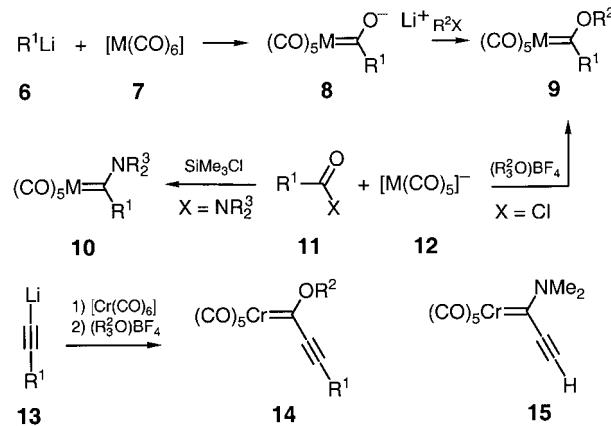
Fünfunddreißig Jahre nach der Entdeckung der Fischer-Carbenkomplexe und gut fünfzehn Jahre nach der letzten großen Übersicht zu diesem Thema in dieser Zeitschrift^[2b] erscheint es uns angebracht, die rasant gewachsene Zahl an Arbeiten auf diesem Gebiet zusammenfassend zu ordnen und so dazu beizutragen, dem mit dieser Chemie weniger Vertrauten die Verwirrung ob der vielfältigen Reaktionen der multitalentierten Fischer-Carbenkomplexe zu nehmen, und den ein oder anderen gar zu ermutigen, die vielfach neuartigen Möglichkeiten der leicht aufzubauenden α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe zur eleganten Lösung von Syntheseproblemen in Betracht zu ziehen.

In dieser Übersicht sollen jedoch nur die charakteristischen Reaktionen der drei Komplextypen **3**, **4** und **5**, und darunter nur die der Chromkomplexe, behandelt werden. Einerseits sind deren Reaktionen mit Sicherheit am intensivsten untersucht worden, und andererseits bringt der Wechsel zu Molybdän- oder Wolframkomplexen meist nur eine Änderung der Verteilung der schon von den Chromkomplexen her bekannten Produkttypen mit sich.^[4]

2. Alkinylcarbenchrom-Komplexe

Carbenkomplexe von Metallen der Chromgruppe werden fast ausschließlich nach zwei Verfahren hergestellt. Entweder wird eine Alkyllithium-Verbindung **6** an den entsprechenden Hexacarbonylmessing-Komplex **7** addiert^[11] und das gebildete Metallaacylat **8** mit einem Elektrophil^[12] abgefangen, oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumpentacarbonylmessing-Komplex **12** wird mit dem entsprechenden Carbonsäurechlorid oder -amid

zur Reaktion gebracht.^[13] Das Addukt aus dem Säurechlorid eliminiert nach Zugabe von Meerwein-Salz Chlorid zum Alkoxycarben-Komplex **9**, während das Abfangen des Amidaddukts mit Chlorotrimethylsilan zum Aminocarben-Komplex **10** führt. Alkinylcarbenchrom-Komplexe des Typs **14** sind demnach durch Umsetzung der besonders leicht zugänglichen 1-Lithio-1-alkine **13** mit Hexacarbonylmessing und



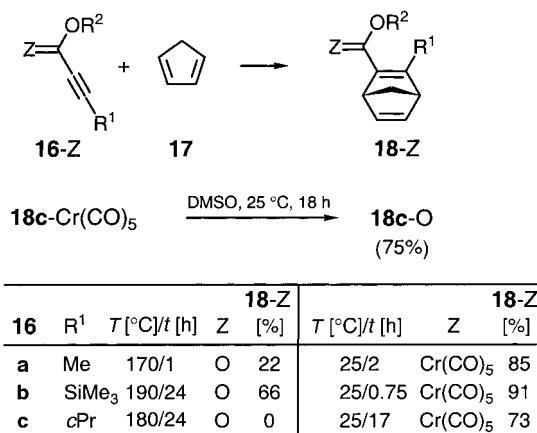
anschließende Alkylierung mit Trimethyl- oder Triethyloxoniumtetrafluoroborat einfach zu erhalten.^[14, 15] Inzwischen ist eine Vielzahl solcher α -Alkinylcarben-Komplexe **14** mit den unterschiedlichsten Substituenten R^1 hergestellt worden, jedoch gelang die Isolierung eines terminal unsubstituierten Propinyliden-Komplexes erst relativ spät auf einem Umweg und nur in Form des 1-Dimethylaminoderivats **15**.^[16]

2.1. [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionen

2.1.1. Mit Dienen und elektronenreichen Alkenen

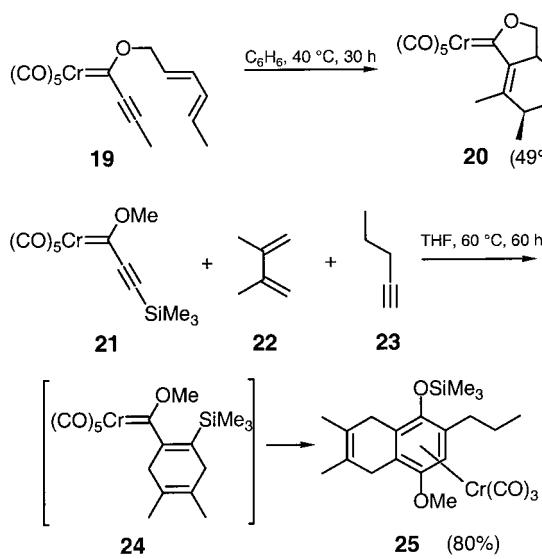
In Anbetracht des stark elektronenziehenden Einflusses der Pentacarbonylmetall-Einheit auf den Carbenliganden in Fischer-Carbenkomplexen lag es nahe, α,β -ungesättigte Komplexe dieses Typs als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen einzusetzen. Bis weit in die neunziger Jahre reichen die Untersuchungen zur Dienophilie von 1-Alkenylcarben-Komplexen und zur Regioselektivität ihrer Diels-Alder-Reaktionen mit Dienen.^[17] Auch 1-Alkinylcarben-Komplexe sind wesentlich bessere Dienophile als die entsprechenden Propinsäureester (Schema 1).^[18–20] So cycloaddieren sich die Propinylidenchrom-Komplexe **16** [$Z = Cr(CO)_5$] bereits bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 73–91 % an Cyclopentadien **17**, während die Ester **16** ($Z = O$), wenn überhaupt, erst oberhalb 170 °C reagieren.^[18, 19] Solche Gegenüberstellungen sind gerade deshalb legitim, weil sich Fischer-Carbenkomplexe unter sehr milden Bedingungen zu den entsprechenden Carbonsäurederivaten oxidieren lassen.^[21] So wird z. B. der cyclopropylsubstituierte Norbornadienylcarbenchrom-Komplex **18c**–Cr(CO)₅ durch einfaches Rühren in Dimethylsulfoxid mit einer Ausbeute von 75 % in den Ester **18c**–O überführt.^[20a]

Intramolekulare Varianten derartiger Diels-Alder-Reaktionen führen zu bicyclischen Verbindungen mit einer Car-



Schema 1. Vergleich der Reaktivitäten von 1-Alkynylcarben-Komplexen und den entsprechenden Estern. $R^2 = \text{Me}, \text{Et}$.

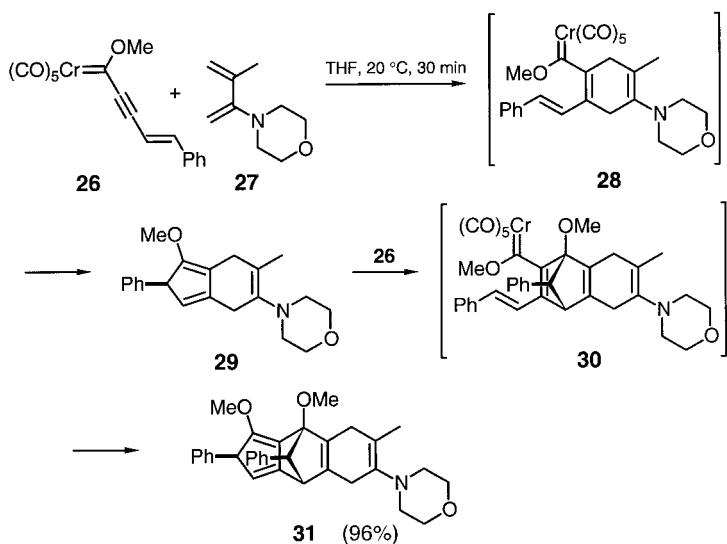
benpentacarbonylchrom-Einheit.^[17g-i, 21a, 22] In dem Beispiel des Hexadienyloxy(propinyliden)carben-Komplexes **19** ist die Dienylgruppe über den Sauerstoff-Substituenten an das Carben-C-Atom gebunden; **19** ergibt in Benzol nach 30 h bei 40°C das Diels-Alder-Produkt **20** in einer Ausbeute von 49%.^[19a] Auch die Verknüpfung unterschiedlicher Reaktionen zu Reaktionskaskaden ist mit Carbenkomplexen möglich.



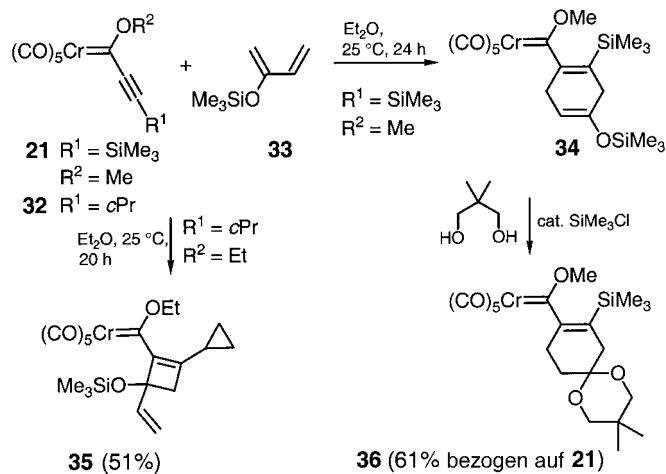
So ergibt die Cycloaddition des Alkynylcarben-Komplexes **21** an 2,3-Dimethylbutadien **22** den α,β -ungesättigten Carbenkomplex **24** mit Cyclohexa-1,4-dien-Einheit, welcher umgehend mit dem zugesetzten 1-Pentin **23** im Sinne einer Dötz-Reaktion weiterreagiert. In dieser Eintopfreaktion konnte das komplexierte Dihydronaphthalinderivat **25** durch Kristallisation aus dem Rohprodukt in einer Ausbeute von 80% gewonnen werden.^[18]

Eine weitere Steigerung in der Zahl der miteinander verknüpften Reaktionsschritte bietet die von Barluenga et al.^[23] berichtete sequentielle Transformation, die mit der [4+2]-Cycloaddition von 2-Methyl-3-morpholinobuta-1,3-dien **27** an den Alkeninylcarben-Komplex **26** beginnt, wobei das Primärprodukt **28** zum Cyclopentadienderivat **29** cyclisiert.

Dieses addiert ein weiteres Molekül **26** im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition, und das Produkt **30** cyclisiert ein weiteres Mal, wobei das Cyclopentadienderivat **31** entsteht. Der hoch substituierte Tetracyclus **31** entsteht unter Bildung von sechs C-C-Bindungen und wird in 95 % Ausbeute isoliert.



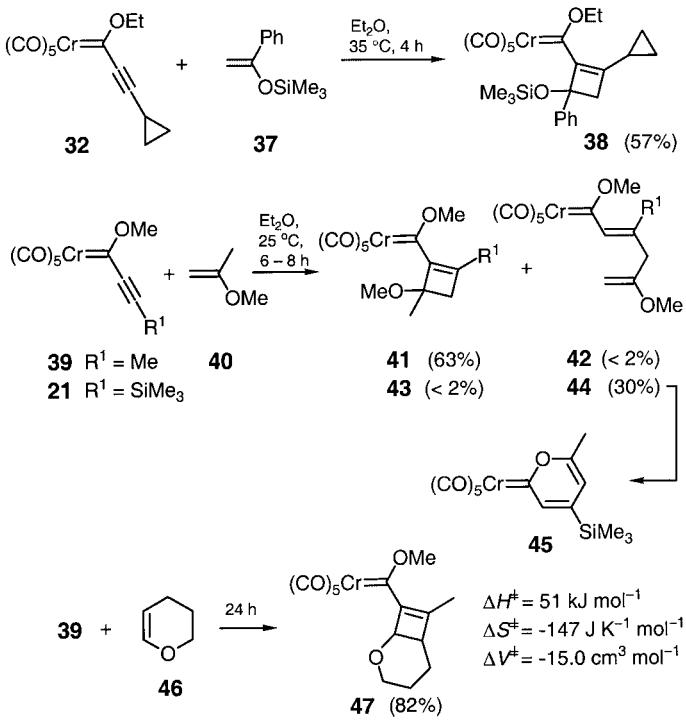
Allerdings kann das für seine hohe Dien-Reaktivität bekannte 2-(Trimethylsilyloxy)butadien **33** mit Alkynylcarben-Komplexen je nach Art von deren terminalem Substituenten unterschiedlich reagieren. Mit dem (Trimethylsilyl-ethinyl)carben-Komplex **21** bildet es das erwartete [4+2]-Cycloaddukt **34**,^[19a] welches vor der Weiterverwendung in einer Dötz-Reaktion in das Acetal **36** überführt wurde. Dagegen reagiert der cyclopropylsubstituierte Komplex **32** ($R^2 = \text{Et}$) regioselektiv mit der elektronenreichereren Doppelbindung in **33** im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zu **35**.^[20, 24]



Dies findet eine Analogie in der von Faron und Wulff beobachteten [2+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(tert-butylidemethylsilyloxy)butadien an den Komplex **32** mit $R^2 = \text{Me}$.^[25]

Mittlerweile hat sich gezeigt, dass Enolether mit Alkynylcarbenchrom- und -wolfram-Komplexen allgemein über

[2+2]-Cycloadditionen reagieren.^[20–29] Mit diversen Enolethern entstehen in guten Ausbeuten (2-Alkoxycyclobutenyl)-carben-Komplexe, wie die Reaktionen des cyclopropylsubstituierten Komplexes **32** ($R^2 = \text{Et}$) mit α -Trimethylsilyloxystyrol **37** zu **38** und des Butinyliden-Komplexes **39** mit 2-Methoxypropen **40** zu **41** sowie mit Dihydropyran **46** zu **47** zeigen.^[25, 26] Eine Ausnahme bildet allerdings wieder der

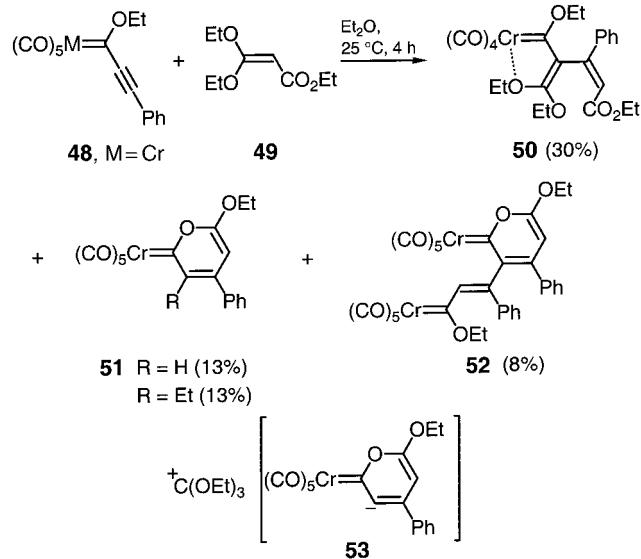


trimethylsilylsubstituierte Komplex **21**, der mit 2-Methoxypropen **40** überwiegend eine En-Reaktion zum (Methoxy-penta-1,4-dienyl)carben-Komplex **44** eingeht; **44** ist seinerseits recht labil und cyclisiert zum Pyranylidien-Komplex **45**.^[25] Aus kinetischen Messungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der Modellreaktion von Dihydropyran **46** mit **39** wurde auf einen synchronen, einstufigen Prozess mit einem unpolaren Übergangszustand geschlossen.^[28]

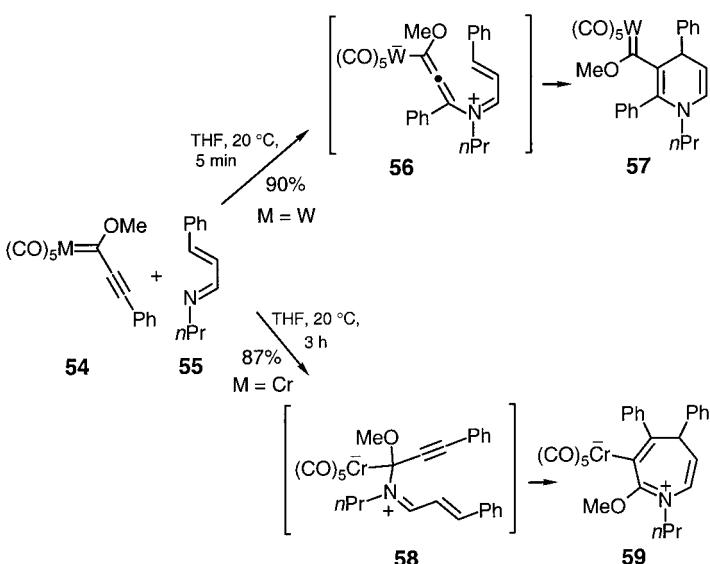
Zum Teil wird nach erfolgter [2+2]-Cycloaddition eine spontane Cycloreversion^[30] zu Butadien-2-ylcarben-Komplexen beobachtet,^[25, 26, 29, 31] wie bei der Reaktion von **48** ($M = \text{Cr}$) mit 3,3-Diethoxyacrylsäureethylester **49**, die zum Komplex **50** führt.^[29] Das gesamte Produktspektrum aus **48** ($M = \text{Cr}$) und **49** mutet eher bizarr an, denn neben **50** werden zwei dem Produkt **45** analoge Pyranylidien-Komplexe **51** ($R = \text{H}, \text{Et}$) und der zweikernige Biscarbenkomplex **52** gefunden.^[31] Dabei wird vermutet, dass die drei Verbindungen **51** ($R = \text{H}, \text{Et}$) und **52** aus einer und derselben ionischen Zwischenstufe **53** entstehen.

2.1.2. Mit Azadienen und Enaminen

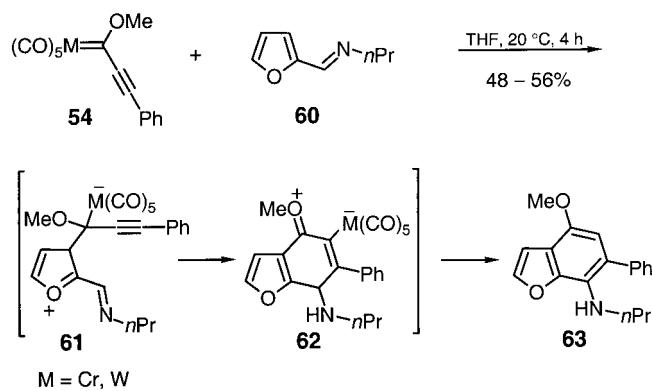
Die Reaktionen von Alkynylcarben-Komplexen **54** mit Azadienen verlaufen je nach Metall recht unterschiedlich.^[32, 33] Der Alkynylcarbenwolfram-Komplex **54** ($M = \text{W}$) liefert bei der Reaktion mit 4-Phenyl-1-propyl-1-azabutadien



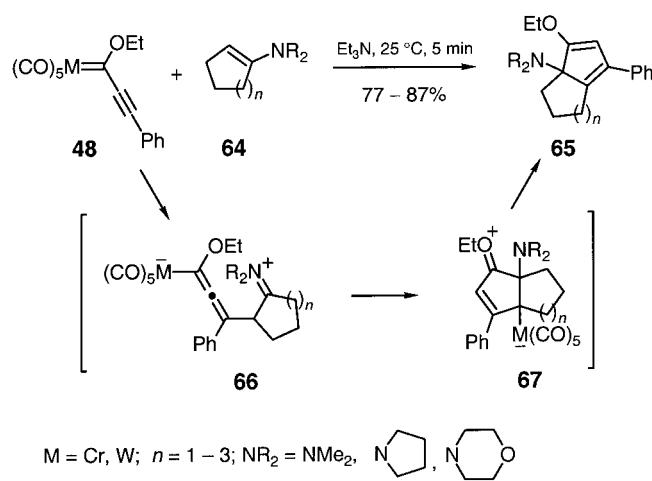
55 das [4+2]-Cycloaddukt **57**. Die zwitterionische Zwischenstufe **56** konnte dabei NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[32a] Dagegen folgt bei dem identisch substituierten Alkynylcarbenchrom-Komplex **54** ($M = \text{Cr}$) einem nucleophilen Angriff des Azadiens **55** am Carbenzentrum eine Cyclisierung des Zwitterions **58** unter Wanderung des Metallkomplexfragments und Bildung des Azepins **59**.^[33]



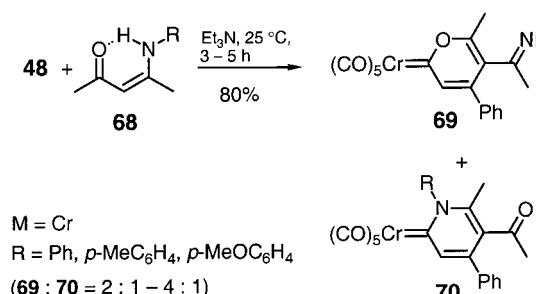
Die Reaktionsrichtung hängt jedoch nicht nur von der Konstitution des Alkynylcarben-Komplexes,^[32, 33] sondern auch vom eingesetzten Azadien ab.^[34] So reagieren die schon beschriebenen Wolfram- und Chromkomplexe **54** mit dem N-substituierten Furanderivat **60** nicht im Sinne einer [4+2]- oder [4+3]-Cycloaddition. Vielmehr beginnt auch hier die Sequenz mit einem nucleophilen Angriff, allerdings des Furanfragments von **60**, am Carbenzentrum von **54**, und die Cyclisierung von **61** unter [1,2]-Wanderung des Metallfragments führt zu **62** mit einem Furan-anellierten Sechsring. Durch Protolyse entsteht aus dem Zwitterion **62** dann das trisubstituierte Benzofuran **63**.^[34]



Nach diesen Beispielen bedarf es keiner allzu großen Vorstellungskraft, sich für die Reaktionen von Alkynylcarben-Komplexen mit Enaminen eine Vielzahl möglicher Produkte auszumalen.^[35] Aumann et al. zeigten eindrucksvoll, dass Alkynylcarben-Komplexe vom Typ **48** mit cyclischen Enaminen **64** eine formale [3+2]-Cycloaddition unter Bildung von ringanellierten Cyclopentadienen **65** eingehen. Nach diesem Reaktionsprinzip konnte aus fünf-, sechs- und siebengliedrigen cyclischen Enaminen eine Vielzahl an Produkten synthetisiert werden.^[35a,b]



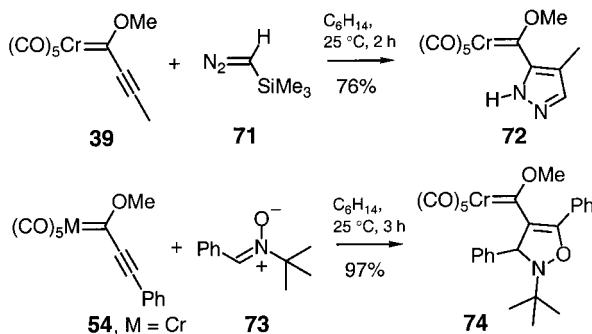
Bei der basenkatalysierten Reaktion der sekundären Enamin-3-one **68** mit **48** (M = Cr) entstanden ausschließlich die Pyran-2-yliden- **69** und die 1,2-Dihydropyridin-2-yliden-Komplexe **70**.^[35]



2.2. [3+2]-Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen

In Anbetracht der hohen Reaktivität von Alkynylcarben-metall-Komplexen in [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionen liegt die Frage nach ihrem Verhalten gegenüber 1,3-Dipolen nahe. Tatsächlich gibt es jedoch hierzu nur wenige Untersuchungen. In einem frühen Versuch wurden bei der Reaktion von Pentacarbonyl(1-ethoxy-3-phenylpropinyliden)wolfram mit Diazomethan ausschließlich metallfreie Verbindungen gewonnen.^[36] Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, denn Carbenkomplexe zeigen auch in Reaktionen mit Yliden ein ähnliches Verhalten wie Carbonsäureester und -amide und bilden dabei Olefine.^[37]

Erst ein Jahrzehnt später gelang Chan und Wulff die glatte Cycloaddition von Trimethylsilyldiazomethan **71** an **39**.^[14b] Bei 25 °C wurde dabei in einer Ausbeute von 76% der Pyrazolylmethoxycarbencrom-Komplex **72** mit einer bestechend hohen Regioselektivität von über 300:1 erhalten. Später wurde noch über die fast quantitative Bildung des 2,3-Dihydroisoxazolylmethoxycarbencrom-Komplexes **74** durch Addition des Nitrons **73** an den Chromkomplex von **54** berichtet.^[38]



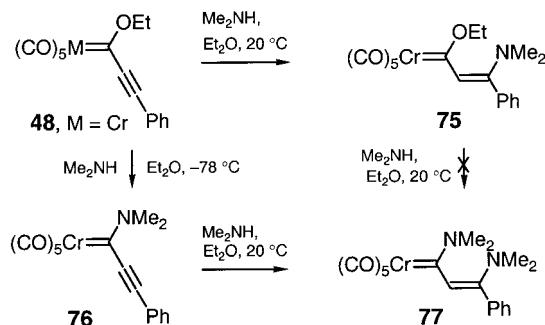
Azide dagegen reagieren mit Alkynylcarben-Komplexen nicht in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, sondern es entsteht durch thermische Freisetzung von Stickstoff ein Nitren, das mit Wasserstoffatomen des Lösungsmittels zum primären Amin reagiert. Dieses addiert sich dann an die Dreifachbindung des Alkynylcarben-Komplexes (siehe Abschnitt 3.2.1).^[39]

2.3. Michael-Additionen

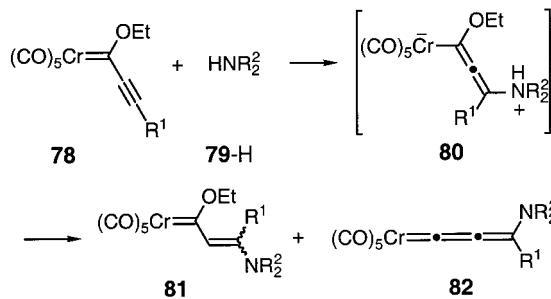
2.3.1. Additionen von Aminen, Ammoniak, Iminen, Hydrazinen und Phosphanen

Im Jahre 1972 wurde von Fischer und Kreissl die leicht erfolgende 1,4-Addition eines sekundären Amins an einen Alkynylcarben-Komplex erstmals erwähnt.^[14a] Fünf Jahre später folgte ein Bericht über die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung,^[40] denn neben dem 1,4-Angriff ist auch der 1,2-Angriff am Carben-C-Atom möglich, was nach rasch erfolgender Eliminierung des Alkohols im Resultat einer einfachen Substitution entspricht. Fischer und Kalder fanden, dass die Reaktion von **48** (M = Cr) mit Dimethylamin bei

– 78 °C ausschließlich das Substitutionsprodukt **76** ergibt, während bei Raumtemperatur einzig das Michael-Addukt **75** gebildet wird.^[40] Allerdings blieb seinerzeit die Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung in **75** unaufgeklärt. Die Weiterreaktion von **76** mit Dimethylamin bei 20 °C führte glatt zum Dimethylamino(dimethylaminoethenyl)carben-Komplex **77**, doch reagierte **75** unter diesen Bedingungen – auch bei längeren Reaktionszeiten – nicht weiter zu **77**.



De Meijere et al. konnten durch Untersuchungen an einer großen Zahl unterschiedlich substituierter Komplexe **78** mit diversen sekundären Aminen **79-H** für diesen Reaktionstyp eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufdecken.^[15, 41] Bei 20 °C führt die Reaktion generell in guten, meist quantitativen Ausbeuten zu den Michael-Addukten **81**. Auch das Auftreten



der Iminiumlid-Zwischenstufe **80** konnte durch Isolierung und Röntgenstrukturanalyse belegt werden.^[42, 43] Nahezu ausnahmslos entstehen die Produkte **81** diastereomerenrein, und zwar in der Regel als (*E*)-Isomer, wenn R^1 nicht zu voluminös und das Amin ein sekundäres ist. In diesem Fall ist eine coplanare Anordnung mit einer optimalen Konjugation einschließlich des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom möglich (Abbildung 1). Ist R^1 tertiär oder zumindest sterisch extrem anspruchsvoll (z.B. $R^1 = CH(Me)OSiMe_2tBu$), entstehen die Produkte **81** mit (*Z*)-Konfiguration.^[15] In (*Z*)-**81** sind die Substituenten an der Aminogruppe aus der Ebene

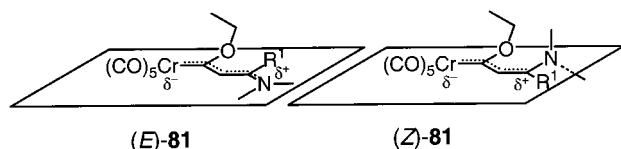
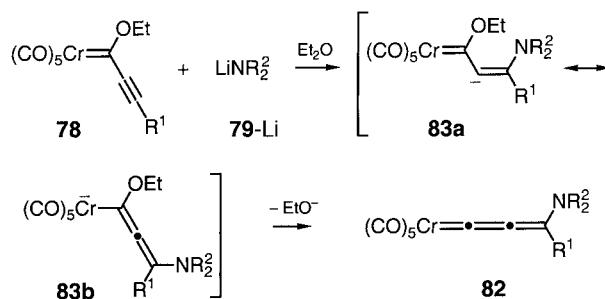


Abbildung 1. Sterische Verhältnisse in (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Pentacarbonyl(3-dialkylamino-1-ethoxyprop-2-enylidene)chrom-Komplexen **81**.^[15]

herausgedreht, so dass die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem 1-Metalla-1,3-dien-System stark reduziert ist.

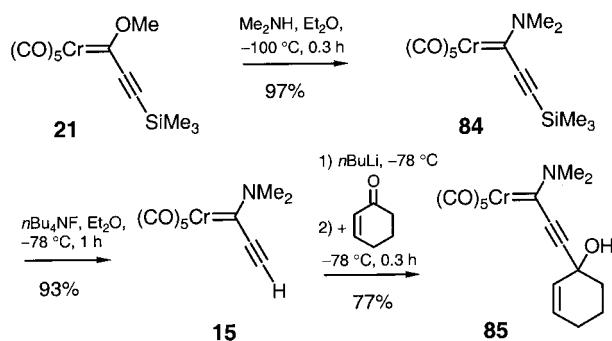
Mit großen tertiären Substituenten R^1 in **78** entstehen bei der Umsetzung mit sekundären Aminen häufig schon bei Raumtemperatur Nebenprodukte, die bei geeigneter Wahl des Amins und/oder Temperaturerhöhung zu Hauptprodukten werden können.^[41] Im Gegensatz zu den Befunden von Fischer und Kalder am phenylsubstituierten Komplex **78** ($R^1 = Ph$)^[40] wird bei allen anderen Substraten des Typs **81** bei Temperaturerniedrigung das 1,4-Addukt begünstigt.^[41] Die bei höheren Temperaturen entstehenden Produkte eines neuen Typs erwiesen sich als die zu den Substitutionsprodukten **76** isomeren Allenyliden-Komplexe **82**,^[44] wie durch eine Röntgenstrukturanalyse erkannt wurde. Sie entstehen sogar ausschließlich, wenn man die Komplexe **78** mit Lithiumamiden **79-Li** bei niedrigen Temperaturen behandelt (Schema 2).^[41] In diesem Fall muss durch den nucleophilen Angriff des Amids am Alkinterminus direkt der anionische Komplex **83** entstehen, aus dem dann durch Eliminierung von Ethanolat das 1-Metallacumulen **82** resultiert. Allenylidenkomplexe vom Typ **82** sind auch durch Eliminierung von Ethanol aus den β -aminosubstituierten Alkenylcarben-Komplexen **78** durch Behandlung mit Lewis-Säuren wie BF_3 oder $AlCl_3$ erhältlich.^[45]



R^1	R^2	82 [%]
a	Me	94
b	Bn	99
c	Ph	98
d	CMe_2OEt	79
e	CMe_2OSiMe_3	87
f	CMe_2OSiMe_3	60
g	CMe_2OSiPh_2tBu	95

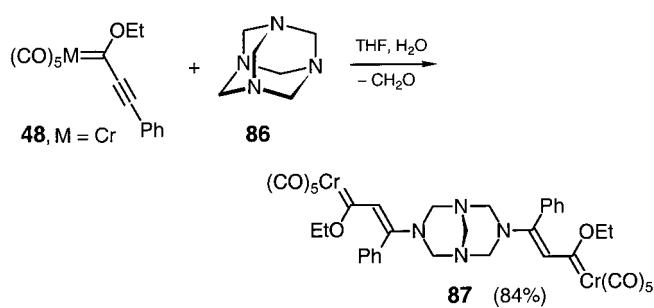
Schema 2. Bildung der Allenylidenkomplexe **82** mit den Lithiumamiden **79-Li**.

Weil der Trimethylsilyl-Substituent in **21** sterisch recht anspruchsvoll ist, wird bei der Reaktion mit Dimethylamin neben dem Additionsprodukt (28 % bei 20 °C) nicht der entsprechende Allenyliden-Komplex des Typs **82**, sondern der 1-Dimethylaminocarben-Komplex **84** gebildet.^[16] Durch Behandlung mit Fluorid lässt sich die Trimethylsilylgruppe aus **84** abspalten; so erhielten Wulff et al. den ersten unsubstituierten Vertreter **15** dieser Verbindungsklasse. Dieser könnte sich zu einem wertvollen Synthesebaustein entwickeln; unter anderem wurde gezeigt, dass **15** nach Überführung in das

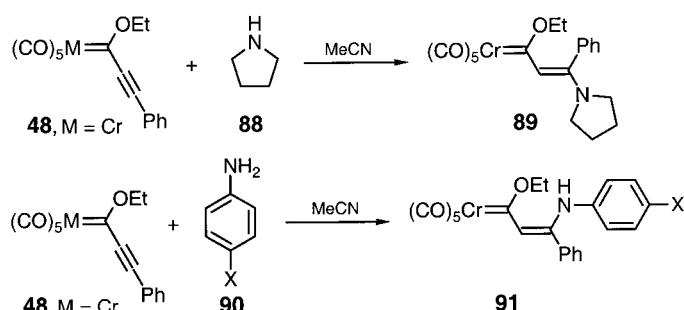


Lithiumderivat glatt mit Elektrophilen wie Cyclohexenon zu Carbenkomplexen wie **85** reagiert.^[16]

In jeder Hinsicht überrascht das Ergebnis der Umsetzung des (Phenylethynyl)carben-Komplexes **48** ($M = Cr$) mit Urotropin **86**,^[42] bei der in wässrigem THF der zweikernige Adduktkomplex **87** in erstaunlich hoher Ausbeute (84 %) entsteht. Offenbar wird der Urotropin-Rest partiell unter Abspaltung von Formaldehyd hydrolysiert, und die beiden dabei entstandenen sekundären Aminofunktionen addieren sich jeweils spontan an die Dreifachbindung von **48** ($M = Cr$) unter Bildung des zweikernigen Komplexes **87**.

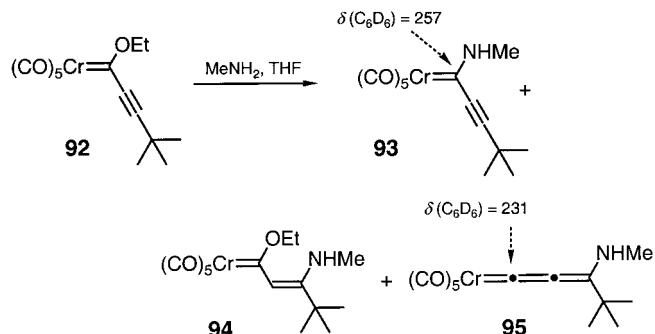


Kinetische Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Additionen von Pyrrolidin **88**^[43] und *para*-substituierten Anilinen **90**^[46] an den (Phenylethynyl)carben-Komplex **48** ($M = Cr$) durch van Eldik et al. (Schema 3) ergaben negative Aktivierungsvolumina mit Werten zwischen -16.6 und $-27.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; diese und die gefundene Steigung von -2.95 ± 0.14 in der Hammett-Auftragung für die Addition der Aniline belegen einen zweistufigen Prozess mit signifikanter C-N Bindungsbildung in der polaren Übergangsstruktur (ähnlich der Zwischenstufe **83**) des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes.



Schema 3. X = CN, MeCO, Cl, F, H, Me, MeO.

Michael-Addukte primärer Amine an Alkinylcarben-Komplexe, z. B. **94**, entstehen ausschließlich mit (*Z*)-Konfiguration.^[41, 47–50] Die oben angeführten Überlegungen zur Konfiguration der Doppelbindung und zur Orientierung der Aminogruppen (siehe Abbildung 1) treffen auf die Komplexe **94** nicht zu. Vielmehr sind diese (*Z*)-konfigurierten Komplexe

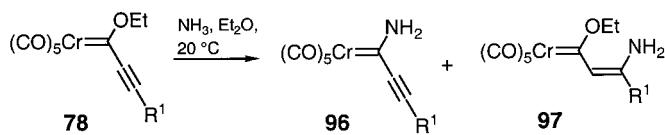


gerade wegen einer Wasserstoffbrücke vom Amin-Wasserstoffatom zum Sauerstoffatom der 1-Alkoxygruppe coplanar mit optimaler Konjugation. Aumann erhielt chirale modifizierte (2-Aminoethenyl)carben-Komplexe durch Addition von enantiomerenreinen Galactopyranosylaminen;^[49] außerdem wurde gezeigt, dass sich die sekundäre Aminogruppe in solchen Komplexen acylieren lässt.^[50] Als Nebenreaktion zur 1,4-Addition von primären Aminen tritt die formale Substitution (1,2-Addition/Eliminierung) verstärkt auf;^[47, 48] allerdings werden mit Aminen wie Isopropylamin auch Allenyliden-Komplexe gefunden.^[41] Die Reaktion des (3,3-Dimethylbut-1-enyl)carben-Komplexes **92** mit Methylamin ist das bisher einzige bekannte Beispiel, bei dem neben der Michael-Addition zu **94** sowohl formale Substitution zu **93** als auch Addition/Eliminierung zum Allenyliden-Komplex **95** auftritt. Dabei lassen sich die beiden isomeren Verbindungen **93** und **95** sehr leicht anhand der erheblich unterschiedlichen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Carben-C-Atome unterscheiden. Die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (Tabelle 1) zeigt sehr deutlich, dass niedrige Temperaturen 1,2-Addition/Eliminierung (formale Substitution), mittlere Temperaturen 1,4-Addition und höhere Temperaturen die 1,4-Addition/Eliminierung begünstigen.

Die Reaktionen von Alkinylcarben-Komplexen **78** mit Ammoniak ergeben immer einen beträchtlichen Anteil der jeweiligen formalen Substitutionsprodukte **96** (Schema 4, im Falle von $R^1 = \text{Ph}$ und $R^1 = t\text{Bu}$ überwiegt dieser sogar).^[15, 48, 51] Die 1,4-Additionsprodukte **97** liegen als primäre Enamine vor, wie die in den ^1H -NMR-Spektren auftretenden

Tabelle 1. Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung bei der Reaktion von **92** mit Methylamin.^[47]

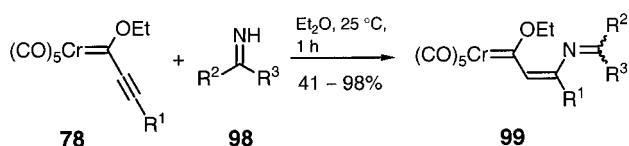
$T [\text{°C}]$	Anteile [%]		
	93	94	95
-17	97	3	0
+3	88	12	0
+25	59	30	11
+41	26	46	28
+65	17	44	39



R ¹	96 [%]	97 [%]
a Ph	86	13
b <i>n</i> Pr	31	63
c <i>c</i> Pr	28	70
d <i>t</i> Bu	60	35

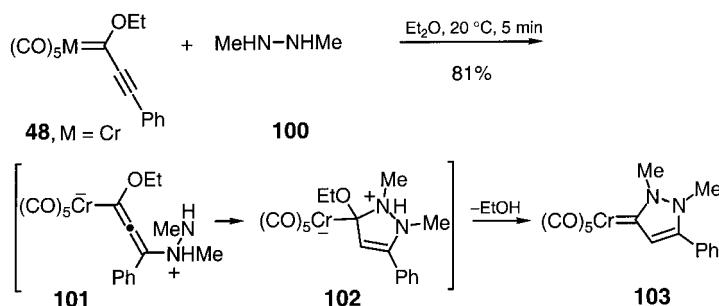
Schema 4. Produktverhältnisse bei der Reaktion von Alkinylcarben-Komplexen **78** mit Ammoniak.

zwei Signale der beiden NH_2 -Protonen eindeutig beweisen, und sind in allen Fällen ausschließlich (*Z*)-Isomere. Die Addition von Iminen **98** an die Dreifachbindung von **78** führt direkt zu den interessanten 5-Aza-1-chroma-1,3,5-hexatrienen **99** (Schema 5).^[52] Diese Reaktion verläuft zwar wesentlich langsamer als die Additionen von Aminen, ergibt jedoch vollkommen selektiv die 1,4-Addukte **99**.

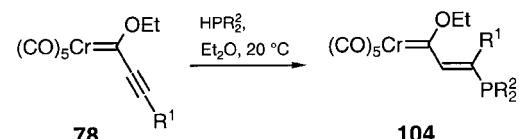


Schema 5. Für die weitere Verwendung von **99** siehe Schema 28 und Tabelle 8.

1,2-Dimethylhydrazin **100** reagiert mit Alkinylcarben-chrom-Komplexen wie **48** ($M=\text{Cr}$) unter Bildung von Dihydropyrazolylidenchrom-Komplexen **103**. Hierbei folgt einer Michael-Addition von **100** an die Dreifachbindung des



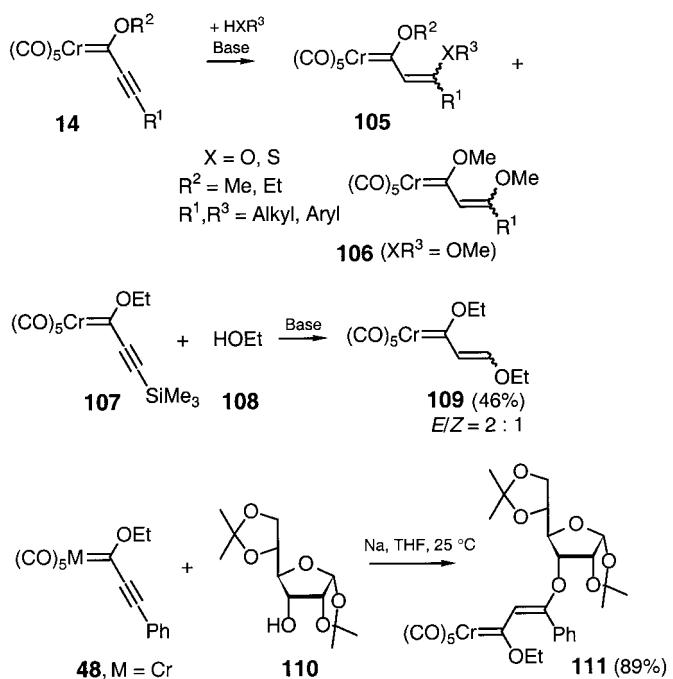
Chromkomplexes (\rightarrow **101**) eine formale Substitution am Carbenkohlenstoffatom durch die zweite sekundäre Aminogruppe zum Betain **102**. Die analogen Wolframkomplexe ergaben bei der Addition von 1,2-Dimethylhydrazin **100** neben den Dihydropyrazolyliden-Komplexen auch formale Substitutionsprodukte.^[53] Durch Michael-Addition sekundärer Phosphane an Alkinylcarben-Komplexe konnten auch erstmals (*E*)-konfigurierte 3-(Diorganophosphanyl)propenylidenchrom-Komplexe (**104**) hergestellt werden (Schema 6).^[54]



Schema 6. $R^1=\text{Ph}$, $R^2=t\text{Bu}$, *c*- C_6H_{11} .

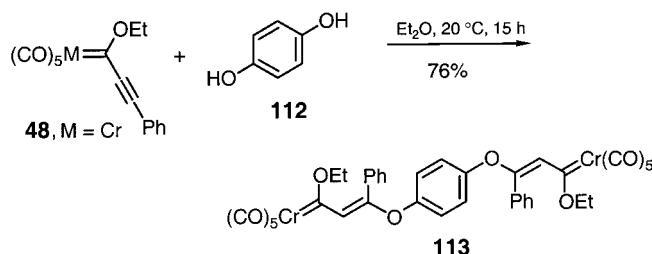
2.3.2. Additionen von Alkoholen, Thiolen und Carbonsäuren

Die Addition von Alkoholen und Thiolen an Alkinylcarben-Komplexe **14** liefert in der Regel *E/Z*-Diastereomerengemische.^[15, 55, 56a] Außerdem verläuft die Addition dieser Nucleophile wesentlich langsamer als die von Aminen;^[15, 55] sie kann jedoch durch Zusatz von Basen beschleunigt werden. Als Katalysatoren haben sich geringe Mengen des entsprechenden Natriumalkoholats^[15, 56a] oder von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)^[55] bewährt. Bei der Addition von Methanol wurde außer dem Monoadditionsprodukt **105** als Nebenprodukt auch der 1,3-Dimethoxypropenyliden-Komplex **106** gefunden.^[15, 55] Durch Addition von Ethanol an **107** und anschließende Protodesilylierung entsteht der

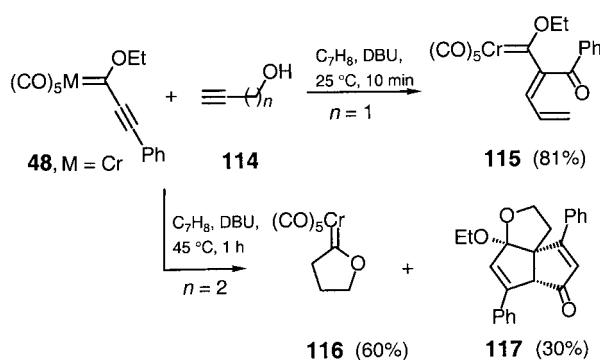


unsubstituierte 1,3-Diethoxypropenylidenchrom-Komplex **109**.^[15] Aumann baute auf diesem Wege erstmals Zuckerkomplexe in den Carbenliganden ein.^[56b] Die 1,2:5,6-geschützte α -D-Allofuranose **110** ergibt nach Zusatz von 0.2 Äquiv. Natrium in THF und Zugabe von **48** ($M=\text{Cr}$) das Zuckerkomplex **111** als ein Stereoisomer in einer Ausbeute von 89 %.

Phenole reagieren mit Alkinylcarben-Komplexen analog in einer 1,4-Addition. Auf diese Weise konnte auch der zweikernige Komplex **113** durch doppelte Addition von Hydrochinon **112** an **48** ($M=\text{Cr}$) hergestellt werden.^[57]

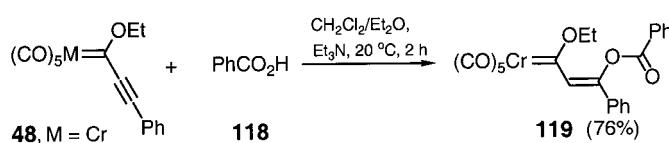


Die Umsetzung von **48** ($M = \text{Cr}$) mit hydroxyalkylsubstituierten Alkinen führt zu nicht erwarteten Produkten. Das Michael-Addukt lässt sich allenfalls in Spuren nachweisen. Propargylalkohol (**114**, $n = 1$) reagiert mit dem Chromkomplex zum Butadienylcarben-Komplex **115**, während 3-Butin-1-ol (**114**, $n = 2$) in einer Ausbeute von 30 % den Tricyclus **117** als ein einheitliches Diastereomer ergibt.^[58] Die Verbindung



115 dürfte aus dem Michael-Addukt durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung mit anschließender [1,3]-Protonenverschiebung entstanden sein. An der Bildung von **117** sind mindestens zwei Moleküle des Ausgangskomplexes **48** ($M = \text{Cr}$) beteiligt; die Autoren nehmen eine Folge von intra- und intermolekularen [4+2]-Cycloadditionen an. Das Hauptprodukt war in diesem Fall jedoch der Tetrahydrofuranylidien-Komplex **116**.

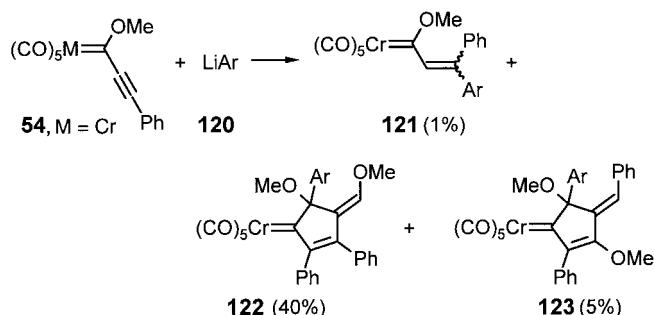
Auch die Michael-Addition von Carbonsäuren an Alkinylcarben-Komplexe gelingt glatt.^[59] Benzoësäure **118** reagiert in Gegenwart von Triethylamin mit **48** ($M = \text{Cr}$) einheitlich zum (*Z*)-Isomer **119** (76 % Ausbeute).



2.3.3. Additionen von Aryllithium-Derivaten

Die Additionen von sekundären und primären Aminen, Ammoniak, Iminen, Alkoholen und Thiolen^[55] sind einfach durchzuführende Reaktionen und liefern in aller Regel die gewünschten Michael-Addukte in guten bis sehr guten, nicht selten sogar nahezu quantitativen Ausbeuten. Die Addukte des Typs **82** von sekundären Aminen können sogar in Eintopfverfahren durch Deprotonierung von terminalen Alkinen mit *n*-Butyllithium, Zugabe von Hexacarbonylchrom, danach Triethyloxoniumtetrafluoroborat und schließ-

lich sekundärem Amin hergestellt werden. Eher enttäuschend verlief jedoch der Versuch, eine 1,4-Addition von *p*-Tolyllithium **120** zu erreichen (Schema 7).^[60] In einer Ausbeute von nur 1 % wurde **121** isoliert. Beim Hauptprodukt **122** (Ausbeute 40 %) fällt es schwer, überhaupt das Ausgangsmaterial

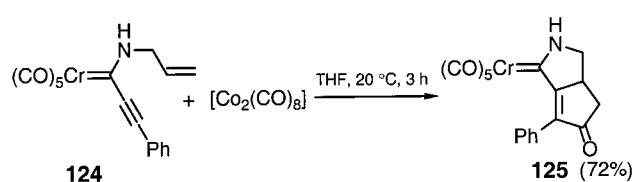


Schema 7. Ar = *p*-MeC₆H₄.

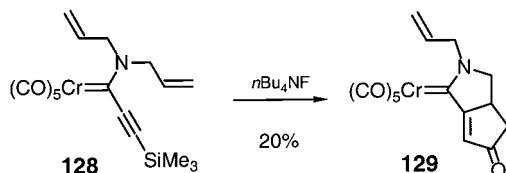
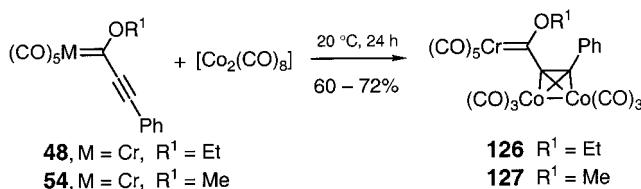
wiederzuerkennen. Offensichtlich hat eine nach einem anfänglichen 1,2-Angriff der Lithiumverbindung gebildete Zwischenstufe ein weiteres Molekül des Alkinylcarben-Komplexes **54** ($M = \text{Cr}$) angegriffen. Das weitere Produkt **123** (5 %) müsste analog entstehen, jedoch mit entgegengesetzter Regiochemie beim Angriff an das zweite Molekül des Ausgangskomplexes. Auch über die Addition von Organozinkverbindungen an Alkinylcarben-Komplexe wurde berichtet. Dabei entstand selektiv ein Produkt vom Typ **122**.^[61]

2.4. Reaktionen mit Octacarbonyldicobalt – intramolekulare Pauson-Khand-Reaktionen bei Raumtemperatur

Unabhängig voneinander und gleichzeitig entdeckten Morotó et al. und Dötz et al., dass 1-(Allylamino)alkinyliden-chrom- und -wolfram-Komplexe bei Behandlung mit Octacarbonyldicobalt Pauson-Khand-Reaktionen bei erstaunlich niedriger Temperatur eingehen.^[62, 63] Nach nur 3 h bei 20 °C hatte **124** über den entsprechenden Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex vollständig reagiert, und das Cyclisierungsprodukt **125** wurde in einer Ausbeute von 72 % isoliert.^[62a]



Alkinylcarbenchrom-Komplexe ohne Allylgruppe, wie **48** ($M = \text{Cr}$) und **54** ($M = \text{Cr}$), bildeten glatt die Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplexe **126** bzw. **127**, die isoliert und röntgenographisch untersucht werden konnten.^[64, 65] Beim Erhitzen dieser Komplexe in Hexan entstanden komplizierte Metallclusterverbindungen.^[65] Auch bei diesem Reaktionstyp bildet ein (Trimethylsilylethynyl)carben-Komplex eine Ausnahme. Verbindung **128** reagierte nicht oder jedenfalls nicht



einheitlich mit Octacarbonyldicobalt, obwohl sowohl die intra- als auch intermolekulare Pauson-Khand-Reaktion mit trimethylsilylsubstituierten Alkinen in der Regel besonders gute Ausbeuten liefert. Allerdings erhielten Moretó et al. das Cyclisierungsprodukt **129** durch Behandlung von **128** mit Tetrabutylammoniumfluorid ohne Zugabe von Octacarbonyldicobalt in einer Ausbeute von 20% (der entsprechende Wolframkomplex ergab eine bessere Ausbeute).^[66] Der Mechanismus dieser Reaktion ist unklar, jedenfalls muss die eingebaute Carbonylgruppe aus einem sich zersetzenenden weiteren Molekül des Carbenpentacarbonylchrom-Komplexes stammen.

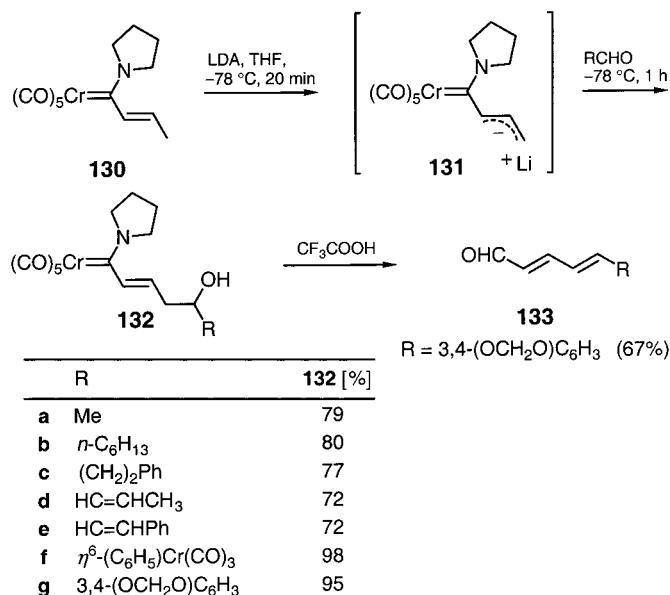
3. Aryl- und Alkenylcarbenchrom-Komplexe

3.1. Aldolareaktionen von Alkenylcarbenchrom-Komplexen

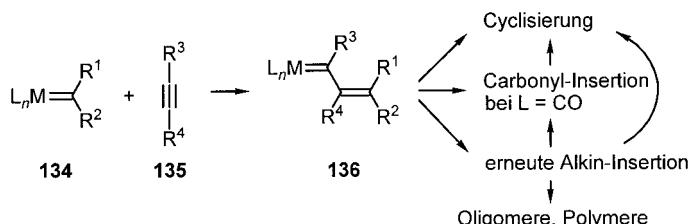
Der 1-Pyrrolidinylbutenylidenchrom-Komplex **130** ist das Syntheseäquivalent eines α,β -ungesättigten Amids. Wie Maiorana et al. demonstrierten, kann man diesen Komplex mit einer Base wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) in das einem Amidenolat entsprechende Allylanion **131** überführen. Dieses reagiert dann regioselektiv mit einem Aldehyd zu δ -Hydroxy-substituierten Alkenylcarbenchrom-Komplexen **132** (Schema 8). Nach Entfernen des Chromkomplexfragments mit Trifluoressigsäure und gleichzeitiger Dehydratisierung gelangt man zu substituierten Butadienylaldehyden **133**.^[67]

3.2. Reaktionen mit Alkinen

Carbenkomplexe **134** von Metallen der Chromgruppe inserieren Alkine **135** in die Metall-Carben-Bindung zu Alkenylcarben-Komplexen **136**. Je nach der Natur des Komplexes kann sich diese Alkin-Insertion mehrfach oder vielfach wiederholen, was schließlich zu Alkinoligomeren bzw. -polymeren führt,^[68] oder es kann eine der Zwischenstufen cyclisieren – gegebenenfalls nach Insertion eines Carbonylliganden – und nach reduktiver Eliminierung des Metallkomplexfragments ein organisches Produkt liefern. Mit Alkenyl- und Phenylcarbenpentacarbonylchrom-Komplexen sind Beispiele für alle drei Arten von Weiterreaktionen nach der ersten Alkin-Insertion bekannt. Sie lassen sich als formale



Schema 8. Umsetzungen des Allylanions **131** mit Aldehyden.

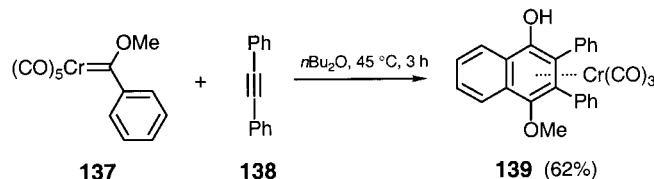


[*k+m+n*]-Cycloadditionen klassifizieren, wobei *k*, *m* und *n* die Zahl der Atome aus dem Carbenliganden (*k*), dem Alkin (*m*) und dem Carbonylliganden (*n*) bezeichnen, die den Ring des Produkts bilden. Im Folgenden werden zunächst diejenigen behandelt, in denen *k* > 1 ist, also mehr als nur das Carben-C-Atom des Carbenliganden im Ring des Produkts zu finden ist.

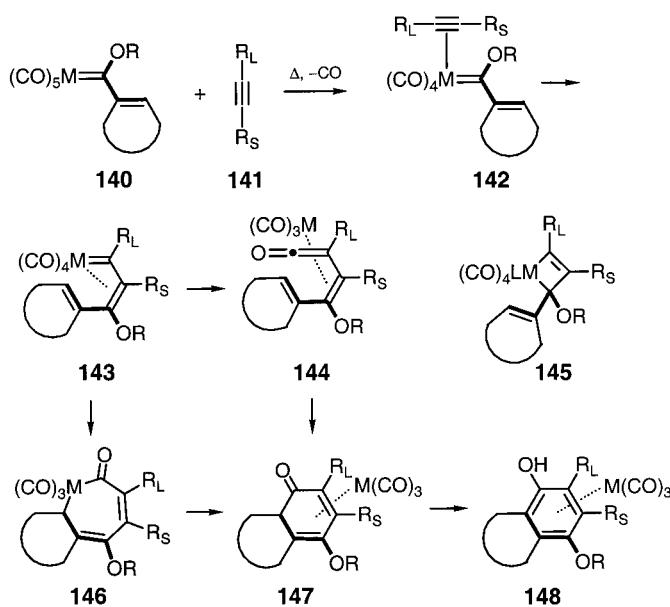
3.2.1. Formale [3+2+1]-Cycloadditionen – die mittlerweile klassische Dötz-Reaktion

3.2.1.1. Arylcarbenchrom-Komplexe

Im Jahr 1975 wurde von Dötz^[3] erstmals über eine Benzoanellierung durch die formale Cycloaddition des Phenylcarben-Komplexes **137** an Diphenylethin **138** berichtet.^[69] Inzwischen sind weit mehr als 100 Berichte über diese Reaktion publiziert worden.^[2] Auf alle Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden kann, vielmehr sollen zunächst



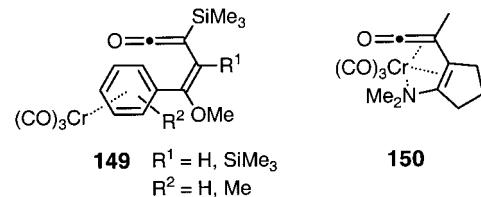
die plausiblen Vorstellungen zum Mechanismus der Dötz-Reaktion und danach einige Einflüsse von Substituenten, dem Lösungsmittel sowie der Temperatur betrachtet und schließlich einige neuere Anwendungen dieser Reaktion in der organischen Synthese aufgezeigt werden (Schema 9).



Schema 9. Zum Mechanismus der Dötz-Reaktion (R_L = größerer, R_S = kleinerer Substituent).^[19a, 70–82]

Der einleitende und geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion muss die Dissoziation eines zum Carbenrest *cis*-ständigen Carbonylliganden sein.^[70] An den koordinativ ungesättigten Komplex kann dann ein Alkinmoleköl koordiniert und schließlich in die Metall-Kohlenstoff-Bindung inseriert werden. Mit Hilfe von Online-FT-IR-Spektroskopie konnte die photochemisch induzierte CO-Abspaltung und die Koordination eines Alkins mit anschließender Phenolbildung direkt verfolgt werden.^[71] Danach gibt es nur eine Zwischenstufe, die in einem ausgeprägten Energieminimum liegt und somit relativ stabil ist. Der ursprünglich angenommene Weg über das Metallacyclobuten **145** wurde von Hofmann et al. anhand von Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen als ungünstig erkannt.^[72, 73] Die Selektivität, mit der bei der Alkin-Insertion das zur Cyclisierung fähige Diastereomer **143** gebildet wird, wurde vormals mit der für die elektrocyclische Ringöffnung eines Cyclobutens typischen Stereochemie erklärt,^[74] jedoch lässt sich diese Stereoselektivität mit dem nach den Rechnungen günstigeren Weg der direkten Insertion über einen η^3 -Ethenylcarben-Komplex auch befriedigend erklären.^[72b] Mittlerweile gelang die Isolierung und Charakterisierung eines der Zwischenstufen **143** analogen Carbenkomplexes sowie des Komplexes, der nach Abspaltung eines CO-Liganden aus einem 1-amino substituierten Alkenylcarbenkomplex vom Typ **140** entsteht.^[75] Für die Bildung des koordinierten Cyclohexadienons **147** aus **143** sind zwei Wege diskutiert worden. Nach einem Vorschlag von Casey sollte **143** zu einem Metallacyclohexadien cyclisieren und dieses durch Carbonyl-Insertion das 7-Metallacycloheptadienon **146** bilden, welches nach reduktiver Eliminierung zu **147** führt.^[76]

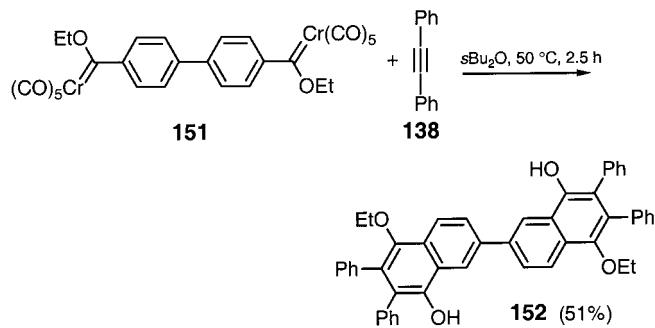
Nach Vorstellungen von Dötz^[77a] wird in **143** zuerst der Carbonylligand zum Alkadienylketen-Komplex **144** inseriert, und ein elektrocyclischer Ringschluss führt dann zu **147**. Für den zweiten Weg spricht immerhin die Isolierung der Alkenylketen-Komplexe **149**^[77] und **150**^[78] bei Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen mit Alkinen. Gegen den



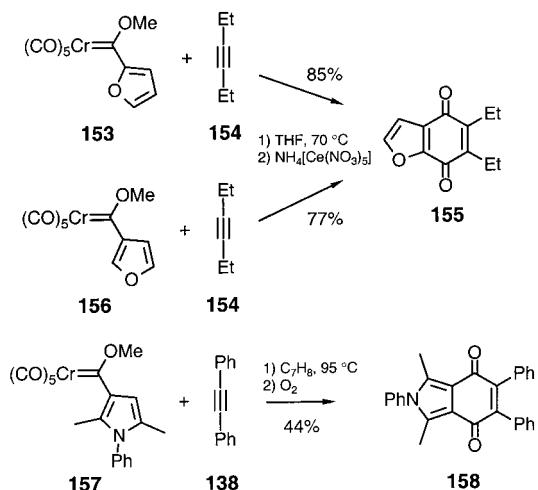
ersten Vorschlag spricht weiterhin, dass 5-Metalla-1,3-cyclohexadiene, die sich unter bestimmten Bedingungen aus 1-Metalla-1,3,5-hexatrienen bevorzugt bilden können, offenbar ohne CO-Insertion das Metallkomplexfragment durch reduktive Eliminierung abspalten und Cyclopentadiene liefern (siehe unten). Das komplexierte Cyclohexadienon **147**, welches demnach über **144** entsteht, tautomerisiert schließlich zum komplexierten *para*-Alkoxyphenol **148**,^[79] wenn dies nicht durch Zweifachsubstitution in 6-Position blockiert wird.

Während Pentacarbonyl[(*o*-methoxyphenyl)propylthiomethyl]chrom nur in mäßiger Ausbeute das Naphtholderivat ergab,^[80] toleriert die Dötz-Reaktion eine Reihe von Substituenten am Arylrest von Alkoxyarylcarben-Komplexen, wie die Reaktionen einer ganzen Reihe von alkoxy-^[19a, 81] und alkylsubstituierten^[72, 81a, 82] Phenyl- sowie Naphthylcarben-Komplexen^[82] mit Alkinen belegen.

Ein Phenylcarbenchrom-Komplex mit einer *para*-ständigen zweiten Carbenchromgruppe reagierte mit nur einem Moleköl Tolan **138** in der üblichen Weise,^[83] dagegen lieferte der zweikernige Biphenylkomplex **151**^[84] mit **138** das Binaphthol-derivat **152** in einer Ausbeute von 51 %.^[83]



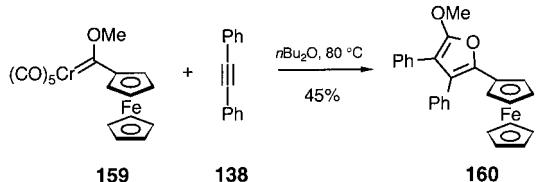
Auch Heteroarylcarben-Komplexe mit Furan-,^[74, 82a, 85] Thiophen-,^[82a, 85a,e] Pyrrol-^[85c, 86] oder Pyrazolresten^[14] gehen Dötz-Reaktionen ein. Dabei wird der Benzoring im allgemeinen über die *b*-Seite des Heterocyclus anelliert, unabhängig davon, ob das Carbenzentrum über C-2 oder C-3 an den Heterocyclus gebunden ist. So liefern sowohl **153** als auch **156** nach Addition an 3-Hexin **154** und oxidativer Aufarbeitung dasselbe Furo-*p*-benzochinon **155** in Ausbeuten von 85 bzw. 77 %.^[85a] Für Carbenkomplexe mit 3-Pyrrolylsubstituenten



wurde Unterschiedliches beobachtet. Je nach Stellung von weiteren Substituenten im Heterocyclus wird entweder über die *b*-Seite anelliert^[86b] oder ein Isoindochinon wie **158** aus **157** und Tolan **138** erhalten.^[87]

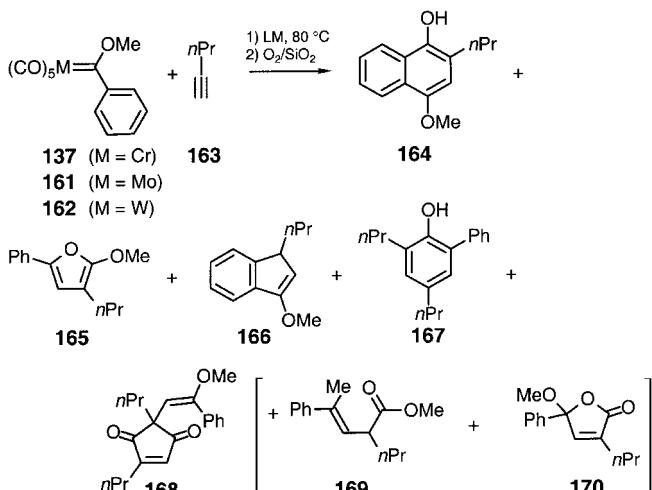
Die Leistungsfähigkeit und Anwendungsbreite der Dötz-Reaktion ist durch zahlreiche Beispiele in den früheren Übersichten^[2] und in neueren Arbeiten eindrucksvoll belegt (siehe Tabelle 2).

Die Benzoanellierung von Arylcarbenchrom-Komplexen stößt erst dann an Grenzen, wenn unter den Standardbedingungen der Ferrocenylcarben-Komplex **159** mit Tolan **138** umgesetzt wird. Dötz et al. isolierten dabei ausschließlich das Furanderivat **160**.^[94] Furane dieses Typs, die sich üblicherweise eher aus Carbeneisen- und -cobalt-Komplexen mit Alkinen



bilden,^[95] wurden zum Teil auch bei anderen Dötz-Reaktionen als Haupt- oder Nebenprodukte beobachtet.^[4, 19a, 74, 81d, 96] Durch Einsatz eines Carbenkomplexes mit einem markierten (¹³CO)₅Cr-Fragment in einer solchen Transformation konnten Wulff et al. zeigen, dass das alkoxy-substituierte C-Atom im Furan aus einem Carbonylliganden stammt.^[74]

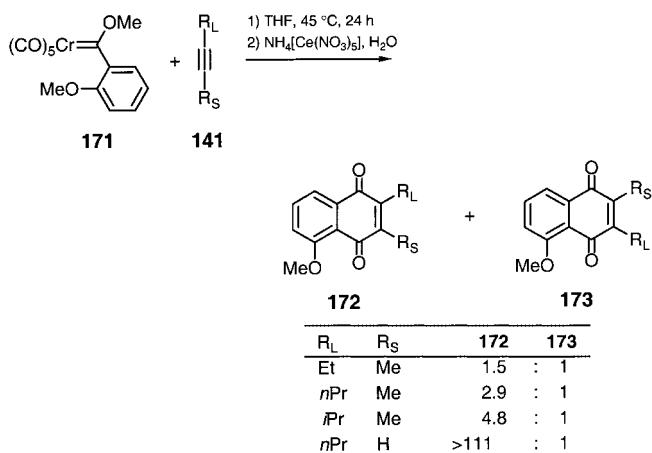
Die Dötz-Reaktion verläuft in der Regel glatt, dennoch entstehen in einigen Fällen auch Nebenprodukte. Unter den zahlreichen Untersuchungen hierzu sind die Arbeiten von Wulff et al. zur Produktverteilung in Reaktionen von Arylcarben-Komplexen mit Alkinen hervorzuheben,^[4, 81d,i] die sich unter anderem mit den Cocyclisierungen der drei Phenylcarben-Komplexe **137**, **161** und **162** von Chrom, Molybdän bzw. Wolfram mit 1-Pentin **163**^[4] beschäftigt hatten (Schema 10). Unter Standardbedingungen (THF, 0.1M Komplex, 24 h) entsteht mit **137** zu 84 % das Naphthol **164** (GC, Ausbeute an isoliertem Produkt 66 %); das dem Produkttyp nach schon aus der Reaktion von **159** mit **138** bekannte Furan **165** wird mit einem Anteil von 10 % (6 %) gebildet. Das formale [3+2]-Cycloaddukt **166** (2 %) und das Phenol **167** (0.5 %) spielen nur Nebenrollen. Geringere Komplexkonzentrationen führen



Schema 10. LM = MeCN, C₆H₆, THF. **169** und **170** werden nur mit dem Wolframkomplex **162** gebildet.

zu einem höheren Anteil an **166**; jedoch bleibt auch in Benzol (hierbei entsteht außerdem in 10 % Ausbeute **168**) oder Acetonitril als Lösungsmittel **164** das Hauptprodukt. Diese hohe Selektivität gilt nicht für den Molybdän- **161** und den Wolframkomplex **162**. Der Molybdänkomplex **161** bildet in THF (0.1M, 27 h) nur noch 5 % **164**, dafür **165**, **166**, **167** und **169** zu jeweils ca. 20 %. In Benzol als Lösungsmittel wird **165** zum Hauptprodukt (65 %). Die längsten Reaktionszeiten (8 d) benötigt der Wolframkomplex **162**, und auch er ergibt unselektiv Gemische aller sieben Produkte (**164–170**). Dabei erwies sich die Produktverteilung als abhängig von dem Lösungsmittel, der Konzentration der eingesetzten Arylcarbenchrom-Komplexe und der Konstitution der Alkine.^[4, 81d,i]

Auch zur Frage der Regioselektivität (vgl. Mechanismus in Schema 9) gibt es eine Reihe von Untersuchungen.^[81a, 97] Während bei der Cocyclisierung mit terminalen Alkinen fast ausschließlich das Regiosomer gebildet wird, bei dem der größte Rest dem C-Atom des inserierten Carbonylliganden benachbart ist, wird bei Reaktionen mit nichtterminalen Alkinen eines der beiden denkbaren Regiosomere allenfalls mit mäßiger Selektivität bevorzugt gebildet (Schema 11).^[81a]



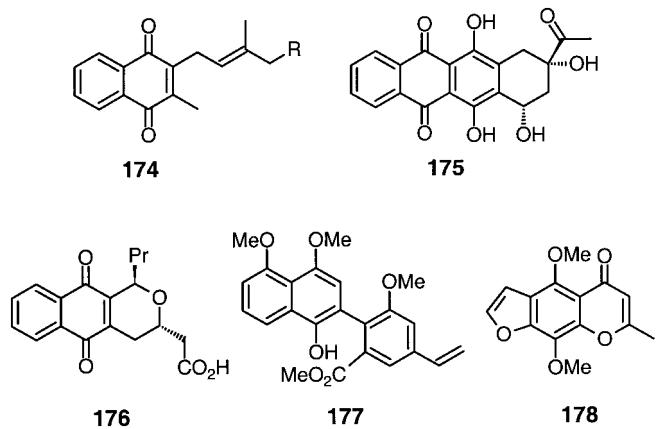
Schema 11. Beispiele für die bei nichtterminalen Alkinen auftretende Regioselektivität der Dötz-Reaktion (R_L = größerer, R_S = kleinerer Substituent).

Tabelle 2. Neuere Beispiele für die formale Cycloaddition von Arylcarbenchrom-Komplexen unter CO-Insertion an Alkine.

Carbenkomplex	Alkin	Bedingungen ^[a]	Produkte, Ausbeute	Lit.
		1) Ultraschall, 20 min; 2) CAN	 65%	[85h]
			86 %	
		THF, 60 °C, 12 h	 43% 24%	[88]
		1) THF, 55 °C, 2 d; 2) PbO2, CH2Cl2	 63-61%	[89]
		300 W Xe-Lampe, Pyrex, THF, 5.5 h	 88%	[90]
		1) THF, 65 °C, 18 h; 2) O2, 85 °C, PhH, Molekularsieb 4 Å	 55%	[85a]
		1) Hexan, 50 °C, 24 d; 2) CAN	 95%	[86b]
		1) SiO2, 60 °C, 20 h; 2) SiO2	 31%	[91]
		1) tBuOMe, 20 °C, 2 h; 2) tBuMe2SiCl, NEt3, 20 °C, 2 h	 68%	[92]
		BF3·Et2O, C7H8, 65 °C, 3 d	 21%	[80]
		1) THF, 65 °C, 1.5 h; 2) O2	 57% 13%	[93]

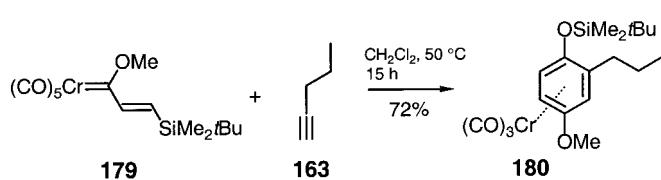
[a] CAN = Cer(rv)-ammoniumnitrat.

In Anbetracht des breiten Synthesepotentials der Dötz-Reaktion ist es nicht verwunderlich, dass sie auch in Schlüsselschritten zahlreicher Naturstoffsynthesen angewendet wurde. Repräsentative Beispiele sind die eleganten Synthesen der Vitamine E und K **174**,^[98] von Daunomycin **175**,^[81f,g, 99] Desoxyfrenolycin **176**,^[81b] 1-O-Methyldefucogilvocarin V **177**^[100] und Khellin **178**.^[101]



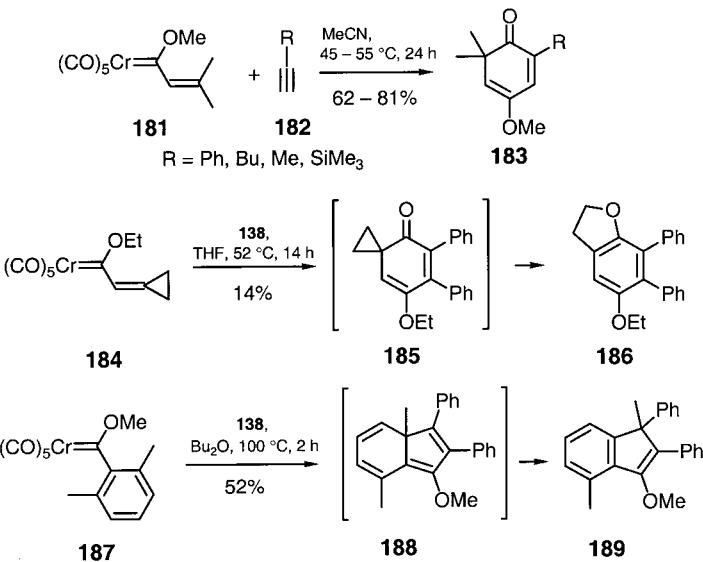
3.2.1.2. Alkenylcarbenchrom-Komplexe

Die meisten Alkenylcarbenchrom-Komplexe reagieren mit Alkinen nach dem gleichen Prinzip wie Arylcarbenchrom-Komplexe, d.h., sie liefern jeweils in einer Dötz-Reaktion die entsprechenden Hydrochinonmonoether.^[102] Der einfachste 1-Alkenylcarbenchrom-Komplex, der terminal unsubstituierter Alkoxyethenylcarbenchrom-Komplex, ist instabil und polymerisiert, sobald man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abdestilliert.^[17f, 103] Wie Chamberlin und Wulff zeigten, kann man dennoch die Produkte der Dötz-Reaktion dieser Komplexe herstellen.^[104] Bei der Reaktion von (2-Trialkylsilyl-ethenyl)carben-Komplexen wie **179** mit Alkinen wandert nämlich die Silylgruppe zum Sauerstoff, so dass Hydrochinondiether wie **180** entstehen.



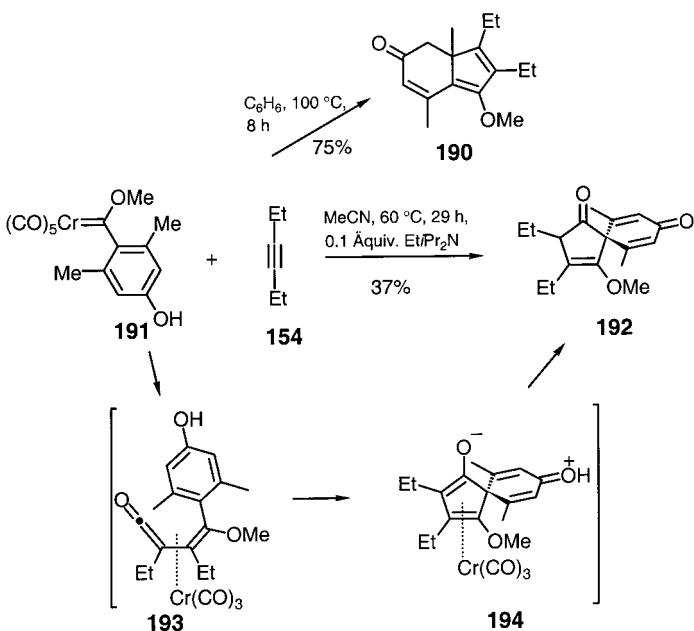
Anhand des Mechanismus der Dötz-Reaktion (siehe Schema 9) lässt sich ableiten, was beim Einsatz von 2',2'-disubstituierten Ethenylcarben-Komplexen entstehen sollte. Denn der letzte Schritt der Dötz-Reaktion, die Tautomerisierung von **147** zu **148**, ist in einem 6,6-disubstituierten Derivat von **147** nicht möglich. Im einfachsten Fall, wie mit der Cocyclisierung von **181** und Alkinen **182** gezeigt, unterbleibt die Tautomerisierung, und man isoliert die 6,6-disubstituierten Cyclohexa-2,4-dienone **183**.^[77b] Der dem Isobutenylcarben-Komplex analoge (Cyclopropylidenmethyl)carben-Komplex **184** gab mit Tolan **138** dagegen das Benzodihydrofuranderivat **186**, das sich offenbar unter dem Einfluss des Tricarbonylchromrestes aus dem primär entstehenden, den Tricarbonyl-

chrom-Komplexen der Dimethylcyclohexadienone **183** analogen Komplex von Spiro[2.5]octa-5,7-dien-4-on **185** durch heteroanaloge Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung besonders leicht bildet.^[20a] Auch bei der von Dötz et al. untersuchten Cocyclisierung des (2,6-Dimethylphenyl)carben-Komplexes **187** mit Tolan **138** kann die Tautomerisierung vom Typ **147** → **148** nicht eintreten. Doch entsteht hier nicht



ein benzoanellierte Cyclohexadienon des Typs **183**, vielmehr unterbleibt bereits die CO-Insertion, und es bildet sich nach Cyclisierung zum Cyclohexadien-anellierten Methoxymethyl-diphenylcyclopentadienderivat **188** durch sigmatrope 1,5-Methylwanderung das Indenderivat **189**.^[105]

Einen recht ungewöhnlichen Reaktionsverlauf beobachteten Wulff et al. bei der Cocyclisierung des (4-Hydroxy-2,6-dimethylphenyl)carben-Komplexes **191** mit 3-Hexin **154**. In Benzol reagierte **191** überwiegend unter formaler [3+2]-Cycloaddition zum Indenderivat **190**. Nur bei Verwendung



von Acetonitril als Lösungsmittel wurde eine Änderung des Reaktionsverlaufs und die Begünstigung der CO-Insertion beobachtet. Jedoch kommt es nicht zur Bildung des üblichen [3+2+1]-Cocyclisierungsprodukts (Dötz-Produkt), sondern der intermediäre (Arylethenyl)keten-Komplex **193** liefert durch elektrophilen *ipso*-Angriff der Carbonylgruppe am elektronenreichen Arylrest das Spiro[4.5]decatrienon **192**.^[106]

Wie Wulff und Yang fanden, reagieren Alkenylcarben-Komplexe mit Dienen und Alkinen in einer Eintopfreaktion zu Dihydronaphthohydrochinonderivaten (siehe **21–25**).^[18] Tatsächlich kommt man auf diesem Wege zu *O*-Alkyl-*O'*-(trialkylsilyl)hydrochinonen wie **25**,^[18, 19a, 81j] wenn man (2-Trialkylsilylethynyl)carbenchrom-Komplexe einsetzt. (2-Alkylethynyl)carbenchrom-Komplexe ergeben in diesen Reak-

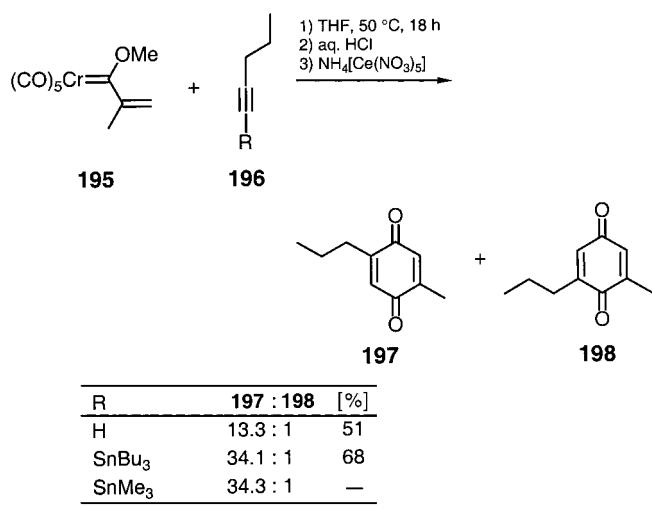
tionen natürlich die entsprechenden bicyclischen Cyclohexadienon-Derivate, weil die Alkylgruppe nicht so leicht wandert wie die Silylgruppe.^[18, 19a, 20a, 81j]

Weitere Beispiele der Dötz-Reaktion von Alkenylcarben-chrom-Komplexen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Für die Regioselektivität beim Einbau des Alkins gelten die gleichen Regeln wie bei der Dötz-Reaktion, sofern nicht stannyly- oder silylsubstituierte Alkine eingesetzt werden.^[112] Nach Wulff et al. entsteht aus dem 2-Methylpropenyliden-Komplex **195** mit 1-Pentin **196** ($R = H$)^[111] und auch mit 1-Trialkylstannylpentinen **196** ($R = \text{SnBu}_3, \text{SnMe}_3$)^[112] nach oxidativer Aufarbeitung überwiegend 2-Methyl-5-propyl-*p*-benzochinon **197** mit der gleichen Stellung der Propylgruppe (Schema 12). Dies bedeutet, dass hier andere als ausschließlich sterische Effekte eine Rolle spielen müssen.

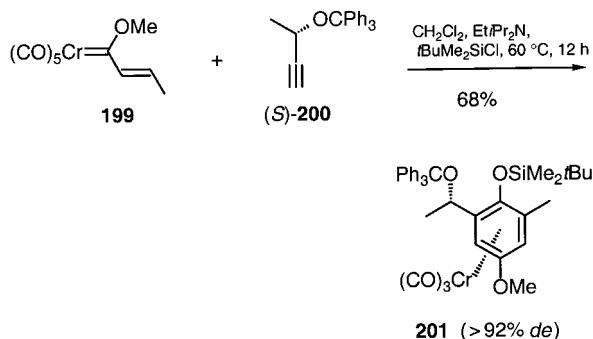
Tabelle 3. Neuere Beispiele für die formale Cycloaddition von Alkenylcarbenchrom-Komplexen unter CO-Insertion an Alkine.

Carbenkomplex	Alkin	Bedingungen	Produkte, Ausbeute	Lit.
		<i>tert</i> -Butylmethylether, 55 °C, 30 min		[107]
		1) THF, 40 °C, 3 d; 2) Pyridin		[108]
		THF, 60 °C, 42 h		[109]
		CH ₂ Cl ₂ , 50 °C, 20 h		[104]
		1) THF, 50 °C; 2) <i>t</i> BuMe ₂ SiOTf, Et ₃ N		[112]
		THF, 50 °C, 20 h		[20]
		THF, 52 °C, 14 h		[20]
		1) THF, 80 °C, 3 d; 2) 1N HCl, THF, H ₂ O, 25 °C, 1 h		[110]



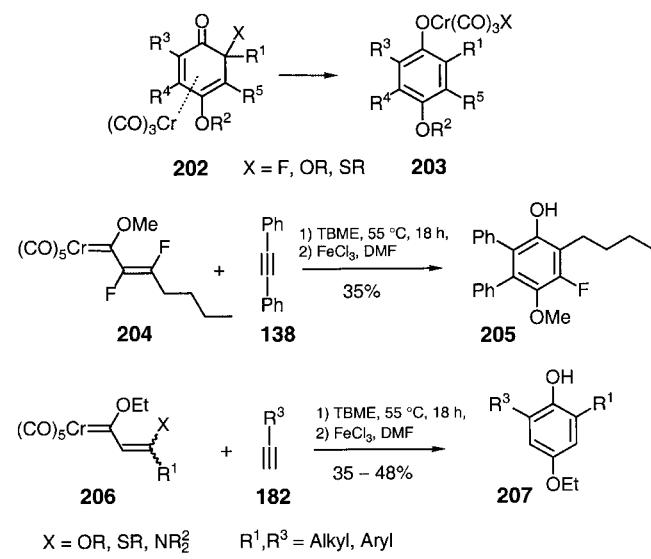
Schema 12. Regioselektivität der Dötz-Reaktionen mit Stannyllalkinen. Im Fall von R = SnMe₃ wurde keine Ausbeute angegeben.

Wulff et al. führten auch die erste stereoselektive Synthese eines Aryltricarbonylchrom-Komplexes mit Hilfe der Dötz-Reaktion durch.^[113] Durch Cocyclisierung des (S)-1-Butin-3-yltriphenylmethylethers (S)-200 mit dem But-2-enyldien-Komplex 199 entstand in einer Cycloaddition mit einer Diastereoselektivität von mehr als 92 % der Komplex 201.

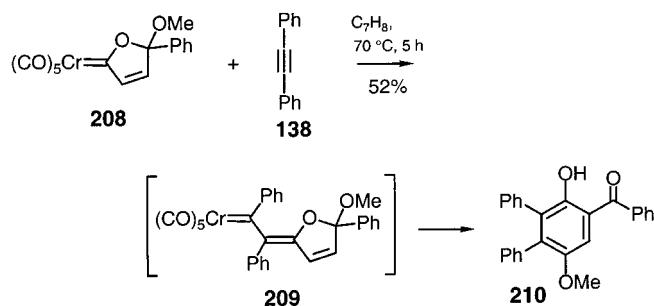


Heteroatom- und insbesondere donorsubstituierte Alkenylcarben-Komplexe weichen in ihren Reaktionen mit Alkinen vielfach von der „normalen“ Dötz-Reaktion stark ab (siehe Abschnitte 3.2.2 – 3.2.7). Schon Carbenkomplexe mit einem 2-Fluor-, 2-Alkoxy- oder 2-Alkylthioalkenyl-Substituenten zeigen eine bemerkenswert andere Reaktionsweise (Schema 13). Das eigentlich erwartete Cyclohexadienon vom Typ 202 wird in keinem Fall gefunden, vielmehr entsteht daraus durch Austritt der Heteroatomgruppierung der jeweilige Hydrochinonmonoether 203. So liefert der 2,3-Difluorheptenyliden-Komplex 204 mit Tolan 138 den Monofluorhydrochinonmonoether 205.^[114] Auch die durch Michael-Addition entsprechender Nucleophile an Alkinylcarben-Komplexe besonders einfach zugänglichen Alkenyliden-Komplexe des Typs 206 (siehe Abschnitt 2.3.2) ergeben mit Alkinen 182 Hydrochinonmonoether vom Typ 207.^[115]

Interessant ist das Ergebnis, wenn man einen Oxacycloalkenylidenchrom-Komplex wie 208 mit einem Alkin, z. B. 138, umsetzt, denn die Zwischenstufe nach der Alkin-Insertion,

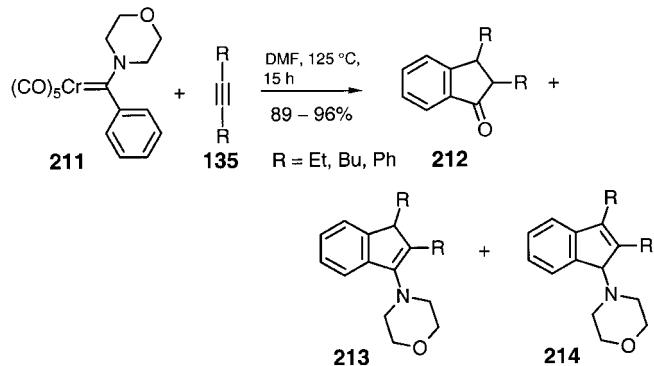


209, kann offensichtlich nicht cyclisieren. Dank der Acetalgruppierung kann sich jedoch der Oxacycloalkenring öffnen, so dass nach CO-Insertion und erneuter Cyclisierung der Acylhydrochinonmonoether 210 entsteht.^[116] Ein derartiges Produkt ließe sich nicht ohne weiteres direkt durch eine Dötz-Reaktion gewinnen, weil der entsprechende Ausgangskomplex wenn überhaupt nur schwer zugänglich wäre.



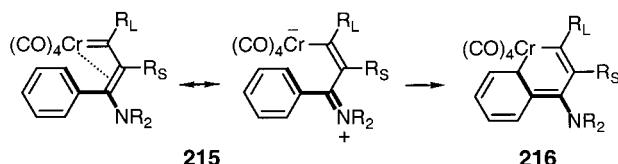
3.2.2. Formale [3+2]-Cycloadditionen

1-Amino(aryl)carben- und 1-Aminoalkenyliden-Komplexe verhalten sich in einem Punkt entscheidend anders als die bisher ausschließlich behandelten α,β -ungesättigten 1-Alkoxycarben-Komplexe.^[2g] So fanden Yamashita et al., dass der Morpholino(phenyl)carben-Komplex 211 mit symmetrisch



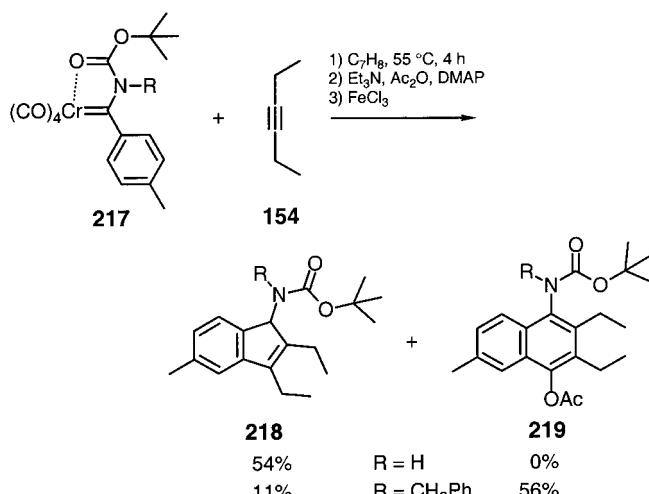
substituierten Alkinen **135** in sehr guten Gesamtausbeuten ausschließlich die Indenderivate **213** und **214** sowie **212**, das Hydrolyseprodukt des Enamins **213**, ergibt.^[117a] Auch Dialkylamino(furanyl)carben-Komplexe reagieren entsprechend.^[117b]

Die Bildung der Indene dürfte durch 6π -Elektrocyclisierung des per Alkin-Insertion aus **211** gebildeten 1-Chroma-1,3,5-triens **215** und anschließende reduktive Eliminierung des Metallkomplexfragments aus **216** erfolgen (Schema 14). Nach Wulff et al. stabilisieren Aminosubstituenten die Zwischenstufe **215**^[81d] die durch die in Konjugation stehende Aminogruppe erhöhte Elektronendichte am Chromatot bewirkt eine Stärkung der Cr-CO-Bindung und erschwert so die Insertion eines *cis*-ständigen CO-Liganden.



Schema 14. R_L = größerer, R_S = kleinerer Substituent.

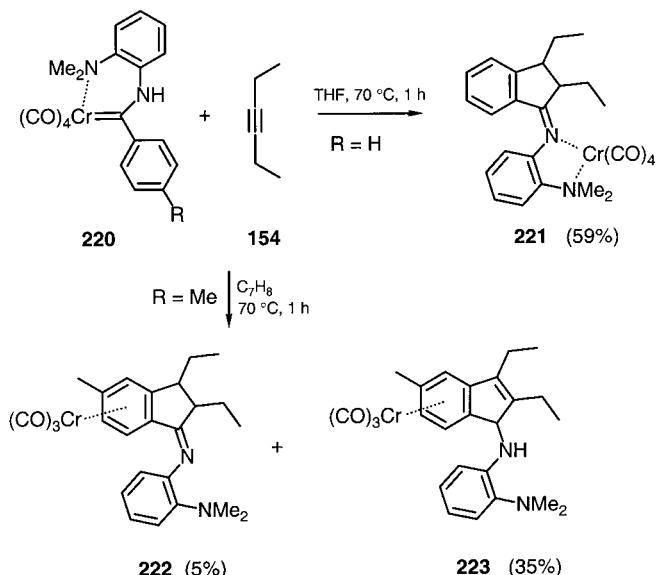
Dass tatsächlich die relativen Donorfähigkeiten der Aminosubstituenten in Komplexen des Typs **211** bzw. in den daraus resultierenden Intermediaten **215** für ein solches Reaktionsverhalten verantwortlich sind, zeigen die Ergebnisse von Dötz et al. (Schema 15).^[118] Durch eine *tert*-Butoxy-carbonylgruppe am Aminosubstituenten wie in **217** wird



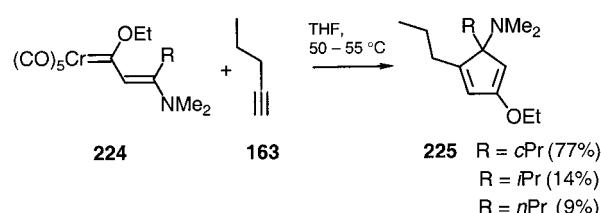
Schema 15. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

offenbar dessen Donorfähigkeit herabgesetzt, und mit einem zusätzlichen Benzylsubstituenten am Stickstoff entstehen Gemische von Produkten mit und ohne CO-Insertion (**219** bzw. **218**).^[118] Die Reaktion von **217** ist im Übrigen ein Beispiel für die formale Cycloaddition eines chelatisierten Carbenchrom-Komplexes an ein Alkin. Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass vielfach Carbentetracarbonyl-Komplexe wie **217** gegenüber Alkinen besonders reaktiv sind.^[81e, 107, 119]

Aus N-monosubstituierten 1-Aminocarbenchrom-Komplexen können sowohl Aminoindene als auch Iminoindane entstehen.^[120, 121] Aus einem 1-(2-Aminoaryl)aminocarbenchrom-Komplex mit sechsgliedrigem Chelatring wie **220** erhält man Iminoindan- und Aminoindencarbonylchrom-Komplexe als Produkte.^[121] Je nach Lösungsmittel ist das Chromkomplexfragment über die beiden Stickstoffatome wie in **221** (gebildet in THF) oder aber an den aromatischen Ring gebunden wie in **222** und **223** (gebildet in Toluol). (Ein Einfluss von R wurde nicht festgestellt.^[121])

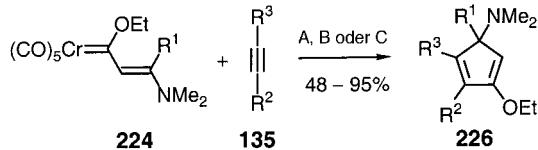


In nennenswerten Anteilen waren bei 1-Alkoxycarben-Komplexen formale [3+2]-Cycloaddukte lange Zeit nur ausgehend von (*o,o'*-Dialkylaryl)carben-Komplexen beobachtet worden (siehe die Reaktion mit **187**).^[105] Schließlich stellten de Meijere et al. fest, dass auch (2-Aminoethenyl)-carben-Komplexe wie **224**, die durch Addition sekundärer Amine an Alkinylcarben-Komplexe einfach zugänglich sind (siehe Abschnitt 2.3.1),^[15, 41] mit ihrem Donorsubstituenten in vinyloger α -Stellung zum Chromatot unter den üblichen Reaktionsbedingungen ohne CO-Insertion zu 3-Alkoxy-5-(dialkylamino)cyclopentadienen **225** reagieren.^[119, 122] Aller-



dings hingen die Ausbeuten bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel überraschend stark von der Natur des Substituenten R am Ethenylerminus des Carbenkomplexes ab. Nur cyclopropylsubstituierte Komplexe ergaben die entsprechenden Cyclopentadiene in guten Ausbeuten.^[119]

Nach detaillierten Untersuchungen aller Faktoren, die diese Reaktion beeinflussen können (Substituententyp, Substitutionsgrad, Lösungsmittel, Lösungsmittelzusätze), wurde eine vollständige Verallgemeinerung und Optimierung dieser neuartigen Fünfringsynthese erreicht (Schema 16).^[21, 123] Cyclopropylsubstituierte Komplexe des Typs **224** liefern in *n*-Hexan als Lösungsmittel die entsprechend substituierten Cyclopentadiene **226** in sehr guten Ausbeuten (92–95 %,



Schema 16. Reaktionsbedingungen: A: Hexan, 55 °C; B: Pyridin, 55–80 °C; C: MeCN, 80 °C, geringe Alkinkonzentration (Details siehe Tabelle 4).

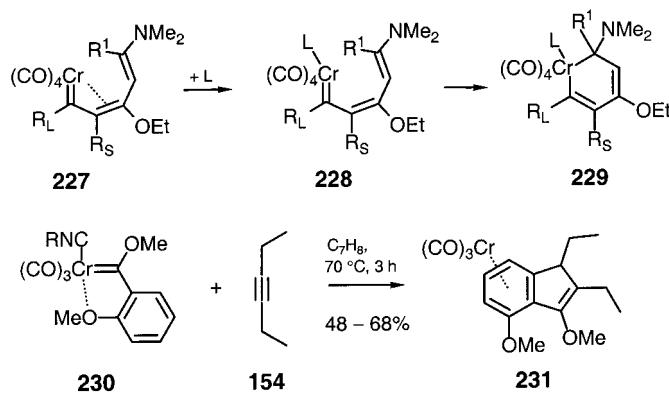
Tabelle 4). Allgemein gute bis sehr gute Ausbeuten mit einem breiten Spektrum an Substituenten sowohl im Alkenylcarben-Komplex **224** als auch in der Alkinkomponente **135** erhält man bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel (Tabelle 4). Dies ist besonders überraschend, galt doch bisher Pyridin als „Gift“ für Fischer-Carbenkomplexe und wurde kaum als Lösungsmittel für deren Reaktionen in Betracht gezogen. Offenbar kann jedoch Pyridin als guter Donorligand koordinativ ungesättigte Intermediatkomplexe wie **227** und **228** stabilisieren. Die mit der erhöhten Elektronendichte am Chromatom einhergehende Stärkung der Cr-CO-Bindung verlangsamt die CO-Insertion und begünstigt demnach die direkte Cyclisierung des 1-Metalla-1,3,5-triens **227** zu einem 5-Metalla-1,3-cyclohexadien **229** (Schema 17).

Auch in Acetonitril werden die Cyclopentadiene **226** in hohen Ausbeuten gebildet, allerdings nur, wenn durch lang-

Tabelle 4. 5-Dialkylaminocyclopentadiene **226** aus β -dialkylaminosubstituierten Carbenchrom-Komplexen **224** und Alkinen **135** (siehe Schema 16).^[a]

224	R ¹	135	R ²	R ³	Bedingungen ^[b]	Produkt	Ausb. [%]
a	cPr		cPr	H	A	226a-cPr	95
b			nPr	H	A	226b-nPr	92
c	Me		Me	Me	B	226c-Me,Me	56
c	Me		CH ₂ OSiMe ₂ tBu	H	B	226c-CH₂OSiMe₂tBu	86
d	nPr		Me	Me	C	226d-Me,Me	95
d	nPr		Ph	Ph	C	226d-Ph,Ph	80
d	nPr		SiMe ₃	H	C	226d-SiMe₃	53
d	nPr			H	B	226d-E,E,Br	69
d	nPr		CH ₂ SiMe ₃	H	C	226d-CH₂SiMe₃	53
d	nPr			H	B	226d-E,E,SiMe₃	81
e			Me	Me	B	226e-Me,Me	91
e			H	B		226e-(CH₂)₃OSiMe₂tBu	77
e			H	B		226e-E,E,Br	51
f			Me	Me	B	226f-Me,Me	94
g			Me	Me	B	226g-Me,Me	69
h			Me	Me	B	226h-Me,Me	46
h				H	B	226h-E,E	50
i			Ph	Ph	B	226i-Ph,Ph	81
i			H	B		226i-E,E,Br	48
j			Me	Me	B	226j-Me,Me	81
k			Me	Me	B	226k-Me,Me	85
l			Me	Me	B	226l-Me,Me	74
m			Me	Me	B	226m-Me,Me	79

[a] E = CO₂Me oder CO₂Et. [b] Für die Bedingungen siehe Schema 16.



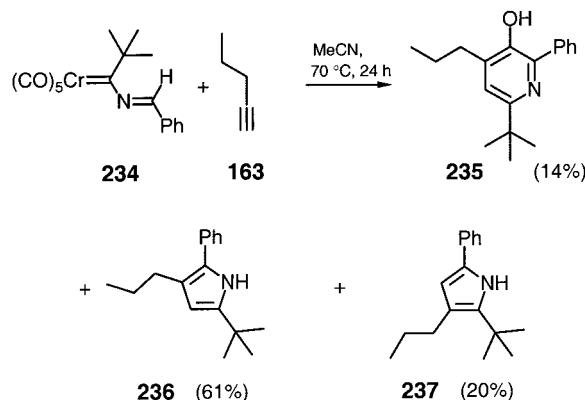
Schema 17. L = Pyridin, MeCN.

same Dosierung für eine gleichbleibend niedrige Konzentration an **135** gesorgt wird. Bei höherer Alkinkonzentration kommt es verstärkt zur CO-Insertion, aber trotzdem nicht zur Bildung des Dötz-Produkts.^[124] Dötz und Christoffers konnten zeigen, dass ein zuvor in die Chrom-Koordinationsphäre eingebrachter Isocyanidligand wie in **230** genau den gleichen Effekt hat, so dass sich auch aus Alkoxy(aryl)carbenchrom-Komplexen unter Fünfringschluss bevorzugt Indene **231** bilden (Schema 17).^[125]

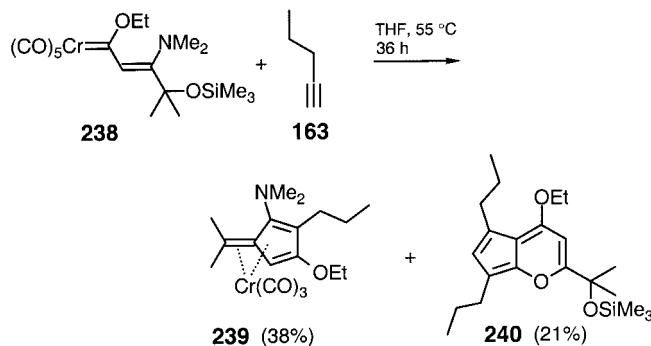
Versuche zur stereoselektiven Steuerung der Bildung von Cyclopentadienen des Typs **233** per Induktion durch Chiralitätszentren im Carbenliganden (**232**) waren nur mäßig erfolgreich. Bei der Cocyclisierung mit Alkinen **135** erhielt man die Cyclopentadiene **233** als Gemische zweier Diastereomere mit Diastereomerüberschüssen bis zu 80 % (Schema 18).^[126]

(Alkylidenamino)carben-Komplexe wie **234**^[127] sind azanaloge Alkenylcarben-Komplexe, die entsprechend mit Alki-

nen reagieren können. Nach Wulff et al.^[128] und Aumann et al.^[129] liefern sie analog den 1-Aminocarben-Komplexen in erster Linie formale [3+2]-Cycloaddukte. Die Produktzusammensetzung der Reaktion von **234** mit 1-Pentin **163** ist stark lösungsmittelabhängig.^[128] Zwar ändert sich beim Übergang von Acetonitril zu Hexan das Verhältnis von [3+2+1]- (**235**) zu [3+2]-Addukten (**236**+**237**) kaum, doch kehrt sich die Regiochemie des Alkineinbaus, d. h. das Verhältnis **236**:**237** um.



Auch die Bildung des komplexierten Fulvens **239**^[130] aus **238** und 1-Pentin **163** folgt formal einer [3+2]-Cycloaddition, wenn auch der Mechanismus noch im Dunkeln liegt. Besonders auffällig ist dabei, dass das Alkin entgegen der üblichen Regiochemie inseriert und außerdem während der Reaktion der Dimethylaminosubstituent gewandert sein muss. Dabei ist die Bildung von Cyclopenta[b]pyranen des Typs **240** aus (Z)-konfigurierten Komplexen wie **238** eher normal (siehe Abschnitt 3.2.3).



3.2.3. [3+4+1]- und [3+2+2+1]-Cocyclisierungen

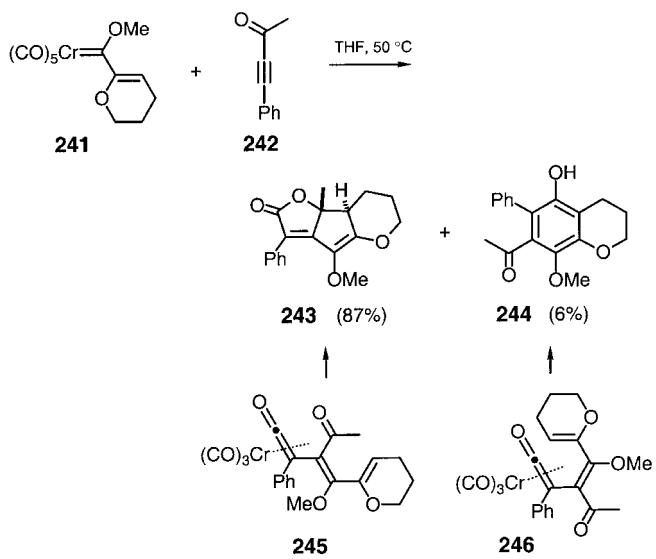
Sowohl der Einbau von zwei Alkinmolekülen mit je zwei C-Atomen als auch derjenige eines Alkins mit insgesamt vier C-Atomen kann zu formalen [3+4+n]-Cycloaddukten führen. Tatsächlich gibt es Beispiele für beide Varianten.

Konjugierte nichtterminale Alkinone reagieren mit Alkenyl(alkoxy)carben-Komplexen nur in eingeschränktem Maße zu Hydrochinonmonoethern im Sinne der üblichen Dötz-Reaktion. Beispielsweise ergibt **241** mit 4-Phenyl-3-butin-2-one **242** nur zu 6 % das Dötz-Produkt **244**.^[111a] Hauptprodukt

R ¹	NR ²	R ³	R ⁴	233 [%]	de [%]
a	nPr		Me	78	23
b	nPr		Me	98	31
c	nPr		Me	22	50
d	nPr		Ph	73	56
e		NMe ₂	H	48	31
f		NMe ₂	tBu	43	44
g		NMe ₂	tBu	29	75
h		NMe ₂	Ph	21	82

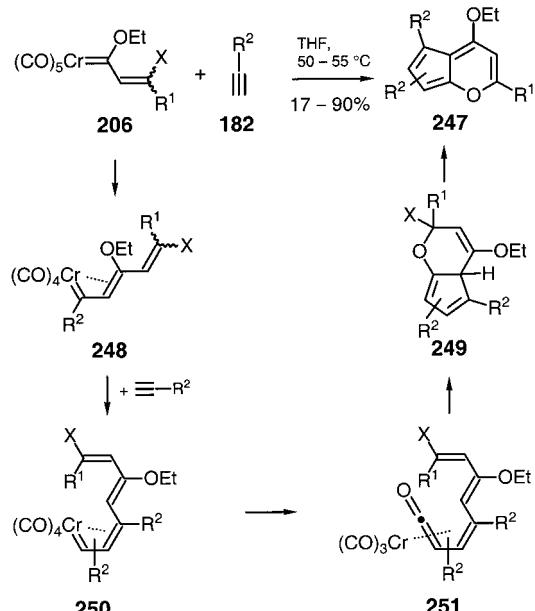
Schema 18. Stereoselektivitätskontrolle bei der Synthese von Cyclopentadienen des Typs **233**.

ist der Tricyclus **243** (87%) als Ergebnis einer formalen [3+4+1]-Cocyclisierung. Für diesen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf wird die Insertion des Alkins zum (*E*)-konfigurierten Intermediat **245**, dem Diastereomer des „normalen“ Dötz-Zwischenprodukts **246**, verantwortlich gemacht. Eine



Besonderheit ist, dass dieses Acyldienylketen im Sinne einer Halban-White-Cyclisierung^[131] zu einem stabilen Produkt weiterreagieren kann, eine weitere, dass nicht die Größe der Substituenten am Alkin, sondern elektronische Faktoren für die Regiochemie des Einbaus verantwortlich sind, wie Versuche von Wulff et al. gezeigt haben.^[111a]

Sterische Einflüsse dürften dagegen der Grund dafür sein, dass bei der Reaktion von 2'-donorsubstituierten Ethenylcarbenchrom-Komplexen **206** mit terminalen Alkinen **182** Cyclopenta[b]pyrane **247** entstehen (Schema 19), und das in Ausbeuten bis zu 90% (Tabelle 5).^[132, 133] Indiz dafür ist vor



Schema 19. Für Details siehe Tabelle 5.

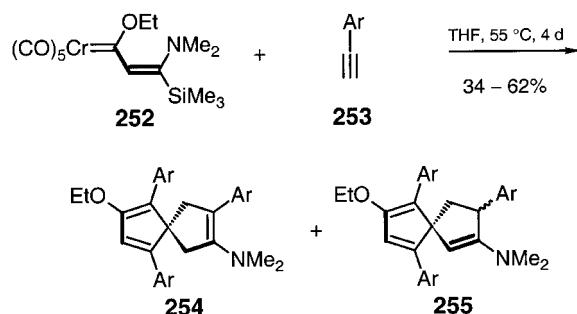
Tabelle 5. Cocyclisierung von (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten (2-Dialkylaminoethenyl)carbenchrom-Komplexen **206** mit terminalen Alkinen **182** (siehe Schema 19).

Komplex	R ¹	R ²	X	Produkt	Ausbeute [%]
206a	Ph	Ph	NMe ₂	247a-Ph	24
206a	Ph	Ph	NBn ₂	247a-Ph	48
206a	Ph	Ph	N(<i>CH</i>) ₂	247a-Ph	43
206a	Ph	Ph	NiPr ₂	247a-Ph	17
206a	Ph	nPr	NMe ₂	247a-nPr	19
206b	C(CH ₃) ₂ OEt	Ph	NMe ₂	247b-Ph	51
206b	C(CH ₃) ₂ OEt	Ph	NBn ₂	247b-Ph	68
206b	C(CH ₃) ₂ OEt	Ph	N(<i>CH</i>) ₂	247b-Ph	42
206b	C(CH ₃) ₂ OEt	nPr	NMe ₂	247b-nPr	59
206c	C(CH ₃) ₂ OSiMe ₃	Ph	NMe ₂	247c-Ph	90
206c	C(CH ₃) ₂ OSiMe ₃	Ph	NBn ₂	247c-Ph	78
206c	C(CH ₃) ₂ OSiMe ₃	Ph	NEt ₂	247c-Ph	87
206c	C(CH ₃) ₂ OSiMe ₃	nPr	NEt ₂	247c-nPr	25
206d		Ph	NMe ₂	247d-Ph	41
206d		Ph	NBn ₂	247d-Ph	47
206d		nPr	NMe ₂	247d-nPr	17
206e		Ph	NMe ₂	247e-Ph	84
206f	Adamantyl	Ph	NMe ₂	247f-Ph	56
206f	Adamantyl	Ph	NBn ₂	247f-Ph	47

allem, dass hohe Ausbeuten an **247** besonders dann erzielt werden, wenn R¹ in **206** ein tertiärer oder voluminöser sekundärer Rest ist. In der Regel sind in solchen Fällen die Michael-Addukte des Typs **206** von Nucleophilen an Alkinylcarben-Komplexe nicht (*E*)-, sondern (*Z*)-konfiguriert, und die Alkin-Insertion führt dann zu einem 1-Chroma-1,3,5-hexatrien **248** mit (*Z*)-konfigurerter zentraler Doppelbindung, welches nicht zur 6π-Electrocyclisierung befähigt ist (Schema 19). Deshalb wird ein zweites Molekül des Alkins und schließlich noch CO inseriert, und der resultierende Hexatrienylketen-Komplex **251** kann dann eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition eingehen. Der dabei resultierende Heterobicyclus **249** liefert schließlich per 1,4-Eliminierung von HX das Endprodukt **247**. Dabei sind die Ausbeuten mit besseren Abgangsgruppen (z.B. NBn₂ gegenüber NMe₂) häufig höher. Wegen geringerer Regioselektivität bei der Insertion des zweiten Alkinmoleküls entstehen die Cyclopenta[b]pyrane zum Teil als Gemische von zwei Regiosomenen.

3.2.4. [3+2+2+2]-Cocyclisierungen

Einen ganz ungewöhnlichen Reaktionsmodus offenbarte der 2'-Trimethylsilyl-substituierte (2-Dimethylaminoethenyl)-carbenchrom-Komplex **252**. Beim Erhitzen mit einem Überschuss an Phenylethin (6 Äquiv.) in THF bei 55 °C erhielt man nach säulenchromatographischer Reinigung einen in Lösung stark fluoreszierenden, gelben Feststoff (Schema 20). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren deuteten darauf hin, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus drei isomeren Verbindungen (Verhältnis 3.6:1:1) handelte, von denen keine eine Trimethylsilylgruppe enthielt. Wenn der Peak im Massenspektrum des Gemisches mit dem höchsten *m/z*-Wert (433) dem Molekülionenpeak entsprach, war bei dieser Reaktion in einer Ausbeute von



Schema 20. Für Details siehe Tabelle 6.

62 % eine Verbindung aus dem protodesilylierten Carbenliganden und drei Molekülen Phenylethin ohne Carbonyl-Insertion entstanden. Allerdings gelang es auch durch wiederholte Säulenchromatographie nicht, die drei Isomere zu trennen, und auch nicht, aus den NMR-Spektren des Gemisches auf die richtigen Konstitutionen zu schließen.^[47a, 115a] Letzlich konnte ein Einkristall des quarternisierten Ammoniumiodids des Hauptisomers gewonnen und damit per Röntgenstrukturanalyse die Verbindung als das Spiro[4.4]nonatrien **254** ($\text{Ar} = \text{Ph}$) charakterisiert werden.^[134]

Um die Anwendungsbreite dieser neuen Reaktion auszuloten, wurde **252** mit einer Reihe von Alkinen umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass lediglich Arylacetylene Spiro[4.4]nonatriene **254** und **255** ergeben. Die Produktisomerenverhältnisse variierten je nach Substitutionstyp des eingesetzten Arylacetylen (Tabelle 6).^[134] Terminale Alkine wie 1-Pentin **163** und nichtterminale Alkine wie 2-Butin reagieren in bekannter Weise zu entsprechend substituierten Cyclopentadienen.^[123]

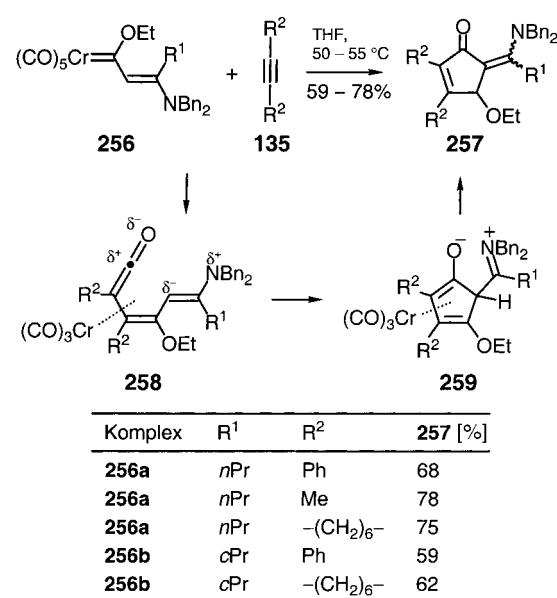
Tabelle 6. Spiro[4.4]nonatriene **254** und **255** (siehe Schema 20) durch Reaktion von drei Molekülen eines Arylethins **253** mit dem (3-Dimethylamino-3-trimethylsilylalkylenid)chrom-Komplex **252** und nachfolgende Cyclisierung.

Ar	Ausbeute [%] 254 + 255	Verhältnis 254 : 255				
			Komplex	R ¹	R ²	257 [%]
a	C ₆ H ₅	62	256a	nPr	Ph	68
b	4-PhC ₆ H ₄	34	256a	nPr	Me	78
c	4-OMeC ₆ H ₄	37	256a	nPr	-(CH ₂) ₆ -	75
d	3,5-(Me) ₂ C ₆ H ₃	48	256b	cPr	Ph	59
			256b	cPr	-(CH ₂) ₆ -	62

Für einige der ursprünglich rein spekulativen Vorstellungen über den Mechanismus, nach dem diese neuen Cocyclisierungsprodukte von Arylethinen mit dem Chromkomplex **252** entstehen, gibt es inzwischen erste experimentelle Belege.^[134b] Der Befund, dass ein ¹³C-markiertes Carben-Kohlenstoffatom des Komplexes **252** als Spirokohlenstoffatom in den Produkten **254** und **255** endet, belegt eindeutig, dass die ursprüngliche Konnektivität des Carbenliganden in **252** in den Produkten **254** und **255** (Schema 20) wie in allen bisher bekannten Produkten aus β -dialkylaminosubstituierten α - β -ungesättigten Carbenchrom-Komplexen^[21] erhalten bleibt. Das bedeutet zugleich, dass die Ethoxygruppe von ihrem ursprünglichen Platz in **252** an ein anderes Kohlenstoffatom gewandert sein muss.^[134b]

3.2.5. [2+2+1]-Cocyclisierungen

Bei der klassischen Dötz-Reaktion (siehe Abschnitt 3.2.1), ihren Analoga und auch der formalen [3+2]-Cycloaddition von (2-Dialkylaminoalkenyl)carben-Komplexen an Alkine werden drei Kohlenstoffatome des Carbenkomplexes im Cyclus des Produkts wiedergefunden. Von de Meijere et al. wurde eine weitere Cyclisierungsvariante beschrieben, bei der nur das Carben- und das direkt benachbarte Kohlenstoffatom des Carbenkomplexes im Fünfring des Produkts, das amino-substituierte β -Kohlenstoffatom dagegen exocyclic ange troffen wird. Zunächst wurde festgestellt, dass nichtterminale Alkine mit (2-Dibenzylaminoalkenyl)carbenchrom-Komplexen vom Typ **256** in Tetrahydrofuran nicht zu formalen [3+2]-Cycloaddukten des Typs **226**, sondern unter CO-Insertion glatt zu 5-(1-Dibenzylaminoalkylen)cyclopent-2-enonen **257** reagieren (Schema 21, nur symmetrische **135** verwenden).



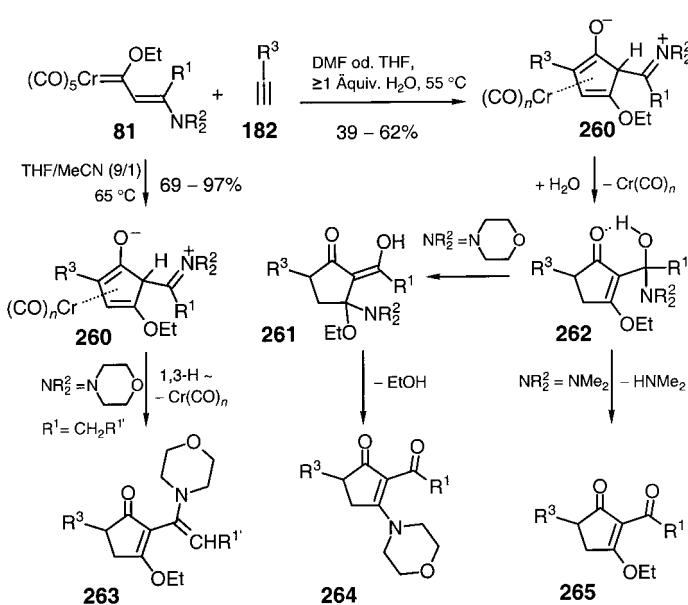
Schema 21. Substituenteneinflüsse bei der Synthese der Verbindungen **257**; Bn = Benzyl.

det).^[135] Da die CO-Insertion nur bei gleichzeitigem Vorhandensein von zwei guten Elektronendonoren in β -Stellung des Komplexes oder in einem Lösungsmittel mit guten Donoreigenschaften wie Pyridin oder Acetonitril (siehe Abschnitt 3.2.2) wirkungsvoll unterdrückt wird, ist die Bildung eines intermedien Ketenykomplexes **258** erklärlich. Überraschend ist jedoch, dass **258** nicht im Sinne der Dötz-Reaktion zu einem Cyclohexadienon des Typs **147**, sondern offensichtlich als 1,5-Dipol zu einem Fünfring cyclisiert. Das resultierende Intermediat **259** kann durch 1,5-Wasserstoffverschiebung und Verlust der Tricarbonylchrom-Einheit in das Endprodukt **257** übergehen. Die (Dibenzylaminoalkylen)cyclopentenone fallen als Gemische von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren an; dabei hängt das Diastereomerieverhältnis vom Typ der Substituenten ab, allerdings ist die Barriere für die (*E/Z*)-Isomerisierung so niedrig, dass sich die Isomere bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln.

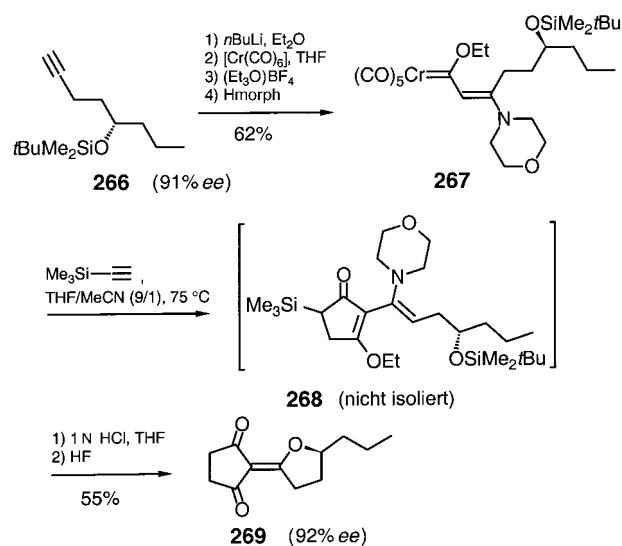
Auch terminale Alkine **182** reagieren mit Komplexen des Typs **256** in diesem Sinne unter CO-Insertion zu [2+2+1]-Cocyclisierungsprodukten des Typs **257**, wenn die Reaktion in Dimethylformamid (DMF) durchgeführt wird.^[21] Zwei andere Typen von [2+2+1]-Cocyclisierungsprodukten erhält man in teilweise sehr guten Ausbeuten, wenn Carbenchrom-Komplexe **81** mit einem (β -Morpholinoethenyl)-Substituenten mit Alkinen **182** umgesetzt werden. Dabei hängt die Konstitution der Produkte von den Reaktionsbedingungen ab. In wasserhaltigem DMF oder THF entstehen 2-Acyl-3-morpholinocyclopent-2-enone **264**,^[136] im Falle von **81** mit einem Dimethylaminosubstituenten erhält man in wasserhaltigem THF als Hauptprodukt das 2-Acyl-3-ethoxycyclopent-2-enon **265a** (Eintrag 7 in Tabelle 7^[137]), in einem Gemisch aus THF und

Wasser an **260**. Auf dem Wege zu **264** muss die Aminogruppe von der exocyclischen zur endocyclischen 3-Position wandern, was durch Eliminierung und erneute Addition geschehen kann. Nachfolgende 1,4-Eliminierung von Ethanol aus **261** führt zu **264**, während **265** direkt durch Eliminierung von Dimethylamin aus **262** entsteht (Tabelle 7).^[136]

Cyclopentenone der Typen **263**, **264** und **265** sind geschützte 2-Acylcyclopentan-1,3-dione, denen ein Synthesepotential zukommen dürfte. Da die milden Reaktionsbedingungen mit einer ganzen Reihe funktioneller Gruppen in beiden Ausgangsmaterialien, den Komplexen **81** und den Alkinen **182**, kompatibel sind, liegen Anwendungen dieses Reaktions- typs in der Naturstoffsynthese nahe. Ein einfaches Beispiel dazu demonstrierten de Meijere et al. mit der Synthese von (-)-Oudenon **269** in praktisch zwei Schritten aus dem nicht- racemischen Octin-5-ylsilylether **266** und Trimethylsilylacetylen. Da das Chiralitätszentrum in **266** während der ganzen Transformation nicht beeinflusst wird, sind die Enantiomerreinheiten des Produkts **269** und des Ausgangsmaterials **266** nahezu identisch.^[138]



Acetonitril (9:1) dagegen 2-(1-Morpholino-1-alkenyl)cyclopent-2-enone **263**.^[138] Auf dem Weg zu diesen Cocyclisierungsprodukten wird offensichtlich ähnlich wie bei der Bildung der Methylencyclopentenone **257** ein Intermediat vom Typ **260** durchlaufen. Im Falle der Alkenylcyclopentenone **263** kommt es zu einer 1,3-Wasserstoffverschiebung mit anschließender Tautomerisierung unter Verlust des Carbonylchromfragments zum Cyclopentenon. Die Acylcyclopentenone **264** und **265** entstehen durch 1,4-Addition von



3.2.6. [5+2]-Cocyclisierungen

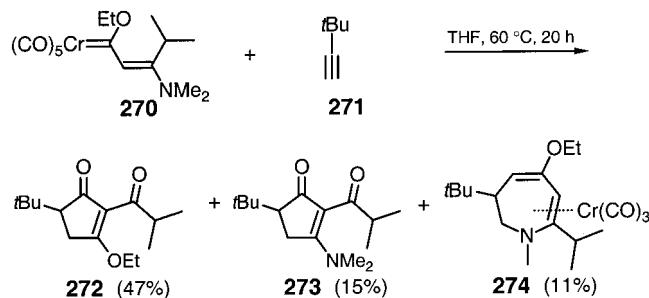
Bei der Reaktion des isopropylsubstituierten Alkenylcarbenchrom-Komplexes **270** mit sterisch anspruchsvoll substituierten terminalen Alkinen wie 3,3-Dimethylbutin **271**

Tabelle 7. Hoch substituierte Cyclopentenone **263**–**265** aus (2-Dialkylaminoethenyl)carbenchrom-Komplexen **81** und Alkinen **182**.

Eintrag	R ¹	NR ² ^[a]	R ³	Bedingungen ^[b]	Produkt	[%]	Produkt	[%]
1	nPr	morph	nPr	A	264a	54	–	–
2	nPr	morph	tBu	A	264b	51	–	–
3	nPr	morph	SiMe ₂ tBu	A	264c	62	–	–
4	Ph	morph	nPr	A	264d	39	–	–
5	Ph	morph	tBu	A	264e	54	–	–
6	Ph	morph	SiMe ₂ tBu	A	264f	48	–	–
7	iPr	NMe ₂	tBu	A	264g	15	265a	47
8	nPr	morph	nPr	B	263a	82	–	–
9	nPr	morph	Ph	B	263b	97	–	–
10	Me	morph	SiMe ₂ tBu	B	263c	72	–	–
11	(CH ₂) ₄ OSiMe ₂ tBu	morph	SiMe ₂ tBu	B	263d	69	–	–

[a] morph = Morphinolino. [b] Reaktionsbedingungen: A: DMF (1 Äquiv. H₂O) oder THF (1 Äquiv. H₂O), 55 °C; B: THF/MeCN 9/1, 65 °C.

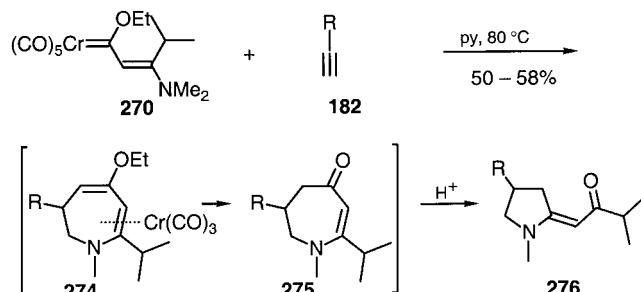
wurde neben den beiden Acylcyclopentenonen **272** und **273**, welche durch formale [2+2+1]-Cycloaddition entstehen, der siebengliedrige Heterocyclus **274** als Nebenprodukt isoliert. Bei diesem neuen Cocyclisierungsprodukt sind fünf Atome des (Dialkylaminoethenyl)carben-Komplexes und die beiden Atome der Dreifachbindung an der Bildung des Ringes beteiligt. Das Tricarbonylchromfragment ist η^5 an die Aminodienyl-Einheit des Dihydroazepins **274** gebunden.



Die Bildung von **274** beginnt sicherlich wie auch die Dötz-Reaktion mit einem regioselektiven Einschub des Alkins in die Chrom-Kohlenstoff-Doppelbindung. Unter der Annahme, dass aus dem Insertionsprodukt dann – möglicherweise durch den sperrigen *tert*-Butylsubstituenten erleichtert – zunächst das freie Carben entsteht und dieses intramolekular in eine der C-H-Bindungen der Aminomethylgruppen inseriert, ließe sich das Ergebnis am leichtesten erklären.

Um die Bildung des Dihydroazepins **274** eventuell stärker zu begünstigen, wurden der Reaktionsmischung zwei Äquivalente Triphenylphosphan zugesetzt. Denn Triphenylphosphoran als Donorligand führt zu einer höheren Elektronendichte am Chrom, was unter anderem die CO-Insertion während der Cocyclisierung verlangsamt.^[139] Tatsächlich konnte die Ausbeute an **274** auf 23 % gesteigert werden.

Noch wirksamer ist, wie bei der Synthese der 3-Alkoxy-5-dimethylaminocyclopentadiene **226** (siehe Schema 16), die Verwendung des Donorlösungsmittels Pyridin.^[123] Bei der Umsetzung von **270** mit **182** in Pyridin wurde das Produktverhältnis auf die Seite des Dihydroazepins **274** verschoben, zugleich wurde unter diesen Bedingungen auch das Tricarbonylchromfragment abgespalten und nach säulenchromatographischer Reinigung nicht das Azepinon **275**, sondern das Methylenpyrrolidin **276** isoliert (Schema 22). Letzteres entsteht offensichtlich durch ringöffnende Hydrolyse des cyclischen Enamins **275** und anschließenden Ringschluss durch

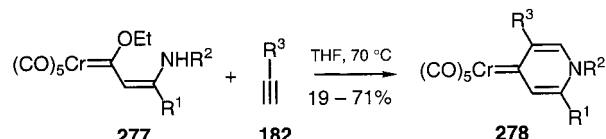


Schema 22. R = *t*Bu, Adamantyl, CMe₂NMe₂; py = Pyridin.

Addition der sekundären Aminogruppe an die δ -Oxofunktion.^[137] Methylenpyrrolidine **276** bilden sich auf diesem Weg nur mit sterisch anspruchsvoll substituierten Alkinen **182**, mit sterisch weniger befrachteten Alkinen entstehen lediglich die 3-Alkoxy-5-dialkylaminocyclopentadiene vom Typ **226**.^[123]

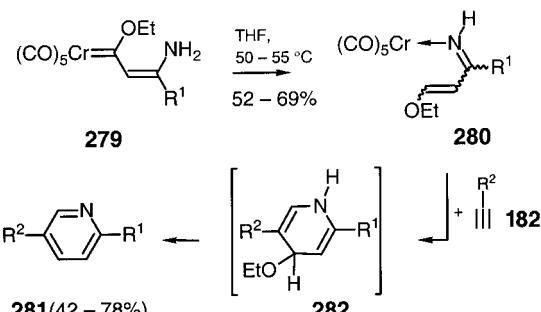
3.2.7. [4+2]-Cocyclisierungen

(3-Aminoalkenyliden)chrom-Komplexe mit einer sekundären Aminogruppe wie **277** reagieren vollkommen anders mit Alkinen als solche mit tertiären Aminogruppen. Beim Erhitzen von **277** und terminalen Alkinen **182** in THF entstehen 4-(1H)-Pyridinyldien-Komplexe vom Typ **278** (Schema 23),^[48a, 111a, 130] die ihre Stabilität dem Stickstoffatom im Ring zu verdanken haben. In den formalen Cycloaddukten **278** finden sich mithin vier aufeinanderfolgende Atome des 3-Aminoalkenyliden-Restes aus **277** wieder.



Schema 23. R¹ = *n*Bu, Ph; R² = Me, *i*Pr, Bn; R³ = *n*Bu, Ph.

Ganz anders verhalten sich (2-Aminoalkenyl)carben-chrom-Komplexe **279** mit einer primären Aminogruppe (Schema 24). Beim Erhitzen in THF lagern sie sich in Pentacarbonylchrom-koordinierte 1-Azabutadiene **280** um, die sich isolieren lassen.^[51] In Gegenwart von Alkinen



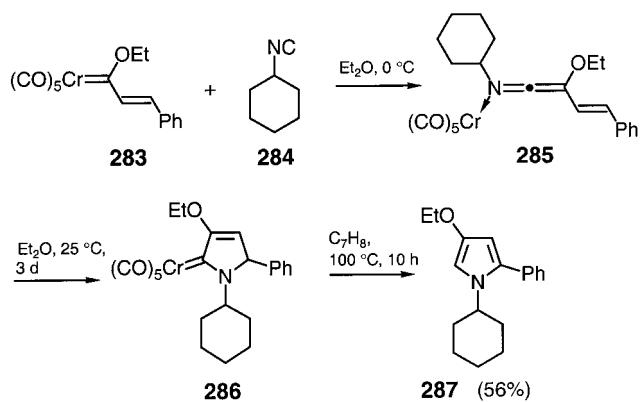
Schema 24. R¹ = *n*Pr, *c*Pr, Ph; R² = Ph, *n*Pr.

reagieren die Komplexe **280** im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zu Dihydropyridinen **282**, die per 1,4-Eliminierung von Ethanol Pyridine **281** ergeben. Damit ist auch der Mechanismus der schon früher beobachteten^[48a] Bildung von Pyridinen aus (β -Aminoethenyl)carbenchrom-Komplexen aufgeklärt. Bis dahin war nämlich nicht verständlich, warum bei der Pyridinbildung immer ausschließlich dasjenige Regiosomeren entsteht, welches der üblichen Regioselektivität einer Alkin-Insertion in einem Ethenylcarbenchrom-Komplex widerspricht.

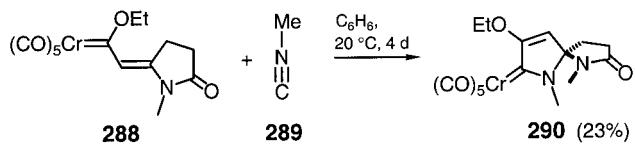
3.2.8. Cocyclisierungen mit Aza- und Phosphaalkinen

3.2.8.1. 2-Aza-1-alkine (Isocyanide)

Carbenkomplexe reagieren ganz allgemein mit Isocyaniden zu Ketenimin-Komplexen;^[140] das gilt auch für α,β -ungesättigte Carbenkomplexe wie **283**, der mit Cyclohexylisocyanid **284** bei 0 °C zunächst den 3-Ethoxy-3-styrylketenimin-Komplex **285** bildet. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht daraus der 3-Ethoxy-2,5-dihydro-2-pyrroliden-Komplex **286**, aus dem beim Erhitzen auf 100 °C das Pyrrolderivat **287** freigesetzt wird.^[141]



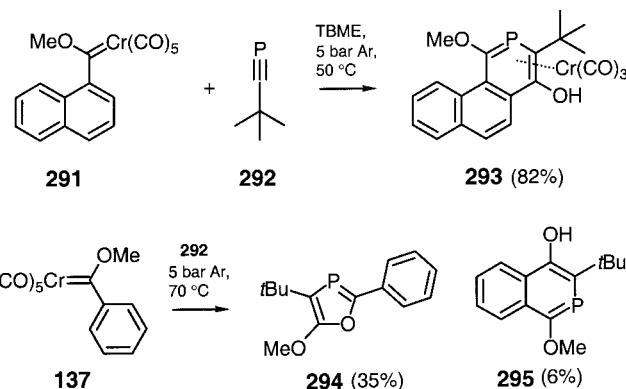
Fälle wie dieser, bei denen der α,β -ungesättigte Carbenligand bei der Reaktion mit einem Isocyanid letztlich in ein Cycloaddukt einbezogen wird, sind nur wenige bekannt. Ein weiteres interessantes Beispiel für diesen Reaktionstyp ist noch die Bildung des 1,6-Diazaspiro[4.4]non-3-en-2-yliden-Komplexes **290** aus dem β -donorsubstituierten Ethenylcarbenchrom-Komplex **288** und Methylisocyanid **289**.^[142]



3.2.8.2. Phosphaalkine

Nachdem erst einmal isolierbare, kinetisch stabilisierte Phosphaalkine bekannt waren,^[143] wurden auch sie mit ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen umgesetzt.^[2f, 144] Gespant war man sicherlich darauf, welche Auswirkungen das Phosphoratom als potentieller Elektronendonatorligand auf den Verlauf der Reaktion haben könnte.

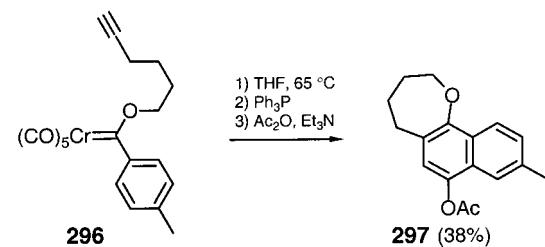
Tatsächlich wird 3,3-Dimethyl-1-phosphabutin **292** ganz im Sinne einer Dötz-Reaktion an den (1-Naphthyl)carbenchrom-Komplex **291** addiert,^[144] wobei in sehr guter Ausbeute das 3-Phosphaphenanthrenderivat **293** entsteht. In einem Konkurrenzexperiment zwischen **292** und 3,3-Dimethylbutin **271** mit dem Komplex **291** reagierte das Phosphaalkin **292** sechsmal so schnell wie das Alkin.^[144] Eine Nebenreaktion zu Oxaphospholen **294** – entsprechend der Furanbildung im Verlauf der Dötz-Reaktion – kann nicht immer unterdrückt werden und wird häufig sogar zur Hauptreaktion, wie im Fall des Phenylcarbenchrom-Komplexes **137**.^[144]



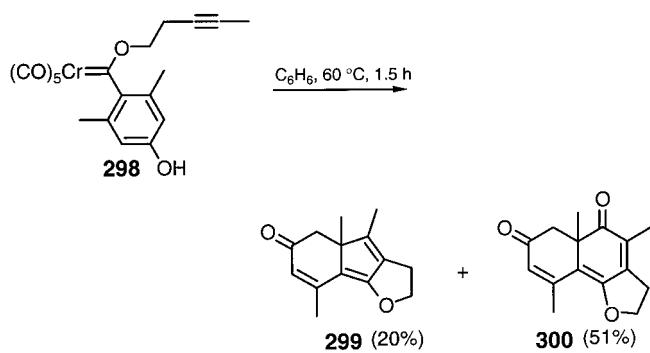
3.2.9. Intramolekulare Cocyclisierungen von Carbenkomplexen mit Alkinylgruppen

Zu intramolekularen Varianten der Dötz-Reaktion gibt es nur wenige Untersuchungen. In Anbetracht der sterischen Erfordernisse bei der Alkin-Insertion erscheint die Anbindung der Alkineinheit lediglich über den Heterosubstituenten am Carbenzentrum sinnvoll. Dieses Prinzip wurde vor allem zur Steuerung der Regioselektivität von Ringanellierungen genutzt.^[81b,c, 85a, 145–147]

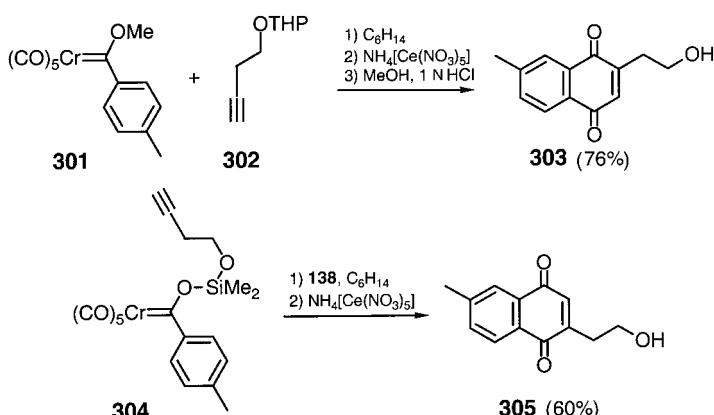
Einer klassischen Dötz-Reaktion folgt die Anellierung, wenn eine Lösung des Komplexes **296** mit einer 5-Hexinylkette am Sauerstoff unter Rückfluss erwärmt wird.^[146] Weder zugesetztes 1-Hexin noch Diphenylacetylen (Tolan) **138** konnten die intramolekulare Reaktion verhindern oder sonst irgendwie beeinflussen. Allerdings wurde das an der phenolischen Hydroxygruppe acetylierte **297** nur in 38 % Ausbeute



isoliert. Eine deutlich bessere Ausbeute ergab die intramolekulare Cycloaddition des Komplexes **298**. Dabei wurde neben dem formalen Dötz-Produkt **300** auch das Indenderivat **299**, resultierend aus einer formalen [3+2]-Cycloaddition, erhalten.^[106]



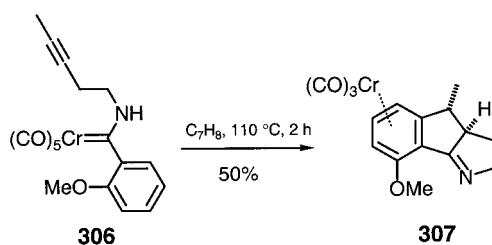
Gross und Finn entwickelten aus diesem Prinzip eine Methode, Chinone mit einer der normalen Dötz-Reaktion entgegengesetzten Regiochemie des Alkineinbaus herzustellen (Schema 25).^[146] Der Henkel mit der O-Si-O-Gruppierung



Schema 25. Umkehrung der Regioselektivität bei der Dötz-Reaktion durch Intramolekulärerisierung.

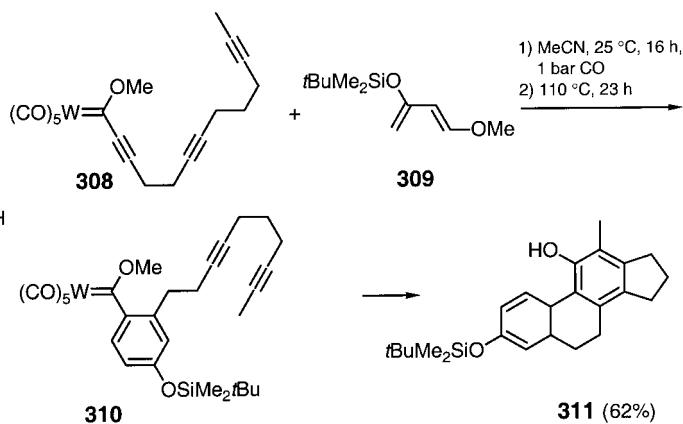
in **304** kann nach erfolgter Anellierung leicht gespalten werden, so dass nach Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat das (Hydroxyethyl)naphthochinon **305** resultiert. Dieses ist ein Regioisomer des oxidierten normalen Dötz-Produkts **303** aus **301** und geschütztem 3-Butinol **302**. Anders als bei der intramolekularen Reaktion von **296** begünstigt der Zusatz von Tolan **138** bei Silyloxycarbencrom-Komplexen wie **304** die intramolekulare Cycloaddition drastisch.^[146]

Auch die formale [3+2]-Cycloaddition von 1-amino-substituierten Carbenkomplexen an Alkine ist intramolekular geführt worden. Ein Beispiel ist die Überführung des 1-(Alkinylamino)carben-Komplexes **306** in das Benzotetrahydroazapentalen-Derivat **307** durch Erhitzen auf 110 °C. Wie



bei den intermolekularen Cycloadditionen von 1-Aminocarben-Komplexen unterbleibt eine CO-Insertion.^[147, 148] Die *cis*-Anordnung von Tricarbonylchromfragment und Methylsubstituent im Fünfring des Produkts wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen;^[147] die doppelte Ringanellierung erfolgt demnach diastereoselektiv.

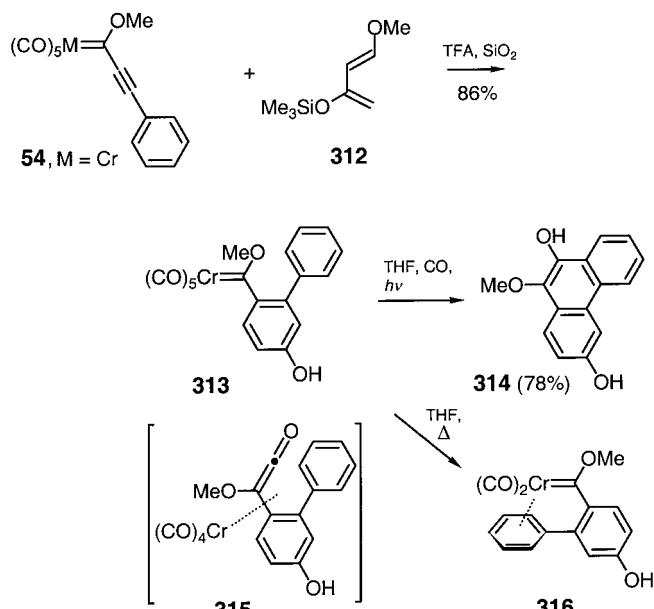
Besonders eindrucksvoll ist die von Wulff et al. vorgestellte Kaskadenreaktion des Alkinylcarbenwolfram-Komplexes **308**, die zum einstufigen Aufbau des Steroidgrundgerüstes **311** in 62 % Ausbeute führt. Die Sequenz beginnt mit einer [4+2]-Cycloaddition des Dien **309** an den Alkinylcarben-Komplex **308** und Aromatisierung unter Bildung des Arylcarben-Komplexes **310**. Daran schließen sich – ähnlich wie bei



der Bildung der Cyclopenta[b]pyrane^[132] (Abschnitt 3.2.3) – eine zweifache Alkin-Insertion in die Metall-Carbonenkohlenstoff-Bindung, CO-Insertion und elektrocyclischer Ringchluss an.^[149]

3.3. [5+1]- und [4+1]-Cocyclisierungen mit Kohlenmonoxid und Isocyaniden

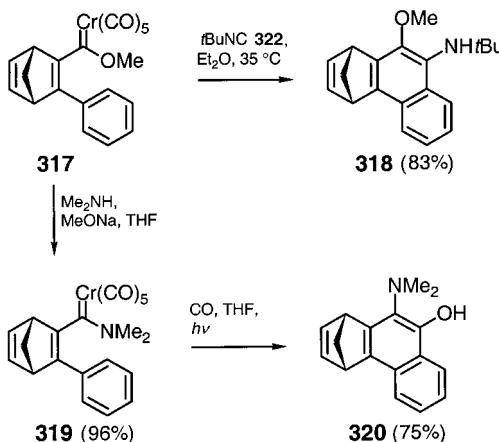
Bei der normalen Dötz-Reaktion wird üblicherweise durch Alkin-Insertion ein Butadienylcarben-Komplex des Typs **143** gebildet, der einen *cis*-ständigen Carbonylliganden zu einem Butadienylketen-Komplex **144** inseriert (siehe Schema 9). Merlic et al. entwickelten ein Verfahren zur Synthese von *ortho*-Alkoxyphenolen und *ortho*-Chinonen,^[150] bei dem in einen zu **143** analogen, jedoch stabilen Dienylcarben-Komplex externes CO inseriert wird. Diese Transformation (Schema 26) beginnt mit der [4+2]-Cycloaddition von 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien **312** an den (Phenylethynyl)carbenchrom-Komplex **54** ($M = Cr$); dabei entsteht der stabile Biphenylcarben-Komplex **313** (siehe Abschnitt 2.2),



Schema 26. TFA = Trifluoressigsäure.

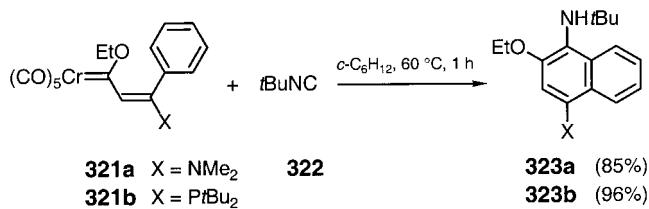
der formal ein Dienylcarbenchrom-Komplex wie **143** ist. Bei der Bestrahlung von **313** in einer CO-Atmosphäre bildet sich glatt das *ortho*-Methoxyphenol **314** (78% Ausbeute).^[150a] Dabei gilt als gesichert, dass – wie auch bei der Dötz-Reaktion – ein Dienylketen-Komplex als Zwischenstufe auftritt, der allerdings eine Methoxyketen-Einheit enthält (**315**). Mit Derivaten von **54**, in denen der Arylrest *meta*-substituiert ist, entstehen die zu **314** analogen Produkte mit erstaunlich hohen Regioselektivitäten.^[150b] Überraschend anders verläuft die Reaktion, wenn die Lösung von **313** in THF nicht bestrahlt, sondern unter Rückfluss erhitzt wird:^[151] Es entsteht der über einen Benzolring chelatisierte Carbendicarbonylchrom-Komplex **316** (Schema 26).

Mit Isocyaniden tritt die [5+1]-Cocyclisierung von Komplexen wie **313** dagegen auch rein thermisch ein.^[54, 152, 153] Beim Erhitzen des aus **54** ($M = Cr$) und Cyclopentadien gebildeten, zu **313** analogen Komplexes **317** mit *tert*-Butylisocyanid entsteht so das Naphthonorbornadienderivat **318**.^[152a] Merlic et al. zeigten eindrucksvoll, dass durch einfache Manipulationen auch ein Produkt des Typs **318** mit umgekehrter Stellung eines Sauerstoff- und eines Stickstoffsubstituenten (**320**) erhalten werden kann.^[152a] Behandelt man



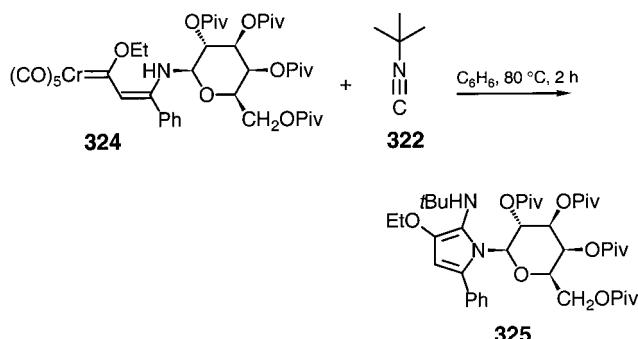
nämlich **317** zunächst mit Dimethylamin und bestrahlt anschließend den resultierenden 1-Dimethylaminocarben-Komplex in Kohlenmonoxid-Atmosphäre, entsteht glatt das Naphthonorbornadien **320**.

Während sich (3-Dialkylaminoalkenyliden)chrom-Komplexe in ihren Reaktionen mit Alkinen von anderen α,β -ungesättigten Carbenkomplexen abheben, gilt dies für ihre Reaktion mit Isocyaniden nicht. Aumann et al. zeigten, dass aus (3-Dialkylamino-3-phenylpropenyliden)carben-Komplexen vom Typ **321a** und dem Isocyanid **322** Alkoxydiaminonaphthaline wie **323a** zugänglich sind.^[50, 153] β -Phosphanylsubstituierte Ethenylcarben-Komplexe wie **321b** reagieren im



gleichen Sinne mit Isocyaniden zu Alkoxyaminophosphanyl-naphthalinen wie **323b**.^[54]

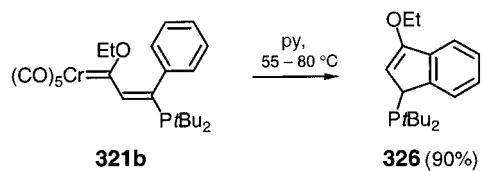
Stabile Butadienylcarbenchrom-Komplexe können nicht nur per [5+1]-Cocyclisierung mit CO oder Isocyaniden *ortho*-Alkoxy- bzw. *ortho*-Aminophenolderivate bilden, sondern auch im Sinne von [4+1]-Cocyclisierungen reagieren. Bei der Behandlung von (β -Aminoethenyl)carben-Komplexen wie **324** mit sekundärer Aminogruppe mit einem Isocyanid wie **322** entsteht zunächst ein Ketenimin-Komplex analog **285**, der zwei Möglichkeiten zur Cyclisierung hat.^[49] Die unter Einbeziehung des Phenylsubstituenten ergäbe ein formales [5+1]-Cocyclisierungsprodukt. Doch wird die andere bevorzugt, bei der offenbar die sekundäre Aminogruppe nucleophil die Keteniminogruppe attackiert, so dass das Pyrrol **325** resultiert.^[49b]



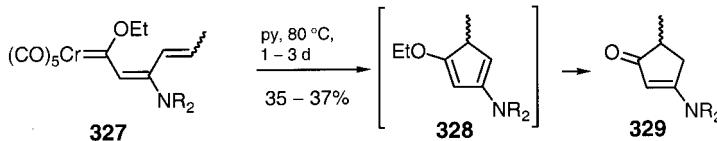
3.4. Intramolekulare Cyclisierungen und Umlagerungen des Carbenliganden

Außer den bisher betrachteten intermolekularen Reaktionen von α,β -ungesättigten Carbenchrom-Komplexen, bei denen – abgesehen von der intramolekularen Variante der Dötz-Reaktion – ein, zwei oder gar drei externe Partnernoleküle beteiligt sind, gibt es bei Ethenyl- und Phenylcarbenchrom-Komplexen auch solche, in denen lediglich der Carbenligand cyclisiert oder sich umlagert.

Mit den [5+1]-Cocyclisierungen (siehe Abschnitt 3.3) der stabilen Butadienylcarben-Komplexe gelingt gewissermaßen ein Seiteneinstieg in die Dötz-Reaktion, die – wie gewöhnlich nach der Insertion von Kohlenmonoxid – mit der Cyclisierung eines Dienylketen-Komplexes abschließt. Die formalen [3+2]-Cycloadditionen zu Inden- und Cyclopentadienderivaten sind Beispiele dafür, dass intermedial per Alkin-Insertion gebildete Butadienylcarbenchrom-Komplexe auch direkt cyclisieren können (siehe Abschnitt 3.2.2). Dass auch stabile Butadienylcarbenchrom-Komplexe zu Fünfringen cyclisieren, zeigten schließlich Aumann et al.^[54] Wird der 3-*Di-tert*-butylphosphanyl-3-phenylpropenyliden-Komplex **321b** nicht mit *tert*-Butylisocyanid in Cyclohexan, sondern einfach in Pyridin erwärmt, entsteht das Phosphanlinden **326**. Welche besondere

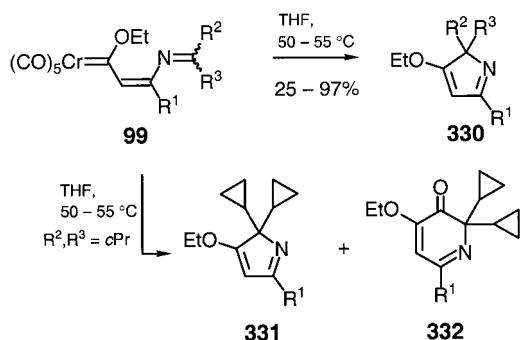


Rolle dabei Pyridin als Lösungsmittel spielt, wurde bereits anhand der breit anwendbaren Synthese von 5-Dialkylaminocyclopentadienen von de Meijere et al. demonstriert (siehe Abschnitt 3.2.2).^[123] So reagieren auch die relativ instabilen 4-Aminochromahexatriene vom Typ **327** intramolekular zu entsprechenden Cyclopentadienen **328**, die bei wässriger Aufarbeitung zu 3-Dialkylaminocyclopentenonen **329** hydrolyseren (Schema 27).^[154]



Schema 27. R = Me, Et.

1-Chroma-1,3,5-hexatriene haben offenbar grundsätzlich einen Reaktionskanal, der zu einer Fünfringbildung führt. Dabei spielt es wohl keine Rolle, wie das 1-Chroma-1,3,5-hexatrien aufgebaut wird und ob es noch weitere Heteroatome enthält, wie das Beispiel der 5-Aza-1-chroma-1,3,5-hexatriene **99** zeigt. Diese Komplexe, die durch Addition von Iminen an Alkinylcarben-Komplexe leicht erhältlich sind (siehe Schema 5), cyclisieren beim Erwärmen in THF – auch in Gegenwart von Alkinen ohne deren Inkorporation – glatt und meist in guten Ausbeuten zu den 2*H*-Pyrrolen **330** (Schema 28, Tabelle 8). Mit zwei Cyclopropylsubstituenten in **99** können beim Erhitzen als Nebenprodukt neben den 2*H*-Pyrrolen **331** auch die Pyridinone **332** entstehen (siehe Tabelle 8).^[52, 155]

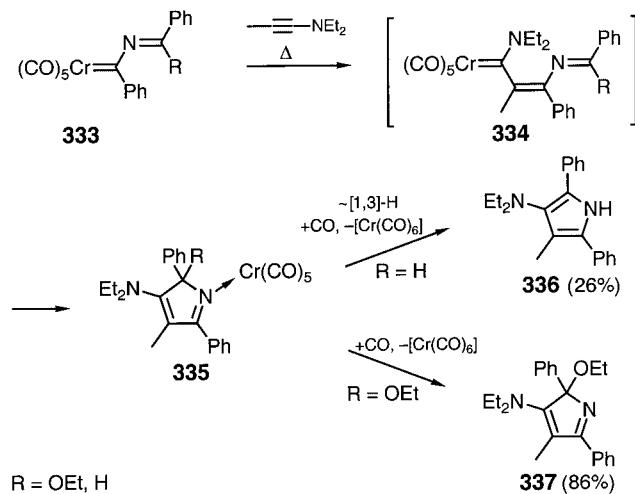


Schema 28. Für Details siehe Tabelle 8.

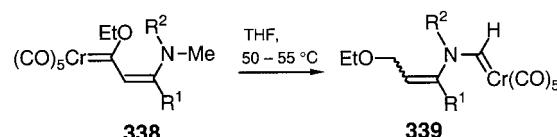
Tabelle 8. Reaktionen der 5-Aza-1-chroma-1,3,5-hexatriene **99** gemäß Schema 28.

Komplex (Ausbeute [%])	R ¹	R ²	R ³	Produkt	[%]	Produkt	[%]
99a (41)	Ph	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	330a	25	–	–
99b (63)	nPr	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	330b	57	–	–
99c (64)	cPr	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	330c	65	–	–
99d (59)	tBu	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	330d	78	–	–
99e (72)	Ph	Ph	cPr	330e	62	–	–
99f (88)	nPr	Ph	cPr	330f	88	–	–
99g (98)	cPr	Ph	cPr	330g	97	–	–
99h (85)	tBu	Ph	cPr	330h	85	–	–
99i (63)	Ph	cPr	cPr	331a	45	332a	21
99j (81)	nPr	cPr	cPr	331b	63	332b	22
99k (84)	cPr	cPr	cPr	331c	81	332c	0
99l (86)	tBu	cPr	cPr	331d	92	332d	0

Auch 2-Dialkylamino-5-aza-1-metalla-1,3,5-hexatriene **334**, die per Alkin-Insertion in 1-(Methylenamino)alkylidenmetall-Komplexe **333** entstehen, cyclisieren in diesem Sinne und ergeben Pyrrole vom Typ **336** und **337**.^[35b, 129]



Geradezu bizarr erscheint die Umlagerung von (β-Aminoethyl)carben-Komplexen des Typs **338**, die zusätzlich einen tertiären Substituenten R¹ in β-Position enthalten, zu den Pentacarbonyl[(ethenylamino)methylen]chrom-Komplexen **339** (Schema 29, Tabelle 9).^[156] Über den Mechanismus dieser Transformation, die im Hinblick auf die von Hegedus et al. entwickelte β-Lactam-Synthese mit Aminocarben-Komplexen^[157] präparative Bedeutung erlangen könnte, kann allerdings bisher nur spekuliert werden.



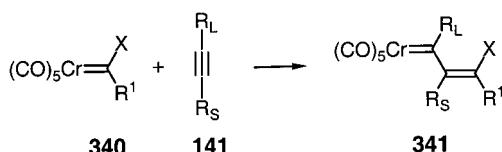
Schema 29. Für Details siehe Tabelle 9.

Tabelle 9. Umlagerung von (β-Aminoethyl)carben-Komplexen **338** (siehe Schema 29).

Komplex	R ¹	R ²	Produkt	[%]	Verhältnis (E:Z)
338a	tBu	Me	339a	59	13:1
338b	CMe ₂ OEt	Me	339b	54	5:1
338c	SiMe ₃	Me	339c	20	9:1
338d	tBu	cHex	339d	74	19:1

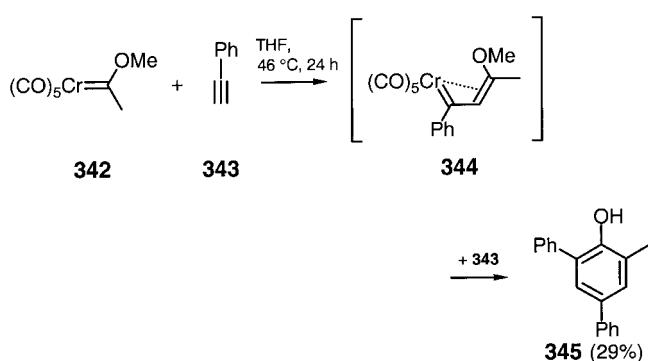
4. Reaktionen von *in situ* aus Alkinen und Alkylderivaten erzeugten α,β-ungesättigten Carbenchrom-Komplexen

Die Insertion von Alkinen in eine Chrom-Kohlenstoff-Doppelbindung ist nicht auf α,β-ungesättigte Carbenkomplexe beschränkt. Auch einfache Alkylderivaten **340** reagieren mit Alkinen, wobei primär nichtstabilisierte Alkenylcarben-Komplexe **341** entstehen (Schema 30),^[158] die auf unterschiedliche Weise sowohl inter- als auch intramolekular

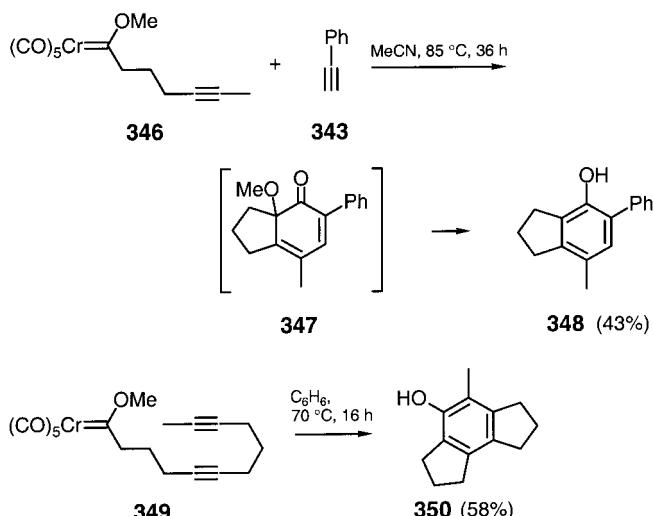


Schema 30. R_L = größerer, R_S = kleinerer Substituent; $X = OR$, NR_2 .

weiterreagieren können. Im einfachsten Falle kann z.B. der aus **342** mit Phenylethin **343** zunächst gebildete Carbenkomplex **344** mit einem weiteren Molekül des zugesetzten Alkins per Insertion reagieren. Dabei entsteht dann nach CO-Insertion und Cyclisierung das substituierte Phenol **345** entsprechend einer klassischen Dötz-Reaktion.^[159]



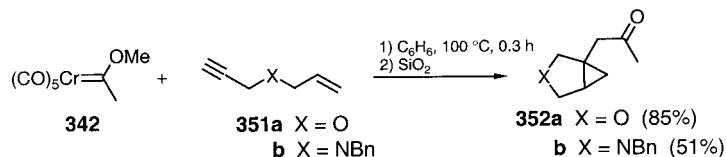
Raffinierter ist die Sequenz aus einer intra- und einer intermolekularen Insertion eines Alkins in einen Alkylcarben-Komplex, obwohl dabei oftmals ein breites Produktspektrum auftritt.^[160] Ein positives Beispiel ist das Erhitzen des (4-Hexinyl)carben-Komplexes **346** mit Phenylethin **343** in Acetonitril, das in brauchbarer Ausbeute (43%) das Indanderivat **348** liefert.^[160a] Dass die sicherlich durchlaufene Zwischen-



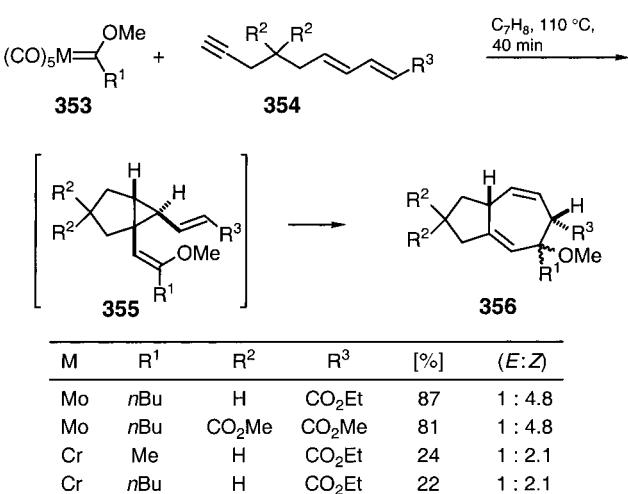
stufe **347** nicht isoliert werden kann, ist in Einklang mit dem Verhalten des ähnlich substituierten Intermediats **202** mit einer Heteroatom-Abgangsgruppe (siehe Schema 13). Beeindruckend ist auch die Reaktionskaskade, die beim Erhitzen des Diinylcarben-Komplexes **349** in Benzol ausgelöst wird.

Durch zwei aufeinanderfolgende intramolekulare Alkin-Insertionen und die nachfolgende Eliminierung von Methanol bildet sich das Methylphenolderivat **350** mit zwei anellierten Fünfringen.^[161]

Auch über eine Kombination von Alkin-Insertion und [2+1]-Cycloaddition unter Cyclopropanbildung wurde berichtet. Harvey et al.^[162] sowie Katz und Yang^[163] zeigten, dass der Allylpropargylether **351a** und das Allylpropargylamin **351b** mit dem Komplex **342** zu 1-(2-Oxopropyl)-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan **352a** bzw. 1-(2-Oxopropyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **352b** reagieren.

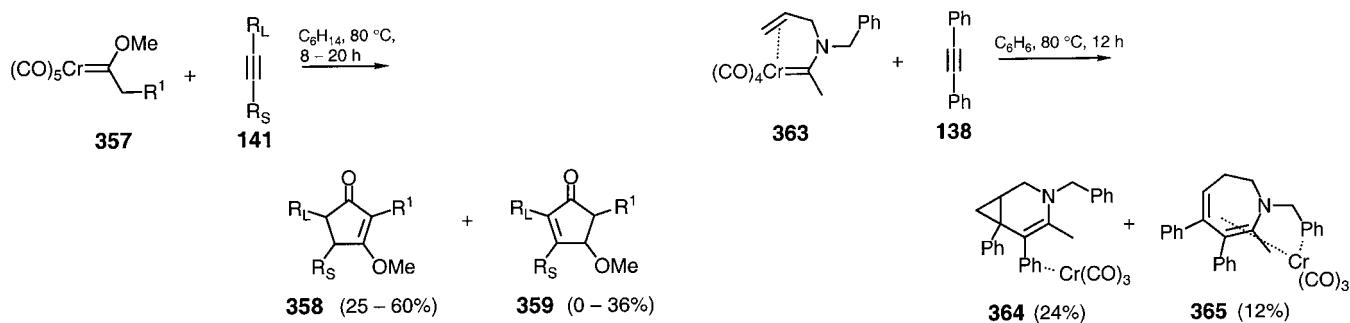


Analog reagieren auch Dienine des Typs **354** mit Komplexen **353** unter Alkin-Insertion mit nachfolgender intramolekularer Cyclopropanierung zu 1,6-Dialkenylbicyclo[3.1.0]hexanen **355**, welche unmittelbar anschließend unter den angewendeten Bedingungen (110 °C) eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu Hexahydroazulenen **356** eingehen (Schema 31).^[164]



Schema 31. Die Bildung von Hexahydroazulenen **356** aus Dieninen **354** und Alkylcarben-Komplexen **353**.

Disubstituierte Alkine des Typs **141** inserieren ein zweites Mal nur langsam in die Intermediate aus Komplexen des Typs **353**, stattdessen werden dann andere Reaktionswege eingeschlagen. Durch Insertion eines Carbonylliganden im zweiten Schritt und anschließende Cyclisierung entstehen beispielsweise aus **357** die Cyclopentenone **358** und **359** (Schema 32 und Tabelle 10).^[165] Diese Reaktion ähnelt der von de Meijere et al. gefundenen Cyclopentenonbildung durch eine [2+2+1]-Cocyclisierung von (2-Aminoalkenyl)carben-chrom-Komplexen **256** mit nichtterminalen Alkinen unter CO-Insertion (siehe Schema 21). Der Unterschied besteht vor allem darin, dass R^1 von **357** einer substituierten Methylen-



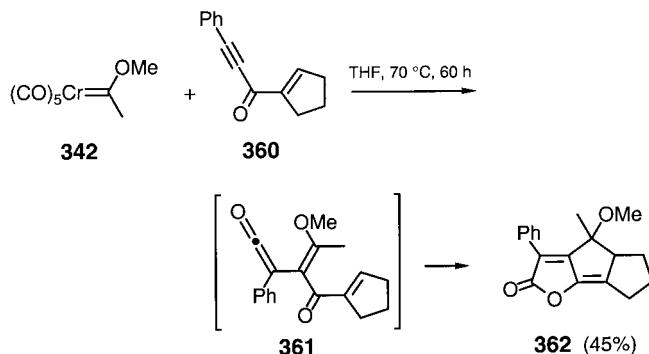
Schema 32. Für Details siehe Tabelle 10.

Tabelle 10. Cyclopentenone **358** und **359** durch Cocyclisierung von **357** mit Alkinen **141** (siehe Schema 32).

Komplex	R ¹	R _L	R _S	Produkt	[%]	Produkt	[%]
357a	Ph	nPr	H	358a	28	359a	0
357b	nPr	Et	Et	358b	42	359b	18
357c	cPr	nPr	nPr	358c	57	359c	33
357d	tBu	Ph	Ph	358d	36	359d	36
357a	Ph	nPr	H	358e	25	359e	8
357b	nPr	Ph	Ph	358f	38	359f	24
357c	cPr	tBu	H	358g	28	359g	0
357d	tBu	tBu	H	358h	34	359h	0
357a	Ph	Ph	Ph	358i	60	359i	20

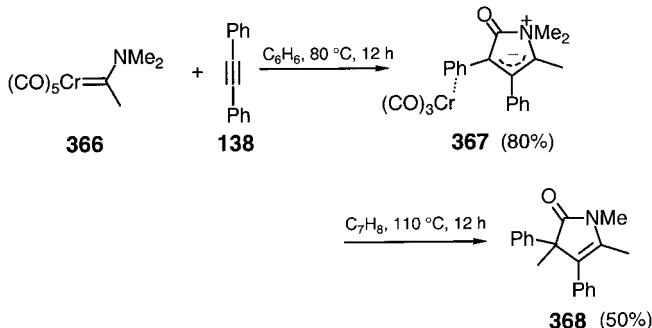
gruppe in **256** entspricht, das Produkt vom Typ **257** entspricht demnach dem Produkt **359**.

Ein besonders interessantes Reaktionsprodukt erhält man beim Erhitzen des Methoxy(methyl)carben-Komplexes **342** mit dem Cyclopentenyl(phenylethynyl)keton **360**.^[111b] Das nach Alkin- und Carbonyl-Insertion gebildete kreuzkonjugierte Keten **361** cyclisiert kreuzweise (criss-cross) unter Einbeziehung von fünf Atomen aus **360** zum Tricyclus **362** in einer Ausbeute von 45 %.

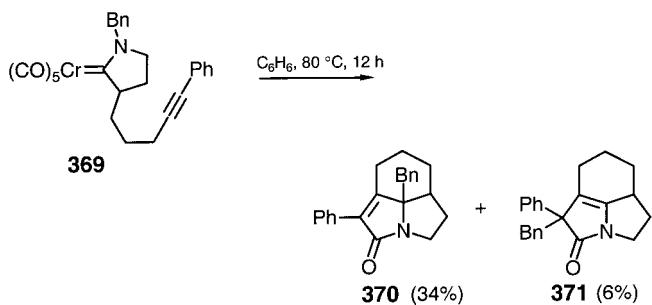


(Allylamino)carbenchrom-Komplexe wie **363** reagieren nach Alkin-Insertion per intramolekularer Carbenübertragung unter Cyclopropanbildung.^{[111b], [166], [167]} Allerdings findet man neben dem bicyclischen Cyclopropanederivat **364** auch das Dihydroazepin-Derivat **365**, das durch Öffnung des Cyclopropanrings in **364** entstanden sein muss,^[168] und andere Ringerweiterungsprodukte.^[169]

Findet sich jedoch nach der Alkin-Insertion wie z.B. von Tolan **138** in den Komplex **366** im Molekül keine Doppelbindung zur Weiterreaktion, inseriert ein Carbonylligand, und der dabei gebildete Vinylketen-Komplex cyclisiert zu einem



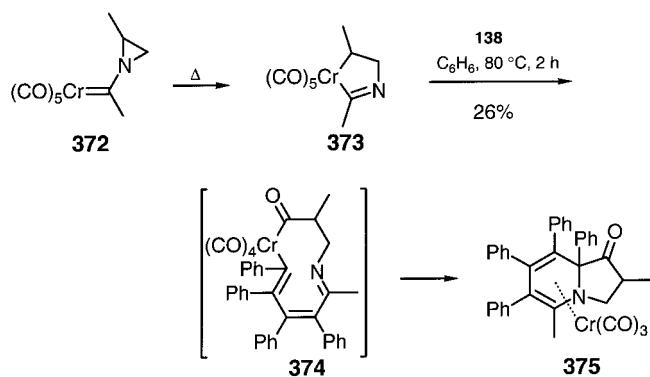
Zwitterion vom Typ **367**,^[170-172] welches sich beim Erhitzen auf 110 °C durch Methylwanderung zum γ -Lactam **368** stabilisieren kann.^[171] Durch geeignete Wahl der Substituenten im Ausgangsmaterial lässt sich dieser Reaktionstyp auf die Spitze treiben. So liefert der Pyrrolidinylen-Komplex **369** mit der Phenylpentinyl-Seitenkette beim Erhitzen in Benzol die tricyclischen Lactame **370** und **371**.^[172] Dabei ist offenbar eine



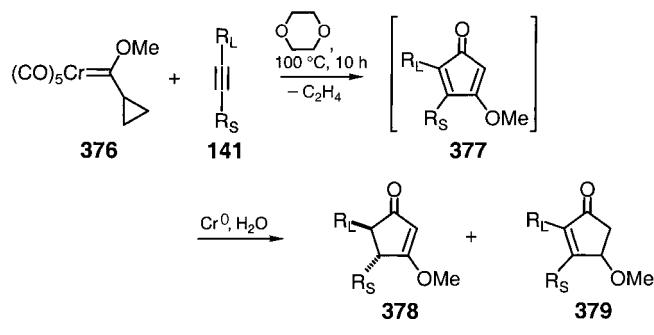
[1,3]- günstiger als eine [1,5]-Benzylwanderung, wie die Anteile an **370** und **371** belegen.

Der (1-Aziridinylen)ethylidenchrom-Komplex **372** zeigt ein anderes Reaktionsverhalten. Zuerst entsteht durch thermisch induzierte sigmatrope Umlagerung ein Chromapyrrolin **373**, wahrscheinlich kommt es danach durch zweifache Alkin-Insertion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und nachfolgende CO-Insertion zur Bildung eines Zehnring-Intermediats **374**, woraus durch Elektrocyclisierung und reduktive Eliminierung der Indolizidinonchrom-Komplex **375** entsteht.^[173]

Die Chemie der Cyclopropylcarbenchrom-Komplexe wurde zwar in einer eigenständigen Übersicht beschrieben,^[174] doch sollten die Reaktionen dieser Homologen von Ethenylcarben-Komplexen mit Alkinen auch hier kurz erwähnt werden.



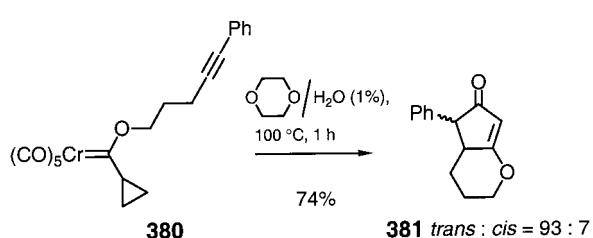
Der einfache Cyclopropyl(methoxy)carbenchrom-Komplex **376** reagiert mit Alkinen **141** unter Freisetzung von Ethen zum intermediären Cyclopentadienon **377** (Schema 33),^[175] das in Gegenwart von Resten von Chrom(0)-Derivaten in der Reaktionsmischung und Wasser zu den gleichen Cyclopentenenen^[174, 176] reagiert wie die Alkyl(methoxy)carben-Komplexe **357** (siehe Schema 32).



R_L	R_S	378 [%]	379 [%]
a	Ph	79	4
b	Ph	62	0
c	Ph	73	12
d	nPr	55	0
e	nPr	68	0
f	(CH ₂) ₄ OH	54	0

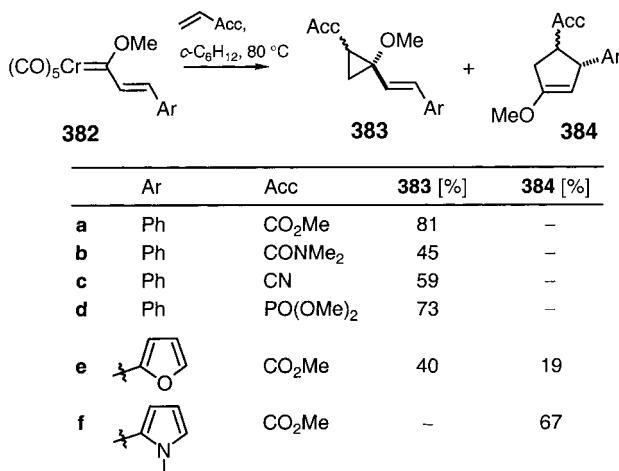
Schema 33. Umsetzung des Cyclopropyl(methoxy)carben-Komplexes **376** mit einer Reihe von Alkinen **141**.

Auch eine intramolekulare Variante dieser Cyclopentenon-Synthese ist realisiert worden. Der Komplex **380** mit einem über den Alkoxy-substituenten gebundenen Phenylpentinyl-Rest inseriert und cyclisiert beim Erhitzen in wässrigem Dioxan mit hoher Diastereoselektivität zum phenylsubstituierten, ringanellierten Cyclopentenon **381**.^[174, 177]



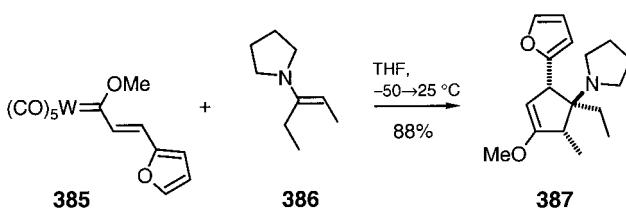
5. Reaktionen von Alkenylcarben-Komplexen mit Alkenen und Butadienen

Fischer-Carbenkomplexe reagieren vor allem mit Acceptor-substituierten Alkenen vorzugsweise in einer formalen [2+1]-Cycloaddition zu Cyclopropanederivaten.^[2g, 178] Zwei besonders beeindruckende Anwendungen dieses Reaktionstyps in Dominoreaktionen wurden von Harvey et al.^[162, 164] sowie Katz und Yang^[163] beschrieben (siehe die Reaktion **342+351 → 352** und Schema 31). Wie Reißig et al. fanden, reagieren Alkenylcarben-Komplexe im Prinzip genauso, doch können sich die gebildeten Alkenylcyclopropane **383** zu Cyclopentenenen **384** umlagern (Schema 34).^[179] Dies geschieht



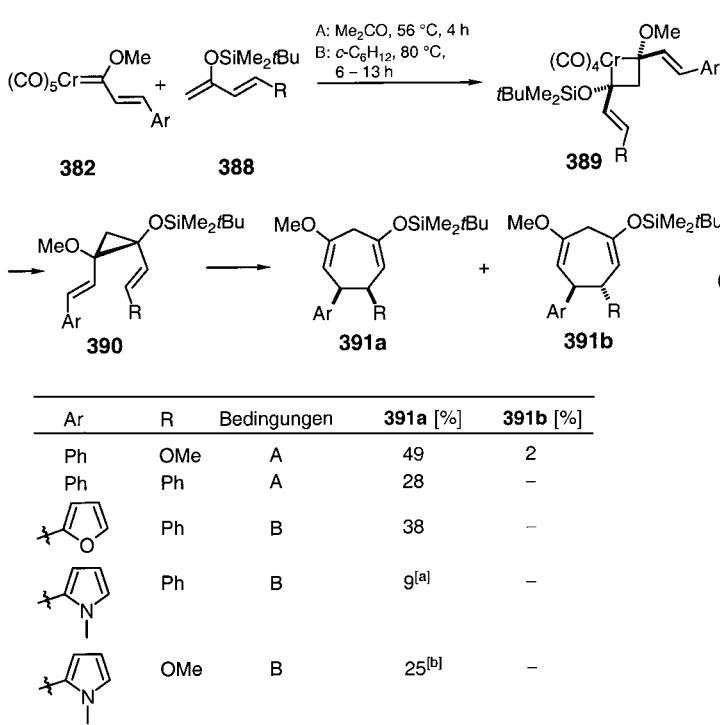
Schema 34. Cyclopropanierungen ausgehend von Alkenylcarben-Komplexen **382**.

offenbar mit dem aus dem pyrrylsubstituierten Komplex **382f** und Acrylsäuremethylester gebildeten Alkenylcyclopropan **383f** besonders leicht, denn in diesem Fall wurde von Reißig et al. nur das Cyclopenten-Derivat **384f** gefunden.^[179] Analog reagiert der 2-Furyl-substituierte Alkenylcarbenwolfram-Komplex **385** schon bei relativ niedrigen Temperaturen mit 2-Pyrrolidino-2-penten **386** diastereoselektiv zum entsprechenden hoch substituierten Cyclopenten **387**.^[180]



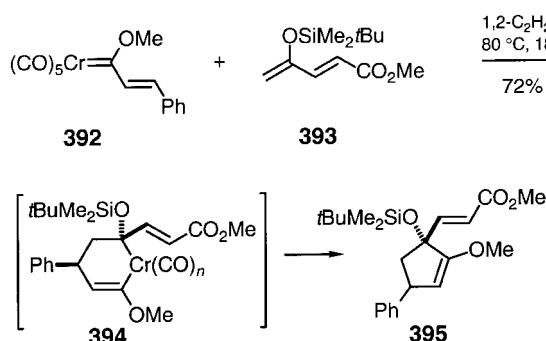
Auch elektronenreiche Diene des Typs **388** (**R** = OMe, Ph) reagieren mit Alkenylcarben-Komplexen in einer formalen [2+1]-Cycloaddition. Die durch einen formalen Carben-Transfer von **382** auf die Diene **388** – durch [2+2]-Cycloaddition der Cr-C-Doppelbindung an die elektronenreichste Doppelbindung in **388** mit anschließender reduktiver Eliminierung – gebildeten *cis*-Dialkenylcyclopropane **390** ergeben jedoch durch sich unmittelbar anschließende [3,3]-sigmatrope

Umlagerungen Cycloheptadiene vom Typ **391** (Schema 35). Bemerkenswert ist hierbei die hohe Stereoselektivität der formalen [2+1]-Cycloaddition; normalerweise verlaufen derartige Cyclopropanierungen mit Fischer-Carbenkomplexen nur mit geringer Diastereoselektivität.^[178, 179, 181]



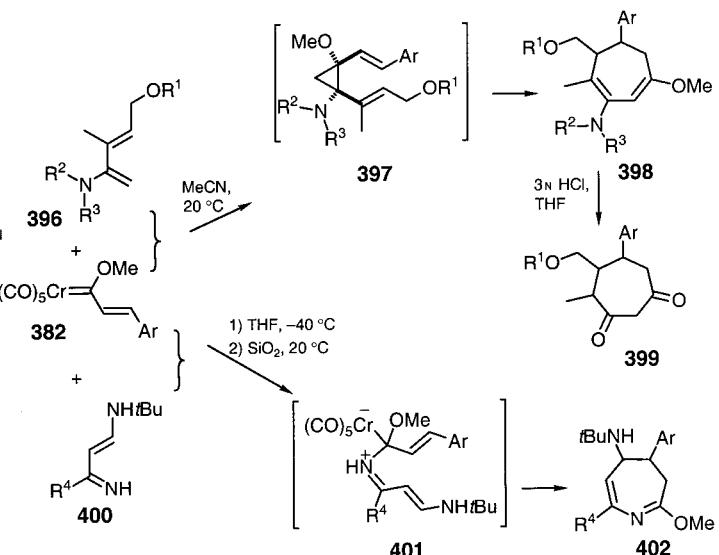
Schema 35. [a] 1% eines Alkenylcyclopentens wurden isoliert. [b] 16% eines Alkenylcyclopentens wurden isoliert.

Donor-Acceptor-substituierte Diene wie **393** cocyclisieren mit Alkenylcarben-Komplexen unter Bildung von Cyclopentenonen. Wahrscheinlich beginnt diese Transformation mit einer [4+2]-Cycloaddition des elektronenarmen 1-Chromen-1,3-butadiens **392** an die elektronenreichere Doppelbindung – im Sinne einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf – zum Chromacyclohexen **394**, welches unter reduktiver Eliminierung des Metallkomplexfragments das Cyclopenten **395** liefert.^[181]



Die Reaktionen von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen mit Aminobutadienen und Aza-1,3-dienen stellen Besonderheiten dar. Barluenga et al.^[182] zeigten, dass Ami-

nobutadiene **396** und Azadiene **400** mit den Alkenylcarben-Komplexen **382** überwiegend zu Aminocycloheptadienen **398**, die anschließend zu Cycloheptandionen **399** hydrolysiert wurden, bzw. 2-Azacyclohepta-1,3-dienen **402** reagieren (Schema 36 und Tabelle 11). Die Bildung dieser Siebenring-

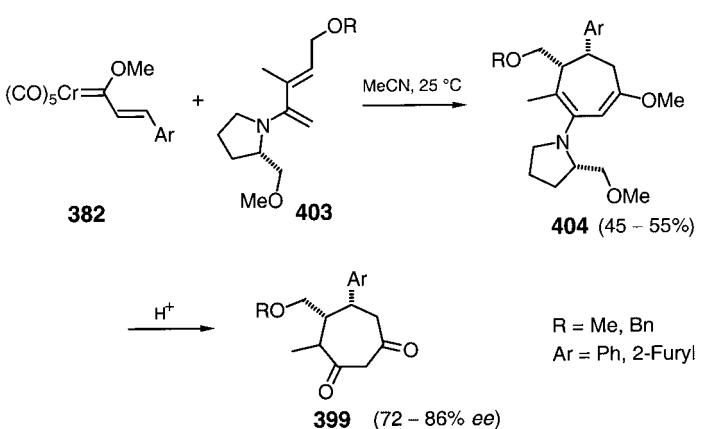


Schema 36. Für Details siehe Tabelle 11.

Tabelle 11. Carbo- und heterocyclische Siebenring-Derivate aus α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen **382** und 2-Dialkylaminobuta-1,3-dienen **396** bzw. 1-Aza-1,3-butadienen **400**.

	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	399 [%]	402 [%]
a	2-Furyl	Me	Me	Ph	–	82	
b	2-Furyl	Me	(CH ₂) ₂ O-(CH ₂) ₂	–	–	58	
c	Ph	Me	Me	Ph	–	71	
d	2-Furyl	Bn	Me	Ph	–	78	
e	Ph	Bn	Me	Ph	–	76	
f	Ph	–	–	–	cPr	–	90
g	2-Furyl	–	–	–	cPr	–	80
h	Ph	–	–	–	Et	–	91
i	2-Furyl	–	–	–	4-MeC ₆ H ₄	–	62
j	Ph	–	–	–	Ph	–	70
k	Ph	–	–	–	4-ClC ₆ H ₄	–	52

Derivate dürfte jeweils mit einer [2+1]-Cycloaddition zu einem Dialkenylcyclopropan **397** bzw. stabilisierten Ylid **401** beginnen. [3,3]-Sigmatrope Umlagerung und nachfolgende



1,3-Protonenverschiebung ergibt dann das Cycloheptadien **398**^[182b,e] bzw. Dihydroazepin **402**.^[182f,g] Diese formalen [3+4]-Cycloadditionen laufen schon bei relativ niedrigen Temperaturen ab, und es wurde eindrucksvoll gezeigt, dass sie sich auch zum stereoselektiven Aufbau von hoch substituierten Cycloheptandionen vom Typ **399** eignen.^[182b,e]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier zusammengefassten Ergebnisse verdeutlichen, dass α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe seit ihrer nunmehr fast drei Jahrzehnte zurückliegenden Pionierzeit ihren festen Platz in der organischen Synthese gefunden haben. Dank der unglaublichen Reaktionsvielfalt, mit der diese metallstabilisierten Carbene aufwarten, ist eine Vielzahl an synthetisch interessanten Carbo- und Heterocyclen in überzeugenden Ausbeuten leicht zugänglich. Dabei kann man die Selektivität, mit der diese Produkte gebildet werden, durch gezielte Abstimmung aller Faktoren, die die Reaktionen beeinflussen, hervorragend steuern. Die geschickte Kombination von Cycloadditionen, wie Diels-Alder-Reaktionen und 6 π -Elektrocyclisierungen, führt zu Dominoreaktionen, bei denen in einem einzigen Verfahrensschritt mehrere neue Bindungen gezielt geknüpft werden. Die Zunahme der Molekülkomplexität – ein geeignetes Maß für die Effizienz eines Syntheseschrittes – ist bei solchen Reaktionen besonders groß.

Auch wenn man mittlerweile für die meisten der zahlreichen Cycloadditions- und Cocyclisierungsprodukte α,β -ungesättigter Fischer-Carbenkomplexe konkrete Vorstellungen bezüglich des Bildungsmechanismus hat, muss das Studium der Bindungsverhältnisse in diesen metallorganischen Reagentien und ihrer Chemie weiter vorangetrieben werden, um den Weg für ihren Einsatz in Schlüsselschritten anspruchsvoller Synthesen noch mehr zu ebnen.

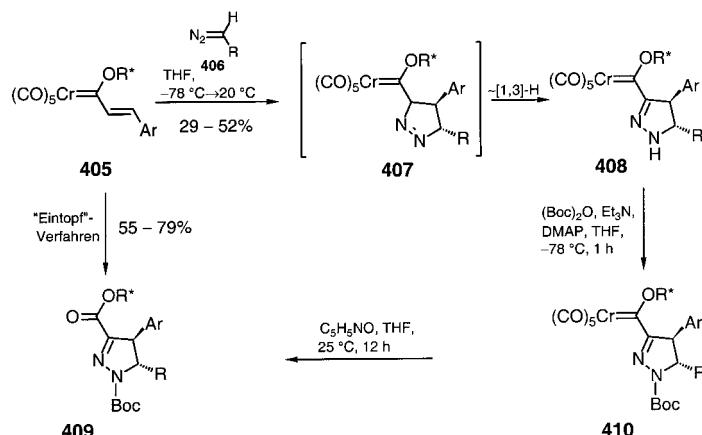
Trotz des breit gefächerten Repertoires an Cycloadditionen und Cocyclisierungen ist für die Entdeckung weiterer Reaktionen dieser Komplexe kein Ende abzusehen. Gerade die vielfältigen Möglichkeiten der dominoartigen Verknüpfung von Carbenkomplex-Cocyclisierungen mit anderen Prozessen sind trotz der zahlreichen Erfolge kaum ausgeschöpft, und die Phantasie der Chemiker wird auf diesem Gebiet sobald nicht an Grenzen stoßen. Auch wenn es in einigen Bereichen, wie der asymmetrischen Synthese, schon positive Ansätze gibt, schlummert hier noch ein riesiges Potential. Das ständig steigende Interesse der chemischen Industrie an neuen Leitstrukturen für hoch wirksame Pharmazeutika und Pflanzenschutzmittel könnte neue Einsatzmöglichkeiten für die Fischer-Carbenkomplexe schaffen. Es bleibt abzuwarten, ob man den hoch gesteckten Erwartungen in all diesen Punkten gerecht werden kann.

Addendum

Seit der Fertigstellung der endgültigen Fassung dieser Übersicht sind mehrere Arbeiten erschienen, die ebenfalls nachhaltig zur Etablierung der Reaktionen von α,β -unge-

sättigten Carbenpentacarbonylmetall-Komplexen in der organischen Synthese beitragen werden.

So berichteten Barluenga et al. über [3+2]-Cycloadditionen von Alkenylcarbenchrom-Komplexen an 1,3-Dipole.^[183] Analog den hoch reaktiven Alkinylcarbenchrom-Komplexen (siehe Abschnitt 2.2) reagieren auch Alkenylcarbenchrom-Komplexe in [3+2]-Cycloadditionen mit Diazoalkanen, wie dies eindrucksvoll in einer enantioselektiven Synthese von 1H-Dihydropyrazol-3-carbonsäureestern **409** aus (–)-8-Phenylmenthol- bzw. (\pm)-Menthol-substituierten {Alkenyl(alkoxy)carben}pentacarbonylchrom-Komplexen **405** demonstriert wird (Schema 37). Nach regio- und diastereo-selektiver Addition der Diazomethanderivate **406** an die Komplexe **405** und [1,3]-Wasserstoffverschiebung wurden die (4,5-Dihydro-1H-pyrazolyl)carbenchrom-Komplexe **408** erhalten. Schutz

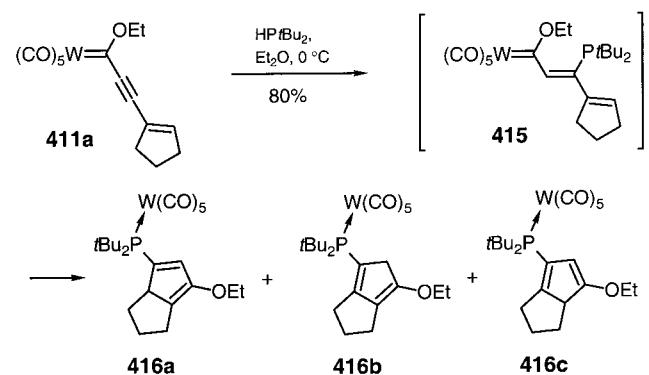
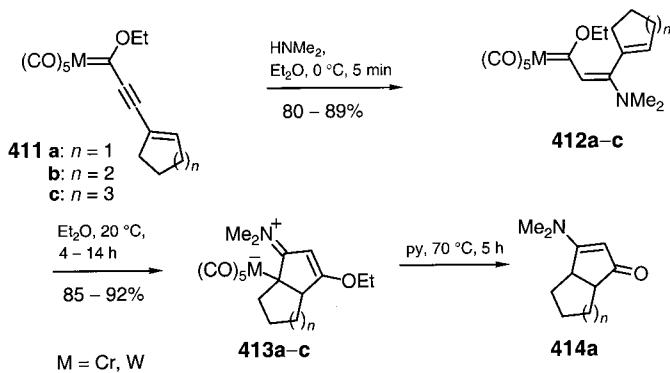


Schema 37. Ar = Ph, 2-Furyl; R* = (\pm)-Menthyl, (–)-8-Phenylmenthyl; R = Ph, SiMe₃, CH₂=CH.

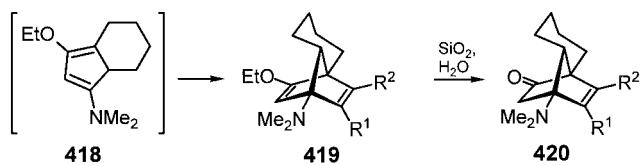
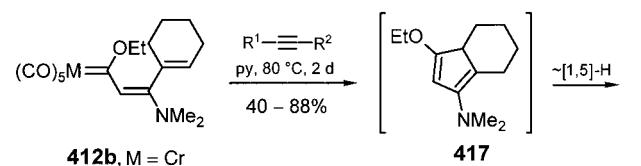
der sekundären Aminogruppe mit einer *tert*-Butoxycarbonylgruppe und Oxidation mit Pyridin-N-oxid führten zu den Endprodukten **409**. Durch Ausführung aller drei Schritte in einem Topf ohne Isolierung der Zwischenstufen **408** und **410** ließen sich die Ausbeuten an **409** deutlich steigern.^[183]

Über neue Fünfringbildungen, die unter intramolekularer Insertion einer Cycloalken-Doppelbindung in die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung der 1-Metalla-1,3,5-hexatriene **412**, hergestellt aus den entsprechenden Alkinylcarben-Komplexen **411** durch 1,4-Addition eines sekundären Amins, verlaufen müssen, berichteten Aumann et al.^[184] Die Komplexe **412** cyclisieren beim Stehen in Diethylether schon bei Raumtemperatur in 4–14 h zu den zwitterionischen η^1 -Cyclopentenyl-Komplexen **413**, aus denen durch Behandlung mit Pyridin das Carbonylchrom-Komplexfragment abgespalten wird. Anschließende Hydrolyse der Enolether-Funktion liefert die Bicyclo[3.3.0]octenone **414** in hervorragenden Ausbeuten. Die Addition von Di-*tert*-butylphosphoran an den (Cyclopentenylpropinyliden)wolfram-Komplex **411a** lieferte direkt ein Gemisch der drei isomeren Phosphanyl-cyclopentadien-Komplexe **416a–c**.^[184]

Auch wenn β -Cycloalkenyl- β -dimethylamino-substituierte Ethenylcarbenkomplexe des Typs **412** bereits bei Raumtemperatur intramolekular weiterreagieren,^[184] konnte beim Arbeiten in THF im Eintopfverfahren^[21, 123] ausgehend von



Hexacarbonylchrom und 1-Ethynylcyclohexen der cyclohexenylsubstituierte Komplex **412b** ($M = Cr$) in 94 % Ausbeute isoliert werden.^[185] In Pyridin bei 80 °C reagierte dieser Komplex mit einer Reihe von alkenyl- und arylsubstituierten Alkinen zu 8-substituierten 10-Ethoxy-7-dimethylaminotricyclo[5.2.2.0^{1,6}]undeca-8,10-dienen **419**, die bei der chromatographischen Reinigung durch Spuren von Wasser zu den Ketonen **420** hydrolysierten (Schema 38).^[185] Die Bildung von

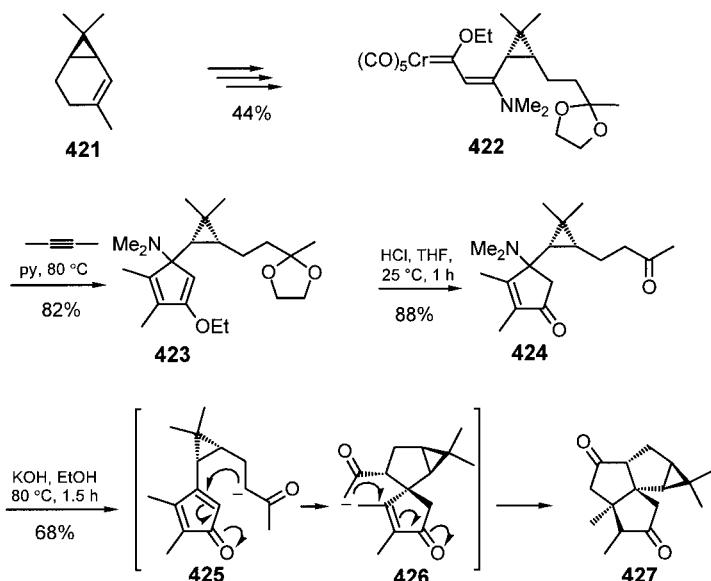


	R ¹	R ²	420 [%]
a		H	73
b		H	40
c	C ₆ H ₅	H	88
d	4-OEtC ₆ H ₄	H	87
e	4-nPrC ₆ H ₄	H	50
f		Ph	60

Schema 38. Norbornadiensynthese ausgehend von **412b** ($M = Cr$) und Alkinen.

419 dürfte mit der bereits von Aumann et al.^[184] beobachteten raschen Cyclisierung von **412b** ($M = Cr$) beginnen, die jedoch in Pyridin direkt zum metallfreien, Sechsring-anellierte Cyclopentadienderivat **417** führt. Durch 1,5-Wasserstoffverschiebung kann daraus **418** entstehen, das mit dem zugesetzten Alkin in einer regioselektiven [4+2]-Cycloaddition den Tricyclus **419** liefert. Dabei ist bemerkenswert, dass selbst donorschwache Arylethine offenbar ausreichend reaktive Dienophile für das Substrat **418** sind (siehe Schema 38).

Eine neue Anwendung der nach de Meijere et al. aus (β -Aminoalkenyl)carbenchrom-Komplexen und Alkinen in Pyridin gut zugänglichen Alkoxy-cyclopentadiene^[123] demonstriert eindrücklich das Synthesepotential dieser Verbindungsklasse. Ausgehend von (+)-2-Caren **421**, einem Terpen aus dem „chiral pool“, wurde über vier Stufen in einer



Gesamtausbeute von 44 % der enantiomerenreine Alkenylcarbenchrom-Komplex **422** hergestellt. Die formale [3+2]-Cycloaddition von **422** an 2-Butin lieferte das Ethoxycyclopentadien **423** (82 %), das unter sauren Bedingungen zum Cyclopentenon **424** hydrolysiert wurde. Bei Behandlung dieses Diketons mit ethanolischem Kaliumhydroxid eliminiert offenbar Dimethylamin zum Cyclopentadienon **425**, welches sofort in einer Kaskade von zwei aufeinanderfolgenden Michael-Additionen zum hoch substituierten, enantiomerenreinen angularen Triquinan **427** reagiert.^[186] Die Gesamtausbeute dieser nahezu vollständig diastereoselektiv verlaufenden Sequenz von Eliminierung und doppelter Michael-Addition, bei der vier Stereozentren gebildet werden, betrug ausgehend von **421** 26 %.

Die in dieser Übersicht erwähnten eigenen Arbeiten wurden von der Volkswagen-Stiftung finanziell und von den Firmen BASF, Bayer AG, Chemetall GmbH, Degussa, Hoechst und Hüls AG durch großzügige Sachspenden unterstützt. Ein besonderer Dank gilt den engagierten jungen Mitarbeitern, die maßgeblich zum Gelingen der hier veröffentlichten eigenen

Arbeiten beigetragen haben. Die Autoren bedanken sich außerdem bei Dr. Burkhard Knieriem für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 19. Oktober 1999 [A366]

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- [2] Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608; c) H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 22–24; d) K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**; e) W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, S. 209–393; f) K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 433–445; g) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381–390; h) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1065–1113; i) H.-U. Reißig in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig), VCH, Weinheim, **1991**, S. 168–191; j) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hegedus), Pergamon, New York, **1995**, S. 469–547; k) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271–288; l) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61–72; m) R. Aumann, H. Nienaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 163–242; n) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545–2561; o) F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1999**; p) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 17–31.
- [3] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644–645.
- [4] W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102–126.
- [5] Übersichtsartikel zur Chemie der Carbenkomplexe des Schrock-Typs: a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104; b) R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1115–1127.
- [6] Carbenkomplexe sind isolobal zu den entsprechenden organischen Carbonylverbindungen: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724.
- [7] a) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230–1231; b) R. G. Pearson, R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2439–2443.
- [8] Für Beispiele siehe: a) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141–7142; b) E. O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599–608.
- [9] Beispiel: E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150–161.
- [10] Für Beispiele siehe: a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833–5834; b) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656–666.
- [11] Für die unzähligen, in diversen Originalveröffentlichungen zu findenden Vorschriften sei stellvertretend zitiert: E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 164–172.
- [12] Im Allgemeinen wird hierfür Trimethyl- oder Triethyloxoniumtetrafluorborat oder aber Methyltriflat verwendet. Doch es wurde auch über den alternativen Einsatz von Alkyliodiden und Sulfoniumsalzen berichtet: a) T. R. Hoye, K. Chen, J. R. Vyvyan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2806–2809; b) T. Nakamura, H. Matsuyama, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1994**, 1537–1540.
- [13] a) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839–1844; b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702–706.
- [14] a) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47–C51; b) K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229–5236.
- [15] M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051–2065.
- [16] A. Rahm, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 597–599.
- [17] a) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726–6727; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 826–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 812–813; c) L. A. Paquette, M. Gugelchuk, Y.-L. Hsu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3864–3869; d) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653–2655; e) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 137–144; f) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642–3659; g) K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235–1252; h) B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tribbitt, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784–10798; i) W. D. Wulff, T. S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381–2393; j) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 557–560.
- [18] W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565–7567.
- [19] a) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813–5832; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C23–C26.
- [20] a) R. Lackmann, Dissertation, Universität Hamburg, **1990**; b) R. Lackmann, M. Duetsch, G. Bengtson, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] a) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947–8949; b) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 489–498; c) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 421–428; d) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, L7–L8; e) A.-M. Lluch, L. Jordi, F. Sánchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J. M. Moretó, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3021–3022.
- [22] K. H. Dötz, R. Noack, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 302–304.
- [23] a) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1973–1974; b) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *Synlett* **1998**, 473–474; c) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, M. Fernández, A. Martín, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2280–2298.
- [24] Siehe a) A. de Meijere, L. Wessjohann, *Synlett* **1990**, 20–32; b) Lit. [2k].
- [25] K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727–8729.
- [26] K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6419–6420.
- [27] a) F. Camps, A. Llebaría, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2479–2482; b) F. Camps, L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, A. M. Castaño, A. M. Echavarren, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 189–198.
- [28] R. Pipoh, R. van Eldik, S. L. B. Wang, W. D. Wulff, *Organometallics* **1992**, *11*, 490–492.
- [29] F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravitles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1560–1562.
- [30] Vgl. a) E. N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, **1980**, S. 124–213; b) N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2099–2111.
- [31] L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravitles, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C28–C30.
- [32] a) J. Barluenga, M. Tomás, J. A. López-Pelegrín, E. Rubio, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3981–3984; b) [4+2]-Cycloadditionen von Alkinylcarbenwolfram-Komplexen an 1-Azabutadiene wurden auch von Aumann et al. beobachtet: R. Aumann, B. Hildmann, R. Fröhlich, *Organometallics* **1998**, *17*, 1197–1201.
- [33] J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertíerra, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 695–696.
- [34] J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, M. Pérez Priede, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3065–3071.
- [35] a) A. G. Meyer, R. Aumann, *Synlett* **1995**, 1011–1013; b) R. Aumann, A. G. Meyer, R. Fröhlich, *Organometallics* **1996**, *15*, 5018–5027; c) R. Aumann, K. Roths, M. Läge, B. Krebs, *Synlett* **1993**, 667–669; d) R. Aumann, K. Roths, M. Grehl, *Synlett* **1993**, 669–671; e) R.

- Aumann, M. Kößmeier, K. Roths, R. Fröhlich, *Synlett* **1994**, 1041–1044.
- [36] F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, C9–C11.
- [37] a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6543–6544; b) C. P. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1421–1424.
- [38] a) K. S. Chan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2602–2603; b) K. S. Chan, M. L. Yeung, W.-K. Chan, R.-J. Wang, T. C. W. Mak, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1741–1747; c) M. L. Yeung, W.-K. Li, H.-J. Liu, Y. Wang, K. S. Chan, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7670–7673.
- [39] H. Zhang, K. S. Chan, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 3329–3337.
- [40] E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57–64.
- [41] F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, 12, 2556–2564.
- [42] R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 145–149.
- [43] R. Pipoh, R. van Eldik, G. Henkel, *Organometallics* **1993**, 12, 2236–2242.
- [44] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 623–624.
- [45] R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, 14, 3173–3177.
- [46] R. Pipoh, R. van Eldik, *Organometallics* **1993**, 12, 2668–2671.
- [47] a) M. Duetsch, Dissertation, Universität Göttingen, **1993**; b) M. Duetsch, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2765–2772; b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 421–427.
- [49] a) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2325–2330; b) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 725–729.
- [50] R. Aumann, B. Jasper, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 717–724.
- [51] M. Duetsch, F. Stein, F. Funke, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2535–2541.
- [52] F. Funke, M. Duetsch, F. Stein, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 911–920.
- [53] R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, 14, 2447–2455.
- [54] R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, 14, 231–237.
- [55] A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. Ros, J. M. Viñas, R. Yáñez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 79–90.
- [56] a) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2773–2778; b) K. H. Dötz, O. Neuß, M. Nieger, *Synlett* **1996**, 995–996.
- [57] R. Aumann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **1996**, 15, 4842–4851.
- [58] a) A. Segundo, J. M. Moretó, J. M. Viñas, S. Ricart, E. Molins, *Organometallics* **1994**, 13, 2467–2471; b) J. M. Viñas, J. M. Moretó, S. Ricart in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), Kluwer Academic, Dordrecht, **1988**, S. 101–103.
- [59] R. Aumann, B. Jasper, M. Läge, B. Krebs, *Organometallics* **1994**, 13, 3502–3509.
- [60] H. Fischer, T. Meisner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1799–1804.
- [61] K. H. Dötz, C. Christoffers, P. Knochel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, C84–C86.
- [62] a) F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1540–1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1470–1472; b) L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, M. Mejias, E. Molins, *Organometallics* **1992**, 11, 3507–3510; c) U. Schick, L. Jordi, S. Ricart, J. Veciana, K. H. Dötz, J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2283–2289.
- [63] K. H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C58–C61.
- [64] A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer, D. Pflumm, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, C9–C14.
- [65] I. Moldes, J. Ros, M. R. Torres, A. Perales, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, 219–232.
- [66] L. Jordi, A. Segundo, F. Camps, S. Ricart, J. M. Moretó, *Organometallics* **1993**, 12, 3795–3797.
- [67] a) C. Baldoli, P. del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6377–6380; b) C. Baldoli, P. Hellier, E. Licandro, S. Maiorana, R. Manzotti, A. Papagni, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3769–3772.
- [68] Siehe zum Beispiel: a) T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 422–424; b) R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8004–8006.
- [69] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2033–2038.
- [70] a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355–1362; b) C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87–94.
- [71] J. R. Knorr, T. L. Brown, *Organometallics* **1994**, 13, 2178–2185.
- [72] a) P. Hofmann, M. Hämmeler, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908–910; b) P. Hofmann, M. Hämmeler, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, 15, 769–789; c) M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1309–1316.
- [73] a) Neueste kinetische Untersuchungen zur Dötz-Reaktion siehe: M. L. Waters, M. E. Bos, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6403–6413; b) DFT-Rechnungen zu den ersten Schritten des Mechanismus der Dötz-Reaktion: M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *Organometallics* **1998**, 17, 1492–1501; M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551–10560; Kommentar hierzu siehe: H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics* **1999**, 18, 2590–2592.
- [74] J. S. McCallum, F.-A. Kunng, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* **1988**, 7, 2346–2360.
- [75] J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11191–11192.
- [76] C. P. Casey in *Reactive Intermediates*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Jones, Jr., R. A. Moss), Wiley, New York, **1981**, S. 135–174.
- [77] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 1021–1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 954–955; b) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1449–1457; c) P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1132–1133.
- [78] B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8615–8617.
- [79] Inzwischen konnte auch eine zu **147** analoge, an Molybdän koordinierte, noch nicht tautomerisierte Zwischenstufe isoliert und röntgenographisch untersucht werden.^[4]
- [80] K. H. Dötz, V. Leue, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 337–351.
- [81] a) W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7677–7678; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5850–5852; c) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5803–5812; d) K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9–56; e) K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 57–75; f) K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1220–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1158–1160; g) W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2312–2314; h) K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 665–672; i) M. E. Bos, W. D. Wulff, R. A. Miller, S. Chamberlin, T. A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9293–9319; j) S. Chamberlin, W. D. Wulff, B. Bax, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5531–5547.
- [82] a) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2517–2526; b) K. H. Dötz, W. Sturm, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 205–211.
- [83] N. H. T. Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 303–311.
- [84] N. H. T. Huy, P. Lefloch, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 211–221.
- [85] a) W. D. Wulff, J. S. McCallum, F.-A. Kunng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7419–7434; b) A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5823–5824; c) A. Yamashita, T. A. Scahill, C. G. Chichester, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1159–1162; d) G. A. Peterson, F.-A. Kunng, J. S. McCallum, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1381–1384; e) A. Yamashita, J. M. Timko, W. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2513–2516; f) A. Yamashita, A. Toy, W. Watt, C. R. Muchmore, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3403–3406; g) J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2995–2998; h) J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5565–5576.

- [86] a) A. Yamashita, T. A. Seahill, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2969–2972; b) W. E. Bauta, W. D. Wulff, S. F. Pavkovic, E. J. Zaluzec, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3249–3252.
- [87] K. H. Dötz, J. Glänzer, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1595–1602.
- [88] M. F. Semmelhack, N. Jeong, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 605–608.
- [89] K. S. Chan, H. C. Zhang, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 635–639.
- [90] Y. H. Choi, K. S. Rhee, K. S. Kim, G. C. Shin, S. C. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1871–1874.
- [91] R. Neidlein, S. Gürtler, C. Krieger, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2303–2322.
- [92] J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1843–1851.
- [93] I. Merino, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1995**, 14, 2522–2531.
- [94] K. H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1486–1490.
- [95] Siehe zum Beispiel: a) M. F. Semmelhack, J. Park, *Organometallics* **1986**, 5, 2550–2552; b) W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 520–522.
- [96] a) K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 140, 177–186; b) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5915–5918.
- [97] a) K. H. Dötz, J. Mühlmeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 187–201; b) W. D. Wulff, K.-S. Chan, P.-C. Tang, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2293–2295; c) A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3471–3474.
- [98] a) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlmeier, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1278–1285; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 750–751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 732–734.
- [99] a) W. D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 434–436; b) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5797–5802.
- [100] K. A. Parker, C. A. Coburn, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1666–1668.
- [101] A. Yamashita, A. Toy, T. A. Seahill, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3625–3634.
- [102] Für frühe Beispiele siehe Lit. [82a, 89a] sowie: a) M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2379–2388; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, C78–C80.
- [103] J. W. Wilson, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, C63–C66.
- [104] S. Chamberlin, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3047–3054.
- [105] K. H. Dötz, R. Dietz, C. K. Kappenstein, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3682–3690.
- [106] M. E. Bos, W. D. Wulff, K. J. Wilson, *Chem. Commun.* **1996**, 1863–1864.
- [107] K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, K. Ackermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 909–910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 911–913.
- [108] J. Höfer, Dissertation, Universität Hamburg, **1989**.
- [109] G. A. Peterson, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5587–5590.
- [110] W. D. Wulff, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, A. Rahm, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4566–4575.
- [111] a) T. A. Brandvold, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1645–1647; b) T. A. Brandvold, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5459–5461.
- [112] S. Chamberlin, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3113–3114.
- [113] R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6449–6450.
- [114] K. H. Dötz, J. Glänzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1036–1037.
- [115] a) F. Stein, Dissertation, Universität Göttingen, **1994**; b) R. Lackmann, M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [116] a) J. Christoffers, K. H. Dötz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1811–1812; b) J. Christoffers, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 157–161.
- [117] a) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5915–5918; b) A. Yamashita, A. Toy, W. Watt, C. R. Muchmore, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3403–3406.
- [118] D. B. Grotjahn, F. E. K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K. H. Dötz, *Organometallics* **1992**, 11, 298–310.
- [119] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 324–326.
- [120] K. H. Dötz, A. Rau, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 219–229.
- [121] K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 263–277.
- [122] Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde für einen Wolframkomplex nachgewiesen: R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2343–2347.
- [123] B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010.
- [124] B. L. Flynn, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [125] K. H. Dötz, C. Christoffers, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 163–166.
- [126] S. Müller, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] Aufgrund ihrer Struktur werden diese Komplexe auch als 2-Azaalyliden-Komplexe bezeichnet.
- [128] V. Dragisich, C. K. Murray, B. P. Warner, W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1251–1253.
- [129] a) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 599–604; b) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 605–610; c) R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, C1–C6.
- [130] F. Stein, M. Duetsch, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Synlett* **1993**, 486–488.
- [131] a) H. Schmid, M. Hochweber, H. van Halban, *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 1899–1907; b) J. R. Cannon, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 1265–1283.
- [132] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1669–1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1658–1660.
- [133] F. Stein, H. Schirmer, F. J. Funke, M. Duetsch, M. Noltemeyer, T. Belgardt, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [134] a) H. Schirmer, M. Duetsch, F. Stein, T. Labahn, B. Knieriem, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1369–1371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1285–1287; b) H. Schirmer, B. L. Flynn, A. de Meijere, *Tetrahedron* **2000**, 56, im Druck.
- [135] M. Duetsch, S. Vidoni, F. Stein, F. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1679–1680.
- [136] B. L. Flynn, F. J. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11141–11148.
- [137] H. Schirmer, T. Labahn, B. L. Flynn, A. de Meijere, *Synlett* **1999**, 2004–2006.
- [138] B. L. Flynn, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 812–814.
- [139] Der Einfluss von Phosphanliganden auf die Produktverteilung zwischen Phenolen und Indenen bei der Cycloaddition von Alkinen an Arylcarben-Komplexe wurde schon beschrieben.^[4, 81e]
- [140] Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1456–1467.
- [141] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3801–3811.
- [142] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 213–218.
- [143] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191–213.
- [144] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5577–5597.
- [145] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2931–2934.
- [146] M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10921–10933.
- [147] a) K. H. Dötz, T. Schäfer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 188–193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 176–177; b) K. H. Dötz, T. O. Schäfer, K. Harms, *Synthesis* **1992**, 146–150.
- [148] Weitere Beispiele für intramolekulare Cycloadditionen von Alkenyl(amino)carben-Komplexen mit aminoverbrückter Alkineinheit findet man in: a) A. Rahm, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8753; b) A. Rahm, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1807–1808; c) T. Leese, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 623–631.
- [149] J. M. Bao, W. D. Wulff, V. Dragisich, S. Wengrowsky, R. G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7616–7630.
- [150] a) C. A. Merlic, D. Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7418–7420; b) C. A. Merlic, W. M. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7379–7382.
- [151] C. A. Merlic, D. Q. Xu, S. I. Khan, *Organometallics* **1992**, 11, 412–418.
- [152] a) C. A. Merlic, E. E. Burns, D. Q. Xu, S. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8722–8724; b) C. A. Merlic, E. E. Burns, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5401–5404.
- [153] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1867–1872.
- [154] S. Müller, Dissertation, Universität Göttingen, **1998**.

- [155] R. Aumann, H. Heinen, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2587–2593.
- [156] M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5875–5878.
- [157] a) L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2680–2692; b) L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Toro, C. Yijun, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5833–5838; c) C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1101–1105; d) L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109–1117; e) L. S. Hegedus, S. D'Andrea, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3113–3116.
- [158] Beim Einsatz von Alkinylethern oder Alkinylaminen entstehen aus **340** 1-heterosubstituierte und damit stabilisierte Carbenkomplexe, siehe z.B.: a) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 78–85; b) H. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 193–202; c) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282–7292; d) R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1229–1236.
- [159] W. D. Wulff, R. W. Kaesler, G. A. Peterson, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1060–1062.
- [160] a) W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 415–418; b) Y.-C. Xu, C. A. Challener, V. Dragisich, T. A. Brandvold, G. A. Peterson, W. D. Wulff, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7269–7271; c) B. A. Anderson, J. Bao, T. A. Brandvold, C. A. Challener, W. D. Wulff, Y.-C. Xu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10671–10687.
- [161] J. Bao, V. Dragisich, S. Wenglowsky, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9873–9875.
- [162] D. F. Harvey, K. P. Lund, D. A. Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8424–8434.
- [163] T. J. Katz, G. X.-Q. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5895–5898.
- [164] D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5066–5068.
- [165] C. A. Challener, W. D. Wulff, B. A. Anderson, S. Chamberlin, K. L. Faron, O. K. Kim, C. K. Murray, Y.-C. Xu, D. C. Yang, S. D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1359–1376.
- [166] Übersicht zu den Kaskadenreaktionen von (Allylamino)carben-Komplexen mit Alkinen: H. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503–531.
- [167] a) A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C21–C24; b) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J. C. Daran, C. Knobler, *Organometallics* **1989**, *8*, 2253–2259.
- [168] A. Parlier, R. Yefsah, M. Rudler, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 191–204.
- [169] A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J. C. Daran, C. Knobler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 635–637.
- [170] a) B. Denise, R. Goumont, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1238–1240; b) H. Rudler, A. Parlier, R. Goumont, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1075–1077; c) B. Denise, P. Dubost, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, F. Delgado, A. R. Arevalo, R. A. Toscano, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 377–393.
- [171] a) E. Chelain, R. Goumont, L. Hamon, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8088–8098; b) C. Bouancheau, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *Organometallics* **1994**, *13*, 4708–4719; c) C. Bouancheau, M. Rudler, E. Chelain, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 127–135.
- [172] E. Chelain, A. Parlier, M. Audouin, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10568–10580.
- [173] B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 43–51.
- [174] J. W. Herndon, S. U. Turner, L. A. McMullen, J. J. Matasi, W. F. K. Schnatter, *Adv. Met. Org. Chem.* **1994**, *3*, 51–95.
- [175] Es konnten auch einige Cyclopentadienone isoliert werden: J. W. Herndon, P. P. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 59–62.
- [176] a) J. W. Herndon, S. U. Turner, W. F. K. Schnatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3334–3335; b) J. W. Herndon, S. U. Turner, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 295–296.
- [177] a) J. W. Herndon, J. J. Matasi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 786–788; b) für ein weiteres Beispiel siehe: J. B. Yan, J. W. Herndon, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2325–2331.
- [178] a) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273–1278; b) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356–1367; c) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966–3973.
- [179] a) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Organometallics* **1990**, *9*, 3133–3142; b) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 957–965; b) M. Hoffmann, H.-U. Reissig, *Synlett* **1995**, 625–627.
- [180] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brillet, S. García-Granda, A. Pinera-Nicolas, J. T. Vazquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4516–4517.
- [181] a) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 281–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 283–285; b) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 876–822.
- [182] a) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Salvadó, P. Pertíerra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 319–321; b) J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4403–4404; c) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortíz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 321–322; d) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, S. García-Granda, A. A. Panque-Quevedo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 843–844; e) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419–9426; f) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, R. J. Carabajo, F. López-Ortíz, S. García-Granda, P. Pertíerra, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 88–97; g) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543–552; h) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, A. Suárez-Sobrino, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9229–9235.
- [183] a) J. Barluenga, F. Fernández-Mari, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2267–2268; b) J. Barluenga, F. Fernández-Mari, E. Aguilar, A. L. Viado, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4887–4890; c) J. Barluenga, F. Fernández-Mari, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano, S. García-Granda, C. Moya-Rubiera, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 883–896.
- [184] R. Aumann, R. Fröhlich, J. Prigge, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1369–1380.
- [185] Die Strukturen der Produkte **420a** und **420c** wurden durch Röntgen-Kristallstrukturanalysen bewiesen: Y.-T. Wu, H. Schirmer, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [186] a) H. Schirmer, Dissertation, Universität Göttingen, **1999**; b) H. Schirmer, J. Milic, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.