

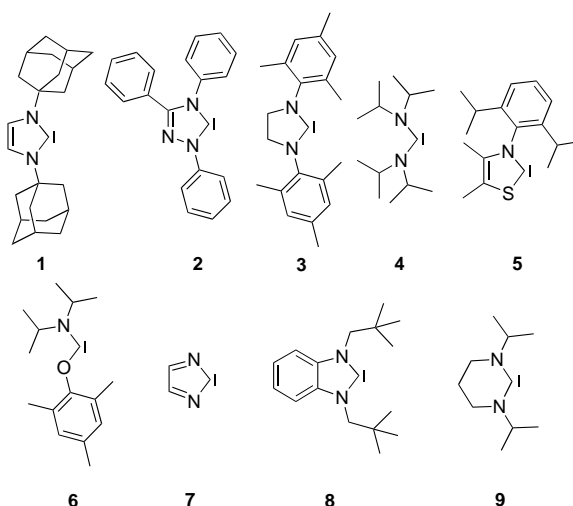
- [14] „Catalysis, that basic phenomenon of chemistry, is—as its variant ‚autocatalysis‘—the alpha and omega of chemical life.“ Siehe A. Eschenmoser, M. V. Kisakürek, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1249–1259.
- [15] F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, 11, 459–463.
- [16] D. Z. Lippmann, J. Dix in Lit. [1a], Kap. 7, S. 85–97.
- [17] a) K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, 378, 767–768; b) T. Shibata, H. Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 471–472; c) T. Shibata, K. Choji, T. Hayase, Y. Aizu, K. Soai, *Chem. Commun.* **1996**, 1235–1236; d) K. Soai, T. Shibata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1997**, 55, 994–1005; für eine kurze Übersicht siehe e) C. Bolm, F. Bienewald, A. Seger, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1767–1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1657–1659.
- [18] a) T. Shibata, T. Takahashi, T. Konishi, K. Soai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2560–2562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2458–2460; b) T. Shibata, T. Hayase, J. Yamamoto, K. Soai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1717–1719; c) T. Shibata, S. Yonekubo, K. Soai, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 746–748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 659–661.
- [19] T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12157–12158.
- [20] Von den 230 möglichen kristallographischen Raumgruppen sind 65 chiral, z.B. $P2_12_12_1$ und $P2_1$. Es können also aus der Lösung einer achiralen Verbindung enantiomorphe Kristalle wachsen. Ein in jüngster Zeit intensiver untersuchtes Beispiel ist NaClO_3 ; in Lit. [1j] sind weitere seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannte Verbindungen genannt. Seit 1990 weiß man aus Arbeiten von Kondepudi et al., dass einfaches Rühren bei der Kristallisation dazu führen kann, dass nahezu ausschließlich eine Sorte enantiomorpher Kristalle in einem Ansatz entsteht, deren Chiralität allerdings Zufall ist. a) D. K. Kondepudi, R. J. Kaufmann, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975–976; b) J. M. McBride, R. L. Carter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 298–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 293–295; c) D. K. Kondepudi, K. L. Bullok, J. A. Digits, J. K. Hall, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10211–10216; d) D. K. Kondepudi, K. L. Bullok, J. A. Digits, P. D. Yarborough, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 401–404; e) über spontane Enantiomerentrennung in flüssigkristallinen Phasen und zweidimensionalen Kristalliten siehe Y. Takanishi, H. Takezoe, Y. Suzuki, I. Kobayashi, T. Yajima, M. Terada, K. Mikami, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2502–2504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2354–2356 bzw. M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2691–2694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2533–2536.
- [21] a) K. Soai, S. Osanai, K. Kadowaki, S. Yonekubo, T. Shibata, I. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11 235–11 236; b) I. Sato, K. Kadowaki, K. Soai, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1570–1572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1510–1512.
- [22] G. E. Tranter, *Nature* **1985**, 318, 172–173.
- [23] Eine kritische Betrachtung des zugrunde liegenden Akkumulationsprinzips findet sich bei W. A. Bonner, *Origins Live Evol. Biosphere* **1999**, 29, 615–623.
- [24] Nach C. Palache, H. Berman, C. Frondel, *Dana's System of Mineralogy*, Vol. 3, 7. Aufl., Wiley, New York, **1962**, S. 16–17 ist Linksquarz mit einem Enantiomerenüberschuss von ca. 1 % auf der Erde bevorzugt (Analyse von ca. 17 000 Proben). Nach C. Frondel, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 17–27 ist jedoch Rechtsquarz leicht bevorzugt (ca. 27 000 analysierte Proben).
- [25] R. F. Service, *Science* **1999**, 286, 1282–1283.
- [26] Eine Darstellung, die auch eine Chiralitätsverstärkung in Makromolekülen und supramolekularen Aggregaten berücksichtigt, findet sich in Lit. [1b]; siehe auch: T. Mizutani, N. Sakai, S. Yagi, T. Takagishi, S. Kitagawa, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 748–749; nach Einreichen der Arbeit erschienen: W. A. Bonner, *Chirality* **2000**, 12, 114–126; A. J. McDermott, *Enantiomer* **2000**, 5, 153–168; M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jimenez, J. C. Palacios, *Chem. Commun.* **2000**, 887–892; M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jimenez, J. C. Palacios, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 2845–2874.

Das „Wanzlick-Gleichgewicht“**

Volker P. W. Böhm und Wolfgang A. Herrmann*

Professor Manfred Regitz zum 65. Geburtstag gewidmet

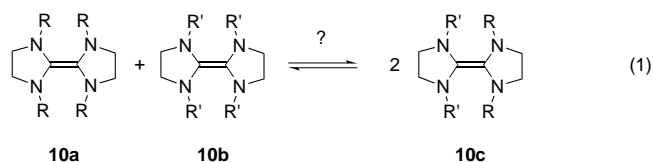
Carbene haben auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften sowohl in der organischen als auch in der anorganischen präparativen Chemie große Bedeutung.^[1] Dennoch wurde lange Zeit erfolglos versucht, ein stabiles Carben zu isolieren – dies gelang erst 1991 mit der Herstellung des 1,3-Bis(1'-adamantyl)imidazolin-2-ylidens **1**.^[2] In den folgenden Jahren wurden verwandte Carbene wie **2–9** charakterisiert.^[3–9] Unter diesen Carbenen befinden sich auch Imidazolidin-2-ylidene wie **3**,^[2f, 10] die Wanzlick bereits 1960 als Intermediate der Synthese elektronenreicher Tetraaminoethylene postulierte.^[11] Schon damals hielt Wanzlick diese Carbene für äußerst stabil, obwohl sie nur durch Abfangreaktionen



[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. V. P. W. Böhm
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München (Deutschland)
Fax: (+49)89-289-13473
E-mail: sekretariat.ac@ch.tum.de

[**] V.P.W.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

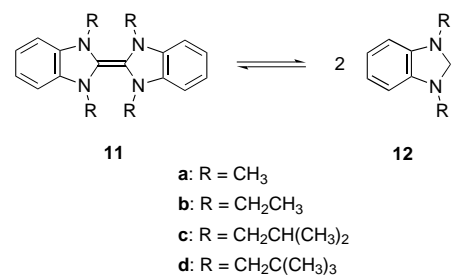
identifiziert werden konnten.^[12] Wanzlicks Annahme eines Gleichgewichts von Carben und Olefin [Gl. (1)] beruhte auf einfachen Molgewichtsbestimmungen.^[11]



Vor ihrer Isolierung konnten Carbene ausschließlich als Liganden in Metallkomplexen stabilisiert werden. Die ersten beiden Komplexe N-heterocyclischer Carbene des Typs **1** wurden 1968 unabhängig von Wanzlick in Berlin und von Öfele in München hergestellt.^[13, 14] In der Zwischenzeit hat die Koordinationschemie dieser Liganden große Beachtung gefunden, und die Synthese von Metallkomplexen ist auf unterschiedlichen Wegen möglich.^[15] N-heterocyclische Carbene (NHCs) wurden ebenfalls früh als Liganden bei der katalytischen Hydrosilylierung verwendet.^[16] Es konnte gezeigt werden, dass auf diesem Weg auch eine asymmetrische Induktion möglich ist.^[17] Das breite Interesse an Katalysatoren mit NHC-Liganden wurde aber erst durch die vorteilhaften Anwendungen in der Ruthenium-katalysierten Olefin-Metathese^[18–20] und in den Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen geweckt.^[21–23] Inzwischen nutzen auch Materialwissenschaftler die starke Metall-Ligand-Bindung.^[24] Die einzigartigen Eigenschaften der Carbene **1–9** und ihrer Metallkomplexe sind in mehreren Übersichtsartikeln zu dieser Substanzklasse dokumentiert.^[15, 25]

Elektronenreiche Tetraaminoethylenen werden durch Dimerisierung der korrespondierenden Carbene hergestellt.^[26] Obwohl diese Olefine zur Herstellung von Carbenkomplexen mit elektrophilen Metallvorstufen genutzt werden können,^[15] war das Gleichgewicht zwischen Carben und Tetraaminoethylen nicht nachweisbar.^[11, 12] Frühe Arbeiten schlossen das Vorliegen dieses Gleichgewichts im Fall der NHCs vom Typ **3** aus.^[27] Das Kreuzprodukt **10c**, das sich aus den Tetraaminoethylenen **10a** und **10b** bilden sollte, wurde nur in Gegenwart katalytischer Mengen an Elektrophilen beobachtet [Gl. (1)].^[27b, 28] Aber auch in Abwesenheit der Elektrophile verlief diese Reaktion nicht notwendigerweise über freie Carbene, weil die Entstehung der Kreuzprodukte **10c** auch über einen [2+2]-Cycloadditions-/ [2+2]-Cycloreversions-Mechanismus erklärt werden kann.^[29] Die zu den NHCs vom Typ **1** korrespondierenden Tetraaminoethylenen hingegen sind instabil^[30] und können nur in speziellen, verbrückten Systemen beobachtet werden.^[31]

Das Gleichgewicht von Tetraaminoethylenen und korrespondierenden Carbenen kann nur dann zweifelsfrei nachgewiesen werden, wenn beide Verbindungen in einer Mischung auftreten, die sich aus analytisch reinem Olefin in Abwesenheit jeglicher Elektrophile als Katalysatoren bildet. Einen Nachweis hierfür stellten kürzlich Hahn et al. und Lemal et al. vor. Beide Arbeitsgruppen reichten ihre Manuskripte nahezu zeitgleich im Juni^[32] bzw. Juli^[33] 1999 ein. Die entscheidende Änderung gegenüber früheren Experimenten ist die Verwendung von Dibenzotetraazafulvalenen **11** (Schema 1). Bei sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten wie Methyl (**a**) und Ethyl (**b**) wird die Bildung der Tetraaminoethylenen **11** favorisiert, während sterisch anspruchsvollere Substituenten wie Isobutyl (**c**) und Neopentyl (**d**) das Gleichgewicht in Richtung der freien Carbene **12** verschieben.



Schema 1. Die für den Nachweis des „Wanzlick-Gleichgewichts“ verwendeten Verbindungen.

Die durch mehrfache Umkristallisation von Elektrophilen gereinigten Tetraaminoethylenen **11a–11c** wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Ausgehend von **11c** wird bereits bei Raumtemperatur nach 24 h eine Gleichgewichtsmischung von **11c**:**12c** = 1:9 erhalten (Abbildung 1).^[32] Im Fall von **11a** und **11b** können charakteristische Signale der Carbene **12a** und **12b** bei 140 °C, nicht aber bei Raumtemperatur beobachtet werden.^[33] Die Auftragung der Dissoziationsgleichgewichte von **11b** und **12b** bei verschiedenen Temperaturen nach van't Hoff ergibt die thermodynamischen Daten der Dissoziation: $\Delta H^\circ = 13.7 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = 30.4 \pm 1.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[33]

40 Jahre nach der ersten experimentellen und theoretischen Behandlung „stabiler“ N-heterocyclischer Carbene durch Wanzlick konnte die letzte verbleibende wichtige Frage auf diesem Gebiet beantwortet werden: Der spektroskopische Nachweis von **11** und **12** in einer Lösung, die ursprünglich nur das Olefin **11** enthielt, beweist die Existenz des „Wanzlick-

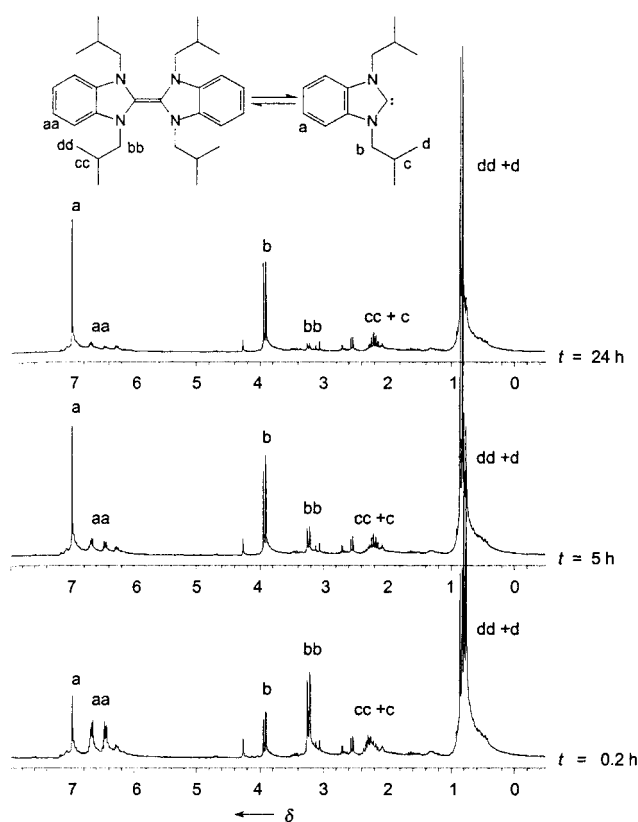


Abbildung 1. ¹H-NMR-spektroskopisch (200 MHz, [D₈]Toluol, 298 K) verfolgte Einstellung des Gleichgewichts von **11c** und **12c** (Abbildung aus Lit. [32]).

Gleichgewichts“zwischen einem Tetraaminoethylen und seinem korrespondierenden Carben. Diese Ergebnisse sowie die Isolierung stabiler Carbene wie **1–9** in früheren Arbeiten untermauern damit Wanzlicks Ideen und Reaktivitätsvorstellungen experimentell. Das „Wanzlick-Gleichgewicht“ wird daher voraussichtlich die Chemie insbesondere im Licht der neueren Entdeckungen in der homogenen Katalyse weiter inspirieren.^[18–23]

- [1] F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] Carbene vom Typ **1**: a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; d) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636; e) A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749; f) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [3] Carben **2**: D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [4] Carben **4**: R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [5] Carben **5**: A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365–374.
- [6] Carben **6**: R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [7] Carben **7**: G. Maier, J. Endres, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1590–1597.
- [8] Carben **8**: F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [9] Carben **9**: R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [10] Carbene vom Typ **3**: a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028; b) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719–2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607–2609.
- [11] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493; c) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170–3177.
- [12] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393; b) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80; c) H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208–1212; d) H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2447–2450.
- [13] a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142; b) P. Luger, G. Ruban, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 2276–2279.
- [14] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [15] Übersichtsartikel: a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 139–159; b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185–214; c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.
- [16] a) J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293–300; b) M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217–228; c) M. F. Lappert in *Transition Metal Chemistry* (Hrsg.: A. Müller, E. Diemann), VCH, Weinheim, **1981**, S. 287–298.
- [17] a) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805–2807; b) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3571–3574.
- [18] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 267; c) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419; d) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790; e) U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 263–265.
- [19] a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678; b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375–5380; c) A. Briot, M. Bujard, V. Gouverneur, S. P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1517–1519; d) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055–2057; e) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- [20] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; c) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751–1753.
- [21] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374; b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96; c) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23–41; d) M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 239–247; e) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 348–352; f) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstötmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190; g) V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstötmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672–1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602–1604; h) J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773–1780.
- [22] a) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805; b) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307–1309; c) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9890; d) M. L. Trudell, C. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 595–598.
- [23] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423–1426.
- [24] a) K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1936–1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1850–1852; b) C. K. Lee, J. C. C. Chen, K. M. Lee, C. W. Liu, I. J. B. Lin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1237–1242.
- [25] Übersichtsartikel: a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; c) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, K. Ebel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 397–399; d) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14; e) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; f) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [26] a) N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809–835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 766–779; b) J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 1022–1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 964–973.
- [27] a) N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3000–3007; b) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519; c) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056; d) Y. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 599–602.
- [28] D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1972**, 927–928.
- [29] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057–2060.
- [30] Z. Shi, V. Goulle, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2357–2360.
- [31] T. A. Tanton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- [32] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 541–544.
- [33] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627.