

## Carbenreagentien

# N-heterocyclische Carbene: nicht nur Liganden, auch Reagentien!

Vijay Nair,\* Santhamma Bindu und Vellalath Sreekumar

## Stichwörter:

Carbene · Cycloadditionen · Mehrkomponentenreaktionen · Michael-Stetter-Reaktion · Umesterungen

Professor Gilbert Stork gewidmet

**D**ie einzigartigen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene (NHCs) haben eine beachtliche Aufmerksamkeit vor allem seitens der theoretischen und metallorganischen Chemie auf sich gezogen. Insbesondere ihre Anwendung als Liganden in metallorganischen Komplexen wurde vielfach beschrieben. Weniger bekannt ist, dass sich NHCs auch hervorragend als Katalysatoren und nucleophile Reagenzien eignen. So können NHCs beispielsweise in Umesterungen, nucleophilen aromatischen Substitutionen und Cycloadditionen eingesetzt werden. Asymmetrische Reaktionen in Gegenwart von chiralen NHCs als Katalysatoren ermöglichen die effiziente Synthese optisch aktiver Substanzen. Diese Aspekte der Chemie N-heterocyclischer Carbene werden in diesem Kurzaufsatz näher betrachtet.

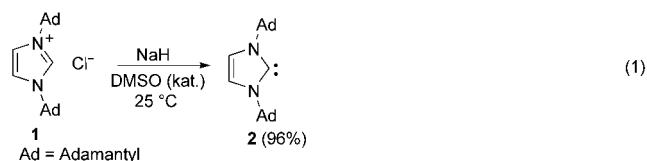
## 1. Einleitung

N-heterocyclische Carbene (NHCs) finden seit einigen Jahren ein bemerkenswertes Interesse, hauptsächlich ausgelöst durch die 1991 gelungene Isolierung des stabilen Imidazol-2-ylidens durch Arduengo et al.<sup>[1]</sup> Wegen der engen Analogie zu Trialkylphosphananen und ihrer herausragenden σ-Donoreigenschaften sind NHCs hervorragende Liganden für Übergangsmetallkomplexe, die als metallorganische Katalysatoren in weiten Bereichen der organischen Synthese genutzt werden.<sup>[2]</sup> Bei einer Vielzahl von Reaktionen, etwa bei der Heck-Reaktion und der Olefin-Metathese, sind NHC-Katalysatoren weit effizienter als konventionelle Katalysatoren. Obwohl die Verwendung von NHCs in der Koordinationschemie und in metallorganischen Reaktionen intensiv erforscht wurde, ist nur wenig über die grundlegende Chemie dieser Verbindungen bekannt. Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, die Chemie der NHCs näher zu beleuchten. Insbesondere soll vermittelt werden, dass NHCs nicht nur hervorragende Liganden für Palladium<sup>[16]</sup> und ähnliche Metalle sind, sondern auch ihren eigenen Platz als Reagentien in der organischen

Synthese haben. Wir konzentrieren uns auf fünfgliedrige Heterocyclen mit dem Carben-Kohlenstoffatom zwischen zwei Stickstoffatomen, denen aufgrund ihrer Stabilität und Vielseitigkeit eine besondere Rolle innerhalb der Chemie der Stickstoffheterocyclen zukommt.

## 2. Geschichtliches zu N-heterocyclischen Carbenen

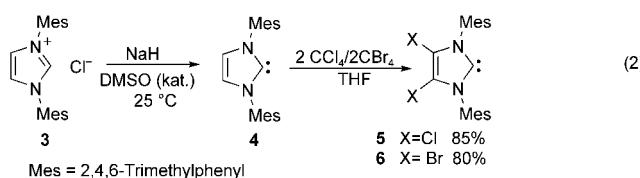
Erste Studien zu NHCs wurden von Wanzlick in den 60er Jahren durchgeführt.<sup>[3]</sup> Auch wenn es Wanzlick zu diesem Zeitpunkt nicht gelang, Carbene zu isolieren, lieferte seine Beobachtung, dass Carbene in der 2-Position des Imidazolrings durch den elektronenschiebenden Effekt der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert werden, die konzeptionelle Grundlage für die in der Folge entwickelte Carbenchemie. Wie bereits erwähnt, ist der gegenwärtige Erfolg der Carbenchemie vor allem den bahnbrechenden Arbeiten von Arduengo und Mitarbeitern zuzuschreiben, denen die erstmalige Isolierung eines stabilen kristallinen N-heterocyclischen Carbens gelungen war. Zur Synthese dieser Verbindung wurde Bis(1-adamantyl)imidazoliumchlorid in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von katalytischen Mengen Dimethylsulfoxid mit Natriumhydrid deprotoniert [Gl. (1)].<sup>[1]</sup>



[\*] Dr. V. Nair, Dr. S. Bindu, V. Sreekumar  
Organic Chemistry Division  
Regional Research Laboratory (CSIR)  
Trivandrum 695 019 (Indien)  
Fax: (+91) 471-249-1712  
E-mail: vijaynair\_2001@yahoo.com

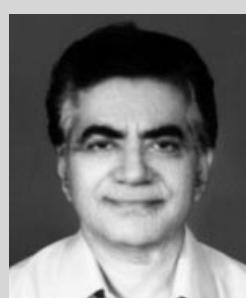
Das isolierte Carben wurde in Form einer thermisch stabilen kristallinen Verbindung erhalten, deren Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Die ungewöhnliche Stabilität von **2** wurde mit einer Reihe von Faktoren erklärt, unter anderem mit der großen Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand des Imidazol-2-ylidens (ca. 336 kJ mol<sup>-1</sup>), mit  $\pi$ -Wechselwirkungen im Imidazolring und mit der Elektronegativität der Stickstoffatome. Ursprünglich wurde angenommen, dass zusätzlich zu diesen elektronischen Faktoren auch sterische Einflüsse für die Stabilität von **2** ausschlaggebend seien. Arduengo et al. konnten allerdings später zeigen, dass auch ausgehend von Imidazoliumsalzen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten in der 1- und 3-Position stabile Carbene hergestellt werden können.<sup>[4]</sup>

In der Folgezeit wurde eine große Zahl von Aminocarbenen synthetisiert; unter anderem auch 1997 das erste luftstabile Carben **5** [Gl. (2)], das in fester Form auch nach



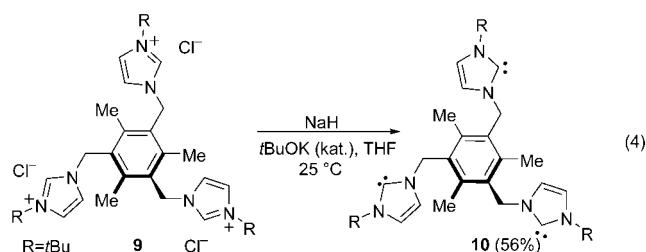
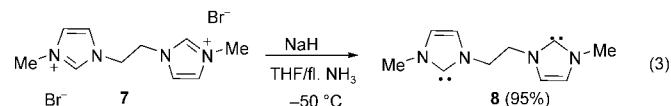
zwei Tagen an der Luft keinerlei Zersetzungerscheinungen zeigt.<sup>[5]</sup> Die bemerkenswerte Stabilität von **5** wurde mit dem elektronegativen Effekt der Chlorsubstituenten erklärt, die die Reaktivität des Carbens weiter herabsetzen und es so luftstabil machen. Kürzlich konnten Cole und Mitarbeiter das analoge bromierte Carben **6** durch Reaktion von **4** mit Tetrabrommethan erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell aufklären. Das Carben **6** erwies sich als unbegrenzt stabil an Luft.<sup>[6]</sup>

Das üblicherweise zur Erzeugung von N-heterocyclischen Carbenen genutzte Syntheseprotokoll nach Arduengo umfasst die Deprotonierung der Azoliumsalze mit NaH, KH oder KOBu in THF.<sup>[4]</sup> Mit katalytischen Mengen von DMSO oder KOBu konnte die Effizienz der Deprotonierung erhöht werden.<sup>[1,7]</sup> Ein effizienteres und allgemeineres Reaktionsprotokoll, das die Deprotonierung der Azoliumsalze in homogener Lösung mit NaH oder KH in flüssigem Ammoniak vorsieht, wurde von Herrmann und Mitarbeitern entwi-

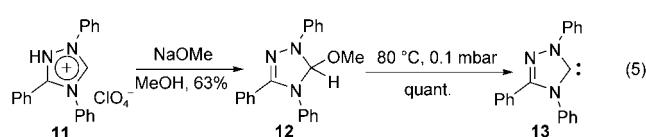


Vijay Nair promovierte an der Banaras Hindu University (1967, bei R. H. Sahasrabudhey) und an der University of British Columbia (1969, bei Jim Kutney) und war Postdoc bei Gilbert Stork an der Columbia University. Nach 16 Jahren Berufstätigkeit (Outstanding Scientist Award, 1981) bei Lederle Laboratories (American Cyanamid Company) in Pearl River, USA, kehrte er 1990 nach Indien an das Regional Research Laboratory (CSIR) zurück, an dem er von 1997 bis 2001 den Posten des Institutedirektors innehatte. Zurzeit ist er Director-Grade Scientist am CSIR und Ehrenprofessor der Cochin University of Science and Technology.

ckelt.<sup>[8]</sup> Das stabile Biscarben **8** [Gl. (3)] und das Triscarben **10** [Gl. (4)] konnten auf diese Weise synthetisiert werden.<sup>[9]</sup> Des Weiteren wurde über die Erzeugung stabiler N-funktionalisierter „Pincer“-Carbene berichtet, die zur Synthese von metallorganischen Komplexen verwendet wurden.<sup>[10]</sup>



Das von einem Triazol abgeleitete kristalline Carben **13** wurde von Enders und Mitarbeitern durch thermische Zersetzung des 5-Methoxytriazols **12** hergestellt [Gl. (5)].<sup>[11]</sup> Eine



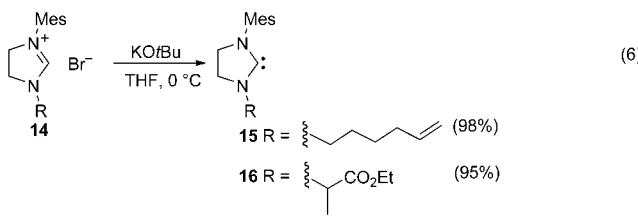
ältere Methode zur Synthese alkylsubstituierter N-heterocyclischer Carbene durch Reduktion cyclischer Thione mit Kalium in THF soll ebenfalls erwähnt sein.<sup>[12]</sup>

Über die Synthese, Isolierung und Kristallstrukturanalyse N-heterocyclischer Carbene mit Alken- oder Ester-terminierten Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen wurde von Fürstner und Mitarbeitern berichtet [Gl. (6)].<sup>[13]</sup>

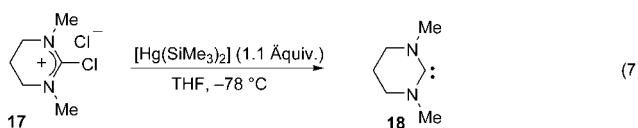
Eine unlängst von Bertrand et al. beschriebene Methode nutzt Bis(trimethylsilyl)quecksilber zur Synthese von Diaminocarbenen. Mit diesem Ansatz wurde das stabile sechsglied-



Santhamma Bindu erhielt ihren MSc in Chemie an der Mahatma Gandhi University und promovierte in der Arbeitsgruppe von Dr. Nair am Regional Research Laboratory (CSIR). Sie ist derzeit Postdoc bei Robert Coates an der University of Illinois in Urbana-Champaign.



reiche NHC **18** erhalten [Gl. (7)].<sup>[14]</sup> Ob dieser Syntheseweg allgemein anwendbar ist, muss aber noch überprüft werden.

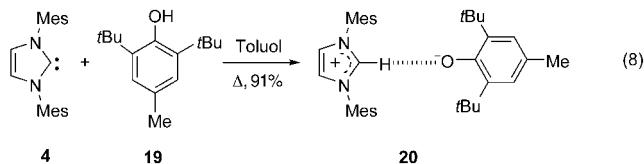


### 3. Reaktivität N-heterocyclischer Carbene

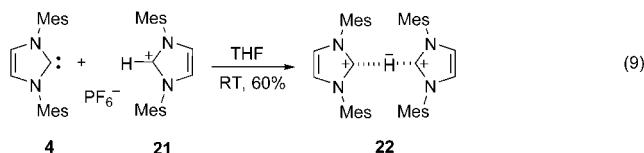
Wegen ihrer starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften haben N-heterocyclische Carbene eine breite Verwendung als Liganden für metallorganische Katalysatoren gefunden. Bemerkenswerterweise sind die mit einem Aminocarben-Liganden ausgestatteten Rutheniumalkylenkatalysatoren in der Olefin-Metathese vielseitiger einsetzbar als der konventionelle Grubbs-Katalysator.<sup>[15d]</sup> Die Verwendung von NHCs in der metallorganischen Chemie soll im Rahmen dieses Kurzaufsatzes nicht diskutiert werden, wir verweisen aber auf die wichtigen Beiträge der Arbeitsgruppen von Herrmann,<sup>[2c,15a]</sup> Grubbs,<sup>[15b,c]</sup> Cavell<sup>[16]</sup> und Nolan<sup>[2c,d]</sup> sowie auf ausgezeichnete Übersichtsartikel zu diesem Thema.<sup>[2a,b]</sup>

Alder und Mitarbeiter bestimmten die Nucleophilie und die Basizität von Aminocarbenen gemäß dem Brønsted-Lowry-Konzept. Für 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden wurde ein  $pK_a$ -Wert von 24 in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  ermittelt. Das Carben ist damit stärker basisch als 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder der „Protonenschwamm“ 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, aber schwächer als Phosphaznen-Basen.<sup>[17]</sup> Streitwieser und Kim berechneten für 1,3-Di(*tert*-butyl)imidazol-2-yliden in THF mit  $pK_a=20$  einen deutlich kleineren Wert als Alder für das Dimesitylderivat.<sup>[18]</sup> Die starke Basi-

zität des N-heterocyclischen Carbens **4** wird durch die Isolierung kristalliner Verbindungen von **4** mit organischen Säuren, z.B. Phenolen, belegt [Gl. (8)].<sup>[19]</sup>



Arduengo et al. isolierten das stabile wasserstoffverbrückte Biscarbene **22** nach Reaktion von **4** mit seinem Azoliumsalz [Gl. (9)].<sup>[20a]</sup> Das Carben **4** reagiert auch mit Kohlenwasserstoffen wie Inden und Fluoren unter Bildung von CH···C-π-Komplexen.<sup>[20b]</sup>



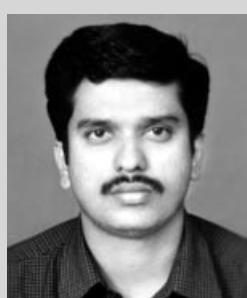
Die Reaktivität thermisch stabiler Diaminocarbene gegen Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff wurde untersucht. Während Imidazolin-2-ylidene bei Kontakt mit wasserhaltigem THF sofort hydrolysierten, dauert die Hydrolyse der entsprechenden aromatischen Gegenstücke, z.B. 1,3-Di(*tert*-butyl)imidazol-2-ylidin, zu den entsprechenden Aldehyden Tage.<sup>[21]</sup> Diese aromatischen Carbene reagierten nicht mit Sauerstoff oder Wasserstoff, werden aber in Gegenwart von Wasserstoff und einem Platin- oder Palladiumkatalysator langsam hydriert.

Aminocarbene, z.B. Triazolylidene, inserieren in stark polare X-H-Bindungen ( $X = \text{OR}^1, \text{NR}_2$ ) unter Bildung der 1,1-Additionsprodukte.<sup>[11]</sup> Über die Insertion eines solchen NHC in nichtpolare C-H-Bindungen wurde bislang nicht berichtet.

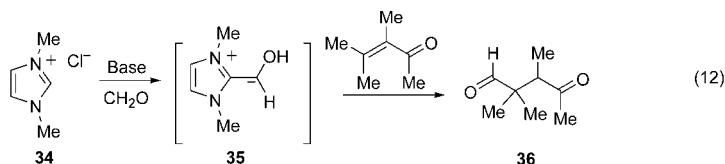
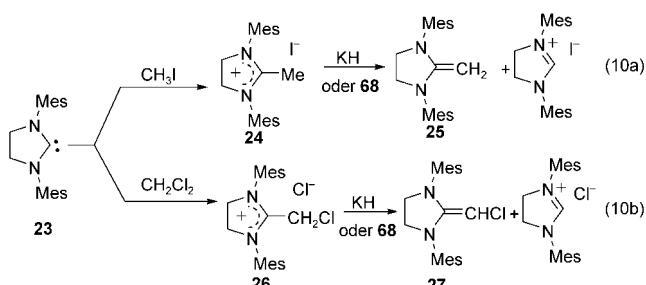
Das Imidazolin-2-yliden **23** reagiert mit Iodmethan oder Dichlormethan zu den Olefinen **25** bzw. **27** und den jeweiligen Imidazoliniumsalzen [Gl. (10)].<sup>[5]</sup> Ähnliche Additionsprodukte werden bei der Umsetzung von Imidazol-2-ylidenen mit Trimethylsilyliodid erhalten.<sup>[22]</sup>

Die Reaktion von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden mit Diazoverbindungen wie Diazofluoren oder Diphenylazomethan führt zu den Azinen als Additionsprodukten [Gl. (11)]. Bei der Reaktion mit Azidotrimethylsilan und nachfolgender phosphoranvermittelten Staudinger-Ligation wird dagegen das Imin erhalten.<sup>[23]</sup>

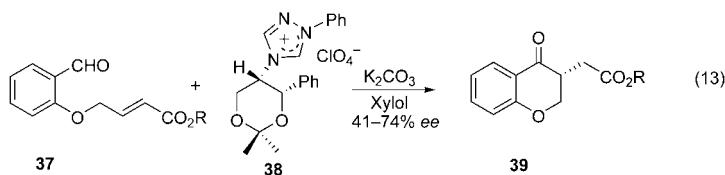
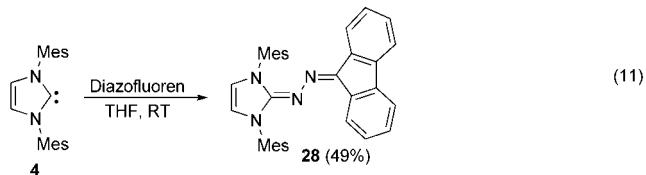
Breslow erkannte bereits 1958 die mögliche Rolle von N-heterocyclischen Carbene als nucleophile Katalysatoren in enzymatischen Reaktionen. In seiner wegweisenden Arbeit konnte er zeigen, dass der Vitamin-B<sub>1</sub>-Cofaktor Thiamin (**29**), ein natürlich vorkommendes Thiazoliumsalz, eine entscheidende Funktion bei biochemischen Umwandlungen hat (Abbildung 1).<sup>[24]</sup> In Form des Thiamindiphosphats katalysiert es



Vellalath Sreekumar erhielt seinen MSc in Chemie an der University of Calicut (2001) und arbeitet derzeit an seiner Promotion in der Arbeitsgruppe von Dr. Nair am Regional Research Laboratory (CSIR).



sche Variante der Michael-Stetter-Reaktion, in der ein chirales Azoliumsalz für die Synthese des Benzopyrans **39** eingesetzt wird, wurde von Enders et al. vorgestellt [Gl. (13)].<sup>[27a,b]</sup>



die Decarbonylierung von Brenztraubensäure zum aktiven Acetaldehyd ebenso wie die Benzoinkondensation aromatischer Aldehyde. Die aktive Spezies in dieser Reaktion ist das Thiazolyliden **30** (Schema 1).

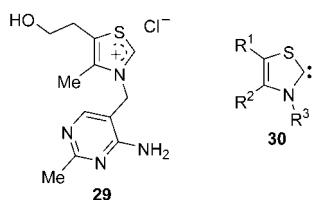
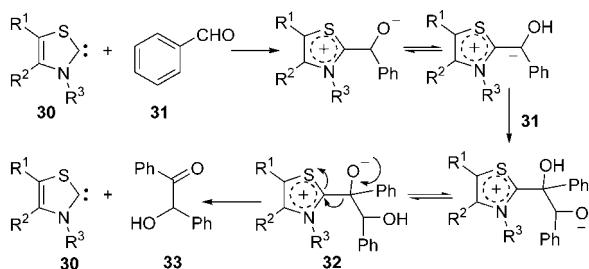


Abbildung 1. Thiamin **29** und das daraus erhaltene Carben **30**.



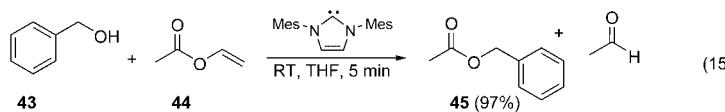
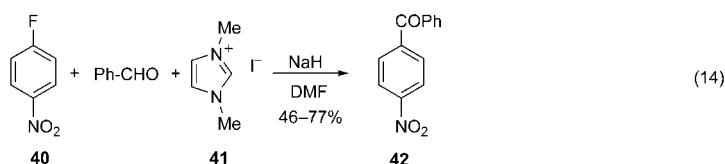
Schema 1. Mechanismus der Thiamin-katalysierten Benzoin-Kondensation.

Die nach Stetter benannte Benzoin-Kondensation aliphatischer Aldehyde wird ebenfalls von Carbenen katalysiert. Mehrere Azoliumsalze, darunter Imidazolium-, Thiazolium- und Triazoliumsalze, erwiesen sich als wirksame Katalysatoren für diese Reaktion. Auch die Michael-Stetter-Reaktion, d.h. die Reaktion mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, kann durch Azoliumsalze katalysiert werden. Ein typisches Beispiel ist die in Gleichung (12) gezeigte Kondensation eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons mit einem Aldehyden in Gegenwart eines Imidazoliumsalzes.<sup>[25]</sup>

Die durch Ylidene katalysierte Polykondensation von Formaldehyd führt zu Kohlenhydraten.<sup>[26]</sup> Eine asymmetri-

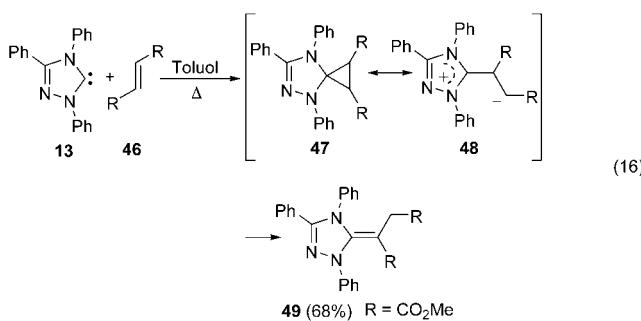
Unabhängig davon konnten Kerr und Alaniz zeigen, dass bei Verwendung eines chiralen Triazolsalzes das Produkt in höherer Ausbeute und mit größerer Enantioselektivität erhalten wird.<sup>[27c]</sup>

Der Einsatz von NHCs als Katalysatoren in nucleophilen aromatischen Substitutionen wurde von Miyashita et al. anhand der katalytischen Acylierung von Arylfluoriden durch Imidazol-2-ylidene untersucht [Gl. (14)].<sup>[28]</sup> Auch bei Umlagerungen und Acylierungen erwiesen sich stabile NHCs als sehr effektive Katalysatoren [Gl. (15)].<sup>[29]</sup>

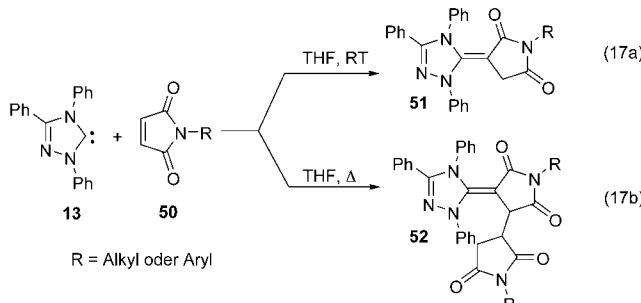


Etliche Imidazoliumsalze haben eine breite Anwendung als ionische Flüssigkeiten gefunden. Afonso und Mitarbeiter beschrieben die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten aus Imidazoliumsalzen in der Baylis-Hillman-Reaktion.<sup>[30]</sup> In einer neueren Untersuchung wurden bei der Verwendung von Imidazoliumsalzen allerdings verringerte Produktausbeuten festgestellt, die auf Nebenreaktionen von entstehendem Carben mit Aldehyden zurückgeführt werden.<sup>[31]</sup> Diese Studie zeigte außerdem, dass Imidazoliumsalze bereits mit schwachen Basen wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder 3-Chinuclidinol deprotoniert werden.

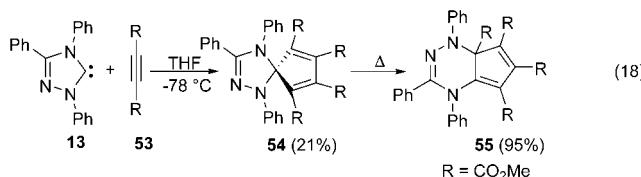
Enders und Mitarbeiter untersuchten die Reaktionen stabiler Diaminocarben mit Olefinen. Im Unterschied zu anderen Singulett-Carbenen liefert die Umsetzung des Triazolylidens **13** mit Fumarsäuredimethylester keine Cyclopropanverbindung, sondern das Methylentriazolin **49** [Gl. (16)].



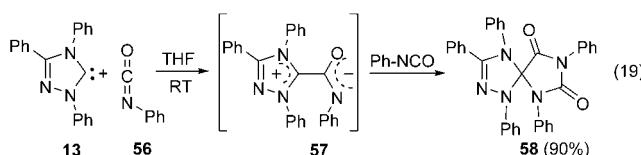
Den Autoren zufolge reagieren das Carben und das Alken zunächst in einer [2+1]-Cycloaddition zu einer Cyclopropan-verbindung, die dann eine schnelle Ringöffnung zum zwitterionischen Intermediat **48** eingeht. Die darauf folgende [1,2]-Wasserstoffverschiebung ergibt das Produkt **49**.<sup>[11]</sup> Eine ähnliche Reaktion von **13** mit *N*-Alkyl- oder *N*-Arylmaleimidinen führt je nach Reaktionsbedingungen zu den 1:1- oder 1:2-Addukten [Gl. (17a) und (17b)].<sup>[32]</sup>



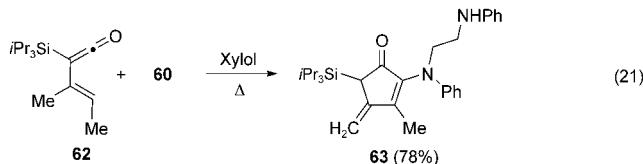
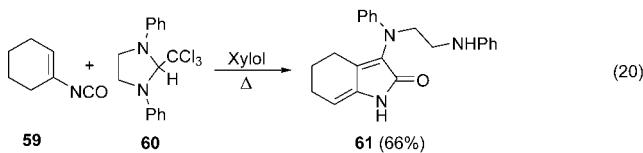
Mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) reagiert **13** zu der Spiroverbindung **54**, die sich beim Erhitzen zum stabileren bicyclischen Produkt **55** umlagert [Gl. (18)].<sup>[33]</sup>



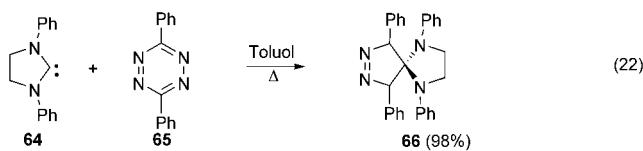
Verbindung **54** entsteht wahrscheinlich durch Addition eines zweiten Moleküls DMAD an ein zunächst gebildetes Zwitterion. In einer mechanistisch verwandten Reaktion wird **13** mit einem Überschuss Phenylisocyanat zur Spiro-Verbindung **58** umgesetzt. Auch hier erfolgt wahrscheinlich eine [3+2]-Cycloaddition an das intermediär gebildete Betain **57** [Gl. (19)].<sup>[33]</sup>



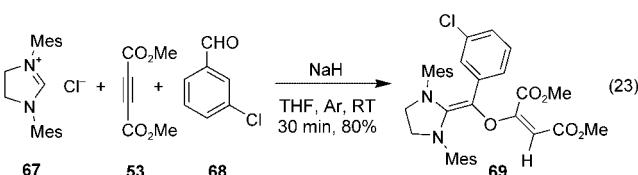
Eine neuere Arbeit von Rigby und Wang berichtet über die Synthese funktionalisierter Dihydroindol-2-one [Gl. (20)]<sup>[34a]</sup> und Cyclopentenone [Gl. (21)]<sup>[34b]</sup> durch [4+1]-



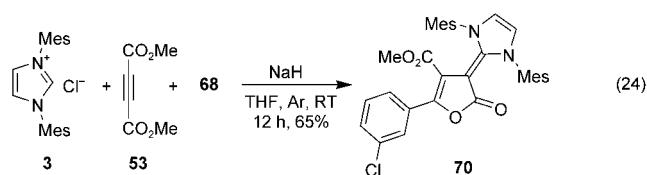
Cycloaddition N-heterocyclischer Carbene an Vinylisocyanate und Vinylketene. Durch [4+1]-Cycloaddition von **64** an Diphenyltetrazin wurde die Spiro-Verbindung **66** erhalten [Gl. (22)].<sup>[35]</sup>



Im Rahmen unserer Arbeiten über Mehrkomponentenreaktionen mit nucleophilen Carbenen<sup>[36]</sup> untersuchten wir die Reaktivität N-heterocyclischer Carbene gegen aktivierte Alkine und Aldehyde. Wir begannen mit der Reaktion des in situ erzeugten Aminocarbens **67** mit DMAD und dem Aldehyd **68**. Das 2-Oxymalonat **69** wurde hierbei in guten Ausbeuten erhalten [Gl. (23)].<sup>[37]</sup>



Der Verlauf der Reaktion hängt entscheidend vom verwendeten Carben ab. Mit dem weniger nucleophilen 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden wurde ein anderer Reaktionspfad eingeschlagen, der in guten Ausbeuten zu dem Furanon **70** führt [Gl. (24)]. Die zugrunde liegenden Mechanismen be-



dürfen noch der Klärung, die Befunde geben aber bereits einen vielversprechenden Ausblick auf die zukünftigen Forschungsmöglichkeiten in diesem Gebiet.

#### 4. Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Reaktionen unterstreichen das große Anwendungspotenzial N-heterocyclischer Carbene in der Synthese. Insbesondere ermöglicht die enge Verwandtschaft der NHCs mit den Phosphanen ihren Einsatz als starke Nucleophile in vielen synthetisch nützlichen Reaktionen, und durch Umsetzungen von NHCs mit elektrophilen Substraten lassen sich völlig neue Verbindungen erhalten. Es scheint somit sehr wahrscheinlich, dass weitere Forschungen zu NHCs viele faszinierende und nützliche Reaktionen hervorbringen werden.

Eingegangen am 26. September 2003,  
veränderte Fassung am 9. März 2004  
Online veröffentlicht am 19. August 2004  
Übersetzt von Dr. Frank Schaper, Basel

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1290; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; c) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490; d) S. P. Nolan, R. A. Kelly III, O. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194.
- [3] a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönher, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176.
- [4] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [5] 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.
- [6] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1296.
- [7] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [8] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. Goossen, G. R. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [9] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772; b) H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1365.
- [10] A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, P. R. Tooze, *Chem. Commun.* **2002**, 482.
- [11] D. Enders, K. Breuer, J. Raabe, J. Rumsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [12] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [13] A. Fürstner, H. Krause, L. Ackermann, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2240.
- [14] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzhevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016.
- [15] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371; b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; c) T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2001**, 2648; d) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [16] a) M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 175; b) D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165; c) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596; d) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 4918; e) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741; f) M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Chem. Commun.* **2003**, 400.
- [17] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [18] Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757.
- [19] J. A. Cowan, J. A. C. Clyburne, M. G. Davidson, R. L. W. Harris, J. A. K. Howard, P. Küpper, M. A. Leech, S. P. Richards, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1432.
- [20] a) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, S. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572; b) S. Filippioni, J. N. Jones, J. A. Johnson, A. H. Cowley, F. Grepioni, D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2716.
- [21] M. K. Denk, M. J. Rodezno, S. Gupta, A. L. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 242.
- [22] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245.
- [23] J. M. Hopkins, M. Bowbridge, K. N. Robertson, S. Cameron, H. A. Jenkis, J. A. Clyburne, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5713.
- [24] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [25] J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrer, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Rabbe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1271.
- [26] J. H. Davis, Jr., K. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1621.
- [27] a) D. Enders, K. Breuer, J. Rumsink, J. H. Teles, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1899; b) D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743; c) M. S. Kerr, J. R. D. Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10298.
- [28] a) Y. Suzuki, T. Toyota, F. Imada, M. Sato, A. Miyashita, *Chem. Commun.* **2003**, 1314; b) A. Miyashita, K. Suzuki, E. O. Iwamoto, T. Higashino, *Heterocycles* **1998**, *49*, 405; c) A. Miyashita, A. Suzuki, E. O. Iwamoto, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 390.
- [29] a) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583; b) G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812; c) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587; d) R. Singh, R. M. Kissling, M.-A. Letellier, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 209.
- [30] J. N. Rosa, C. A. M. Afonso, A. G. Santos, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4189.
- [31] V. K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu, *Chem. Commun.* **2002**, 1612.
- [32] D. Enders, K. Breuer, J. Raabe, J. Rumsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019.
- [33] a) N. Kuhn, M. Steimann, G. Z. Weyers, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 427; b) N. Kuhn, C. Maichle-Mossmer, G. Z. Weyers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 851; c) N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, G. Z. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 434; d) N. Kuhn, H. Bohnen, G. Z. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1473; e) N. Kuhn, G. Weyers, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1997**, 627.
- [34] a) J. H. Rigby, Z. Wang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4289; b) J. H. Rigby, Z. Wang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 263.
- [35] H. Mohrle, H. Dwuletzki, *Chem.-Ztg.* **1987**, *111*, 9.
- [36] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, L. Balagopal, *Synthesis* **2003**, *10*, 1446.
- [37] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, N. P. Rath, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 665.