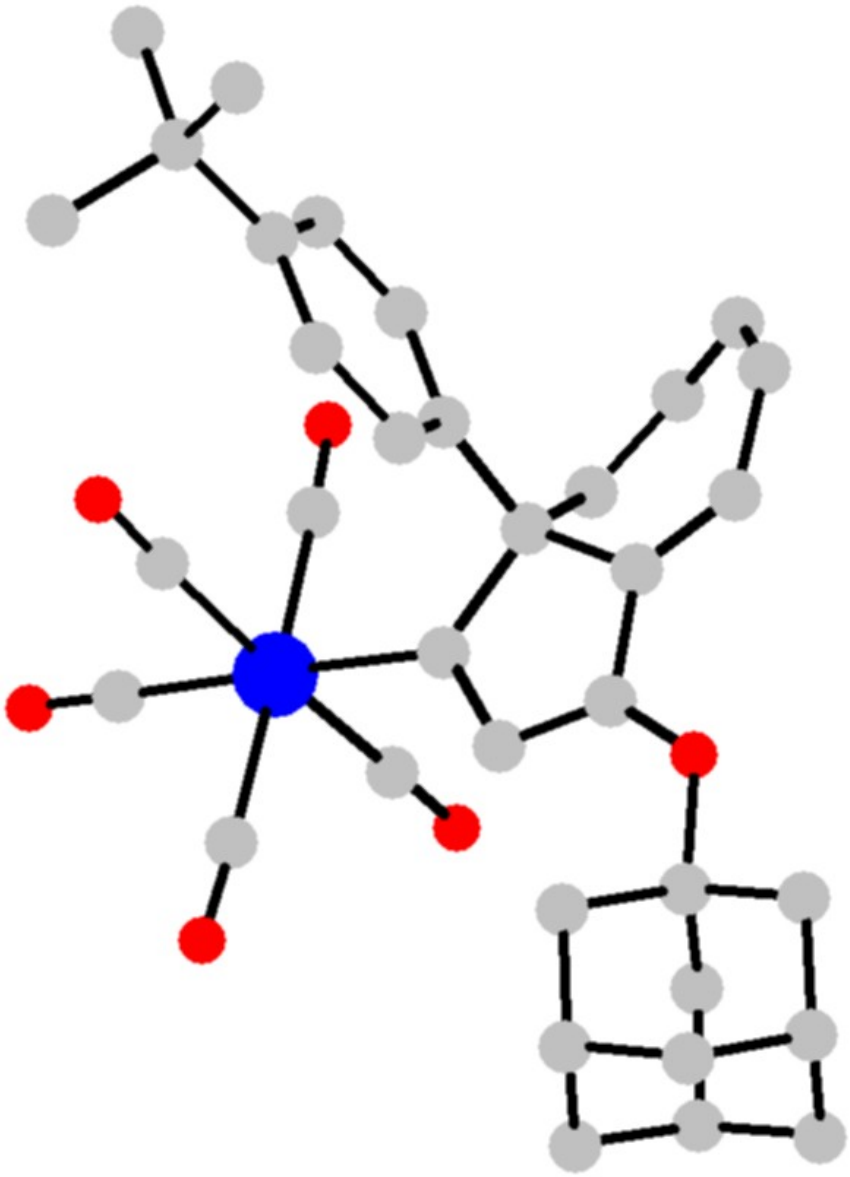
Arylvinyliden-Komplexe des Chroms und Wolframs

Synthese, Derivatisierung und Reaktionen

Sylvia Hagmayer



Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URL: http://www.ub.uni-konstanz.de/kops/volltexte/2008/4774/
URN: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-47746

Arylvinyliden-Komplexe des Chroms und Wolframs

Synthese, Derivatisierung und Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz im Fachbereich Chemie

vorgelegt von

Sylvia Hagmayer

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2007

Referenten: Prof. Dr. H. Fischer

Prof. Dr. V. Wittmann

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2003 bis April 2007

in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer

im Fachbereich Chemie der Universität Konstanz durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer

für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, die Überlassung eines Arbeitsplatzes, den großen Freiraum bei der Bearbeitung dieses interessanten Themas sowie für seine ständige Bereitschaft zu hilfreichen Diskussionen.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört."

(Justus von Liebig)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„Unprecedented Formation of Azulenylidene Ligands by Reaction of the Vinylidene Ligand in Arylvinylidene Pentacarbonyl Complexes of Chromium and Tungsten with Alkoxyacetylenes"

Sylvia Hagmayer, Angelika Früh, Thomas Haas, Matthias Drexler, Helmut Fischer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3791 – 3801

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Allgemeines 1

1.2 Carben-Komplexe 3

1.2.1 Heteroatomstabilisierte Carben-Komplexe (Fischer-Carben-Komplexe) 3

1.2.2 Schrock-Carben-Komplexe 6

1.2.3 N-heterocylische Carben-Komplexe 9

1.3 Vinyliden-Komplexe 12

1.3.1 Synthese von Vinyliden-Komplexen 13

1.3.2 Struktur von Vinyliden-Komplexen 22

1.3.3 Reaktionen von Vinyliden-Komplexen 25

1.4 Aufgabenstellung 37

2 Synthese von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen 39

2.1 Vorbemerkung 39

2.2 Synthese von Diaryl-substituierten Vinyliden-Komplexen 40

2.2.1 Vorversuche 40

2.2.2 Präparative Ergebnisse 44

2.3 Synthese von Dialkyl- und Alkyl(Aryl)-substituierten Vinyliden-Komplexen 46

2.3.1 Vorbemerkung 46

2.3.2 Präparative Ergebnisse 46

2.4 Synthese von NHC-substituierten Vinyliden-Komplexen 48

2.4.1 Vorbemerkung 48

2.4.2 Präparative Ergebnisse 50

2.5 Spektroskopische Ergebnisse 52

2.6 Zusammenfassung 57

3 Synthese von Vinyliden-Komplexen mit Phosphan-Liganden 61

3.1 Allgemeines 61

3.2 Synthese von Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen 62

3.2.1 Darstellung aus Acylmetallaten 62

3.2.1.1 Vorbemerkung 62

3.2.1.2 Präparative Ergebnisse 62

3.2.2 Synthese aus Alkinylmetallaten 64

3.2.2.1 Vorbemerkung 64

3.2.2.2 Präparative Ergebnisse 65

3.2.2.3 Zusammenfassung 68

3.3 Synthese von Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen 69

3.3.1.1 Vorbemerkung 69

3.3.1.2 Präparative Ergebnisse 69

3.3.1.3 Zusammenfassung 75

3.3.2 Variation der Donor-Liganden 77

3.3.2.1 Vorbemerkung 77

3.3.2.2 Präparative Ergebnisse 78

3.3.3 Variation des Alkylierungsmittels 80

3.3.3.1 Vorbemerkung 80

3.3.3.2 Präparative Ergebnisse 81

3.3.3.3 Zusammenfassung 83

3.4 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse 84

3.4.1 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse der Tetracarbonyl(phosphan)vinylidenwolfram-Komplexe 84

3.4.2 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse der Tricarbonyl(bisphosphan)vinylidenwolfram-Komplexe 99

3.5 Zusammenfassung 106

4 Reaktionen von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen. 109

4.1 Vorbemerkung 109

4.2 Präparative Ergebnisse 111

4.3 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse 117

4.4 Zusammenfassung 129

4.5 Mechanismus 131

4.6 Zusammenfassung 137

4.7 Versuche der Oxidation 137

4.7.1 Vorbemerkung 137

4.7.2 Präparative Ergebnisse 138

5 Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit Phosphan-Liganden 141

5.1 Allgemeines 141

5.2 Reaktivität gegenüber 1-Diethylamino-1-propin 142

5.2.1 Vorbemerkung 142

5.2.2 Präparative Ergebnisse 142

5.2.2.1 Reaktivität von Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe gegenüber 1-Diethylamino-1-propin 142

5.2.2.2 Untersuchungen zur Bildung von 34a 143

5.2.2.3 Reaktivität von Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen gegenüber 1-Diethylamino-1-propin 149

5.2.3 Spektroskopische Ergebnisse 150

5.3 Reaktivität gegenüber Alkoxyacetylenen 153

5.4 Reaktivität gegenüber N-Benzylidenmethylamin 155

5.4.1 Vorbemerkung 155

5.4.2 Präparative Ergebnisse 155

5.4.3 Spektroskopische Ergebnisse 157

5.5 Zusammenfassung 161

6 Carben-Transfer Reaktionen 163

6.1 Allgemeines 163

6.2 Vorbemerkung 167

6.3 Präparative Ergebnisse 168

6.3.1 Synthese der Azetidinyliden-Komplexe 168

6.3.2 Umsetzung mit Bis(benzonitril)dichloropalladium 169

6.3.3 Umsetzung mit Chloro(dimethylsulfid)gold 172

6.3.4 Variation der N-Substitution 179

6.4 Spektroskopische Ergebnisse 181

6.4.1 Azetidinyliden-Komplexe 181

6.4.2 Palladium und Gold-Komplexe 185

6.5 Erste Katalyseversuche 189

6.6 Transfer der Cyclobutenyliden- und Azulenyliden-Liganden..... 190

6.6.1 Vorbemerkung 190

6.6.2 Präparative Ergebnisse..... 191

6.6.3 Spektroskopische Ergebnisse 193

6.7 Zusammenfassung..... 196

7 Experimenteller Teil 199

7.1 Allgemeines 199

7.1.1 Arbeitstechniken 199

7.1.2 Spektroskopische und analytische Verfahren 199

7.2 Ausgangsverbindungen 201

7.3 Präparative Vorschriften 203

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl(vinyliden)wolfram/chrom-Komplexen..... 203

7.3.2 Darstellung von Pentacarbonyl[methyl(phenyl)vinyliden]chrom.... 207

7.3.3 Darstellung von [Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan]tetracarbonylwolfram 208

7.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Pentacarbonylphosphanwolfram/chrom-Komplexe..... 209

7.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe..... 210

7.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tricarbonyl(bisphosphan)vinylidenwolfram/chrom-Komplexe..... 219

7.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reaktion von Pentacarbonylvinylidenwolfram- und chrom-Komplexen mit Alkoxyacetylenen 226

7.3.8 Umsetzung von 9a mit 1-Diethylamino-1-propin 241

7.3.9 Umsetzung von 10a mit 1-Diethylamino-1-propin 243

7.3.10 Umsetzung von 9a mit N-Benzylidenmethylamin 244

7.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetracarbonyl(phosphan)-2-azetidin-1-ylidenwolfram/chrom- Komplexen. 246

7.3.12 Umsetzung von 36a,b mit Bisbenzonitril(dichloro)palla- dium..... 251

7.3.13 Umsetzung von 36a, 37a und 38a mit Chloro(dimethylsul- fid)gold 252

7.3.14 Umsetzung von 1b mit N-Methylbenzylidenamin 253

7.3.15 Darstellung von 42b 254

7.3.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl-2-azetidin-1-ylidenwolfram -Komplexen 256

7.3.17 Umsetzung von 44a und 45a mit Chloro(dimethylsulfid)- gold..... 258

7.3.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetracarbonyl(phosphan)cyclobuten-1-ylidenwolfram/chrom- Komplexen. 260

7.3.19 Umsetzung von 34a mit Chloro(dimethylsulfid)gold 263

7.4 DFT-Rechnungen 264

7.5 Röntgenstrukturanalysen 265

8 Zusammenfassung..... 279

9 Literaturverzeichnis 287

10 Verbindungsübersicht..... 299

11 Dank 303

Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut, wasserfrei
Ar	Aryl
bipy	2,2´-Bipyridin
Bu	*n*-Butyl
^{n}BuLi	*n*-Butyllithium
Cp	η^5-Cyclopentadienyl
2D	zweidimensional
DBU	1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen
DC	Dünnschichtchromatogramm
DFT	Dichtefunktional Theorie
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI-Ms	Electron Impact-Mass Spectrometry
Et	Ethyl
Et_2O	Diethylether
eq	Äquivalente
FAB-MS	Fast Atom Bombardment-Mass Spectrometry
fac	facial
Fc	Ferrocenyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

hν	Bestrahlung mit UV-Licht
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarotstrahlung
KO^tBu	Kalium-*tert*-butanolat
L	Ligand
L_nM	Metall-Ligand-Fragment
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
M^+	Molekularion
m	meta
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mmol	Millimol
NaOMe	Natriummethanolat
NHC	N-heterocyclisches Carben
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
mer	meridional
o	ortho
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
p	para
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
^{i}Pr	*iso*-Propyl

ppm	parts per million
PPN^+	Bis(triphenylphosphan)iminium
pmta	Pentamethyldiethylentriamin
R, R^1, R^2	Rest
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N-Tertamethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
triphos	1,2-Bis(diphenylphosphinoethan)phenylphosphan
UV	ultraviolette Strahlung
UV/Vis	ultraviolette und sichtbare Strahlung

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die metallorganische Chemie umfasst Verbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die organischen Reste können dabei über Ein- oder Mehrfachbindungen an das Metall gebunden sein. Zu den Metallen werden hierbei oft auch die Halbmetalle und Elemente wie Bor oder Silizium gezählt. Daher spricht man im weiter gefassten Begriff von Elementorganischer Chemie.[1]

Als erste metallorganische Verbindung gilt die von *Cadet de Gassicourt* 1760 entwickelte Cadetsche Flüssigkeit, eine Mischung aus dimerem Kakodyl (Tetramethyldiarsan) und Kakodyloxid (Oxybis(dimethylarsan)).[2] Der Begriff der Metallorganik wurde aber erst 1852 von *E. Frankland*, der erstmals systematisch Metallalkyle untersuchte,[3] eingeführt und geprägt. Zu den bedeutendsten frühen Beispielen für Organometallverbindungen zählen u. a. die auch noch heute für die organische Synthese unverzichtbaren Grignard-Verbindungen,[4] für deren Entdeckung *Victor Grignard* 1912 den Nobelpreis erhielt. Die erstmalige Synthese des Ferrocens 1951 durch *P. Pauson et al.*[5] und *S. A. Miller et al.*[6] und die nachfolgende Klärung der Struktur dieses neuartigen Komplextyps durch *G. Wilkinson*[7] einerseits und *E. O. Fischer* und *W. Z. Pfab*[8] andererseits (Nobelpreis 1973 für *G. Wilkinson* und *E. O. Fischer*) können als Auslöser für den rasanten Aufschwung der Organometallchemie und deren Etablierung als eigenständiges Fachgebiet angesehen werden. Erwähnenswert sind auch die Synthese der ersten Carben-Komplexe[9] 1964 sowie von Carbin-Komplexen[10] 1973 durch *E. O. Fischer et al*. Die Synthese dieser Verbindungen kann als Beginn der metallorganischen Chemie ungesättigter, konjugierter Kohlenstoffketten (terminal gebunden: Metallacumulene; verbrückend:

Dimetallacumulene) angesehen werden. Die Metallacumulene zeichnen sich außer in ihrer Verwendung als Synthesebausteine in Hinblick auf die Materialwissenschaften durch ihr Potential als nicht-lineare optische Materialien und molekulare Drähte aus.[11-15]

Metallorganische Verbindungen haben auch von Anfang an eine unentbehrliche Stellung in der chemischen Industrie eingenommen. Zu den bekannten Prozessen, die auf metallorganisch katalysierten Schlüsselschritten beruhen, gehören unter anderem: das Fischer-Tropsch-Verfahren zur Herstellung von flüssigen Alkanen, Olefinen und Alkoholen aus Synthesegas (CO und H_2),[16-19] das Ziegler-Natta-Verfahren zur Polymerisation von Alkenen,[20-25] das Wacker-Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd,[26-29] das Monsanto-Verfahren zur Synthese von Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol,[30, 31] die Hydroformylierung von Olefinen zu Oxoprodukten wie Aldehyde[32-34] und die Synthese von L-Dopa, einem Medikament gegen die Parkinson Krankheit, in der Firma Monsanto.[35, 36]

1991 beschrieb W. A. Herrmann[37, 38] die Wichtigkeit von metallorganischen Verbindungen für die Homogenkatalyse mit folgenden Worten: „….mit anderen Worten lebt die metallorganische Homogenkatalyse vom Leistungsstand der Metallorganischen Chemie schlechthin. Jede strukturchemisch gut erfasste metallorganische Stoffklasse trägt zur weiteren Verbesserung der Homogenkatalyse ebenso bei wie jeder sauber beschriebene und verstandene Reaktionsweg…“ In diesem Sinn versucht auch die vorliegende Arbeit, die sich mit der Chemie von Carben- und Vinyliden-Komplexen beschäftigt, einen Beitrag zu einem besseren Verständnis der Metallorganik zu leisten.

1.2 Carben-Komplexe

Carben-Komplexe zeichnen sich durch eine formale Metall-(sp^2)-Kohlenstoff-Doppelbindung aus. Je nach Aufbau und Substitutionsmuster unterscheiden sie sich in ihren Bindungsverhältnissen und folglich in ihrer Reaktivität. Im Folgenden werden die drei größten Klassen von Carben-Komplexen kurz vorgestellt.

1.2.1 Heteroatomstabilisierte Carben-Komplexe (Fischer-Carben-Komplexe)

Dieser Komplex-Typ wird häufig nach seinem Entdecker *E. O. Fischer* benannt. Fischer-Carben-Komplexe sind aus Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufe, die von π-Akzeptor-Liganden umgeben sind, aufgebaut und haben meist einen stabilisierenden π-Donor-Substituenten (OR, NR_2) am Carben-Liganden.

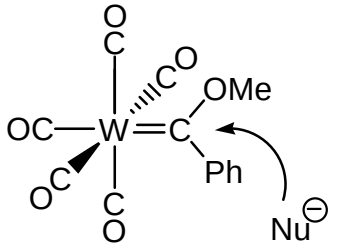


Abb. 1-1: Beispiel für einen Fischer-Carben-Komplex

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Fischer-Carben-Komplexe ist ihr elektrophiler Charakter. Das Carben-Kohlenstoff-Atom trägt eine positive Partialladung. Das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) ist im Wesentlichen am Carbenkohlenstoffatom lokalisiert. Dieser ist daher Angriffspunkt für nukleophile Reagenzien (Abb. 1-1).[9, 39-41]

Die Bindungsverhältnisse in Fischer-Carben-Komplexen lassen sich am besten mit einer doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eines Singulett-Carbens mit einem low-spin Metall-Ligand-Fragment beschreiben (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD)) (Abb. 1-2).

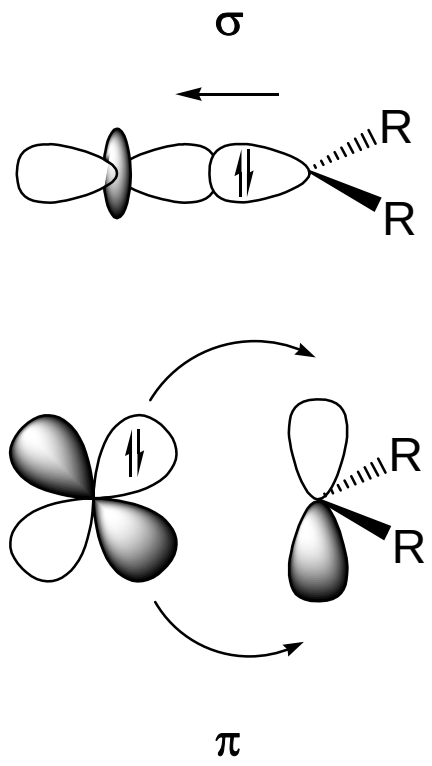


Abb. 1-2: Orbital-Wechselwirkung in Fischer-Carben-Komplexen

Die dominierenden Bindungswechselwirkungen beruhen demnach auf einer σ-Hinbindung vom Ligand zum Metall und einer synergetischen π-Rückbindung vom Metall zum Ligand. Der elektrophile Charakter des Carben-Kohlenstoffatoms geht einher mit der Stärke der Rückbindung. Die Reaktivität des Komplexes ist abhängig vom Ausmaß der Wechselwirkung des Metall-Ligand-Fragments und der Substituenten mit dem Carben-Kohlenstoffatom. Theoretische Untersuchungen ergaben, dass mit steigendem π-Donorcharakter der Substituenten die Rückbindung in das Akzeptor-Orbital des Carbens und die Elektrophilie des Fischer-Carben-Komplexes abnehmen.[42]

Seit der ersten Darstellung 1964 wurden verschiedene Synthesestrategien für Fischer-Carben-Komplexe entwickelt. Die zweifellos am weitesten verbreitete Darstellungsmethode beruht auf jener Syntheseroute, die von *E. O. Fischer* entwickelt wurde.[43]

Die Reaktion einer lithiumorganischen Verbindung mit dem Carbonyl-Liganden eines Carbonyl-Komplexes liefert ein Acylmetallat. Dessen Behandlung mit harten Alkylierungsmitteln wie Alkyltriflat oder Meerweinsalzen führt unter Alkylierung am Sauerstoffatom zu den entsprechenden Alkoxycarben-Komplexen (Abb. 1-3).

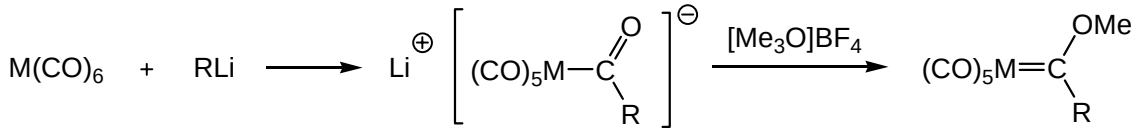


Abb. 1-3: Darstellung von Fischer-Carben-Komplexe

Die Bedeutung der Fischer-Carben-Komplexe ist auf ihre vielseitige Anwendbarkeit zurückzuführen.

Zum einen lassen sich, ausgehend von Carben-Komplexen, viele weitere Übergangsmetall-Verbindungen (z. B. modifizierte Carben-Komplexe, Carbin-Komplexe, Ylid-Komplexe, π-Komplexe) synthetisieren.[40, 41]

Zum anderen haben sie sich zu wertvollen Bausteinen oder wichtigen Intermediaten für den Aufbau organischer Verbindungen entwickelt.[39, 44-47] Ihre Reaktivität umfasst dabei sowohl Carben-Ligand-zentrierte als auch Metall-zentrierte Reaktionen. Zu den Carben-Ligand-zentrierten Reaktionen zählen unter anderem die CC-Bindungsknüpfungen via Metal-Carben-Anionen oder die Addition von Nukleophilen an α,β-ungesättigte Carben-Komplexe. Aufgrund der stark elektronenziehenden Pentacarbonylmetall-Einheit sind die Protonen in α-Stellung zum Carbenkohlenstoffatom stark acide (pka ≈ 8) und lassen sich durch Basen unter Bildung von stabilisierten Metall-Carben-

Anionen abstrahieren. Diese können durch Reaktion mit Elektrophilen leicht weiter funktionalisiert werden. α,β-ungesättigte Carben-Komplexe sind nicht nur nukleophilen Angriffen zugänglich, sondern können auch wie die „einfachen“ Fischer-Carben-Komplexe in metall-zentrierte Reaktionen wie der [3+2+1]-Benzannelierung[48] und zahlreichen anderen Cyclisierungsreaktionen eingesetzt werden. Aufgrund der großen Wandelbarkeit des Carben-Liganden ist die Verwendung von Fischer-Carben-Komplexen zur Synthese hochkomplexer organischer Verbindungen ein stetig weiter wachsender Prozess.

Obwohl der Schwerpunkt der Verwendung von Fischer-Carben-Komplexen in stöchiometrischen Umsetzungen liegt, konnte mit Hilfe von isolierbaren, gut charakterisierten Carben-Komplexen an Modellversuchen nachgewiesen werden, dass auch katalytische Prozesse durch Carben-Komplexe initiiert oder katalysiert werden.[40, 49-52]

1.2.2 Schrock-Carben-Komplexe

Im Gegensatz zu Fischer-Carben-Komplexen weisen Schrock-Carben-Komplexe ein nukleophiles Carben-Kohlenstoffatom auf. In Schrock-Carben-Komplexe liegt das Metall in der Regel in einer höheren Oxidationsstufe vor und besitzt keine π-Akzeptor-Liganden. Keiner der beiden Carben-Substituenten weist π-Donoreigenschaften auf – der Carben-Ligand ist also H, Aryl- oder Alkyl-substituiert. In diesem Fall verhält sich der Carben-Komplex als Nukleophil und trägt eine negative Partialladung am Carben-Kohlenstoffatom (Abb. 1-4).

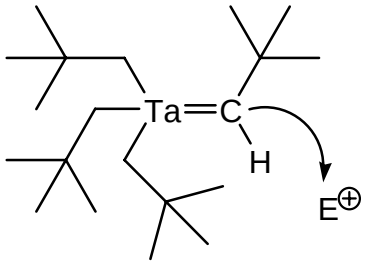


Abb. 1-4: Beispiel eines Schrock-Carben-Komplexes

Die Bindungsverhältnisse in Schrock-Carben-Komplexen lassen sich als kovalente Bindung zwischen einem ($^3B_1$) Triplett-Carben und einem Metall-Fragment im Triplett-Zustand aufassen (Abb. 1-5).[42]

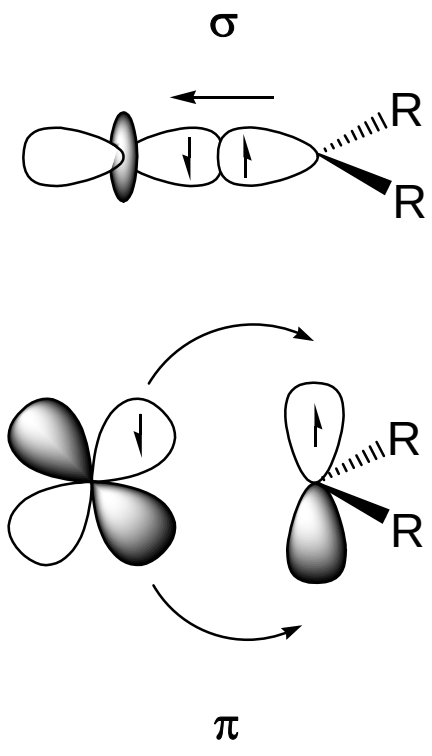


Abb. 1-5: Orbitalwechselwirkungen in Schrock-Carben-Komplexen

Die erste Synthese dieser Komplexe fand zehn Jahre nach der der Fischer-Carben-Komplexe statt. Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Neopentyllithium mit [$(Me_3CCH_2)_3TaCl_2$] erhielt *R. R. Schrock* neben zwei

Äquivalenten LiCl, Neopentan und einen Tantal-Carben-Komplex (Abb. 1-6).[53] Die Reaktion verläuft über eine Eliminierung und Abspaltung von Neopentan.

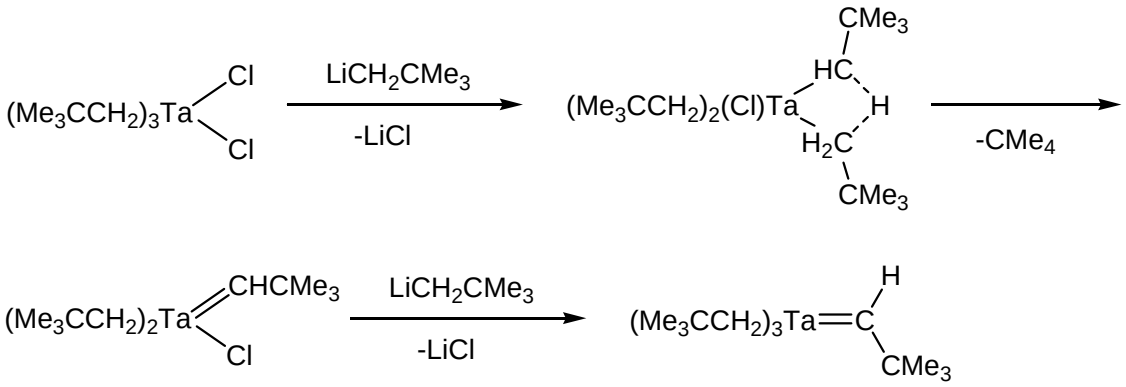


Abb. 1-6: Darstellung des ersten Schrock-Carben-Komplexes

Die Komplexe des Schrock-Typs können hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens als Übergangsmetallanaloga von Phosphoryliden betrachtet werden. Dementsprechend setzen sich diese Carben-Komplexe mit Carbonylverbindungen unter C-C-Bindungsknüpfung nach Art einer Wittig-Reaktion um.[40, 54] Aufgrund der gegenüber den Phosphoryliden höheren Oxophilie der Metalle in den Schrock-Carben-Komplexen lassen sich neben Ketonen und Aldehyden auch Ester und Säureamide alkenylieren.[55] Die bekannteste Verwendung von Schrock-Carben-Komplexen ist jedoch die in der Olefinmetathese. Hierfür entwickelten und optimierten *Schrock et al.* Wolfram- und Molybdän-Alkyliden-Imido-Komplexe (Abb. 1-7).[56, 57]

Im Zuge der rasanten Entwicklung der Olefinmetathese gelang *Grubbs et al.* die Synthese katalytisch aktiver Carbenruthenium-Komplexe (Abb. 1-7).[58, 59] Der Grubbs I Katalysator ist weniger reaktiv als die Schrock-Alkyliden-Komplexe, zeichnet sich aber durch eine größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.[60] Eine höhere thermische Stabilität als der Grubbs I Katalysator und eine gute Verträglichkeit gegenüber Wasser und Luft konnte durch Einführung einer Isopropoxyether-Benzyliden-Gruppe durch *Hoveyda et al.* erreicht werden.[61, 62] Ein weiterer Schritt in Richtung effizienter Metathese-

Katalysatoren stellt der Austausch eines Phosphan- durch NHC-Liganden dar.[63-65]

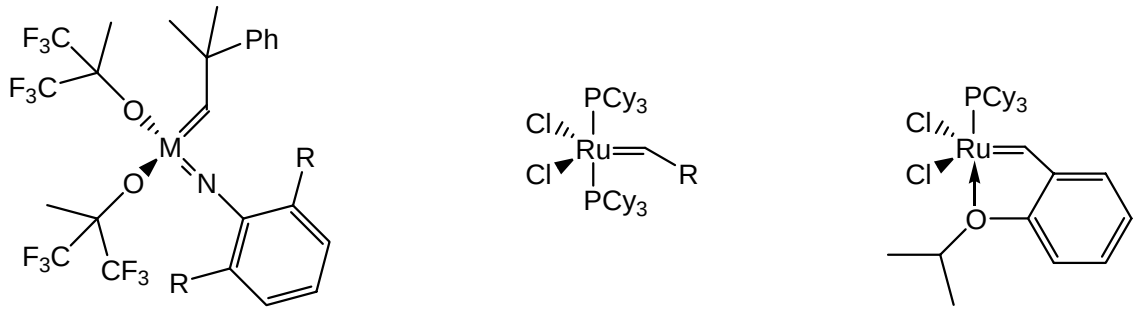


Abb. 1-7: Metathese-Katalysatoren

Die Weiterentwicklung der Komplexe und die Optimierung ihrer Katalysatoraktivität schreiten ständig weiter fort. Bezüglich der Reaktivität des Carben-Kohlenstoffatoms zeigt ein effektiver Olefin-Metathese-Katalysator ein Verhalten, dass zwischen den beiden Extremen (nukleophiles Carben-C-Atom → Fischer-Carben-Komplexe bzw. elektrophiles Carben-C-Atom → Schrock-Carben-Komplexe) liegt.

2005 erhielten *Schrock*, *Grubbs* und *Chauvin*, dessen Untersuchungen zur Aufklärung des Metathesemechanismus beitrugen, für ihre Arbeiten den Nobelpreis.

1.2.3 N-heterocylische Carben-Komplexe

Bei den N-heterocyclischen Carben-Komplexen (NHC-Komplexe, Abb. 1-8) handelt es sich um eine spezielle Klasse von Carben-Komplexen. Man kann sie auch als besondere Art der Fischer-Carben-Komplexe ansehen.[42]

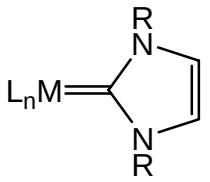


Abb. 1-8: Allgemeine Form eines N-heterocyclischen Carben-Komplexes

Allerdings gibt es einige gravierende Unterschiede. Während die Carben-Liganden von Fischer-Carben-Komplexen als freie Spezies nicht stabil sind, können N-heterocyclische Carbene (meist Imidazol-2-ylidene und verwandte Vertreter) aufgrund der zum Carben-Kohlenstoffatom vicinalen Stickstoffatome isoliert werden. Einerseits führt der starke σ-Akzeptor-Effekt der Stickstoffatome zur Absenkung des σ-Orbitals, welches vom freien Elektronenpaar am Carben-C-Atom besetzt ist, während andererseits die N-Elektronenpaare durch π-Wechselwirkung mit dem C(p_z)-Orbital das Elektronendefizit am Carben-Kohlenstoffatom verringern.[1, 66, 67]

NHC´s sind starke σ-Donoren und aufgrund dessen in der Lage sowohl mit Übergangsmetallen in niedriger als auch in hoher Oxidationsstufe starke Bindungen einzugehen. Aufgrund ihres starken σ-Donorcharakters wurde zunächst angenommen, dass es sich bei der Metall-NHC-Bindung um eine reine σ-Donor-Bindung handelt. Inzwischen gibt es jedoch zahlreiche Studien die das Auftreten von π-Wechselwirkungen in NHC-Komplexen belegen.[42, 68-71] Die Art und der Anteil der Wechselwirkung hängen dabei stark vom Metall-Ligand-Fragment ab. *Meyer et al.* konnten zeigen, dass in NHC-Komplexen von elektronenreichen d^{11}-Metallen der NHC-Ligand als π-Akzeptor fungiert und somit in der Lage ist Elektronendichte von den d^{11}-Metallen aufzunehmen ($d \rightarrow \pi^*$-Rückbindung, Abb. 1-9).[70, 72, 73] Die Ergebnisse von EDA-Rechungen (EDA = Energy Decomposition Analysis) suggerieren, dass die π-Rückbindung in diesen d^{11}-NHC-Komplexen nicht wesentlich geringer ist als die in klassischen Fischer-Carben-Komplexen mit zwei π-Donor-Gruppen.[71]

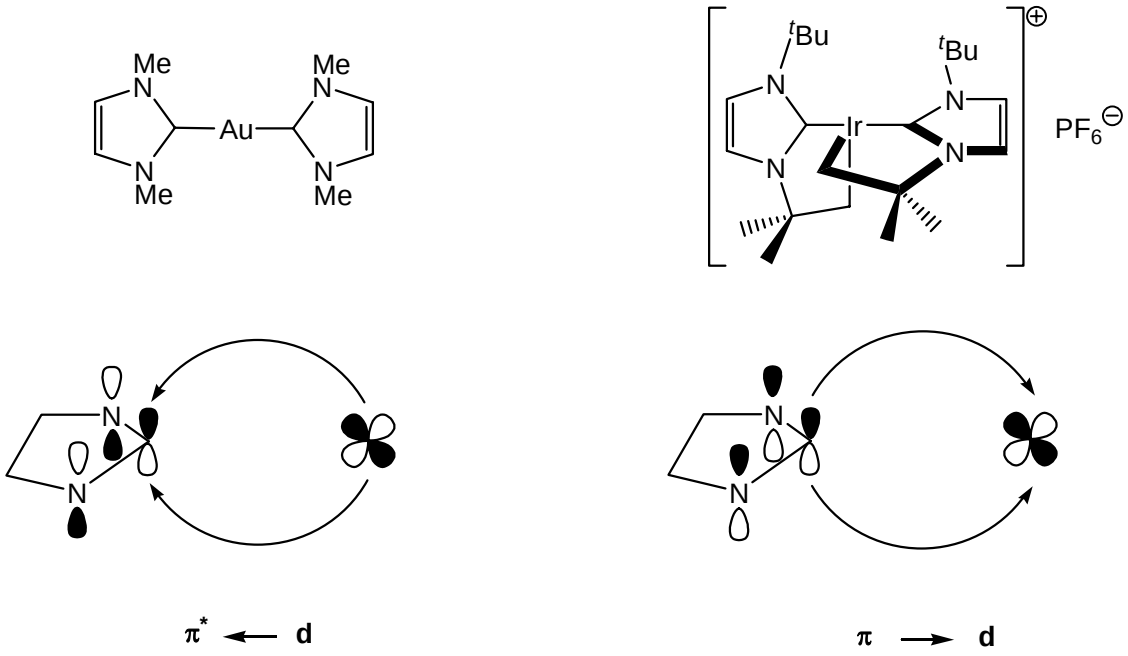


Abb. 1-9: π-Wechselwirkungen in NHC-Komplexen

Die ungewöhnlich hohe Stabilität des 14e- Komplexes $[Ir(Im^tBu´)_2]PF_6$ kann dagegen auf die Fähigkeit des NHC-Liganden als π-Donor zu agieren und Elektronendichte von einem gefüllten π-Orbital in die leeren d-Orbitale der Iridiums zu transferieren (π → d-Bindung) zurückgeführt werden (Abb. 1-9).[74, 75]

Die Pionierarbeit auf dem Gebiet der NHC-Carben-Komplexen stammt von H.-W. Wanzlick[76] und K. Öfele (Abb. 1-10).[77] Beide entwickelten Synthesestrategien, in denen die Base, die zur Deprotonierung des Imidazoliumsalzes dient, bereits das Metall für die Komplexierung enthält. Auf diese Weise können NHC-Komplexe ohne Isolierung des freien Carbens erhalten werden.

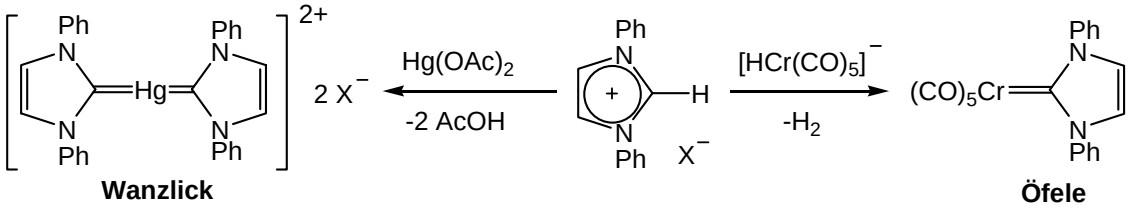


Abb. 1-10: Wanzlick- und Öfele-Carben-Komplexe

Die Isolierung eines stabilen NHC´s gelang *Arduengo et al.* erst 1991 mit der Einführung von sterisch stark anspruchsvollen Adamantyl-Substituenten an den Stickstoffatomen im 1,3-Imidazolyliden.[78] Diese Publikation bildete den „Startschuss“ für die Synthese einer Vielzahl von N-heterocyclischen Carbenen.

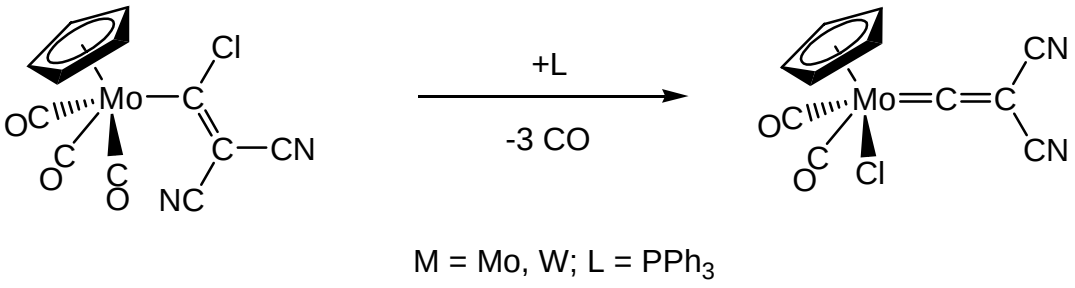
Aufgrund der starken σ-Bindung der NHC-Liganden zum Metall und der π-Wechselwirkung der Stickstoffatome mit dem Carbenkohlenstoffatom sind diese sowohl gegenüber nukleophilen als auch elektrophilen Angriffe ziemlich resistent. Viele Untersuchungen zeigen, dass NHC-Liganden stärkere σ-Donoren als selbst die elektronenreichsten Phosphane sind und dass die Metall-C(NHC)-Bindung stabiler als die Metall-Phosphan-Bindung ist.[70, 79-82] Diese beiden Eigenschaften machen die NHC-Liganden zu hervorragenden Zuschauer-Liganden (spectator-ligands) in der Homogenkatalyse. Das bekannteste Beispiel ist der in der Olefinmetathese verwendete Grubbs-Katalysator der 2. und 3. Generation.[67, 83, 84]

Auf die Rolle der NHC-Komplexe in der Katalyse wird in Kapitel 6 noch näher eingegangen.

1.3 Vinyliden-Komplexe

Die nächst höheren Homologen der Carben-Komplexe sind die Vinyliden-Komplexe.[85-91] Sie können auch als ungesättigte Carben-Komplexe bezeichnet werden. *R. B. King* und *M. Saran*[92] erhielten 1972 bei dem Versuch, die drei

Carbonyl-Liganden in $[Cp(CO)_3Mo\text{-}C(Cl)=C(CN)_2]$ gegen Triphenylphosphan auszutauschen, durch Wanderung des Chloro-Liganden vom C_α-Atom an das Metall den ersten terminalen Dicyanovinyliden-Komplex $[Cp(Cl)(PPh_3)_2Mo=C=C(CN)_2]$ (Abb. 1-11).



M = Mo, W; L = PPh_3

Abb. 1-11: Darstellung des ersten terminalen Vinyliden-Komplexes

Vinylidene sind in freiem Zustand hochreaktiv (Lebensdauer im freien Zustand: ca. 10^{-10} s), können jedoch durch Koordination an ein Übergangsmetall stabilisiert und somit handhabbar gemacht werden. Die Isolierung eines freien Vinylidens ist bisher noch nicht gelungen.

1.3.1 Synthese von Vinyliden-Komplexen

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde eine Reihe von Synthesrouten für Vinyliden-Komplexe entwickelt. Die drei wichtigsten und am häufigsten verwendeten Verfahren basieren auf

(i) Alkin-Komplexen,

(ii) Alkinyl-Komplexen und

(iii) Carben-Komplexen

als Ausgangsverbindungen.

(i) Isomerisierung von Alkinen in der Koordinationssphäre von Metallen

Vinylidene sind Tautomere von 1-Alkinen und können somit prinzipiell durch einen 1,2-H-Shift des Alkin-Protons von C(1) zu C(2) gebildet werden. Für die Isomerisierung von freien Alkinen zu Vinylidenen werden allerdings hohe Energiebeiträge benötigt, da Alkine thermodynamisch stabiler sind als Vinylidene (ΔH (HC≡CH $\rightleftharpoons$:C=CH) = 180 kJ mol^{-1}).[90, 93] Durch Koordination an ein Übergangsmetall können diese Energieunterschiede weitgehend nivelliert werden. In Abhängigkeit vom Metall-Ligand-Fragment können Vinyliden-Komplexe entweder geringfügig weniger, gleich oder stabiler als die entsprechenden Alkin-Komplex-Isomere sein. Die Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung von Alkinen in der Koordinationssphäre von Metallen ist häufig nur gering. Die erste Alkin/Vinyliden-Isomerisierung an einem d^4-Metall gelang *B. A. Young et al.*[94] beim kationischen Alkin-Komplex $[Cp(PMe_2Ph)_2Mo(HC{\equiv}C^tBu)]^+$ unter CO-Atmosphäre. Zunächst wurde angenommen, dass die Isomerisierung analog zur Tautomerisierung des freien Alkins über eine Annäherung des Metalls an das C_α-Atom und simultanem 1,2-H-Shift vom C_α-Atom zum C_β-Atom stattfindet (Mechanismus **1A**, Abb. 1-12). Auf der Basis von photochemischen Studien an Mangan- und Rhodium-Vinyliden-Komplexen schlugen *Antonova et al.* einen anderen Mechanismus für die Isomerisierung vor.[95, 96] Die oxidative Addition des 1-Alkins an das Metall liefert einen Hydrido-Alkinyl-Komplex, der anschließend durch einen 1,3-H-Shift zum Vinyliden-Komplex isomerisiert (Mechanismus **2**, Abb. 1-12). Insbesondere in protischen Lösungsmitteln kann noch ein Deprotonierungs/Protonierungsmechanismus für die Isomerisierung in Betracht gezogen werden (Mechanismus **3**, Abb. 1-12).[97]

Welcher der drei Mechanismen abläuft, hängt u. a. stark vom Metall-Ligand-Fragment ab in dessen Koordinationssphäre die Isomerisierung eines Alkins zu einem Vinyliden stattfindet.[97, 98] Erste Hückel-Rechnungen von *Silvestre* und *Hoffmann* über die Acetylen-Vinyliden-Isomerisierung an $[Cp(CO)_2Mn]$ ergaben

eine hohe Aktivierungsbarriere für den 1,3-H-Shift (Mechanismus **2**) und legten damit den direkten 1,2-H-Shift (Mechanismus **1A**) für die Isomerisierung nahe.[99] Spätere DFT-Rechnungen von *De Angelis, Sgamellotti* und *Re* am selben System unterstützen dieses Ergebnis.[93]

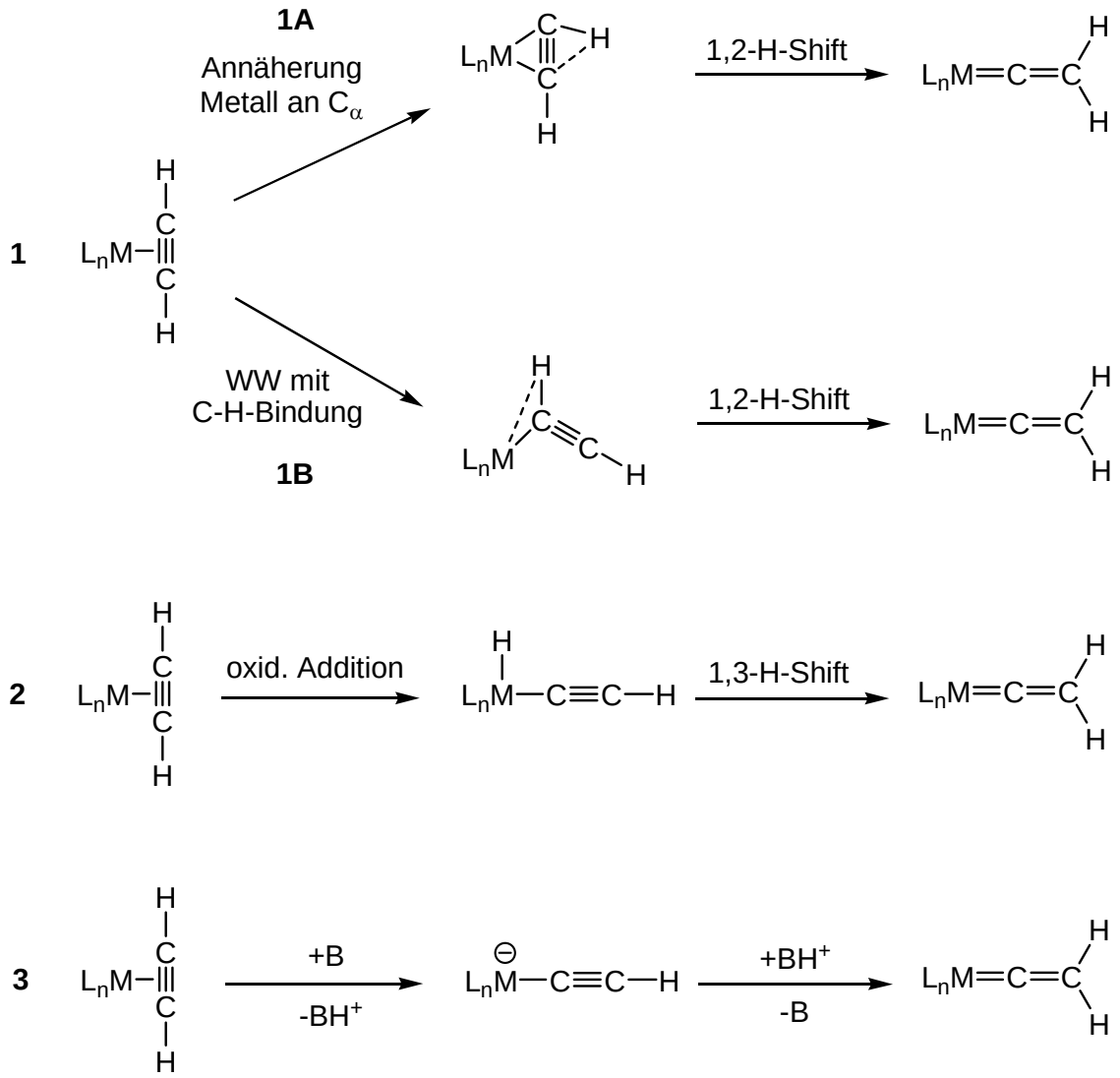


Abb. 1-12: Mögliche Reaktionsmechanismen der Alkin-Vinyliden-Komplex Isomerisierung

Theoretische Berechnungen von *Wakatsuki et al.* ergaben im Einklang mit experimentellen Befunden, dass auch für d^6-Ruthenium(II)-Komplexe der 1,2-H-Shift kinetisch bevorzugt abläuft.[100] Statt einer Annäherung des Metalls an das C_α-Atom wird jedoch eine η^2-Wechselwirkung des Metalls mit derjenigen

C-H-Bindung angenommen, die anschließend den 1,2-H-Shift vollzieht (Mechanismus **1B**, Abb. 1-12). Eine oxidative Addition für d^6-Metalle wie Mangan(I) oder Ruthenium(II) scheint aufgrund des dafür benötigen Wechsel der elektronischen Konfiguration des Metalls von d^6 zu d^4 erschwert. Bei d^8-Metallen wie Rhodium(I), Iridium(I) oder Cobalt(I) würde eine oxidative Addition zu einem bevorzugten Konfigurationswechsel von d^8 zu d^6 führen. Tatsächlich sind einige Beispiele von Alkin-Vinyliden-Isomerisierungen an diesen Metallen bekannt, in denen Hydrido-Alkinyl-Intermediate nachgewiesen oder sogar isoliert werden konnten.[101-106] Die Umwandlung des Hydrido-Alkinyl-Komplexes in den Vinyliden-Komplex kann anstelle eines intramolekularen 1,3-H-Shifts auch intermolekular verlaufen (Abb. 1-13).[107] Ab-initio-Rechnungen legen ein solcher bimolekularen Mechanismus für die Reaktion von [Cl(PH_3)Rh(HC≡CH)] bzw. [Cl(P^iPr_3)Rh(HC≡CH)]nahe. Der Wasserstoff wandert dabei als Proton vom Metall des einen Moleküls zum C_β-Atom des zweiten Moleküls.

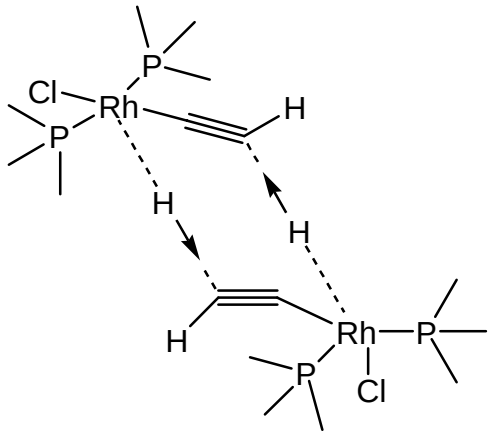
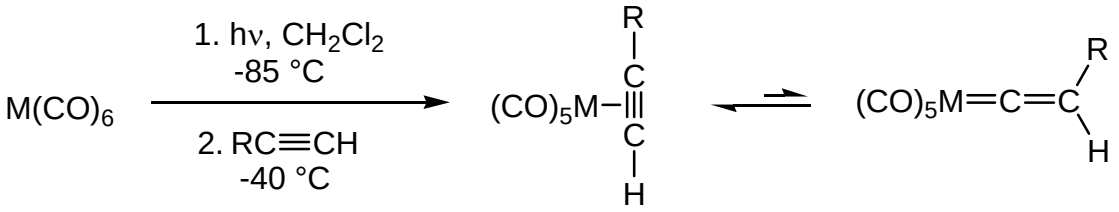


Abb. 1-13: Intermolekulare H-Wanderung in [Cl(PH_3)Rh(HC≡CH)]}

Die Isomerisierung von Alkinen in der Koordinationssphäre eines Metalls ist auch der favorisierte Weg, um Pentacarbonylwolfram- und chrom-Vinyliden-Komplexe darzustellen (Abb. 1-14).[108-112] Der nach photochemischer

Aktivierung von $[M(CO)_6]$ und anschließender Umsetzung mit Alkinen erhaltene η^2-Alkin-Komplex kann in einigen Fällen isoliert werden.[112]



M = Cr, W
R = Ph, C_6H_4Me-*p*, C_6H_4Cl-*p*, C_6H_4Br-*p*, ^{t}Bu, c-Hex, CO_2Me, $C(=CH_2)Me$, CH=C(OMe)H

Abb. 1-14: Darstellung von Pentacarbonylvinylidenwolfram- und chrom-Komplexen über Isomerisierung eines Alkins in der Koordinationssphäre des Metalls

Der entsprechende Vinyliden-Komplex kann jedoch nur indirekt über Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass der Vinyliden-Komplex mit dem Alkin-Komplex im Gleichgewicht liegt und dieses erst durch Zugabe weiterer Reagenzien auf die Seite des Vinyliden-Komplexes verlagert wird.

(**ii**) Addition von Elektrophilen an Metallalkinyl-Komplexe

Das β-Kohlenstoffatom in Alkinyl-Komplexen ist ein nukleophiles Zentrum und sollte somit leicht Elektrophile addieren. *Davison et al*[113] setzten diese Idee erstmals mit anionischen Ethinyl-Komplexen von d^6-Metallen und Protonensäuren um. *Solar et al.*[114] gelang es 1979, durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall mittels Cp- und Phosphan-Liganden und der damit verbundenen Stabilisierung des Vinyliden-Komplexes, das Vinylidenkation $[Cp(CO)(PPh_3)Fe=C=CHPh)]^+$ zu isolieren. Alkylierung eines ähnlich gebauten

Eisenalkinyl-Komplexes mit Fluorsulfonsäuremethylester führte zum ersten Dialkylvinyliden-Komplex (Abb. 1-15).[115]

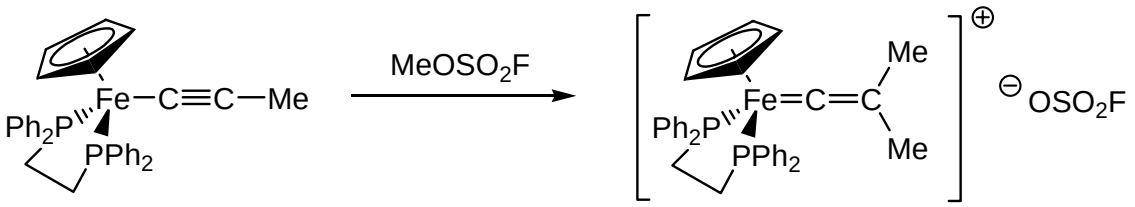


Abb. 1-15: Darstellung eines Dialkylvinyliden-Komplexes durch Alkylierung

Mayr et al. zeigten erstmals 1984, dass auch Pentacarbonyl(alkinyl)wolframate mit starken Alkylierungsmitteln zu isolierbaren Vinyliden-Komplexen umgesetzt werden können (Abb. 1-16).[116] Weitere Untersuchungen von *J.-O. Podschadly* in der Arbeitsgruppe von *H. Fischer* ergaben, dass nur elektronenreiche Alkyl-substituierte Alkinyl-Komplexe mit einer ausreichend hohen Elektronendichte am C_β-Atom alkyliert werden können. Phenyl-Gruppen in dieser Position setzten die Elektronendichte zu stark herab. Aryl-substituierte Vinyliden-Komplexe sind daher auf diesem Weg nicht zugänglich.[117]

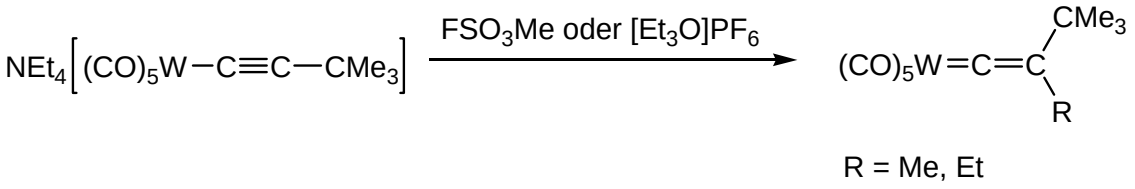


Abb. 1-16: Pentacarbonylvinylidenwolfram-Komplex aus Alkinyl-Komplex durch Alkylierung

Ipaktschi et al. transferierten diese Darstellungsmethode auf Vinyliden-Komplexe mit einem [Cp(CO)(NO)M]-Motiv (M = W, Mo).[118, 119] Variation der Elektrophile im zweiten Schritt führt nicht immer zum entsprechenden Vinyliden-Komplex. Durch Reaktion des Acetylid-Komplexes mit Allylhalogenen entstehen η^3-Allyl-Komplexe[120], während bei der Umsetzung

mit Ethyliodacetat bzw. 1,2-Diiodethan und anschließender Protonierung Oxametallacylopentadienyl-Komplexe[121, 122] gebildet werden (Abb. 1-17).

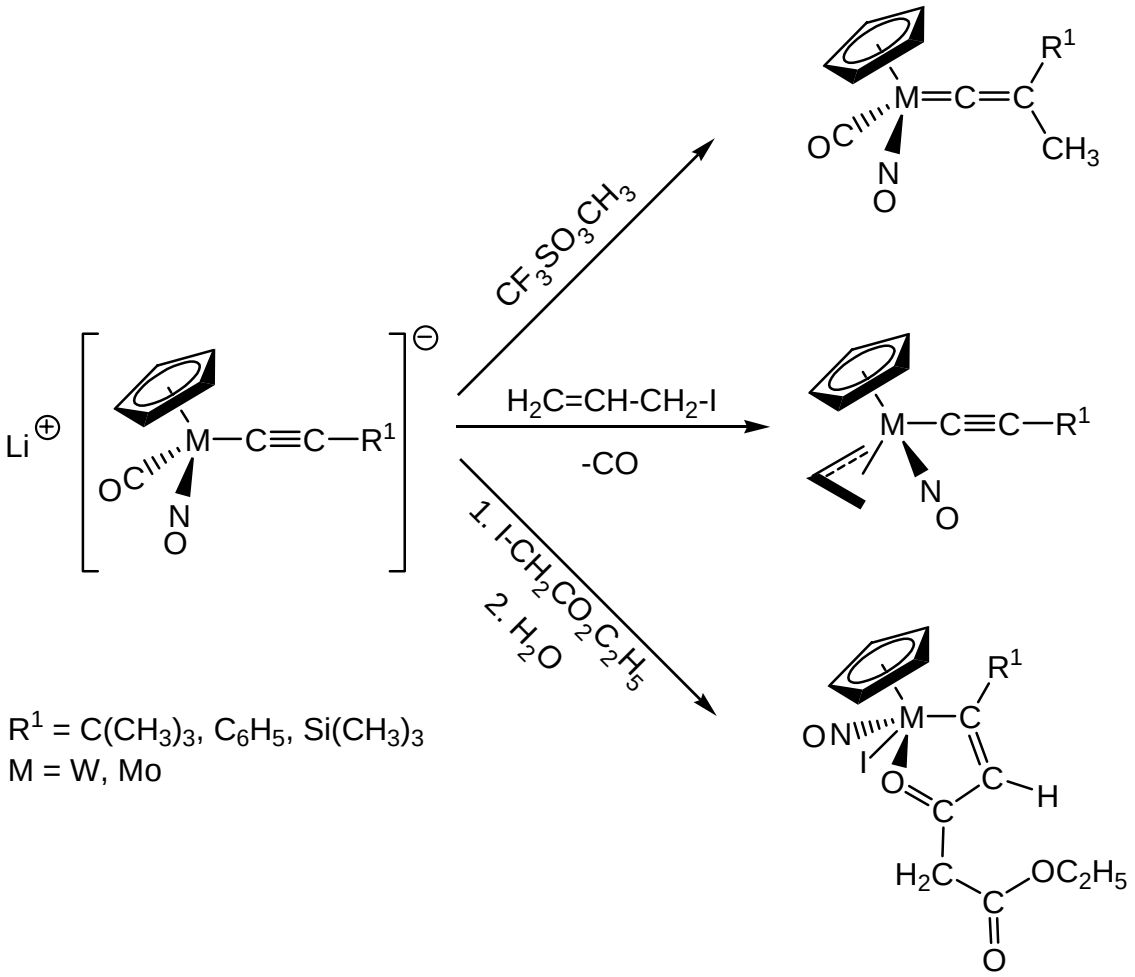


Abb. 1-17: Reaktionen von [Cp(CO)(NO)M]-Alkinyl-Komplexen mit elektrophilen Reagenzien

(**iii**) Synthese aus Carben-Komplex-Vorstufen

Die erste Synthese eines Vinyliden-Komplexes aus einem Carben-Komplex wurde von *R. P. Hughes et al.*[123, 124] für kationische Eisenvinyliden-Komplexe beschrieben (Abb. 1-18). Zunächst erfolgt ein elektrophiler Angriff des Trifluormethansulfonsäureanhydrids am Acyl-Sauerstoffatom. Die Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure aus dem resultierenden Carben-Komplex liefert den Vinyliden-Komplex. Dabei ist noch ungeklärt, ob es sich bei der Eliminierung um einen zweistufigen Mechanismus (Deprotonierung

zum Vinylether-Komplex und Austritt der guten Abgangsgruppe $CF_3SO_3^-$) oder um eine konzertierte Eliminierung handelt. Als Zentralmetalle können auch Mangan[123] und Rhenium[125, 126] verwendet werden.

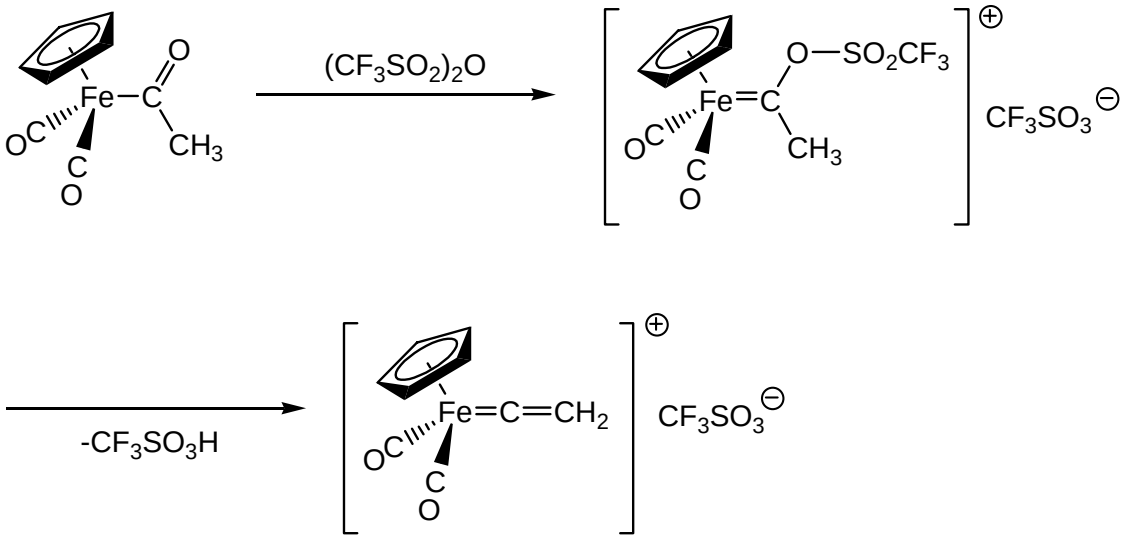


Abb. 1-18: Darstellung eines kationischen Eisenvinyliden-Komplexes aus einem Acyl-Komplex via Carben-Komplex

Fischer et al. gelang es, auf einem vergleichbaren Weg aus Acylchromaten Pentacarbonylvinyliden-Komplexe darzustellen (Abb. 1-19).[127]

Statt Trifluormethansulfonsäureanhydrid kann auch das mildere Trifluoressigsäureanhydrid verwendet werden. Die entstehende freie Trifluoressigsäure wird mit der nicht-nukleophilen Base 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) abgefangen. Das Acylchromat wird durch Reaktion von dianionischem Pentacarbonylchromat mit β-H-tragenden Säurechloriden R_2CH-COCl erhalten. Der Zugang zum dianionischem Pentacarbonylchromat ist nur unter Verwendung des hochreaktiven Kaliumgraphits C_8K mit Hexacarbonylchrom möglich, was den präparativen Wert dieser Synthese stark einschränkt. Hinzu kommt, dass auf diese Weise nur Chromvinyliden-Komplexe dargestellt werden können.

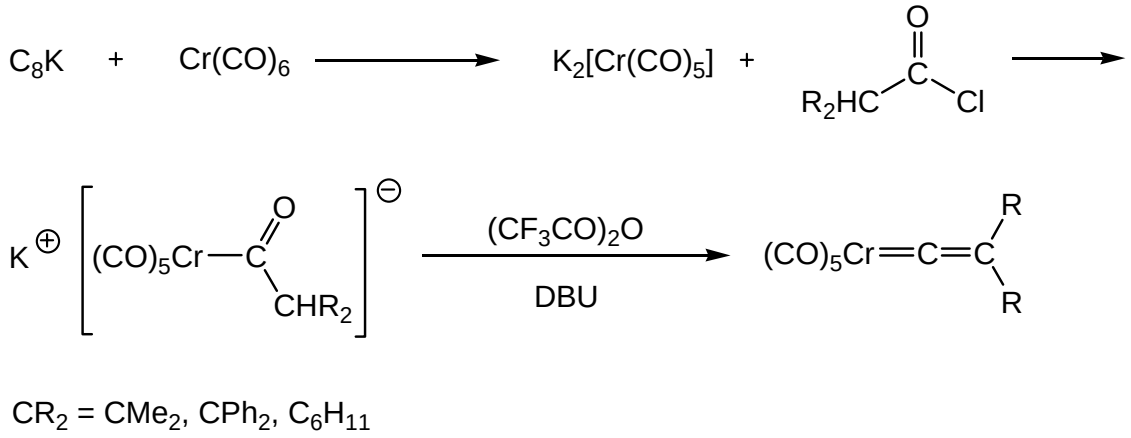


Abb. 1-19: Darstellung von Pentacarbonylvinylidenchrom-Komplexen aus Kaliumchromat und Säurechlorid

Die Synthese eines Diphenylvinylidenwolfram-Komplexes gelang bisher auch durch W=C/C=N-Metathese bei der Reaktion von Benzyliden(pentacarbonyl)-wolfram mit Triphenylketenimin (Abb. 1-20).[128]

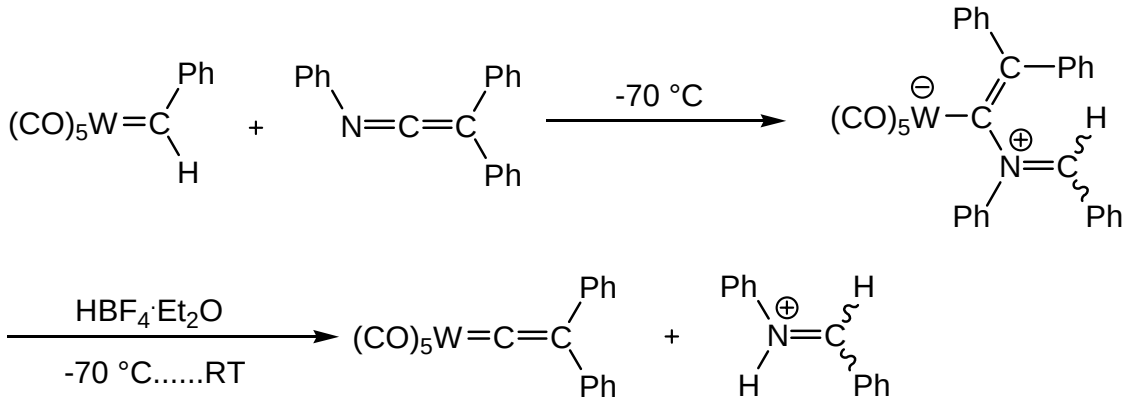


Abb. 1-20: Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)wolfram aus einem Benzyliden-Komplex und Triphenylketenimin

Der Addition des Ketenimins über das N-Atom an das Benzyliden-Kohlenstoffatom folgt bereits bei -70 °C die rasche Umlagerung zu einem α-Imin-Addukt eines Vinyliden-Komplexes. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur reagiert dieser zwitterionische Komplex zu einem Gemisch

aus dem Diphenylvinyliden-Komplex, Phenylbenzylidenamin und einem Azetidinyliden-Komplex. Zugabe von HBF_4*Et_2O vor der Erwärmung führt zur Protonierung des Imins und verhindert dessen Angriff am Vinyliden-Komplex, so dass dieser als Hauptprodukt isoliert werden kann. Limitiert wird diese Synthese allerdings durch den erschwerten Zugang zu Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram.[129]

1.3.2 Struktur von Vinyliden-Komplexen

Die Stabilisierung von Vinylidenen durch Koordination an ein Metallzentrum lässt sich analog zu den Fischer-Carben-Komplexen durch Ausbildung einer Kohlenstoff → Metall-σ-Donor-Bindung (Hinbindung) und einer Rückbindung vom Metall zum Ligand erklären, wobei die Rückbindung aufgrund des starken π-Akzeptor–Charakters des Vinyliden-Liganden besonders stark ausgeprägt ist (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell).

Das Korrelationsschema verdeutlicht am Beispiel von $[(CO)_5Cr=C=CH_2]$ die Bindungsverhältnisse (Abb. 1-21).[130] Die C_2H_2-Ebene kann sowohl ekliptisch als auch gestaffelt zu den *cis*-CO-Liganden angeordnet sein. Da die berechnete Energiedifferenz der beiden Konformeren nur bei etwa 1 kJ mol^{-1} liegt, wurde nur die ekliptische Form berücksichtigt.

Das Pentacarbonylmetall-Fragment ist pseudooktaedrisch und besitzt C_{4v}-Symmetrie. Sein LUMO weist a_1-Symmetrie auf, die beiden gefüllten Orbitale b_1 und b_2 haben d_π-Charakter. Die oben erwähnte Hinbindung beruht auf der Wechselwirkung des leeren Metall-a_1-Orbitals (LUMO) mit dem gefüllten a_1-Orbital des Vinyliden-Liganden (HOMO). Die Rückbindung beruht auf der Wechselwirkung der beiden energetisch höchstliegenden Orbitale des Metalls (b_1 und b_2) mit den zwei niedrigsten unbesetzten π^*-Orbitalen des Vinyliden-Liganden, welche b_1 und b_2-Symmetrie besitzen. Dabei ist das b_2-Orbital

(LUMO) im größeren Umfang an der Rückbindung beteiligt als das energetisch höher liegende b_1-Orbital (LUMO+1).

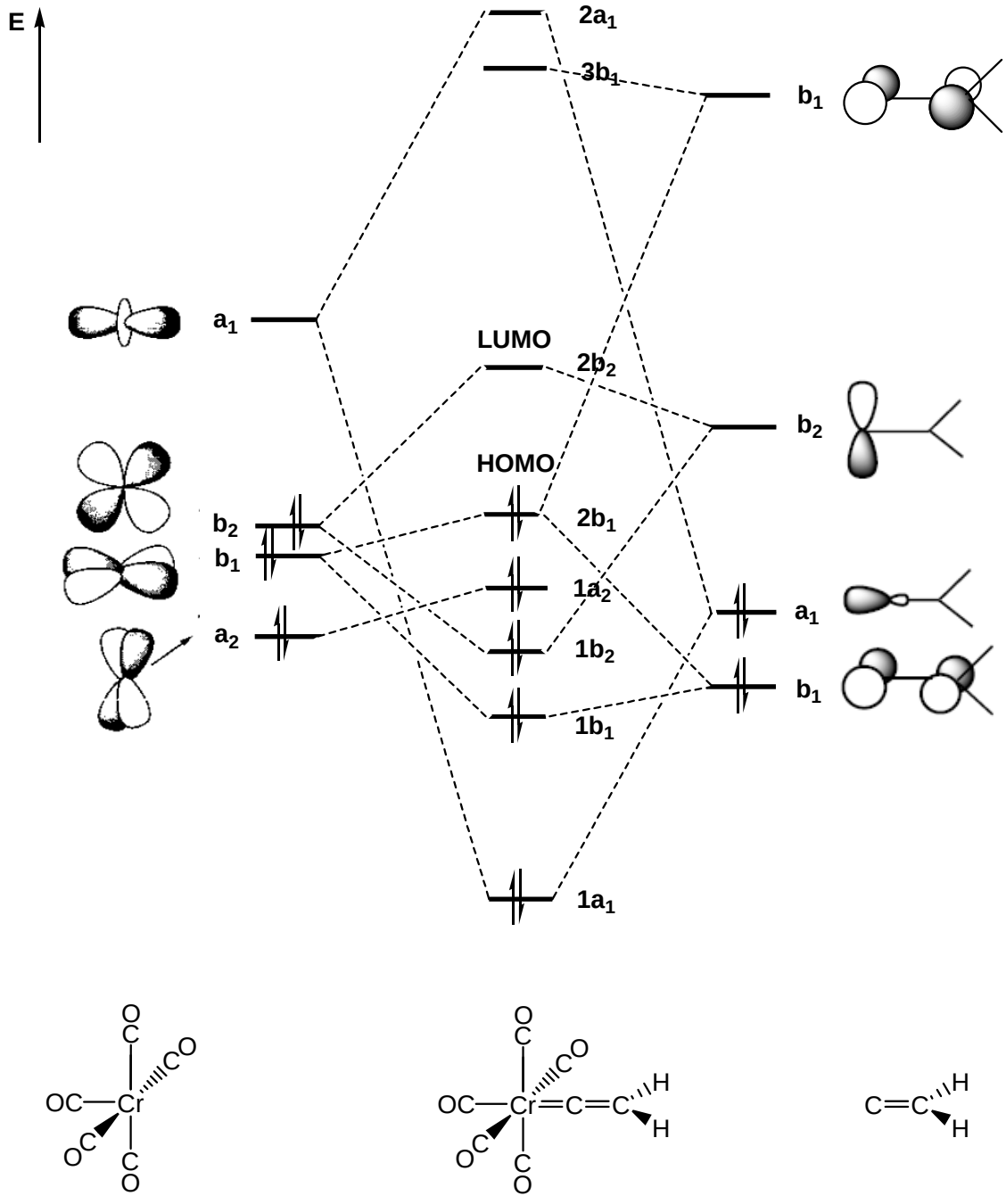


Abb. 1-21: Orbitalwechselwirkungsdiagramm für den Modellvinyliden-Komplex $[(CO)_5Cr=C=CH_2]$

π-Akzeptor-Substituenten wie z. B. Nitro-Gruppen am C_β-Atom tragen durch Absenkung von LUMO und LUMO+1 zu einer Stärkung der Rückbindung und

damit zur Stabilisierung des Vinyliden-Komplexes bei.[131] Umgekehrt wird durch π-Donor-Substituenten des b_1-Orbital energetisch angehoben und somit die Stabilität von Vinyliden-Komplexen erniedrigt.

Die Darstellung der Orbitalkoeffizienten des LUMOs und HOMOs von $[(CO)_5Cr=C=CPh_2]$ verdeutlichen die starke C_α- bzw. C_β-Lokalisation der Orbitale. Aus der errechneten Orbitalkoeffizientenverteilung ergibt sich, dass das HOMO zu 49.7% am Metall und zu 22% an C_β, das LUMO hingegen zu 12.5% am Metall und zu 58.2% an C_α lokalisiert ist. Das LUMO ist ein „in-plane"-Orbital, liegt also in der Ligandenebene (Abb. 1-22). Aus der Verrechnung der Mullikan-Ladungsdichteverteilung folg eine positive Ladungsdichte am Metall (+0.60) und eine negative Ladungsdichte an C_β (-0.34).[130, 132]

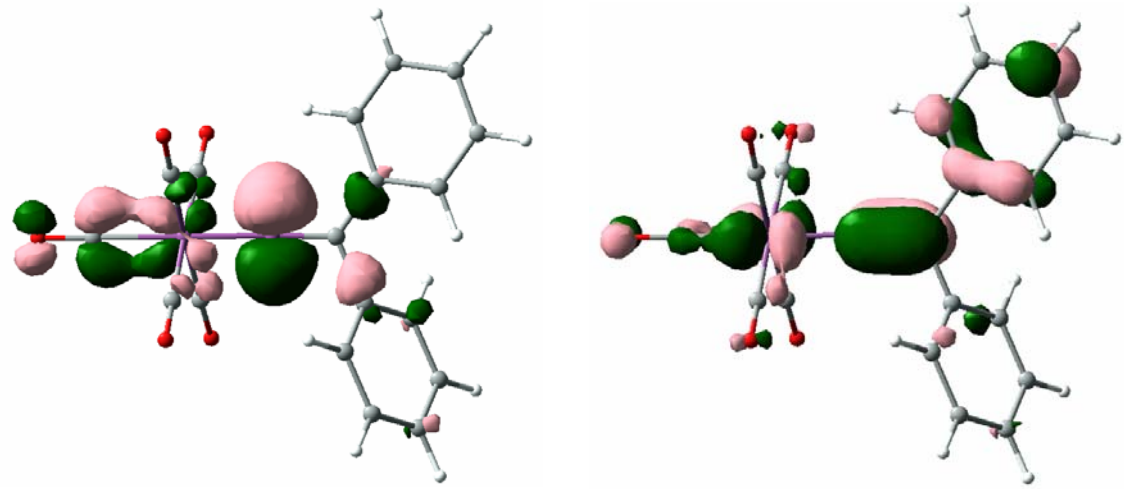


Abb. 1-22: Orbitalkoeffizientenverteilung von LUMO (links) und HOMO (rechts) von $[(CO)_5Cr=C=CPh_2]$

Die Reaktivität der Vinyliden-Komplexe ist Grenzorbital-kontrolliert. Nukleophile Angriffe finden am C_α-Atom statt, während Elektrophile an das C_β-Atom addieren. Weiterführende theoretische Untersuchungen[131] zeigen, dass die Art der Substituenten am C_β-Atom die Regioselektivität des nukleophilen und elektrophilen Angriffs nicht verändern. π-Akzeptor-

Liganden wie z. B. Nitro-Gruppen führen jedoch durch Absenkung des LUMOs zu einer erhöhten Reaktivität des Vinyliden-Komplexes gegenüber Nukleophilen. Aufgrund limitierter Zugänglichkeit für Vinyliden-Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten konnten diese Annahmen bisher noch nicht durch experimentelle Befunde bestätigt werden.

Die Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in den spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Daten verschiedener Vinyliden-Komplexe wider.[89, 91] Das ^{13}C-Signal vom C_α-Atom ist wegen des Elektronendefizits stark tieffeldverschoben und erscheint zwischen δ = 320 – 380 ppm, während das Signal des C_β-Atoms bei δ = 118 – 142 ppm liegt. Typische Werte für die $\nu(C_\alpha{=}C_\beta)$-Streckschwingung im IR-Spektrum liegen im Bereich von 1590 und 1660 cm^{-1}. Die M=C-Bindung ist aufgrund des großen π-Akzeptor-Effekts des Vinyliden-Liganden und des damit verbundenen starken Transfers von Elektronendichte vom Metall in die π^*-Orbitale sehr kurz (1.74 – 1.98 Å). Die Länge der $C_\alpha{=}C_\beta$-Bindung liegt je nach Komplex zwischen 1.25 – 1.41 Å. Die $M{=}C_\alpha{=}C_\beta$-Gruppe ist meist linear, der Winkel am C_α-Atom beträgt zwischen 167 – 180°.

1.3.3 Reaktionen von Vinyliden-Komplexen

In den letzten Jahren ist vermehrt das Auftreten von Vinyliden-Komplexen als aktive Intermediate bei verschiedenen katalytischen Prozessen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Ähnlich wie bei den Carben-Komplexen trägt die Isolierung, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von Vinyliden-Komplexen zum Verständnis und zur Aufklärung der Rolle dieser katalytisch aktiven Intermediate bei. Aufgrund ihrer Stabilität und des leichten Zugangs sind vor allem Ruthenium-Vinyliden-Komplexe untersucht worden. Die Reaktivität dieser Komplexe wird jedoch durch ihren überwiegend kationischen Charakter geprägt. Da sich das Auftreten der Intermediate nicht

auf kationische beschränkt, ist auch das Interesse an neutralen Vinyliden-Komplexen gestiegen.

(**i**) Reaktionen mit Elektrophilen

Während es für Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit Nukleophilen viele Beispiele gibt, sind Reaktionen mit Elektrophilen rar. Am weitesten verbreitet ist die Protonierung, die zur Bildung von Carbin-Komplexen führt. So reagiert der aus $[NEt_4][(CO)_5W\text{-}C{\equiv}C\text{-}R]$ (R = ^{t}Bu, Ph) und CF_3SO_3H gebildete Komplex $[(CO)_5W{=}C{=}CHR]$ in Anwesenheit von $[NEt_4]I$ mit einem weiteren Molekül CF_3SO_3H zu *trans*-$[I(CO)_4W{\equiv}C\text{-}CH_2R]$ (Abb. 1-23).[116] Diese Protonierungsform stellt die Umkehrreaktion zur Deprotonierung von Carbin-Komplexen dar, die auch zur Synthese von Vinyliden-Komplexen herangezogen werden kann.[133, 134]

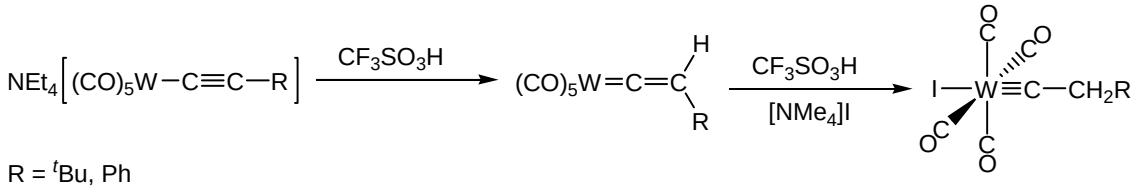
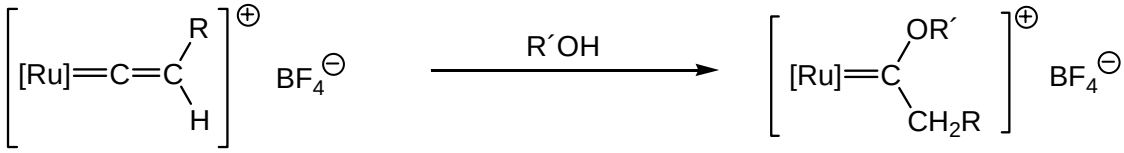


Abb. 1-23: Protonierung von Vinyliden-Komplexen zu Carbin-Komplexen

(**ii**) Reaktionen mit Nukleophilen

Klassische Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit Nukleophilen sind die Umsetzungen mit Aminen und Alkoholen.[135-138] Nach der im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktivität resultieren daraus Amino- bzw. Alkoxycarben-Komplexe. So reagiert $[(\eta^5\text{-}(C_9H_7)L_2Ru{=}C{=}CH_2][BF_4]$ (L_2 = 2 PPh_3, dppe) mit Methanol oder Ethanol in guten Ausbeuten zu $[(\eta^5\text{-}(C_9H_7)L_2Ru{=}C(OR)CH_3][BF_4]$ (R = Me, Et) (Abb. 1-24).[139]



für R = H und [Ru] = η^5-(C_9H_7)(dppe)Ru, R´ = Me, Et;
für R = Ph und [Ru] = η^5-(C_9H_7)(dppm)Ru, R´ = Me, Et

Abb. 1-24: Reaktion von Ruthenium-Vinyliden-Komplexen mit Alkoholen zu Alkoxycarben-Komplexen

Sowohl die Substituenten am C_β-Atom als auch die Liganden haben Einfluss auf die Reaktivität der Vinyliden-Komplexe. Trägt der Vinyliden-Ligand einen Phenylrest, entsteht zunächst kein Carben-Komplex. Erst der Austausch von dppe gegen dppm am Metallzentrum führt zum gewünschten Produkt.

Der „unsubstituierte" Vinyliden-Komplex [$(CO)_5W{=}C{=}CH_2$] kann nicht isoliert werden. Die Zugabe von Alkoholen bei der Bestrahlung von [$W(CO)_6$] in Gegenwart von 1-Alkinen führt direkt zum Alkoxycarben-Komplex (Abb. 1-25).[140]

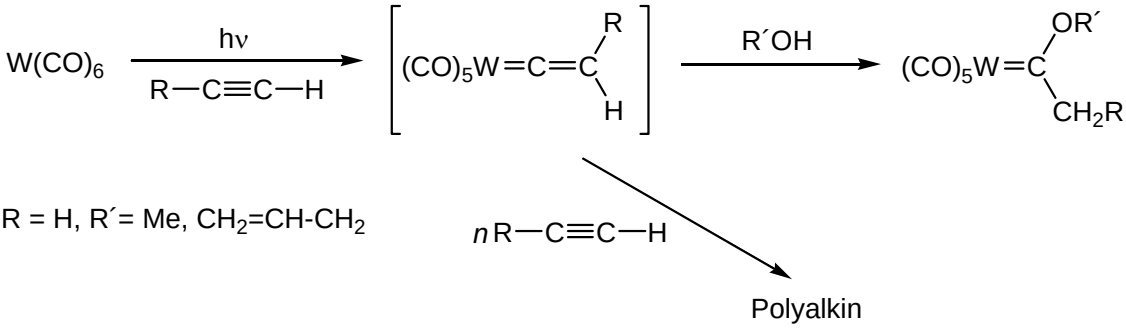
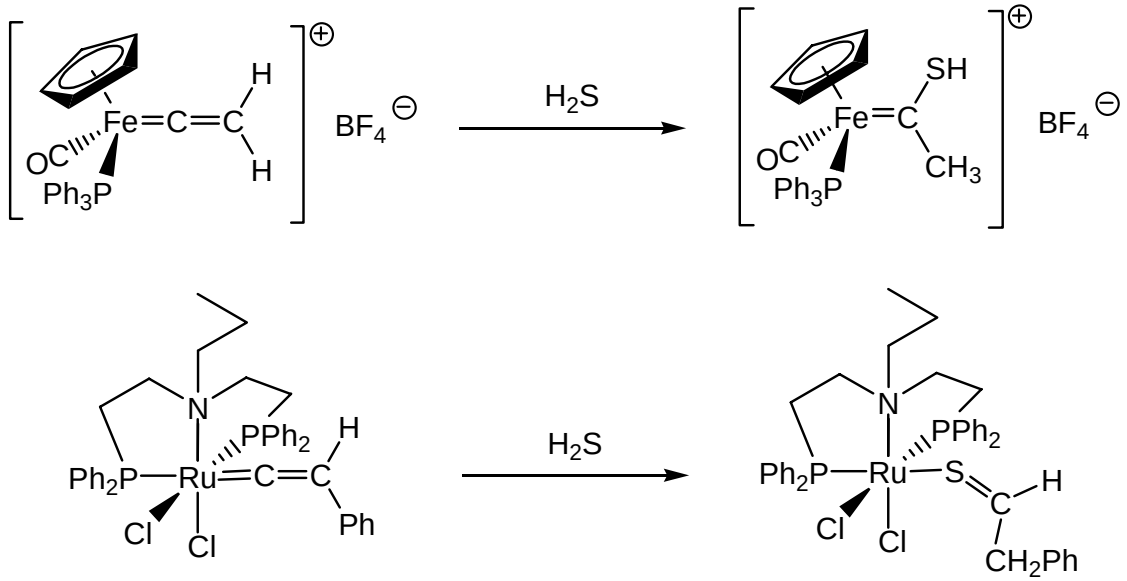


Abb. 1-25: Bildung von Alkoxycarben-Komplexe bei der Photolyse von [W(CO)$_6$] in Gegenwart von Alkinen und Alkoholen bzw. Polymerisation von Alkinen ohne Alkohole

Ohne Alkoholzugabe findet stattdessen eine photoinduzierte Polymerisation des Alkins in der Koordinationssphäre des Wolframs statt (siehe auch (**iv**) Katalytische Prozesse).[141]

Die Reaktion von Vinyliden-Komplexen mit H_2S verläuft unter regioselektiver Addition von H_2S an die C_α-C_β-Bindung des Vinyliden-Komplexes. Während bei [Cp(CO)(PPh_3)Fe=C=CH_2] der erwartete Carben-Komplex entsteht,[136] führt diese Addition im Fall von *fac*, *cis*-[(PNP)Cl_2Ru=C=C(H)Ph] zu *fac*, *cis*-[(PNP)Cl_2Ru{η^1-S=CH(CH_2Ph)] (Abb. 1-26).[142]



PNP = [$CH_3CH_2CH_2N(CH_2CH_2PPh_2)_2$]

Abb. 1-26: Reaktion von Vinyliden-Komplexen mit H_2S

Tertiäre Phosphane addieren an das α-Kohlenstoffatom von kationischen Vinyliden-Komplexen des Rheniums unter Bildung von Vinyl-Phosphonium-Salzen (Abb. 1-27).[125] Bei neutralen Vinyliden-Komplexen von z. B. Mangan führt der nukleophile Angriff des tertiären Phosphans zu zwitterionischen Komplexen, die durch Umsetzung mit HCl in π-Alken-Komplexe umgewandelt werden können (Abb. 1-27).[90]

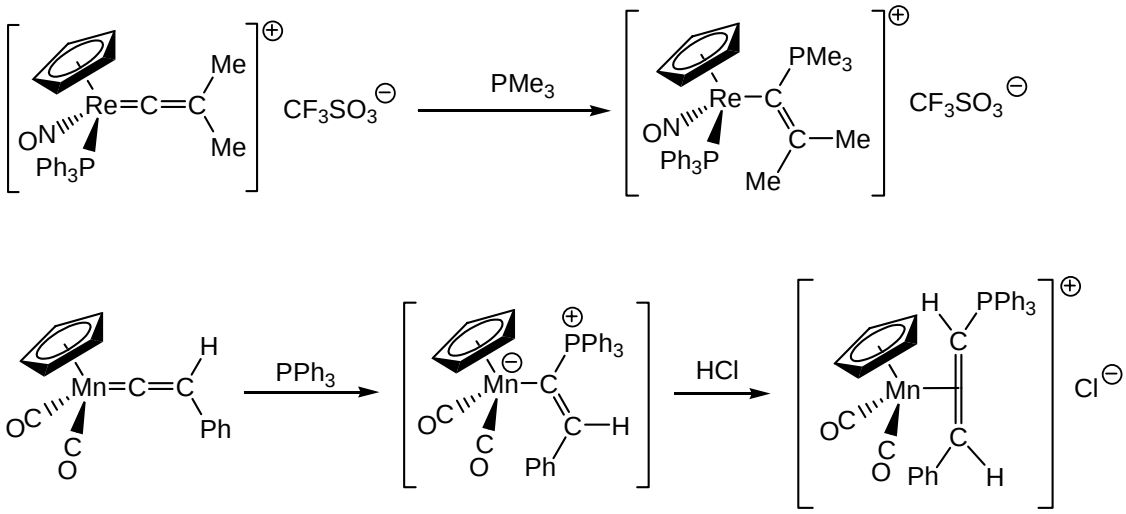


Abb. 1-27: Reaktion von kationischen und neutralen Vinyliden-Komplexen mit Phosphanen

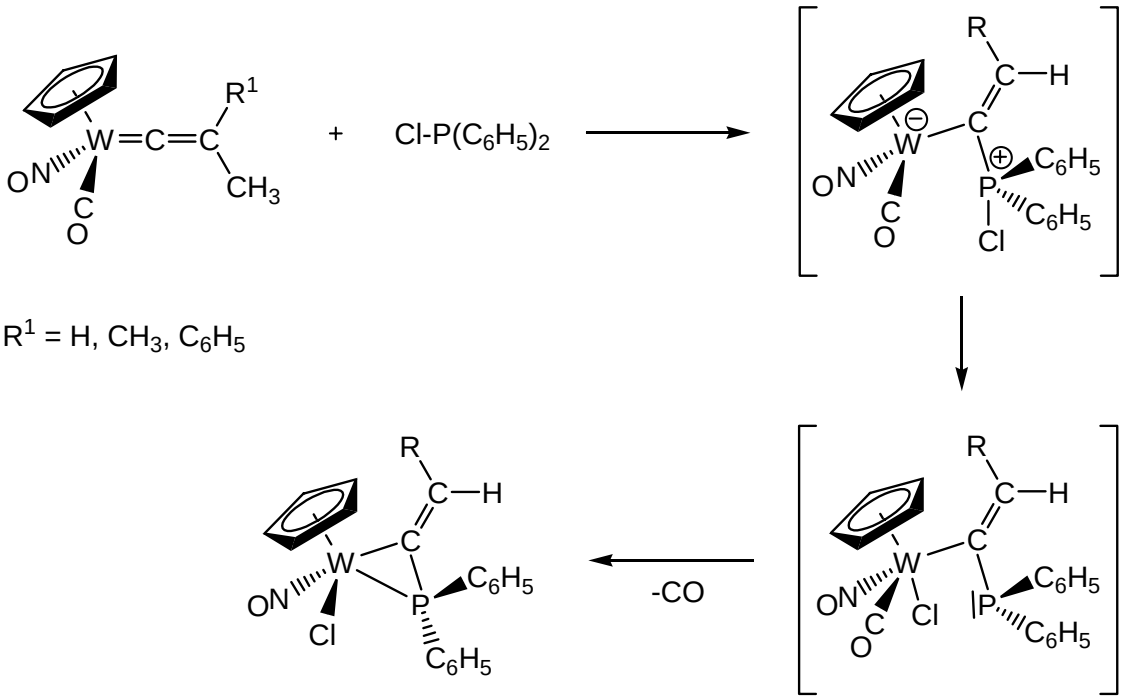


Abb. 1-28: Reaktionen von [Cp(CO)(NO)W]-Vinyliden-Komplexen mit Chlorphosphanen

Ipaktschi et al. erhielten beim Einsatz von Chlorphosphanen nach der erfolgten Addition an das C_α-Atom eine zusätzliche Koordination des Phosphors ans Metall (Abb. 1-28).[143]

(**iii**) Cycloadditionen

C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen von Vinyliden-Komplexen des Rutheniums, Osmiums oder Eisens mit Alkinen verlaufen zum größten Teil unter Dimerisierung zu Buteninyl-Komplexen. Eine solche Alkin-Kupplungsreaktion beschrieben *Che et al.* bei Ruthenium-Komplexen, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3tacn) als Ligand beinhalten.[144] $[(Me_3tacn)(PMe_3)(F_3CCO_2)Ru{=}C{=}CH(R)][PF_6]$ (R = Ph, *p*-Tolyl) reagiert mit RCCH und KOH in Methanol zu $[(Me_3tacn)(PMe_3)Ru\{\eta^3\text{-}RC_3{=}C(R)H][PF_6]$ (Abb. 1-29). Es wird angenommen, dass zunächst durch Deprotonierung des Vinyliden-Liganden und Anlagerung des Alkins ein (η^2-RCCH)(σ-Acetylid)-Komplex gebildet wird. Anschließende Isomerisierung des Alkins zum (Vinyliden)(σ-Acetylid)-Intermediat und Insertion des Acetylids in den Vinyliden-Liganden führt zur Bildung der η^3-Buteninyl-Verbindung (Abb. 1-29).

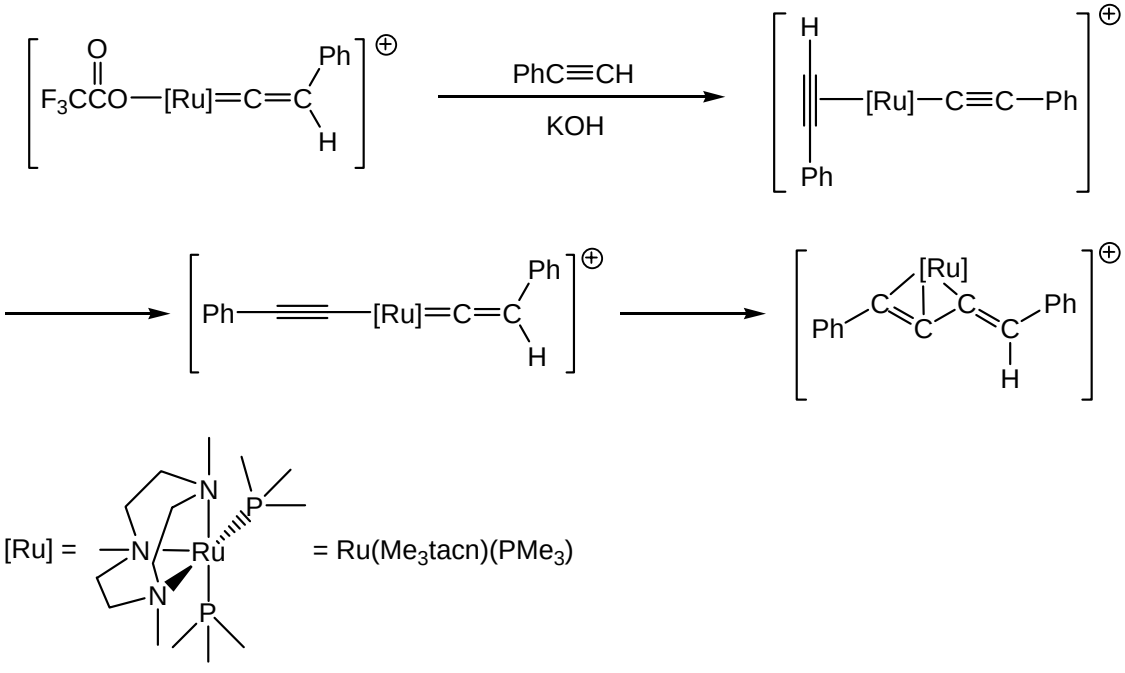


Abb. 1-29: Cycloaddition von Ru-Vinyliden-Komplexen mit Alkinen zu η^3-Buteninyl-Komplexe

Die Reaktion eines Ruthenium-Vinyliden-Komplexes mit einem Alkin, die im Sinne einer [2+2]-Cycloadditionen zu Cyclobutenyliden-Komplexen führt,

wurde erstmals in Jahre 2000 von *C. Puerta et al.* an einem kationischen TpRu(II)-Komplex mit Propiolsäuremethylester beschrieben (Abb. 1-30).[145] Der Cyclobutenyliden-Komplex kann jedoch nicht isoliert werden, sondern lagert sich unter elektrocyclischer Ringöffnung in einen Vinylvinyliden-Komplex um.

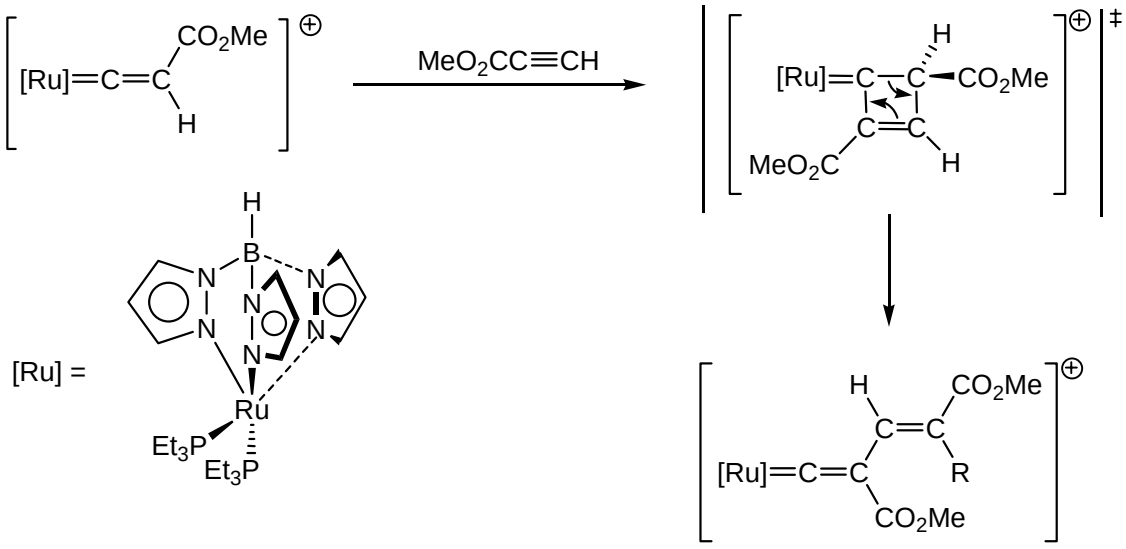


Abb. 1-30: [2+2]-Cycloaddition eines Ru-Vinyliden-Komplexes mit Propiolsäuremethylester

Einen solchen Mechanismus beobachteten *H. Berke et al.*[146] und *J. L.Templeton et al.*[147] bereits in den 80 Jahren bei neutralen Chrom- und Wolfram-Komplexen. Die Addition von überschüssigem Propiolsäuremethylester an den zuvor durch Alkinaddition und 1,2-H-Shift intermediär gebildeten Pentacarbonylvinyliden-chrom-Komplex ergibt einen Cyclobutenyliden-Komplex, der weiter zum Vinylvinyliden-Komplex reagiert (Abb. 1-31).

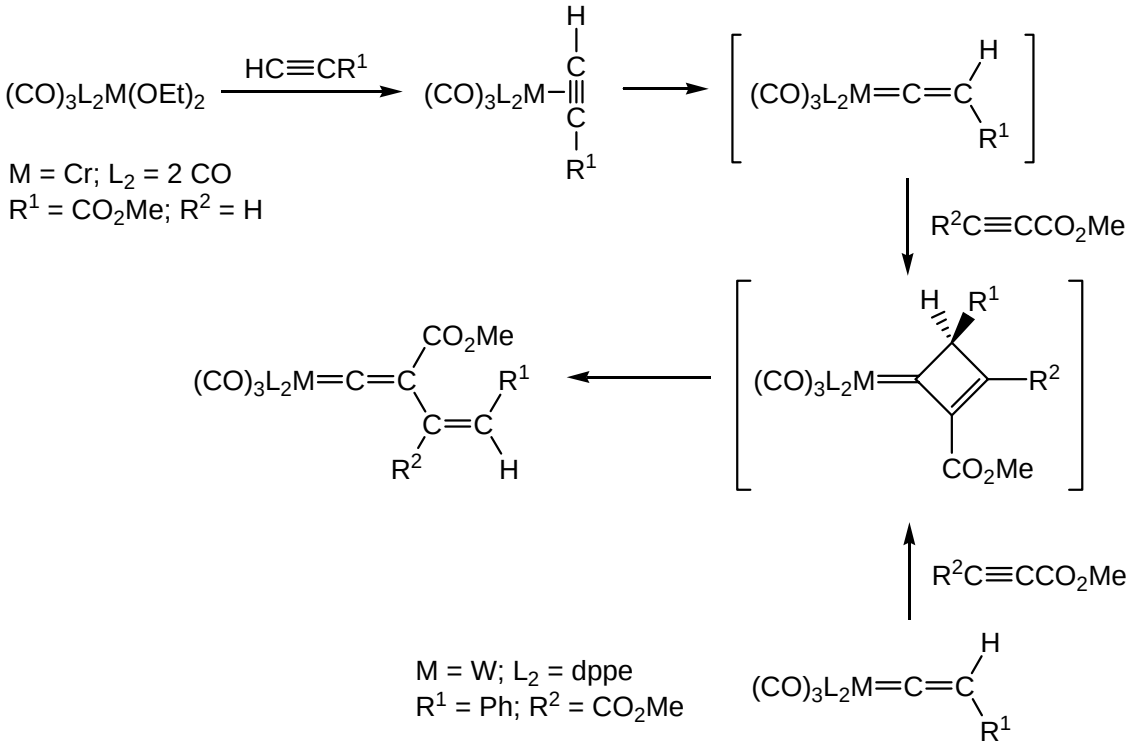
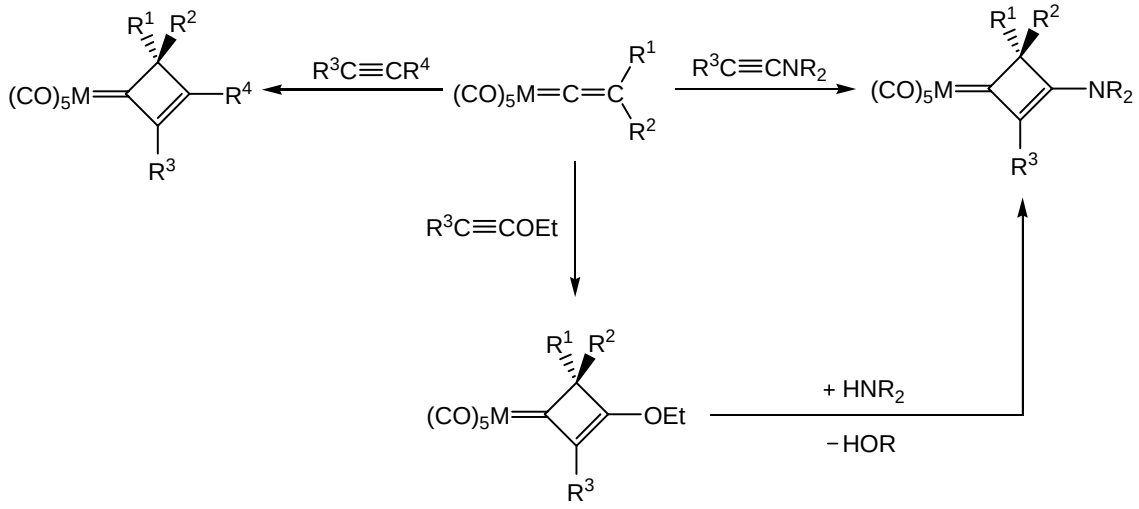


Abb. 1-31: Cycloaddition von Vinyliden-Komplexen mit elektronenarmen Alkinen zu instabilen Cyclobutenyliden-Komplexen

Auch das bei der Reaktion von Tricarbonyl(dppe)(vinyliden)wolfram mit Acetylendicarbonsäuredimethylester intermediär gebildete Cycloaddukt unterliegt der thermischen Cycloreversion zum Vinylvinyliden-Komplex (Abb. 1-31). Die Darstellung eines stabilen kationischen Cyclobutenyliden-Komplexes mit einer elektronenarmen Alkin-Einheit gelang erstmals *P. Härter et al.* 1991 durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp})(CO)(L)FeC{=}CH_2][CF_3SO_3]$ (L = PPh_3, $P(OMe)_3$) mit MeCCPh.[148]

Erst die Kombination elektronenreicher, heteroatomsubstituierter Alkine (wie Inamine und Alkoxyalkine) mit elektronenarmen Übergangsmetall-Ligand-Fragmenten führte zu stabilisierten Cyclobutenyliden-Komplexe (Abb. 1-32).[149, 150]



M = Cr, W
R^1, R^2, R^3 = Alkyl, Aryl
R = Et, (R)-N-1-Phenylethylamin, (S)-N-Methoxymethylpyrrolidin
R^4 = SMe, Fp, $Cp(CO)(PR_3)Fe$, $Cp(CO)(PR_3)Ni$, $Cp(CO)(PR_3)Ru$, $Cp(CO)_2Ru$

Abb. 1-32: Cycloaddition von Vinyliden-Komplexen mit elektronenreichen Alkinen zu stabilen Cyclobutenyliden-Komplexen

Alkoxyalkine reagieren zwar langsamer als die entsprechenden Inamine, die resultierenden Cyclobutenyliden-Komplexe besitzen aber den Vorteil, dass sich die Alkoxygruppe durch primäre und sekundäre Amine austauschen lässt, was zu einer großen Variationsbreite des Aminsubstituenten am C_3-Atom führt.[151]

Auch eine Thiogruppe konnte durch den Einsatz von 1- Methylthio-1-propin erfolgreich in 3-Position eingeführt werden.[151] Erweitert wird diese Bandbreite noch durch die Verwendung von Metall-Alkinyl-Komplexen, die zu 1,3-*hetero*-bimetallischen Cyclobutenyliden-Komplexen führt (Abb. 1-32).[152]

Die starke Wechselwirkung der π-Donor-Substituenten (Amino- bzw. Alkoxygruppe) mit dem $[(CO)_5M]$-Akzeptor stabilisiert zum einen die Komplexe und bildet zum anderen die Grundlage für die nichtlinear optischen Eigenschaften dieser Cyclobutenyliden-Komplexe. Mit dem Ziel, NLO-aktive Komplexe mit einer am Metall zentrierten Chiralität zu synthetisieren, setzten *Ipaktschi at al.* 2004 [Cp(CO)(NO)W=C=C(R)H] mit Inaminen um.[153] Neben den

gewünschten Cyclobutenyliden-Komplexen, erhielten sie abhängig vom Rest R Aminocarben-Komplexe (R = ^{t}Bu) bzw. weitere Cyclisierungsprodukte (R = H).

Während bei der Reaktion mit heteroatomsubstituierten Alkinen die Cyclisierung so rasch erfolgt, dass kein Zwischenprodukt isoliert werden kann, gelang es *Fischer et al.* bei der Reaktion von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen mit Iminen unter bestimmten Bedingungen, das aus dem einleitenden Schritt gebildete Intermediat zu isolieren.

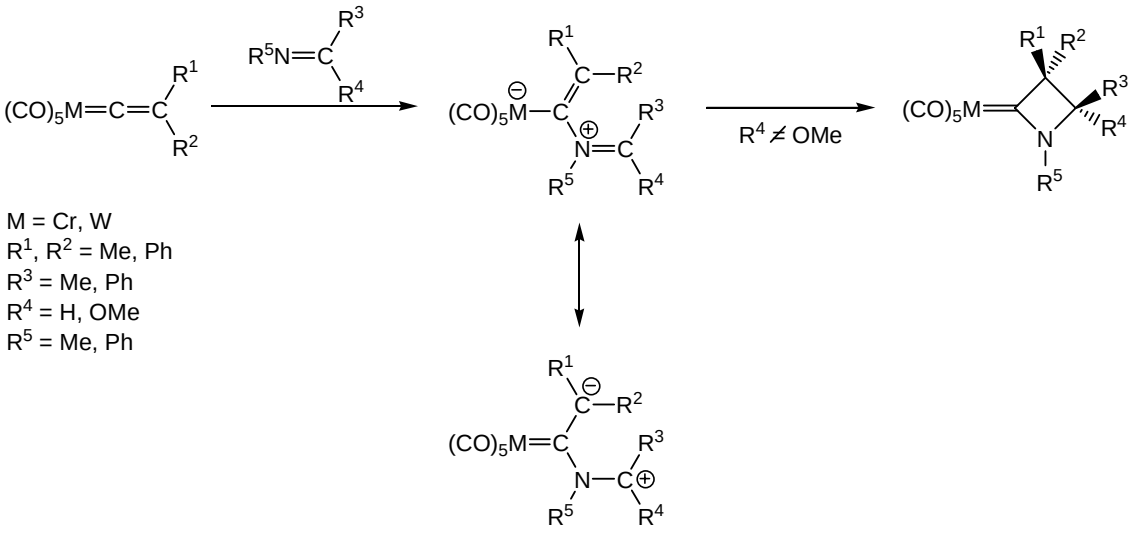


Abb. 1-33: Reaktion von Vinyliden-Komplexen mit Iminen über eine zwitterionisches Intermediat zu Azetidinyliden-Komplexen

In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen wird die Reaktion durch einen Angriff des Stickstoffatoms des Imins am elektronenarmen C_α-Atom eingeleitet. In dem so entstandenen zwitterionischen Addukt findet in einem zweiten Schritt die Cyclisierung zu einem viergliedrigen N-heterocyclischen Carben-Liganden (Bildung eines Azetidinyliden-Komplexes) statt. Erniedrigt man die Elektrophilie des Imin-Kohlenstoffatoms im Addukt durch π-donierende Substituenten wie z. B. einer Methoxy-Gruppe, dann unterbleibt die Cyclisierung und das zwitterionische Addukt kann isoliert werden (Abb. 1-33).[110, 128]

Sowohl die Cyclobutenyliden-Komplexe als auch die Azetidinyliden-Komplexe lassen sich durch oxidative Dekomplexierung mit z. B. Iodosobenzol, Trimethylaminoxid oder Luftsauerstoff auf einfachem Weg in Cyclobutenone bzw. β-Lactame überführen.

Erste Umsetzungen von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen, die mindestens einen Aryl-Substituenten tragen, mit Alkoxyacetylenen weisen darauf hin, dass in diesem Fall statt der Bildung von Cyclobutenyliden-Komplexen Azulenyliden-Komplexe entstehen. Aufgrund der schwierigen Darstellungen der Edukt-Komplexe wurden bisher keine näheren Untersuchungen unternommen.

(**iv**) Katalytische Prozesse

Die bei den Cycloadditionen erwähnten η^3-Buteninyl-Ruthenium-Komplexe können, wie auch die Vinyliden-Komplexe selbst, als isolierte Intermediate des Katalysecyclus für die metall-katalysierte Dimerisierung von terminalen Alkinen angesehen werden. In Gegenwart von Alkinen agieren Ruthenium-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie z. B. $[RuTp(Cl)(PPh_3)_2]$ als Precursor-Komplexe für Vinyliden-Komplexe (z. B. $[(Cl)(PPh_3)(Tp)Ru=C=C(Ph)H]$), welche die Umwandlung von terminalen Alkinen in (Z)-, (E)-Buten-3-inen oder (Z)-, (E)-Butatrienen katalysieren.[145, 154]

Vinyliden-Komplexe des Rutheniums wurden ebenfalls auf ihre Aktivität in der Olefinmetathese getestet.[155-157]. Zum Beispiel katalysieren Komplexe des Typs $[(PR_3)_2Cl_2Ru=C=C(R)H]$ erfolgreich die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) von Norbornenderivaten und die Ringschlussmetathese von α, ω-Eninen und Dieninen[158], sowie von Carboximiden.[159] Für die Ringschluss- und Kreuzmetathese erwiesen sich in-situ erzeugte Ruthenium-Vinyliden-Komplexe mit NHC-Liganden als am aktivsten.[160]

Vinylidenmetall-Komplexe wurden auch als Starter für die Polymerisation von Phenylacetylen eingesetzt (Abb. 1-34). Die Polymerisation verläuft über die In-situ-Bildung von [$(CO)_5W$=C=C(Ph)H)] nach photochemischer Aktivierung von [$W(CO)_6$] (vgl. Synthese von Vinyliden-Komplexen). Da der Vinyliden-Komplex jedoch nicht direkt nachgewiesen werden konnte, beruht die Vermutung, dass jener Komplex im Katalysecyclus involviert ist, auf Beobachtungen am isolierbaren Vinyliden-Komplex [$(CO)_5W$=C=C(Me)(^{t}Bu)].[141]

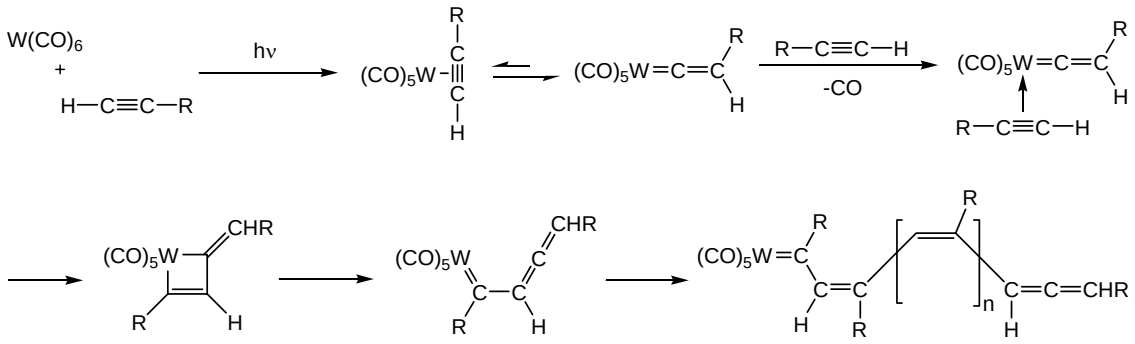


Abb. 1-34: Durch [W(CO)$_6$] katalysierte Polymerisation von Alkinen

Neben den erwähnten gibt es noch zahlreiche weitere metallkatalysierte Cyclisierungen und Kupplungen, in denen Vinyliden-Komplexe eine Schlüsselrolle spielen.[88, 154, 157]

1.4 Aufgabenstellung

In den letzten beiden Jahrzehnten konnte eine Vielzahl von Anwendungen für Carben-Komplexe gefunden und ausgearbeitet werden. Die Liste der Anwendungsbeispiele wächst monatlich weiter. Die Reaktivität und Verwendung der Carben-Komplexe wird dabei entscheidend durch das Ligand-Metall-Fragment und den Substituenten am Carben-Ligand bestimmt. Verwendung finden vorwiegend Carbonylcarben-Komplexe der Metalle Chrom und Wolfram. Aufgrund der großen Zahl systematischer Untersuchungen lassen sich heute Carben-Komplexe meist gezielt als Synthesebausteine einsetzten. Entsprechende systematische Untersuchungen an Vinyliden-Komplexen fehlen hingegen noch weitgehend. Die Untersuchungen an Vinyliden-Komplexen konzentrieren sich bisher vornehmlich auf Komplexe des Rutheniums, die aufgrund ihrer hohen Stabilität leicht zugänglich und variierbar sind. Untersuchungen an Vinyliden-Komplexen der Metalle Chrom und Wolfram werden durch die eingeschränkten Zugangsmöglichkeiten zu diesen Komplexen behindert.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, einfache Synthesewege für die Darstellung von vornehmlich Aryl-substituierten Vinyliden-Komplexen des Chroms und Wolframs auszuarbeiten. Darüber hinaus sollte getestet werden, in wieweit sich das Metall-Ligand-Fragment und die Substituenten am Vinyliden-Liganden (σ-Donoren, π-Akzeptoren) variieren lassen und welche Auswirkungen diese Veränderung im Aufbau der Vinyliden-Komplexe auf deren Reaktivität zeigt. Insbesondere sollten dabei die sowohl für stöchiometrische als auch katalytische Umsetzungen interessanten Cycloadditionsreaktionen in den Mittelpunkt der Reaktivitätsuntersuchungen gestellt werden.

2 Synthese von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen

2.1 Vorbemerkung

Die Isomerisierung von 1-Alkinen in der Koordinationssphäre von Chrom oder Wolfram liefert nicht isolierbare, ausschließlich monosubstituierte Vinyliden-Komplexe. Die Synthese von disubstituierten Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen ist bisher nur auf zwei unabhängigen Wegen für Chrom und Wolfram möglich (vgl. Einleitung).[127, 128] Auf dem Weg ausgehend von Acyl-Komplexen, über intermediär gebildete Carben-Komplexe lassen sich nur Vinylidenchrom-Komplexe herstellen, da das hiefür benötigte Pentacarbonyl-wolframat nicht zugänglich ist.

Bei der bekannten Fischer-Route zur Darstellung von Carben-Komplexen treten ebenfalls Acyl-Komplexe als Intermediat auf (Abb. 2-1).[161, 162]

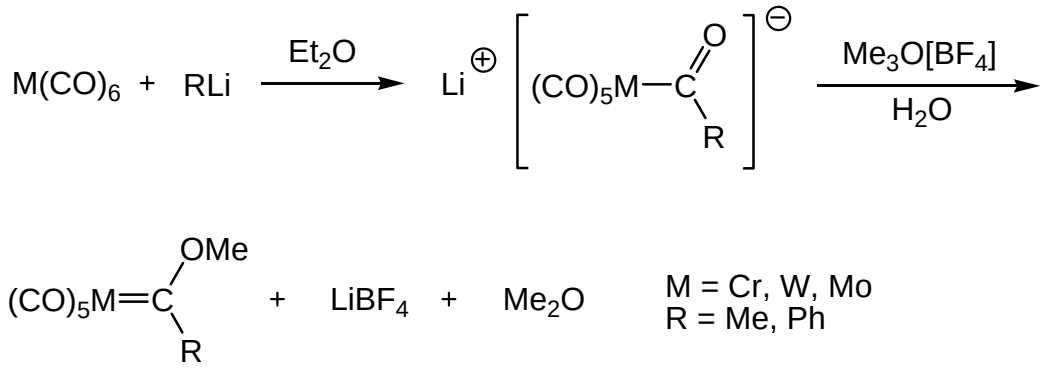


Abb. 2-1: Synthese von Carben-Komplexen nach der Methode von E. O. Fischer et al.

Diese entstehen durch nukleophile Addition des Carbanions in Lithiumorganylen an das Kohlenstoffatom eines der CO-Liganden des Metallhexacarbonyls. Anschließende Alkylierung des Acyl-Sauerstoffatoms mit

Diazomethan[162] (später Alkylmeerweinsalzen[161]) führt dann zu Fischer-Carben-Komplexen (Abb. 2-1). Die Synthese ist sowohl für Chrom als auch für Wolfram durchführbar.

Dieser Weg sollte sich prinzipiell auch für die Synthese von Vinyliden-Komplexen via Carben-Komplexe eignen. Die Reaktion von Metallhexacarbonyl mit β-H-Atom tragenden Lithiumorganylen sollte ebenfalls zu entsprechenden Acyl-Komplexen führen. Im zweiten Schritt könnten dann analog zur bisherigen Synthese mit Hilfe von Trifluoressigsäureanhydrid Pentacarbonylvinyliden-Komplexe erhalten werden. Auf diese Weise wäre die Synthese unabhängig von der Verwendung des für die Synthese von $[(CO)_5Cr]^{2-}$ benötigten Kaliumgraphits und möglicherweise für beide Metalle durchführbar. Zunächst wurde der Schwerpunkt auf die Synthese der bisher schwer zugänglichen Bis(aryl)vinyliden-Komplexe gelegt. Diphenylmethan und seine Derivate sollten leicht verfügbare geeignete Ausgangsverbindungen darstellen und ein breites Spektrum an Vinyliden-Komplexen liefern.

2.2 Synthese von Diaryl-substituierten Vinyliden-Komplexen

2.2.1 Vorversuche

In Anlehnung an die Synthese von *E. O. Fischer et al.* wurde eine Lösung von Diphenylmethan in Ether bei -78 °C mit *n*-Butyllithium deprotoniert (Abb. 2-2). Anschließend wurde diese Lösung bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[Cr(CO)_6]$ in Ether gegeben. Es entstand eine gelbe Lösung. Im IR-Spektrum konnte die Bildung eines Acyl-Komplexes beobachtet werden. Allerdings war dieser gegenüber Luftsauerstoff nicht stabil und zerfiel zum Teil bereits während der Messung.

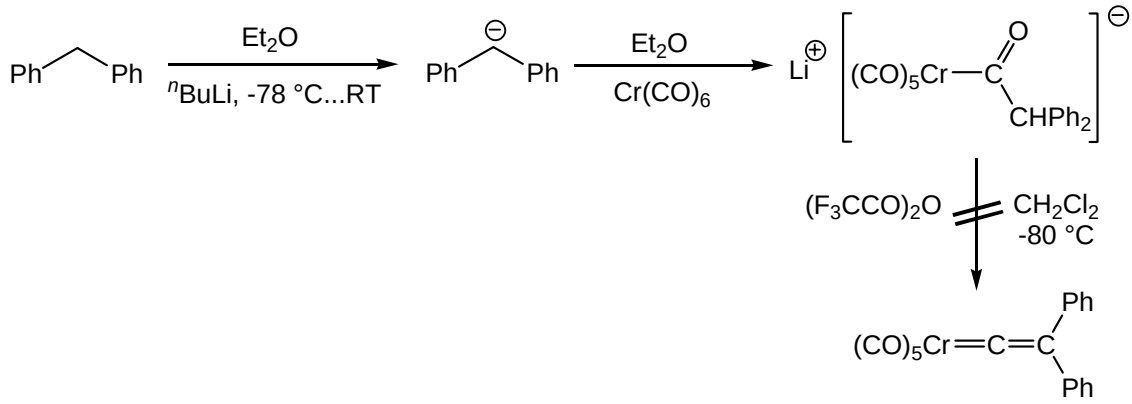


Abb. 2-2: Versuchte Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)chrom in Ether

Da Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexe in Gegenwart von stark koordinierenden Lösungsmitteln weniger stabil sind, wurde der nächste Reaktionsschritt in Methylenchlorid durchgeführt. Zugabe von Trifluoressigsäuranhydrid bei -80 °C führte jedoch zu keinem Farbumschlag nach dunkelgrün. Auch im IR-Spektrum traten die typischen Produktbanden eines Vinyliden-Komplexes nicht auf. Stattdessen wurde die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, welches sich jedoch während der Filtration über Kieselgel bei -80 °C vollständig zersetzte.

Deprotonierung von Diphenylmethan mittels ^{n}BuLi in Tetrahydrofuran bei -78 °C, Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließende Zugabe von [$Cr(CO)_6$] führte ebenfalls zur Bildung des Acyl-Komplexes. Beim Wechsel des Lösungmittels von THF zu Dichlormethan und der Zugabe des Trifluoressigsäureanhydrids bei -80 °C trat in diesem Fall der erwünschte Farbwechsel nach dunkelgrün auf. Die Bildung eines Pentacarbonyl(diphenyl-vinyliden)-Komplexes wurde zusätzlich durch das Erscheinen der ν(CO)-Banden bestätigt. Zur Entfernung der bei der Hydroxid-Eliminierung freigesetzten Trifluoressigsäure wurde eine äquimolare Menge der nicht nukleophilen Base 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) zugegeben. Nach Filtration über Kieselgel bei -80 °C wurde eine dunkelgrüne Lösung des

Vinyliden-Komplexes **1b** erhalten, die direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet werden konnte (Abb. 2-3).

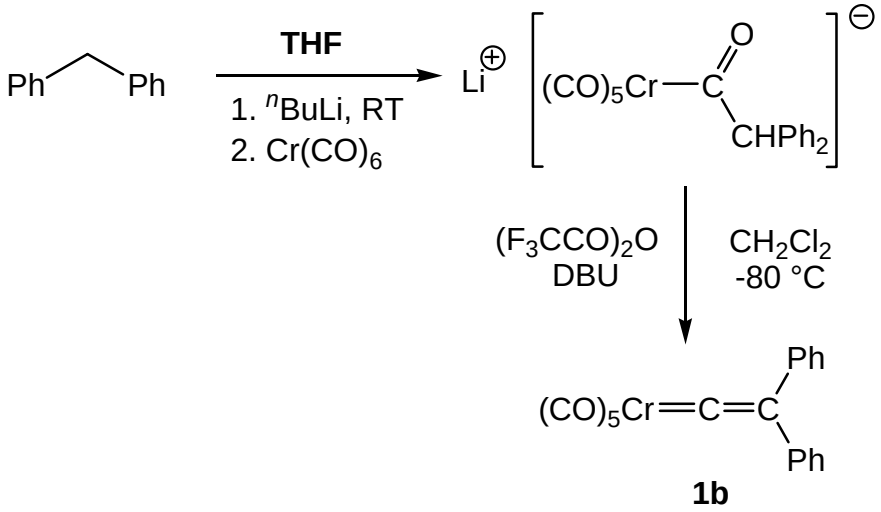


Abb. 2-3: Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)chrom in THF

Versuche, die Deprotonierung des Diphenylmethans mit ^{n}BuLi zu optimieren, ergaben, dass bei Zusatz von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zur Komplexierung des Lithiumions das TMEDA nachher aus dem Produkt nicht vollständig entfernt werden kann und somit als störendes Nebenprodukt auftritt. Wurde die Deprotonierung dagegen bei Raumtemperatur durchgeführt, verbesserte sich die Reaktionsführung.

Bei der analogen Reaktion mit Hexacarbonylwolfram anstelle von Hexacarbonylchrom entstand unter optimierten Bedingungen im ersten Schritt ebenfalls ein luftempfindlicher Acyl-Komplex. Bei der nachfolgenden Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid in CH_2Cl_2 bei -80 °C bildete sich laut IR-Spektrum der Vinyliden-Komplex jedoch in nur sehr geringen Mengen. Nach Zugabe von DBU und Filtration über Kieselgel wurde hauptsächlich ein viskoses rotes Öl isoliert. Der so erhaltene Vinyliden-Komplex war noch mit einem nicht abtrennbaren und nicht identifizierten Nebenprodukt verunreinigt.

Um die ideale Temperatur für die Bildung des Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)wolframs **1a** zu ermitteln, wurde Trifluoressigsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen zu geringen Mengen des Acyl-Komplexes in CH_2Cl_2 gegeben und die Umsetzung zum Vinyliden-Komplex IR-spektroskopisch verfolgt. Es zeigte sich dabei, dass die Bildung des Wolframvinyliden-Komplexes stark temperatur-abhängig ist. Bei zu tiefen Temperaturen war die Bildung gehemmt, während zu hohe Temperaturen den Zerfall förderten. Die für die Reaktionsführung optimale Temperatur war -30 °C (Abb. 2-4).

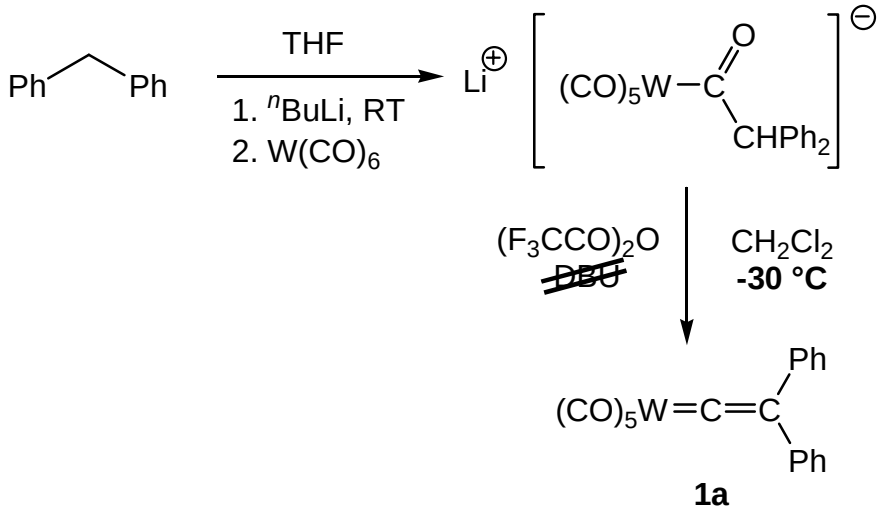


Abb. 2-4: Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)wolfram

Der Austausch von neutralem Aluminiumoxid gegen Kieselgel bei der Filtration führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Ausbeute an Vinyliden-Komplex. Auf die Zugabe von DBU konnte sowohl bei der Reaktion mit Chrom als auch bei der mit Wolfram verzichtet werden, da es im ersten Fall nicht unbedingt erforderlich war und im zweiten Fall zur Bildung von Nebenprodukten führte.

2.2.2 Präparative Ergebnisse

Neben dem handelsüblichen Diphenylmethan konnten verschiedene *para*-substituierte Diphenylmethane durch Reduktion des entsprechenden Ketons bzw. Alkohols mit $LiAlH_4/AlCl_3$ erhalten werden (Abb. 2-6).[163] Die Alkohole ließen sich gegebenenfalls durch Umsetzung eines frisch dargestellten Grignard-Reagenz der Art [*p*-RC_6H_4MgBr] mit einem *para*-substituierten Benzaldehyd gewinnen (Abb. 2-5).[164]

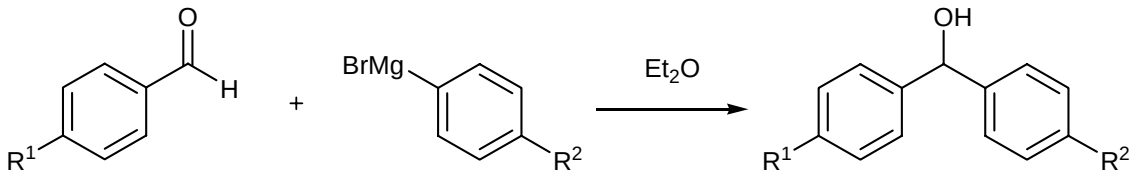
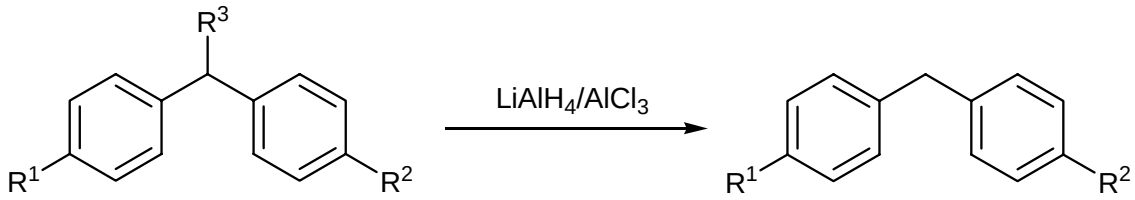


Abb. 2-5: Darstellung von p-substituierten Diarylmethanolen



L1 - L9

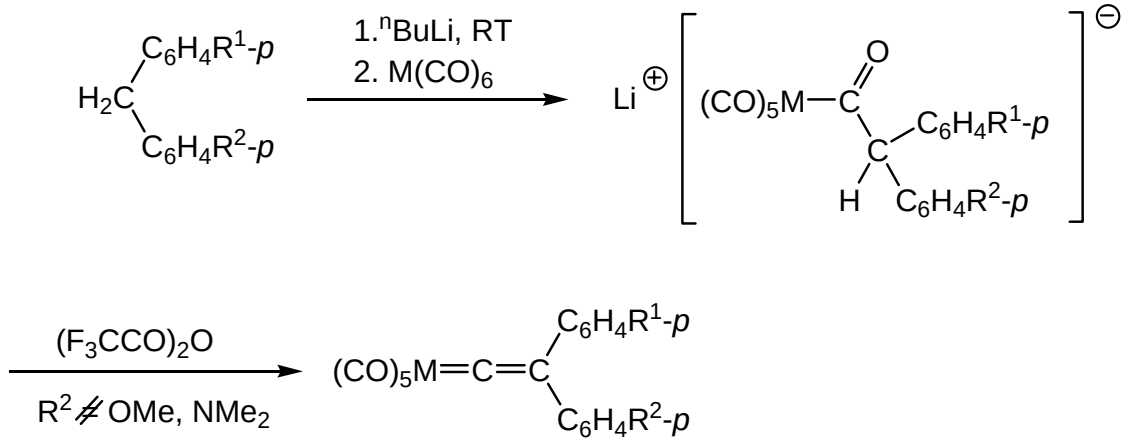
	L1	**L2**	**L3**	**L4**	**L5**	**L6**	**L7**	**L8**	**L9**
R^1	H	H	Me	H	H	H	H	H	Me
R^2	Me	Cl	Cl	^{t}Bu	OMe	NMe_2	NO_2	CF_3	CF_3
R^3	O	O	OH	O	O	O	O	O	OH

Abb. 2-6: Darstellung von p-substituierten Diphenylmethanen

Bei **L1 – L6** konnte die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden. Die Lösungen färbten sich bei diesem Schritt orange. Da die Nitro-Gruppe durch ^{n}BuLi reduziert wird, wurden verschiedene Basen für die Deprotonierung von **L7** eingesetzt. Die Basenstärke von NaOMe

als auch KO^{t}Bu reichte jedoch für die Deprotonierung nicht aus. Eine Reaktion, erkenntlich an dem damit verbundenen Farbwechsel nach rot-violett, konnte nur durch Zusatz von DMSO zu den zwei oben genannten Basen erreicht werden. Allerdings gestaltete sich die Entfernung des DMSO als so schwierig, dass dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde. Bei **L8** und **L9** fand bei Zugabe von ^{n}BuLi zwar zunächst der auf die Reaktion hindeutete Farbwechsel statt, die Lösung entfärbte sich dann jedoch innerhalb von Sekunden, woraufhin keine weitere Reaktion durchgeführt werden konnte. Die Deprotonierung von **L8** und **L9** ist bisher nicht literaturbekannt.

Bei der Zugabe von Hexacarbonylchrom bzw. –wolfram zu den THF-Lösungen der deprotonierten Diarylmethane **L1 – L6** trat ein Farbwechsel von orange nach gelb (**L1**, **L4 – L6**) bzw. violett (**L2**, **L3**) auf, der auf die Bildung der entsprechenden Acyl-Komplexe hindeutete.



2a,b - 5a,b

M = W (**a**), Cr (**b**)
R^1 = H, R^2 = Me (**2**), Cl (**3**), ^{t}Bu (**5**), OMe, NMe_2
R^1 = Me, R^2 = Cl (**4**)

*Abb. 2-7: Darstellung der Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]-Komplexe **2a,b – 5a,b***

Die Acyl-Komplexe von **L1 – L4** konnten nach Wechsel des Lösungsmittels, Kühlung auf die geeignete Temperatur (Chrom -80 °C, Wolfram -30 °C) und

Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid in die Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]-Komplexe **2a,b – 5a,b** überführt werden (Abb. 2-7). Die Acyl-Komplexe von **L5** und **L6** dagegen zerfielen unter gleichen Bedingungen. Im IR-Spektrum trat nur die ν(CO)-Bande des Hexacarbonylmetalls auf.

Nach der Filtration und Elution mit Petrolether wurden die grünen Lösungen der Vinyliden-Komplexe **2a,b – 5a,b** unmittelbar für die weiteren Umsetzungen verwendet und das Volumen des Lösungsmittels erst nach Zugabe der weiteren Reagenzien eingeengt.

2.3 Synthese von Dialkyl- und Alkyl(Aryl)-substituierten Vinyliden-Komplexen

2.3.1 Vorbemerkung

Auch der Zugang zu Dimethyl- und Methyl(phenyl)-substituierten Vinyliden-Komplexen ist bisher nur über die zwei in der Einleitung genannten Synthesen möglich. Die neue in 2.2.2 beschriebene Darstellungsweise für Bis(aryl)vinyliden-Komplexe sollte sich auch auf diese Komplexe erweitern lassen.

2.3.2 Präparative Ergebnisse

Als Ausgangsubstanz wurde zunächst Ethylbenzol gewählt. Die Deprotonierung der α-ständigen CH_2-Gruppe und die nachfolgende Umsetzung mit $[M(CO)_6]$ sollten zum entsprechenden Acyl-Komplex führen. Die Deprotonierung verlief jedoch nicht selektiv. Um die Selektivität zu erhöhen, wurde eine Tributylstannyl-Gruppe in die α-Position des Ethylbenzols eingeführt. Diese konnte bereits früher erfolgreich gegen Lithium ausgetauscht werden und die α-Position so für weitere Reaktionen aktiviert werden.[165] Die Zugabe von $[M(CO)_6]$ zum lithiierten Reagenz führte jedoch nur zur teilweisen

Bildung des Acyl-Komplexes (Abb. 2-8). Daneben wurden weitere Banden im IR-Spektrum beobachtet, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Bei der Umsetzung des Produktgemisches mit Trifluoressigsäureanhydrid waren zwar Spuren des Vinyliden-Komplexes erkennbar, der aber nicht erfolgreich isoliert werden konnte. Erst der Einsatz des Grignard-Reagenz [PhMeCHMgCl] (3 Äquivalente) führte im Fall von [$Cr(CO)_6$] zu einer selektiven Umsetzung zum Acyl-Komplex. Bei [$W(CO)_6$] konnte dagegen keine Reaktion beobachtet werden. Die weitere Behandlung des Acylchrom-Komplexes nach dem oben erwähnten Verfahren führte zu einer dunkelgrünen Lösung des Vinyliden-Komplexes **6b** (Abb. 2-8).

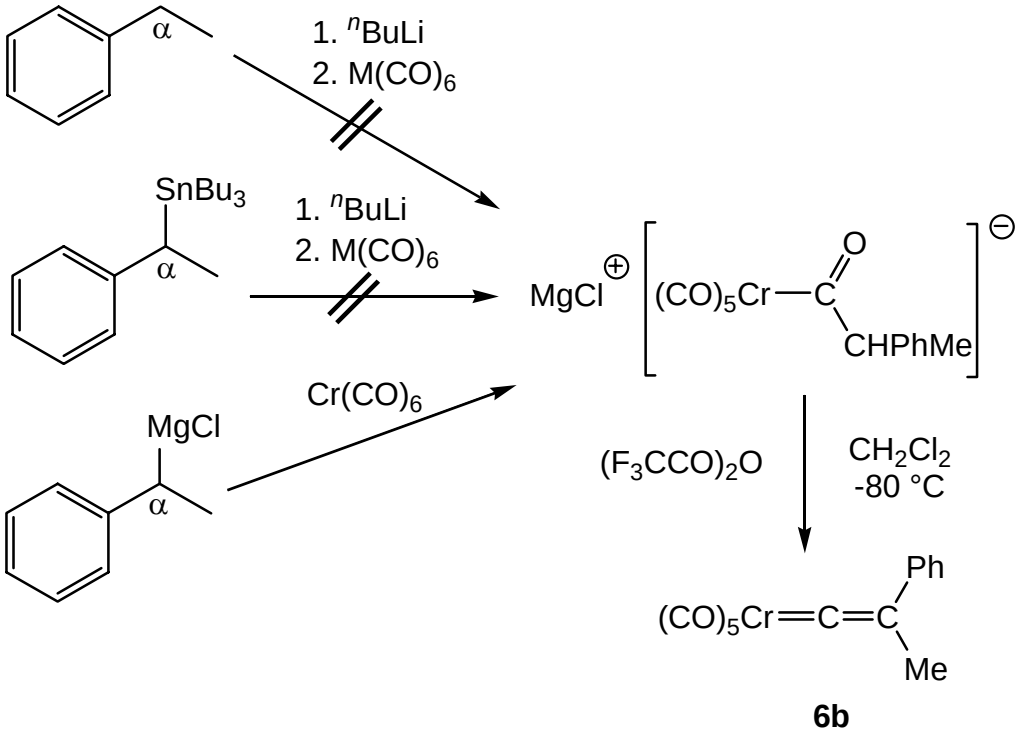


Abb. 2-8: Darstellung von Pentacarbonyl[methyl(phenyl)vinyliden]chrom ***6b***

Durch die Umsetzung von *sec.*-Isopropylmagnesiumchlorid (3-facher Überschuss) mit [$Cr(CO)_6$] konnte auf die gleiche Art und Weise [$(CO)_5Cr{=}C{=}CMe_2$] **7b** gewonnen werden. Die IR-Daten stimmten mit den bereits publizierten überein.[110, 166]

2.4 Synthese von NHC-substituierten Vinyliden-Komplexen

2.4.1 Vorbemerkung

Tripodale Bispyrazolyl- bzw. Bisimidazolylessigsäure-Liganden wurden als Modell-Liganden für Enzyme entwickelt.[167, 168] Mit diesen kann das NNO-Motiv der 2-His-1-Carboxylat-Triade, die im aktiven Zentrum vieler Enzyme vorhanden ist, nachgeahmt werden.[169-172] Vorstufen für die Ligand-Synthese sind u. a. Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methan[168] (bdmpzm) und Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan (bmizm)[173].

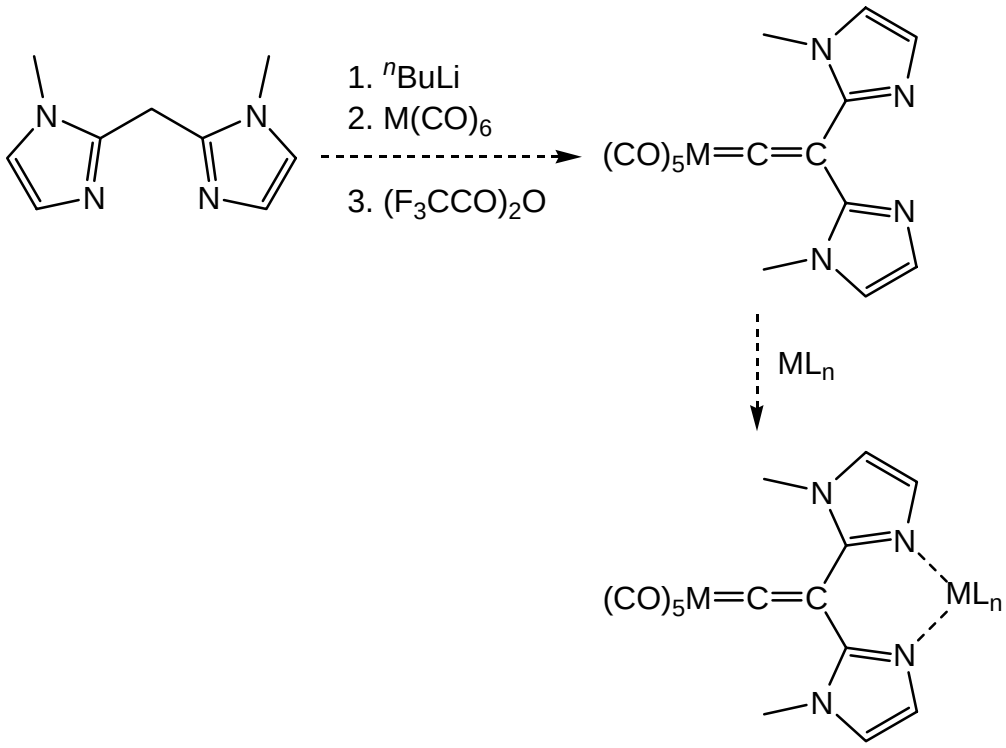
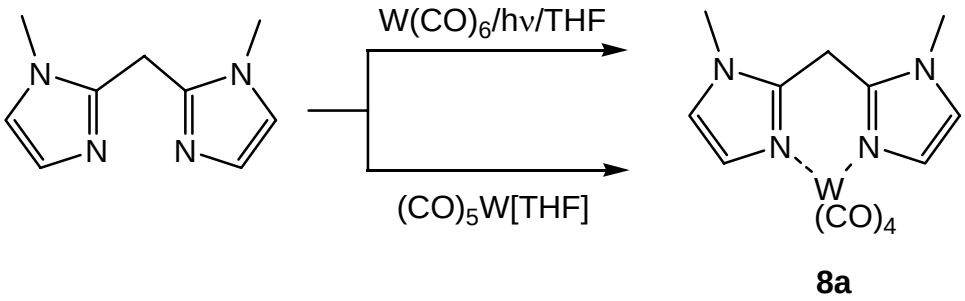


Abb. 2-9: Geplante Synthese von Vinyliden-Komplexen mit koordinierenden Substituenten am Beispiel von bmizm

Analog zu der neu entwickelten Synthesemethode könnten daraus Vinyliden-Komplexe synthetisiert werden, die Heterocyclen als Substituenten aufweisen.

Diese Komplexe könnten durch ihre Stickstoffatome im Ring weitere Metallzentren koordinieren und damit als „Ligand“ fungieren (Abb. 2-9). Um zu klären, ob eine solche Koordination prinzipiell möglich ist, wurde [$(CO)_5W(THF)$] mit bmizm umgesetzt und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Es trat eine Gasentwicklung auf. Nach 24 Stunden war diese beendet und im IR-Spektrum neue Banden, mit dem für *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe typischen Bandenmuster, zu erkennen (ν(CO) = 1999 m, 1865 vs, 1823 s cm^{-1}). Im Verlauf dieser 24 Stunden konnten IR-spektroskopisch Banden detektiert werden, die auf eine intermediäre Koordination von [$W(CO)_5$] an eines der beiden Stickstoffatome hindeuten (ν(CO) = 2067 w, 1968 vw, 1930 vs, 1888 m cm^{-1}). Nach Umkristallisation in THF wurde **8a** als gelben Feststoff in 38% Ausbeute erhalten (Abb. 2-10). Komplex **8a** wurde auch erhalten, wenn jeweils 1 mmol bmizm und [$W(CO)_6$] in THF 8 Stunden lang bestrahlt wurde (Abb. 2-10).



8a

Abb. 2-10: Koordination von [$(CO)_4W$] an Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan

Im **^{1}H-** und **^{13}C-NMR**-Spektrum von **8a** sind alle typischen Signale des heterocyclischen Liganden zu beobachten. Aufgrund der C_2-Symmetrie des Komplexes erhält man 2 CO-Signale für jeweils zwei chemisch äquivalente Carbonyl-Liganden (205.9, 215.4 ppm). Dasselbe Signalverhältnis und vergleichbare chemische Verschiebungen wurden bereits für strukturell ähnliche [(N-N)$W(CO)_4$]-Komplexe erhalten.[174]

2.4.2 Präparative Ergebnisse

Für die Synthese der entsprechenden bdmpzm-Vinyliden-Komplexe wurde bdmpzm analog der Vorschrift von *Otero et al.*[175] mit ^{n}BuLi in THF bei -70 °C umgesetzt. Nach Zugabe von [$Cr(CO)_6$] bei 0 °C konnten im IR-Spektrum ν(CO)-Schwingungen beobachtet werden, die im Bereich derer der bisher dargestellter Acyl-Komplexe lagen (ν(CO) = 2035 m, 1894 br vs cm^{-1}). Nach Wechsel des Lösungsmittels von THF zu CH_2Cl_2 und Zugabe von [$(CF_3CO)_2O$] bei -80 °C wurde jedoch im IR-Spektrum nur noch die Schwingungsbande von Hexacarbonylchrom identifiziert (Abb. 2-11). Auch bmizm wurde analog Literaturvorschrift[173] bei -80 °C in THF mit ^{n}BuLi und dann bei -40 °C mit [$Cr(CO)_6$] versetzt. Man beobachtete dieselbe Bandenlage der ν(CO)-Schwingungen wie im Fall von bdmpzm. Die weitere Umsetzung führte auch in diesem Fall nur zum Zerfall (Abb. 2-11).

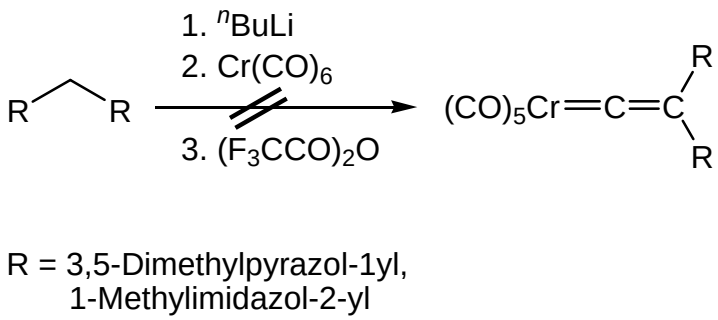


Abb. 2-11: Versuchte Darstellung eines Vinyliden-Komplexes mit bdmpzm bzw. bmizm-Substituent

Obwohl sich die IR-Spektren der Acyl-Komplexe von bdmpzm und bmizm nicht wesentlich unterscheiden sollten, war das Auftreten eines völlig identischen IR-Spektrums ungewöhnlich. Um zu überprüfen, ob es sich um die aus den Methanen gebildeten Acyl-Komplexe handelt oder nicht, wurde eine Lösung von ^{n}BuLi in THF bei -78 °C mit [$Cr(CO)_6$] versetzt und auf 0 °C erwärmt. Das identische Bandenmuster im IR-Spektrum bestätigte, dass in den beiden anderen Fällen nur ein Angriff von ^{n}BuLi an das Carbonyl-

Kohlenstoffatom eines der CO-Liganden von $[Cr(CO)_6]$ unter Ausbildung von $[(CO)_5CrC(O)^nBu]$ stattgefunden hatte (Abb. 2-12). Dieser Pentacarbonylbutyl-acyl-Komplex wurde schon gezielt nach der Methode von *E. O. Fischer et al.* dargestellt.[176, 177] Allerdings werden keine IR-Daten angegeben. Um dennoch einen Vergleich mit der Literatur zu haben, wurde in beiden Fällen zum aus der Umsetzung der Methane, ^{n}BuLi und $[Cr(CO)_6]$ erhaltenen Reaktionsgemisch bei 0 °C in CH_2Cl_2 $Me_3O[BF_4]$ zugefügt. Die Reaktion verlief in beiden Fällen sehr langsam und war erst nach 24 Stunden vollständig (Abb. 2-12). Die ν(CO)-Schwingungsbanden waren mit denen für $[(CO)_5Cr=C(OMe)^nBu]$ aus der Literatur bekannten identisch (IR (Lit.[176, 177]): ν(CO) = 2064, 1983, 1961, 1946 cm^{-1}; IR (Reaktion): ν(CO) = 2063, 1982, 1960, 1946 cm^{-1}).

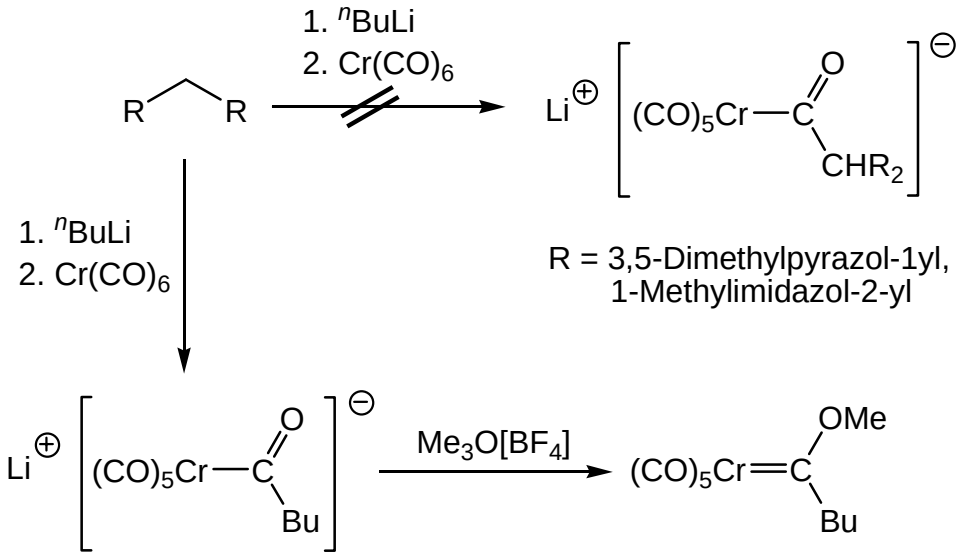


Abb. 2-12: Umsetzung von bdmpzm/bmizm mit ^{n}BuLi und $[Cr(CO)_6]$ unter Bildung von $[(CO)_5CrCO^nBu]^-$

Offensichtlich hatten nicht die deprotonierten Methane mit $[Cr(CO)_6]$ reagiert, sondern mit nicht umgesetzten ^{n}BuLi. Durch Koordination des Lithiums durch die Stickstoffatome der Heterocyclen könnte diese Reaktion sogar noch unterstützt worden sein.

2.5 Spektroskopische Ergebnisse

Aufgrund der Thermolabilität der Vinyliden-Komplexe sind keine massenspektrometrischen bzw. elementaranalytischen Daten verfügbar. Für die NMR-spektroskopische Analyse wurde für jeden Komplex jeweils eine Probe vom Lösungsmittel befreit. Für die instabileren Chrom-Komplexe geschah dies bei -60 °C, während für die Wolfram-Komplexe eine Temperatur von -30 °C ausreichend war.

Bei einer lokalen C_{4v}-Symmetrie des $[(CO)_5M]$-Fragmentes sind im **IR-**Spektrum zwei ν(CO)-Schwingungen der Rasse A_1 (totalsymmetrisch) und eine der Rasse E (zweifach entartet) zu erwarten. Je nachdem, wie stark der Ligand L die C_{4v}-Symmetrie stört, kann es zum Auftreten der IR-verbotenen B_1-Schwingung kommen. Diese ist jedoch meist sehr intensitätsschwach.

Schon *W. Bidell*[178] stellte fest, dass die lokale C_{4v}-Symmetrie in Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)wolfram durch den Diphenylvinyliden-Liganden stark gestört wird. Er führte dies auf den starken Unterschied zwischen den beiden π-Akzeptorebenen des Vinyliden-Liganden zurück, der zur „Aufspaltung" der E-Schwingung in zwei intensive Banden führt. Auch bei den Komplexen **2a,b – 5a,b** und **6b** treten neben der typischen $A_1^{(2)}$-Bande mittlerer Intensität bei ca. 2093 (W) bzw. ca. 2088 cm^{-1} (Cr) je nach Auflösung drei weitere intensive Banden zwischen 1970 und 2006 cm^{-1} auf, was ebenfalls für eine Entartung der E-Bande spricht (Abb. 2-14). Auch am Modell-Komplex $[(CO)_5Cr{=}C{=}CPh_2]$ durchgeführte Rechnungen bestätigen diesen Befund (Abb. 2-13).

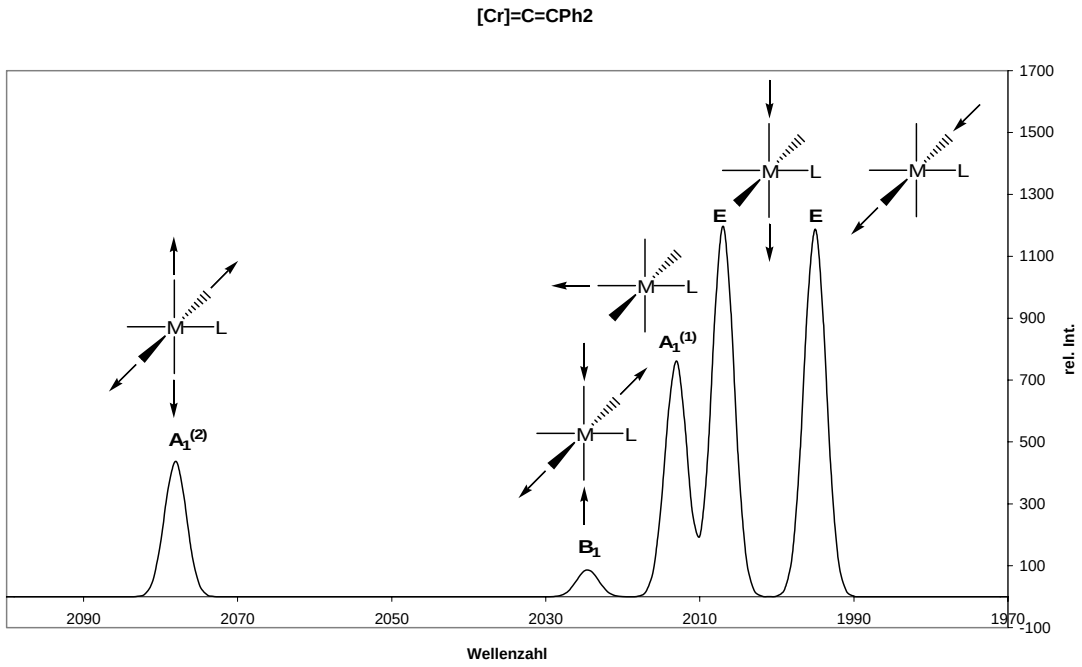


Abb. 2-13: Berechnetes IR-Spektrum von [(CO)$_5$Cr=C=CPh$_2$]

Die Differenz von ca. 6 cm^{-1} in der Lage der Banden der Wolfram-Komplexe bei ca. 2093 cm^{-1} gegenüber der der Chrom-Komplexe (ca. 2088 cm^{-1}) kann auf die stärkere π-Rückbindung des höher liegenden HOMO von [W(CO)$_5$] zum Vinyliden-Liganden zurückgeführt werden. Dadurch wird die Elektronendichte am Metall erniedrigt, was zu einer Stärkung der CO-Bindung führt.

Ansonsten liegen alle Banden bei vergleichbaren Wellenzahlen, wobei die Absorption der Chlor-substituierten Vinyliden-Komplexe **3a,b** und **4a,b** tendenziell etwas höher liegen als die der anderen Komplexe (Tabelle 2-1).

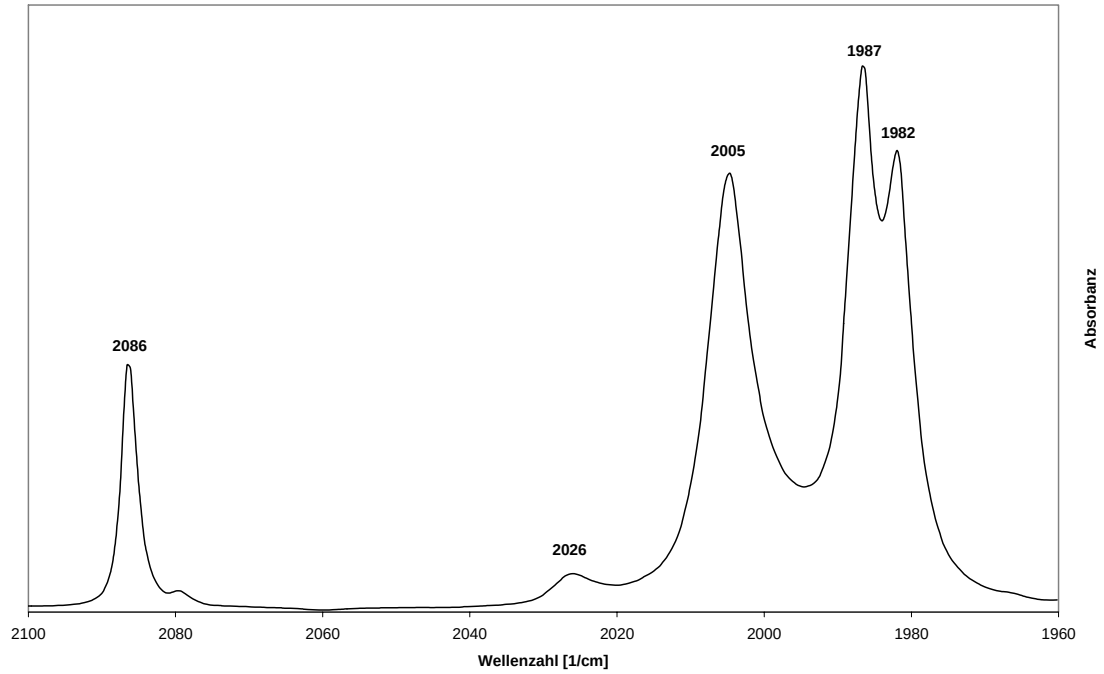


Abb. 2-14: IR-Spektrum von [(CO)$_5$Cr=C=CPh(C$_6$H$_4$Me-p)] ***2b*** *im Bereich von 1960 – 2100 cm^{-1} gemessen in Petrolether*

Tabelle 2-1: ν(CO)-Absorptionen der [(CO)$_5$M=C=C(C$_6$H$_4$R^1-p)(R^2)]-Komplexe in Petrolether; [cm^{-1}]

	M	R^1	R^2	ν(CO)				
1a	W	H	C_6H_5	2096 m		2006 s	1991 s	1977 vs
2a	W	H	C_6H_4Me-*p*	2093 m		2003 sh	1982 s	1974 sh
3a	W	H	C_6H_4Cl-*p*	2094 m		2004 sh	1983 s	1976 sh
4a	W	Me	C_6H_4Cl-*p*	2095 m		2003 sh	1986 s	1975 s
5a	W	H	$C_6H_4{}^t$Bu-*p*	2092 m	2020 w	2002 m	1983 s	1973 m
1b	Cr	H	C_6H_5	2088 s	2027 sh	2002 vs		1977 vs
2b	Cr	H	C_6H_4Me-*p*	2086 m	2026 w	2005 s	1987 s	1982 sh
3b	Cr	H	C_6H_4Cl-*p*	2089 m		2007 sh	1985 s	1974 sh
4b	Cr	Me	C_6H_4Cl-*p*	2088 m		2006 m	1984 s	1978 vs
5b	Cr	H	$C_6H_4{}^t$Bu-*p*	2086 m	2026 w	2004 s	1986 m	1981 m
6b	Cr	H	Me	2087 m	2026 w	2005 s	1987 vs	1983 s

Die **^{1}H-NMR**-Spektrum weisen neben den Signalen für die aliphatischen Reste die typischen Resonanzen der Aryl-Protonen im Bereich von 7 – 7.6 ppm auf. Im **^{13}C-NMR**-Spektrum wird das Signal des C_β-Atoms, das üblicherweise im Bereich von 118 – 142 ppm auftritt, durch die Aromatensignale überdeckt. Das Signal des C_α-Atoms tritt dagegen, wie für Vinyliden-Komplexe üblich, stark Tieffeld-verschoben auf und kann gut detektiert werden. Dabei ist die Tieffeldverschiebung bei den Chromvinyliden-Komplexen stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Wolfram-Komplexen. Derselbe Unterschied zwischen Wolfram- und Chrom-Komplexen tritt auch in den chemischen Verschiebungen der Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome auf.

Bei den Wolframvinyliden-Komplexen zeigen sowohl die chemischen Verschiebungen der Carbonyl-Liganden als auch die des α-Kohlenstoffatoms eine Abhängigkeit von den verschiedenen *para*-substituierten Aryl-Ringen (Tabelle 2-2). Die Resonanzen der Vinyliden-Komplexe, deren Arylring eine elektronenschiebende Alkyl-Gruppe aufweist, treten bei tieferem Feld auf als die der Komplexe mit einem elektronenziehenden Chlor-Rest am Arylring. Die chem. Verschiebung des C_α-Signals des Methyl(chlor)-substituierten Komplexes liegt dazwischen und im Bereich des C_α-Signals des unsubstituierten Komplexes **1a**.

Tabelle 2-2: ^{13}C-NMR-Resonanzen (in ppm) der Carbonyl- und C_α-Kohlenstoffatome von $[(CO)_5W{=}C{=}C(C_6H_4R^1\text{-}p)(R^2)]$ in [D_2]-Methylenchlorid bei 223 K

Komplex	R^1	R^2	*cis*-CO	*trans*-CO	C_α
1a[*][128]	H	C_6H_5	192.6	208.9	375.1
2a	H	C_6H_4Me-*p*	193.1	209.6	377.1
3a	H	C_6H_4Cl-*p*	192.8	208.6	373.4
4a	Me	C_6H_4Cl-*p*	192.8	209.0	375.1
5a	H	$C_6H_4{}^t$Bu-*p*	193.1	209.6	377.2

[*] gemessen in [D_3]-Chloroform

Die Resonanzen des C_α-Atoms korrelieren außerdem mit den Hammett-Konstanten[179] σ_p der Substituenten in *para*-Position der Aryl-Gruppen am Vinyliden-Liganden (R-Wert der Korrelation = 0.99 → gute Korrelation) (Abb. 2-15).

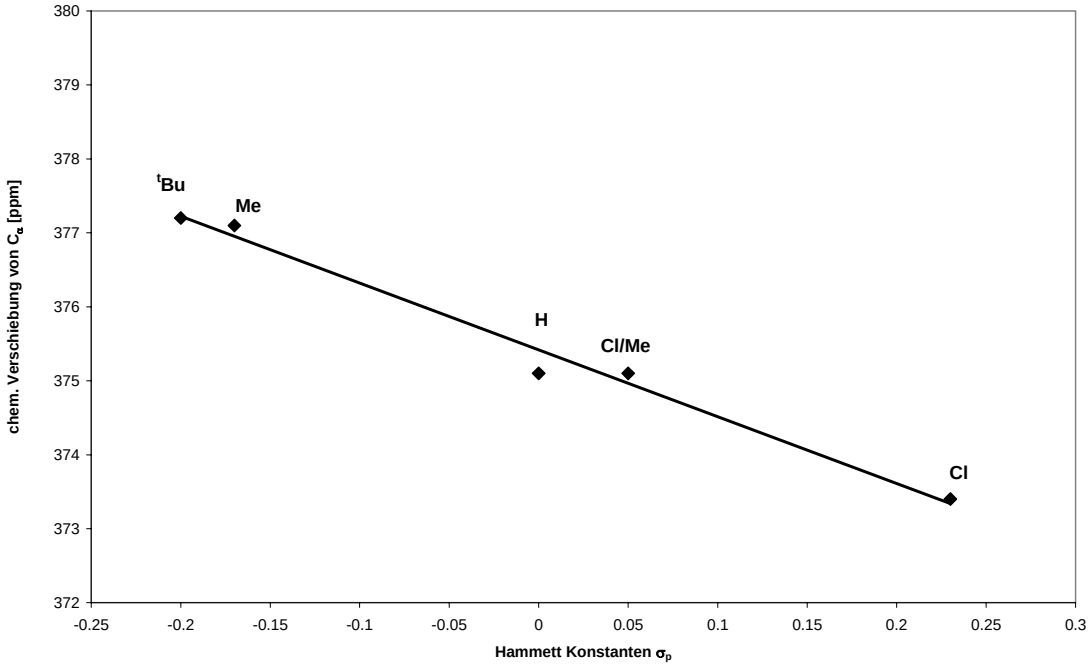


*Abb. 2-15: Korrelation der ^{13}C-Resonanz des α-Kohlenstoffatoms von **1a** – **5a** mit den Hammett-Konstanten σ_p der Substituenten in para-Position der Arylgruppen am C_β-Atom*

Bei den Chromvinyliden-Komplexen wird dieser Trend durch die erstaunlich hohe chemische Verschiebung des Signals des C_α-Atoms von **2b** zu tieferem Feld gestört. Die Vinyliden-Komplexe mit den Chlor-Gruppen am Arylring zeigen jedoch weiterhin eine Resonanz des α-C-Atoms bei höherem Feld als diejenigen mit *para*-Alkyl-Gruppen (Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: ^{13}C-NMR-Resonanzen (in ppm) der Carbonyl- und C_α-Kohlenstoffatome von $[(CO)_5Cr{=}C{=}C(C_6H_4R^1\text{-}p)(R^2)]$ in [D_2]-Methylenchlorid bei 223 K

Komplex	R^1	R^2	*cis*-CO	*trans*-CO	C_α
1b*[127]	H	C_6H_5	211.9	222.8	405.9
2b	H	C_6H_4Me-*p*	212.4	224.2	413.3
3b	H	C_6H_4Cl-*p*	212.2	222.6	404.6
4b	Me	C_6H_4Cl-*p*	212.3	223.0	406.0
5b	H	$C_6H_4{}^t$Bu-*p*	213.1	224.5	409.3
6b	H	Me	212.6	223.5	407.7

* gemessen in [D_3]-Chloroform

2.6 Zusammenfassung

Die neue Synthesemethode, die über intermediär gebildete Acylmetallate verläuft, vereinfacht und erweitert die Darstellung isolierbarer Pentacarbonylvinyliden-Komplexe. Eine Verwendung des hochreaktiven Kaliumgraphits ist nicht nötig. Die deprotonierten Diarylmethane reagieren sowohl mit Hexacarbonylchrom als auch –wolfram. Damit können Diarylvinyliden-Komplexe beider Metalle dargestellt werden. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Verfügbarkeit der Ausgangssubstanzen. Die Synthese ist nicht mit allen Substituenten an den Arylringen konform. Es gelingt jedoch neben der Synthese der unsubstituierten Komplexe (**1a,b**), die Synthese einiger mono- bzw. unsymmetrisch substituierter Vinyliden-Komplexe des Typs $[(CO)_5M{=}C{=}C(C_6H_4R^1\text{-}p)(C_6H_4R^2\text{-}p)]$ mit M = Cr, W; R^1 = H, Me; R^2 = H, Me, Cl, ^{t}Bu (**2a,b – 5a,b**).

Alle Bis(aryl)vinyliden-Komplexe sind hinreichend stabil, um bei tiefen Temperaturen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht werden zu können. Der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten in *para*-Position der

Arylringe am β-C-Atom wird durch die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren sowie den Bandenlagen in den IR-Spektren deutlich. In ihrer Stabilität unterscheiden sich die Komplexe nur wenig. Dies steht auch im Einklang mit theoretischen Studien, die nur auf eine geringe Beteiligung induktiver Effekte an der Stabilisierung von Pentacarbonylvinylidenchrom-Komplexe schließen lassen.[130] Substituenten mit starken π-Akzeptoreigenschaften (z. B. NO_2-Gruppe) sollten aufgrund der stärkeren Gewichtung von mesomeren zwitterionischen Grenzstrukturen (Abb. 2-16) und einer Stärkung der Metall-Ligand-Rückbindung zu einer Stabilisierung der Komplexe führen.[130] Substituenten mit starken π-Donoreigenschaften (NMe_2-Gruppe) sollten dagegen die Vinyliden-Komplexe destabilisieren.[130]

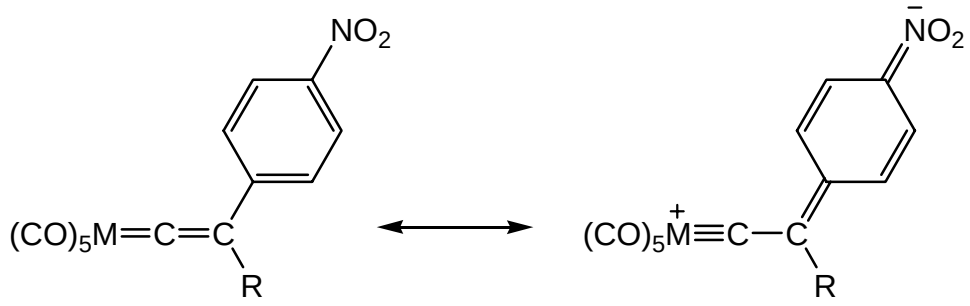


Abb. 2-16: Mögliche mesomere Grenzstrukturen eines p-Nitro-substituierten Arylvinyliden-Komplexes

Diese Ergebnisse konnten jedoch aufgrund der gescheiterten Synthese von Bis(aryl)vinyliden-Komplexen mit diesen Substituenten in *para*-Stellung nicht bestätigt werden. Sterisch anspruchsvolle Liganden am C_β-Atom können den Vinyliden-Komplex durch die Abschirmung des α-C-Atoms vor nukleophilen Angriffen ebenfalls stabilisieren. Der Übergang von den Bis(aryl)vinyliden-Komplexen zum Methyl(phenyl)vinyliden-Komplex (**6b**) führt noch zu keiner nennenswerten Stabilitätsänderung. Vom Dimethylvinyliden-Komplex (**7b**) ist jedoch bekannt, dass sich dieser sich in Lösung bereits bei -60 °C zersetzt, da weder eine Stabilisierung durch elektronische noch durch sterische Faktoren vorliegt. Damit ist er wesentlich instabiler als die anderen dargestellten

Chromvinyliden-Komplexe, deren Lösungen einige Zeit bei 0 °C gehandhabt werden können. Zu **6b** und **7b** gelangt man durch Einsatz von Grignard-Reagenzien anstelle der Lithiumorganyle. Diese Reagenzien reagieren allerdings nur mit $[Cr(CO)_6]$, so dass nur die Chrom-Komplexe erhalten werden können.

Aufgrund der besseren Rückbindungseigenschaften des Wolframs gegenüber denen des Chroms sind die Wolframvinyliden-Komplexe stabiler als die analogen Chrom-Komplexe. Während die Wolfram-Komplexe im lösungsmittelfreien Zustand sogar Raumtemperatur kurzzeitig unter geringem Zerfall tolerieren, führen diese Temperaturen bei den Chrom-Verbindungen sofort zur vollständigen Zersetzung. Die Synthese der Wolfram-Komplexe ist dafür wesentlich stärker temperaturabhängig und darf weder unter zu kalten noch zu warmen Bedingungen durchgeführt werden.

Vinyliden-Komplexe mit 3,5-Dimethylpyrazol-1-yl- oder 1-Methylimidazol-2-yl-Substituenten konnten nicht erhalten werden. Die Synthese scheitert bereits im ersten Schritt, der Lithiierung. Statt der Methane reagiert $[Cr(CO)_6]$ mit *n*-Butyllithium, was zur Bildung von $Li[(CO)_5CrC(O)^nBu]$ führt.

3 Synthese von Vinyliden-Komplexen mit Phosphan-Liganden

3.1 Allgemeines

Metallacumulene zeichnen sich u. a. dadurch aus, dass sich ihre Eigenschaften und Reaktivitäten nicht nur über die Substituenten am Cumulenligand, sondern auch über die Veränderung der Koligandensphäre beeinflussen lassen. So lassen sie sich für bestimmte Anwendungen maßschneidern. Von Ruthenium ist eine große Bandbreite an Vinyliden-Komplexen mit unterschiedlichem Ligandenmuster bekannt. Dieses beinhaltet unter anderem Cp-, Tp-, Bdmpza- und PR_3-Liganden.[88, 144, 145, 180-183] Dabei nimmt die Stabilität der Komplexe mit zunehmendem Elektronenreichtum des Metall-Ligand-Fragments zu. Bei d^6-Metallen wie Chrom oder Wolfram ist dagegen die Variationsbreite der Metall-Ligand-Einheit bei Vinyliden-Komplexen noch sehr stark eingeschränkt. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass Rutheniumvinyliden-Komplexe leicht durch Isomerisierung von Alkinen in der Koordinationssphäre des Metalls dargestellt werden können, diese Methode bei $[Cr(CO)_6]$ bzw. $[W(CO)_6]$ jedoch zu nicht isolierbaren Vinyliden-Komplexen führt.

Mit der Darstellungsmethode über die Bildung von Acylmetallaten aus Diarylmethanen und Metall-Komplexen (Kap. 2.1) eröffnet sich ein Weg für die Synthese von isolierbaren Vinyliden-Komplexen des Chroms und Wolframs mit veränderter Koligandensphäre. Die Pentacarbonylmetall-Einheit kann durch sukzessiven Austausch von Carbonyl-Liganden variiert werden. Sowohl Carben[184-190]- als auch Allenyliden-Komplexe[191] mit einem Phosphan-Liganden konnten bisher in großer Zahl erfolgreich synthetisiert und bezüglich ihrer Reaktivität untersucht werden. Im Gegensatz dazu ist über die Stabilität

und Reaktivität von Carbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen bis auf die Arbeiten von *Templeton et al.* nur sehr wenig bekannt.[192, 193] Die Einführung eines Phosphan-Liganden sollte jedoch nicht nur zu einer Veränderung der Eigenschaften, sondern auch, bedingt durch den starken Donorcharakter, zu einer Stabilisierung und besseren Handhabbarkeit der Vinyliden-Komplexe führen.

3.2 Synthese von Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen

3.2.1 Darstellung aus Acylmetallaten

3.2.1.1 Vorbemerkung

Durch Umsetzung von deprotonierten Diarylmethanen mit $[M(CO)_6]$ (M = W, Cr) und anschließende Desoxygenierung der entstehenden Acylmetallate konnten erfolgreich Bis(aryl)vinyliden-Komplexe erhalten werden. Sollte dieses Syntheseverfahren auch auf andere Methanderivate übertragbar sein, dann könnte die Reaktion mit $[(CO)_5M(PR_3)]$ (M = W, Cr) einen einfachen Zugang zu den entsprechenden Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen bieten.

3.2.1.2 Präparative Ergebnisse

Die benötigten Pentacarbonyl(phosphan)metall-Komplexe wurden durch die Bestrahlung von Hexacarbonylmetall in THF und anschließende Umsetzung mit Phosphanen erhalten. Auf diese Weise konnten auf einfachem Wege verschiedene Phosphan-Liganden in die Koordinationssphäre des Metalls eingeführt werden.

Bei der Zugabe von $[(CO)_5M(PMe_3)]$ (M = Cr, W) zu der THF-Lösung des deprotonierten Diphenylmethans bei Raumtemperatur trat jedoch kein Farbumschlag auf, wie er bei der Bildung der Pentacarbonylacylmetallate

beobachtet werden konnte. Die Verfolgung der Reaktion mittels IR-Spektroskopie gestaltete sich schwierig, da sich die Lösung binnen weniger Sekunden an Luft entfärbte. Im IR-Spektrum traten jedoch bei schneller Messung neben den intensiven Banden von $[(CO)_5M(PMe_3)]$ drei weitere neue Banden auf (W: 1869 m, 1856 s, 1840 m cm^{-1}, Cr: 1868 m, 1854 s, 1836 m cm^{-1}). Diese könnten den ν(CO)-Banden (B_1-, $A_1^{(1)}$- und B_2-Bande) eines Acyl(phosphan)-Komplexes entsprechen. Die zugehörige ν(CO)-$A_1^{(2)}$-Bande dürfte von den ν(CO)-Schwingungen des Eduktes überlagert werden. Die Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid nach einem Lösungsmittelwechsel von THF zu CH_2Cl_2 bei -30 °C (M = W) bzw. -80 °C (M = Cr) führte jedoch in beiden Fällen zur vollständigen Rückbildung von $[(CO)_5M(PMe_3)]$ (Abb. 3-1).

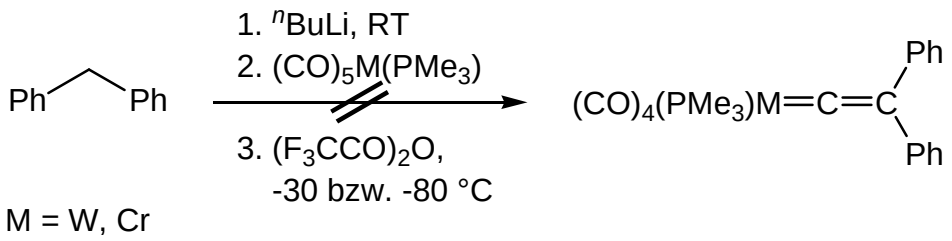


Abb. 3-1: Versuchte Darstellung von Diphenylvinyliden(phosphan)-Komplexen aus Diphenylmethan

Der limitierende Faktor bei diesem Syntheseversuch ist vermutlich die große Instabilität des Acylmetallats. Durch den PMe_3-Liganden wird die Elektronendichte am Metall erhöht. Dies führt zu einer Verringerung der Elektrophilie der Carbonyl-Kohlenstoffatome in den CO-Liganden. Der Angriff von Diphenylmethanid wird dadurch erschwert und der Komplex insgesamt destabilisiert. Schon das Entfernen des Lösungsmittels und erneutes Lösen in CH_2Cl_2 führen deshalb zum teilweisen Zerfall des Komplexes. Trifluoressigsäureanhydrid leitet dann den vollständigen Zerfall ein. Bei der Umsetzung von $[(CO)_3(dppe)W(THF)]$ mit deprotoniertem Diphenylmethan konnte auch nach 48 Stunden kein Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom

beobachtet werden, was für eine Herabsetzung der Elektrophilie durch den Phosphan-Liganden spricht.

3.2.2 Synthese aus Alkinylmetallaten

3.2.2.1 Vorbemerkung

Der Weg, über Acylmetallate Phosphan(vinyliden)-Komplexe herzustellen, gelang nicht. Carben(tetracarbonyl)(phosphan)-Komplexe konnten hingegen sowohl ausgehend von $[(CO)_5M(PR_3)]$[185, 190] als auch durch thermische oder photochemische Umsetzung von Carben-Komplexen mit Phosphanen[184-189] gewonnen werden. Die analoge Umsetzung von Phosphanen mit Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen ist jedoch aufgrund von deren Instabilität nicht möglich.

Ipaktschi et al. synthetisierten [(Cp)(NO)(CO)M]-Vinyliden-Komplexe (M = Cr, W, Mo) durch Alkylierung der entsprechenden Alkinylmetallate.[118, 119] Eine solche Alkylierung konnte bereits zuvor von *Podschadly* und *H. Fischer* bei Pentacarbonyl(alkinyl)chrom bzw. -wolfram-Komplexen erfolgreich durchgeführt werden.[117] Trägt das β-C-Atom des Alkinyl-Komplexes jedoch anstelle eines Alkyl-Restes einen Aryl-Rest, findet die Alkylierung aufgrund der Abnahme der Elektronendichte durch Delokalisation in den Aryl-Ring nicht mehr statt. In diesem Fall sollte die Einführung eines Phosphan-Liganden in die Koligandensphäre des Metalls einen positiven Einfluss auf die Vinyliden-Komplex-Bildung haben. Die elektronenschiebende Wirkung des Phosphans könnte die Elektronenarmut am C_β-Atom verringern und so eine Alkylierung ermöglichen. Bereits bei kationischen Alkinyleisen-Komplexen des Typs $[(Cp)(CO)_2Fe(C{\equiv}CPh)]$ konnte durch sukzessiven Austausch von Carbonyl-Liganden gegen Phosphan-Liganden die Nukleophilie des C_β-Atoms so stark erhöht werden, dass die resultierende Komplexe erfolgreich zu stabilen Vinyliden-Komplexen umgesetzt werden konnten.[85, 113-115] Es bestand daher

Grund zur Annahme, dass die Einführung eines Phosphan-Liganden in Alkinyl(carbonyl)chrom- und –wolfram-Komplexe für eine Alkylierung ausreicht.

3.2.2.2 Präparative Ergebnisse

Durch die erneute Bestrahlung der Pentacarbonyl(phosphan)metall-Komplexe in Tetrahydrofuran ließ sich ein weiteres CO-Molekül abspalten. Da der Carbonyl(phosphan)-Lösungsmittel-Komplex wesentlich instabiler war als [(CO)$_5$M(THF)], musste diese Bestrahlung bei -20 °C durchgeführt werden. Direkt im Anschluss daran wurde der [(CO)$_4$(PR$_3$)M(THF)]-Komplex mit bei -80 °C deprotonierten Phenylacetylen versetzt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Anhand des IR-Spektrums konnte die Bildung der Alkinylmetallate **Z-9a – Z-13a** und **Z-9b** beobachtet werden (Abb. 3-2).

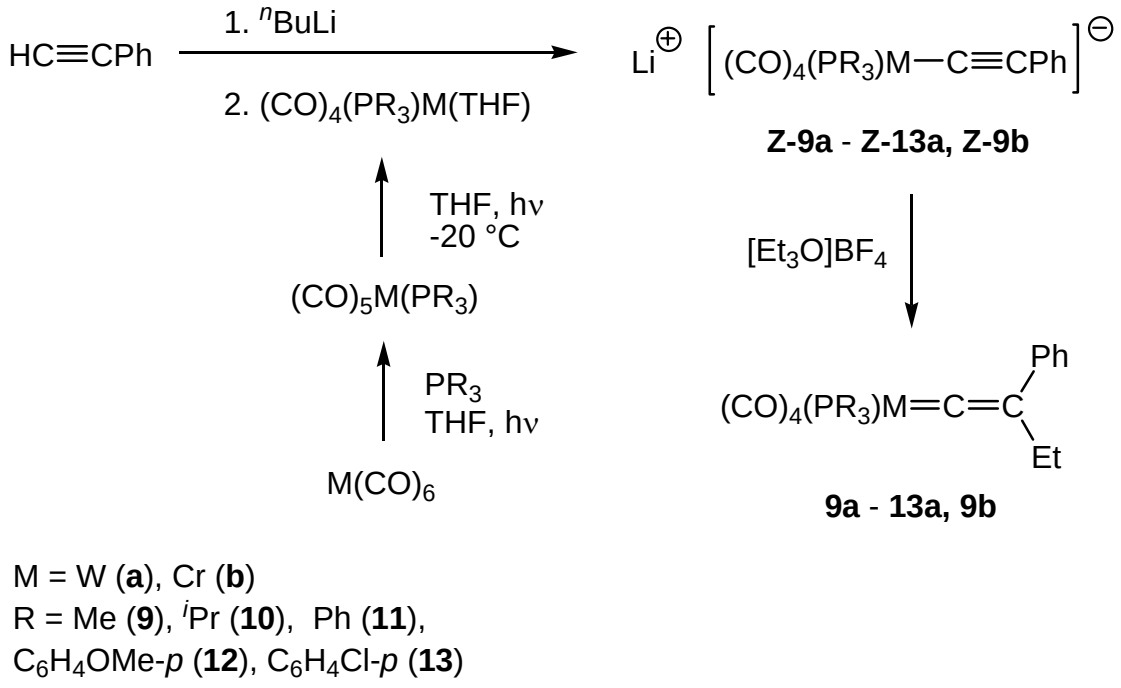


*Abb. 3-2: Darstellung der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen **9a – 13a** und **9b***

Aufgrund ihrer ionischen Form erwiesen sich die Metallate als schwer zu reinigen und zu isolieren. Versuche, die Metallate durch Austausch von [Li]$^+$

gegen größere Kationen wie $[NBu_4]^+$ oder $[PPN]^+$ (Bis(triphenylphosphan)-iminium) auszufällen, misslangen. Die Reaktionsmischung wurde nach Wechsel des Lösungsmittels von THF auf CH_2Cl_2 direkt weiter umgesetzt. Durch Zugabe von Meerweinsalz konnten die Phenyl-substituierten Alkinyl-Komplexe erfolgreich alkyliert werden. Die chromatographische Reinigung der Rohprodukte lieferte **9a – 13a** und **9b** als grüne Substanzen in 38 – 68% Ausbeute (Abb. 3-2).

Während sich die Rohprodukte sogar bei tiefen Temperaturen schnell zersetzen, können die gereinigten Produkte, mit Ausnahme des Chrom-Komplexes **9b**, kurze Zeit auch bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden. Da sich die Charakterisierung von **9b** aufgrund des stetigen Zerfalls auch bei tiefen Temperaturen als schwierig erwies, wurde im Folgenden nur Wolfram als Zentralmetall verwendet. Gut löslich sind die Komplexe bereits in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether sowie in allen gängigen Lösungsmitteln.

Um zu testen, inwieweit dieses Syntheseverfahren auch Vinyliden-Komplexe mit Phosphan-Liganden mit elektronenziehenden Substituenten toleriert, wurde eine Nitro-Gruppe in *para*-Stellung des Phenylacetylens eingeführt. Zur Deprotonierung von *p*-Nitrophenylacetylen wurde NaOMe verwendet, da *n*-Butyllithium zur Reduktion der Nitro-Gruppe führen kann. Nach der sich anschließenden Umsetzung mit $[(CO)_4(PR_3)W(THF)]$ und dann mit Ethylmeerweinsalz konnte im IR-Spektrum zwar das Bandenmuster eines Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexes (ν(CO) = 2050 m, 1964 s, 1940 vs cm^{-1}) beobachtet werden, der Hauptteil der Reaktionslösung bestand jedoch aus $[(CO)_5W(PMe_3)]$ und nicht umgesetztem *p*-Nitrophenylacetylen. Da der Vinyliden-Komplex nicht erfolgreich isoliert und charakterisiert werden konnte, wurden keine weiteren Deprotonierungsversuche unternommen.

Bei der Verwendung von Propiolaten anstelle von Phenylacetylen konnten die Ester-substituierten Vinyliden-Komplex **14a** (grünes Öl) und **15a** (rotes Öl) in

25% bzw. 29% Ausbeute erhalten werden (Abb. 3-3). Während **14a** nach mehrmaliger Reinigung analysenrein isoliert werden konnte, konnte Komplex **15a** nicht vollständig von nicht umgesetzten Edukten abgetrennt werden.

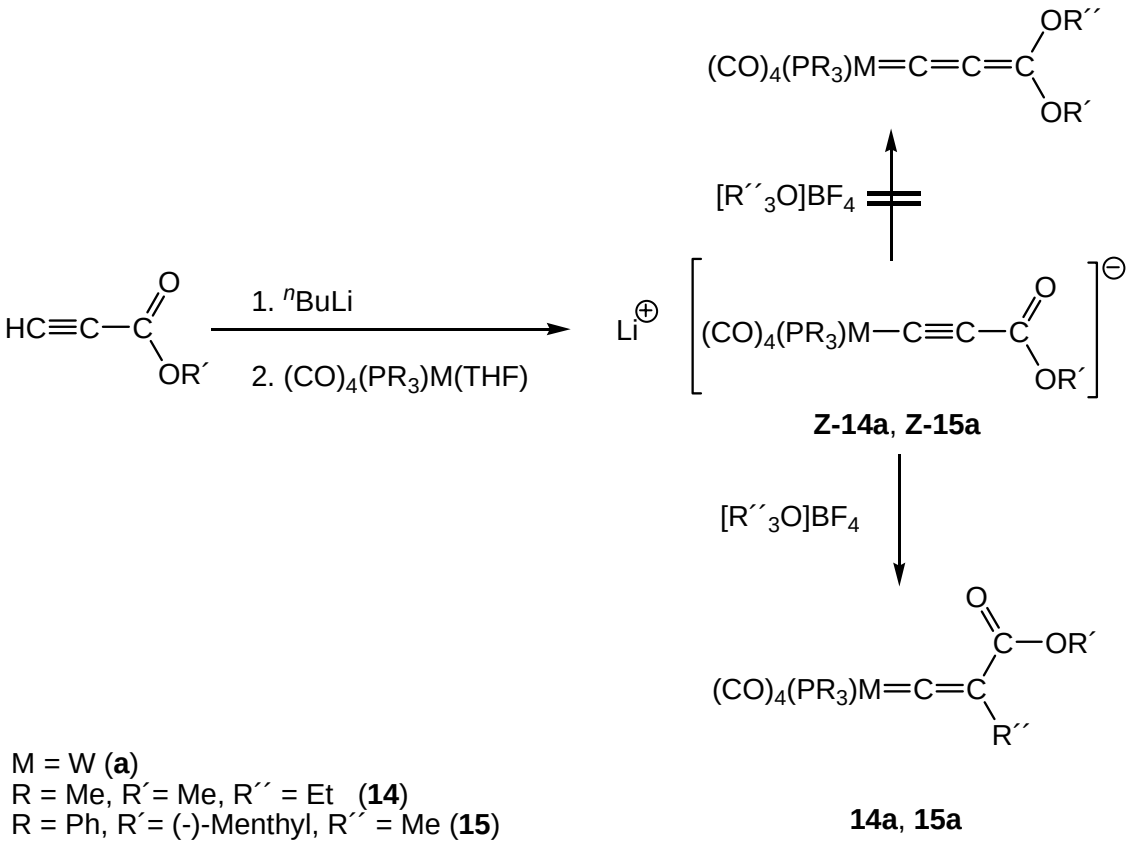


*Abb. 3-3: Darstellung der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe **14a** und **15a***

Als Konkurrenz zur C_β-Alkylierung (zu Vinyliden-Komplexen) ist eine O-Alkylierung der Alkinylmetallate **Z-14a** und **Z-15a**, die zu Allenyliden-Komplexen führen würde, denkbar. Tatsächlich entstehen bei der sukzessiven Reaktion von $[(CO)_5M(THF)]$ mit (-)-Menthylpropiolat und $[R_3O]BF_4$ zusätzlich zu den Vinyliden-Komplexen (durch C_β-Alkylierung des Alkinylmetallats) als Hauptprodukt auch die strukturisomeren Allenyliden-Komplexe.[194] Im Gegensatz hierzu konnte bei der Synthese der Vinyliden-Komplexe **14a** und **15a** die Bildung der entsprechenden Allenyliden-Komplexe nicht beobachtet werden.

Die Darstellung von **14a** und **15a** gestaltete sich schwieriger als die von **9a – 13a**. Der Grund liegt vermutlich in der durch die elektronenziehende Ester-Gruppe herabgesetzten Nukleophilie des β-C-Atoms. Während Komplex **14a** nur bei tiefen Temperaturen bis maximal -30 °C gehandhabt werde kann, ist **15a** auch bei Raumtemperatur für kurze Zeit stabil. Die Löslichkeit in Pentan ist gegenüber **9a – 13a** etwas herabgesetzt.

3.2.2.3 Zusammenfassung

Die Synthese von Vinyliden-Komplexen mittels Alkylierung von Arylalkinyl-Komplexen kann durch die Einführung von Phosphan-Liganden in $[(CO)_5W(THF)]$ erreicht werden. Durch die Donorwirkung des Phosphan-Liganden wird das C_β-Atom so elektronenreich, dass es alkyliert werden kann. Die Synthese ist mit verschiedenen Phosphan-Liganden möglich. Bei gleichen Substituenten am β-Kohlenstoffatom (Ph/Et in **9a – 13a**) korreliert die Stabilität des Vinyliden-Komplexes mit der Donorstärke des jeweiligen Phosphan-Liganden. Am stabilsten sind die Vinyliden-Komplexe **9a** und **10a** mit den guten Donor-Liganden $P(^iPr)_3$ und PMe_3. Die Stabilität nimmt dann in der Reihenfolge $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$ > PPh_3 > $P(C_6H_4Cl\text{-}p)_3$ ab. Komplex **15a** ist wesentlich stabiler als **14a**, obwohl **14a** mit PMe_3 gegenüber PPh_3 den besseren Donor-Liganden aufweist. Entscheidend ist hier vermutlich der größere „sterische Schutz“ des Vinyliden-Liganden durch den (-)-Menthyloxycarbonyl-Substituenten gegenüber dem der Methyloxycarbonyl-Gruppe.

Während die Tetracarbonyl(phosphan)(vinyliden)wolfram-Komplexe im Gegensatz zu Pentacarbonyl(vinyliden)wolfram-Komplexen einige Stunden bei Raumtemperatur stabil sind und dadurch eine vollständige Charakterisierung möglich ist, kann im Fall der Chrom-Komplexe kein solcher Stabilitätsgewinn erzielt werden. Allerdings gestaltet sich die Handhabung der Phosphan-Vinyliden-Komplexe auch weiterhin schwierig, da sich Verunreinigungen nur schwer abtrennen lassen und diese den Zerfall der Vinyliden-Komplexe

fördern. In reiner Form sind diese jedoch unter Schutzgasatmosphäre bei -30 °C gut lagerbar.

3.3 Synthese von Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen

3.3.1.1 Vorbemerkung

Die Einführung eines zweiten Phosphan-Liganden sollte zu einer weiteren Stabilisierung der Vinyliden-Komplexe und damit zu einer größeren Variationsbreite der Substituenten am C_β-Atom führen. Die Bestrahlung von $[(CO)_5M(PR_3)]$ in Gegenwart eines Phosphans führt allerdings zu *trans*-Tetracarbonyl(bisphosphan)metall-Komplexen, die sich nicht in der gewünschten Form weiter umsetzen lassen. *Templeton et al.* verwendeten bereits 1985 einen *cis*-Tetracarbonylwolfram-Komplex mit dem chelatisierenden [Bis(diphenylphosphino)ethan]-Liganden als Edukt zur Darstellung von Vinyliden-Komplexen.[192] Es bot sich daher an, unter Verwendung dieses Ausgangs-Komplexes weitere Vinyliden-Komplexe mit verschiedenem Substitutionsmustern zu synthetisieren.

3.3.1.2 Präparative Ergebnisse

Der Komplex $[(CO)_4W(dppe)]$ ließ sich nach *B. L. Shaw et al.*[195] durch Reaktion von Bis(diphenylphosphino)ethan mit Hexacarbonylwolfram in einem Benzol-Wasser-Gemisch in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators in sehr guten Ausbeuten (90%) gewinnen (Abb. 3-4).

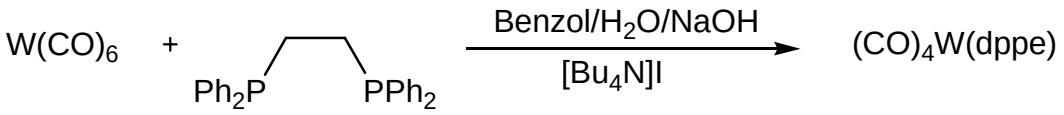


Abb. 3-4: Darstellung von Tetracarbonyl[bis(diphenylphosphinoethan)]wolfram nach B. L. Shaw et al.

Die Bestrahlung bei -20 °C und die nachfolgende Umsetzung mit den entsprechenden Lithiumacetyliden führten zu den Alkinyl-Komplexen. Deren Alkylierung und die anschließende chromatographische Aufarbeitung lieferte die Vinyliden-Komplexe **16a** und **17a** als grüne Öle in 37 und 40% Ausbeute (Abb. 3-5). Die spektroskopischen Daten (vgl. Kap. 3.2.2) sprechen dafür, dass eine Umwandlung der *facialen* Anordnung der Liganden in den Alkinyl-Komplexen in eine *meridionale* Anordnung in den Vinyliden-Komplexen stattgefunden hat.

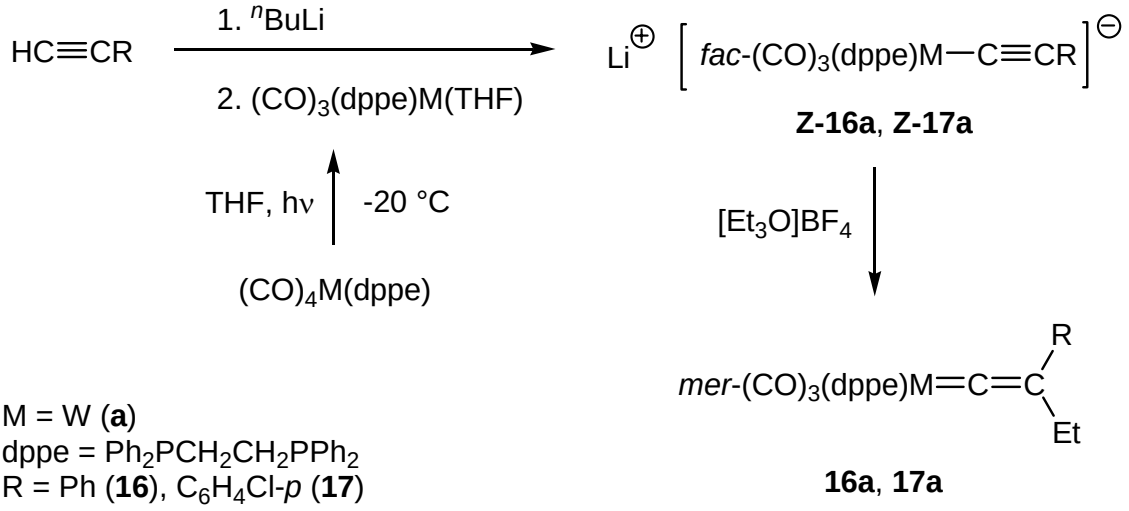
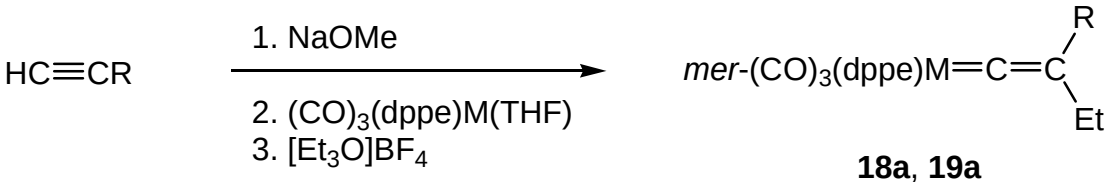


*Abb. 3-5: Darstellung der mer-Tricarbonyl(dppe)vinyliden-Komplexe **16a** und **17a***

Die Komplexe sind wesentlich stabiler als die entsprechenden Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe und gut bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre handhabbar. Löslich sind sie allerdings nur in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan.

Anstelle des Chlor-Substituenten ließen sich, im Gegensatz zu den Monophosphan-Komplexen, auch Vinyliden-Komplexe mit Cyano- (**18a**) und Nitro-Gruppen (**19a**) in *para*-Stellung erfolgreich synthetisieren und isolieren (Abb. 3-6). Aufgrund der Reduktionsgefahr wurde in diesem Fall erneut Natriummethanolat als Base verwendet. Die schlechte Ausbeute im Fall des *p*-Nitrophenyl-substituierten Vinyliden-Komplexes (18%) bestätigt die Annahme, dass NaOMe nicht in der Lage ist, *p*-Nitrophenylacetylen vollständig zu deprotonieren. Die Farbe der Komplexe ändert sich von grün für die un- bzw. Chlor-substituierten Komplexe nach orange bzw. tiefviolett für den Cyano- bzw. Nitro-substituierten Komplex.



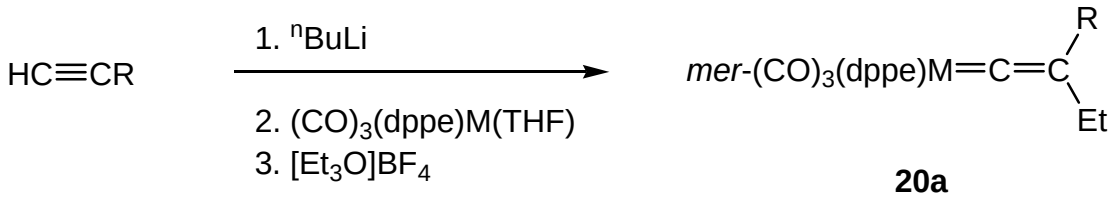
18a, **19a**

M = W (**a**)
dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
R = C_6H_4CN-*p* (**18**), $C_6H_4NO_2$-*p* (**19**)

*Abb. 3-6: Darstellung der mer-Tricarbonyl(dppe)vinyliden-Komplexe **18a** und **19a***

Die Einführung eines Ester-Substituenten mit Hilfe von Methylpropiolat gelang wesentlich einfacher als bei den Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen. Die Synthese verlief mit guter Ausbeute (58%) und der Komplex ließ sich problemlos säulenchromatographisch aufarbeiten (Abb. 3-7). Der dppe-Ligand ist aufgrund seiner größeren Donorstärke besser in der Lage, die durch die Ester-Gruppe verursachte geringere Elektronendichte am C_β-Atom auszugleichen. Auch hier wurde keine Bildung eines Allenyliden-Komplexes beobachtet. Setzte man stattdessen das für die klassische Synthese von π-Donor-substituierten Allenyliden-Komplexen verwendete N,N-Dimethylpropiolsäureamid ein, erhielt man ein Gemisch, das sich säulenchromatographisch nicht

trennen ließ. Die spektroskopischen Daten ließen vermuten, dass es sich um ein Gemisch aus einem Vinyliden- und Allenyliden-Komplex handelte. Eine eindeutige Zuordnung war allerdings u. a. durch das Vorhandensein weiterer Nebenprodukte nicht möglich.



20a

M = W (**a**)
dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
R = CO_2Me (**20**)

*Abb. 3-7: Darstellung des mer-Tricarbonyl(dppe)vinyliden-Komplexes **20a***

Bei Verwendung von Ethinylferrocen als Alkin-Komponente erhielt man nach Zugabe von ^{n}BuLi bei -80 °C und anschließender Umsetzung mit [$(CO)_3$(dppe)W(THF)] anstelle des Alkinylmetallats überraschenderweise den Vinyliden-Komplex **21a** (Abb. 3-8). Der gleiche Komplex entstand auch bei der Reaktion des Solvens-Komplexes mit Ethinylferrocen. Demnach hatte offensichtlich statt einer Deprotonierung die Isomerisierung des Ethinylferrocens in der Koordinationssphäre des Wolframs stattgefunden. Eine solche Isomerisierung beobachteten *Templeton et al.* bereits bei der Reaktion von Phenylacetylen bzw. Methylpropiolat mit [*fac*-$(CO)_3$(dppe)W(THF)] bei 50 °C.[193] Als Zwischenprodukt wurde IR-spektroskopisch ein [*fac*-$(CO)_3$(dppe)W(η^2-RC≡CH)]-Komplex nachgewiesen. Im Fall von **21a** verlief die Umwandlung so schnell, dass kein entsprechender Komplex beobachtet werden konnte. Die Zugabe von $[Et_3O]BF_4$ bei 0 °C führte jedoch, im Einklang mit den Ergebnissen von *J. L. Templeton*[196], zum Carbin-Komplex [*mer*-$(CO)_3$(dppe)W≡C-CHEtFc][BF_4], welcher anhand seiner IR-Daten und seines Massenspektrums nachgewiesen werden konnte (Abb. 3-8).

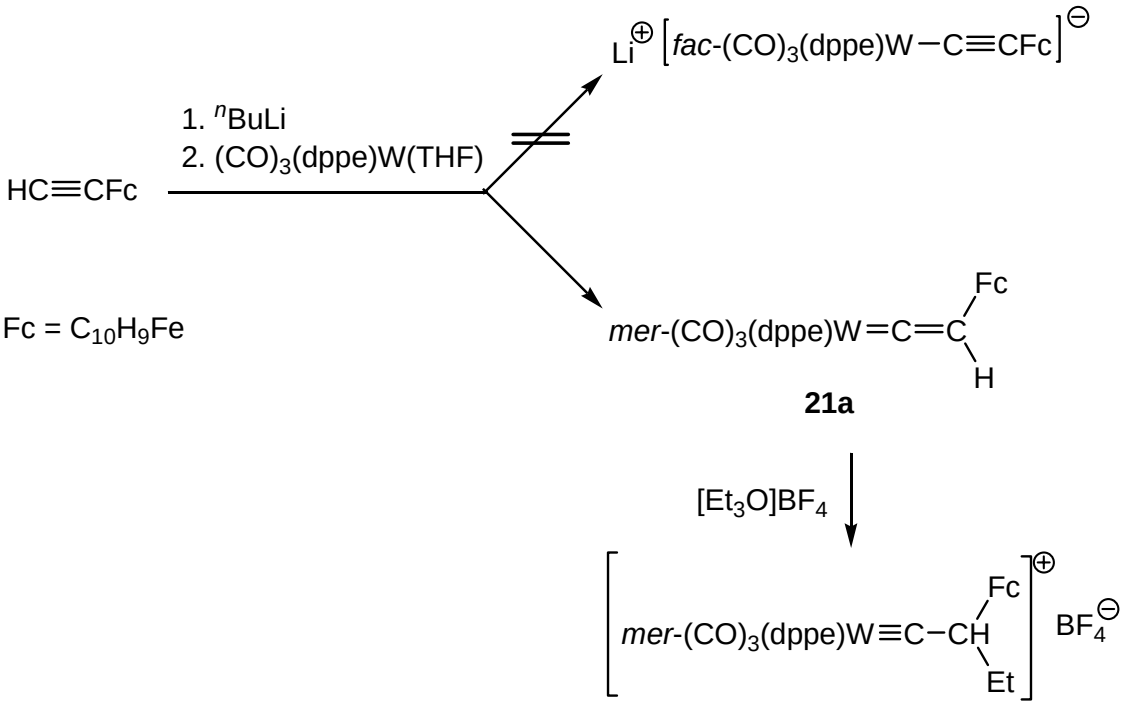


Abb. 3-8: Verwendung von Ethinylferrocen führt zur Isomerisierung des Alkins anstelle der Deprotonierung

Da das Fragment [$(CO)_3$W(dppe)] zu bei Raumtemperatur gut handhabbaren Vinyliden-Komplexen führte, wurde versucht, weitere für Vinyliden-Komplexe eher ungewöhnliche Substituenten wie Trimethylsilyl oder *p*-Diethinylbenzol einzuführen.

Eine Trimethylsilyl-Gruppe würde den Vorteil der leichten Abspaltbarkeit und Substituierbarkeit und somit einen leichten und variablen Zugang zu verschiedenen, auf anderen Weg nicht zugänglichen Substitutionsmustern ermöglichen. Mit [Bu_4N]F könnten die entschützten Vinyliden-Komplexe erhalten werden. Bei der Verwendung von TMS-Acetylen als Alkin verlief die Bildung des Lithiumacetylids jedoch nicht selektiv (Abb. 3-9). Der ionische Charakter des Acetylids verhinderte eine säulenchromatographische Reinigung und auch der Versuch einer Umkristallisation scheiterte. Setzte man das Gemisch weiter mit Ethylmeerweinsalz um, erhielt man ebenfalls ein untrennbares Produktgemisch. Eine frühzeitige Abspaltung der TMS-Gruppe

durch die Verwendung von ^{n}BuLi und dadurch bedingte Nebenreaktionen wären denkbar.

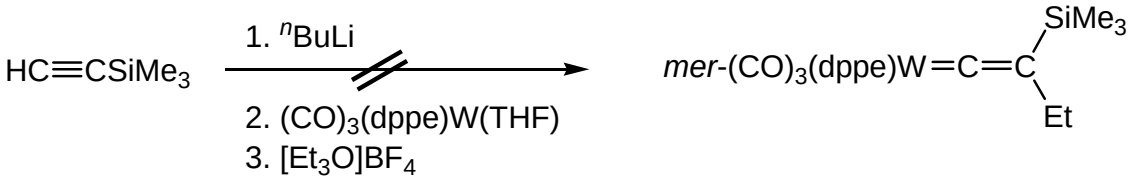


Abb. 3-9: Versuchte Darstellung eines Vinyliden-Komplexes mit Trimethylsilyl-Substituent

Mit Hilfe von *p*-Diethinylbenzol als Alkin-Komponente könnten zweikernige Bis(vinyliden)-Komplexe aufgebaut werden. (Abb. 3-10). *p*-Diethinylbenzol wurde bei -80 °C mit zwei Äquivalenten ^{n}BuLi versetzt. Nach einer Stunde wurden zwei Äquivalente frisch bestrahltes [$(CO)_3$W(dppe)] in THF zugegeben. Die anschließende Alkylierung mit ebenfalls zwei Äquivalenten Ethylmeerweinsalz erfolgte in Dichlormethan. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man eine Verbindung, deren spektroskopische Daten für das Vorliegen des mononuklearen Komplexes **22a** sprachen (z. B. ν(CO): 2003 m, 1929 m, 1888 s cm^{-1}]. Demnach wurde im ersten Schritt nur der mononukleare Alkinyl-Komplex gebildet. Möglicherweise zerfiel ein Teil des [$(CO)_3$(dppe)W(THF)]-Komplexes bereits wieder zum Ausgangs-Komplex ohne mit der zweiten Alkin-Einheit zu reagieren. Entsprechend beobachtete IR-Banden von [$(CO)_4$W(dppe)] im Spektrum des Alkinyl-Komplexes untermauerten diese Überlegung. Da es bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ethylmeerweinsalz nicht nur zur Ausbildung des Vinyliden-Systems, sondern auch zur Alkylierung der zweiten Ethinyl-Gruppe kam, war anzunehmen, dass diese bereits im ersten Schritt durch die Reaktion mit BuLi zum Acetylid deprotoniert worden war (Abb. 3-11). Der entsprechende Alkinyl-Komplex konnte jedoch nicht isoliert werden, so dass dessen Vorliegen nicht eindeutig bewiesen werden kann.

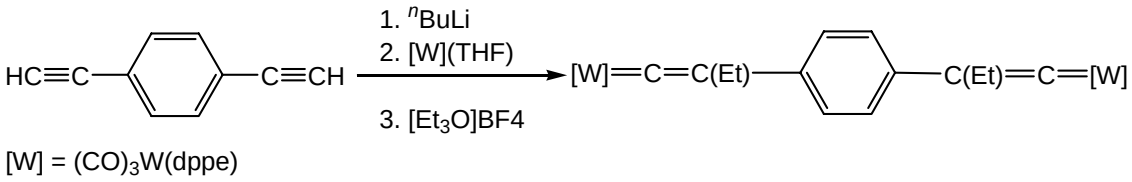


Abb. 3-10: Geplante Synthese eines dinuklearen Vinyliden-Komplexes mit [(CO)$_3$W(dppe)]-Einheit

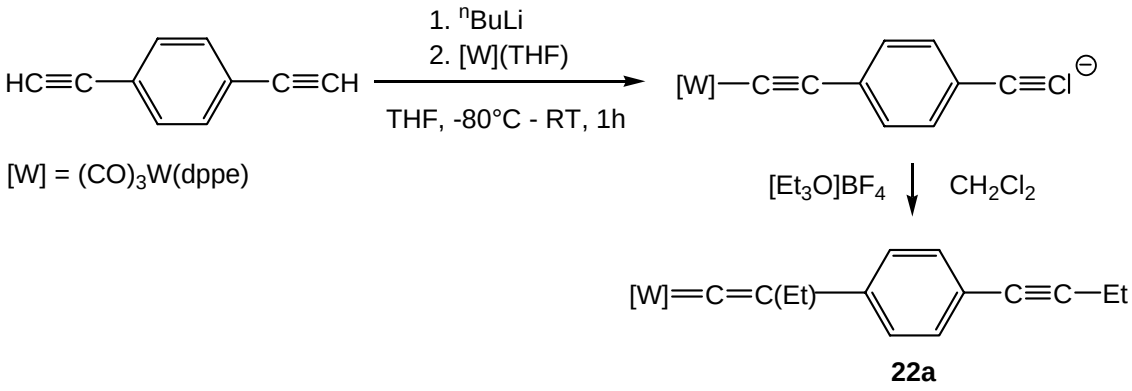


*Abb. 3-11: Die Reaktion von deprotonierten p-Diethinylbenzol mit [(CO)$_3$(dppe)W(THF)] und anschließende Alkylierung zu **22a***

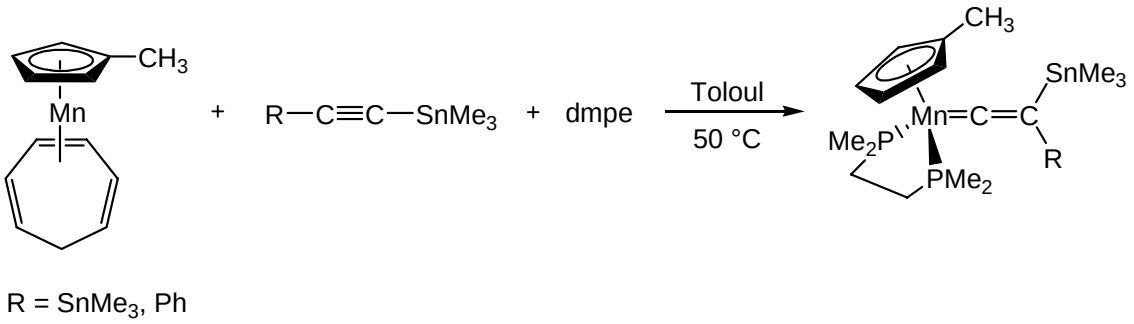
3.3.1.3 Zusammenfassung

Im Einklang mit den Erwartungen führt der Ersatz von zwei Carbonyl- durch einen dppe-Liganden zu einer weiteren Stabilisierung der Vinyliden-Komplexe. Deutlichstes Beispiel ist der Methyloxycarbonyl-substituierte Komplex **20a**. Während beim analogen Komplex **14a**, der nur einen PMe$_3$-Liganden trägt, durch den Ester-Substituenten sowohl die Synthese erschwert als auch die Stabilität im Vergleich zu den anderen Komplexen stark herabgesetzt ist, kann **20a** ohne Schwierigkeiten synthetisiert und bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Auch eine Variation des *para*-Substituenten ist ohne Schwierigkeiten möglich. Da bei diesen Substituenten ein Schwerpunkt auf elektronenziehende Reste wie Chlor- oder Nitro-Gruppen gelegt worden war, sollte durch die Einführung eines Ferrocen-Restes zusätzlich ein Vinyliden-Komplex mit

starkem Donor-Substituenten synthetisiert werden. In diesem Fall wird jedoch nicht das für die Alkylierung benötigte Alkinylmetallat gebildet, sondern es findet eine Isomerisierung des Ethinylferrocens in der Koordinationssphäre des Wolframs zum Vinyliden-Komplex **21a** statt. Auch wenn aufgrund der schnellen Umwandlung kein spektroskopischer Beweis erbracht werden konnte, liegt nahe, dass die Bildung von **21a** in Analogie zu den Beobachtungen von *Templeton et al.* über einen η^2-Alkin-Komplex mit nachfolgender Isomerisierung verläuft.[193] In diesem liegt eine abstoßende Wechselwirkung zwischen einem gefüllten d_π-Orbital des Metalls und dem $\pi_\perp$-Orbital des Alkins vor, in deren Aufhebung die Antriebskraft für die Isomerisierung zum Vinyliden-Komplex liegt.[197] Die Stärke dieser ungünstigen Wechselwirkung wird dabei von der Art des Alkins bestimmt. Elektronenziehende Reste am Alkin verringern den d_π-$\pi_\perp$-Konflikt durch Erniedrigung der Elektronendichte im $\pi_\perp$-Orbital und erhöhen die Rückbindung vom Metall zum Alkin-Ligand durch Absenkung des π^*-Orbitals. Dies führt zu einer Stabilisierung des η^2-Alkin-Komplexes. Elektronenschiebende Substituenten wie Ferrocen sollten den umgekehrten Effekt auf die Stabilität des Alkin-Komplexes haben und damit die Isomerisierung zum Vinyliden-Komplex begünstigen. Zusätzlich nimmt die kinetische Stabilität des Alkin-Komplexes mit steigendem Raumanspruch der Substituenten am Alkin ab. Der sterische Anspruch des Ferrocen-Restes sollte demnach ebenfalls die Bildung des Vinyliden-Komplexes unterstützen. Kinetische Messungen an einem d^6-Ru(II)-Metallzentrum mit verschiedenen Alkinen ergaben für Ferrocenylacetylen die höchste Reaktionsgeschwindigkeit für die Umwandlung des Alkin- in den Vinyliden-Komplex und zeigen einen allgemeinen Trend für eine Beschleunigung der Isomerisierung durch elektronenschiebende Substituenten.[198]

Vinyliden-Komplexe mit einer Trimethylsilyl-Gruppe als Substituent lassen sich nach dem oben beschriebenen Syntheseweg nicht darstellen. Als Alternative wäre die Darstellung über eine Isomerisierung von

Trimethylsilylacetylen in der Koordinationssphäre des Wolframs denkbar. *H. Berke et al.*[199] gelang auf einem ähnlichen Weg die Darstellung von [($C_5H_4CH_3$)(dmpe)Mn=C=C($SnMe_3$)R]-Komplexen (R = $SnMe_3$, Ph) (Abb. 3-12). Auf diese Weise wären keine Nebenreaktionen des Deprotonierungsreagenz mit der TMS-Gruppe möglich.



R = $SnMe_3$, Ph

Abb. 3-12: Darstellung eines Trimethylzinn-substituierten Vinyliden-Komplexes nach Berke et al.

Die Reaktion mit *p*-Diethinylbenzol führte zu keinem binuklearen Vinyliden-Komplex, dafür jedoch zum mononuklearen Komplex **22a**, dessen Alkin-Einheit einen Angriffspunkt für weitere Reaktionen bietet.

So ermöglicht die Verwendung des [($CO)_3$W(dppe)]-Fragments nicht nur die Synthese von raumtemperaturstabilen und gut handhabbaren Vinyliden-Komplexen, sondern auch die Isolation der im Fall von Pentacarbonylmetall nur durch Abfangreaktionen nachweisbaren monosubstituierten Vinyliden-Komplexe.

3.3.2 Variation der Donor-Liganden

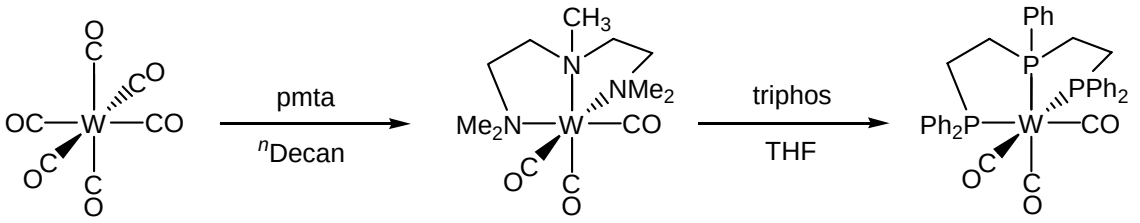
3.3.2.1 Vorbemerkung

Die oben geschilderten Befunde sprechen dafür, dass durch den Austausch eines dritten CO-Liganden eine weitere Stabilisierung von Vinylidenchrom-

und –wolfram-Komplexen erreicht werden kann. An Stelle von Phosphanen könnten prinzipiell auch andere Donor-Liganden verwendet werden. Diese sollten, wie die bisher eingesetzten Phosphan-Komplexe, als geeignete Synthone für den Aufbau von Vinyliden-Komplexen fungieren können.

3.3.2.2 Präparative Ergebnisse

Der tripodale Komplex *fac*-[(CO)$_3$W(triphos)] konnte nach *Angelici et al.* in 64% Ausbeute erhalten werden (Abb. 3-13).[200]



pmta = $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$, triphos = $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$

Abb. 3-13: Synthese von fac-[(CO)$_3$W(triphos)] nach Angelici et al.

Die nachfolgende Überführung in den entsprechenden [(CO)$_3$(triphos)W(THF)]-Komplex durch Bestrahlung bei -20 °C wurde durch die schlechte Löslichkeit des Komplexes in THF erschwert. Auch nach mehreren Stunden konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Wahrscheinlich wird die Rückbindung zu den Carbonyl-Komplexen durch die hohe Elektronendichte der drei Phosphan-Liganden derart gestärkt, dass keine Abspaltung und Bildung eines Solvens-Komplexes mehr stattfindet.

Auch der Wechsel von Phosphan- zu Stickstoff-Donoren führte nicht zum Erfolg. Der Austausch zweier Carbonyl-Liganden durch Bipyridin in Hexacarbonylwolfram gelang zwar nach *M. Lheureux et al.*[201], allerdings trat hier derselbe Effekt auf, wie bei den drei Phosphan-Liganden. Der Bipyridin-

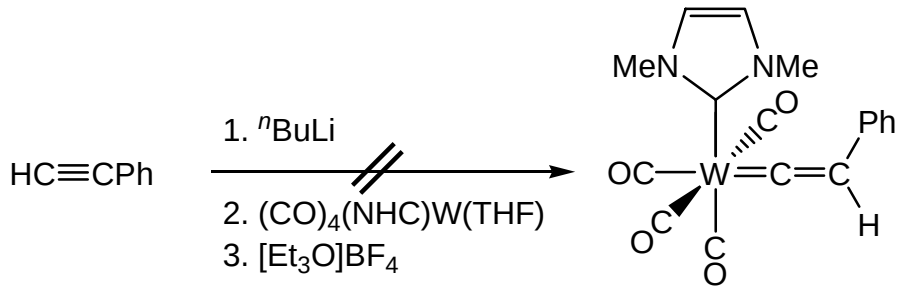
Komplex ist in THF nur sehr schwer löslich und die Abspaltung eines CO-Liganden bei Bestrahlung findet nicht statt.

Tertiäre Arsane und Stibane sind den Phosphanen in ihrer Reaktivität sehr ähnlich. So konnten sowohl Tetracarbonyl(arsan)carben bzw. -(stiban)carben-[186, 190] als auch -allenyliden-Komplexe[191] synthetisiert werden. Der Aufbau eines Vinyliden-Liganden am entsprechenden [$(CO)_5W(SbPh_3)$] bzw. [$(CO)_5W(AsPh_3)$]-Komplex durch Bestrahlung und Alkylierung scheiterte jedoch. Die Alkinylmetallate nach der Umsetzung mit Lithiumphenylacetylid wurden zwar erhalten, die Elektronendichte am C_β-Atom reicht jedoch für eine Alkylierung nicht aus. Der Grund hierfür dürfte wohl die Abnahme der Basizität in der Reihenfolge PR_3 > SbR_3 > AsR_3 (pK_b-Werte der freien Triarylphosphane in wasserfreier Essigsäure bei 25 °C: 8.57 (PPh_3), 8.76 ($SbPh_3$), 10.60 ($AsPh_3$)[202]) sein. Diese geht bis auf die Stellung des Arsens einher mit der Bildungstendenz für Metall-Komplexe, welche in der Reihe PR_3 > AsR_3 > SbR_3 sinkt.[1] Im Gegensatz zu den Carben- bzw. Allenyliden-Komplexen muss der Donor-Ligand bei der Synthese der analogen Vinyliden-Komplexe zuerst eingeführt werden.

N-heterocyclische Carbene wie Imidazol-2-ylidene oder Imidazolidin-2-ylidene verhalten sich in vielerlei Hinsicht wie Phosphane. Wie diese reagieren sie unter Substitution anderer Zweielektronen-Liganden wie z. B. CO-Liganden,[66, 67, 82] zeigen jedoch bessere σ-Donoreigenschaften als Phosphan-Donoren.[70, 79-82] Metall-Komplexe mit NHC-Liganden zeichnen sich durch eine starke NHC-Metall-Bindung und eine dadurch bedingte hohe thermische Stabilität aus. Aufgrund dessen haben sie sich zu wertvollen Liganden in katalytischen Prozessen entwickelt.[63, 203, 204] Die Einführung eines NHC-Liganden anstelle eines Phosphan-Liganden in $[W(CO)_6]$ sollte den Aufbau eines Vinyliden-Komplexes nach der bisher beschriebenen Methode ermöglichen.

Die Synthese des Precursor-Komplexes gelang durch Umsetzung des freien Carbens, 1,3-Dimethyl-4-imidazol, mit $[W(CO)_6]$ analog zu einer Vorschrift von

K. Öfele et al.[82] Nach der Bestrahlung dieses Komplexes in THF bei -20 °C, der Zugabe von deprotoniertem Phenylacetylen und der Umsetzung der Reaktionslösung mit Ethylmeerweinsalz, konnte nach Filtration über Kieselgel bei -80 °C eine für Vinyliden-Komplexe typische grüne Bande eluiert werden (Abb. 3-14).



NHC = 1,3-Dimethyl-4-imidazol-2-yliden

Abb. 3-14: Versuchte Darstellung eines Vinyliden-Komplexe mit einem N-heterocyclischen Carben als Ligand

Das IR-Spektrum zeigte jedoch die ν(CO)-Schwingungsbanden von 2 Produkten, die sich teilweise überlagern und dem erwarteten NHC-Komplex nicht eindeutig zugeordnet werden können („Produktgemisch“: ν(CO) = 2052 m, 2037 m, 1952 s, 1908 vs, 1872 s cm^{-1}, zum Vergleich [$(CO)_4(PMe_3)W=C=C(Ph)Et$]: ν(CO) = 2044 m, 1952 s, 1932 vs cm^{-1}). Eine nähere Charakterisierung der Substanzen gelang nicht, da sie sich schon beim Entfernen des Lösungsmittels bei -60 °C vollständig zersetzten.

3.3.3 Variation des Alkylierungsmittels

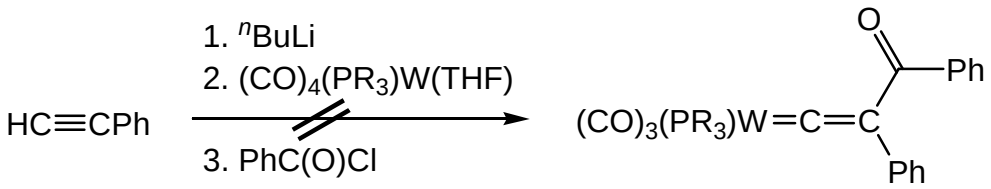
3.3.3.1 Vorbemerkung

Die Substituenten am Vinyliden-Komplex sind nicht nur über das eingesetzte Alkin, sondern auch über das Alkylierungsmittel variierbar. Der Austausch von

Meerweinsalz gegen Triflate oder die Verwendung von Methylierungs- statt Ethylierungsmitteln sollte ohne Probleme möglich sein. Exemplarische Versuche an $[(CO)_5W(PMe_3)]$ bestätigten diese Annahme. Von besonderem Interesse erschien jedoch die Verwendung von Reagenzien mit Hilfe derer andere funktionelle Gruppen anstelle von Alkyl-Gruppen in das Vinyliden-Gerüst eingeführt werden können. Die Verwendung von z. B. Benzoylchlorid sollte die Einführung einer Keto-Gruppe ermöglichen und damit zu Vinyliden-Komplexen führen, die sich vom klassischen Substitutionsmuster abheben. Eine Arylierung mit Diphenyliodoniumchlorid könnte die Darstellung von Bis(aryl)vinyliden-Komplexen mit einem Phosphan-Liganden doch noch ermöglichen.

3.3.3.2 Präparative Ergebnisse

Die Deprotonierung von Phenylacetylen mit ^{n}BuLi, Reaktion mit $[(CO)_4(PR_3)W(THF)]$ und Umsetzung mit Benzoylchlorid bei -30 °C führte bei R = Me auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur zu keinem Vinyliden-Komplex (Abb. 3-15).



R = Me, ^{i}Pr

Abb. 3-15: Versuchte Darstellung eines Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexes mit Benzoyl-Substituent durch Variation des Alkylierungsmittels

Erst für R = ^{i}Pr konnten beim Versetzen der Alkinylmetallat-Lösung bei -30 °C mit Benzoylchlorid neue Banden mit jedoch nur geringer Intensität bei 2042,

1947 und 1927 cm^{-1} beobachtet werden, die dem entsprechenden Vinyliden-Komplex zugeordnet werden könnten. Zugabe von weiterem Benzoylchlorid führte aber zu keiner weiteren Reaktion. Der Komplex konnte auch nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen nicht isoliert werden.

Erst bei Verwendung des bisphosphansubstituierten Alkinylmetallats $Li[(CO)_3(dppe)WC{\equiv}CPh]$ konnte eine signifikante Umsetzung mit Benzoylchlorid erreicht werden (**23a**) (Abb. 3-16). Der entstehende Vinyliden-Komplex konnte jedoch auch nach mehrmaliger Reinigung nicht vollständig von $[(CO)_4W(dppe)]$ und überschüssigem Benzoylchlorid abgetrennt werden. Die Reaktion und Reinigung verlief besser, nachdem im Acetylid-Komplex der Phenyl- gegen einen Methylrest ausgetauscht wurde (**24a**).

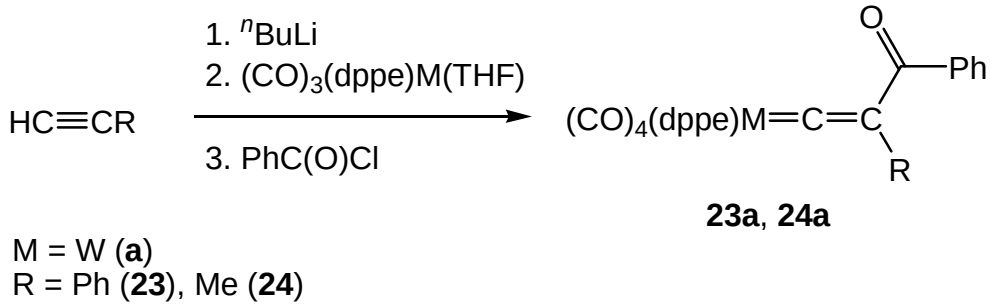


Abb. 3-16: Darstellung eines Tricarbonyl(dppe)vinyliden-Komplexes mit Benzoyl-Substituent durch Variation des Alkylierungsmittels

Die Arylierung mit Diphenyliodoniumchlorid zum Diphenylvinyliden-Komplex **25a** gelang beim Tri(*iso*-propyl)phosphan-Alkinylmetallat (Abb. 3-17). Die Donorstärke von Trimethylphosphan reichte nicht aus, um die Elektronendichte am β-C-Atom für eine Arylierung von $Li[(CO)_4(PMe_3)WC{\equiv}CPh]$ ausreichend zu erhöhen. In diesem Fall fand keine Reaktion statt. **25a** erwies sich aber im Vergleich zu den alkylierten Komplexen als sehr viel instabiler und zersetzte sich in Lösung bereits ab -60 °C.

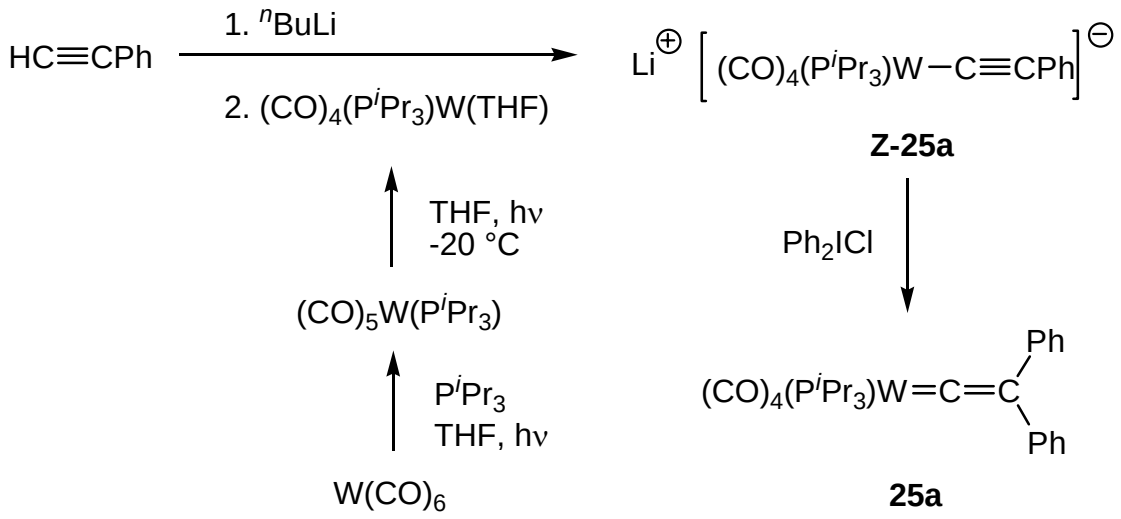


Abb. 3-17: Darstellung des Bis(aryl)vinyliden-Komplexes 25a durch Arylierung mit Diphenyliodoniumchlorid

[$(CO)_5W$=C=C(Ph)H] konnte bisher nur im Gleichgewicht mit seinem tautomeren Alkin-Komplex erhalten werden. Der Vinyliden-Komplex konnte nicht isoliert werden, sondern nur indirekt über Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht werden. Die Entstehung eines solchen Vinyliden-Komplexes aus Li[$(CO)_4(PMe_3)$W-C≡C-Ph] und HBF_4 zwischen -80 °C und 0 °C konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Auch Abfangprodukte mit 1-Diethylamino-1-propin konnten bei -80 °C nicht beobachtet oder isoliert werden. Stattdessen trat Zersetzung zu [$(CO)_5W(PMe_3)$] ein.

3.3.3.3 Zusammenfassung

Durch Variation der Donor-Liganden am Metall konnte gezeigt werden, dass sich Phosphan-Liganden am besten eignen, um mononukleare Vinyliden-Komplexe des Wolframs zu stabilisieren. Ihre Anzahl kann jedoch nicht beliebig erhöht werden. Die Synthese von Vinyliden-Komplexen durch Bestrahlung von *fac*-[$(CO)_3$W(triphos)] ist aufgrund schlechter Löslichkeit des Komplexes in THF und der starken Bindung der Carbonyl-Liganden an das Metall nicht mehr möglich. Die Einführung verschiedener Substituenten am

Vinyliden-Ligand gelingt einfacher über die Alkin-Komponente als über die Umsetzung der Alkinylmetallate mit verschiedenen Elektrophilen. Die Verwendung von Benzoylchlorid ist zwar möglich, die Reaktion verläuft jedoch nicht so glatt wie im Fall des Ethylmeerweinsalzes.

3.4 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse

3.4.1 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse der Tetracarbonyl(phosphan)vinylidenwolfram-Komplexe

Carbonylmetall-Komplexe zeigen in Abhängigkeit von der Anzahl und der Anordnung der Liganden ein charakteristisches Bandenmuster für die Valenzschwingungen der Carbonyl-Liganden. Tetracarbonyl(phosphan)-vinyliden-Komplexe können dem Grundtyp $[(CO)_4ML_2]$ zugeordnet werden. Sind die beiden Liganden L *cis*-ständig, kann das $[M(CO)_4]$-Fragment näherungsweise als C_{2v}-symmetrisch angenommen werden. In diesem Fall sind vier charakteristische ν(CO)-Absorptionsbanden zu erwarten: zwei der Rasse A_1 sowie je eine der Rasse B_1 und B_2. Bei *transoider* Anordnung (lokale D_{4h}-Symmetrie) tritt nur noch eine intensive Bande der Rasse E_u auf. Zusätzlich werden in manchen Fällen zwei intensitätsschwache in der Regel nur Raman-aktive Banden der Rasse A_{1g} und B_{1g} beobachtet.

Das Bandenmuster in den **IR**-Spektren der Komplexe **9a – 15a** lässt zunächst nur auf das Vorliegen einer *cis*-Anordnung schließen. Es ist vergleichbar mit dem von $[(CO)_4(PPh_3)Cr=C=C=C(NMe_2)(OMe)]$, bei dem nur die *cis*-Anordnung nachgewiesen werden konnte.[191, 205] Vergleicht man die Wellenzahlen der ν(CO)-Banden von Tetracarbonyl(phosphan)carben-, -vinyliden und -allenylidenchrom-Komplexen, so korrelieren diese mit den σ-

Donor-/π-Akzeptor-Verhältnis der Cumulen-Liganden (Tabelle 3-1). Der Carben-Ligand mit der größten Donorkapazität zeigt die ν(CO)-Banden mit den niedrigsten Wellenzahlen, gefolgt vom π-Donor-substituierten Allenyliden-Komplex. Der Vinyliden-Komplex besitzt dagegen starke π-Akzeptor-Eigenschaften, was in einer Verschiebung von 27 bzw. 10 Wellenzahlen zu höherer Energie resultiert.

Tabelle 3-1: Vergleich der ν(CO)-Absorptionen von Tetracarbonyl(phosphan)carben-, -vinyliden und -allenylidenchrom-Komplexen

Komplex	Medium	$A_1^{(2)}$	$B_1/A_1^{(1)}$	B_2
$[(CO)_4(PMe_3)Cr=C=C(Ph)Et]$ (**9b**)	Pentan	2036	1956	1931
cis-$[(CO)_4(PMe_3)Cr=C=C=C(NMe_2)(OMe)]$[191]	THF	2026	1893	1873
cis-$[(CO)_4(PMe_3)Cr=C(OMe)Me]$[187]	Hexan	2009	1919/1915	1889

In der Reihe der Tetracarbonyl(phosphan)vinylidenwolfram-Komplexe werden die ν(CO)-Banden mit zunehmendem σ-Donor-/π-Akzeptor-Verhältnis der Phosphane zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 3-2). Die ν(CO)-Banden von **14a** und **15a**, die eine elektronenziehende Ester-Gruppe am Vinyliden-Ligand tragen, weisen dagegen die höchsten Wellenzahlen im Vergleich zu denen der anderen Tetracarbonyl-Komplexen auf. Wie häufig für *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe beobachtet sind die ν(CO)-B_1 und die ν(CO)-$A_1^{(1)}$ bei **9a – 15a, 9b** und **25a** nicht vollständig aufgelöst.

*Tabelle 3-2: ν(CO)-Absorptionen der [(CO)$_4$(PR$_3$)W=C=C(R^1)R^2]-Komplexe **9a** – **15a** und **25a** in Pentan*

	PR_3	R^1	R^2	$A_1^{(2)}$	$B_1/A_1^{(1)}$	B_2
9a	Me	Ph	Et	2044	1952	1932
10a	^{i}Pr	Ph	Et	2040	1947	1927
11a	Ph	Ph	Et	2046	1964/1958	1941
12a	C_6H_4OMe-*p*	Ph	Et	2045	1963/1957	1938
13a	C_6H_4Cl-*p*	Ph	Et	2049	1970/1962	1937
14a	Me	CO_2Me	Et	2055	1967	1942
15a	Ph	CO_2Menthyl	Me	2056	1967	1938
25a	^{i}Pr	Ph	Ph	2044	1951	1926

Bei Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(phosphan)-Komplexen werden sowohl bei der Synthese über die Alkylierung von Acyl-Komplexen (Fischer-Route) als auch bei der Umsetzung der Carben-Komplexe mit Phosphanen Gemische von *cis*/*trans*-Isomeren erhalten. Diese können säulenchromatographisch getrennt und dann u. a. IR-spektroskopisch anhand des Bandenmusters identifiziert werden.[185, 187, 188]

Da die E_u-Bande eines eventuell gebildeten *trans*-Vinyliden-Komplexes in einem ähnlicher Frequenzbereich zu erwarten ist wie die $A_1^{(1)}$- und -B_1-CO-Schwingungsmodi der *cis*-Komplexe bei ca. 1950 – 1960 cm^{-1}, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren vorliegt. Untermauert wird diese Überlegung zusätzlich durch die Tatsache, dass in den IR-Spektren des ersten Reaktionsschrittes bei guter Auflösung neben den für einen *cis*-Alkinyl-Komplex typischen ν(CO)-Schwingungen (z. B. **9a**: 2009 m, 1902 m, 1986 s, 1816 m cm^{-1}) eine weitere Absorptionsbande beobachtet werden kann (**9a**: 1868 vs cm^{-1}). Diese könnte der E_u-Bande eines *trans*-Alkinyl-Komplexes entsprechen.

Erst beim Heranziehen der NMR-Spektren wird das Vorliegen von *cis*/*trans*-Isomeren offensichtlich. Sowohl im **^{1}H-NMR**-Spektrum als auch im **^{13}C-NMR**-Spektrum liegen zwei Signalsätze vor. Während diese bei den Ethyl-Gruppen im **^{1}H-NMR**-Spektrum nicht immer separiert sind, kann man die Signale der Phosphan-Gruppe gut unterscheiden. Neben den *cis*/*trans*-Isomeren (**A**/**B** und **C**) sind beim *cis*-Isomer zwei verschiedene Anordnungen des Phosphan-Liganden möglich: die Metall-P-Achse kann entweder in der Vinylidenebene liegen (**A**) oder auf ihr senkrecht stehen (**B**) (Abb. 3-18). Bei Raumtemperatur liegt eine freie Drehbarkeit des Vinyliden-Liganden vor. Die durch DFT-Rechnungen bestimmte Rotationsbarriere für den Vinyliden-Ligand in Komplex **9a** beträgt 11.3 kcal mol^{-1}. Tiefe Temperaturen könnten demnach zu einer Einschränkung dieser freien Drehbarkeit führen. Beim Abkühlen einer Probe von **9a** auf -80 °C kann jedoch im **^{31}P-NMR**-Spektrum keine weitere Resonanz beobachtet werden. Auch ein **^{1}H-NMR**-Spektrum von **9a** bei dieser Temperatur zeigt weder für die PMe_3-Gruppe noch für die Ethyl-Gruppen eine zusätzliche Resonanz.

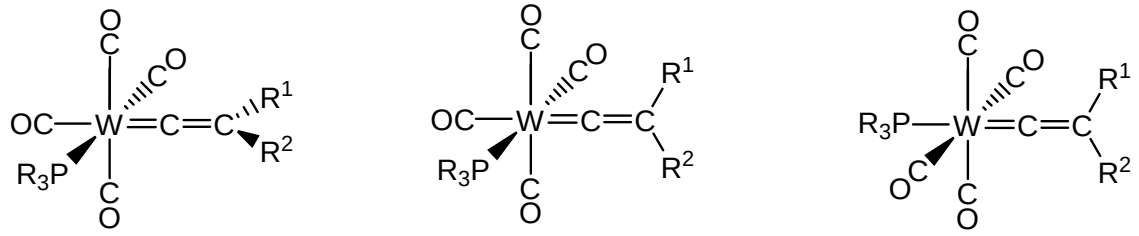


Abb. 3-18: Die drei möglichen isomeren Formen der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe

Im **^{13}C-NMR**-Spektrum treten für die CO-Signale insgesamt vier Dubletts auf. Drei Dubletts (Verhältnis 2:1:1) können den *cis*-Tetracarbonyl(phosphan)-Komplexen zugeordnet werden. Die Aufspaltung zum Dublett wird durch die $^{2}J_{PC}$-Kopplung mit dem Phosphoratom verursacht. Das zum Vergleich aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum von $[(CO)_5W(PMe_3)]$ zeigt, dass die

Kopplung des Phosphoratoms mit dem *trans*-ständigen CO-Liganden ($^2J_{PC}$ = 17.8 Hz) größer ist als mit den *cis*-CO-Liganden ($^2J_{PC}$ = 7.5 Hz).

In Einklang damit sollte das Dublett bei ca. 202 ppm mit einer Kopplungskonstante zwischen 15.3 und 18.3 Hz demjenigen CO-Liganden (3) zuzuordnen sein, der *trans* zum Phosphan- und *cis* zum Vinyliden-Liganden steht. Das Signal bei ca. 210 ppm mit einer Kopplungskonstante zwischen 8.9 und 9.5 Hz stammt folglich von der zum Vinyliden-Liganden *trans*- und zum Phosphan-Liganden *cis*-ständigen CO-Gruppe (4). Die beiden *cis*-ständigen CO-Liganden (1, 2) zeigen ein Signal (relative Intensität 2) bei ca. 198 ppm mit einer Kopplungskonstante zwischen 7.2 und 7.8 Hz (Abb. 3-19, Tabelle 3-3).

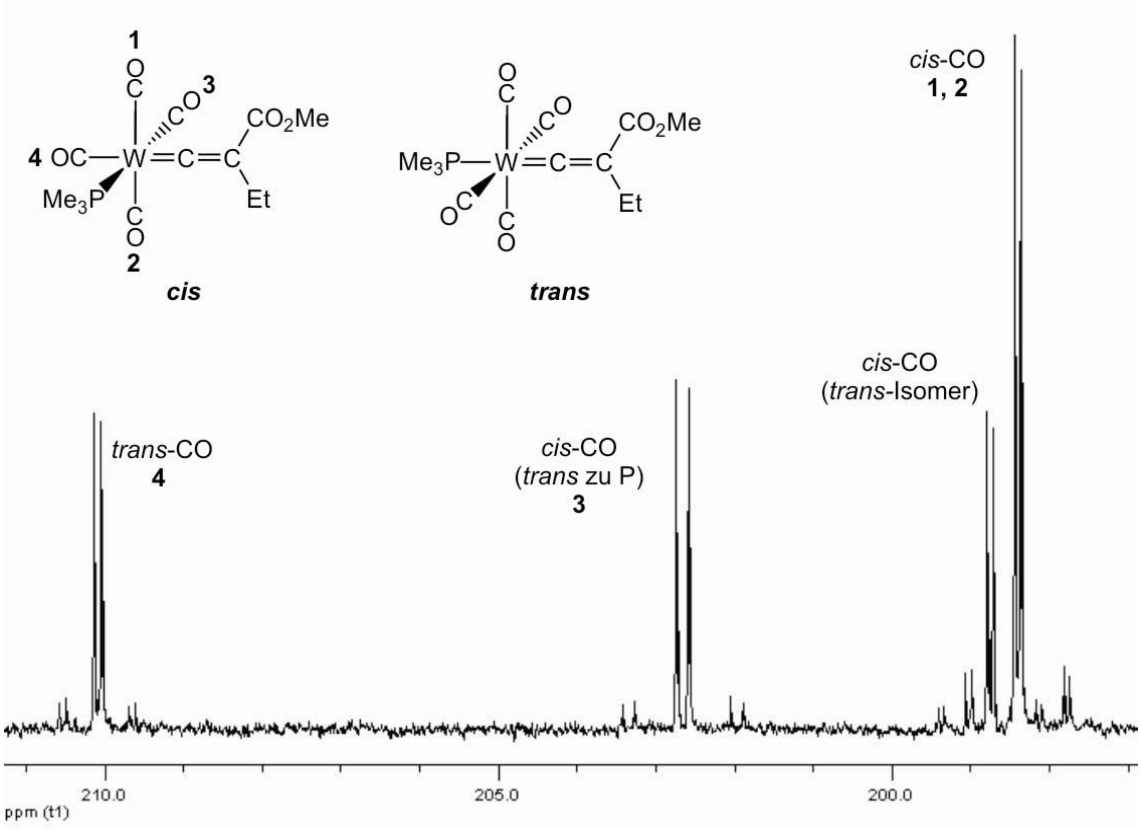
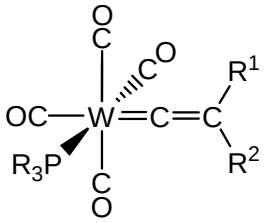


*Abb. 3-19: ^{13}C-Resonanzen der Carbonyl-Liganden von **14a** im Bereich von 197 – 212 ppm, gemessen in [D_2]-Methylenchlorid*

*Tabelle 3-3: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^{2}J_{PC}$- bzw. $^{1}J_{WC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern), der Carbonyl-Kohlenstoffatome von **cis-9a – 15a** in [D_2]-Methylenchlorid bei 248 K*



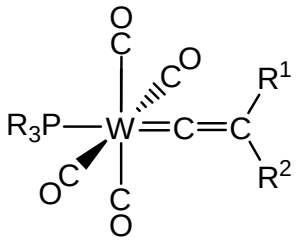
	PR_3	R^1	R^2	*cis*-CO	$CO_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
9a	Me	Ph	Et	199.0 (7.4, 124.4)	204.5 (15.8, 139.9)	216.5 (9.5, 94.7)
10a	^{i}Pr	Ph	Et	199.4 (7.2, 124.1)	203.3 (16.8, 136.0)	216.1 (8.9, 96.0)
11a	Ph	Ph	Et	197.8 (7.1, 125.8)	204.1 (18.3, 138.6)	215.0 (8.6, 94.7)
12a	C_6H_4OMe-*p*	Ph	Et	199.1 (7.4, 125.7)	203.8 (17.5, 139.0)	214.9 (8.7, 96.6)
13a	C_6H_4Cl-*p*	Ph	Et	198.4 (7.1, 125.6)	202.3 (19.9, 139.0)	214.8 (8.4, 97.3)
14a	Me	CO_2Me	Et	198.4 (7.8, 125.3)	202.7 (15.3, 138.6)	210.1 (9.4, 88.7)
15a	Ph	CO_2Menthyl	Me	199.0 (6.9)	203.9 (18.9)	210.6 (8.1)

Die Kopplungskonstanten der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe unterscheiden sich damit von jenen der Tetracarbonyl(phosphan)carben[186]- und –allenyliden-Komplexe[191, 205]. Bei diesen zeigt der zum Phosphan-Liganden *cis*-ständige CO-Ligand eine größere Kopplungskonstante ($^{2}J_{PC}$ = 9.7 Hz bzw 11 – 12 Hz) als der zum Phosphan-Ligand *trans*-ständige ($^{2}J_{PC}$ = 7.2 Hz bzw 3 – 4 Hz). Bei diesen Carben- und Allenyliden-Komplexen handelt es sich jedoch, im Gegensatz zu den Vinyliden-Komplexen, um Komplexe des Chroms

und nicht des Wolframs. Entsprechende NMR-Messungen von [$(CO)_5Cr(PMe_3)$] zeigen, dass in diesem Fall der Phosphan-Ligand stärker mit den *cis*-CO-Liganden ($^2J_{PC}$ = 14.4 Hz) als mit dem *trans*-CO ($^2J_{PC}$ = 8.8 Hz) koppelt.

Das vierte Dublett im **^{13}C-NMR**-Spektrum der Tetracarbonyl(phosphan)-vinyliden-Komplexe (Kopplungskonstanten zwischen 6.5 und 8.8 Hz) kann den CO-Liganden der *trans*-Vinyliden-Komplexe zugeordnet werden (Abb. 3-19, Tabelle 3-4).

*Tabelle 3-4: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^2J_{PC}$- bzw. $^1J_{WC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) der Carbonyl-Kohlenstoffatome von **trans-9a – 15a** in [D_2]-Methylenchlorid bei 248 K*



	PR_3	R^1	R^2	*cis*-CO
9a	Me	Ph	Et	200.1 (7.2)
10a	^{i}Pr	Ph	Et	200.1 (6.8, 124.6)
11a	Ph	Ph	Et	200.5 (6.8)
12a	C_6H_4OMe-*p*	Ph	Et	200.2 (6.9)
13a	C_6H_4Cl-*p*	Ph	Et	199.4 (6.5)
14a	Me	CO_2Me	Et	198.7 (7.3, 124.5)
15a	Ph	CO_2Menthyl	Me	200.0 (7.2)

Tabelle 3-5: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^{2}J_{PC}$- bzw. $^{1}J_{WC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) des C_α-Kohlenstoffatoms von cis- und trans-$[(CO)_4(PR_3)W{=}C{=}C(R^1)R^2]$ in $[D_2]$-Methylenchlorid bei 248 K

	PR_3	R^1	R^2	C_α (*cis*-Isomer)	C_α (*trans*-Isomer)
9a	Me	Ph	Et	360.2 (8.4, 117.7)	353.8 (8.8)
10a	^{i}Pr	Ph	Et	353.3 (7.3, 117.3)	349.1 (11.3, 123.3)
11a	Ph	Ph	Et	359.6 (8.4)	353.5 (12.3)
12a	C_6H_4OMe-*p*	Ph	Et	358.0 (8.4)	-
13a	C_6H_4Cl-*p*	Ph	Et	360.5 (8.6)	355.4 (12.6)
14a	Me	CO_2Me	Et	348.3 (8.7, 125.7)	342.7 (10.2)
15a	Ph	CO_2Menthyl	Me	350.7 (8.5)	343.3 (13.1)

Des Weiteren findet man ein Dublett für die C_α-Atome im Bereich von 340 – 360 ppm ($^{2}J_{PC}$-Kopplung = 7.5 bis 8.7 Hz für das *cis*-Isomer und 8.8 Hz bis 12.6 Hz für das *trans*-Isomer (Tabelle 3-5). Mit zunehmendem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis der Phosphane erfährt die Resonanz des α-C-Atoms eine Verschiebung zu höherem Feld. Für die Reihe der Triarylphosphan-substituierten Vinyliden-Komplexe korrelieren die Resonanzen des C_α-Atoms mit den Hammett-Konstanten σ_p der Substituenten in *para*-Postition der Arylgruppen des Phosphans (R-Wert der Korrelation = 0.99) (Abb. 3-20). Die Resonanz des C_α-Atoms in den C_β-Ester-substituierten Komplexen **14a** bzw. **15a** liegt bei signifikant höherem Feld als die der C_β-Phenyl-substituierten Komplexe **9a** bzw. **11a**.

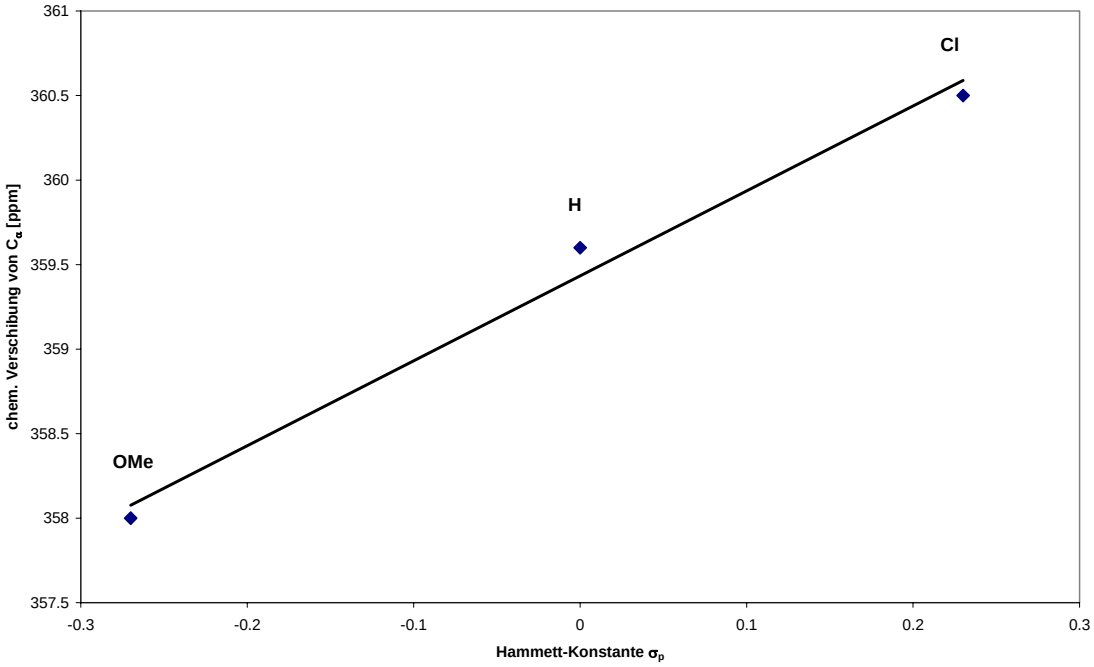


Abb. 3-20: Korrelation der ^{13}C-Resonanz des α-Kohlenstoffatoms mit den Hammett-Konstanten σ_p der Substituenten in para-Position der Arylgruppen des Phosphans

Darüber hinaus zeigen sowohl die Carbonyl-Liganden als auch die α-Kohlenstoffatome die typischen Kopplungen mit dem Wolframatom (nicht für alle Resonanzen beobachtbar, Tabelle 3-3 - Tabelle 3-5)

Das C_β-Atom liegt bei ca. 130 ppm und damit im Bereich der Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome. Aufgrund dessen und wegen seiner geringen Intensität kann es nur für einige der *cis*-Isomere eindeutig zugeordnet werden.

Aus den Integralen über die Signale der Substituenten am Phosphan-Ligand bzw. der separaten Signale der Ethyl-Gruppen in den ^{1}H-NMR-Spektren lässt sich das Verhältnis der beiden Isomere bestimmen (Tabelle 3-6). Da die Verhältniswerte mit denen aus den ^{31}P-NMR-Spektren ermittelten gut übereinstimmen, wird im Fall des Menthyloxycarbonyl-substituierten

Komplexes **15a** das ^{31}P-NMR-Spektrum zur Ermittlung des Verhältniswertes herangezogen.

Tabelle 3-6: Verhältnis der cis/trans-Isomeren von [(CO)$_4$(PR$_3$)W=C=C(R^1)R^2]

Komplex	PR_3	R^1	R^2	*cis* : *trans*-Verhältnis
9a	Me	Ph	Et	3 : 1
10a	^{i}Pr	Ph	Et	1 : 1
13a	C_6H_4Cl-*p*	Ph	Et	7 : 1
11a	Ph	Ph	Et	6 : 1
12a	C_6H_4OMe-*p*	Ph	Et	5 : 1
14a	Me	CO_2Me	Et	4 : 1
15a	Ph	CO_2Menthyl	Me	1 : 1

Untersuchungen des *cis*/*trans*-Isomerengleichgewichtes von Tetracarbonyl-carben(phosphan)-Komplexen ergaben, dass unter Ausschluss sterischer Effekte mit zunehmendem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des Phosphan-Liganden das *cis*/*trans*-Gleichgewicht stärker auf die Seite des *cis*-Isomeren verschoben wird.[188] Der Grund liegt in dem nur im geringen Maße zur Rückbindung befähigten Carben-Liganden. Ordnen sich Carben- und der ebenfalls elektronenschiebende Phosphan-Ligand *cis* zueinander an, dann steht beiden Liganden in *trans*-Stellung jeweils eine CO-Gruppe zur Aufnahme eines erhöhten Rückbindungsanteils zur Verfügung. Da es sich beim Vinyliden-Liganden, im Gegensatz zum Carben-Liganden, um einen starken π-Akzeptor handelt, sollte sich der Phosphan-Ligand mit zunehmendem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis bevorzugter *trans* zum Vinyliden-Ligand anordnen. Bei einer Zunahme des σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnisses würde demnach das *cis*/*trans*-Verhältnis stärker auf der Seite des *trans*-Isomeren liegen.

Die Verhältniswerte innerhalb der Gruppe der Triarylphosphane (**11a – 13a**) mit ähnlicher sterischer Beanspruchung bestätigen diese Annahme. Mit

zunehmendem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des Phosphan-Liganden ($P(C_6H_4Cl\text{-}p)_3$ < PPh_3 < $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$) nimmt der Anteil des *cis*-Isomeren ab.

Eine Abnahme des *cis*-Isomers und die damit verbundene stärker bevorzugte Anordnung des Phosphans *trans* zum Vinyliden-Liganden kann auch beim Wechsel von PMe_3 (**9a**) zu P^iPr_3 (**10a**) beobachtet werden. Neben dem größeren σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des Tri(*iso*-propyl)phosphans gegenüber Trimethylphosphan trägt hier auch der größere Raumanspruch des P^iPr_3-Liganden zur stärker bevorzugten *trans*-Anordnung bei. Der Einfluss von sterischen Effekten steht auch im Einklang mit den Beobachtungen bei den Tetracarbonyl(phosphan)carben-Komplexen, bei denen ebenfalls mit zunehmender räumlicher Ausdehnung und mit steigendem Substitutionsgrad am Phosphan-Liganden der *cis*/*trans*-Verhältniswert abnimmt.

Der Einfluss der Substituenten am Vinyliden-Liganden auf das *cis*/*trans*-Verhältnis wird beim Vergleich der Komplexe **9a** und **14a** bzw. **11a** und **15a**, die denselben Phosphan-Liganden tragen, deutlich. In diesem Fall scheinen die sterischen Effekte gegenüber den elektronischen zu überwiegen. Während beim Übergang von **9a** zu **14a** trotz einer durch die Ester-Gruppe erhöhten π-Akzeptor-Eigenschaft des Vinyliden-Liganden der *cis*/*trans*-Verhältniswert zunimmt, wird durch den großen Raumanspruch des (-)-Menthyloxycarbonyl-Restes (**15a**) gegenüber dem Phenyl-Rest (**11a)** die *trans*-Stellung von Phosphan- und Vinyliden-Ligand deutlich bevorzugt.

Unter der Annahme, dass es sich um Gleichgewichtswerte handelt, verdeutlichen auch die Verhältniswerte der *cis*/*trans*-Isomeren der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe den Unterschied in den σ-Donor/π-Akzeptor-Eigenschaften von Carben- und Vinyliden-Ligand, in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Daten.

Um zu klären, ob bei den Vinyliden-Komplexen eine temperaturabhängige Umwandlung der *cis*- und *trans*-Isomeren bis zu einem Gleichgewichtszustand, wie sie bei den Carben-Komplexen beobachtet werden kann,[187, 188] stattfindet,

wurde eine Probe von **9a** in [D_8]-Toluol schrittweise erwärmt und **^{31}P-NMR**-spektroskopisch vermessen. Wie aus dem Spektrenverlauf in Abb. 3-21 ersichtlich, ist keine deutliche Veränderung des Isomerenverhältnisses zu erkennen. Auch die Integrale über die PMe_3-Signale verändern sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht. Zur besseren Übersicht ist nur jedes zweite Spektrum abgebildet. Bei 80 °C entsteht langsam ein weiteres Signal, das dem Ausgangs-Komplex [$(CO)_5W(PMe_3)$] zugeordnet werden kann und somit den einsetzenden Zerfall des Komplexes widerspiegelt. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass sich aufgrund einer nur sehr geringen Isomerisierungsgeschwindigkeit ein neuer Gleichgewichtszustand nur sehr langsam (im Verlauf von Tagen) einstellt.

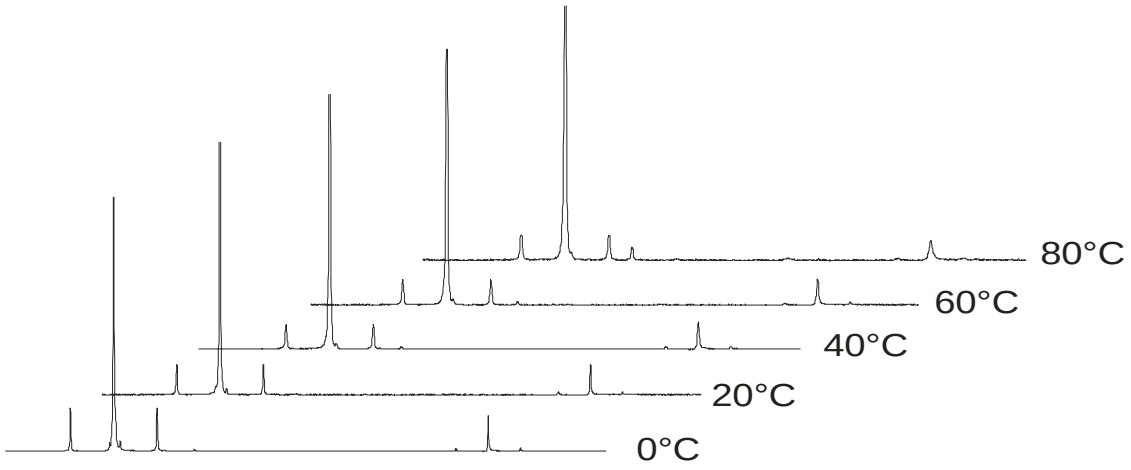


*Abb. 3-21: Spektrenverlauf der ^{31}P-Spektren von **9a** im Temperaturbereich von 0 – 80 °C*

Neben den Vinyliden-Komplexen, können sich bereits die im ersten Schritt gebildeten [$(CO)_4(PR_3)W(THF)$]- oder die Alkinyl-Komplexe im Gleichgewicht miteinander befinden. Für die *cis*/*trans*-Isomere lassen sich demnach die folgenden Entstehungsmöglichkeiten zusammenfassen:

1. Bei- der Bestrahlung des Pentacarbonyl(phosphan)-Komplexes wird sowohl ein *cis*- als auch ein *trans*-Solvens-Komplex gebildet.
2. Der *trans*-Alkinyl-Komplex entsteht aus dem *cis*-Alkinyl-Komplex.

3. Der *trans*-Vinyliden-Komplex wird durch Umwandlung aus dem *cis*-Vinyliden-Komplex gebildet.

Zusätzlich zur Erwärmung von **9a** wurde daher die Reaktion von $[(CO)_4(PMe_3)W(THF)]$ mit PhCCLi von -80 °C bis Raumtemperatur **^{31}P-NMR**-spektroskopisch verfolgt:

- Bei -80 °C treten zwei Resonanzen bei -14.7 und -19.4 ppm im Verhältnis 1 : 22 auf, wobei letztere dem *cis*-THF-Komplex zugeordnet werden kann.
- Ab -30 °C ist eine schwache Resonanz bei -37.0 ppm zu erkennen, die dem *cis*-Alkinyl-Komplex zugeordnet werden kann.
- Erst ab 0 °C setzt eine erkennbare Reaktion ein (Abnahme des Signals des THF-Komplexes und Zunahme des Signal des *cis*-Alkinyl-Komplexes).
- Die Resonanz, die dem *trans*-Alkinyl-Komplex (-42.4 ppm) zugeordnet werden kann, tritt erst bei Raumtemperatur und mit geringer Intensität auf.
- Nach 1h hat der Großteil des THF-Komplexes abreagiert und es findet keine deutlich erkennbare Umsetzung mehr statt. Das Verhältnis der *cis*/*trans*-Isomere liegt bei ca. 4.5 : 1.
- Nach 3 h hat der Anteil des *trans*-Isomers gegenüber dem *cis*-Isomer stark abgenommen und das Signal von $[(CO)_5W(PMe_3)]$ insgesamt zugenommen.

Die Resonanzen der Alkinyl-Komplexe wurden durch Vergleich mit den ^{31}P-NMR-Daten der entsprechenden Vinyliden-Komplexe zugeordnet. Die Resonanz des Edukt-Komplexes wurde durch die Messung eines

Vergleichsspektrums von [$(CO)_5W(PMe_3)$] (-38.1 ppm) ermittelt. Durch die Messung eines Anfangsspektrums ohne Lithiumphenylacetylid konnte auch das Signal des THF-Komplexes eindeutig zugeordnet werden. Im Laufe der Messungen traten noch weitere Phosphor-Resonanzen auf, die jedoch keinen konkreten Verbindungen zugeordnet werden konnten und gegen Ende der Reaktion wieder verschwanden.

Die Tatsache, dass die zwei bei -80 °C auftretenden Resonanzen nicht im selben Verhältnis wie die entstehenden *cis*/*trans*-Alkinyl-Komplexe (22 : 1 gegenüber 4.5 : 1) auftreten, spricht dafür, dass das Signal bei -14.7 ppm nicht von einem *trans*-THF-Komplex stammt. Auch kann keine sichtbare Abnahme dieses Signals und gleichzeitige Zunahme des Signals des *trans*-Alkinyl-Komplexes wie im Fall der Signale der *cis*-Isomere beobachtet werden. Weg 1 kann aufgrund dessen mit Sicherheit für die Bildung der *cis*/*trans*-Isomere ausgeschlossen werden. Der Ausschluss von Weg 1 und die Ergebnisse aus der vorangegangen Untersuchung machen Weg 2 für die Entstehung der *cis*/*trans*-Isomere am wahrscheinlichsten. Der Unterschied in den Verhältnissen der *cis*/*trans*-Isomeren der Alkinyl-Komplexe (4.5 : 1) und der Vinyliden-Komplexe (3 : 1) lässt jedoch eine Beeinflussung des Isomerenverhältnisses durch die Alkylierung der Alkinyl-Komplexe vermuten. Die Änderung des *cis*/*trans*-Verhältnisses nach längeren Reaktionszeiten dürfte auf die geringe Stabilität der Alkinyl-Komplexe zurückzuführen, wobei der Zerfall des ungünstigeren *trans*-Isomers bevorzugter abläuft als der des *cis*-Isomers.

Von **10a** konnte zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt werden (Abb. 3-22). Im Festkörper nimmt der Phosphan-Ligand eine *cis*-Stellung zum Vinyliden-Ligand ein. Er liegt in der Ebene des Vinyliden-Liganden (Torsionswinkel C7-C6-W-P = 8.5°). Diese Orientierung ermöglicht eine optimale Rückbindung vom Wolfram zum in der Vinylidenebene liegenden LUMO des Vinyliden-Liganden.

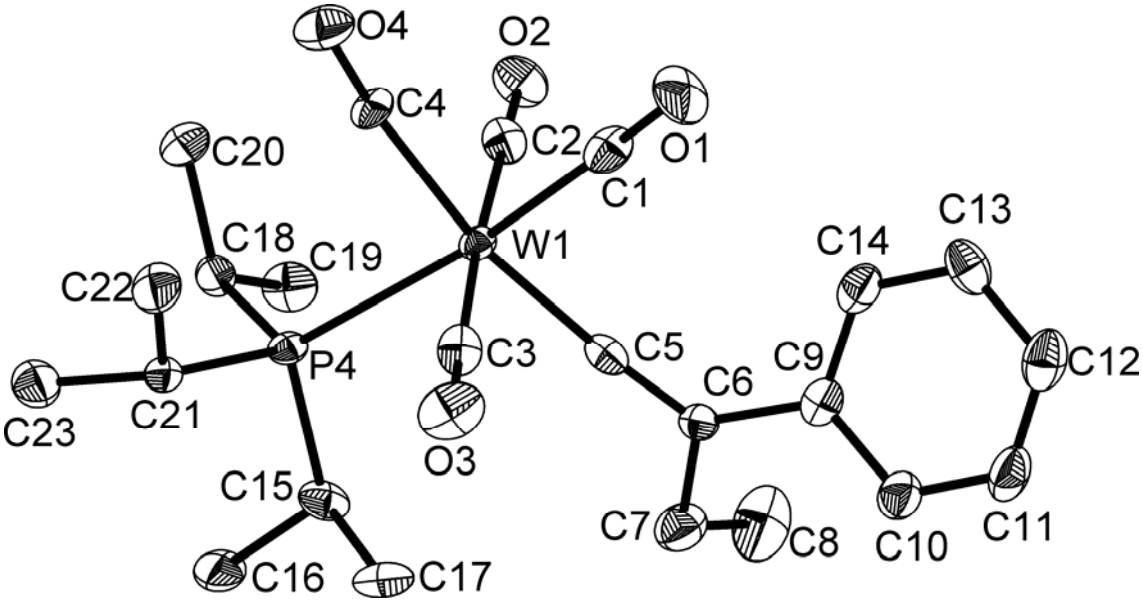


*Abb. 3-22: ORTEP von Komplex **10a** im Kristall (ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (Grad): W-C1 2.011(9), W-C2 2.026(10), W-C3 2.027(10), W-C4 2.060(8), W-C5 1.995(10), W-P4 2.573(2), C5-C6 1.302(13); W-C5-C6 172.9(8), C1-W-C5 87.6(4), C2-W-C5 88.6(4), C3-W-C5 88.2(4), C4-W-C5 168.9(3), P4-W-C5 100.7(2), C5–C6–C7 119.2(8), C5–C6–C9 122.5(8)*

Wie in mononuklearen Vinyliden-Komplexen üblich, ist die M=C=C-Gruppe nahezu linear (Bindungswinkel W1-C5-C6 = 172.9(8)). Die Metall-C5-Bindung ist mit 1.995(10) Å im Vergleich zu einer W-Carben-Bindung (z. B. W-C13 in $[(CO)_5W{=}CPh_2]$ = 2.15(2) Å[206]) kurz und spricht für eine starke Bindung des Vinyliden-Liganden an das Wolfram. Die C5-C6-Bindung (1.302(13) Å) liegt im Bereich einer durchschnittlichen $C(sp^2){=}C(sp^2)$-Doppelbindung in Vinyliden-Komplexen (1.318 Å).[207] Der Winkel des Phosphoratoms P4 zum Vinyliden-Liganden ist relativ groß (P4-W1-C5 100.7° (2)). Verursacht wird dies vermutlich durch den Raumanspruch der *iso*-Propyl-Gruppen am Phosphan-Liganden und das dadurch bedingte Ausweichen des Vinyliden-Liganden. Dies unterstützt auch den Befund, dass die Bildung des *trans*-Isomers in Lösung aus sterischen Gründen begünstigt wird.

3.4.2 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse der Tricarbonyl(bisphosphan)vinylidenwolfram-Komplexe

Auch in den Komplexen des Typs $[(CO)_3ML_3]$ gibt es zwei mögliche Anordnungen der drei Liganden L (Abb. 3-23). Bilden diese eine *faciale* Anordnung und befinden sich somit alle in *cis*-Position zueinander, liegt eine lokale C_{3v}-Symmetrie vor und es treten zwei ν(CO)-Absorptionen auf, eine der Rasse A_1 und eine zweifach entarteten der Rasse E. Stehen zwei der drei Liganden *trans* zueinander, resultiert ein *mer*-Tricarbonyl-Komplex der Punktgruppe C_{2v} und es treten drei CO-Absorptionen auf, eine der Rasse B_1 und zwei der Rasse A_1.

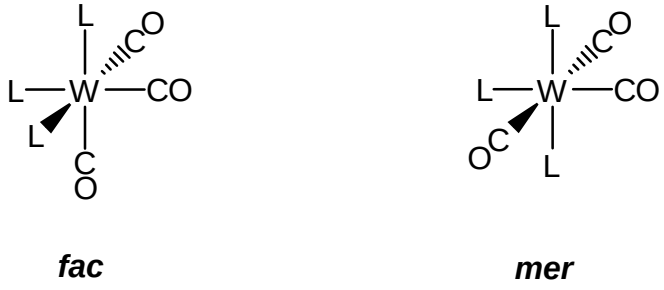


Abb. 3-23: Faciale und meridionale Anordnung in $[(CO)_3ML_3]$-Komplexen

Ähnlich wie bei *Templeton et al.*[192, 193] werden bei der Alkylierung der *fac*-konfigurierten Alkinyl-Komplexe *mer*-Vinyliden-Komplexen gebildet. Die **IR**-Spektren der Alkinyl-Komplexe weisen zwei ν(CO)-Absorptionen (und eine ν(C≡C)-Bande) auf, die der Vinyliden-Komplexe hingegen drei (Tabelle 3-7, Tabelle 3-8). Eine Ausnahme bildet das IR-Spektrum des Produktes, das bei der Umsetzung von Ethinylferrocen mit ^{n}BuLi und $[(CO)_3(dppe)W(THF)]$ entsteht. Das identische Spektrum wird erhalten, wenn $[(CO)_3(dppe)W(THF)]$ mit Ethinylferrocen ohne Zusatz von ^{n}BuLi umgesetzt wird. Dies bestätigt damit die Annahme, dass es sich bei dieser Verbindung um einen durch Isomerisierung des Ethinylferrocens in der Koordinationssphäre von Wolfram

gebildeten Vinyliden-Komplex handelt. Die nachfolgende Reaktion von **21a** mit Ethylmeerweinsalz liefert ein Spektrum, das dem des literaturbekannten Carbin-Komplexes ähnelt ([*mer*-$(CO)_3$(dppe)W≡CCHEtFc][BF_4]: 2083 w, 2008 s; [*mer*-$(CO)_3$(dppe)W≡CCHMePh][BF_4]: 2078 w, 2000 s).[196]

Tabelle 3-7: ν(CO)-Absorptionen und ν(C≡C)-Bande der fac-[$(CO)_3$(dppe)W-C≡C-R^1]-Komplexe ***16a*** *–* ***22a***, ***24a*** *in THF*

Komplex	R^1	A_1	E	ν(C≡C)
16a	Ph	1900	1804	2046
17a	C_6H_4-Cl-*p*	1904	1807	2047
18a	C_6H_4-CN-*p*	1898	1816	2030
19a	C_6H_4-NO_2-*p*	1899	1810	2034
20a	CO_2Me	1904	1822	2031
21a	Fc	-	-	-
22a	C_6H_4-C≡C-Et-*p*	1900	1802	2047
24a	Me	1900	1798	2047

Ähnlich wie bei *cis*-Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen werden auch bei den *mer*-Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen die ν(CO)-Absorptionen mit steigendem Akzeptorcharakter der Substituenten am Vinyliden-Ligand zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die höchsten Wellenzahlen treten dabei bei den Vinyliden-Komplexen **20a** und **24a** auf, die eine stark elektronenziehende Carbonyl-Gruppierung am β-Kohlenstoffatom tragen. Beim Ferrocenyl-substituierten Komplex **21a** beobachtet man aufgrund der Donorwirkung des Ferrocens den umgekehrten Effekt und damit eine Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen.

*Tabelle 3-8: ν(CO)-Absorptionen der mer-[(CO)$_3$(dppe)W=C=C(R^1)R^2]-Komplexe **16a** – **22a**, **24a** in Pentan*

Komplex	R^1	R^2	$A_1^{(2)}$	B_1	$A_1^{(1)}$
16a	Ph	Et	2000	1923	1890
17a	C_6H_4Cl-*p*	Et	2002	1925	1892
18a	C_6H_4CN-*p*	Et	2007	1927	1897
19a	$C_6H_4NO_2$-*p*	Et	2007	1934	1902
20a	CO_2Me	Et	2010	1934	1903
21a	Fc	H	2000	1922	1884
22a	C_6H_4-C≡C-Et-*p*	Et	2003	1929	1888
24a	Me	C(O)Ph	2013	1927	1902

Im **^{1}H-NMR**-Spektrum ist nur ein Signalsatz zu erkennen. Dies spricht dafür, dass nur ein Isomer gebildet wird. Im für die Signale der Ethylgruppe typischen Bereich findet sich auch ein Multiplett bei ca. 2.7 ppm, was von den CH_2-Gruppen des dppe-Liganden stammt. Genauso wie die vier Phenylgruppen werden diese durch den Phosphor aufgespalten. Ein Doppelduplett bei 4.6 ppm mit $^4J_{PH}$-Kopplungskonstanten von 2.8 und 4.9 Hz im ^{1}H-NMR-Spektrum von **21a** bestätigt das Vorliegen eines am β-C-Atom gebundenen Protons.

Die *meridionale* Anordnung der drei Liganden wird im **^{13}C-NMR**-Spektrum bestätigt. Wie schon bei den Tetracarbonyl(phosphan)wolfram-Komplexen ist die Kopplung des Phosphoratoms mit dem *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden größer als die mit dem *cis*-CO-Liganden (Tabelle 3-9).

*Tabelle 3-9: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^{2}J_{PC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) der Carbonyl- und C_α-Kohlenstoffatome der mer-[(CO)$_3$(dppe)W=C=C(R^1)R^2]-Komplexe **16a** – **22a** und **24a** in [D$_2$]-Methylenchlorid*

	R^1	R^2	*cis*-CO	CO$_{trans\ zu\ P}$	C_α
16a	Ph	Et	203.5 (4.3, 6.9)	213.4 (8.9, 21.0)	339.6 (6.5, 16.6)
17a	C_6H_4Cl-*p*	Et	202.9 (4.4, 6.9)	212.2 (8.9, 21.0)	337.4 (7.1, 16.0)
18a	C_6H_4CN-*p*	Et	203.0	213.0	335.2
19a	$C_6H_4NO_2$-*p*	Et	202.8 (4.7,6.8)	211.7 (8.5, 21.1)	334.2 (7.0, 16.5)
20a	CO_2Me	Et	203.3 (4.6, 7.0)	212.3 (9.1, 20.9)	334.3 (7.3, 17.2)
21a	Fc	H	203.2 (4.4, 7.0)	212.8 (8.6, 21.0)	337.8 (7.7, 15.7)
22a	C_6H_4-C≡C-Et-*p*	Et	203.2	212.6	338.6
24a	Me	C(O)Ph	203.2 (5.0, 6.9)	209.6 (8.5, 21.4)	335.8 (7.0, 17.5)

Das Doppeldublett für das Carbonyl-Signal zwischen 202.8 und 203.5 ppm (relative Intensität 2) mit zwei sehr geringen Kopplungskonstanten von 4 Hz und 7 Hz spricht dafür, dass sich beide Phosphoratome in *cis*-Position zu diesem Carbonyl-Liganden befinden (Abb. 3-24). Das andere Carbonyl-Signal zwischen 211.3 und 213.4 ppm und die Resonanz des C_α-Atoms sind jeweils zu einem Doppeldublett mit einer kleinen (9 Hz, 7 Hz) und einer großen Kopplungskonstanten (21 Hz, 16 Hz) durch die Kopplung mit einem Phosphoratom in *trans* und einem in *cis*-Position aufgespalten (Abb. 3-24). Diese

Art der Aufspaltung der Carbonyl-Liganden und des C_α-Atoms im Vinyliden-Ligand ist nur bei einer *meridionalen* Anordnung möglich.

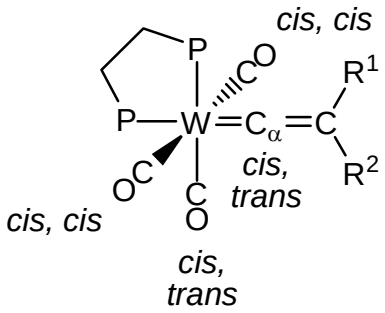


Abb. 3-24: mer-Anordnung der CO-Liganden in Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen

Die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Substituenten am Vinyliden-Ligand spiegeln sich auch in den chemischen Verschiebungen des C_α-Atoms wider (Tabelle 3-9). Die Signale der Komplexe mit elektronenziehenden Resten liegen tendenziell bei höherem Feld als die mit elektronenschiebenden Gruppen. Bei den Aryl-substituierten Vinyliden-Komplexen **16a** – **19a** besteht eine Korrelation der chemische Verschiebung mit den Hammett-Konstanten σ_p[179] (R-Wert der Korrelation = 0.99) (Abb. 3-25). Das Signal des C_β-Atoms von **21a** liegt bei 112.2 ppm ($^3J_{PC}$ = 12.4 Hz) und weist damit eine vergleichbare chemische Verschiebung und Kopplungskonstante wie das Proton des literaturbekannten [$(CO)_3$(dppe)W=C=CPh(H)]-Komplexes auf (117.7 ppm, $^3J_{PC}$ = 12 Hz). Die C_β-Atome der anderen *mer*-Vinyliden-Komplexe liegen im Bereich der Aromatensignale und können aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

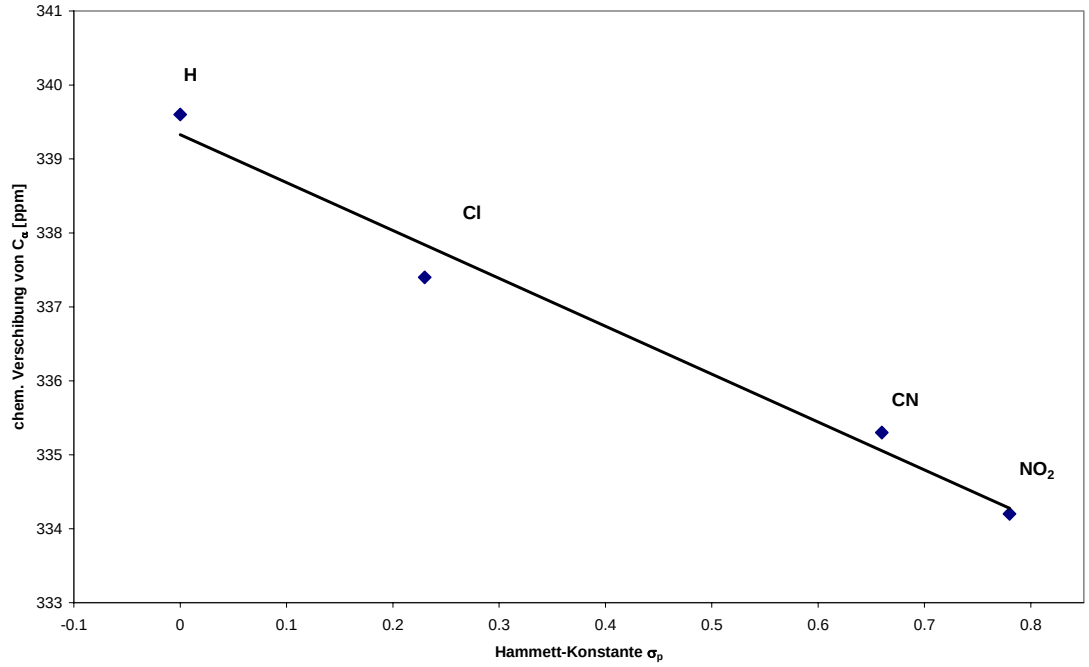


*Abb. 3-25: Korrelation der ^{13}C-Resonanz des α-Kohlenstoffatoms von **16a** – **19a** mit den Hammett-Konstanten σ_p der Substituenten in para-Position der Aryl-Gruppen am C_β-Atom*

Zwei Signale in den **^{31}P-NMR**-Spektren bestätigen die chemische Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome. Die $^1J_{WP}$-Kopplung (241.6 – 244.2 Hz) des Signals bei tieferem Feld (44.4 – 47.0 ppm) ist typisch für *trans* zu einem Carbonyl-Liganden angeordnete Phosphoratome.[208, 209] Das Signal bei höherem Feld (34.0 – 38.0 ppm) kann demnach dem Phosphoratom *trans* zum Vinyliden-Liganden zugeordnet werden. Vermutlich aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Vinyliden-Liganden fällt bei diesem Signal die $^1J_{WP}$-Kopplungskonstante (148.2 – 157.1 Hz) geringer aus.

Von **20a** konnte zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt werden (Abb. 3-26).

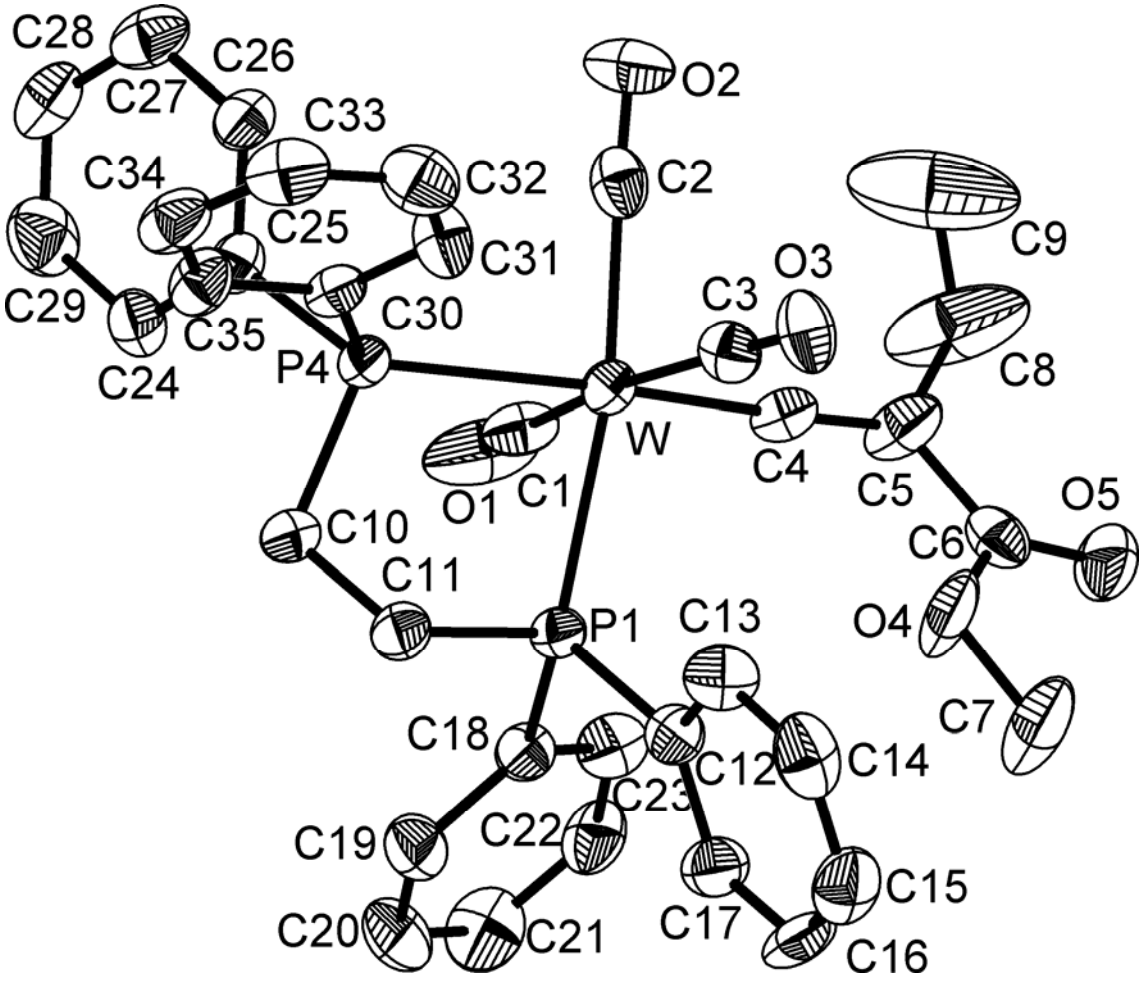


*Abb. 3-26: ORTEP von Komplex **20a** im Kristall (ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (Grad): W-C1 2.046(13), W-C2 1.981(13), W-C3 2.007(13), W-C4 1.931(12), W-P1 2.500(3), W-P4 2.538(3), C4-C5 1.318(17), C10-C11 1.531(16); W-C4-C5 177.0(10), C1-W-C4 84.7(5), C2-W-C4 91.2(5), C3-W-C4 84.8(5), P1-W-C4 100.1(3), P4-W-C4 172.7(4), C4–C5–C8 125.2(13), C4–C5–C6 119.7(12)*

Im Festkörper wird die *meridionale* Anordnung bestätigt. Die Bindung W-C2 ist mit 1.981(13) Å erwartungsgemäß aufgrund der starken σ-Donorwirkung des Phosphan-Liganden und der damit erhöhten Rückbindung zum hierzu *trans*-ständigen CO-Liganden kürzer als die Bindungen zu den zwei *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden (W-C3 2.007(13) Å bzw. W-C1 2.046(13) Å). Die M=C=C-Gruppe ist nahezu linear (Bindungswinkel W-C5-C4 = 177.0(10) Å). Die Metall-C4-Bindung (1.931(12) Å) ist kürzer als die W-C5-Bindung in **10a** (1.995(10) Å)

und lässt damit auf eine noch stärkere Bindung des Vinyliden-Liganden an das Wolfram schließen. Die Anordnung des Vinyliden-Liganden liegt zwischen einer gestaffelten und einer ekliptischen Konformation (Torsionswinkel C2-W-C5-C8 = 23.7°).

3.5 Zusammenfassung

Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen **9a** -**15a** weisen die für Vinyliden-Komplexe mit einem Phosphan-Liganden erwarteten Werte auf. Man erhält nicht trennbare Gemische von *cis*/*trans*-Isomeren, die nur im NMR-Spektrum unterscheidbar sind. Das Verhältnis der *cis*/*trans*-Isomere ist sowohl vom Phosphan-Liganden als auch von den terminalen Substituenten am Vinyliden-Liganden abhängig. Sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphan oder am C_β-Atom erhöhen den Anteil des *trans*-Isomers genauso wie Liganden mit großem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis. Die exemplarische Erwärmung von **9a** zeigt, dass sich das Verhältnis bei Temperaturerhöhung nicht signifikant verändert. NMR-spektroskopischen Untersuchungen des ersten Schrittes der Bildung von **9a** legen nahe, dass sich vermutlich die *cis*/*trans*-Isomere der Alkinyl-Komplexe im Gleichgewicht miteinander befinden. Die Alkylierung zu den Vinyliden-Komplexen scheint die Lage dieses Gleichgewichtes zu beeinflussen.

Bei den Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen **16a – 22a** und **24a** lassen die spektroskopischen Daten darauf schließen, dass nur die *meridionale* Anordnung der 3 Carbonyl-Liganden vorliegt. Ähnlich wie bei dem früher von *Templeton* untersuchten System findet bei der Alkylierung eine Umwandlung der im ersten Schritt gebildeten *facialen* Alkinylmetallate in *mer*-Vinyliden-Komplexe statt. Vermutlich verläuft diese Umwandlung auf einem intramolekularen Weg. Im Fall von **21a** wird kein Alkinyl-Komplex als Zwischenprodukt im IR-Spektrum beobachtet. Das Signal des C_β-Atoms im ^{13}C-

NMR-Spektrum ist typisch für monosubstituierte Vinyliden-Komplexe und bestätigt damit die Annahme, dass sich **21a** durch Umlagerung von Ethinylferrocen in der Koordinationssphäre des Wolframs bildet.

Sowohl von den Mono- als auch den Bisphosphan-Vinyliden-Komplexen lassen sich die Strukturen anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigen. Entsprechende Analysen von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen sind bis dato nicht bekannt. Versuche, röntgenfähige Kristalle im Rahmen dieser Arbeit zu erhalten, gelangen aufgrund der großen Instabilität der Komplexe in Lösung nicht.

4 Reaktionen von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen

4.1 Vorbemerkung

Der Vinyliden-Ligand in Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen des Chroms und des Wolframs ist als funktioneller Ligand vielfältigen Reaktionen insbesondere Cycloadditionen zugänglich. Eine Auswahl ist in Abb. 4-1 dargestellt.

Der Verlauf der Cycloaddition wird dabei stark vom Substitutionsmuster am C_β-Atom des Vinyliden-Komplexes und vom Reaktionspartner beeinflusst (Abb. 4-1). So reagieren Imine mit Alkyl- oder Aryl-substituierten Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen zu Azetidinyliden-Komplexen.[108-110, 128] Die Reaktion mit elektronenreichen π-Donor-substituierten internen Alkinen wie Inaminen oder Alkoxypropinen führt zu stabilen Cyclobutenyliden-Komplexen.[112, 150, 152] Ist das C_β-Atom Teil eines gesättigten Carbocyclus wie Cyclohexan findet eine Ringerweiterung der zunächst gebildeten spirocyclischen Cyclobutenyliden-Komplexe zu Tetrahydroinden-Komplexen statt. Die Tetrahydroinden-Liganden lassen sich leicht durch Addition von Bromiden vom Metall ablösen.[127] Werden anstelle von heteroatom-substituierten Propinen Alkoxyacetylene verwendet, findet keine Bildung von spirocyclischen Cyclobutenyliden-Komplexen statt. Erste Versuche in der Arbeitsgruppe von *H. Fischer* zeigen jedoch, dass diese mit Aryl-substituierten Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen zu einer neuen Art eines cyclischen Liganden, Azulenyliden-Liganden, reagieren.

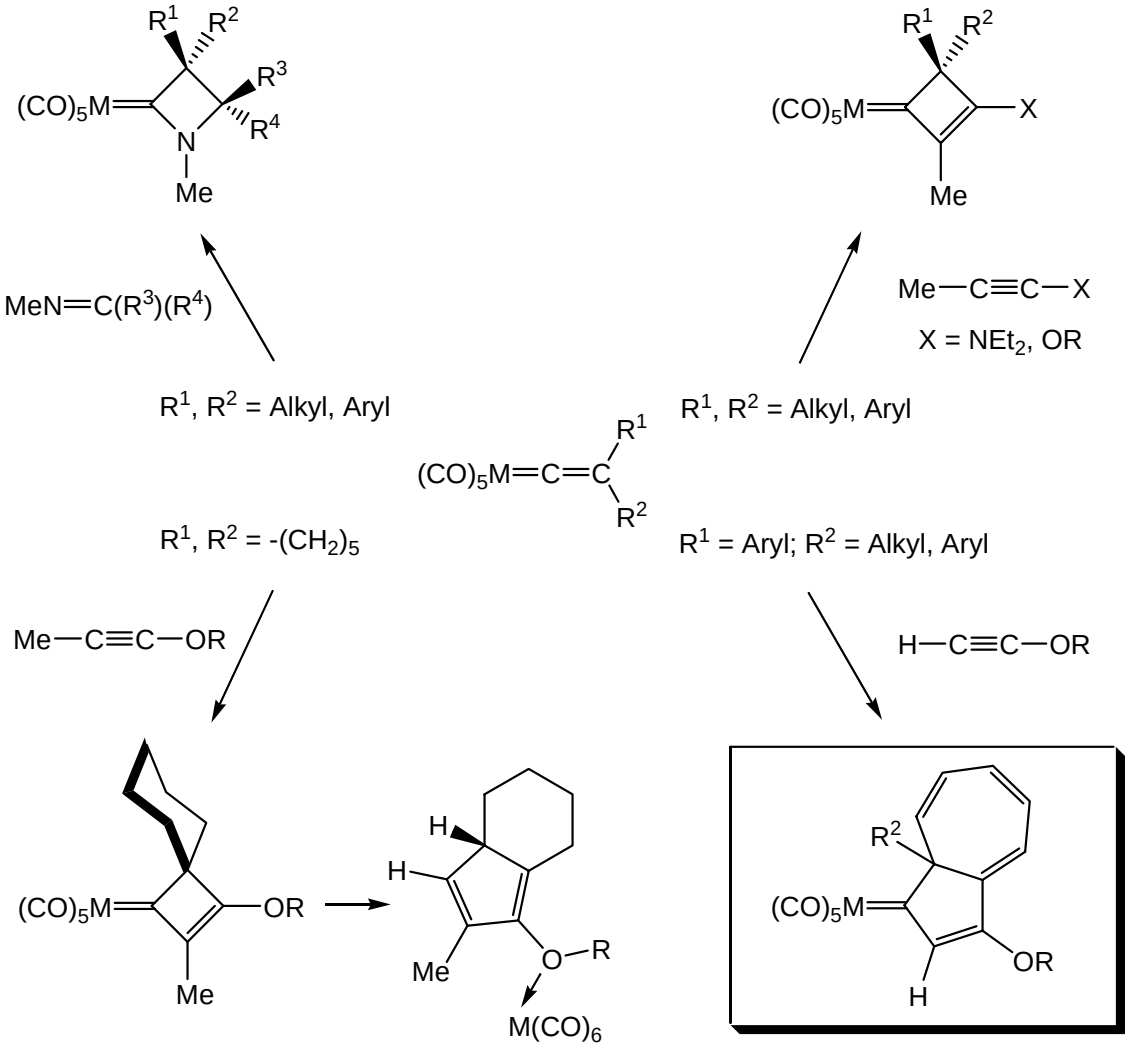


Abb. 4-1:Verschiedene Cycloadditionen von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen

Azulene dienen aufgrund ihrer leichten Polarisierbarkeit als Grundbaustein von „advanced organic materials“ wie z. B. nicht-linearen Chromophoren,[210-212] leitenden Polymeren,[213, 214] Flüssigkristallen[215, 216] oder optischen/elektronischen Schaltern.[217] 2,6-Cyano-substituiert können sie auch als zwei Metall-Ligand-Fragmente verbrückende Liganden eingesetzt werden und stellen damit ein geeignetes Strukturelement für den Aufbau von Materialen für eindimensionale molekulare Leiter dar.[218] Darüber hinaus besitzen Azulene interessante spektroskopische und photophysikalische

Eigenschaften[219] und werden aufgrund dessen z. B. als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen verwendet.[220]

Die nähere Untersuchung der Bildung dieser Azulenyliden-Komplexe und des Einflusses der Variation des Vinyliden-Komplexes waren bisher aufgrund der nur schwer zugänglichen Aryl-Vinyliden-Komplexe stark eingeschränkt. Die in dieser Arbeit auf einfachem Wege erhaltenen Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]-Komplexe ermöglichen somit eine tiefer gehende Betrachtung dieser einzigartigen Cyclisierungsreaktion.

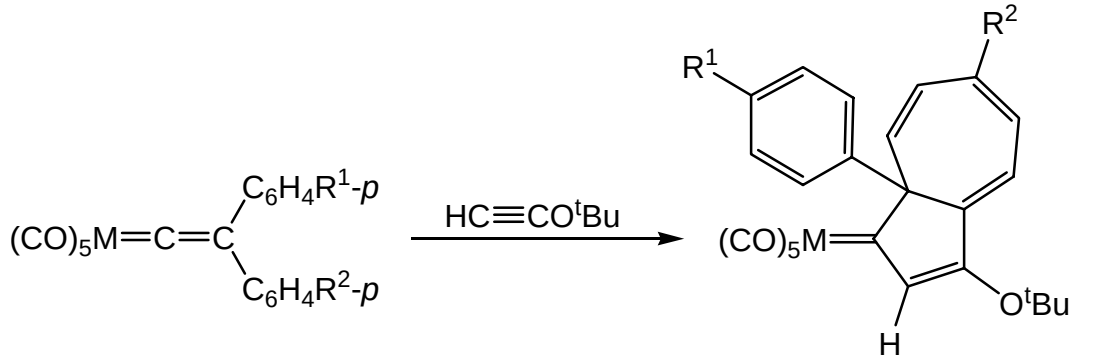
4.2 Präparative Ergebnisse

Erste Versuche, den Vinyliden-Komplex **1a** mit Ethoxyacetylen zu einem Azulenyliden-Komplex umzusetzen, verliefen erfolgreich. Da in weiteren Vorversuchen eine höhere Reaktivität von *tert*-Butyloxyacetylen gegenüber Ethoxyacetylen festgestellt wurde, wurde *tert*-Butyloxyacetylen zunächst für die weiteren Untersuchungen als Edukt verwendet.

Die frisch zubereiteten Lösungen von **1a,b – 3a,b** wurden mit 2 mmol *tert*-Butyloxyacetylen versetzt und bei -30 °C eingeengt. Durch die Zugabe des Alkoxyacetylens vor der Reduktion des Volumens der Lösung konnte der Zerfall des Ausgangskomplexes minimiert werden. Bei den Wolfram-Komplexen **1a – 3a** fand innerhalb von 24 Stunden ein Farbwechsel von grün nach dunkelviolett statt und die CO-Schwingungsbanden im IR-Spektrum verschoben sich zu kleineren Wellenzahlen.

In den IR-Spektren der Chrom-Komplexe **2b** und **3b** konnte dagegen auch nach fünf Tagen bei -30 °C keine Änderung beobachtet werden. Eine langsame Erhöhung der Temperatur führte zum Zerfall der Vinyliden-Komplexe. Nur die Umsetzung des unsubstituierten Chrom-Komplexes **1b** fand innerhalb dieses Zeitraumes bei -30 °C statt (Abb. 4-2).

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurden die Azulenyliden-Komplexe **26a – 28a** als dunkelviolette Öle in 8 – 24% Ausbeute und **26b** als blaues Öl in 19% Ausbeute erhalten (Abb. 4-2).



1a - **3a, 1b** **26a - 28a; 26b; 27´a; 28´a**

M = W (**a**), Cr (**b**)

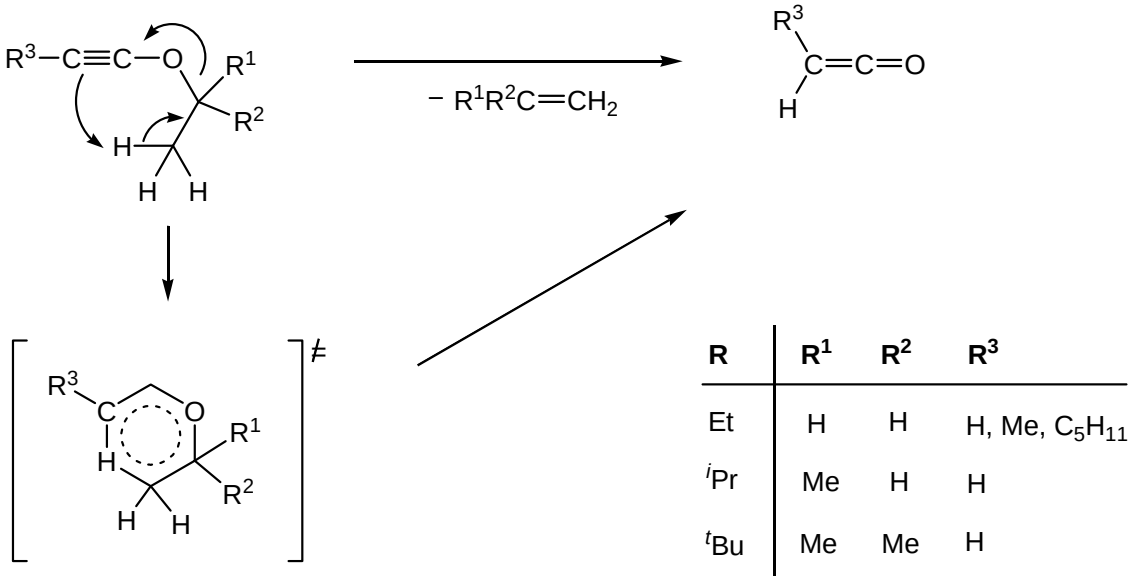
	26	**27**	**27'**	**28**	**28'**
R^1 =	H	Me	H	Cl	H
R^2 =	H	H	Me	H	Cl
Verhältnis:		5 : 4		3 : 4	

*Abb. 4-2: Reaktion von **1a – 3a, 1b** mit tert-Butyloxyacetylen*

Diese zersetzen sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur. Etwas höhere Ausbeuten (**27a**: 35% statt 24%) und schnellere Reaktionszeiten (**27a**: 8 h statt 24 h) ließen sich erreichen, wenn das *tert*-Butyloxyacetylen im großen Überschuss (8 Äquivalente) eingesetzt wurde. Dieses ließ sich jedoch nach beendeter Reaktion nur schwer aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Um die Reinigungsprozesse zu umgehen, wurde der Vinyliden-Komplex im Überschuss eingesetzt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung mit unterschiedlichen Laufmittelgemischen konnten die Komplexe in reiner Form erhalten werden. Eine Bildung von Cyclobutenyliden-Komplexen in Analogie zur Reaktion von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen

mit Inaminen bzw. Ethoxypropin konnte nicht beobachtet werden. Die Reaktion der monosubstituierten Vinyliden-Komplexe **2a** und **3a** führte zu einem Gemisch von zwei isomeren Azulenyliden-Komplexen, das säulenchromatographisch nicht trennbar war. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie konnten die Resonanzen den jeweiligen Isomeren zugeordnet werden und das Isomerenverhältnis nach der chromatographischen Aufarbeitung bestimmt werden (siehe Kap. 4.3). Dieses liegt in beiden Fällen nahe bei 1 : 1 (Abb. 4-2).

Eine ungewöhnlich hohe Thermolabilität wie bei Azulenyliden-Komplexen, wurde bereits bei Alkoxycyclobutenyliden-Komplexen, die aus der Umsetzung von Vinyliden-Komplexen mit Alkoxypropin gewonnen werden, beobachtet.



R	R^1	R^2	R^3
Et	H	H	H, Me, C_5H_{11}
^{i}Pr	Me	H	H
^{t}Bu	Me	Me	H

Abb. 4-3: Die thermische Eliminierung von Alkenen aus Alkoxyalkinen

Für diese kann ein Zerfall analog zur bekannten thermischen Eliminierung von Olefinen aus Alkoxyalkinen (Abb. 4-3), die über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft,[221, 222] angenommen werden. Der Bildung von

Ethylen bei der Zersetzung von 3-Ethoxycyclobutenyliden-Komplexen konnte durch gaschromatographische Messungen verfolgt werden.[166]

Die Alkoxy-Gruppe in **26** - **28** legt diesen Zerfallsweg auch für die Azulenyliden-Komplexen nahe (Abb. 4-4).

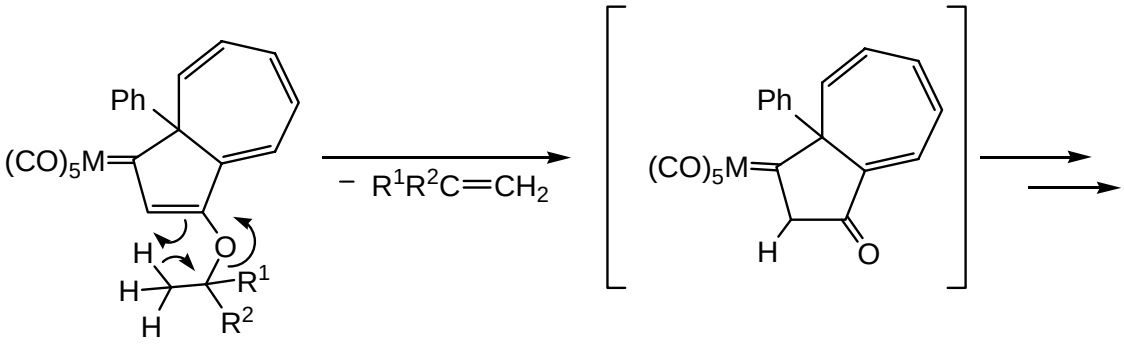
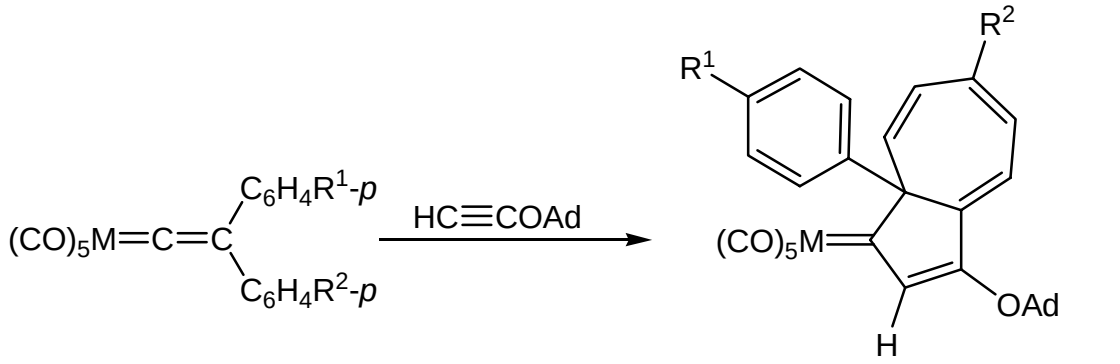


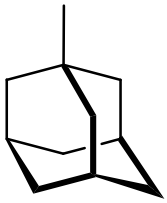
Abb. 4-4: Möglicher Zerfallsweg für Azulenyliden-Komplexe unter Olefin-Eliminierung

Im Fall der Alkoxycyclobutenyliden-Komplexe führte die Verwendung von Adamantyloxypropin zu einer Erhöhung der Stabilität.[166] Nach der Bredt´schen Regel kann dieses trotz β-ständiger H-Atome keine Eliminierung eingehen. Aufgrund dessen wurden die Vinyliden-Komplexe **1a,b – 3a,b** mit Adamantyloxyacetylen umgesetzt (Abb. 4-5). Dieses kann nach *Pericas et al.* aus Ethylvinylether und 1-Adamantol gewonnen werden.[223] Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man die Komplexe **29a – 31a** als violette Öle in 7 – 25 % Ausbeute. In Übereinstimmung mit den Erwartungen sind diese etwas stabiler als die analogen *tert*-Butyloxy-substituierten Komplexe. Aufgrund dieser erhöhten Stabilität konnten auch die entsprechenden Chrom-Komplexe **29b – 31b** isoliert werden (Abb. 4-5). Die Reaktionen liefen jedoch wesentlich langsamer ab als bei den Wolfram-Komplexen, so dass die Temperatur auf 0 °C erhöht werden musste. Trotz der erhöhten Stabilität sind die Produkt-Komplexe bei Raumtemperatur nicht stabil. Auch bei den Umsetzungen von **1a,b – 3a,b** mit Adamantyloxyacetylen wurde keine Bildung von Cyclobutenyliden-Komplexen beobachtet.



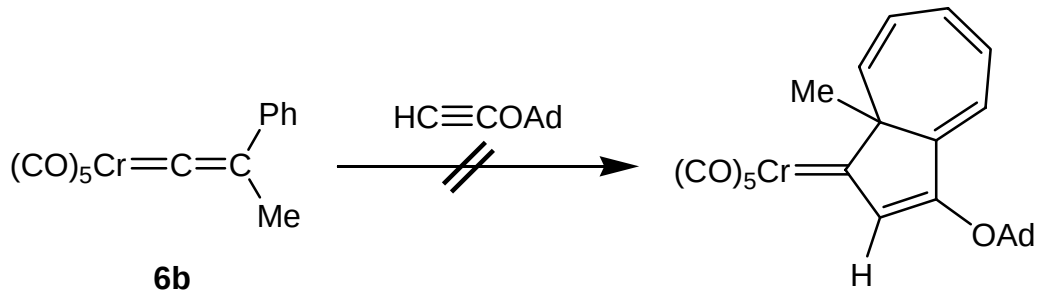
1a,b - **3a,b** **29a,b - 31a,b; 30´a,b - 31'a,b**

Ad =



		29	**30**	**30'**	**31**	**31'**
R^1	=	H	Me	H	Cl	H
R^2	=	H	H	Me	H	Cl
M = W (**a**)			3 : 2		5 : 4	
M = Cr (**b**)			2 : 1		3 : 4	

*Abb. 4-5: Reaktion von **1a,b – 3a,b** mit Adamantyloxyacetylen*



6b

*Abb. 4-6: Reaktion von **6b** mit Adamantyloxyacetylen*

Weder lange Reaktionszeiten noch eine Temperaturerhöhung führten im Fall des Methyl(phenyl)-substituierten Komplexes **6b** zu einer Umsetzung zum Azulenyliden-Komplex (Abb. 4-6). Es konnte lediglich $[Cr(CO)_6]$ als Zersetzungsprodukt codiert werden.

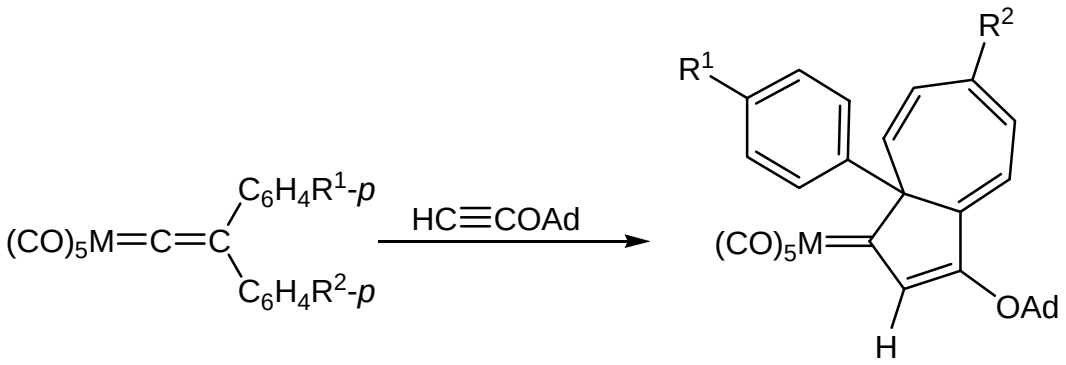
Die Azulenyliden-Komplexe **30a,b** und **31a,b**, die ausgehend von monosubstituierten Diarylvinyliden-Komplexen erhalten wurden, liegen als nicht trennbares Gemisch zweier Isomere vor und die Verhältnisse nahe bei 1 : 1 (Abb. 4-5).

Um die Selektivität der Reaktion bezüglich der Isomerenbildung näher zu untersuchen, wurden die Vinyliden-Komplexe **4a,b** und **5a,b** mit Adamantyloxyacetylen umgesetzt. In **4a,b** treten der *p*-Methyl- und der *p*-Chlor-Rest in Kombination auf. Der Chlor-Substituent ist im Gegensatz zum Methyl-Rest elektronenziehend, so dass sich die beiden Arylringe in ihren elektronischen Eigenschaften stärker als in den jeweiligen monosubstituierten Komplexen unterscheiden sollten. In **5a,b** steht ein Proton einer voluminösen *tert*-Butyl-Gruppe in *para*-Stellung der Arylringe gegenüber.

Die Reaktion von **4a,b** und **5a,b** lieferte die violetten bzw. blauen Azulenyliden-Komplexe **32a,b** und **33a,b** in 5 – 28% Ausbeute (Abb. 4-7).

Bei **32a,b** wurde keine Erhöhung der Selektivität beobachtet. Von **33a,b** wurde dagegen überraschenderweise nur ein Isomer erhalten. Die spektroskopischen Daten weisen diesem die Struktur mit der *tert*-Butyl-Gruppe am Phenylring zu.

Der Einsatz von Vinyliden-Komplexen mit Substituenten in *para*-Stellung der Phenyl-Ringe, die noch stärker in ihren elektronischen Eigenschaften differieren, scheiterte an der Synthese jener Komplexe (siehe Kap. 2.2.2). Es gelang weder die Einführung einer stark elektronenziehenden CF_3-Gruppe bzw. eines starken π-Akzeptors (NO_2-Gruppe), noch die eines starken Donors wie einer Dimethylamino-Gruppe.



4a,b - **5a,b**

32a,b - 33a,b; 32´a,b

		32	**32´**	**33**
R^1	=	Me	Cl	^{t}Bu
R^2	=	Cl	Me	H

M = W (**a**) 1 : 2
M = Cr (**b**) 2 : 1

*Abb. 4-7: Reaktion von **4a,b** und **5a,b** mit Adamantyloxyacetylen*

4.3 Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse

In den **IR**-Spektren der Azulenyliden-Komplexe **26a – 33a**, **26b** und **29b – 33b** treten neben einer ν(CO)-Streckschwingung bei 2055 bzw. 2045 cm^{-1} drei weitere intensive Banden im Bereich von 1910 – 1960 cm^{-1} auf (Abb. 4-8). Damit weicht das Bandenmuster stark von dem eines [$(CO)_5$M-L]-Komplexes mit lokaler C_{4v}-Symmetrie des [$(CO)_5$M]-Fragments ab, was für eine starke Strukturverzerrung der Ligandensphäre spricht.

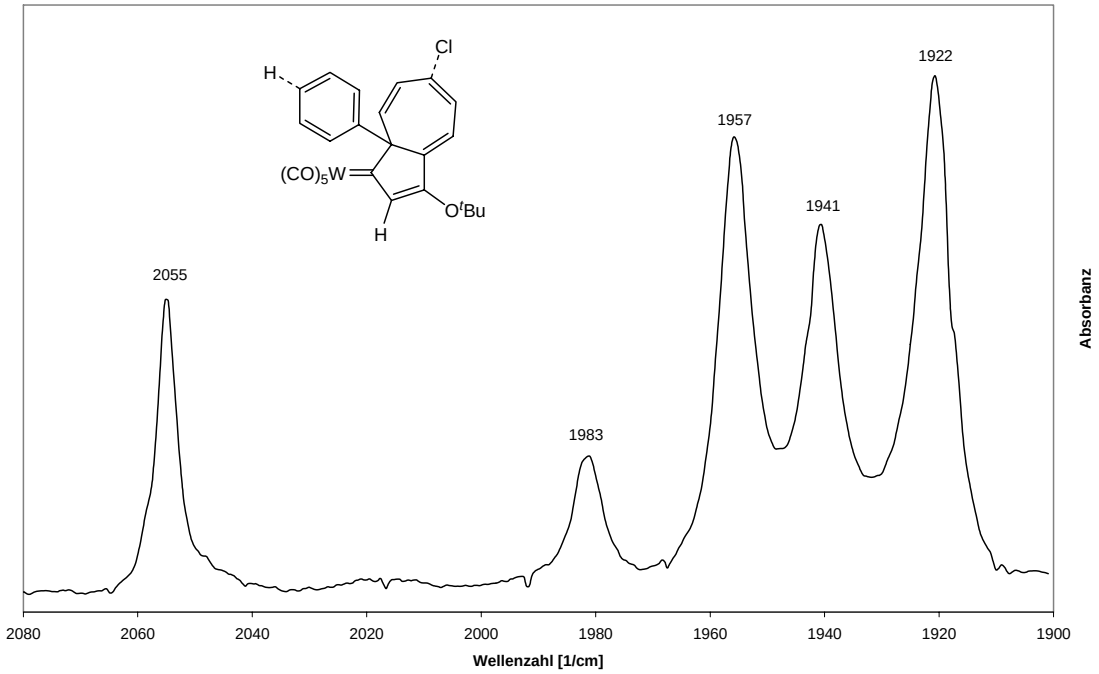


*Abb. 4-8: IR-Spektrum von **28a** im Bereich von 1900 – 2080 cm^{-1} gemessen in PE, Bande bei 1983 cm^{-1} ist auf [W(CO)$_6$] zurückzuführen*

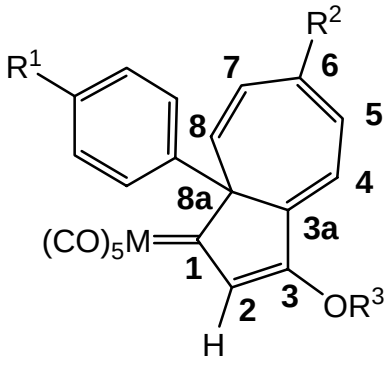


Abb. 4-9: Allgemeine Form eines Azulenyliden-Komplexes

Die Lage der ν(CO)-Absorptionen wird, bis auf die Bande bei 2055 bzw. 2045 cm^{-1}, von den Substituenten R am Azulenyliden-Ligand beeinflusst (Tabelle 4-1, Tabelle 4-2). Der Übergang von einem positiven zu einem negativen induktiven Effekt der Substituenten wirkt sich in einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen in der Reihenfolge R = Me ≈ ^{t}Bu < H < Cl aus.

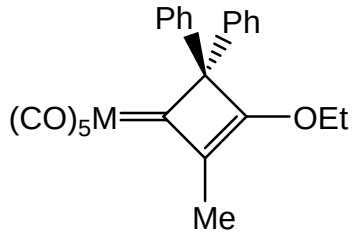
Tabelle 4-1: ν(CO)-Absorptionen der Azulenylidenwolfram-Komplexe ***26a – 33a*** *in PE, [cm^{-1}]*

	R^1	R^2	R^3	ν(CO)			
26a	H	H	^{t}Bu	2055	1954	1938	1920
27a	Me	H	^{t}Bu	2055	1953	1936	1920
28a	Cl	H	^{t}Bu	2055	1957	1941	1922
29a	H	H	Ad	2055	1953	1942	1919
30a	Me	H	Ad	2054	1952	1935	1917
31a	Cl	H	Ad	2054	1956	1940	1920
32a	Me	Cl	Ad	2054	1954	1938	1919
33a	^{t}Bu	H	Ad	2053	1953	1935	1918

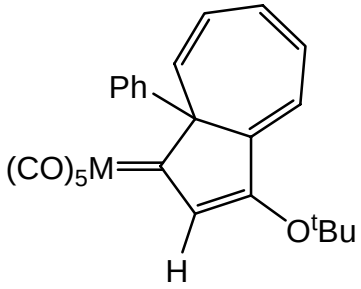
Tabelle 4-2: ν(CO)-Absorptionen der Azulenylidenchrom-Komplexe ***26b, 29b – 33b*** *in PE, [cm^{-1}]*

	R^1	R^2	R^3	ν(CO)			
26b	H	H	^{t}Bu	2045	1956	1946	1925
29b	H	H	Ad	2045	1956	1944	1923
30b	Me	H	Ad	2045	1955	1942	1922
31b	Cl	H	Ad	2045	1958	1947	1925
32b	Me	Cl	Ad	2044	1956	1947	1924
33b	^{t}Bu	H	Ad	2044	1954	1942	1922

Vergleicht man die Bandenlage der ν(CO)-Absorptionen von **26a** bzw. **26b** mit denen der 3-Ethoxy-2-methylcyclobutenyliden-Komplexe **L10** und **L11**, so liegen die der Azulenyliden-Komplexe bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (Abb. 4-10). Die ursprünglich erwartete Addition des Alkoxyacetylens an die C_α=C_β-Bindung hätte einen Cyclobutenyliden-Komplex ergeben, dessen ν(CO)-Absorptionen aufgrund des fehlenden positiven induktiven Effekts der Methyl-Gruppe bei höheren Wellenzahlen als denen von **L10** bzw. **L11** zu erwarten wären (Abb. 4-11).



M = W (**L10**), Cr (**L11**)



M = W (**26a**), Cr (**26b**)

L10[150]	2064 m	1951 vs	1944 m	1934 s		**26a**	2055 m	1954 s	1938 m	1920 s
L11[166]	2054 m	1950 vs	1939 s			**26b**	2045 m	1956 s	1946 m	1925 s

*Abb. 4-10: Vergleich der ν(CO)-Absorptionen von **L10** und **L11** mit **26a** und **26b** in cm^{-1}*

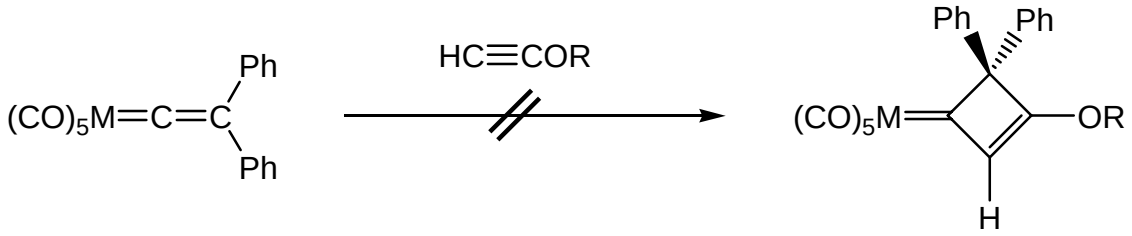


Abb. 4-11: Ursprünglich erwarteter Verlauf der Cycloaddition von Alkoxyacetylenen an Bis(aryl)vinyliden-Komplexe

Auch im **^{13}C-NMR**-Spektrum treten im aromatischen Bereich zwischen 118 – 180 ppm elf statt sechs Resonanzen auf im Einklang mit dem Vorliegen eines Azulen-Liganden.

Mit Hilfe von **2D-NMR**-spektroskopischen Methoden (HMBC und HSQC Spektren) konnten sowohl die Signale im aromatischen Bereich als auch im Fall von **27a, 28a** und **30a,b – 33a,b** die Resonanzen der beiden Isomere zugeordnet werden (Abb. 4-12).

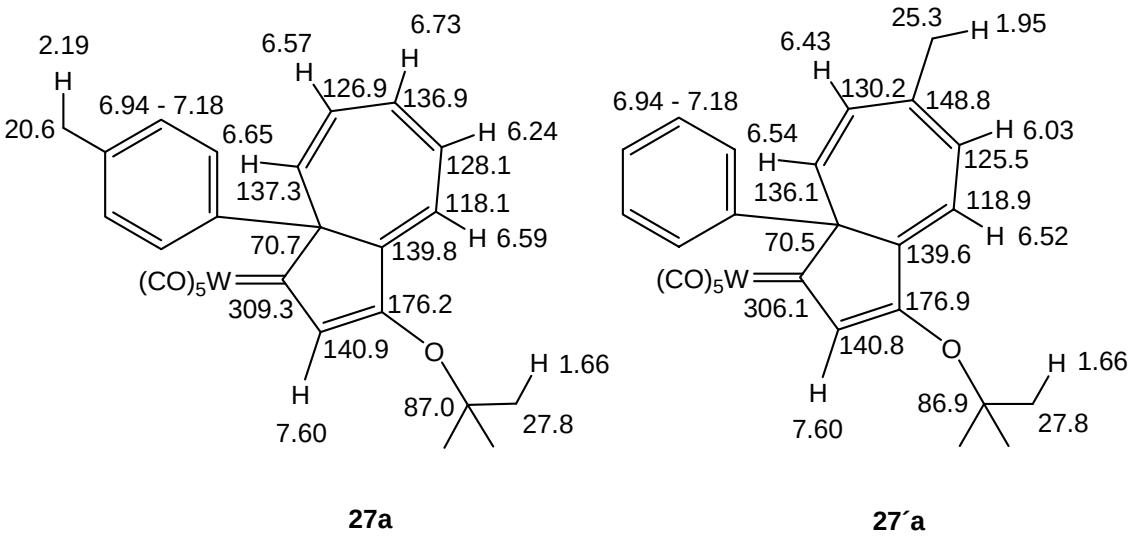


*Abb. 4-12: Vollständige Zuordnung der ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzen am Beispiel von **27a***

Während die Signale der Azulen-Protonen sich zwar teilweise überlagern, jedoch in einem Bereich von 6 – 7 ppm scharf aufgelöst sind, ergeben die Signale der Aryl-Protonen ein Multiplett zwischen 7 – 8 ppm.

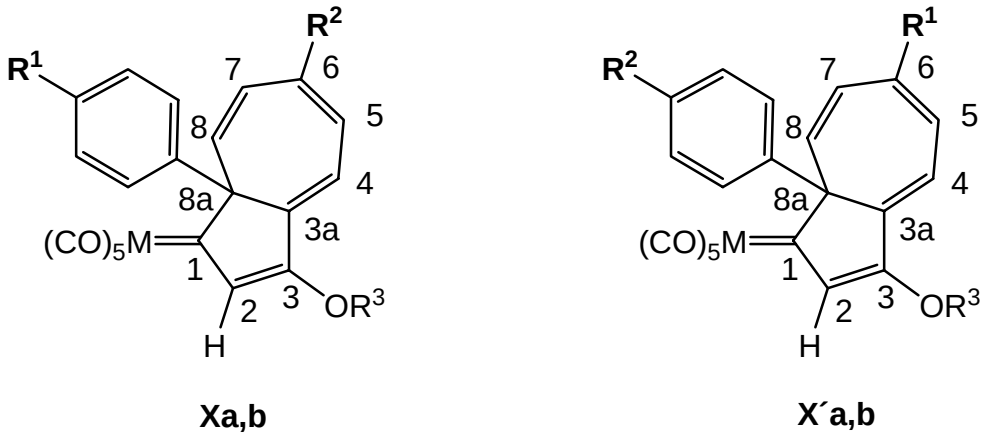


*Abb. 4-13: Die Isomere **Xa,b** und **X´a,b** der Azulenyliden-Komplexe*

Ist die Methyl-Gruppe in den Komplexen **27a, 30a,b** und **32a,b** mit dem Phenylring verknüpft, liegt ihre Resonanz bei etwas tieferem Feld, als wenn sie an das C_6-Atom des Azulenringes gebunden ist (Tabelle 4-3).

*Tabelle 4-3: Chem. Verschiebung [ppm] der Resonanzen der Methyl-Gruppen des jeweiligen Isomers der Azulenyliden-Komplexe **X (27a; 30a,b; 32a,b)** und **X´(27´a; 30´a,b; 32´a,b)***

Komplex	27a	30a	30b	32a	32b
δ(Me) von **Xa,b**	2.19	2.20	2.20	2.23	2.24
δ(Me) von **X´a,b**	1.95	1.97	2.00	1.95	1.98

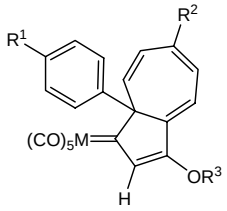
Mit Hilfe der Integrale über diese beiden Signale lässt sich das Verhältnis der beiden Isomere bestimmen (siehe Kap. 4.2). Bei **30a,b** und **32a,b** gestaltet sich die Bestimmung der Verhältnisse etwas schwieriger, da die Resonanzen des Methyl-Substituenten und die des Adamantyloxy-Restes im gleichen Bereich liegen. Bei den Komplexen **28a** und **31a,b** ohne Methyl-Gruppe und bei **32a,b** beobachtet man eine Aufspaltung des Protonen-Signals am C_2-Atom für das jeweilige Isomer in zwei getrennte Signale (Tabelle 4-4). Diese sind für olefinische Protonen stark tieffeldverschoben und treten bei einer chemischen Verschiebung von etwa 7.5 ppm auf. Die Verhältnisbestimmmung über die Integrale dieser zwei Signale wird jedoch auch hier aufgrund nicht vollständiger Separation erschwert.

*Tabelle 4-4: Chem. Verschiebung [ppm] der Resonanzen der Protonen am C_2-Atom des jeweiligen Isomers der Azulenyliden-Komplexe **X (28a; 31a,b; 32a,b)** und **X´(28´a; 31´a,b; 32´a,b)***

Komplex	28a	31a	31b	32a	32b
δ(Me) von **Xa,b**	7.63	7.71	7.81	7.69	7.83
δ(Me) von **X´a,b**	7.61	7.69	7.83	7.68	7.81

Im **^{13}C-NMR**-Spektrum können erneut mit Hilfe der 2D-NMR Spektren die Signale der Kohlenstoffatome im Azulenring (C_4 – C_8) zugeordnet werden. Die restlichen Resonanzen im Bereich von 120 – 140 ppm werden durch die Aryl-Kohlenstoffatome hervorgerufen.

*Tabelle 4-5: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^{1}J_{WC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) der Carbonyl- und C_1-Kohlenstoffatome von **26a – 33a***

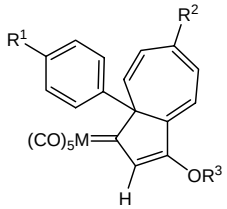


Komplex	R^1	R^2	R^3	*cis*-CO	*trans*-CO	C_1
26a	H	H	^{t}Bu	198.1 (127.2)	208.0 (122.9)	309.0
27a	Me	H	^{t}Bu	198.2 (127.3)	208.0	309.3
27´a	H	Me	^{t}Bu	198.3 (126.8)	207.8	306.1
28a	Cl	H	^{t}Bu	198.1	207.8	309.3
28´a	H	Cl	^{t}Bu	197.9	208.0	308.2
29a	H	H	Ad	198.2 (127.0)	208.0	308.1
30a	Me	H	Ad	198.3 (127.1)	207.8 (118.7)	308.6
30´a	H	Me	Ad	198.3 (127.0)	208.0 (118.8)	305.4
31a	Cl	H	Ad	198.9 (127.4)	208.0 (118.7)	308.2
31´a	H	Cl	Ad	198.1 (127.6)	207.8 (118.8)	307.1
32a	Me	Cl	Ad	198.0 (127.0)	207.8 (118.7)	308.5
32´a	Cl	Me	Ad	198.3 (127.3)	208.0 (118.8)	304.2
33a	^{t}Bu	H	Ad	198.1 (127.1)	208.1 (117.8)	308.5

Das Signal des C_2-Atoms erfährt dieselbe Tieffeldverschiebung wie das Proton an diesem Kohlenstoffatom und ist im Bereich von 140.9 – 141.9 ppm (W) bzw. 138.0 – 138.9 ppm (Cr) zu finden. Die Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom (C_1) und die Resonanzen der Carbonyl-Liganden liegen im für Carben-Komplexe typischen Bereich (Tabelle 4-5, Tabelle 4-6). Bei **27a**, **28a** und **30a,b – 32a,b** können die Signale des C_1-Atoms der jeweiligen Isomere durch eine $^2J_{CH}$- bzw. $^3J_{CH}$ -Kopplung des Carben-Kohlenstoffatoms mit dem Proton

am C_2- und am C_8-Atom im HMBC-Spektrum zugeordnet werden. In der Regel tritt die Resonanz des Isomers mit dem Substituenten am Phenylring **X** bei tieferem Feld auf als die des Komplexes **X´** mit dem Substituenten am C_6-Atom des Azulenringes. Während die chemische Verschiebung der C_1-Resonanz für das Isomer **X** von der Art der Substituenten weitgehend unabhängig ist, erfährt das entsprechende Signal des **X´**-Isomers beim Wechsel vom Methyl- zum Chlor-Rest eine Verschiebung zu tieferem Feld.

*Tabelle 4-6: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm der Carbonyl- und C_1-Kohlenstoffatome von **26b** und **29b – 33b***



Komplex	R^1	R^2	R^3	*cis*-CO	*trans*-CO	C_1
26b	H	H	^{t}Bu	217.3	228.8	338.2
29b	H	H	Ad	217.3	228.8	337.0
30b	Me	H	Ad	217.4	228.2	337.2
30´b	H	Me	Ad	217.5	228.6	333.6
31b	Cl	H	Ad	217.1	228.9	337.7
31´b	H	Cl	Ad	217.3	228.7	336.4
32b	Me	Cl	Ad	217.2	229.0	338.1
32´b	Cl	Me	Ad	217.5	228.5	333.2
33b	^{t}Bu	H	Ad	217.3	229.0	337.5

Die Strukturen von **33a** und **32b** wurden zusätzlich anhand von **Röntgenstrukturanalysen** an einem Einkristall bestätigt (Abb. 4-14, Abb. 4-15, Tabelle 4-7).

*Tabelle 4-7:Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **33a** und **32b***

	33a	**32b**
M-C5[a)]	2.022(5)	1.893(3)
M-CO_{cis} (d)[a)]	2.039	1.908
M-C6[a)]	2.169(5)	2.048(3)
C6-C7	1.409(6)	1.402(4)
C6-C10	1.558(6)	1.555(4)
C7-C8	1.386(7)	1.393(4)
C8-C9	1.453(6)	1.444(4)
C9-C10	1.513(6)	1.517(4)
C9-C11	1.337(7)	1.346(4)
C11-C12	1.433(7)	1.434(4)
C12-C13	1.361(7)	1.355(4)
C13-C14	1.444(8)	1.445(4)
C14-C15	1.336(7)	1.332(4)
C10-C15	1.511(7)	1.511(4)

[a] M = W (**33a**), Cr (**32b**)

Der Fünfring des Azulen-Liganden ist annähernd planar (Torsionswinkel C6-C10-C9-C8: -2.5(5)° für **33a** und 4.1(3)° für **32b**) und nimmt eine fast ekliptische Konformation gegenüber den *cis*-CO-Liganden (Torsionswinkel C3-W1-C6-C7: 13.6(4)° für **33a**, C2-Cr1-C6-C7: -7.0(3) für **32b**) ein. Der Siebenring dagegen zeigt eine starke Faltung und besitzt eine Boot-Konformation, in der C9, C11, C14 und C15 den Boden des „Boots“ bilden. Der Winkel zwischen der von C9/C10/C15 und der von C9/C11/C14/C15 aufgespannten Ebene beträgt 47.5° für **33a** und 45.3° für **32b**. Die olefinischen Ebenen C6/C7/C8 und C8/C9/C11 sind coplanar (**33a**: 1.7°, **32b**: 1.0°). Dies ermöglicht eine optimale Konjugation. Folglich ist die C8-C9-Bindung kurz und entspricht einer konjugierten $C(sp^2)$-$C(sp^2)$-Einfachbindung.[224]

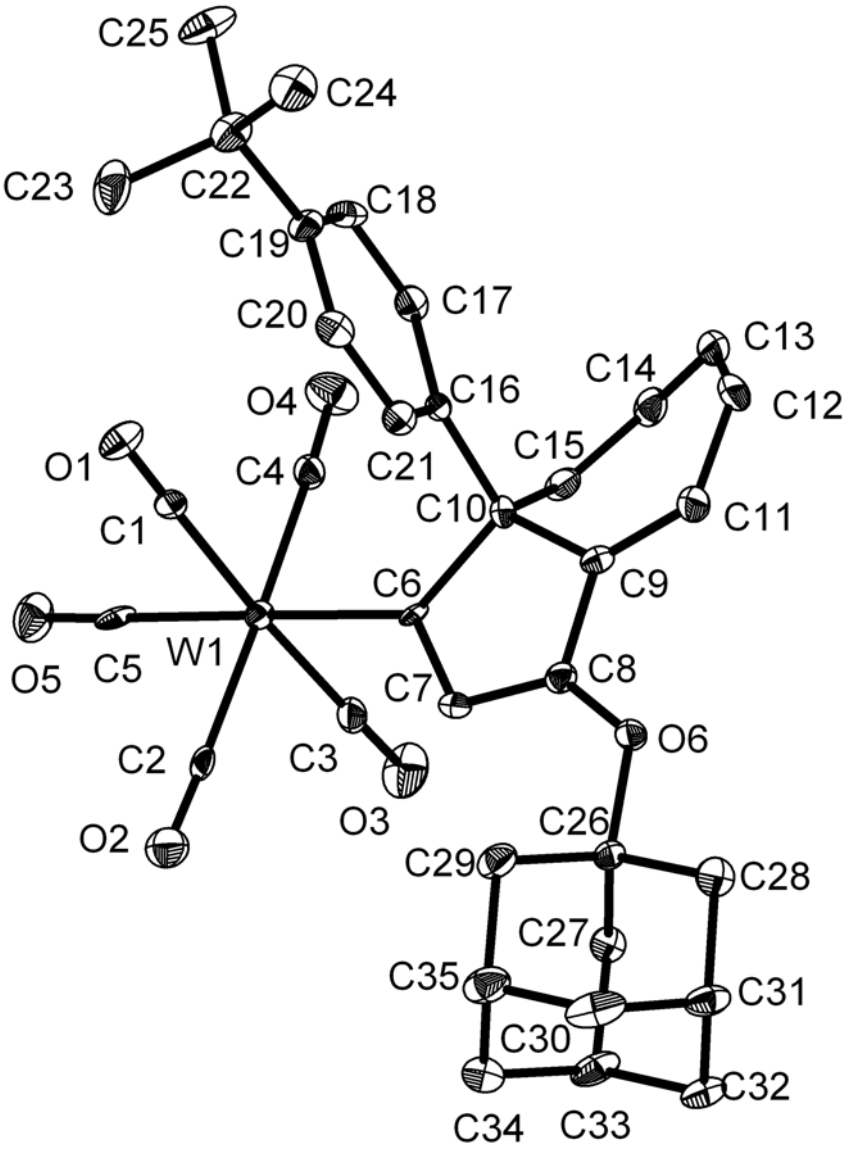


*Abb. 4-14: ORTEP von **33a** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungswinkel (Grad): W1-C6-C7 128.1(3), W1-C6-C10 126.1(3), C6–C10–C9 104.6(4), C6–C10–C16 108.1(4), C6–C7–C8 112.8(4), C8–C9–C10 106.7(4), C7–C8–O6 133.7(4), C9–C11–C12 125.0(4), C12–C13–C14 125.8(5), C14–C15–C10 123.3(5)*

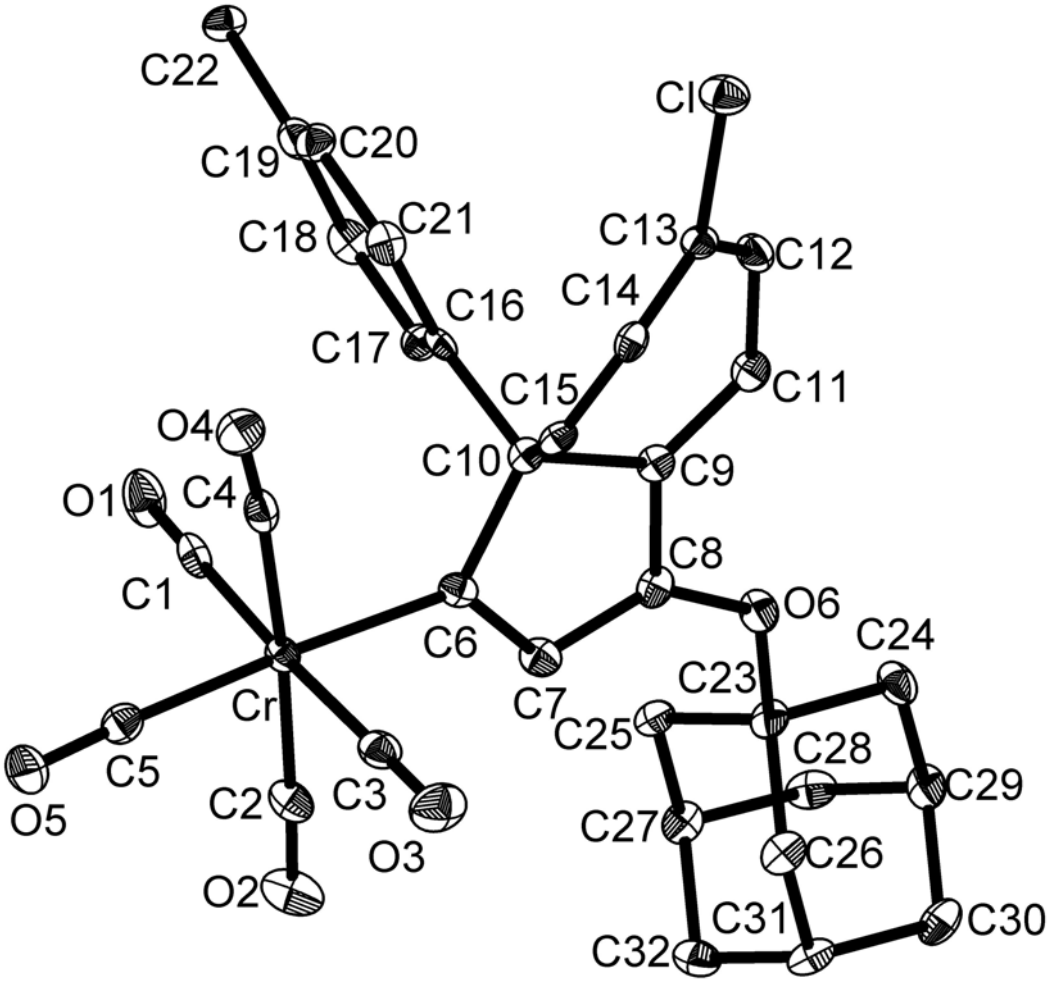
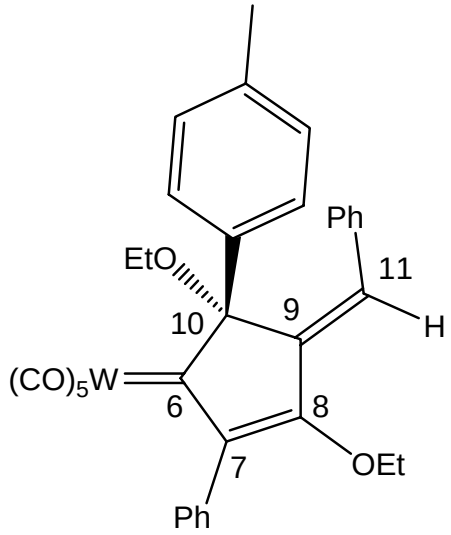
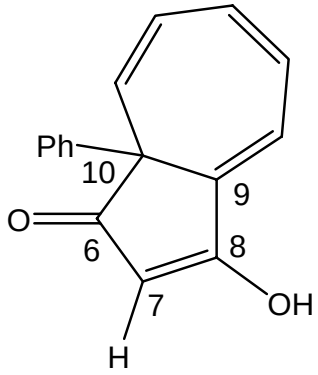


Abb. 4-15: ORTEP von **32b** *im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungswinkel (Grad): C1–Cr1–C6 87.97(12), C2–Cr1–C6 88.98(12), C3–Cr1–C6 88.59(12), C4–Cr1–C6 95.50(12), C5–Cr1–C6 176.84(12), C6–C10–C9 104.1(2), C6–C10–C16 109.1(2), C6–C7–C8 112.2(2), C8–C9–C10 106.9(2), C7–C8–O6 133.2(3), C9–C11–C12 125.6(3), C12–C13–C14 128.2(3), C14–C15–C10 125.0(3)*



L12



L13

*Abb. 4-16: Cyclopentyliden-Komplex **L12** und 3-Hydroxy-9-phenyl-1,9-dihydroazulen-1-on **L13***

Die C-C-Bindungslängen im Fünfring und die C9-C11-Bindungslänge stimmen mit denen des bisher einzigen röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Cyclopentyliden-Komplexes **L12**[225] überein (Abb. 4-16, Tabelle 4-8). Der W-C_{Carben}-Abstand (W-C6) in **33a** ist deutlich kürzer als in **L12**.

*Tabelle 4-8: Vergleich der Bindungslängen (Å) von **33a**, **32b**, **L12** und **L13***

Komplex	C6-C7	C6-C10	C7-C8	C8-C9	C9-C11	W/Cr-C6
33a	1.409(6)	1.558(6)	1.386(7)	1.453(6)	1.337(7)	2.169(5)
32b	1.402(4)	1.555(4)	1.393(4)	1.444(4)	1.346(4)	2.048(3)
L12[225]	1.404(8)	1.561(7)	1.399(7)	1.467(8)	1.347(7)	2.201(5)
L13[226]*	1.539	1.373	1.373	1.468	1.339	-

***** keine Standardabweichungen angegeben

Die Bindungslängen im bicyclischen Ringsystem sind auch denen in 3-Hydroxy-9-phenyl-1,9-dihydroazulen-1-on **L13**[226] ähnlich (Abb. 4-16, Tabelle 4-8). Aufgrund der starken Akzeptoreigenschaft des Pentacarbonylmetall-Fragments sind die C6-C7- und C8-C9-Einfachbindungen etwas kürzer und die

C7-C8-Doppelbindung etwas länger als in **L13**. Die anderen Bindungslängen im Azulenring sowie die tetraedrische Koordination des C10-Atoms mit dem Mittelwert der Bindungslängen von 1.531 Å (**33a, 32b**) stimmen gut mit denen von **L13** überein.

4.4 Zusammenfassung

Die Reaktion der Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]-Komplexe **26a – 33a**, **26b** und **29b – 33b** mit Alkoxyacetylenen verläuft chemoselektiv zu Azulenyliden-Komplexen. Die Reaktion zeigt eine große Analogie zur Reaktion von Diarylketenen mit Ethoxyacetylen, die zur Bildung von Azulen-1-onen führt (Abb. 4-17).[227-230] Diese Analogie legt eine Betrachtung der Pentacarbonylvinyliden-Komplexe als metallorganische Analoga von Ketenen nahe. Diese Verwandschaft spiegelt sich auch in anderen Reaktionen wider, so zum Beispiel in der Reaktion von 1-Diethylamino-1-propin mit Diphenylketen zu Cyclobutenonen (Abb. 4-17).[231] bzw. mit Vinyliden-Komplexen zu Cyclobutenyliden-Komplexen.

Unterstützt wird diese Betrachtungsweise der Vinyliden-Komplexe auch durch das Isolobalprinzip von *R. Hoffmann*, nach dem die Grenzorbitale von d^6-ML_5-Fragmenten ähnliche Gestalt und Symmetrieeigenschaften wie die eines Sauerstoffatoms besitzen.[232] Die Reaktionen der Vinyliden-Komplexe verlaufen jedoch chemoselektiver als die der Ketene. So tritt bei der Reaktion von Diphenylketen mit Ethoxyacetylen neben 3-Ethoxy-8a-phenyl-8a*H*-azulen-1-on (**A**) zu etwa gleichen Teilen 3-Ethoxy-4,4-diphenylcyclobut-2-enon (**B**) auf (Abb. 4-17). Die Bildung eines entsprechenden Cyclobutenyliden-Komplexes bei der Umsetzung der Pentacarbonylvinyliden-Komplexe mit Alkoxyacetylenen kann hingegen nicht beobachtet werden. Auch bei der Reaktion von Diphenylketen mit Diethylaminopropin findet neben der [2+2]-Cycloaddition an die CC-Doppelbindung (**C**) eine Addition an die CO-Bindung

zu Oxeten (**D**) statt. Diese unterliegen dann einer Cycloreversion zu Allencarboxamiden (**E**) (Abb. 4-17). Weder ein solches Cycloadditionsprodukt noch die Bildung von Azulenyliden-Komplexen wird bei der Reaktion von Vinyliden-Komplexen mit Inaminen bzw. Alkoxypropinen beobachtet.

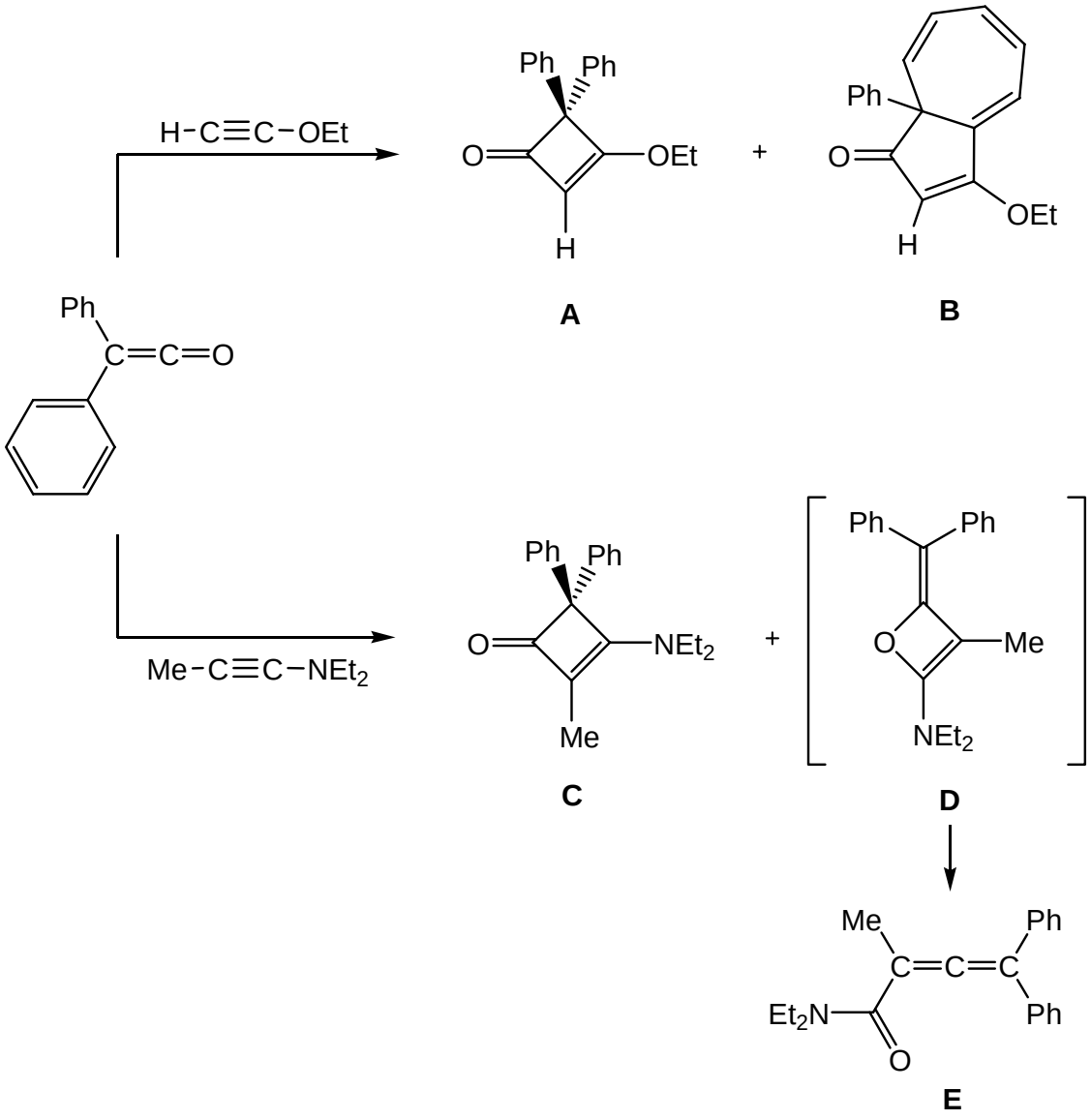


Abb. 4-17: Reaktion von Diphenylketen mitEthoxyacetylen bzw. 1-Diethylamino-1-propin

Setzt man bei den Reaktionen mit Alkoxyacetylenen Vinyliden-Komplexe (**2a,b – 4a,b**) ein, die unterschiedliche Substituenten in *para*-Stellung aufweisen, dann

erhält man zwei isomere Azulenyliden-Komplexe. Obwohl die Isomere als säulenchromatographisch nicht trennbares Gemisch vorliegen, lassen sich die ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzen vollständig zuordnen und die Isomerenverhältnisse bestimmen. Diese zeigen, dass der Rest in *para*-Stellung keinen großen Einfluss auf die Selektivität der Isomerenbildung hat. Lediglich bei den Komplexen **27a** (5 : 4) und **28a** (3 : 4) bzw. **30b** (2 : 1) und **31b** (3 : 4) beobachtet man eine geringfügige Verschiebung des Isomerengleichgewichts zugunsten des am Azulenring substituierten Isomers **X´** beim Austausch der *p*-Methyl-Gruppe gegen einen *p*-Chlor-Rest. Die einzige Ausnahme von der geringen Selektivität bildet die Reaktion mit den Vinyliden-Komplexen **5a,b**. Hier wurde nur das Isomer mit der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe am Phenylring isoliert (**33a,b**). Während bei Verwendung von *tert*-Butyloxyacetylen nur die Isomerengemische der Wolfram-Komplexe ermittelt werden konnten, ist bei den Adamantyloxy-substituierten Komplexen auch ein Vergleich zwischen Wolfram und Chrom als Zentralmetall möglich. Auch hier zeigt sich kein eindeutiger Trend in der Selektivität der Isomerenbildung.

4.5 Mechanismus

Für die Bildung von 3-Ethoxy-8a-phenyl-8a*H*-azulen-1-on wird ein Mechanismus angenommen, der über die Addition von Ethoxyacetylen an die Carbonyl-Gruppe des Diphenylketens (**I**), gefolgt von einer Ringschluss zum Spirocarbonium Ion **II**, Umwandlung zum Norcaradien-Derivat **III** und anschließender Ringerweiterung zum Azulen-1-on verläuft (Abb. 4-18).

Ein ähnlicher Mechanismus kann auch für die Bildung der Azulenyliden-Komplexe postuliert werden (Abb. 4-18).

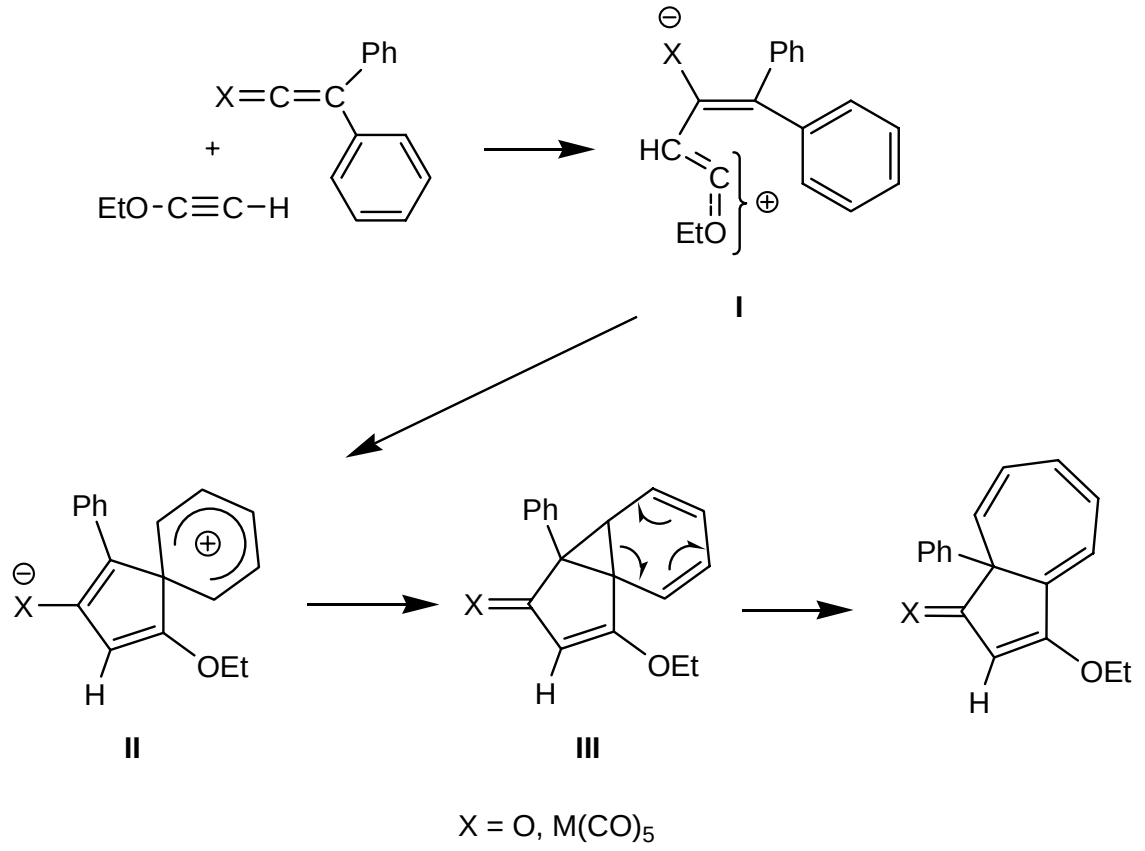


Abb. 4-18: Postulierter Mechanismus für die Bildung von Azulen-1-onen bzw. Azulenyliden-Komplexen

Dieses Postulat wird durch DFT-Rechnungen an der Beispielreaktion von Pentacarbonyl(diphenylvinyliden)chrom mit Methoxyacetylen gestützt (Abb. 4-19, Abb. 4-20). Im einleitenden Schritt findet danach eine Annäherung des nukleophilen C_β-Atoms des Alkoxyacetylens an das C_α-Atom des Vinyliden-Komplexes statt (**A** → **B**). Da es sich bei dem am C_α-Atom lokalisierten LUMO um ein in der Vinyliden-Komplex-Ebene liegendes Orbital handelt, findet auch jene Annäherung in dieser Ebene statt. Die freie Reaktionsentalphie für den Reaktionsschritt von **A** nach **B** beträgt 41 kJ/mol. Während der Annäherung verlängert sich, bedingt durch die Wechselwirkung des C_β-Atoms mit dem α-C-Atom, die Cr=C_α-Bindung, die C=C-Bindung des Vinyliden-Komplexes und die C≡C-Bindung des Alkins. Gleichzeitig wird die Planarität der Cr=C=C-Einheit (Abweichung des Cr-C-C-Winkels von ~180 °C) aufgehoben.

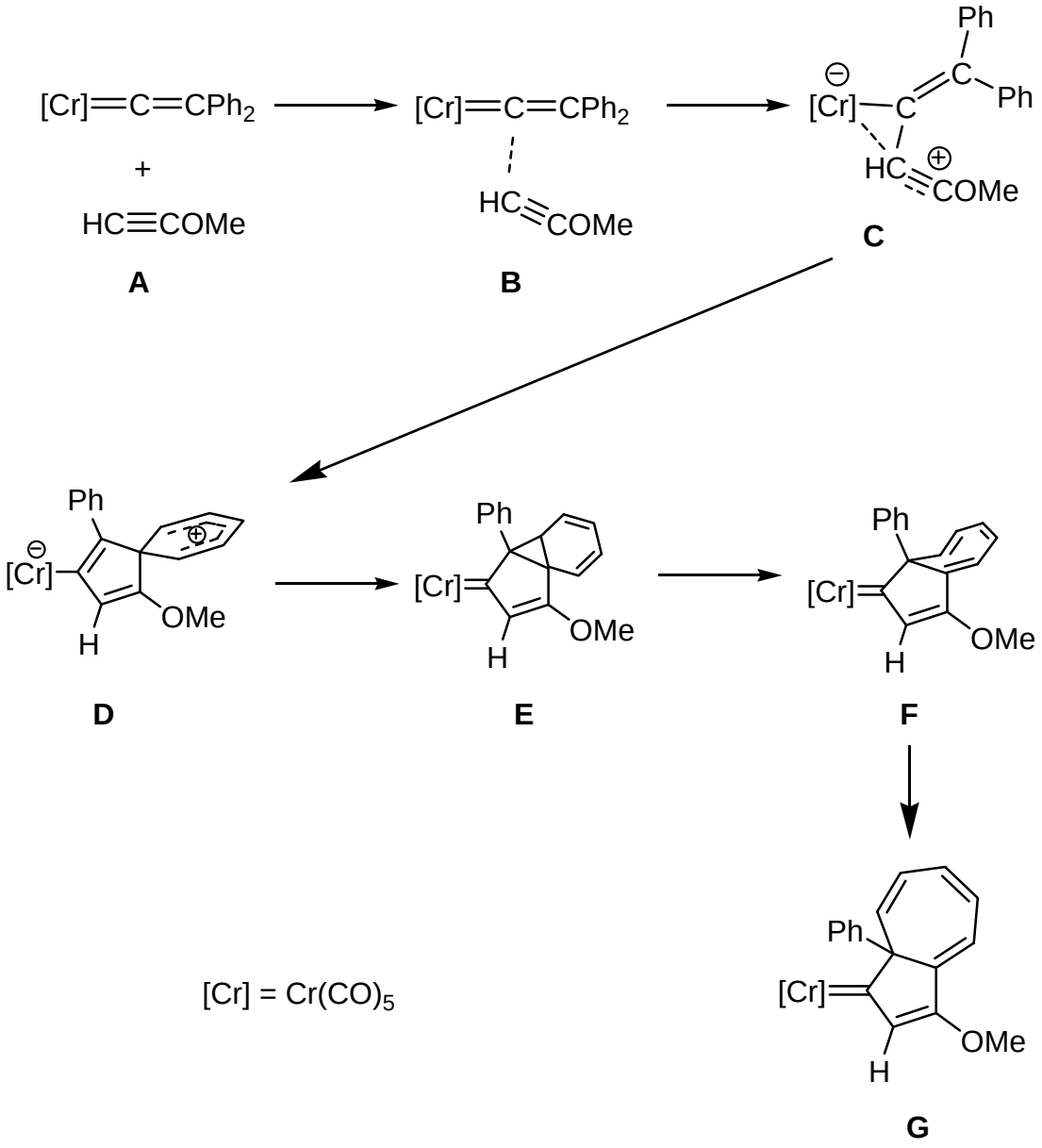


Abb. 4-19: Berechneter Mechanismus für die Bildung der Azulenyliden-Komplexe

Im Übergangszustand **B** haben sich das C_α-Atom des Vinyliden-Komplexes und das C_β-Atom des Alkins bis auf einen Abstand von 2.37 Å angenähert und die Achse des Alkins ordnet sich nahezu senkrecht zur Vinyliden-Ebene an. Die weitere Verlängerung der Cr-C- und der C-C-Bindungen, Reduktion des Cr-C-C-Winkels und die Wechselwirkung des C_β-Atoms des Alkins mit dem Metall führen zu **C**. Das Intermediat **C** ist um 78 kJ/mol stabiler als **A**. Die

Energiebarriere für die Umwandlung des Liganden in **C** in den Norcaradienyliden-Ligand in **E** (ΔG = -91 kJ/mol) über **D** ist etwas niedriger ($\Delta G^{\neq}$ = 39 kJ/mol) als die des einleitenden Schrittes (**A** → **C**). Der umgekehrte Prozess, der die Dissoziation des Alkin-Liganden von **C** unter Rückbildung der Ausgangssubstanzen beinhaltet (**C** → **B** → **A**), hat dagegen eine wesentlich höhere Energiebarriere (119 kJ/mol). Die Umwandlung des Norcaradienyliden-Liganden in **E** in den Azulenyliden-Liganden in **G** (ΔG = -15 kJ/mol) über **F** findet fast ohne Energieaufwand ($\Delta G^{\neq}$ = 6 kJ/mol) statt. Die gesamte Reaktion ist durch einen frühen Übergangszustand charakterisiert und die Reaktionsrate wird durch die Annäherung des Alkins und die Bildung des Intermediates **C** bestimmt.

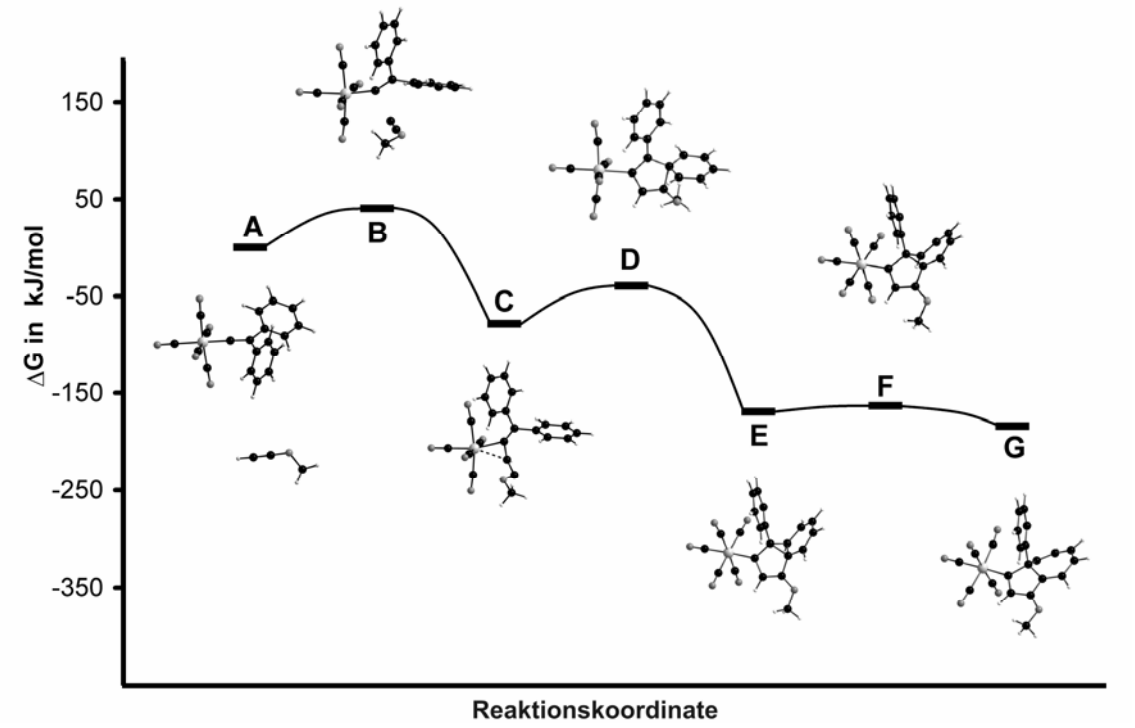


Abb. 4-20: Profil der freien Reaktionsenthalpien für die Reaktion von [(CO)$_5$Cr=C=CPh$_2$] mit Methoxyacetylen bei 298K

Bei monosubstituierten Diarylvinyliden-Komplexen entscheidet sich bereits im einleitenden Schritt, welches der beiden Isomere gebildet wird. Das Alkin kann

sich bei dem in der Molekülebene stattfindenden nukleophilen Angriff des C_β-Atoms an das C_α-Atom des Vinyliden-Komplexes von zwei verschiedenen Seiten her annähern. Addiert es dabei an das C_α-Atom von der Seite, in der sich der substituierte Arylring befindet (*syn*-Annäherung, Abb. 4-21), erfolgt durch die Wechselwirkung des C_β-Atoms des Alkins mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom des substituierten Aryl-Restes die Bildung des Azulenyliden-Komplexes, der den Substituenten am 7-Ring trägt (**X´a,b**). Eine Addition von der anderen Seite (*anti*-Annäherung, Abb. 4-21), führt dagegen zum Azulenyliden-Komplex mit dem Substituenten am Phenylring (**Xa,b**). Entscheidend für das Isomerenverhältnis sind demnach die Energieunterschiede der Intermediate **B**/**B´** und **C**/**C´** des einleitenden Schrittes.

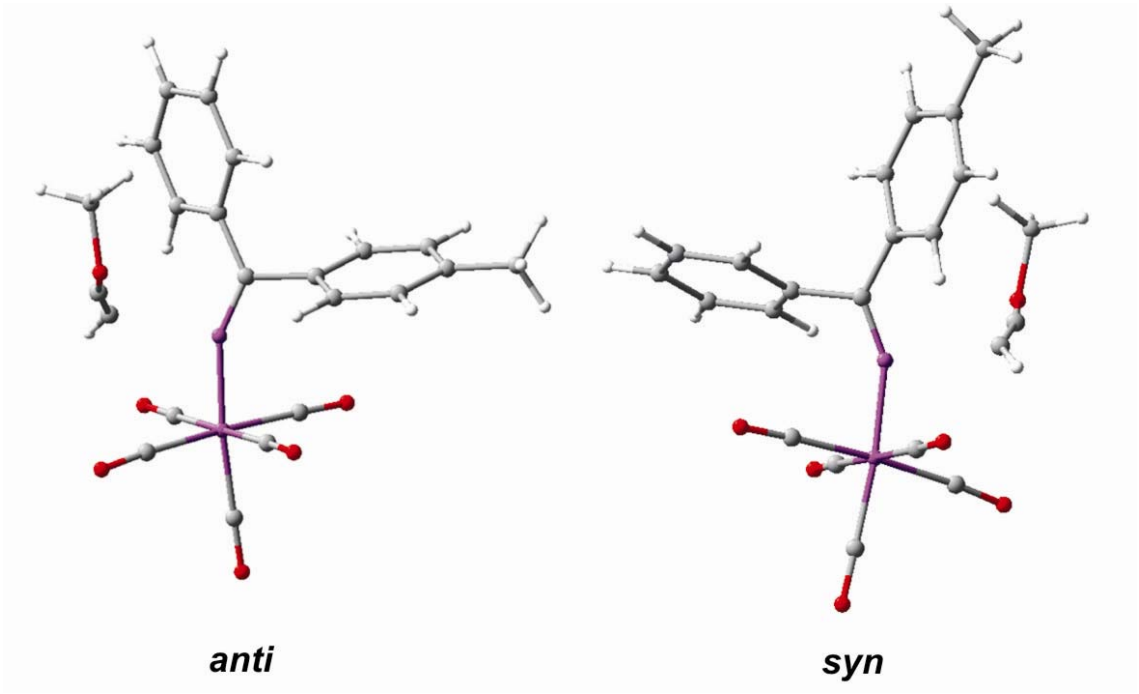


Abb. 4-21: Anti- und syn-Annäherung des Alkins an einen monosubstituierten Vinyliden-Komplex

Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Prozesse **„A“** → **„B“** und **„B“** → **„C“** der Reaktion von $[(CO)_5Cr{=}C{=}C(C_6H_4R\text{-}p)Ph]$ (R = H, Me, Cl, ^{t}Bu) mit

Methoxyacetylen sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Im Einklang mit den experimentellen Befunden sind die berechneten Energien für den Übergangszustand $\mathbf{B}_{syn}/\mathbf{B}_{anti}$ und des Intermediates $\mathbf{C}_{syn}/\mathbf{C}_{anti}$ für die Reaktion des Methyl-substituierten (**2b**) und des Chlor-substituierten (**3b**) Vinylidenchrom-Komplexes mit Methoxyacetylen ähnlich. Im Fall der Reaktion des Methyl-substituierten Vinyliden-Komplexes (**2b**) ist der Wert von ΔG_{anti} (**„A" → „B"**) um 4.7 kJ/mol geringer als der von ΔG_{syn}. Beim Chlor-substituierten Komplex (**3b**) ist die Energie der *syn*-Addition von Methoxyacetylen etwas geringer (2. 7 kJ/mol) als die der *anti*-Addition. Folglich sollte bei der Reaktion von **2b** die Bildung des *anti*-Isomers und bei **3b** die des *syn*-Isomers geringfügig bevorzugt sein. Das spiegelt sich auch in den beobachteten Isomerenverhältnissen bei der Reaktion von **2b** (**X´ : X** = 1 : 2) und **3b** (**X´ : X** = 4 : 3) mit Adamantyloxyacetylen wider. Jedoch muss diese Übereinstimmung in Hinblick auf Fehlergrenzen und die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Isomerenverhältnisses mit Vorsicht betrachtet werden.

Tabelle 4-9: Berechnete Freie Reaktionsenthalpien (in kJ/mol) für die Reaktionsschritte ***„A" → „B"*** *und* ***„B" → „C"*** *der Reaktion von* $[(CO)_5Cr{=}C{=}C(C_6H_4R\text{-}p)Ph]$ *(R = H, Me, Cl,* ^tBu*) mit Methoxyacetylen bei 298 K*

R =	H	Me	Cl	^{t}Bu
ΔG_{syn} (**„A" → „B"**)	40.5	43.7	43.0	39.7
ΔG_{anti} (**„A" → „B"**)	40.6	39.0	45.7	40.4
ΔG_{syn} (**„B" → „C"**)	-78.2	-75.0	-72.3	-78.1
ΔG_{anti} (**„B" → „C"**)	-78.2	-73.5	-72.8	-79.1

Beim *tert*-Butyl-substituierten Komplex beträgt die berechnete Energiedifferenz von ΔG_{syn} - ΔG_{anti} für die Reaktion mit Methoxyacetylen -0.7 kJ/mol. Umso erstaunlicher ist es, dass bei der Reaktion von **5b** mit Adamantyloxyacetylen nur ein Isomer isoliert werden kann. Ursache hierfür dürfte der Einfluss sterischer Effekte sein. So wird nur das Isomer gebildet, das sich aus der

Annäherung des Alkins von der Seite des unsubstituierten Aryl-Ringes (*anti*-Annäherung) ergibt.

4.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen stimmen gut mit der experimentell beobachteten geringen Selektivität der Reaktion bezüglich der Isomerenbildung überein. Wie auch in Bezug auf die Chemoselektivität verhalten sich die Vinyliden-Komplexe anders als die entsprechenden Ketene. *H. Teufel et al.* beobachtete bei der Umsetzung verschiedener monosubstituierter Diarylketene mit Ethoxyacetylen eine deutliche Abhängigkeit der Isomerenverhältnisse von den Substituenten.[227] Der Austausch von z. B. einer Methyl-Gruppe gegen ein Chloratom in *para*-Stellung des Arlyringes führt zu einer Verschiebung des Isomerenverhältnisses von **X´ : X** von 4.9 (± 1.5) zu 0.43 (± 0.08). Aus diesen und weiteren Beobachtungen schloss er, dass das Norcaradien-Derivat, das sich im letzten Schritt zum Azulon umlagert, nicht mehrstufig aus einem Spirocarbonium-Ion sondern über einen einstufigen pericyclischen Reaktionsweg bildet. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse schließen einen solchen Mechanismus für die Bildung der Azulenyliden-Komplexe aus.

4.7 Versuche der Oxidation

4.7.1 Vorbemerkung

Die oxidative Abspaltung des Azetidinyliden-Liganden aus den durch eine Cycloaddition an Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen gewonnenen Azetidinyliden-Komplexen führt zu biologisch wichtigen β-Lactamen.[108] Auch die aus Vinyliden-Komplexen gewonnenen Cyclobutenyliden-Komplexe lassen

sich erfolgreich dekomplexieren.[150] Zu einen sind auf diese Weise einige Lactame und Cyclobutenone zugänglich, die durch die analogen Reaktionen mit Ketenen nicht erhalten werden können. Zum anderen kann aus einem direkten Vergleich der spektroskopischen Daten und der daraus ablesbaren elektronischen Eigenschaften der Einfluss des Pentacarbonylmetall-Fragments untersucht werden. Analoges sollte auch auf die Azulenyliden-Komplexe bzw. die durch oxidative Dekomplexierung erhaltenen Azulone zutreffen. Daher wurde versucht, das Metall-Ligand-Fragment der Azulenyliden-Komplexe oxidativ abzuspalten.

4.7.2 Präparative Ergebnisse

Exemplarisch wurde eine Lösung von **29a** in THF bei -50 °C mit einem Überschuss an Pyridin-N-oxid versetzt und 48 Stunden bei -30 °C gerührt (Abb. 4-22).

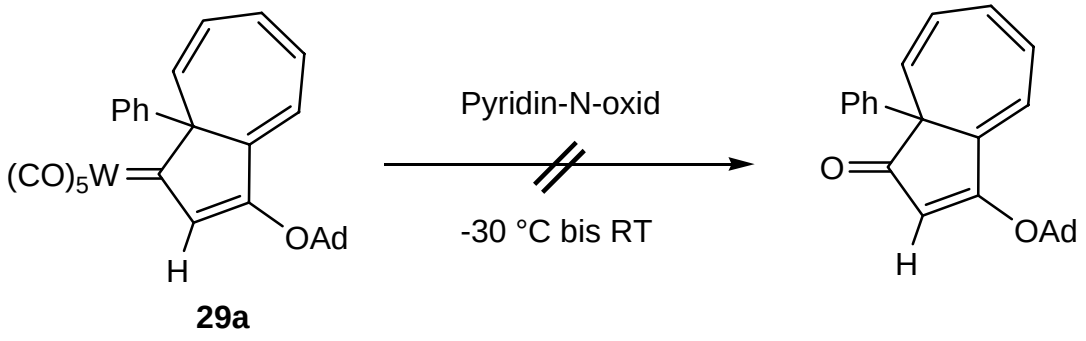


*Abb. 4-22: Versuchte Oxidation von **29a** mit Pyridin-N-oxid*

Dabei konnte keine Reaktion beobachtet werden. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur fand ein Farbumschlag von lila nach gelb statt. IR-spektroskopisch konnte jedoch kein Cyclopentenon anhand der typischen ν(CO)-Absorption bei ca. 1700 cm^{-1} nachgewiesen werden. Stattdessen erhielt man ein Produktgemisch. Durch chromatographische Aufarbeitung konnten

die Produkte nicht vollständig voneinander getrennt werden. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass der Azulenyliden-Komplex einer Fragmentierung in mehrere Verbindungen unterliegt. Die zwei Hauptprodukte des Zerfalls konnten jedoch aufgrund der schlechten Trennung nicht eindeutig identifiziert werden.

Neben Pyridin-N-oxid[233] wurden noch weitere Reagenzien, die bereits erfolgreich in der Dekomplexierung von Metall-Komplexen eingesetzt wurden, verwendet. Jedoch führte weder die Behandlung mit Luft[234] und/oder Kieselgel, $NaBH_4$,[235, 236] oder Ethyldiazomethan[237] zu definierten organischen Abspaltungsprodukten, sondern ebenfalls zu nicht identifizierbaren Produktgemischen.

Parallel zu den Dekomplexierungsversuchen wurden noch Untersuchungen zum Zerfallsprozess der Azulenyliden-Komplexe durchgeführt. Von **29a** wurde jeweils eine geringe Substanzmenge in Petrolether, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Methanol bei Raumtemperatur thermolysiert. Die Löslichkeit in Methanol war dabei stark eingeschränkt. Während in THF bereits nach wenigen Sekunden ein Farbumschlag von lila nach gelb zu beobachten war, verlief der Zerfall in CH_2Cl_2 und Petrolether innerhalb weniger Minuten, wobei er im polareren Dichlormethan schneller beendet war. In Methanol war nach ca. 10 Minuten ein gelber Bodensatz zu erkennen. Die Dünnschicht-chromatogramme ergaben für alle Proben eine ähnliche Verteilung der Zerfallsprodukte. Auch der Zerfall einer etwas größeren Menge an **29b** in Dichlormethan verlief identisch. Nach präparativer Dünnschichtchromato-graphie konnte auch hier eine gelbe Hauptfraktion gewonnen werden. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die zwei selben Zerfallsprodukte vorlagen wie beim Oxidationsversuch mit Pyridin-N-oxid.

Die Schwierigkeit bei der oxidativen Dekomplexierung von Azulenyliden-Komplexe dürfte auf die Thermolabilität der Komplexe zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bereits noch vor der Oxidation Zerfall der Komplexe eintritt. Die Identifizierung dieser Zerfallsprodukte ist bis dato leider nicht gelungen.

5 Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit Phosphan-Liganden

5.1 Allgemeines

Der Einfluss der CO-Ligandensphäre auf die Reaktivität von Vinyliden-Liganden in Carbonyl-Komplexen ist bisher noch wenig untersucht. Wegen der geringen Synthesemöglichkeiten für Vinyliden-Komplexe des Chroms und Wolframs haben sich Reaktivitätsuntersuchungen bisher weitgehend auf Pentacarbonyl-Komplexe mit bestimmtem Substitutionsmuster beschränkt. Darüber hinaus führten *Ipatschki et al.* mehrer Reaktionen mit [Cp(CO)(NO)W]-Vinyliden-Komplexen durch.[143, 153, 238-240] In diesem Fall unterliegt das Metallzentrum jedoch einer so starken Veränderung, dass direkte Vergleiche mit den Pentacarbonyl-Komplexen schwierig sind. Bei *Templeton et al.* beschränkten sich die Reaktivitätsuntersuchungen auf die Umsetzung von $[(CO)_3(dppe)W=C=C(Ph)H]$ mit dem elektronenarmen Propiolsäuremethylester.[147] Der gebildete Cyclobutenyliden-Komplex unterliegt allerdings einer Cycloreversion zum Vinylvinyliden-Komplex.

Das Reaktionsverhalten von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen gegenüber Inaminen, Alkoxypropinen, Alkoxyacetylenen (diese Arbeit) und Iminen ist durch Arbeiten von *Fischer et al.* gut untersucht. Es lag daher nahe, den Einfluss der Substitution von CO-Liganden durch Phosphane auf die Reaktivität von Carbonyl-Vinyliden-Komplexen des Wolframs näher zu untersuchen. Als Substrate wurden 1-Diethylamino-1-propin, Alkoxyacetylen und Benzylidenamin gewählt.

5.2 Reaktivität gegenüber 1-Diethylamino-1-propin

5.2.1 Vorbemerkung

1-Diethylamino-1-propin konnte sowohl als Abfangreagenz für nicht isolierbare als auch zur Bildung von Cyclobutenyliden-Komplexen aus isolierbaren Pentacarbonylvinyliden-Komplexen erfolgreich eingesetzt werden.[112, 149, 150] Für eine erste Abschätzung der Reaktivität von Vinyliden-Komplexen mit Phosphan-Liganden im Vergleich zu derjenigen von Pentacarbonyl-Komplexen schien dementsprechend die Reaktion von **9a** und **16a** mit 1-Diethylamino-1-propin gut geeignet.

5.2.2 Präparative Ergebnisse

5.2.2.1 Reaktivität von Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe gegenüber 1-Diethylamino-1-propin

Beim Versetzen einer Lösung von **9a** in Dichlormethan mit einem Äquivalent 1-Diethylamino-1-propin bei -40 °C trat ein sofortiger Farbumschlag von dunkelgrün nach rot ein und die IR-Banden der ν(CO)-Schwingungen verschoben sich zu kleineren Wellenzahlen. Allerdings reagierte das Edukt auch nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur und längerem Rühren nicht vollständig ab. Auch die Zugabe eines zweiten Äquivalents 1-Diethylamino-1-propin führte zu keiner signifikanten weiteren Umsetzung. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte das Edukt in ca. 50% Ausbeute und den Cyclobutenyliden-Komplex **34a** als orangefarbenes Öl in 31% Ausbeute (Abb. 5-1).

Die Reaktion des Komplexes **10a** mit 1-Diethylamino-1-propin verlief ebenfalls nicht vollständig und unter Rückgewinnung des Eduktes. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhielt man den Komplex **35a** als

orangefarbenes Öl in 35% Ausbeute (Abb. 5-1). Die folgenden spektroskopischen Untersuchungen identifizieren **34a** und **35a** zwar als Cyclobutenyliden-Komplexe, jedoch nicht die 1 : 1-Produkte **34´a** und **35´a** (Abb. 5-1). Anstelle von **34´a** und **35´a** wurden Cyclobutenyliden-Komplexe (**34a** bzw. **35a**) isoliert, die durch formalen Ersatz der C-gebundenen Ethyl-Gruppe durch Wasserstoff und Tautomerisierung entstehen.

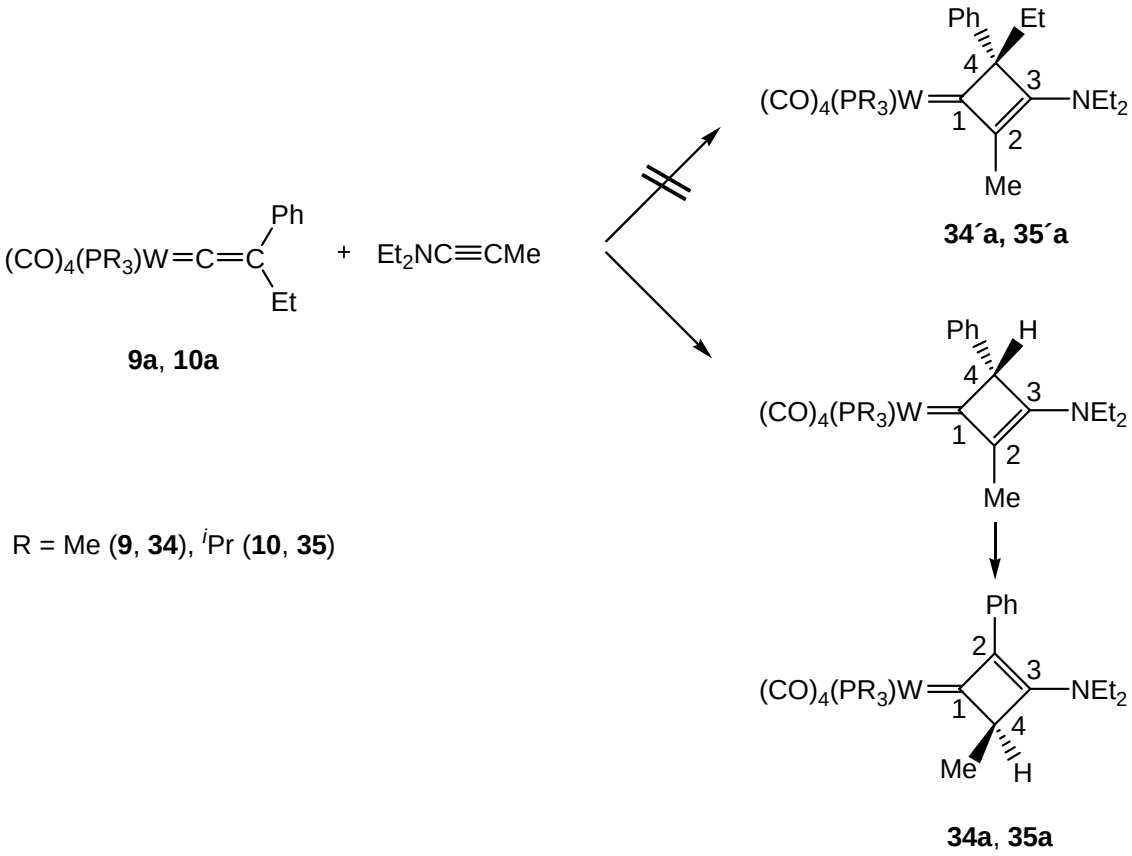


*Abb. 5-1: Reaktion von **9a** und **10a** mit 1-Diethylamino-1-propin*

5.2.2.2 Untersuchungen zur Bildung von 34a

Für das überraschende Entstehen des Cyclobutenyliden-Komplexes **34a** anstelle von **34´a** können drei mögliche Erklärungen in Betracht gezogen werden:

(**i**) In der Reaktionslösung liegt neben dem Vinyliden-Komplex **9a** ein Alkin-Komplex der Art [$(CO)_4(PMe_3)W(\eta^2\text{-PhC}{\equiv}CH)$] vor, dessen tautomerer Vinyliden-Komplex bevorzugt mit dem Inamin reagiert.

Dieser könnte aus der Reaktion des [$(CO)_4(PMe_3)W(THF)$]-Komplexes mit nicht vollständig deprotoniertem Phenylacetylen stammen (Abb. 5-2). Eine schneller ablaufende Reaktion des Tautomeren gegenüber dem disubtituierten Vinyliden-Komplex mit 1-Diethylamino-1-propin würde zum Cyclobutenyliden-Komplex **34a** führen.

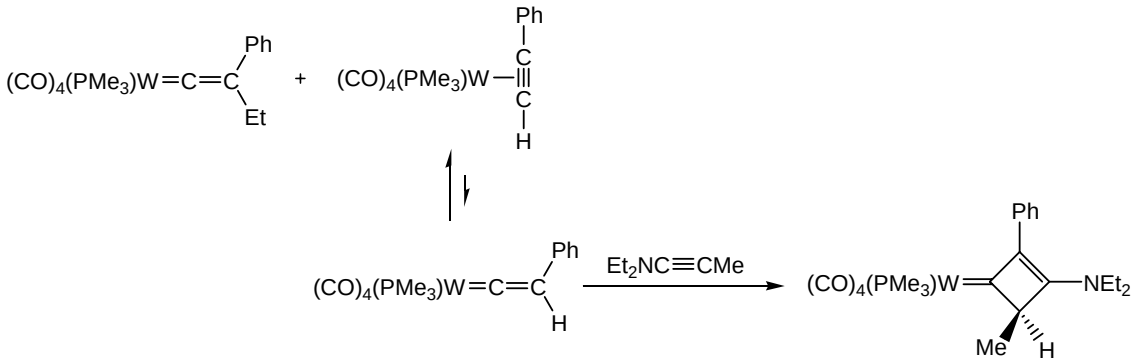


*Abb. 5-2: Bildung von **34a** aus einem mit seinem Alkin-Komplex im Gleichgewicht liegenden Vinyliden-Komplex*

Die Bildung des analogen Alkinpentacarbonyl-Komplexes aus der Umsetzung einer Lösung von [$(CO)_5M(CH_2Cl_2)$] mit Phenylacetylen bei -40 °C ist bekannt.[112] Dieser liegt in Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden tautomeren Vinyliden-Komplex vor. Auch wenn der Vinyliden-Komplex nicht nachgewiesen werden kann, führen Abfangreaktionen mit z. B. 1-Diethylamino-1-propin zu den erwarteten Cycloadditionsprodukten (Abb. 5-3).

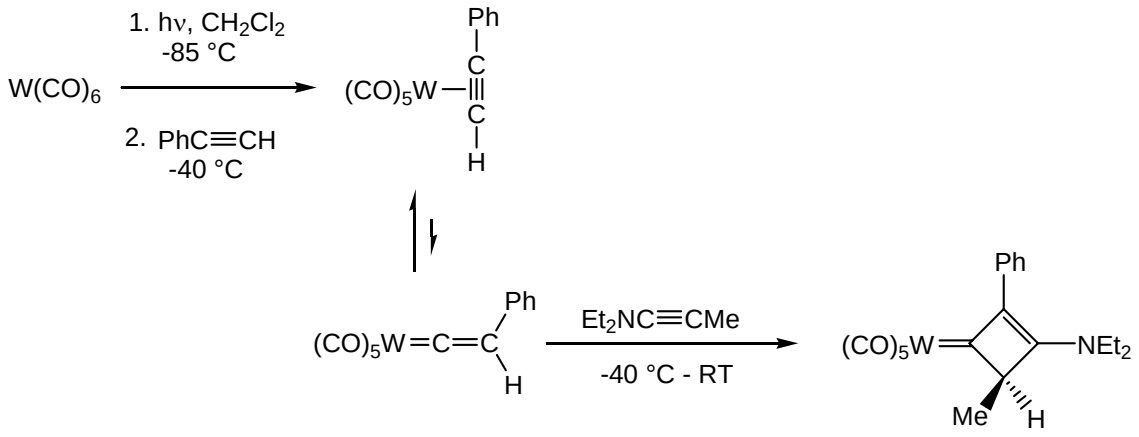


Abb. 5-3: Darstellung von Cyclobutenylidenwolfram-Komplexen über [(CO)$_5$W(η^2-PhC≡CH)]

(**ii**) Es erfolgt eine Abspaltung von Ethen aus dem Cyclobutenyliden-Komplex (Abb. 5-4).

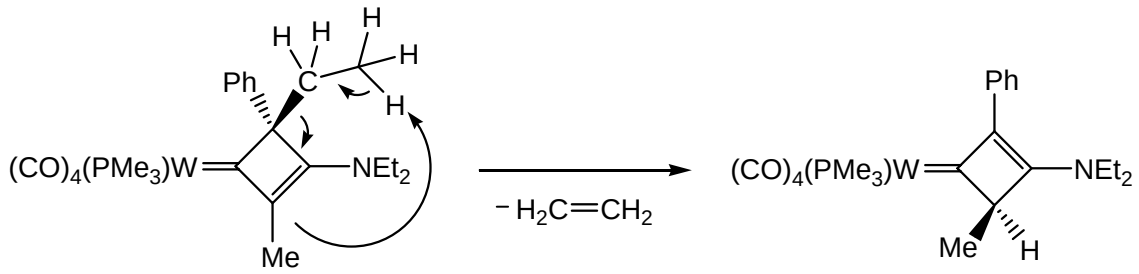


*Abb. 5-4: Mögliche Ethen-Eliminierung beim Cyclobutenyliden-Komplex **34a***

Eine Ethen-Eliminierung konnte *C. C. Karl* bei 3-Alkoxycyclobutenyliden-Komplexen beobachten (Abb. 5-5).[166] Allerdings sind Alkoxyalkine dafür bekannt, einer Eliminierung von Alkenen zu unterliegen.[221]

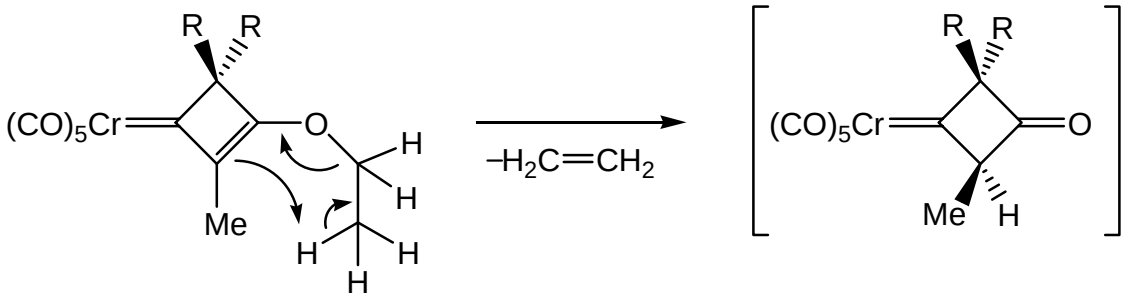


Abb. 5-5: Ethen-Eliminierung bei 3-Alkoxycyclobutenyliden-Komplexen

(**iii**) Die Ethen-Eliminierung erfolgt erst bei der Säulenchromatographie an Kieselgel.

Um den Sachverhalt genauer zu klären, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

Zu (**i**) und (**ii**):

Bei der Synthese der Vinyliden-Komplexe gestaltet sich die säulenchromatographische Aufarbeitung nach der Alkylierung schwierig, da die Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe sich nicht gut abtrennen lassen. Verunreinigungen mit einem Alkin-Komplex ähnlicher Polarität, der sich im ersten Schritt aus [$(CO)_4(PMe_3)W(THF)$] und Phenylacetylen gebildet hat, bzw. dessen tautomeren Vinyliden-Komplex wären möglich. Allerdings sind im IR-Spektrum keine IR-Banden, die einem solchen Komplex entsprechen würden, erkennbar.

Um das Vorliegen von Alkin-Komplexen als mögliche Nebenprodukte sicher auszuschließen, wurde der Komplex **9a** mehrmals säulenchromatographisch gereinigt. Der so gereinigte Komplex **9a** reagierte in Dichlormethan bei -40 °C mit einem Überschuss 1-Diethylamino-1-propin nicht. Erst bei Raumtemperatur waren im IR-Spektrum neue Banden zu beobachten. Auch nach 2 Tagen Rühren

bei Raumtemperatur war keine weitere Umsetzung mit 1-Diethylamino-1-propin nachweisbar. Es konnte lediglich der eintretender Zerfall des Vinyliden-Komplexes festgestellt werden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte den Ethyl-substituierten Cyclobutenyliden-Komplex **34´a** in der geringen Ausbeute von 12% als orangefarbenes Öl (Abb. 5-6). Die Bildung des Komplexes **34a** konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

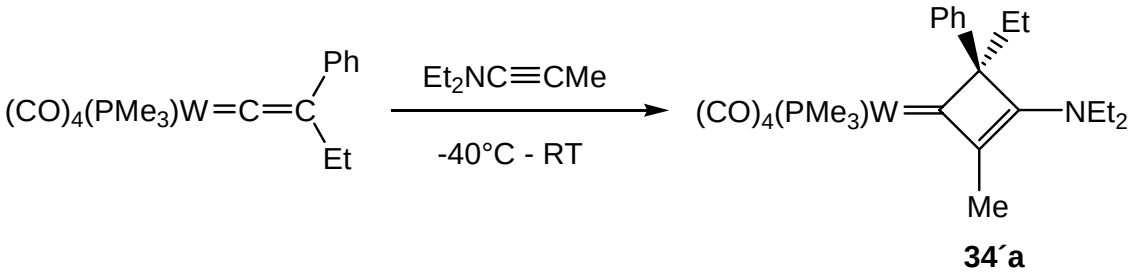


*Abb. 5-6: Umsetzung des mehrmals gereinigten Komplexes **9a** mit 1-Diethylamino-1-propin*

Um zu überprüfen, ob die Bildung des Alkin-Komplexes [$(CO)_4(PMe_3)W(\eta^2$-PhC≡CH)] beobachtet werden kann, wurde (in Anlehnung an die Reaktion bei [$(CO)_5W(\eta^2$-PhC≡CH)]) bei -60 °C ein Überschuss an Phenylacetylen (zwei Äquvalente) zu einer Lösung von [$(CO)_4(PMe_3)W(THF)$] gegeben und dann auf -40 °C erwärmt. Im IR-Spektrum waren jedoch nur die ν(CO)-Schwingungsbanden des THF-Komplexes zu sehen. Wurde [$(CO)_4W(PMe_3)$] in Gegenwart von Phenylacetylen bei -80 °C bestrahlt, traten neben den IR-Banden des THF-Komplexes weitere Banden von geringer Intensität auf, die einem Alkin-Komplex zugeordnet werden könnten (ν(CO) = 2031 w, 1929 m, 1911 m cm^{-1}). Auch bei der Bestrahlung bei -20 °C konnten diese Banden beobachtet werden. Eine Isolierung dieser Verbindung gelang allerdings nicht. Wurde die Reaktionslösung nach beendeter Bestrahlung sofort mit 2 Äquivalenten 1-Diethylamino-1-propin versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt, so erhielt man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung den Cyclobutenyliden-Komplex **34a** in 91% Ausbeute (Abb. 5-7). Die Reaktion konnte auch ohne

Überschuss an Phenylacetylen und 1-Diethylamino-1-propin erfolgreich durchgeführt werden.

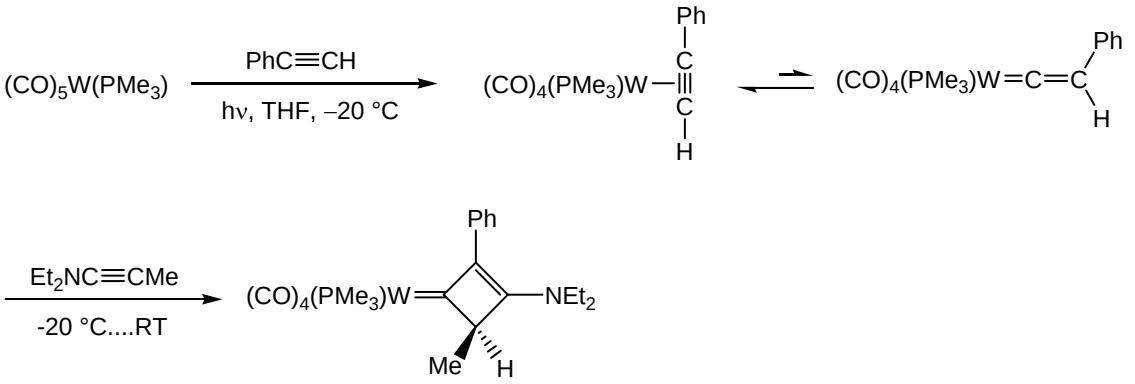


*Abb. 5-7: Darstellung von **34a** über Bestrahlung von [(CO)$_5$W(PMe$_3$)] in Gegenwart von PhC≡CH*

Zu (**iii**):

Aus der oben beschriebenen Umsetzung des mehrmals gereinigten Komplexes **9a** mit 1-Diethylamino-1-propin konnte der ethylsubstituierte Komplex **34´a**, trotz Säulenchromatographie an Kieselgel, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, isoliert werden. Dies spricht gegen eine durch Kieselgel verursachte Ethen-Abspaltung. Auch das Versetzen einer Probe von **34´a** in CH_2Cl_2 mit etwas Kieselgel und 48 Stunden Rühren führte zu keiner Veränderung des Cyclobutenyliden-Komplexes.

Die oben beschriebenen Untersuchungen sprechen dafür, dass der Komplex **34a** sehr wahrscheinlich durch Reaktion von [(CO)$_4$(PR$_3$)W(η^2-PhC≡CH)] bzw. dessen tautomerem Vinyliden-Komplex mit dem Inamin gebildet wird. Dies würde erklären, warum keine vollständige Umsetzung stattfindet und auch weitere Zugabe von 1-Diethylamino-1-propin zu keiner weiteren nachweisbaren Reaktion führt. Durch mehrmaliges Reinigen des Vinyliden-Komplexes dürfte der eventuell noch vorhandene Alkin-Komplex vollständig entfernt worden sein, so dass nur der Cyclobutenyliden-Komplex **34´a** entsteht,

der den zu erwartenden Ethyl-Rest trägt – allerdings nur in langsamer Reaktion. Dass dieser in jenem Fall als einziges Produkt ohne **34a** isoliert wurde, spricht auch gegen eine Ethen-Eliminierung aus dem Cyclobutenyliden-Komplex. Die Annahme, dass das Proton aus dem Kieselgel stammt, kann durch die Versuche bei der Säulenchromatographie ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein eines Alkin-Komplexes wird auch durch die Darstellung von **34a** aus $[(CO)_4(PMe_3)W(THF)]$, Phenylacetylen und 1-Diethylamino-1-propin unterstützt. Dass der Alkin-Komplex in diesem Fall nicht beobachtet wird, liegt vermutlich an den stärkeren Koordinationseigenschaften des Tetrahydrofurans im Vergleich zum Methylenchlorid. Der Alkin-Ligand wird durch THF-Moleküle stärker verdrängt. Durch Zugabe des 1-Diethylamino-1-propins wird der in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorhandener Alkin-Komplex abgefangen. Auf diesem Weg wurde nun ein einfacher Zugang zu Cyclobutenyliden-Komplexen des Typs $[(CO)_4(PR_3)W\{=C\text{-}C(Ph)=C(NEt_2)\text{-}C(H)Me\}]$ (siehe auch Kap. 6.6.2.1) eröffnet.

5.2.2.3 Reaktivität von Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexen gegenüber 1-Diethylamino-1-propin

Im Gegensatz zu Pentacarbonyl- und Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen reagierte der *mer*-Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexe **16a** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent 1-Diethylamino-1-propin nicht mehr. Auch nach 48 Stunden konnte keine Reaktion beobachtet werden (Abb. 5-8). Der Wechsel des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 zu THF und mehrere Stunden Erwärmen auf 60 °C führten nur zur Bildung von $[(CO)_4W(dppe)]$.

Dies überrascht nicht, da bereits **9a** wesentlich langsamer als der entsprechende Pentacarbonylvinyliden-Komplex reagiert hat.

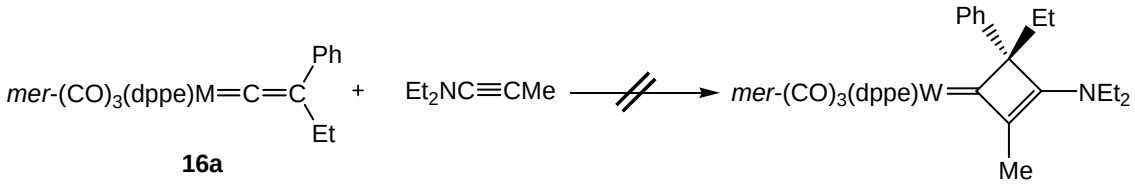
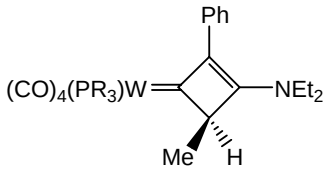


*Abb. 5-8: Reaktion von **16a** mit 1-Diethylamino-1-propin*

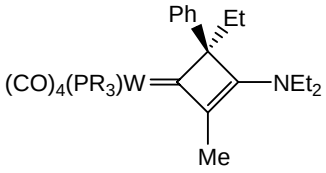
5.2.3 Spektroskopische Ergebnisse

Die ν(CO)-Absorptionen der Komplexe **34a**, **34´a** und **35a** sind vergleichbar mit dem Bandenmuster des Carben-Komplexes [*cis*-$(CO)_4(P(^nC_4H_9)_3)Cr$=C-$(NHCH_3)(CH_3)$][187] (**L1**) (Tabelle 5-1). Dies spricht für das Vorliegen von Carben-Komplexen und für die *cis*-Anordnung von Phosphan und Carben-Ligand. Die ν(CO)-Schwingungen von **34´a** liegen bei niedrigeren Wellenzahlen als die von **34a**. Möglicherweise tritt durch die in Konjugation stehende Diethylamino- und Phenyl-Gruppe und die dadurch bedingte Delokalisation von Elektronendichte in den Phenyl-Ring einer Verminderung der Elektronendichte am Metall in **34a** auf.

*Tabelle 5-1: ν(CO)-Absorptionen von **34a**, **34´a**, **35a** und **L1** in Ether, [cm^{-1}]*



34a, **35a**



34´a

Komplex	PR_3	$A_1^{(2)}$	$B_1/A_1^{(1)}$	B_2
34a	Me	1998	1899	1875
34´a	Me	1995	1892	1871
35a	^{i}Pr	1997	1896	1872
L1*[187]		1996	1905/1886	1867

*gemessen in Hexan

Im **^{1}H-NMR-**Spektrum treten die typischen Signale für die Diethylamino-Gruppe, die Alkylreste am Phosphan-Liganden und die aromatischen Protonen des Phenylrestes auf. Im Gegensatz zu den eingesetzten Tetracarbonyl-(phosphan)vinyliden-Komplexen wird hier kein zweiter Signalsatz beobachtet, was für das Vorliegen nur eines Isomeren spricht (keine *cis*/*trans*-Isomere). Jedoch fehlen bei **34a** und **35a** im Gegensatz zu **34´a** die Resonanzen der Ethyl-Gruppe. Stattdessen findet man bei 1.51 bzw. 1.64 ppm ein Dublett und bei 3.40 bzw. 3.72 ppm ein Quartett. Bei **34a** und **35a** wird jeweils nur das Isomer **B** beobachtet (Abb. 5-9).

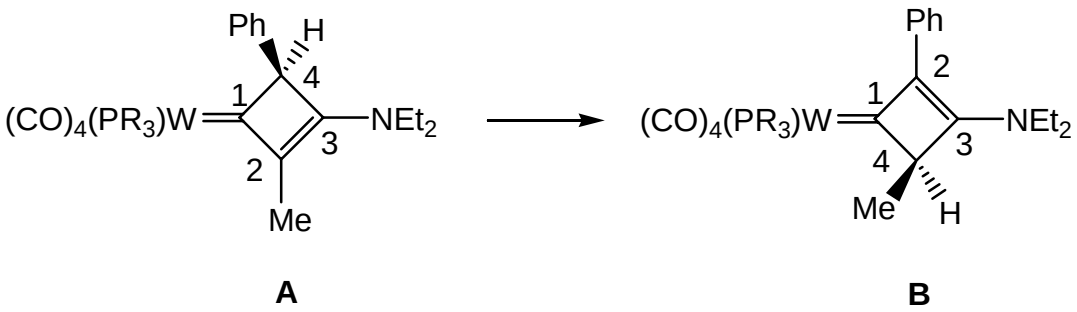
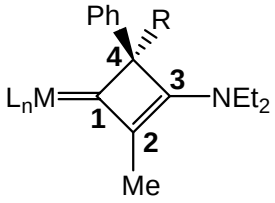


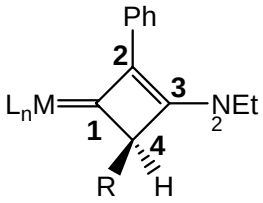
*Abb. 5-9: Tautomere Formen von **34a** und **35a***

Im **^{13}C-NMR**-Spektrum von **34a**, **34´a** und **35a** erkennt man deutlich den Einfluss der Substituenten am sp^3-hybridisierten C_4-Ringkohlenstoffatom auf die chemische Verschiebung von dessen Signal (Tabelle 5-2). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms (C_1) von **34´a** liegt um ca. 4 ppm bei tieferem Feld als die von **34a**. Auch der am C_2-Atom diphenyl-substituierte Pentacarbonylcyclobutenylidenwolfram-Komplex **L14** zeigt gegenüber dem monosubstituierten Komplex **L15** (Ph an C_2, Me und H an C_4) eine C_1-Resonanz bei tieferem Feld (267.7 gegenüber 262.3 ppm).[112, 150] Während der Phosphan-Ligand in **34a**, **34´a** und **35a** keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung der C_2 – C_4-Ringkohlenstoffatome hat, erfährt die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms (C_1) durch die Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum eine deutliche Verschiebung um ca. 10 ppm zu tieferem Feld.

*Tabelle 5-2: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und ^{2}JPC- bzw. ^{1}JWC-Kopplungen in Hz (in Klammern) der Ring-Kohlenstoffatome von **34a**, **34´a** und **35a** in [D6]-Aceton und von **L14**, **L15** in [D_1]-Chloroform*



34´a, L14



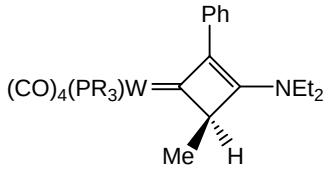
34a, **35a, L15**

	L_nM	R	C_4	C_3	C_2	C_1
34a	$(CO)_4(PMe_3)W$	Me	57.5	153.0	173.0	273.0 (9.7, 88.0)
34´a	$(CO)_4(PMe_3)W$	Et	70.3	151.0	171.8	277.4 (9.8)
35a	$(CO)_4(P^iPr_3)W$	Me	56.8	153.0	172.1	274.8 (8.7, 90.3)
L14	$(CO)_5W$	Ph	72.6	150.7	170.1	267.7
L15	$(CO)_5W$	Me	55.3	153.5	172.1	262.3

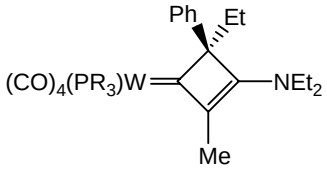
Die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome liegen im für Tetracarbonyl-Komplexe erwarteten Bereich (Tabelle 5-3). Auffällig ist aber, dass für die CO-Signale nicht die für *cis*-Phosphan-Komplexe charakteristische 2:1:1-Intensitätsverteilung, sondern vier einzelne Signale (relative Intensität 1) beobachtet werden (Tabelle 5-3). Die beiden Tieffeld-Signale können aufgrund ihrer Kopplungen dem CO-Ligand *trans* zum Phosphan-Ligand und dem *trans*-CO-Ligand zugeordnet werden. Die beiden anderen Signale stammen demnach von den zwei Carbonyl-Liganden, die sowohl *cis* zum Carben- als auch zum Phosphan-Liganden stehen. Normalerweise sind diese äquivalent und ergeben nur ein Signal. In den Komplexen **34a**, **34´a** und **35a** ist offensichtlich die lokale

C_{2v}-Symmetrie des [$(CO)_4W$]-Fragmentes aufgehoben. Die Aufhebung beruht vermutlich auf einer eingeschränkten Rotation um die Wolfram-Carben-Bindung und die dadurch bedingte unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Carbonyl-Liganden. *C. C. Karl* erhielt durch Bestrahlung von [$(CO)_5Cr\{=C\overline{\text{-}CMe_2\text{-}C(NEt_2)=}CMe\}$] in Gegenwart von Triphenylphosphan einen strukturell ähnlichen Cyclobutenyliden-Komplex.[166] In diesem Fall wird das für eine *cis*-Anordnung typische 2:1:1 Muster der Carbonyl-Signale beobachtet. Jedoch unterscheiden sich die Substituenten am C_2- und C_4-Ringkohlenstoffatom nicht so sehr wie im Fall von **34a** und **35a**.

*Tabelle 5-3: ^{13}C-NMR-Resonanzen in ppm und $^2J_{PC}$- bzw. $^1J_{WC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern), der Carbonyl-Kohlenstoffatome von **34a**, **34´a** und **35a** in [D_6]-Aceton*



34a, **35a**



34´a

	PR_3	*cis*-CO	*cis*-CO	*cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
34a	Me	205.4 (8.1, 124.3)	206.4 (7.8, 126.3)	212.4 (21.9, 146.7)	215.4 (6.3, 120.2)
34´a	Me	205.4 (8.0)	206.7 (8.0)	211.9 (22.1)	214.0 (6.5)
35a	^{i}Pr	205.2 (7.5, 123.5)	207.6 (7.2, 127.4)	209.8 (23.4, 143.5)	215.8 (6.6, 119.2)

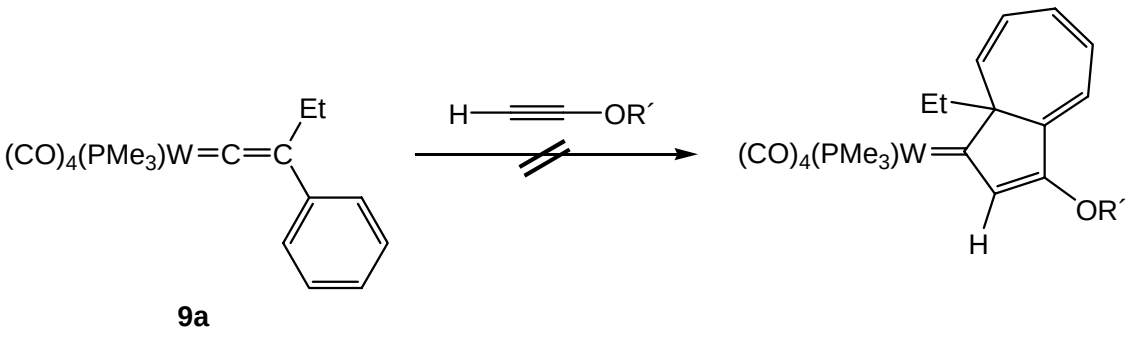
5.3 Reaktivität gegenüber Alkoxyacetylenen

Alkoxyacetylene sind im Vergleich mit Inaminen weniger nukleophil. Es ist daher zu erwarten, dass sie langsamer als diese mit Vinyliden-Komplexen reagieren. Damit ergibt sich die Frage, ob überhaupt noch eine Reaktion mit den Tetracarbonyl(phosphan)-Komplexen stattfinden wird. Wenn, dann sollten

sich – ähnlich wie bei Komplex **6b** (vgl. Kap. 4.2) – Azulenyliden-Komplexe bilden. Dies könnte demnach einen alternativen Weg zur Bildung entsprechender Azulenyliden-Komplexe darstellen.

Um Probleme wie bei den Reaktionen mit Diethylaminopropin zu umgehen und eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wurde **9a** vor der Umsetzung mit Alkoxyacetylenen mehrmals säulenchromatographisch gereinigt. Damit sollte sich die eventuelle Bildung von Nebenprodukte ausschließen lassen. Komplex **9a**, in wenig abs. CH_2Cl_2 gelöst, reagierte jedoch bei -40 °C mit einem Überschuss an *tert*-Butyloxyacetylen innerhalb von 24 Stunden nicht. Auch nach schrittweiser Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur und längerem Rühren konnte weder IR-spektroskopisch noch dünnschichtchromatographisch eine Umsetzung, sondern lediglich der Zerfall des Edukt-Komplexes beobachtet werden.

Da sich bei den Pentacarbonylvinyliden-Komplexen Adamantyloxyacetylen als reaktiver gegenüber *tert*-Butyloxyacetylen herausgestellt hatte (Kap. 4.2), wurde anschließend versucht **9a** mit diesem unter gleichen Bedingungen umzusetzen.



9a

R´ = ^{t}Bu, Ad

*Abb. 5-10: Reaktion von **9a** mit Alkoxyacetylenen*

Jedoch konnte auch hier die Bildung eines Azulenyliden-Komplexes nicht beobachtet werden (Abb. 5-10).

Da sich bei den bisher durchgeführten Reaktionen Bisphosphan-Komplexe als wesentlich unreaktiver als Monophosphan-Komplexe herausgestellt hatten, wurde auf eine Umsetzung von Komplex **16a** mit Alkoxyacetylenen verzichtet.

5.4 Reaktivität gegenüber N-Benzylidenmethylamin

5.4.1 Vorbemerkung

Die Reaktionen von Pentacarbonylvinyliden-Komplexen mit Iminen zu Azetidinyliden-Komplexen sind ähnlich gut untersucht wie diejenigen mit Inaminen zu Cyclobutenyliden-Komplexen.[108-110] Die Reaktion verläuft über einen nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms am C_α-Atom des Vinyliden-Komplexes. Der daraus resultierende zwitterionische Komplex unterliegt anschließend der Cyclisierung zum Azetidinyliden-Komplex. Je nach Wahl der Reste am Imin bleibt die Reaktion auf der Ebene des zwitterionischen Intermediates stehen, so dass dieses isoliert werden kann.[110] Parallel zu den Versuchen mit 1-Diethylamino-1-propin wurde nun die Umsetzung der Phosphan-Vinyliden-Komplexe mit N-Benzylidenmethylamin untersucht.

5.4.2 Präparative Ergebnisse

Eine Lösung von **9a** in CH_2Cl_2 wurde bei -40 °C mit einem Äquivalent N-Benzylidenmethylamin versetzt (Abb. 5-11). Innerhalb von zwei Stunden war eine Verschiebung der ν(CO)-Banden zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiterem Rühren fand keine weitere Umsetzung des Eduktes statt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte den Ethyl-substituierten Azetidinyliden-Komplex **36´a** als gelbes Öl, in dem sich aber Spuren des Komplexes **36a** befanden (Verhältnis **36a** : **36´a** ~1 : 5). Auch durch erneute Säulenchromatographie konnte das Gemisch nicht getrennt werden.

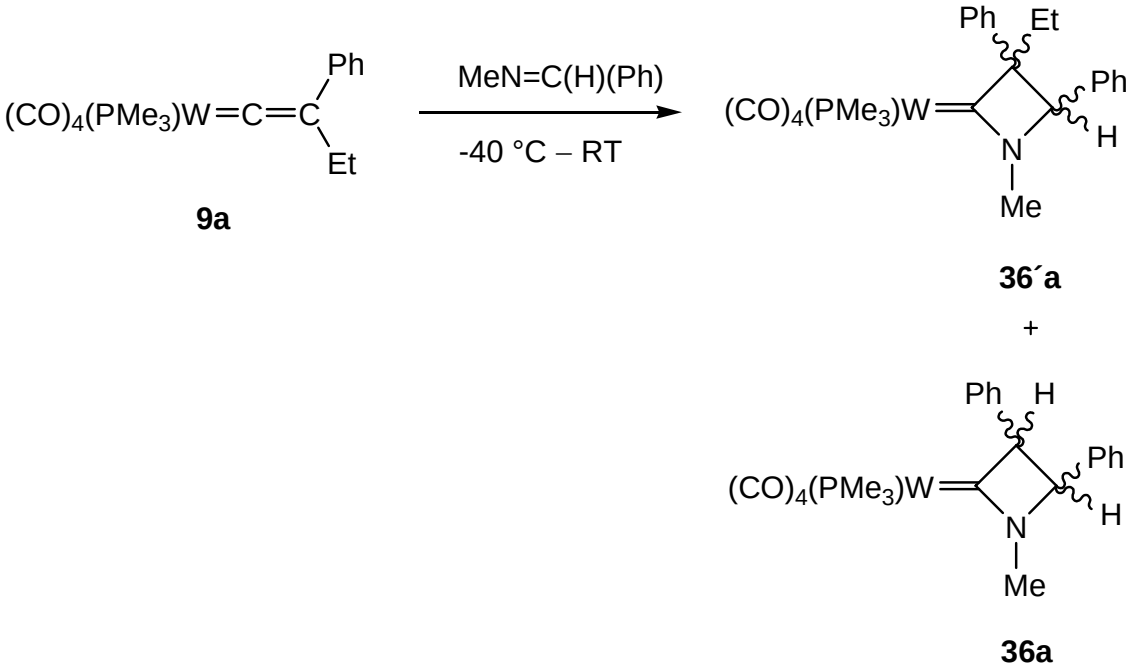
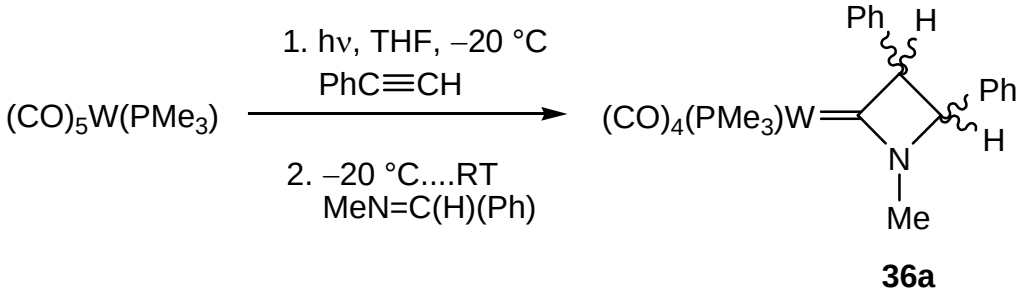


*Abb. 5-11: Reaktion von **9a** mit N-Benzylidenmethylamin*

Da die Ausbeute insgesamt nur ~24% betrug, wurde Komplex **9a** nicht wie im Fall von 1-Diethylamino-1-propin nach mehrmaliger Reinigung erneut mit dem Imin umgesetzt.

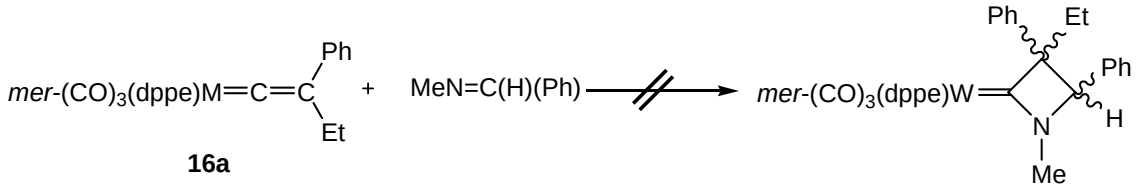
Die Bestrahlung von $[(CO)_5W(PMe_3)]$ in Gegenwart von Phenylacetylen und anschließende Umsetzung mit N-Methylbenzylidenamin führte jedoch analog zu den Cyclobutenyliden-Komplexen zum Komplex **36a** in 51% Ausbeute (siehe auch Kap. 6.3.1, Abb. 5-12). Für die Entstehung von **36a** bei der Reaktion des Vinyliden-Komplexes **9a** mit N-Methylbenzylidenamin kann daher ebenfalls das Vorliegen des Alkin-Komplexes $[(CO)_4(PR_3)W(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})]$ bzw. dessen tautomeren Vinyliden-Komplexes angenommen werden.



36a

*Abb. 5-12: Darstellung von **36a** über Bestrahlung von [(CO)$_5$W(PMe$_3$)] in Gegenwart von PhC≡CH*

Der *mer*-Vinyliden-Komplex **16a** reagierte mit N-Benzylidenmethylamin ähnlich wie mit 1-Diethylamino-1-propin nicht mehr. Es konnte lediglich der Zerfall des Edukt-Komplexes beobachtet werden (Abb. 5-13).



16a

*Abb. 5-13: Reaktion von **16a** mit N-Benzylidenmethylamin*

5.4.3 Spektroskopische Ergebnisse

Die ν(CO)-Banden im **IR**-Spektrum sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Das Bandenmuster lässt auf eine *cis*-Anordnung der Liganden in beiden Komplexen schließen. Bis auf die $A_1^{(2)}$-Bande überlagern sich die Banden von **36a** und **36´a**. Durch Vergleich mit den IR-Spektrum von **36a**, der aus der Bestrahlung von [(CO)$_5$W(PMe$_3$)] in Gegenwart von Phenylacetylen und anschließende Umsetzung mit N-Methylbenzylidenamin erhalten wurde, kann **36´a** die $A_1^{(2)}$-Bande bei höheren Wellenzahlen zugeordnet werden.

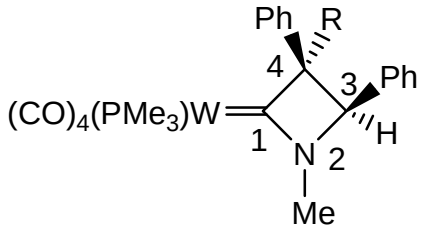
Der Vergleich mit den ν(CO)-Absorptionen von **34a** bzw. **34´a** zeigt, dass die Cyclobutenyliden-Komplexe aufgrund der in Konjugation stehenden

elektronenschiebenden Diethylamino-Gruppe als bessere Donor-Liganden im Vergleich zu den Azetidinyliden-Komplexen fungieren (Verschiebung der ν(CO)-Banden zu niedrigeren Wellenzahlen). Der Unterschied zu **34´a**, in dem weniger Elektronendichte in den Phenyl-Ring delokalisiert werden kann, ist dabei größer als der zu **34a**.

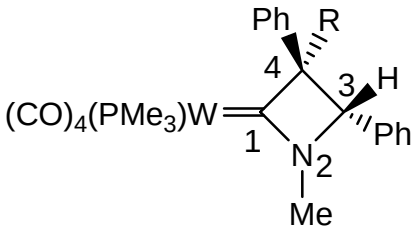
*Tabelle 5-4: Vergleich der ν(CO)-Absorptionen der Azetidinyliden-Komplexe **36a** und **36´a** und der Cyclobutenyliden-Komplexe **34a** und **34´a** in Et_2O, [cm^{-1}]*

Komplex	$A_1^{(2)}$	$B_1/-A_1^{(1)}$	B_2
34a	1998	1899	1875
36a	2004	1891	1874
34´a	1995	1892	1871
36´a	2012	$1891_{\text{überlagert}}$	$1879_{\text{überlagert}}$

Im **^{1}H-NMR**-Spektrum liegen für **36a** und **36´a** jeweils zwei Signalsätze vor, zurückzuführen auf das Vorliegen von *syn*/*anti*-Isomerengemische (bezüglich der beiden Phenyl-Substituenten an C_3- und C_4-Atom (Abb. 5-14).



syn-**36a, 36´a**



anti-**36a, 36´a**

R = H (**36a**), Et (**36´a**)

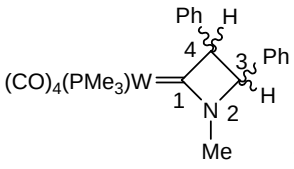
*Abb. 5-14: syn/anti-Isomere der Azetidinyliden-Komplexen **36a** und **36´a***

Im **^{1}H-NMR**-Spektrum von **36a** treten bei 4.54 und 6.07 ppm zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 4.4 Hz auf. Diese Signale können den *syn*-

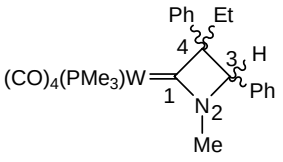
ständigen Protonen am C_3- und C_4-Atom zugeordnet werden. Die Resonanzen für das *anti*-Isomer findet man bei 3.86 und 5.50 ppm (nicht aufgelöste Dubletts, sehr geringe Kopplungskonstante). Im Gegensatz zu den Pentacarbonyl-Komplexen wird nicht das thermodynamisch weniger stabile *syn*-Isomer bevorzugt gebildet, sondern beide Isomere treten zu gleichen Teilen auf. Im **^{1}H-NMR**-Spektrum von **36´a** sind für das Proton am C_3-Atom zwei Resonanzen bei 5.48 und 5.84 ppm zu finden. Da die Auflösung beider Signale schlecht ist, können in diesem Fall die Signale den Isomeren nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Signale für die CH_2-Gruppe des Ethyl-Restes ergeben ein Multiplett und tragen somit auch nicht zu Klärung der Zuordnung bei.

Im **^{13}C-NMR-Spektrum** findet man ebenfalls jeweils zwei Resonanzen für alle Ringkohlenstoffatome (Tabelle 5-5). Auffallend ist, dass die Signale der *syn*/*anti*-Isomere von **36a** viel stärker in ihren chemischen Verschiebungen differieren als die von **36´a**. Die Resonanzen des Carben-Kohlenstoffatoms C_1 bei **36´a** sind vermutlich aufgrund des +I-Effektes der Ethyl-Gruppe gegenüber denen von **36a** zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome in ppm und ($^2J_{PC}$-Kopplungen in Hz)



*von **36a***



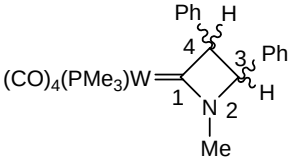
*und **36´a*** *in CD_2Cl_2*

Komplex	C_4	C_3	C_1
36a, *syn*	67.3	80.4	274.8 (8.6)
36a, *anti*	70.6	83.0	272.5 (9.1)
36´a, syn, anti	68.5, 68.7	81.8, 81.9	278.2, 278.7 (9.2, 8.8)

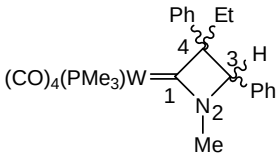
Im **^{13}C-NMR**-Spektrum von **36a** und **36´a** treten analog zu den Cyclobutenyliden-Komplexen **34a** und **35a** vier Resonanzen für die CO-

Liganden auf, die anhand ihrer Kopplungen zugeordnet werden können. (Tabelle 5-6). Auch in den chemischen Verschiebungen der CO-Resonanzen spiegelt sich der unterschiedliche Donorcharakter von Cyclobutenyliden- und Azetidinyliden-Liganden wider. Die größere Donorstärke des Cyclobutenyliden-Liganden im Vergleich zum Azetidinyliden-Liganden und die dadurch bedingte höhere Elektronendichte am Metall führen zu einer Tieffeldverschiebung der CO-Resonanzen (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-6: ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome in ppm und ($^2J_{PC}$-Kopplungen in Hz)



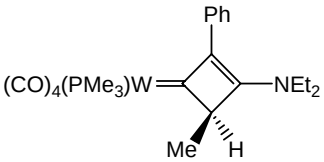
*von **36a***



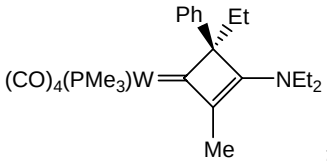
*und **36´a*** *in CD_2Cl_2*

Komplex	R	*cis*-CO	*cis*-CO	*cis*-CO$_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
36a, *syn*	H	203.4 (7.9)	205.9 (8.0)	210.5 (20.9)	211.8 (6.3)
36a, *anti*	H	204.5 (8.1)	204.9 (8.0)	209.6 (21.2)	211.8 (6.5)
36´a , *syn*, *anti*	Et	203.3, 203.4 (8.0, 8.2)	204.1, 204.3 (7.9, 8.2)	207.7, 208.1 (20.9, 21.4)	209.1, 209.4 (6.5, 6.2)

Tabelle 5-7: ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome in ppm und ($^2J_{PC}$-Kopplungen in Hz)



*von **34a***



*und **34´a*** *in $(CD_3)_2O$*

Komplex	R	*cis*-CO	*cis*-CO	*cis*-CO$_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
34a		205.4 (8.1)	206.4 (7.8)	212.4 (21.9)	215.4 (6.3)
34´a		205.4 (8.0)	206.7 (8.0)	211.9 (22.1)	214.0 (6.5)

5.5 Zusammenfassung

Die dargestellten Tetra- und Tricarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe gehen mit Reagenzien wie 1-Diethylamino-1-propin, N-Benzylidenmethylamin oder Alkoxyacetylenen nur in sehr geringem Maße oder gar keine Cycloaddition ein. Als einleitender Schritt der Cyclisierungen ist ein nukleophiler Angriff des Alkins bzw. Imins am α-Kohlenstoffatom des Vinyliden-Komplexes anzunehmen. Wie die Untersuchungen zeigen, ist dieser an den Phosphan-Komplexen im Vergleich zu den Pentacarbonylvinyliden-Komplexen erschwert. Die sukzessive Einführung von Donor-Liganden in die Koligandensphäre von Pentacarbonylvinyliden-Komplexen und der damit einhergehende Elektronenreichtum des Metall-Fragment führen demnach zu einer erhöhten Stabilität der Komplexe und gleichzeitig zu einer reduzierten Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Als Grund für die erniedrigte Reaktivität kann die energetische Anhebung des für die grenzorbital-kontollierten nukleophilen Angriffe relevanten LUMOs aufgeführt werden. So liegt die berechnete Energie des LUMOs von $[(CO)_4(PMe_3)W=C=C(Ph)Et]$ bei -2.82 eV und damit deutlich höher als die Energie des LUMOs von $[(CO)_5W=C=C(Ph)Et]$ mit -3.45 eV. Die experimentellen und rechnerischen Ergebnisse stehen damit auch im Einklang mit den theoretischen Untersuchungen von *Re et al*. an Metallacumulenen mit verschiedenen Metall-Fragmenten (z. B. Vergleich von $[(CO)_5Cr]$ und $[(CO)_5W]$).[241]

Bei der Reaktion der Tetracarbonylvinyliden-Komplexe **9a** und **10a** mit 1-Diethylamino-1-propin und N-Benzylidenmethylamin wurden neben geringfügigen Mengen der erwarteten Cycloadditonsprodukte (**34´a, 36´a**) überraschenderweise Cyclobutenyliden- und Azetidinyliden-Komplexe mit einem Proton am C_4-Ringkohlenstoffatom (**34a**, **35a** bzw. **36a**) isoliert. Untersuchungen zur Bildung jener Komplexe führten zwar nicht zur vollständigen Aufklärung des Reaktionsverlaufes, jedoch zu einer einfachen

und schnellen Synthesemethode für Cyclobutenyliden- bzw. Azetidinyliden-Komplexe dieses Typs. Statt aufwendiger Bestrahlung bei -80 °C in CH_2Cl_2 können durch Bestrahlung bei -20 °C in THF in Gegenwart von Phenylacetylen und sofortiger Umsetzung mit dem entsprechenden Cyclisierungsreagenz die Komplexe mit viergliedrigen Carben-Liganden in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Bildung eines intermediär gebildeten Alkin- und seines tautomeren Vinyliden-Komplexes kann dabei jedoch nicht beobachtet werden. Rechnungen ergeben, dass das LUMO eines solchen monosubstituierten Vinyliden-Komplexes tiefer liegt als das von [(CO)4(PMe_3)W=C=CPhEt] (-2.98 eV gegenüber -2.82 eV). Demnach sollte ein solcher Komplex reaktiver gegenüber Nukleophilen sein, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen würde. Für eine höhere Reaktivität von mono- gegenüber disubstituierten Vinyliden-Komplexen sprechen auch die Ergebnisse bei den *mer*-Vinyliden-Komplexen. Während *Templeton et al.* eine Cycloaddition von *mer*-[$(CO)_3$(dppe)W=C=C(Ph)H] mit Propiolsäuremethylester in siedenden THF beobachten konnten,[147] findet bei der Umsetzung von *mer*-[$(CO)_3$(dppe)W=C=C(Ph)Et] mit 1-Diethylamino-1-propin unter gleichen Bedingungen keine Reaktion statt.

Die spektroskopischen Daten weisen auf das Vorliegen der Cyclobutenyliden-Komplexe mit dem Proton am C_4-Atom und der Azetidinyliden-Komplexe als *syn*/*anti*-Isomere hin. Dies steht im Einklang mit den Befunden bei den analogen Pentacarbonyl-Komplexen.

6 Carben-Transfer Reaktionen

6.1 Allgemeines

Seit der Isolierung der ersten stabilen N-heterocyclischen Carbene (NHC) durch *Arduengo et al.* im Jahre 1991[78] und der Beobachtung, dass sich NHCs hervorragend als inerte Liganden für Übergangsmetall-Komplexe eignen,[82, 242-244] hat eine rasante Entwicklung der Verwendung dieser Komplexe als Katalysatoren in der homogenen Katalyse stattgefunden. In der Zwischenzeit haben sich die NHCs als erfolgreiche Alternative zu den als Hilfsliganden standardmäßig eingesetzten Phosphanen herausgestellt.[66, 67, 203] Ihre Vorteile lassen sich gut am Beispiel von Metall-Komplexen, die in palladiumvermittelten Kreuzkupplungen katalytisch aktiv sind, verdeutlichen.[67, 203] Durch die starken Donoreigenschaften der NHC-Liganden wird die oxidative Addition der Arylhalogenide erleichtert. Die starke Metall-Carben-Bindung verringert die Ligandendissoziation und erhöht damit die Lebensdauer des Katalysators. Die erhöhte thermische Stabilität erlaubt außerdem die Aktivierung wenig reaktiver Substrate durch die Durchführung der Reaktionen bei Temperaturen bis zu 150 °C. Die Sperrigkeit der NHC-Liganden (vor allem durch sterisch anspruchsvolle Reste an den Stickstoffatomen) und ihre besondere Topologie erleichtern die reduktive Eliminierung des Produktes vom Metall und steigern damit die Aktivität des Katalysators. Dadurch, dass die Substituenten im Gegensatz zu den Phosphanen nicht direkt mit dem Carben-Kohlenstoffatom verbunden sind, ist eine unabhängige Feinregulierung von sterischen und elektronischen Effekten möglich. Durch diese Eignung der NHC-Liganden zum „Fine-tuning“ können gezielt Katalysatoren für bestimmte Substrate bzw. Reaktionen hergestellt werden.

Die Synthese der Katalysator-Komplexe gelingt durch die Reaktion der freien Carbene mit Metall-Komplexen. Dabei kann das freie Carben entweder vorher isoliert oder *in situ* mit dem Metall-Komplex umgesetzt werden. Als Alternative haben sich Carben-Transfer-Reaktionen für die Einführung der NHC-Liganden in die Koordinationssphäre eines späten Übergangsmetalls bewährt.[245-247]

Über den ersten photochemisch induzierten Carben-Transfer eines Methoxyphenylcarben-Liganden von Molybdän auf Eisen berichteten *E. O. Fischer* und *H.-J. Beck* bereits 1970 (Abb. 6-1).[248]

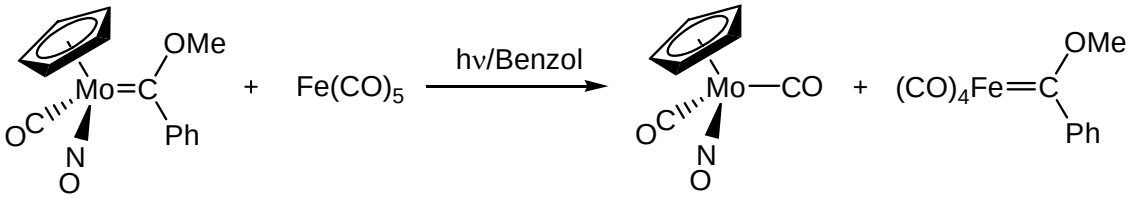


Abb. 6-1: Erster stöchiometrischer Carben-Transfer

Für den Ablauf des Transfers wurden dabei zwei mögliche Reaktionswege diskutiert:

Die Bildung eines freien Carbens und die anschließende Übertragung auf das andere Metall.

Die Koordination des gesamten Moleküls an das zweite Metall-Fragment („Dimetallacyclopropan“) gefolgt von der Wanderung des Carbens von einem Metall zum anderen.

Während zunächst der erste Weg favorisiert wurde, beobachteten *Casey et al.*[249] bei der Thermolyse von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom als Hauptprodukt nur die Bildung des Dimers und kein Cyclobutanon, dem charakteristischen Umlagerungsprodukt von 2-Oxacyclopentyliden. Diese Beobachtung und kinetische Untersuchungen legen nahe, dass diese Reaktion über einen bimolekularen Mechanismus verläuft und keine freien Carbene auftreten.

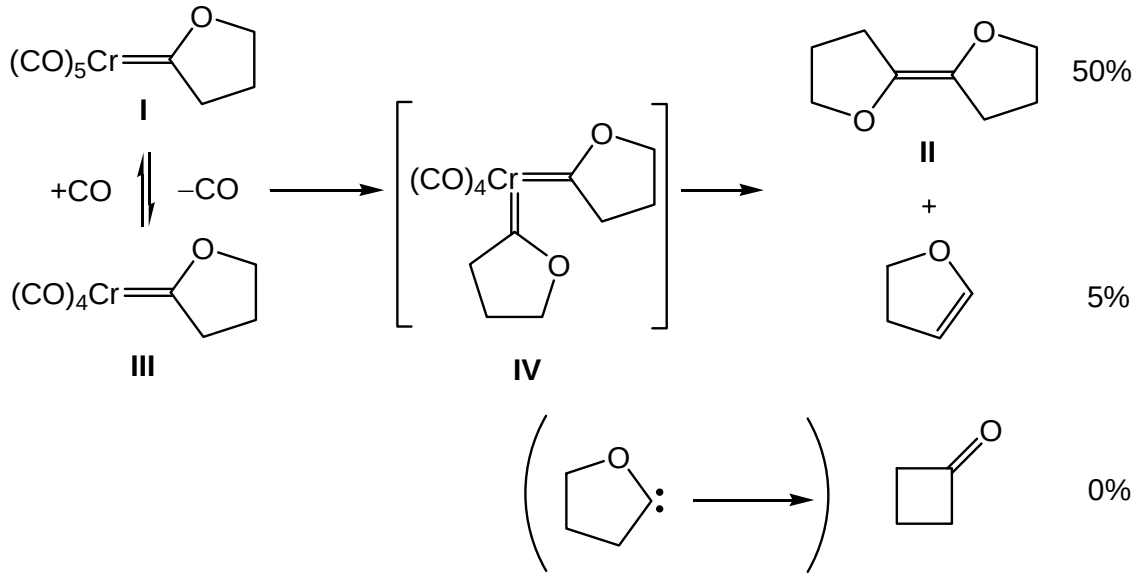


Abb. 6-2: Mechanismus für die Thermolyse von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom

Es wurde daher vorgeschlagen, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Carben von (**I**) zum koordinativ ungesättigten Intermediat (**III**) transferiert wird. Es entsteht der Biscarben-Komplex (**IV**), aus dem schließlich das Dimer (**II**) elminiert wird (Abb. 6-2). Weg 2 wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass *Berry et al.* 1980 bei der Reaktion von [Mn(Cp)(CO)$_2$] mit [Pt(1,5-COD)$_2$] ein Dimetallacyclopropan isolieren konnten, das als Intermediat beim Carben-Transfer auftreten soll (Abb. 6-3).[250]

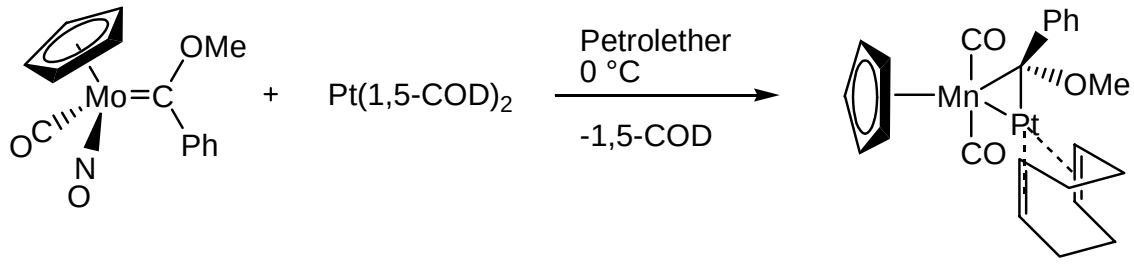


Abb. 6-3: Bildung eines Dimetallacylopropans

Auch neuere Studien sehen Weg 2 als Schlüsselschritt im Mechanismus der Transmetallierung an.[245]

Bei der Übertragung von NHCs spielen sowohl die anderen Liganden als auch die Substitution an den Stickstoffatomen des Carbens für den Verlauf der Reaktion eine Rolle. So reagiert der π-koordinierte Carben-Komplex **V** nicht mit $[MCl_2(PhCN)_2]$ (M = Pd, Pt), während mit dem Triphenylphosphan-substituierten Komplex **VI** ein Carben-Transfer auf Platin stattfindet. Dabei wird neben dem NHC-Ligand auch der Phosphan-Ligand übertragen (Abb. 6-4).[251]

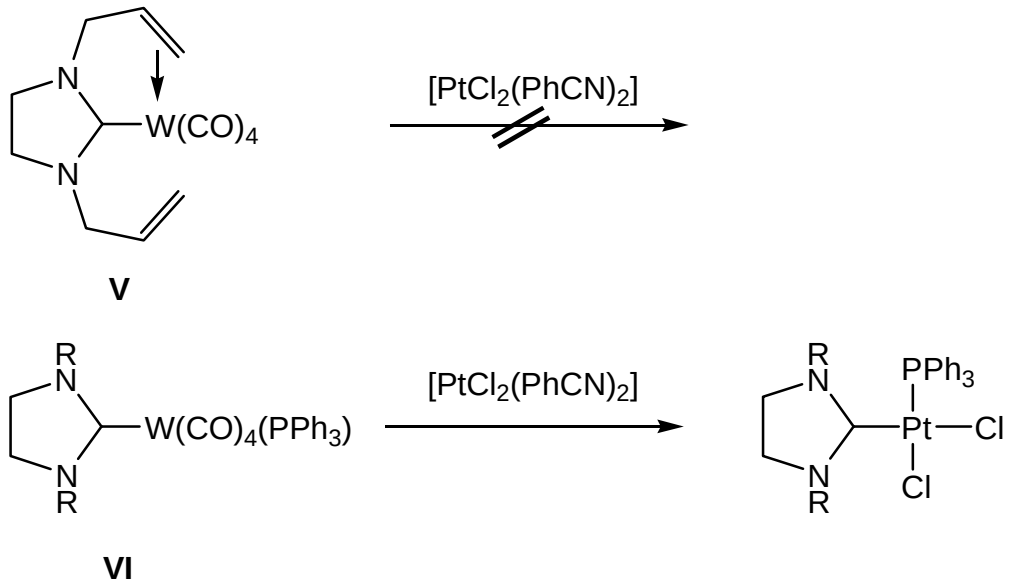


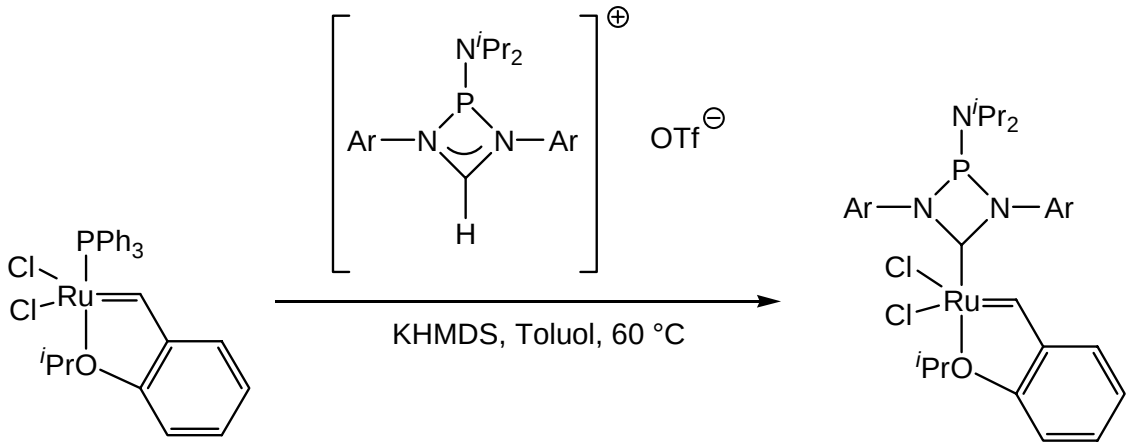
Abb. 6-4: Transmetallierung von NHC-Liganden auf Platin in Abhängigkeit der Liganden am d^6-Metall

NHC-Liganden konnten erfolgreich von d^6-Metallen auf Palladium, Platin, Rhodium und Gold transferiert werden.[247, 251] Der umgekehrte Transfer tritt nicht auf. Während die Transmetallierung auf Gold in diesem Fall zu Biscarben-Komplexen führt, konnten Monocarben-Gold-Komplexe des Typs [XAu(NHC)] erst durch Umsetzung verschiedener Imidazoliumsalze mit $[Ag_2O]$ und anschließende Reaktion der so erhaltenen Silber-Carben-Komplexe mit $[ClAu(SMe_2)]$ in hohen Ausbeuten erhalten werden.[252]

6.2 Vorbemerkung

Während es für die Verwendung von Imidazol-2-yliden- bzw. Imidazolidin-2-yliden-Liganden anstelle von Phosphan-Liganden zur Entwicklung neuer katalytisch aktiver Metall-Komplexe zahlreiche Beispiele gibt, ist die Verwendung von anderen N-heterocyclischen Liganden[253] bisher nur wenig untersucht. In der Arbeitsgruppe von *H. Fischer* konnten jedoch Pyrimidin-3-yliden- und Pyrazolin-3-yliden-Liganden erfolgreich von Chrom auf Palladium und Gold übertragen werden. Einige der so erhaltenen Pyrazolylidenpalladium-Komplexe wurden bereits erfolgreich als Katalysator in C-C-Kupplungsreaktionen wie der *Mizoroki-Heck* oder auch *Suzuki-Miyaura* Reaktion eingesetzt.[254]

Bei den Untersuchungen zur Reaktivität der Tetracarbonyl(phosphan)-vinyliden-Komplexe wurde ein neuer und einfacher Zugang zu Azetidinyliden-Komplexen mit einem Phosphan-Liganden gefunden (siehe Kap. 5.2.2.2). Ein Transfer des Azetidinyliden-Liganden auf Palladium oder Gold könnte die Klasse der Metall-Komplexe mit ungewöhnlichen NHC-Liganden erweitern. Bisher sind nur solche Metall-Komplexe mit cyclischen 4-gliedrigen Diaminocarbenen bekannt, in denen der 4-Ring neben den 2 N-Atomen ein Phosphoratom enthält (Abb. 6-5).[255, 256] Die Synthese dieser Metall-Komplexe verläuft über die Substitution eines Phosphan-Liganden durch das freie Carben und nicht über eine Transmetallierungsreaktion. Demnach wäre der Carben-Transfer des Azetidinyliden-Liganden das erste Beispiel dieser Art.



Ar = *o*-(^{i}Pr)$_2$C$_6$H$_3$
KHMDS = Kalium-1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazid

Abb. 6-5: Synthese eines Ruthenium-Komplexes mit einem 4-gliedrigen NHC-Liganden

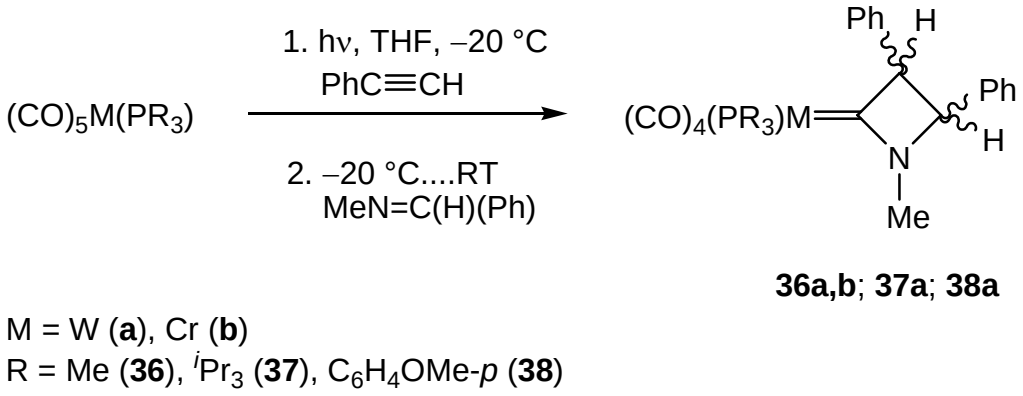
Die entstehenden Metall-Komplexe würden darüber hinaus einen neuen Typ potenzieller katalytisch aktiver Metall-Komplexe darstellen. Interessant dabei wäre, ob die Verwendung eines 4-Ring-NHCs gegenüber den ansonst üblichen Fünfringen zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften führt. Die Azetidinyliden-Komplexe besitzen außerdem den Vorteil, dass sich die Reste am Stickstoffatom und am C_4-Atom im Ring durch die Verwendung verschiedener Alkine und Imine leicht variieren lassen und damit eine gezielten Aufbau der Metall-Komplexe ermöglichen.

6.3 Präparative Ergebnisse

6.3.1 Synthese der Azetidinyliden-Komplexe

Wie bereits in Kapitel 5.2.2.2 erwähnt, konnten durch Bestrahlung einer THF-Lösung von [(CO)$_5$W(PR$_3$)] in Gegenwart von Phenylacetylen bei -20 °C und anschließende Zugabe von N-Methylbenzylidenamin Azetidinyliden-Komplexe gewonnen werden. Die Synthese gelang auch, wenn das Phenylacetylen erst

nach der Bestrahlung bei -20 °C und 30 Minuten Rühren das Imin zugegeben wurde. Neben PMe_3 (**36a**) wurden auch noch P^iPr_3 (**37a**) und $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$ (**38a**) als Phosphane eingesetzt. Während die Reaktion bei der Verwendung von PMe_3 und P^iPr_3 nach eine Stunde und 30 Minuten beendet war, dauerte die Umsetzung bei Verwendung von $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$ ca. 24 Stunden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man die Azetidinyliden-Komplexe **36a**, **37a** und **38a** als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 44 – 54% (Abb. 6-6). Da die bisher in der Arbeitsgruppe durchgeführten Transmetallierungen ausschließlich mit Chrom durchgeführt wurden, wurde exemplarisch auch $[(CO)_5Cr(PMe_3)]$ mit N-Methylbenzylidenamin zu **36b** umgesetzt. Die Reaktion verlief langsam (24 Stunden) und mit geringerer Ausbeute (25%).



36a,b; **37a**; **38a**

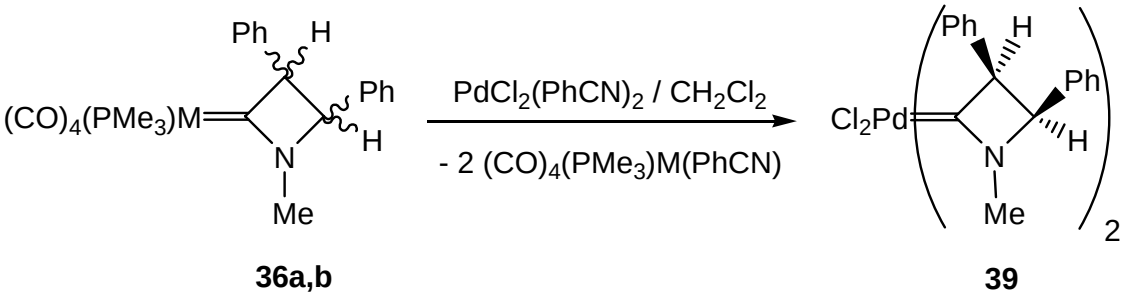
M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**36**), $^iPr_3$ (**37**), $C_6H_4OMe\text{-}p$ (**38**)

*Abb. 6-6: Darstellung der Azetidinyliden-Komplexe **36a,b**; **37a** und **38a***

6.3.2 Umsetzung mit Bis(benzonitril)dichloropalladium

Eine Lösung von **36b** in Dichlormethan wurde bei 0 °C mit 0.5 Äquivalenten in CH_2Cl_2 gelöstem $[Cl_2Pd(PhCN)_2]$ versetzt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur konnte keine Abnahme der ν(CO)-Banden im IR-Spektrum von **36b** beobachtet werden. Eine Abnahme trat erst bei der Zugabe des Palladium-Komplexes bei

Raumtemperatur und in fester Form auf (Abb. 6-7). Nach Filtration über einen Mikrofilter wurde das Produkt mit einem Überschuss an Ether ausgefällt. Bei der Reinigung des Niederschlags durch mehrmaliges Umfällen, fand eine stetige partielle Zersetzung des Komplexes statt. Auch durch Zugabe von Aktivkohle und anschließende Filtration über Kieselgur konnten Verunreinigungen (elementares Chrom und Palladium) nicht vollständig entfernt werden. Durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie und FAB-MS konnte jedoch der Biscarbenpalladium-Komplex **39**, und zwar ausschließlich die *syn*-Form, nachgewiesen werden (siehe Kap. 6.4.2). Das *anti*-Isomer wurde dagegen nicht beobachtet. Die Transmetallierung mit dem Wolfram-Komplex **36a** lieferte ebenfalls **39**, wobei auch hier die Zersetzung eine vollständige Charakterisierung verhinderte (Abb. 6-7).



36a,b **39**

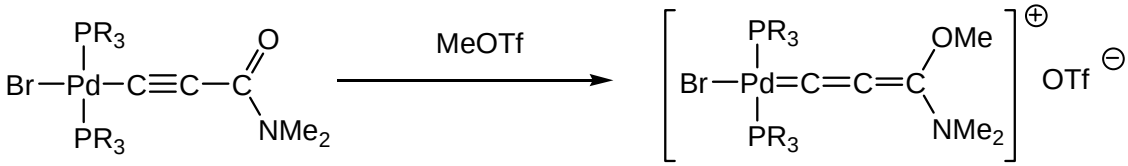
M = W (**a**), Cr (**b**)

*Abb. 6-7: Umsetzung von **36a,b** mit [Cl$_2$Pd(PhCN)$_2$]*

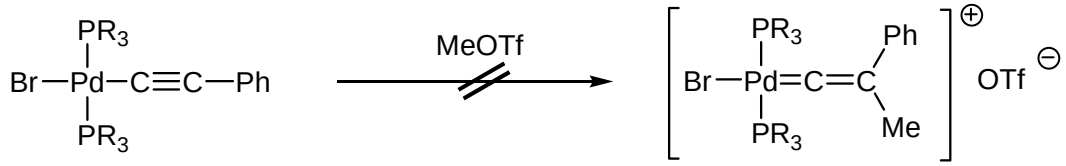
Alternativ zum Transfer der Azetidinyliden-Liganden auf Palladium wurde versucht, den 4-Ring direkt am Palladium aufzubauen. Vor kurzem gelang in der Arbeitsgruppe von *H. Fischer* die Synthese von bis dato unbekannten kationischen Allenylidenpalladium-Komplexen durch Alkylierung des Sauerstoffatoms entsprechender Alkinylpalladium-Komplexe (Abb. 6-8). Eine Alkylierung des C_β-Atoms von Alkinylpalladium-Komplexen könnte in Anlehnung an diese Synthese zu Palladiumvinyliden-Komplexen führen. Mononukleare Vinyliden-Komplexen des Palladiums sind bisher noch

unbekannt, es wurde lediglich über einen zweikerniger Komplex mit einem verbrückenden Vinyliden-Ligand berichtet.[257] Durch eine Cycloaddition dieser neuartigen Vinyliden-Komplexe mit Iminen wäre ein Aufbau des Azetidinyliden-Liganden am Palladium möglich.

Die benötigten Alkinylpalladium-Komplexe konnten nach *D. Steinborn et al.* dargestellt werden.[258] Bei Zugabe von Methyltriflat, Methylmeerweinsalz oder HBF_4 zu einer Lösung von *trans*-[Pd(C≡CPh)Br(PPh_3)$_2$] bei 0 °C und Erwärmen auf Raumtemperatur konnte das Verschwinden der ν(CC)-Schwingung des Alkinyl-Komplexes im IR-Spektrum beobachtet werden. Jedoch konnte weder IR- noch NMR-spektroskopisch die Bildung eines Vinyliden-Komplexes nachgewiesen werden (Abb. 6-8).



R = Ph, ^{i}Pr



R = Ph

Abb. 6-8: Versuchte Darstellung von Vinylidenpalladium-Komplexen in Anlehnung an die Synthese von Allenylidenpalladium-Komplexen

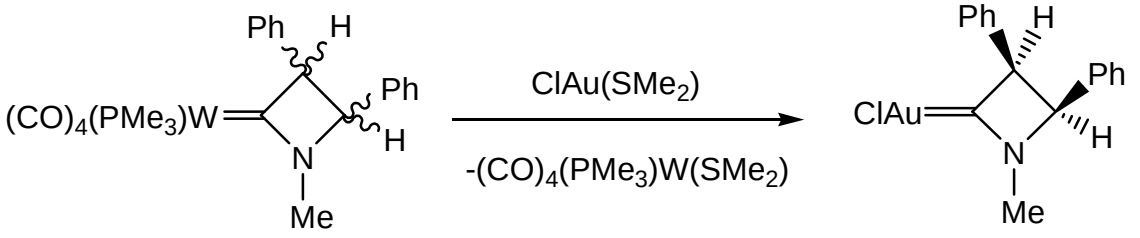
Stattdessen erhielt man eine Mischung von nicht identifizierten Reaktionsprodukten. Die Schwierigkeiten bei diesem Ansatz liegen sehr wahrscheinlich am, im Gegensatz zu den Alkinylchromaten oder –wolframaten, neutralen Charakter des Alkinylpalladium-Komplexes. Das β-C-

Atom ist demnach vermutlich für einen elektrophilen Angriff nicht nukleophil genug.

6.3.3 Umsetzung mit Chloro(dimethylsulfid)gold

Die Neigung der erhaltenen Biscarbenpalladium-Komplexe zur Zersetzung könnte auf das Vorliegen von zwei relativ gespannten 4-Ring-Liganden und deren Raumanspruch zurückzuführen sein. Der Carben-Transfer von Pyrazolidinyliden-Komplexen auf Gold führt zu Monocarben-Komplexen. Ein analoger Transfer der Azetidinyliden-Liganden auf Gold könnte zu stabileren Komplexen führen, da nur ein Ligand übertragen wird.

Analog zur Durchführung mit Palladium wurde eine Lösung von **36a** (bzw. **36b**) bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent [ClAu(SMe_2)] versetzt.



36a,b **40**

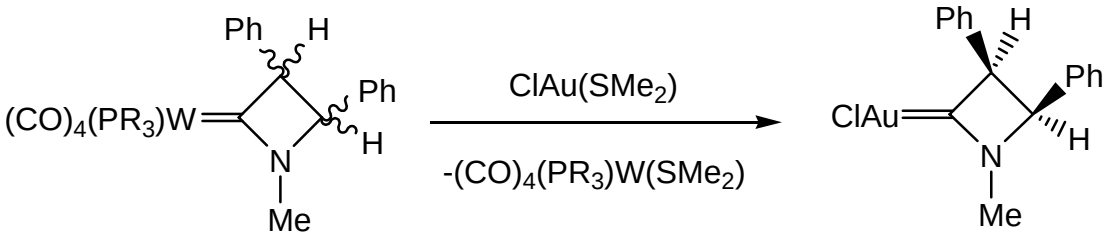
M = W (**a**), Cr (**b**)

*Abb. 6-9: Umsetzung von **36a,b** mit [ClAu(SMe_2)]*

Es fand ein sofortiger Farbumschlag der gelben Lösung nach braun und eine Abnahme der Edukt-Banden im IR-Spektrum statt. Zusätzlich konnten die ν(CO)-Schwingungsbanden des entstehenden [$(CO)_4(PMe_3)W(SMe_2)$]-Komplexes beobachtet werden. Nach Ausfällen mit Ether, mehrmaligem Umfällen und Filtration nach Zugabe von Aktivkohle über Kieselgur, konnte

der Monocarbengold-Komplex **40** als weißgelblicher Feststoff in reiner Form und in 22% Ausbeute erhalten werden (Abb. 6-9). Analog zum Palladium-Komplex **39** wird hier auch nur das *syn*-Diastereomer des Carben-Komplexes erhalten (siehe Kap. 6.4.2).

Der Transfer des Azetidinyliden-Liganden auf Gold gelang auch ausgehend von den Tetracarbonyl(phosphan)wolfram-Komplexen **37a** und **38a** (Abb. 6-10). In beiden Fällen wurde der Gold-Komplex **40** erhalten (in 28% bzw. 18% Ausbeute). Die unterschiedlichen Ausbeuten können auf den mehr oder weniger großen Produktverlust während der Reinigung zurückgeführt werden. Anhand dieser Reaktionen sollte überprüft werden, ob ein Wechsel des Phosphan-Liganden zu einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit des Carben-Transfers führt. Ein signifikanter Unterschied in den Reaktionszeiten konnte jedoch nicht beobachtet werden.



37a, **38a** **40**

R = ^{i}Pr (**37**), C_6H_4OMe-*p* (**38**)

*Abb. 6-10: Umsetzung von **37a** und **38a** mit [ClAu(SMe$_2$)]*

Aus der Reaktion von Diarylvinyliden-Komplexen mit Iminen und anschließender photochemischer Reaktion der erhaltenden Azetidinyliden-Komplexe mit Phosphanen sollten weitere Tetracarbonyl(phosphan)azetidinyliden-Komplexe zugänglich sein. Aufgrund dessen wurde eine frisch bereitete Lösung von **1a** bei -30 °C mit N-Methylbenzylidenamin umgesetzt. Nach

Einengen der Lösung und Erwärmen auf Raumtemperatur konnte jedoch nur der Zerfall des Vinyliden-Komplexes beobachtet werden. Erst bei der Verwendung des analogen Chrom-Komplexes **1b** entstand der zwitterionische Komplex **41´b** (Abb. 6-11).

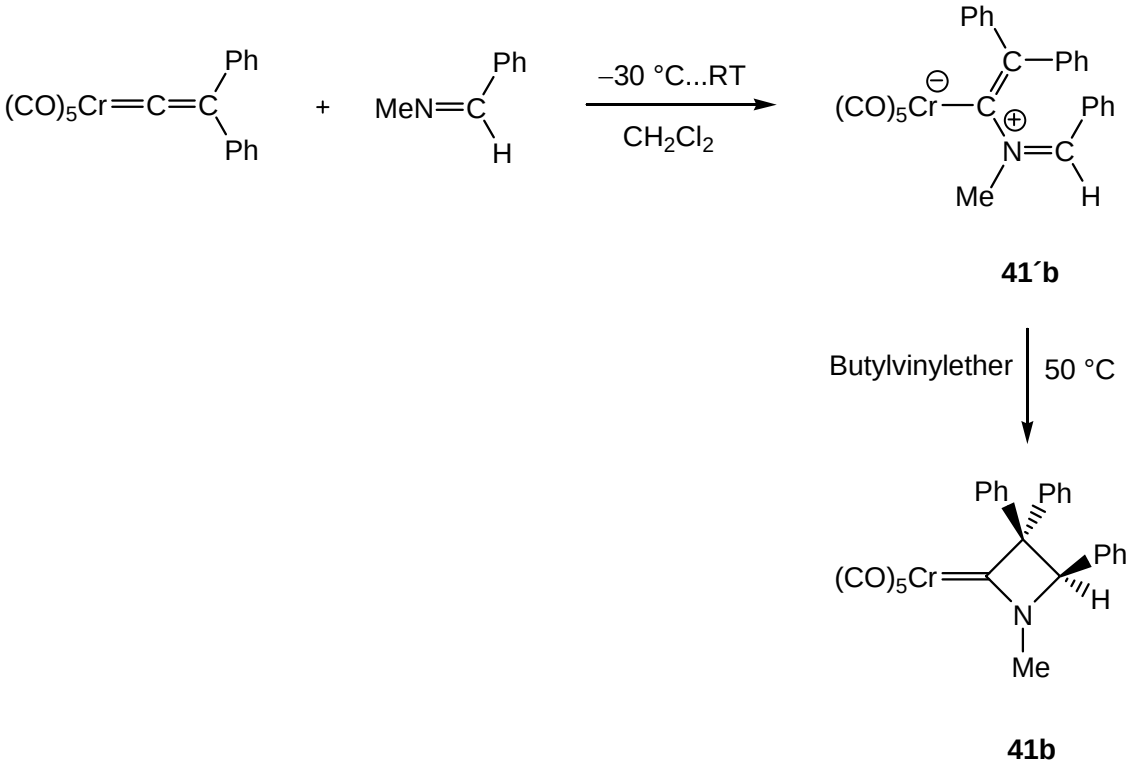


*Abb. 6-11: Darstellung des Azetidinyliden-Komplexes **41b***

Dieser wurde durch Umkristallisieren gereinigt und zum Azetidinyliden-Komplex cyclisiert. Die Cyclisierung fand dabei wesentlich schneller statt als bei den literaturbekannten Alkyl-substituierten Vinyliden-Komplexen[110] und war in Butylvinylether bereits nach 20 Minuten bei 50 °C beendet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte Komplex **41b** in 38% Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden (Abb. 6-11).

Durch die Bestrahlung von **41b** bei -20 °C in Gegenwart von Trimethylphosphan erhielt man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung **42b** als orangefarbenen Feststoff in 55% Ausbeute (Abb. 6-12).

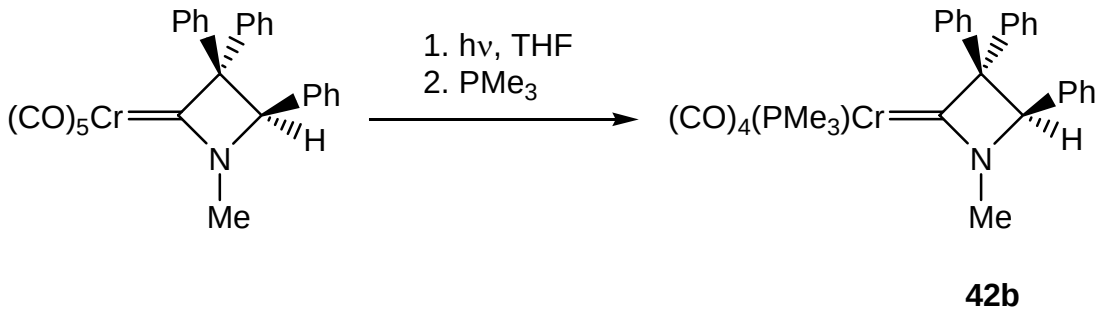


*Abb. 6-12: Darstellung des Azetidinyliden-Komplexes **42b***

Dieser reagierte jedoch unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht mit [ClAu(SMe$_2$)] unter Transmetallierung (Abb. 6-13). Mehrere Tage Rühren bei Raumtemperatur oder Erwärmen der Lösung auf 40 °C führte nur zum Zerfall des Dimethylsulfid-Komplexes.

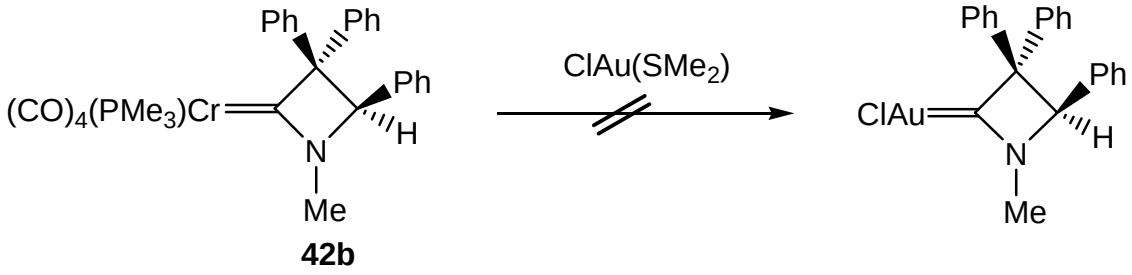
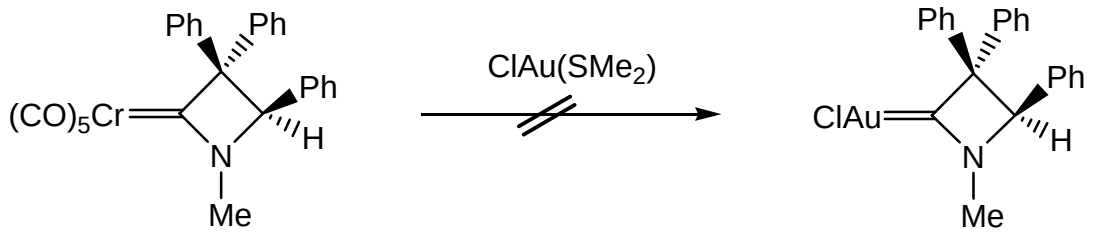


*Abb. 6-13: Umsetzung von **42b** mit [ClAu(SMe$_2$)]*

Das Fehlschlagen des Transfers in Fall von **42b** könnte entweder auf das Tetracarbonyl(phosphan)chrom-Fragment oder auf den NHC-Liganden zurückgeführt werden. Um ersteres zu überprüfen, wurde die Reaktion des Pentacarbonylazetidinyliden-Komplexes **41b** mit [ClAu(SMe$_2$)] durchgeführt.

Aber auch bei der Umsetzung von **41b** mit Chloro(dimethylsulfid)gold konnte keine Transmetallierung IR-spektroskopisch beobachtet werden (Abb. 6-14).



41b

*Abb. 6-14: Umsetzung von **41b** mit [ClAu(SMe$_2$)]*

Der Phosphan-Ligand scheint demnach nicht entscheidend für den Carben-Transfer dieses NHC-Liganden zu sein. Um zu klären, ob der Phosphan-Ligand im Fall von **36a**, **37a** und **38a** für das Stattfinden des Carben-Transfers verantwortlich und das Scheitern der Transmetallierung bei **41b** und **42b** auf den NHC-Liganden zurückzuführen ist, wurde der zu **36a** analoge Pentacarbonyl-Komplex synthetisiert. Da die Bestrahlung bei -20 °C in THF für die Synthese der Phosphan-Komplexe (**36a – 38a**) erfolgreich verlief, wurde auch [W(CO)$_6$] nicht bei -85 °C in CH_2Cl_2, sondern bei Raumtemperatur in Gegenwart von Phenylacetylen in THF bestrahlt. Der Alkin-Komplex konnte dabei nicht beobachtet werden, auch nicht, wenn das Bestrahlungsprodukt [(CO)$_5$W(THF)] erst im Anschluss bei tiefen Temperaturen mit Phenylacetylen umgesetzt wurde. Die nachfolgende Zugabe von N-Methylbenzylidenamin lieferte jedoch den Azetidinyliden-Komplex **43a** (Abb. 6-15).

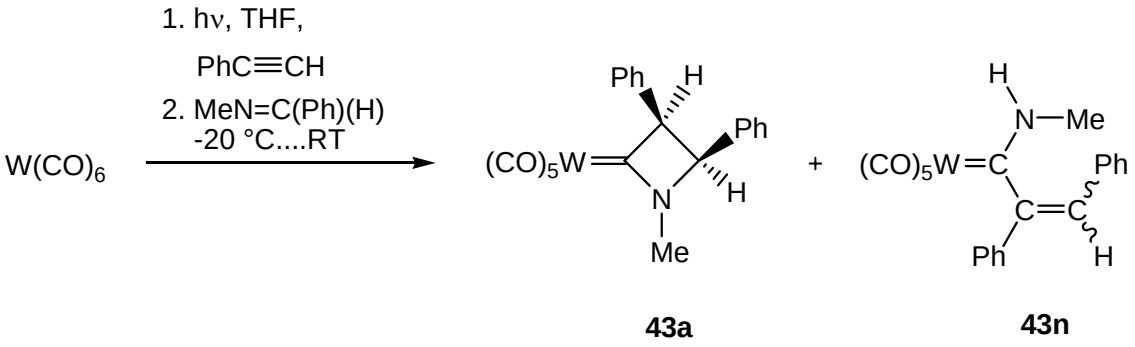


*Abb. 6-15: Darstellung des Azetidinyliden-Komplexes **43a***

Es entstand allerdings ein Nebenprodukt, das sich auch säulenchromatographisch nicht abtrennen ließ. Die spektroskopischen Daten sprachen dafür, dass es sich hierbei um einen Alkenyl(amino)carben-Komplex (**43n**) handelte. Solche Alkenyl-Komplexe beobachteten *Fischer et al.* bereits bei der Umsetzung von $[(CO)_5W(CH_2Cl_2)]$ mit Arylacetylenen und N-Phenylbenzylidenamin.[109] Diese werden vermutlich durch Cycloaddition des Imins an das koordinierte Alkin, anschließendem 1,2-H-Shift und Ringöffnung gebildet (Abb. 6-16). Bei der Verwendung von N-Alkyliminen wurden allerdings bisher keine Alkenyl(amino)-Komplexe beobachtet.[108]

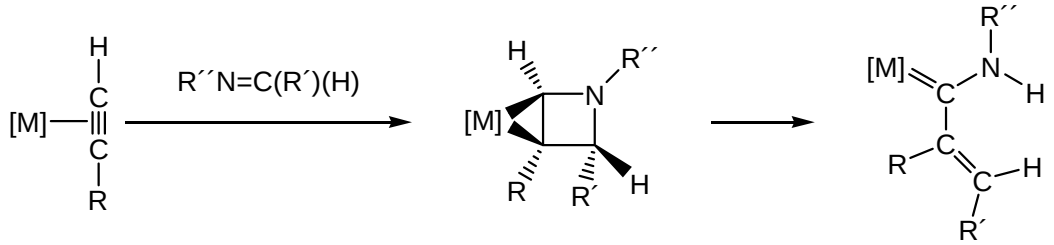
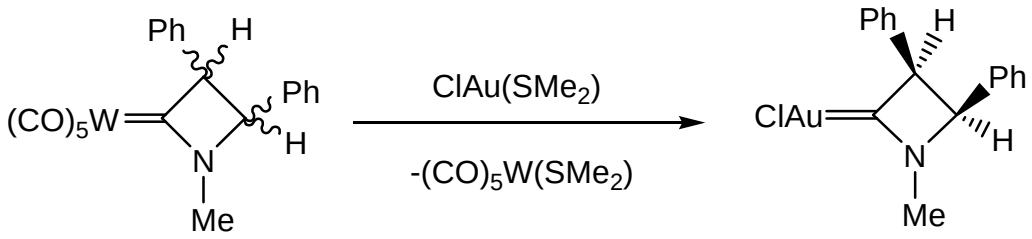


Abb. 6-16: Bildung von Amino(alkenyl)carben-Komplexen aus η^2-Alkin-Komplexen und Iminen

Bei der Umsetzung des Produktgemisches mit $[ClAu(SMe_2)]$ reagierte nur der Azetidinyliden-Komplex **43a** innerhalb weniger Sekunden (Abb. 6-17). Der Alkenyl-Komplex verblieb zusammen mit dem entstandenen Dimethylsulfid-wolfram-Komplex beim Zutropfen der Reaktionsmischung in Ether in Lösung

und konnte leicht durch Filtration entfernt werden. Die spektroskopischen Daten ergaben, dass es sich bei dem ausgefällten Komplex um den Monocarbengold-Komplex **40** handelt.



43a **40**

*Abb. 6-17: Umsetzung von **43a** mit [ClAu(SMe$_2$)]*

Damit konnte gezeigt werden, dass der Carben-Transfer bei den Azetidinyliden-Komplexen nicht vom Phosphan-Liganden abhängt. Der Grund für das Fehlschlagen des Transfers bei **41b** und **42b** könnte auf sterische Gründe/Disubstitution des C_4-Atoms zurückzuführen sein. Kinetische Messungen bei der Reaktion substituierter 1,2-Dihydropyrazol-5-yliden- bzw. Pyrimidin-4-ylidenchrom-Komplexe mit [ClAu(SMe$_2$)] sprechen für einen assoziativen Reaktionsverlauf.[259] Im Übergangszustand sind sowohl das Chrom als auch das Gold an den NHC-Liganden koordiniert. Durch den sterisch wesentlich anspruchsvolleren Phenyl-Rest ist die Koordination des Gold-Fragments vermutlich erschwert bzw. findet gar nicht statt. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass bei der Reaktion von **36a,b** (**37a**, **38a**) mit [ClAu(SMe$_2$)] nur der *syn*-Azetidinyliden-Liganden übertragen wird. Das *anti*-Isomer scheint demnach ebenfalls für eine Annäherung des Gold-Komplexes und damit für den Carben-Transfer ungünstig zu sein.

6.3.4 Variation der N-Substitution

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können sterisch anspruchsvolle Reste am Stickstoffatom des NHCs eine positive Wirkung auf den Verlauf der homogenen Katalyse haben. Aufgrund dessen wurden Versuche unternommen, Azetidinyliden-Komplexe mit größeren N-Substituenten zu synthetisieren.

Da bei der Reaktion mit N-Methylbenzylidenamin ausgehend von $[W(CO)_6]$, ein nicht abtrennbares Nebenprodukt entstand, wurde zunächst $[(CO)_4(PMe_3)W(THF)]$ mit Phenylacetylen und N-Phenylbenzylidenamin umgesetzt (Abb. 6-18). Nach mehreren Stunden konnte nur der Zerfall des THF-Komplexes beobachtet werden. Durch den Austausch der Methyl- gegen eine Phenyl-Gruppe wird nicht nur die sterische, sondern auch die elektronische Eigenschaft des Imins verändert. Arylimine sind in der Regel weniger reaktiv als die entsprechenden Alkylimine. N-*iso*-Propylbenzylidenamin enthält ebenfalls einen Substituenten mit großem Raumanspruch, ohne dass die Nukleophilie zu stark beeinflusst wird. Die Zugabe zu einer Lösung von $[(CO)_4(PMe_3)W(THF)]$ führte jedoch auch zu keiner Reaktion (Abb. 6-18).

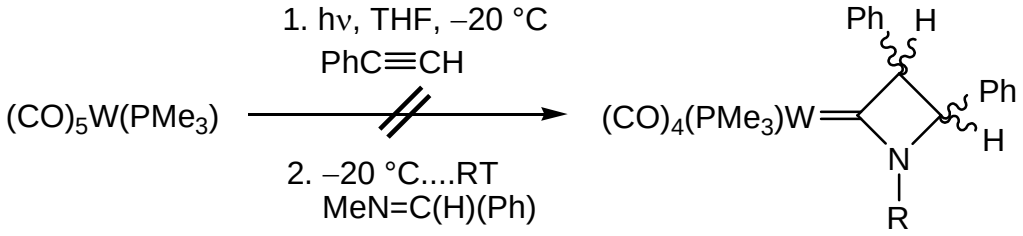
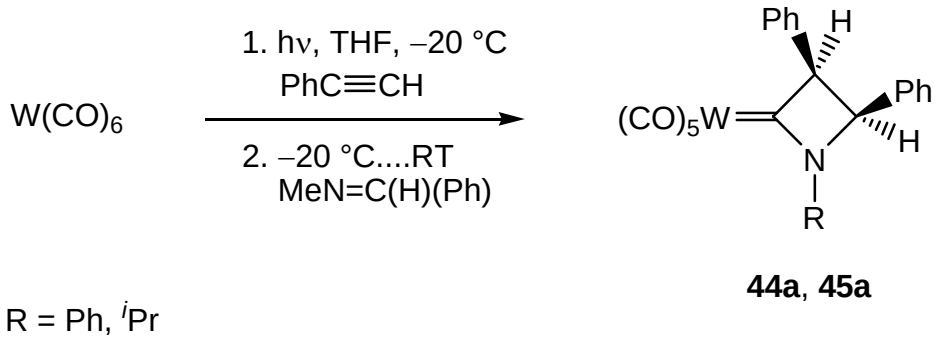


Abb. 6-18: Versuchte Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom von Azetidinyliden-Komplexen

Es wurde daher die alternative Syntheseroute, ausgehend von $[W(CO)_6]$, herangezogen. Nach langsamer Zugabe von N-*iso*-Propylbenzylidenamin bei -

20 °C zu einer Lösung von Phenylacetylen und [(CO)$_5$W(THF)], Erwärmen auf Raumtemperatur und Einengen der Lösung konnte die Bildung des Azetidinyliden-Komplexes im IR-Spektrum verfolgt werden. Das hierbei erneut gebildete Nebenprodukt (Alkenyl(amino)carben-Komplex) ließ sich in diesem Fall gut säulenchromatographisch abtrennen. Man erhielt das *syn*-Isomer von **44a** als gelben Feststoff in 66% Ausbeute (Abb. 6-19).

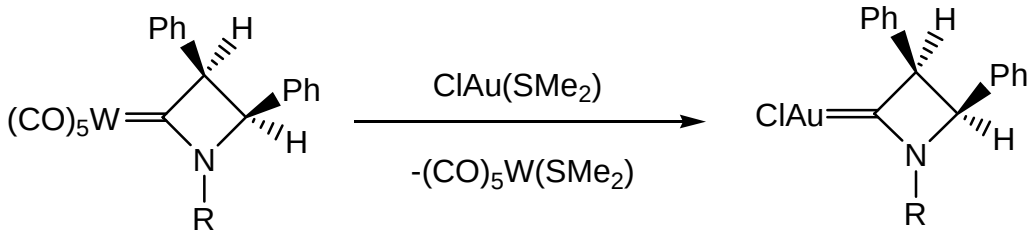


44a, **45a**

Abb. 6-19: Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom von Azetidinyliden-Komplexen

Die analoge Reaktion mit N-Phenylbenzylidenamin gelang ebenfalls. Jedoch entstand hier vor allem das Nebenprodukt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man **45a** (ebenfalls nur das *syn*-Isomer) in 17% Ausbeute (Abb. 6-19). Die Komplexe **44a** und **45a** sind bereits aus der Literatur bekannt,[108, 109] wobei die Ausbeute von **44a** von 31% auf 66% gesteigert werden konnte.

Die NHC-Liganden von **44a** und **45a** konnten beide erfolgreich auf Gold transferiert werden. Der Monocarbengold-Komplexe **46** fiel in 54% Ausbeute als weißer Feststoff an (Abb. 6-20). Gold-Komplex **47** ließ sich nicht vollständig analysenrein erhalten, konnte jedoch über seine ^{1}H-, ^{13}C-NMR-Daten und sein Massenspektrum nachgewiesen werden.



44a, 45a **46, 47**

R = ^{i}Pr (**44, 46**), Ph (**45, 47**)

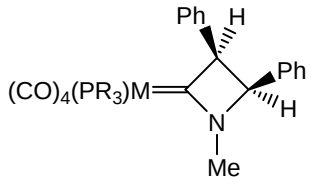
Abb. 6-20:Umsetzung von 44a und 45a mit [ClAu(SMe$_2$)]

6.4 Spektroskopische Ergebnisse

6.4.1 Azetidinyliden-Komplexe

Die spektroskopischen Daten von **37a** und **38a** stehen im Einklang mit denen von **36a** (siehe Kap. 5.2.2.1). Wie bei **36a** liegt das Verhältnis der auftretenden *syn*- und *anti*-Isomere bei ca. 1 : 1. Ebenso kann die Aufhebung der chemischen Äquivalenz der beiden *cis*-Carbonyl-Liganden im **^{13}C-NMR**-Spektrum beobachtet werden. Bei **36b** tritt diese Aufhebung ebenfalls auf. In den ^{13}C-NMR-Signalen der CO-Liganden von **36a** und **36b** wird der Unterschied in den Kopplungskonstanten von Wolfram- und Chrom-Komplexen offensichtlich (Tabelle 6-1, Tabelle 6-2). Das Verhältnis der beiden Stereoisomere in **36b** liegt deutlich auf der Seite des *syn*-Isomers (5 : 1), ähnlich wie auch bei den entsprechenden Pentacarbonylazetidinylidenchrom-Komplexen.[108]

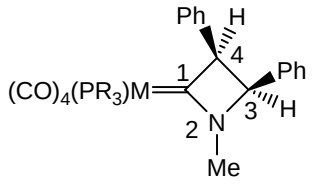
*Tabelle 6-1: ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome in ppm und $^{2}J_{PC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) von **syn-36a,b** in [D$_6$]-Aceton; **syn-37a** und **-38a** in [D$_2$]-Methylenchlorid*



	M	PR_3	*cis*-CO	*cis*-CO	*cis*-CO$_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
36a	W	Me	203.4 (7.9)	205.9 (8.0)	210.5 (20.9)*	211.8 (6.3)*
36b	Cr	Me	222.7 (15.7)	225.4 (16.4)	230.0 (7.7)*	230.5 (12.7)*
37a	W	^{i}Pr	202.4 (7.3)	206.0 (7.4)	207.2 (22.5)	210.7 (6.5)
38a	W	C_6H_4OMe-*p*	202.3 (7.7)	205.3 (7.4)	208.2 (23.6)	211.0 (6.7)

* zugeordnet in Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten von [(CO)$_5$W(PMe$_3$)] bzw. [(CO)$_5$Cr(PMe$_3$)]

*Tabelle 6-2: ^{13}C-NMR-Resonanzen der Ringkohlenstoffatome in ppm und $^{2}J_{PC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) von **syn-36a,b** in [D$_6$]-Aceton; **syn-37a** und **-38a** in [D$_2$]-Methylenchlorid*

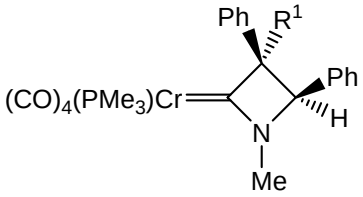


	M	PR_3	C_4	C_3	C_1
36a	W	Me	67.3	80.4	274.8 (8.6)
36b	Cr	Me	67.4	80.4	298.5 (15.3)
37a	W	^{i}Pr	66.2	78.8	275.6 (7.7)
38a	W	C_6H_4OMe-*p*	65.1	79.1	275.5 (7.3)

Während beim Pentacarbonyl-Komplex **41b** die typischen Signale für einen Azetidinyliden-Komplex auftreten, sind im **^{1}H-NMR**- und **^{13}C-NMR**-Spektrum des Tertacarbonyl(phosphan)-Komplexes **42b** zwei Signalsätze zu beobachten. Im **^{13}C-NMR**-Spektrum treten fünf Signale für die Carbonyl-Liganden auf. Vier

davon (rel. Intensität 1) sind in ihren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten denen von **36b** ähnlich, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um den *cis*-Azetidinyliden-Komplex handelt (Tabelle 6-3).

*Tabelle 6-3: Vergleich der ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome in ppm und $^{2}J_{PC}$-Kopplungen in Hz (in Klammern) von **syn-36b** in [D_6]-Aceton und **42b** in [D_2]-Methylenchlorid*



	R^1	*cis*-CO	*cis*-CO	*cis*-CO$_{trans\ zu\ P}$	*trans*-CO
36b	H	222.7 (15.7)	225.4 (16.4)	230.0 (7.7)	230.5 (12.7)
42b	Ph	222.6 (16.0)	222.9 (17.2)	226.7 (7.6)	228.1 (13.7)

Die Kopplungskonstante des fünften Signals bei 223.7 ppm ($^{2}J_{PC}$ = 12.8 Hz) liegt in der Größenordnung von CO-Liganden, die *cis* zum Phosphan-Liganden stehen. Dieses stammt vermutlich analog zu den Tetracarbonyl(phosphan)-vinyliden-Komplexen von dem Isomer, in dem der Phosphan-Ligand *trans* zum NHC-Liganden angeordnet ist. Nach Integration über die Signale der PMe_3-Liganden im **^{1}H-NMR**-Spektrum liegen die Isomere in einem Verhältnis von 2 : 1 (*cis*/*trans*) vor.

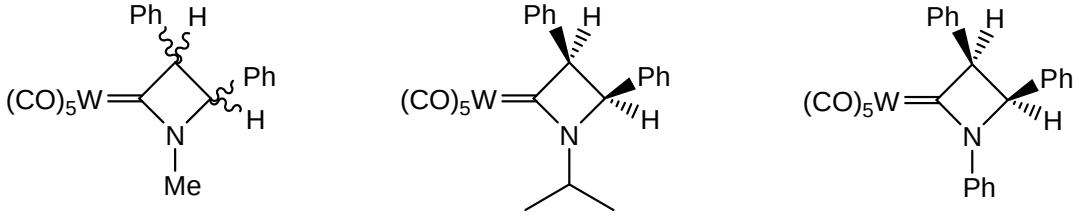
Vergleicht man die IR-Spektren von **36b** und **42b** (Tabelle 6-4), tritt bei **42b** im Bereich der B_2-Bande eine weitere Bande auf, die der E_u-Bande eines *trans*-Azetidinyliden-Komplexes entsprechen könnte. Dass es sich dabei nur um eine bessere Auflösung von drei der vier ν(CO)-Schwingungsbanden des *cis*-Isomers handelt, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

*Tabelle 6-4: Vergleich der ν(CO)-Absorptionen von **36b** und **42b** in Et_2O, [cm^{-1}]*

Komplex	M	PR_3	R^1	ν(CO)			
36b	Cr	Me	H	2000	1908	1880	
42b	Cr	Me	Ph	1999	1905	1882	1875

Die Entstehung von *cis*/*trans*-Isomeren bei der Bestrahlung von Cyclobutenyliden-Komplexen in Gegenwart von Phosphanen wurde bis dato nicht beobachtet. Bei der Bestrahlung von z. B. Pentacarbonyl(3-diethylamino-2,4,4-trimethylcyclobutenyliden)chrom in Anwesenheit von PPh_3 bei -30 °C in CH_2Cl_2 wurde nur der *cis*-Komplex gebildet.[166] Die photochemische Umsetzung von Alkoxycarben-Komplexen mit Phosphanen führte bei Temperaturen unter -10 °C ebenfalls nur zum *cis*-Produkt. Bei Raumtemperatur wurden dagegen *cis*/*trans*-Gemische erhalten.[187] Der Unterschied in der Temperatur (-20 statt -30 °C) und des Lösungsmittels (THF statt CH_2Cl_2) könnte demnach ein Grund für das Auftreten von *cis*/*trans*-Isomeren im Fall von **42b** sein.

Die spektroskopischen Daten von **43a** stimmen gut mit denen der literaturbekannten Komplexe **44a** und **45a** überein.[108] Bei **43a** liegen die *syn*/*anti*-Isomere, wie bei den Phosphan-Komplexen **36a**, **37a** und **38a**, zu etwa gleichen Teilen vor (Verhältnis 3 : 2). Bei **44a** und **45a** treten im Gegensatz zur Literatur (Verhältnis *syn*/*anti* = 9 : 1) nur die Signale des *syn*-Isomers im **^{1}H-NMR**-Spektrum auf (Abb. 6-21).



43a **44a** **45a**

syn/*anti*	3 : 2	1 : 0	1 : 0

*Abb. 6-21: Verhältnis der syn/anti-Isomere von **43a**, **44a** und **45a***

Die Vermutung, dass es sich beim Nebenprodukt **43n** um einen Alkenyl(amino)-Komplex handelt, wird vor allem durch das für NH-Protonen typische breite Signal bei 8.67 ppm bestätigt. Für die Methyl-Gruppe am Stickstoff erhält man im ^{1}H-NMR-Spektrum eine Aufspaltung des Signals, was für eine gehinderte Rotation um die N-Carbenkohlenstoff-Bindung bei Raumtemperatur spricht. Die Aufspaltung ist jedoch sehr gering und kann im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Eine zusätzliche Bestätigung der Struktur erhält man durch ein passendes Fragmentierungsschema im FAB-Massenspektrum.

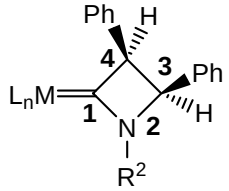
6.4.2 Palladium und Gold-Komplexe

Aus dem **^{1}H-NMR**-Spektrum des Palladium-Komplexes **39** lässt sich nur entnehmen, dass die Protonen am NHC-Liganden *syn*-ständig sind (Tabelle 6-5). Das *anti*-Isomer ist nicht zu beobachten. Die Position der beiden NHC-Liganden am Palladium, kann aus dem erhaltenen Spektrum nicht geklärt werden. *Liu et al.* konnten bei Bis(1,3-dialkylimidazolidin-2-yliden)dichloro-palladium-Komplexen eine langsame Isomerisierung des *trans*-Komplexes in den stabileren *cis*-Komplex feststellen.[251] Durch den Raumanspruch der

Substituenten am Stickstoffatom und der relativ gespannten Vierringe sollte im Komplex **39** jedoch die *trans*-Anordnung bevorzugt sein.

Auch bei den Gold-Komplexen **40**, **46** und **47** treten im **^{1}H-NMR**-Spektrum nur die Dubletts der *syn*-Protonen auf. Diese sind stark verbreitert, so dass ihre Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden können. Ihre chemischen Verschiebungen liegen jedoch im Bereich der Protonensignalen in den *syn*-Azetidinyliden-Komplexen (Tabelle 6-5).

*Tabelle 6-5: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen in ppm von **36a** in [D_6]-Aceton, **39**, **40**, **46** und **47** in [D_2]-Methylenchlorid*

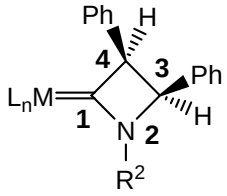


Komplex	ML_n	R^2	4-H_{syn}	3-H_{syn}
36a	$(CO)_4(PMe_3)W$	Me	4.54	6.07
39	Cl_2({C-C(Ph)H-C(Ph)H-NMe})	Me	4.76	5.88
40	ClAu	Me	4.69	5.90
46	ClAu	^{i}Pr	4.65	5.97
47	ClAu	Ph	4.80	6.50

Das Carbenkohlenstoffatom erfährt durch den Transfer von Wolfram auf Gold eine Hochfeldverschiebung von ca. 40 ppm bezogen auf den Phosphan-Komplex ***syn*-36a** bzw. von ca. 35 ppm bezogen auf den Pentacarbonylwolfram-Komplex **43a** (Tabelle 6-6). Der Einfluss nimmt mit dem Abstand vom Zentralmetall von C_1 über C_4 nach C_3 stark ab. Im Vergleich zu der Differenz, die beim Transfer eines 1,2-Dimethyl-3-ferrocenyl-1,2-dihydropyrazolyl-Liganden auf Gold beobachtet wurde (17 ppm), ist diese Verschiebung sehr ausgeprägt.[254] Hochfeldverschiebungen des Carben-Kohlenstoff-Signals

werden auch beim Übergang von freiem Carben zu am Gold koordiniertem Carben beobachtet. Auch hier zeigen die gesättigten 5-Ring-NHCs eine größere Differenz als die entsprechenden ungesättigten NHCs.[260] Dabei liegt die Resonanz der aryl-substituierten Imidazolidin-2-ylidene bei etwas höherem Feld als die der alkyl-substituierten Imidazolidin-2-ylidene, was auf eine größere Donorwirkung der aryl-substituierten NHCs, wenn sie an Gold koordiniert sind, schließen lässt. Ähnliches Verhalten kann für die Komplexe **46** und **47** beobachtet werden. Im Allgemeinen liegt die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms C_1 von **40**, **46** und **47** bei deutlich tieferem Feld als die der Imidazol-2-yliden[260-262] bzw. Imidazolidin-2-yliden–Monocarbengold-Komplexe.[260, 263]

*Tabelle 6-6: ^{13}C-NMR-Resonanzen für das Carben-C-Atom C_1 sowie C_3 und C_4 von **syn-36a** in [D_6]-Aceton, **syn-43a, 40, 46** und **47** in [D_2]-Methylenchlorid*



Komplex	ML_n	R^2	C_1	C_4	C_3
***syn*-36a**	$(CO)_4(PMe_3)W$	Me	274.8	67.3	80.4
***syn*-43a**	$(CO)_5W$	Me	268.5	66.5	80.1
40	ClAu	Me	235.2	60.3	78.3
46	ClAu	^{i}Pr	234.4	60.6	76.8
47	ClAu	Ph	232.9	61.2	77.6

Die Struktur von **40** konnte zusätzlich anhand einer **Röntgenstrukturanalyse** an einem Einkristall bestätigt werden (Abb. 6-22). Die Standardabweichungen sind jedoch sehr hoch und Versuche, bessere Kristalle zu erhalten, schlugen bis zum jetztigen Zeitpunkt fehl. Die *syn*-Stellung der Aryl-Substituenten ist jedoch eindeutig zu erkennen. Der C1-Au-Cl-Winkel von 177.9(3)° weist auf eine

lineare Anordnung der NHC-Au-Cl-Einheit hin, wie sie auch in den „klassischen“ NHC-Gold-Komplexen vorliegt.[260] Der ziemlich kurze Au-C1-Abstand (1.974(11) Å) und der lange Au-Cl-Abstand (2.291(3) Å) sind vergleichbar mit denen in Chloro[imidazolidin-2-yliden]gold-Komplexen und können auf den signifikanten *trans*-Einfluss des Carben-Liganden zurückgeführt werden.[260, 263]

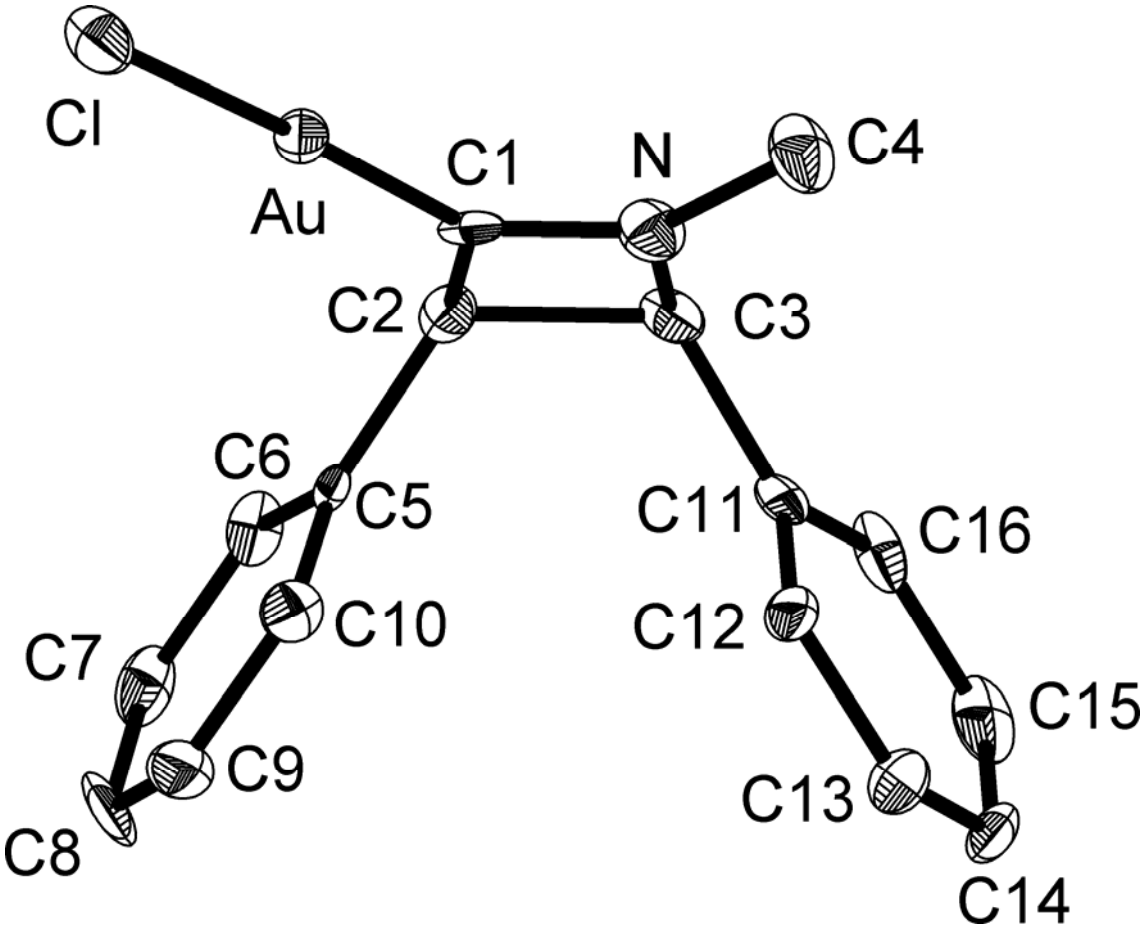


*Abb. 6-22: ORTEP von **40** (ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (Grad): Cl-Au 2.291(3), Au-C1 1.974(11), C1-N 1.272(15), C3-N 1.488(14), C1-C2 1.529(15), C2-C3 1.584(15); C1-Au-Cl 177.9(3)*

Ungewöhnlich ist die starke Variation der Bindungen im 4-Ring. Während die C1-N-Bindung mit 1.272(15) Å eine starke Verkürzung erfährt (vgl. $C(sp^2)$-$N(sp^3)$-Bindung = 1.416 Å), ist die C2-C3-Bindung mit 1.584(15) Å sehr lang

(vgl. $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-Bindung in Azetidin = 1.548 Å). Ein Vergleich mit den Strukturen der Ausgangskomplexe ist aufgrund nicht vorhandener Kristallstrukturen bisher nicht möglich (die Azetidinyliden-Komplexe kristallisieren in langen dünnen Nadeln).

6.5 Erste Katalyseversuche

Um die Katalyseeigenschaften der Gold-Komplexe zu untersuchen, wurde **46** in der intramolekularen Addition von Phenolen an Olefine getestet.[264] Die Freisetzung der katalytisch aktiven Gold(I)-Spezies wurde durch Suspendieren von 5 mol-% des Katalysators in Toluol und Zugabe von Silbertriflat (5 mol-%) erreicht. Zu der vom Silberchlorid abgetrennten Katalysatorlösung wurden *p*-Kresol und Styrol (4 Äquivalente) gegeben und, da sich bei Raumtemperatur keine Reaktion zeigte, die Mischung eine Stunde zum Sieden erhitzt.

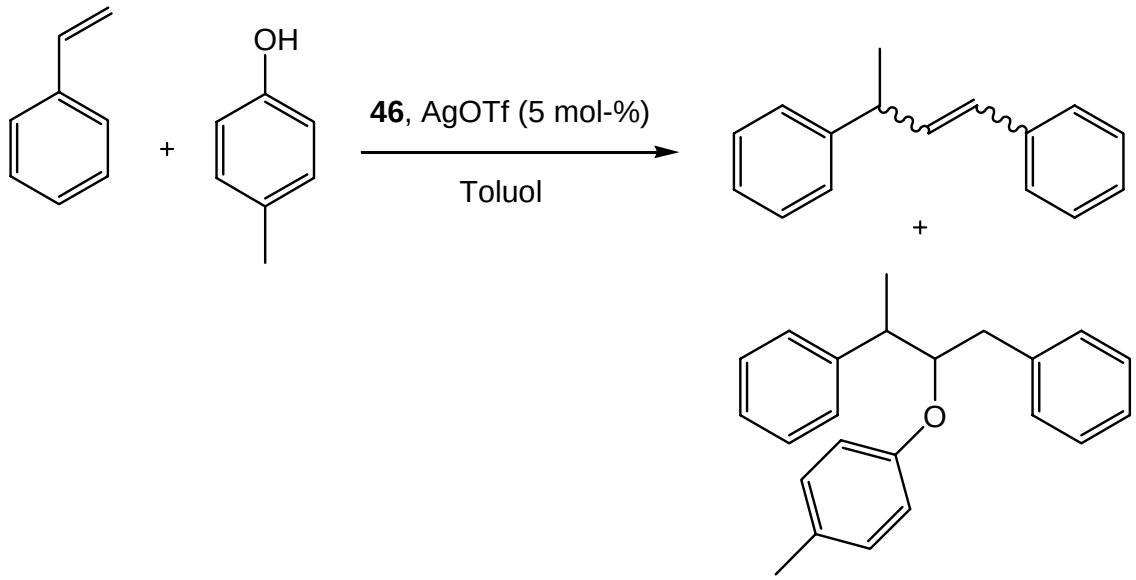


Abb. 6-23: Katalyse-Versuch der Addition von p-Kresol an Styrol mit ***46***

Laut GC/MS wurde ein Gemisch mehrer Verbindungen erhalten, in dem neben nicht identifizierbaren Substanzen Spuren von 1,3-Diphenyl-but-1-en (Styrol-

Dimer) und dem Produkt aus Dimerisierung und Addition (1,3-Diphenyl-2-(*p*-tolyloxy)butan) vorlagen (Abb. 6-23).

Um eine selektive Styrol-Dimerisierung zu erzielen, wurde statt *p*-Kresol nur Styrol (10 mmol) mit der Katalysatorlösung aus 2.5 mol-% **46** und einem Äquivalent Silbertriflat in Toluol umgesetzt. Nach 90 Minuten Erhitzen auf ca. 80° C konnte das Dimer als Hauptprodukt im GC/MS nachgewiesen werden (Abb. 6-24). Damit erscheint **46** diese Reaktion reaktiver und selektiver zu katalysieren als die entsprechenden Dihydropyrazol-5-yliden-gold-Komplexe.[265] Nähere Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften der Gold-Komplexe waren im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich.

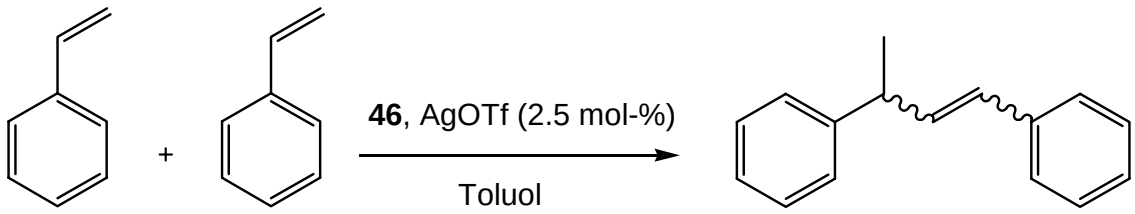


*Abb. 6-24: Katalyse-Versuch der Dimerisierung von Styrol mit **46***

6.6 Transfer der Cyclobutenyliden- und Azulenyliden-Liganden

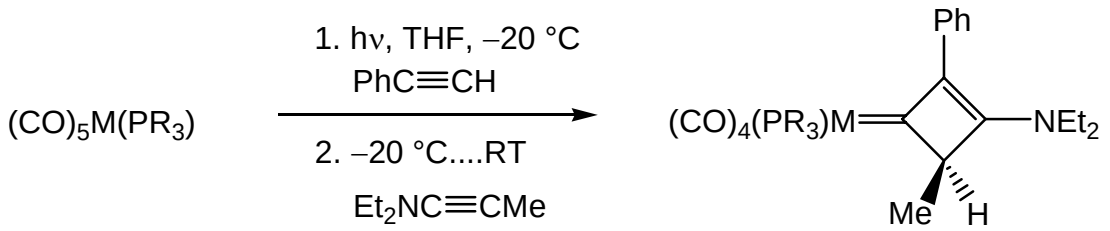
6.6.1 Vorbemerkung

Die Suche nach geeigneten Hilfsliganden für die homogene Katalyse entwickelt sich stetig weiter. Neben den NHC-Liganden gelten bereits carbocyclische Carbene (z. B. Cycloheptatrienyliden) als aussichtsreiche Kandidaten.[266] Im Folgenden sollte daher geklärt werden, ob sich sowohl die in dieser Arbeit

dargestellten Cyclobutenyliden- als auch Azulenyliden-Liganden auf katalytisch wirksame Metalle transferieren lassen.

6.6.2 Präparative Ergebnisse

Neben den Komplexen **34a** und **35a** können durch Umsetzung von $[(CO)_4(PR_3)W(THF)]$ mit Phenylacetylen und 1-Diethylamino-1-propin auch Komplex **48a** mit einem Tris-*p*-(methoxyphenyl)phosphan-Liganden und der Chrom–Komplex **34b** dargestellt werden (Abb. 6-25). Analog zu den Azetidinyliden-Komplexen verlief die Reaktion dieser beiden Komplexe langsamer (24 Stunden) und im Fall des Chroms mit schlechteren Ausbeuten (42%).

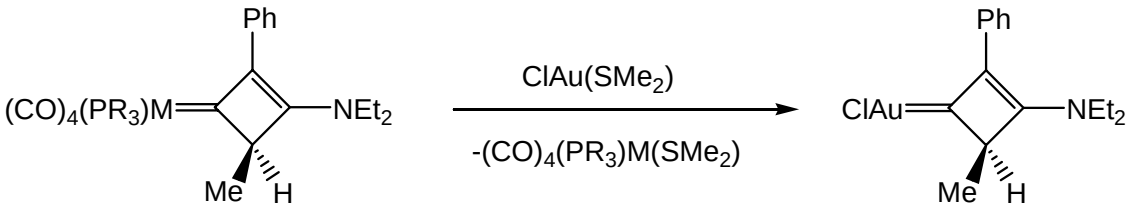


34a,b; **35a**; **48a**

M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**34**), ^{i}Pr (**35**), C_6H_4OMe-*p* (**48**)

*Abb. 6-25: Darstellung der Cyclobutenyliden-Komplexe **34a,b; 35a** und **48a***

Bei Zugabe von einem Äquivalent $[ClAu(SMe_2)]$ zu einer Lösung von **34a** in CH_2Cl_2 wurde zwar kein Farbumschlag der Lösung, jedoch die Abnahme der Eduktbanden im IR-Spektrum beobachtet. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Monocarbengold-Komplex **49** in 49% Ausbeute als weißgelber Feststoff erhalten (Abb. 6-26). Von **34b**, **35a** und **48a** wurde jeweils eine kleine Probe in CH_2Cl_2 mit $[ClAu(SMe_2)]$ versetzt. Die Transmetallierung verlief in allen Fällen ähnlich. Ein deutlicher Unterschied in den Reaktionszeiten konnte nicht festgestellt werden.

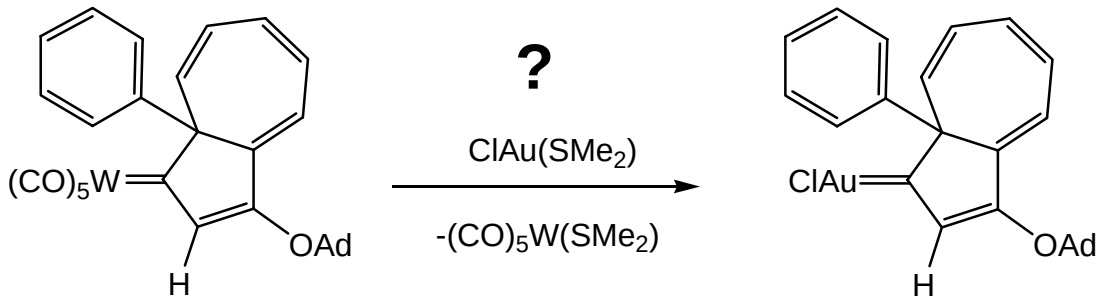


34a,b; **35a**; **48a** **49**

M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**34**), ^{i}Pr (**35**), C_6H_4OMe-*p* (**48**)

*Abb. 6-26: Umsetzung von **34a,b; 35a** und **48a** mit [ClAu(SMe₂)]*

Die Umsetzung von **32a** mit [ClAu(SMe₂)] wurde aufgrund der Instabilität des Azulenyliden-Komplexes bei 0 °C durchgeführt (Abb. 6-27). Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von lila nach gelb. Das IR-Spektrum wies neben der Hexacarbonylwolfram-Bande noch die Banden des [(CO)₅W(SMe₂)]-Komplexes auf.



32a

*Abb. 6-27: Umsetzung von **32a** mit [ClAu(SMe₂)]*

Bei der Überführung des Reaktionsgemisches in einen Überschuss an Ether fiel zunächst kein Produkt-Komplex aus, erst mit Petrolether bildete sich ein schwarz-braunen Niederschlag. Mehrmaliges Umfällen führte zu keiner erkennbaren Reinigung des Komplexes. Nach Zugabe von Aktivkohle und

Filtration über Kieselgur bei 0 °C wurde eine für die analytische Methoden zu geringe Substanzmenge erhalten. Weitere Versuche, größere Substanzmengen zu erhalten, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Die Umsetzung von **32a** mit [ClAu(SMe_2)] deutet darauf hin, dass die Transmetallierung prinzipiell stattfindet. Da im Gegensatz zu den Azetidinyliden- und Cyclobutenyliden-Komplexen die Ausgangs-Komplexe relativ instabil sind, unterliegt der erhaltene Gold-Komplex vermutlich ebenfalls einem schnellen Zerfallsprozess.

6.6.3 Spektroskopische Ergebnisse

Die spektroskopischen Daten von **34b** und **48a** sind vergleichbar mit denen von **34a** und **35a** (Kap. 5.2.2.1).

Die Struktur von **34b** konnte zusätzlich durch eine an einem Einkristall durchgeführte **Röntgenstrukturanalyse** gesichert werden (Abb. 6-28).

Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete *cis*-Anordnung von Phosphan- und Carben-Ligand wird bestätigt. Im Gegensatz zur Struktur des Vinyliden-Komplexes **9a** ordnet sich der Phosphan-Ligand senkrecht zur Carben-Ebene an (Torsionswinkel P1-Cr-C8-C11 = 89.7°). Da sich das LUMO in Unterschied zum Vinyliden-Komplex ebenfalls senkrecht zur Molekülebene befindet, ist auf diese Weise die Überlappung mit den energetisch höheren d-Orbitalen des Chroms und damit die optimale Rückbindung vom Metall zum Ligand gewährleistet.

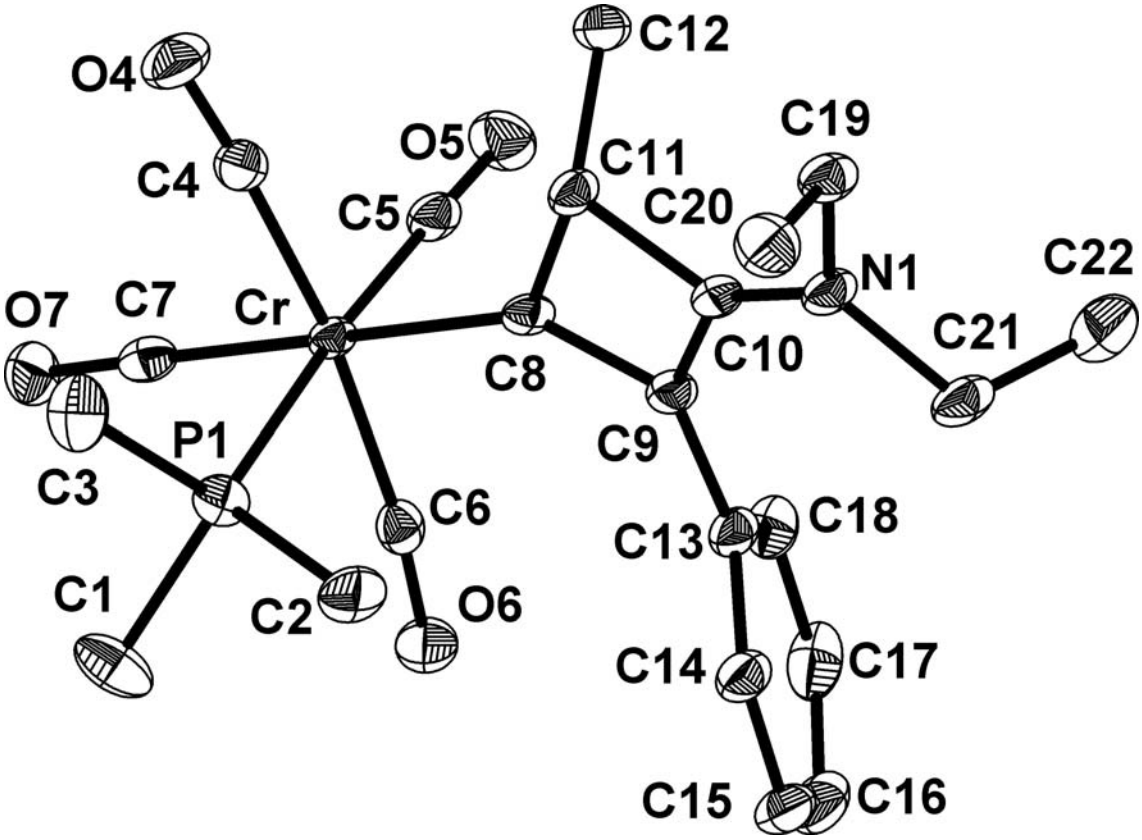


*Abb. 6-28: ORTEP von **34b** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (Grad): Cr-C8 2.024(3), Cr-C4 1.870(3), Cr-C5 1.855(3), Cr-C6 1.891(3), Cr-P1 2.3530(10), C8-C9 1.412(4) , C8-C11 1.560(4) , C9-C10 1.413(4) , C10-C11 1.531(4) , C10-N1 1.311(4); C7-Cr-C8 178.48(12), Cr-C8-C9 138.2(2), C8-C9-C10 93.4(2), C8-C11-C10 83.4(2), C11-C8-C9 90.8(2), C11-C10-C9 92.0(2), N1-C10-C9 137.7(2), N1-C10-C11 130.2(2)*

Analog zu den Pentacarbonylcyclobutenyliden-Komplexen liegt zwischen N1-C10-C9-C8-Cr ein ausgedehntes π-System vor und eine starke Gewichtung der mesomeren Grenzform **B** (Abb. 6-29).[149] Dies verdeutlichen der kurze Cr-C8-Abstand (2.024(3) Å), der kurze N1-C10-Abstand (1.311(4) Å) und die ähnlich langen C8-C9- und C9-C10-Bindungen (1.412(4) Å und 1.413(4) Å). Die Faltung des Ringes ist dagegen etwas schwächer ausgeprägt (Winkel der aus den Atomen C8-C11-C9 und C10-C11-C9 gebildeten Ebene = 172.6° gegenüber 170.8°[149]). In Übereinstimmung mit der starken Donorwirkung des Phosphan-Liganden ist die Bindung des Metalls zum CO-Ligand, der *trans* zum Phosphan

steht, mit 1.855(3) Å kürzer als die Durchschnittslänge der anderen Cr-CO-Bindungen (1.878 Å).

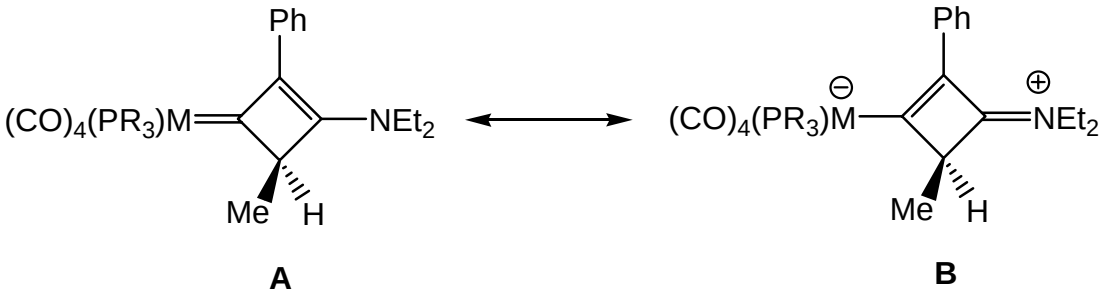
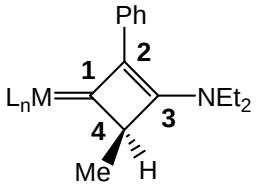


Abb. 6-29: Mesomere Grenzstrukturen der Cyclobutenyliden-Komplexe

Aus den Signalen von **49** im **^{1}H-NMR**-Spektrum ergibt sich, dass der Cyclobutenyliden-Ligand die gleiche Struktur wie im Ausgangs-Komplex aufweist. Analog zu den Azetidinyliden-Komplexen erfahren auch die Resonanzen der Ring-Kohlenstoffatome im Cyclobutenyliden-Ligand durch den Transfer auf Gold eine Hochfeldverschiebung. Der Effekt nimmt mit steigendem Abstand vom Zentralmetall so stark ab, dass die Resonanz des C_3-Atoms von **49** bei tieferem Feld liegt als die von **34a** (Tabelle 6-7).

*Tabelle 6-7: ^{13}C-NMR-Resonanzen für das Carben-C-Atom C_1 sowie C_3, C_2 und C_4 von **34a** und **49** in [D_2]-Methylenchlorid*



Komplex	ML_n	C_1	C_4	C_2	C_3
34a	$(CO)_4(PMe_3)W$	273.0	57.5	153.0	173.0
49	ClAu	219.0	52.7	148.4	175.4

6.7 Zusammenfassung

Azetidinyliden-Liganden des Typs [{C-CH(R^1)-CH(R^2)-NR^3}] konnten erfolgreich von Wolfram und Chrom auf Gold (und Palladium) übertragen werden. Damit gelang erstmals die Transmetallierung zu Gold-Komplexen mit einem 4-gliedrigen NHC-Liganden (**40**, **46**, **47**). Der Transfer ist sowohl ausgehend von Pentacarbonyl- als auch Tetracarbonyl(phosphan)wolfram- bzw. chrom-Fragmenten möglich. Ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit des Transfers konnte dabei nicht beobachtet werden. Auch die gleichzeitige Übertragung des NHC- und des Phosphan-Liganden, wie es vom Transfer von Tetracarbonyl(triphenylphosphan)imidazol-2-ylidenwolfram auf Platin bekannt ist,[251] konnte nicht festgestellt werden. Durch die Verwendung entsprechender Imine bei der Darstellung der Azetidinyliden-Komplexe konnten leicht sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoffatom des Azetidinyliden-Liganden eingeführt werden. Dadurch lassen sich die Gold-Komplexe am N-heterocyclischen Liganden gezielt variieren. Die Variation am C_4-Atom am Ring ist dagegen nicht so leicht möglich. Beim Wechsel eines Protons gegen einen Phenyl-Rest am C_4-Atom und die damit verbundene Erhöhung des sterischen Anspruchs fand kein Carben-Transfer mehr statt.

Die spektroskopischen Daten zeigen, dass in den Gold-Komplexen nur der *syn*-Azetidinyliden-Ligand vorliegt. Da der C_4-Diphenyl-substituierte Ligand nicht übertragen wurde, liegt die Vermutung nahe, dass der Transfer des *anti*-Isomers ebenfalls aufgrund ungünstiger sterischer Wechselwirkungen nicht möglich ist. Gleichzeitig wird damit die Annahme gestützt, dass der Transfer über einen assoziativen und nicht über einen dissoziativen Mechanismus verläuft.

Erste Katalyseversuche mit **46** in der Addition von *p*-Kresol an Styrol bzw. der Styrol-Dimerisierung zeigen, dass die Gold-Komplexen mit 4-gliedrigen NHC-Liganden katalytische Eigenschaften aufweisen.

Neben den Azetidinyliden-Liganden konnten auch Cyclobutenyliden-Liganden erfolgreich von Wolfram auf Gold übertragen werden und liefern damit einen neuen einzigartigen Typ von Monocarben-gold-Komplexen. Die experimentellen Daten des Komplexes stimmen weitgehend mit den Erwartungen überein. Der Ablauf des Carben-Transfers eines Azulenyliden-Liganden von Wolfram auf Gold konnte dagegen noch nicht vollständig geklärt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre (N_2 oder Argon) in Standard-Schlenktechnik durchgeführt, mit Ausnahme der Synthese stabiler organischer Ausgangsverbindungen. Die verwendeten Lösungsmittel (THF, Et_2O, CH_2Cl_2, Pentan, Petrolether) wurden vor Gebrauch getrocknet (Na, $LiAlH_4$, CaH_2) und waren N_2-gesättigt. Zur Säulenchromatographie wurden Flash-Kieselgel und Aluminiumoxid (neutral) der Firma. J. T. Baker verwendet, die vor Gebrauch im Vakuum von Luft- und Restfeuchtigkeit befreit und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden. Photochemische Umsetzungen wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ250 der Firma Heraeus durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

7.1.2 Spektroskopische und analytische Verfahren

IR-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren in Lösung diente ein Bio-Rad FTS 60 FT-IR-Spektrometer mit CaF_2-Küvetten (d = 0.1 mm). Die Lage der IR-Absorptionsbanden ist in cm^{-1} angegeben. Die relativen Bandenintensitäten wurden wie folgt bezeichnet:

vs	sehr schwach	vs	sehr stark
w	schwach	sh	Schulter
m	mittel	br	breit
s	stark		

NMR-Spektren

Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

- Bruker AC 250 und Bruker WM 250 für ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren
- Varian Inova 400 für ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren, 2D-Experimente

Die ^{1}H-NMR-Spektren sind auf das Lösungsmittel geeicht. Die ^{13}C-Spektren sind auf das verwendete Lösungsmittel geeicht und ^{1}H-Breitband-entkoppelt. Die ^{31}P-Spektren wurden relativ zu einem externen Standard von Wilmad (H_3PO_4 100%) geeicht. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

Für die beobachteten Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett	sd	Septett von Dubletts
d	Dublett	q	Quartett
dd	Doppeldublett	m	Multiplett
t	Triplett	br	Breites Signal

UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren wurden auf einem Hewlett-Packard Diode-Array-Spektrometer 8453 A mit Quarzküvetten (d = 2mm, 5 mm, 10 mm) durchgeführt.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 312 und MAT 8200 (modifiziert für FAB-MS oder EI-MS (70eV)) gemessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen erfolgten im Analytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Konstanz auf einem CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Für die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte diente ein Gerät der Firma Gallenkamp unter Verwendung von einseitig abgeschmolzenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten auf einem modifizierten Siemens P4 Diffraktometer und einem STOE IPDS 2T Diffraktometer.

7.2 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien waren handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt. Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften bzw. analog den angegebenen Vorschriften dargestellt:

(-)-Menthylpropiolat[267]

$[(CO)_4W(dppe)]$[195]

[$(CO)_3W$(pmta)], [*fac*-$(CO)_3W(PMe_3)_3$[, [*fac*-$(CO)_3W$(triphos)][200]

[$(CO)_4W$(bipy)][201]

Pentacarbonyl(triphenylstilban)wolfram [analog 4.3.1]

Pentacarbonyl(triphenylarsan)wolfram [analog 4.3.1]

tert-Butyloxyacetylen[223]

Adamantyloxyacetylen[223]

1,3-Dimethyl-4-imidazoliden[268]

4-Trifluormethylphenyl(*p*-tolyl)methanol[163]

4-Chlorphenyl(*p*-tolyl)methanol[163]

4-*tert*-Butylphenyl(phenyl)methanol[163]

Phenyl(*p*-tolyl)methan[164]

4-Methoxyphenyl(phenyl)methan[164]

4-Chlorphenyl(phenyl)methan[164]

4-Nitrophenyl(phenyl)methan[164]

Phenyl(4-triflourmethylphenyl)methan[164]

P-tolyl(4-Trifluormethylphenyl)methan[164]

4-Chlorphenyl(*p*-tolyl)methan[164]

4-tert-Butylphenyl(phenyl)methan[164]

4-Dimethylaminophenyl(phenyl)methan[164]

Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methan (bdmpzm)[269]

Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan (bmizm)[270]

N-*iso*-Propylbenzylidenamin[271]

N-Phenylbenzylidenamin[272]

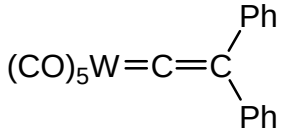
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazol-2-yliden)wolfram[82]

7.3 Präparative Vorschriften

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl(vinyliden)wolfram/chrom-Komplexen

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 5 mmol des entsprechenden Diphenylmethans in 50 mL THF tropfenweise mit 3.13 mL ^{n}BuLi (5 mmol, 1,6 M in ^{n}Hexan) versetzt und die resultierende orange Lösung eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 5 mmol [$M(CO)_6$] (W: 1.76 g; Cr: 1.10 g) zugegeben. Es erfolgt ein Farbwechsel nach gelb (violett für **3a,b; 4a,b**). Nach 30 min Rühren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Die Lösung wird auf -30 °C (M = W) oder -80 °C (M = Cr) gekühlt. Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid führt zu einem Farbumschlag nach gelbgrün (M = W) bzw. dunkelgrün (M = Cr). Nach 5 min Rühren wird die Reaktionslösung über neutrales Al_2O_3 (M = W) oder Kieselgel (M = Cr) filtriert. Rasche Elution mit vorgekühltem reinen Petrolether liefert eine neongrüne bzw. dunkelgrüne Lösung von **1a,b – 5a,b**. Da die Vinyliden-Komplexe thermisch sehr labil sind, werden die erhaltenen Lösungen sofort für weitere Umsetzungen verwendet.

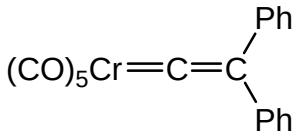
Pentacarbonyl[diphenylvinyliden]wolfram (1a)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 2047 s, 1899 s cm^{-1}.

1a: Exp. Daten vgl. H. Fischer, A. Schlageter, W. Bidell, A. Früh, *Organometallics* **1991**, *10*, 389-391.

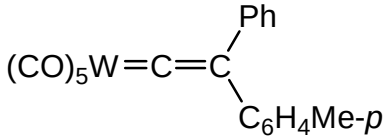
Pentacarbonyl[diphenylvinyliden]chrom (1b)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2036 s, 1909 vs, 1981 sh.

1b: Exp. Daten vgl. H. Fischer, C.C. Karl, G. Roth, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 615-622.

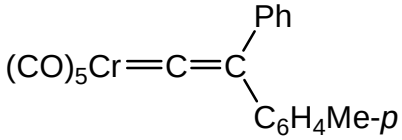
Pentacarbonyl[phenyl(p-tolyl)vinyliden]-wolfram (2a)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2047 m, 1907 vs, 1890 sh cm^{-1}.

2a: **IR** (PE): ν(CO) = 2093 m, 2003 sh, 1982 s, 1974 sh cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 2.20 (s, 3H, CH_3), 7.03 – 7.24 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.1 (CH_3), 125.2, 127.7, 127.86, 127.9, 128.3, 134.7, 137.5, 140.9 (ArC, $C_β$), 193.1 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.5 Hz), 209.6 (*trans*-CO), 377.1 (C-1).

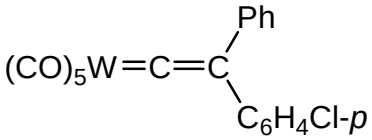
Pentacarbonyl[phenyl(*p*-tolyl)vinyliden]-chrom (2b)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2036 s, 1908 vs, 1890 sh cm^{-1}.

2b: **IR** (PE): ν(CO) = 2086 m, 2026 vs, 2005 s, 1987 s, 1982 sh cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 2.0 (s, 3H, CH_3), 7.03 – 7.38 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 21.1 (CH_3), 123.4, 124.7, 125.4, 125.9, 126.1, 127.3, 127.4, 127.7, 128.2, 128.8 (ArC, $C_β$), 212.4 (*cis*-CO), 224.2 (*trans*-CO), 413.3 (C-1).

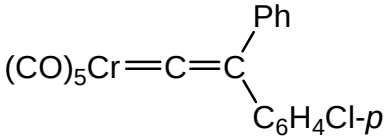
Pentacarbonyl[*p*-chlorphenyl-(phenyl)vinyliden]wolfram (3a)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2048 m, 1908 s, 1893 s, 1862 w cm^{-1}.

3a: **IR** (PE): ν(CO) = 2094 m, 2004 sh, 1983 s, 1976 sh cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 7.24 – 7.45 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 126.2, 128.5, 128.6, 128.8, 130.3, 131.5, 140.0, 140.8 (ArC, $C_β$), 192.8 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 126.1 Hz), 208.6 (*trans*-CO), 373.4 (C-1).

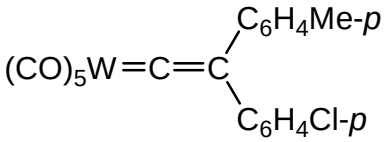
Pentacarbonyl[*p*-chlorphenyl-(phenyl)vinyliden]chrom (3b)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2036 m, 1908 s, 1892 s, 1864 w cm^{-1}.

3b: **IR** (PE): ν(CO) = 2089 m, 2007 sh, 1985 s, 1974 sh cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 7.26 – 7.49 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 126.3, 128.5, 128.6, 128.8, 130.3, 131.5, 140.0, 140.9 (ArC, $C_β$), 212.2 (*cis*-CO), 222.6 (*trans*-CO), 404.6 (C-1).

Pentacarbonyl[*p*-chlorphenyl-(p-tolyl)vinyliden]wolfram (4a)

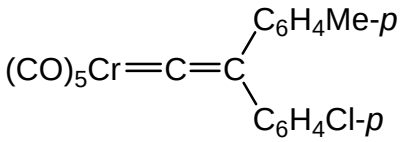


Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2049 m, 1911 s, 1894 sh, 1866 w cm^{-1}.

4a: IR (PE): ν(CO) = 2095 m, 2003 sh, 1986 s, 1975 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 2.41 (CH_3), 7.16 – 7.63 (m, 8H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.9 (CH_3), 128.4, 128.6, 129.1,

129.2, 129.5, 130.2, 135.8, 136.9, 137.7, 140.3 (ArC, C_β), 192.8 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 126.1 Hz), 209.0 (*trans*-CO), 375.1 (C-1).

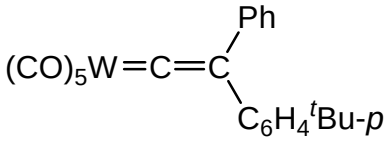
Pentacarbonyl[*p*-chlorphenyl-(p-tolyl)vinyliden]chrom (4b)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2037 w, 1907 s, 1891 sh, 1866 w cm^{-1}.

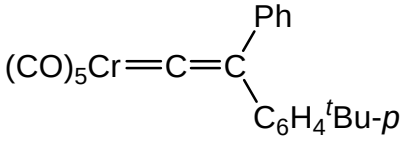
4b: **IR** (PE): ν(CO) = 2088 m, 2006 sh, 1984 s, 1978 vs cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 2.49 (CH_3), 7.26 – 7.71 (m, 8H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 21.0 (CH_3), 126.7, 128.5, 128.7, 129.3, 129.6, 130.3, 131.5, 135.9, 136.9, 137.8, 140.4 (ArC, C_β), 212.3 (*cis*-CO), 223.0 (*trans*-CO), 406.0 (C-1).

Pentacarbonyl[*p*-*tert*-butyl(phenyl)-vinyliden]wolfram (5a)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2047 m, 2020w, 1909 vs, 1888 sh cm^{-1}. **5a**: **IR** (PE): ν(CO) = 2092 m, 2002 m, 1983 s, 1973 m cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.15 (s, 9H, CH_3), 7.00 – 7.19 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 31.3 (CH_3), 34.4 ($OC(CH_3)_3$), 125.5, 126.1, 128.4, 128.6, 128.8, 138.6, 141.8, 148.7 (ArC, C_β), 193.1 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 126.1 Hz), 209.6 (*trans*-CO), 377.2 (C-1).

Pentacarbonyl[*p*-*tert*-butyl(phenyl)-vinyliden]chrom (5b)



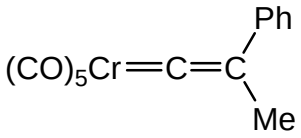
Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2036 m, 2026 w, 1908 vs, 1891 sh cm^{-1}. **5b**: **IR** (PE): ν(CO) = 2086 m, 2004 s, 1986 m, 1981 m cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-

Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.15 (s, 9H, CH_3), 7.35 – 7.67 (m, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 30.1 (CH_3), 34.6 ($OC(CH_3)_3$), 126.2 – 150.8 (ArC, C_β), 213.1 (*cis*-CO), 224.5 (*trans*-CO), 409.3 (C-1).

7.3.2 Darstellung von Pentacarbonyl[methyl(phenyl)vinyliden]-chrom

Zu 3.75 ml einer 4 M [Ph(Me)CHMgCl]-Lösung in Ether werden 1.1 g (5 mmol) [$Cr(CO)_6$] gegeben und in 50 ml THF gelöst. Nach 1 Stunde Rühren wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Lösung wird auf -80°C gekühlt. Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid führt zu einem Farbumschlag nach dunkelgrün. Nach 10 min Rühren wird die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert. Rasche Elution mit vorgekühltem Petrolether liefert eine dunkelgrüne Lösung des entsprechenden Pentacarbonyl(vinyliden)chrom-Komplexes. Da der Vinyliden-Komplex thermisch sehr labil ist, wird die erhaltene Lösung sofort für weitere Umsetzungen verwendet.

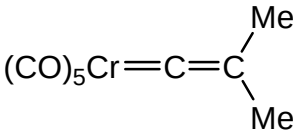
Pentacarbonyl[methyl(phenyl)vinyliden]chrom (6b)



Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2043 s, 1916 vs, 1907 sh cm^{-1}.

6b: **IR** (PE): ν(CO) = 2087 s, 2026 w, 2005 vs, 1987 vs, 1983 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 2.58 (s, br, 3H, CH_3), 7.48 (m, br, 9H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 21.1 (CH_3), 128.3, 128.7, 128.9, 129.3, 137.4 (ArC, C_β), 212.6 (*cis*-CO), 223.5 (*trans*-CO), 407.7 (C-1).

Pentacarbonyl[dimethylvinyliden]chrom (7b)



Analog 4.3.8 werden mit 1.5 ml einer 2 M [$Me_2CHMgCl$]-Lösung in THF mit 1 mmol [$Cr(CO)_6$] umgesetzt.

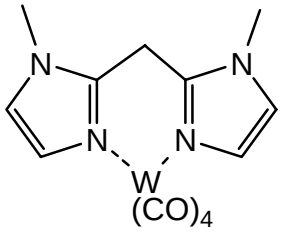
Acyl-Komplex: **IR** (THF): ν(CO) = 2041 s, 1910 vs, 1891 sh cm^{-1}.

7b: Exp. Daten vgl. H. Fischer, F. Kirchbauer, A. Früh, M. M. Abd-Elzaher, G. Roth, C.C. Karl, M. Dede, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 165 – 173 und C. C. Karl, *Dissertation* **1998**, *Universität Konstanz*

7.3.3 Darstellung von [Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan]tetracarbonylwolfram

1 mmol Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan wird in 10 mL THF gelöst. Diese Lösung wird zu einer aus 1 mmol [$W(CO)_6$] frisch bestrahlten Lösung von [$(CO)_5W(THF)$] gegeben und 24 h gerührt. Nach Umkristallisation in THF erhält man **8a** als gelben Feststoff. **8a** wird auch erhalten bei 8 h Bestrahlung von 1 mmol Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan in THF in Gegenwart von 1 mmol [$W(CO)_6$] und anschließender Umkristallisation in THF.

[Bis(1-methylimidazol-2-yl)methan]-(tetracarbonyl)wolfram (8a)



Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 0.18 g (0.38 mmol, 38%). **Schmelzpunkt**: 185 °C. **IR** (THF): ν(CO) = 1999 m, 1865 vs, 1823 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.71 (s, 6H, NCH_3), 4.01 (s, 2H, CH_2), 6.90 (d, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H, CH_{imid}), 7.26 (d, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H, CH_{imid}). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz,

[D_2]-Methylenchlorid): δ = 25.2 (CH_2), 36.1 (NCH_3), 123.8 (C_{imid}), 133.3 (C_{imid}), 145.2 (C=N), 205.9, 215.4 (CO). **MS** [FAB, m/z (%)] = 472 (25) [$(M)^+$], 444 (100) [$(M\text{-}CO)^+$], 416 (20) [$(M\text{-}2CO)^+$], 391 (82) [$(M\text{-}C_4H_5N_2)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent]: 395 (2.385) [DMF]. **Analyse**: $C_{13}H_{12}N_4O_4W$ (472.11) berechnet: C, 33.07; H, 2.56; N, 11.87. gefunden: C, 34.11; H, 2.96; N, 11.98%.

7.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Pentacarbonylphosphanwolfram/chrom-Komplexe

Eine Lösung von 20 mmol Hexacarbonylwolfram bzw. -chrom in 300 mL THF wird bei Raumtemperatur solange bestrahlt, bis die Eduktbande im IR-Spektrum annähernd verschwunden ist. Zur Entfernung des entstehenden Kohlenmonoxids wird ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach beendeter Bestrahlung wird die Reaktionslösung in ein Schlenkgefäss überführt und bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Phosphan versetzt. Es wird solange gerührt bis der Lösungsmittel-Komplex vollständig umgesetzt ist (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: PE/THF).

Pentacarbonyl(trimethylphosphan)wolfram (E9a)

Ausbeute: 7.7 g (19 mmol, 96% bezogen auf [$W(CO)_6$]).

IR (THF): ν(CO) = 2068 m, 1975 w, 1930 vs, 1888 w cm^{-1}. $C_8H_9O_5PW$ (399.97).

Pentacarbonyl(trimethylphosphan)chrom (E9b)

Ausbeute: 5.2 g (20 mmol, 98% bezogen auf [$Cr(CO)_6$]).

IR (THF): ν(CO) = 2060 m, 1977 w, 1934 vs cm^{-1}. $C_8H_9CrO_5P$ (268.13).

Pentacarbonyl(tri-*iso*-propylphosphan)wolfram (E10a)

Ausbeute: 8.6 g (18 mmol, 89% bezogen auf $[W(CO)_6]$).

IR (THF): ν(CO) = 2066 m, 1975 w, 1929 vs, 1892 w cm^{-1}. $C_{14}H_{21}O_5PW$ (484.14).

Pentacarbonyl(triphenylphosphan)wolfram (E11a)

Ausbeute: 6.2 g (11 mmol, 53% bezogen auf $[W(CO)_6]$).

IR (THF): ν(CO) = 2071 m, 1974 w, 1939 vs cm^{-1}. $C_{23}H_{15}O_5PW$ (586.18).

Pentacarbonyl(tris-*p*-methoxyphenylphosphan)wolfram (E12a)

Ausbeute: 9.4 g (14 mmol, 69% bezogen auf $[W(CO)_6]$).

IR (THF): ν(CO) = 2069 m, 1976 w, 1937 vs, 1891 w cm^{-1}. $C_{26}H_{21}O_8PW$ (676.25).

Pentacarbonyl(tris-*p*-chlorphenylphosphan)wolfram (E13a)

Ausbeute: 10.6 g (16 mmol, 78% bezogen auf $[W(CO)_6]$).

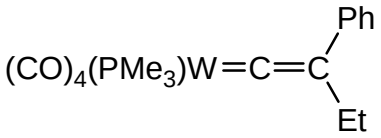
IR (THF): ν(CO) = 2072 m, 1974 w, 1941 vs, 1890 w cm^{-1}. $C_{23}H_{12}Cl_3O_5PW$ (689.51).

7.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe

Eine Lösung von 4 mmol des entsprechenden Alkins in 40 mL THF wird bei -80 °C tropfenweise mit 2.5 mL ^{n}BuLi (4 mmol; 1.6 M in ^{n}Hexan) versetzt und die resultierende Lösung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4 mmol $[(CO)_5M(PR_3)]$ in THF (bei -20 °C bestrahlt) zugegeben und 5 min bei -80 °C gerührt. Nach einer Stunde weiteren Rührens bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 40 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, auf -30 °C gekühlt und 0.76 g (4 mmol)

Ethylmeerweinsalz zugegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird bei -50 °C über Kieselgel (Eluent: CH_2Cl_2, auf -50°C gekühlt) filtriert, das Lösungsmittel bei -30 °C im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt bei -30 °C an Kieselgel chromatographiert. Es werden Gemische von *cis*/*trans*-Isomeren der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexe erhalten.

Tetracarbonyl[ethyl(phenyl)vinyliden]-(trimethylphosphan)wolfram (9a)

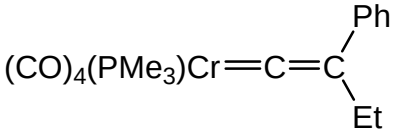


Das Verhältnis der beiden Isomere *cis*-**9a**/*trans*-**9a** wird NMR-spektroskopisch zu 3 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die PMe_3-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 46°C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 9 : 1. **Ausbeute**: 1.03 g (2.05 mmol, 51% bezogen auf [$(CO)_5W(PMe_3)$]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2044 s, 1952 s, 1932 vs cm^{-1}. ***cis*-9a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.31 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.65 (d, $^2J_{PH}$ = 8.4 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 2.62 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.21 – 7.43 (m, 5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 15.1 (CH_3), 18.2 (CH_2), 21.8 (d, $^1J_{PC}$ = 29.7 Hz, $P(CH_3)_3$), 124.7, 124.9, 126.0, 126.8, 128.8, 128.9, 132.1, 134.0 ($ArC_{cis/trans}$), 130.4 (s br, $^2J_{WC}$ = 25.7 Hz, Cß), 199.0 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.4 Hz, 2 *cis*-CO), 204.5 (d, $^2J_{PC}$ = 15.8 Hz, $^1J_{WC}$ = 139.9 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 216.5 (d, $^2J_{PC}$ = 9.5 Hz, $^1J_{WC}$ = 94.7 Hz, *trans*-CO), 360.2 (d, $^2J_{PC}$ = 8.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 117.7 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = -36.0 ($^1J_{WP}$ = 232.6 Hz). ***trans*-9a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.38 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.70 (d, $^2J_{PH}$ = 8.0 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 2.62 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.21 – 7.43 (m, 5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 15.1 (CH_3), 18.2 (CH_2), 21.3 (d, $^1J_{PC}$ = 29.4 Hz, $P(CH_3)_3$), 124.7, 124.9, 126.0, 126.8, 128.8, 128.9, 132.1, 134.0 ($ArC_{cis/trans}$), 131.7 (s br, $^2J_{WC}$ = 26.0 Hz, Cß), 200.1 (d, $^2J_{PC}$ = 7.2 Hz, 4 CO), 353.8 (d, $^2J_{PC}$ = 8.8

Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = -42.2 ($^1J_{WP}$ = 171.8 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 502 (17) [$(M)^+$], 474 (100) [$(M\text{-}CO)^+$], 446 (78) [$(M\text{-}2CO)^+$], 418 (27) [$(M\text{-}3CO)^+$], 390 (52) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 313 (2.692) [Hexan], 317 (3.175) [CH_2Cl_2], 317 (3.191) [DMF]. **Analyse**: $C_{17}H_{19}O_4PW$ (502.16) berechnet: C, 40.66; H, 3.81. gefunden: C, 40.49; H, 3.65.

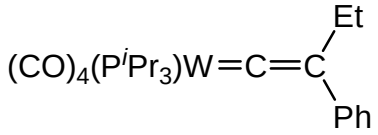
Tetracarbonyl[ethyl(phenyl)vinyliden]-(trimethylphosphan)chrom (9b)



Habitus: grünes Öl, das sich bei -30°C zersetzt. Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3: Pentan/CH_2Cl_2 9 : 1. **Ausbeute**: 0.25 g (0.68 mmol, 68% bezogen auf 1 mmol [$(CO)_5Cr(PMe_3)$]). **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2036 m, 1956 sh, 1931 s cm^{-1}. $C_{17}H_{19}O_4PCr$ (370.31).

Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung konnten keine NMR-Daten, kein Massenspektrum und keine Elementaranalyse erhalten werden.

Tetracarbonyl[ethyl-(phenyl)vinyliden]-(tri-*iso*-propylphosphan)wolfram (10a)

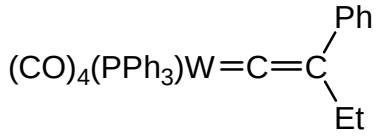


Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-10a**/***trans*-10a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die P^{i}Pr-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 97 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 9 : 1. **Ausbeute**: 1.28 g (2.20 mmol, 55% bezogen auf [$(CO)_5W(P^iPr_3)$]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2040 s, 1960 sh, 1947 s, 1927 vs cm^{-1}. ***cis*-10a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 1.08 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.22 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^3J_{PH}$ = 14.1 Hz, 18H, ^{i}PrH), 2.18 (sd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PH}$ = 48.5 Hz, 3H, ^{i}PrH), 2.52 ($q_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.01 – 7.38 (m,

5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 16.0 (CH_3), 20.4 (CH_2), 21.4 (d, $^2J_{PC}$ = 11.9 Hz, ^{i}PrC), 28.8 (d, $^1J_{PC}$ = 19.9 Hz, ^{i}PrC), 126.1, 126.2, 127.7, 129.1, 130.1, 130.1, 133.3, 135.0 ($ArC_{cis/trans}$), 133.0 (s br, $^2J_{WC}$ = 25.8 Hz, $C_ß$), 199.4 (d, $^2J_{PC}$ = 7.2 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.1 Hz, 2 *cis*-CO), 203.3 (d, $^2J_{PC}$ = 16.8 Hz, $^1J_{WC}$ = 136.0 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 216.1 (d, $^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, $^1J_{WC}$ = 96.0 Hz, *trans*-CO), 353.5 (d, $^2J_{PC}$ = 7.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 117.3 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 48.6 ($^1J_{WP}$ = 238.4 Hz). ***trans*-10a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 1.08 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.29 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{PH}$ = 14.0 Hz, 18H, ^{i}PrH), 2.18 (sd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H, ^{i}PrH), 2.52 ($q_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.01 – 7.38 (m, 5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 16.3 (CH_3), 18.8 (CH_2), 21.2 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, ^{i}PrC), 28.5 (d, $^1J_{PC}$ = 17.9 Hz, ^{i}PrC), 126.1, 126.2, 127.7, 129.1, 130.1, 130.1, 133.3, 135.0 ($ArC_{cis/trans}$, $C_β$), 200.1 (d, $^2J_{PC}$ = 6.8 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.6 Hz, 4 CO), 349.1 (d, $^2J_{PC}$ = 11.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 123.3 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 42.1 ($^1J_{WP}$ = 178.8 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 586 (27) [$(M)^+$], 558 (100) [$(M\text{-}CO)^+$], 530 (63) [$(M\text{-}2CO)^+$], 502 (50) [$(M\text{-}3CO)^+$], 474 (7) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** $λ_{max}$ (nm) (log ε) [Solvent]: 309 (3.166) [Pentan], 314 (4.496) [CH_2Cl_2]. **Analyse**: $C_{23}H_{31}O_4PW$ (586.32) berechnet: C, 47.12; H, 5.33. gefunden: C, 47.14; H, 5.40.

Tetracarbonyl[ethyl(phenyl)vinyliden]-(triphenylphosphan)wolfram (11a)

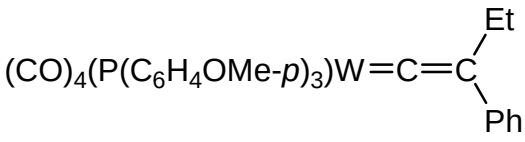


Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-11a**/***trans*-11a** wird NMR-spektroskopisch zu 6 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Et-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 53 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 9 : 1. **Ausbeute**: 1.03 g (2.05 mmol, 51% bezogen auf [$(CO)_5W(PPh_3)$]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2046 s, 1964 sh, 1958 s, 1941 vs cm^{-1}. ***cis*-**

11a: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.12 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_3), 2.44 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.43 – 7.54 (m, 5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.9 (CH_3), 18.2 (CH_2), 124.9 – 135.8 ($ArC_{cis/trans}$, Cß), 197.8 (d, $^{2}J_{PC}$ = 7.1 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 125.8 Hz, 2 *cis*-CO), 204.1 (d, $^{2}J_{PC}$ = 18.3 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 138.6 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 215.0 (d, $^{2}J_{PC}$ = 8.6 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 94.7 Hz, *trans*-CO), 359.6 (d, $^{2}J_{PC}$ = 8.4 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 25.7 ($^{1}J_{WP}$ = 247.6 Hz). ***trans*-11a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.31 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_3), 2.53 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.43 – 7.54 (m, 5H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 15.0 (CH_3), 18.1 (CH_2), 124.9 – 135.8 ($ArC_{cis/trans}$, Cß), 200.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 6.8 Hz, 4 CO), 353.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 12.3 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 19.6 ($^{1}J_{WP}$ = 184.2 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 688 (5) [$(M)^+$], 660 (3) [$(M\text{-}CO)^+$], 632 (100) [$(M\text{-}2CO)^+$], 576 (74) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Hexan] : 312 (2.982). **Analyse**: $C_{32}H_{25}O_4PW$ (688.37) berechnet: C, 55.83; H, 3.66. gefunden: C, 55.76; H, 3.61.

Tetracarbonyl[ethyl-(phenyl)vinyliden)](tris-*p*-methoxyphenylphosphan)wolfram (12a)

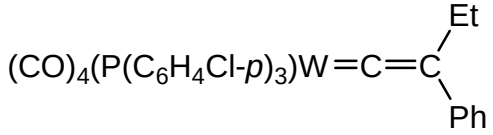


Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-12a**/***trans*-12a** wird NMR-spektroskopisch zu 5 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Et-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 60 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 3 : 2. **Ausbeute**: 1.18 g (1.52 mmol, 38% bezogen auf $[(CO)_5W(P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3)]$). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2045 s, 1963 sh, 1957 s, 1938 vs cm^{-1}. ***cis*-12a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.10 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.46 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 6.90 – 7.50 (m, 17H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.7 (CH_3), 18.2 (CH_2), 55.5 (OCH_3), 114.0, 114.2 (d, $^{3}J_{PC}$ = 10.0, 11.1 Hz,

PArC$_{cis/trans}$), 125.7, 126.3, 126.8 (ArC$_{cis/trans}$), 126.8, 127.2 (d, $^1J_{PC}$ = 24.8 Hz, PArC$_{cis/trans}$) 127.7, 128.5, 131.1 (s br, $^2J_{WC}$ = 25.6 Hz, C$_ß$), 132.1, 133.4, 160.0 (ArC$_{cis/trans}$), 134.6, 135.0 (d, $^2J_{PC}$ = 13.7, 13.6 Hz, PArC$_{cis/trans}$), 161.3, 161.4 (d, $^4J_{PC}$ = 1.7 Hz, PArC$_{cis/trans}$), 199.1 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.7 Hz, 2 *cis*-CO), 203.8 (d, $^2J_{PC}$ = 17.5 Hz, $^1J_{WC}$ = 139.0 Hz, *cis*-CO$_{trans\ zu\ P}$), 214.9 (d, $^2J_{PC}$ = 8.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 96.6 Hz, *trans*-CO), 358.0 (d, $^2J_{PC}$ = 8.4 Hz, C$_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D$_6$]-Aceton, 248 K): δ = 19.9 ($^1J_{WP}$ = 247.6 Hz). ***trans*-12a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.27 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH$_3$), 2.57 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH$_2$), 3.83 (s, 3H, OCH$_3$), 6.90 – 7.50 (m, 17H, ArH$_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.8 (CH$_3$), 17.9 (CH$_2$), 55.4 (OCH$_3$), 114.0, 114.1 (d, $^3J_{PC}$ = 11.0 Hz, ArC-OMe$_{cis/trans}$), 125.7, 126.3, 126.8 (ArC$_{cis/trans}$), 126.9, 127.1 (d, $^1J_{PC}$ = 44.3 Hz, ArC-OMe$_{cis/trans}$) 127.7, 128.5, nicht beobachtet (C$_ß$), 132.1, 133.4, 160.0 (ArC$_{cis/trans}$), 134.6, 135.0 (d, $^2J_{PC}$ = 13.6 Hz, ArC-OMe$_{cis/trans}$), 161.3, 161.4 (d, $^4J_{PC}$ = 1.7 Hz, ArC-OMe$_{cis/trans}$), 200.2 (d, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, 4 CO), nicht beobachtet (C$_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D$_6$]-Aceton, 248 K): δ = 13.4 ($^1J_{WP}$ = 184.8 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 750 (17) [(M-CO)$^+$], 722 (100) [(M-2CO)$^+$], 666 (64) [(M-4CO)$^+$]. **UV-Vis** $λ_{max}$ (nm) (log ε) [CH$_2$Cl$_2$]: 319 (4.357). **Analyse**: C$_{35}$H$_{31}$O$_7$PW (778.45) berechnet: C, 54.00; H, 4.01: gefunden: C, 54.54; H, 4.19.

Tetracarbonyl[ethyl(phenyl)vinyliden]-(tris-*p*-chlorphenylphosphan)wolfram (13a)

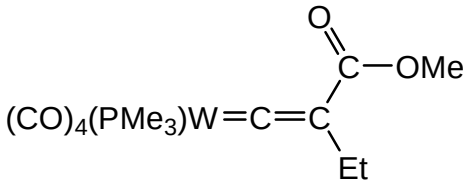


Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-13a**/***trans*-13a** wird NMR-spektroskopisch zu 7 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Et-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 63 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH$_2$Cl$_2$ 4 : 1. **Ausbeute**: 1.27 g (1.6 mmol, 40% bezogen auf [(CO)$_5$W(P(C$_6$H$_4$Cl-*p*)$_3$)]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2049 s, 1970 sh, 1962 s, 1937 vs

cm^{-1}. ***cis*-13a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.08 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.45 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.05 – 7.51 (m, 17H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.7 (CH_3), 18.4 (CH_2), 125.2, 126.3, 127.1, 128.8, 129.3 ($ArC_{cis/trans}$), 129.3, 129.6 (d, $^{3}J_{PC}$ = 10.7, 10.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 131.1, 131.4 (d, $^{3}J_{PC}$ = 1.4 Hz, $^{2}J_{WC}$ = 25.5 Hz, $C_{ßcis/trans}$), 132.8, 133.2 ($ArC_{cis/trans}$), 134.7, 134.9 (d, $^{2}J_{PC}$ = 13.6, 13.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 135.3, 135.6 (d, $^{1}J_{PC}$ = 20.7, 21.1 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 132.8, 133.2 ($ArC_{cis/trans}$), 137.5, 137.6 (d, $^{4}J_{PC}$ = 2.0 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 198.4 (d, $^{2}J_{PC}$ = 7.1 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 125.6 Hz, 2 *cis*-CO), 202.3 (d, $^{2}J_{PC}$ = 19.9 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 139.0 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 214.8 (d, $^{2}J_{PC}$ = 8.4 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 97.3 Hz, *trans*-CO), 360.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 8.6 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 24.3 ($^{1}J_{WP}$ = 249.9 Hz). ***trans*-13a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.25 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.57 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.05 – 7.51 (m, 17H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.9 (CH_3), 18.0 (CH_2), 125.2, 126.3, 127.1, 128.8, 129.3 ($ArC_{cis/trans}$), 129.3, 129.6 (d, $^{3}J_{PC}$ = 10.4 Hz, $ArC\text{-}Cl_{cis/trans}$), 131.1, 131.4 (d, $^{3}J_{PC}$ = 1.4 Hz, $^{2}J_{WC}$ = 25.5 Hz, $C_{ßcis/trans}$), 132.8, 133.2 ($ArC_{cis/trans}$), 134.7, 134.9 (d, $^{2}J_{PC}$ = 13.4 Hz, $ArC\text{-}Cl_{cis/trans}$), 135.3, 135.6 (d, $^{1}J_{PC}$ = 20.9 Hz, $ArC\text{-}Cl_{cis/trans}$), 132.8, 133.2 ($ArC_{cis/trans}$), 137.5, 137.6 (d, $^{4}J_{PC}$ = 2.0 Hz, $ArC\text{-}Cl_{cis/trans}$), 199.4 (d, $^{2}J_{PC}$ = 6.5 Hz, 4 CO), 355.4 (d, $^{2}J_{PC}$ = 12.6 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 18.8 ($^{1}J_{WP}$ = 185.9 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 791 (4) [$(M)^+$], 763 (90) [$(M\text{-}CO)^+$], 735 (100) [$(M\text{-}2CO)^+$], 679 (73) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** $λ_{max}$ (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 313 (4.449). **Analyse**: $C_{32}H_{22}Cl_3O_4PW$ × 0.5 Pentan (791.71+36.08) berechnet: C, 50.06; H, 3.41: gefunden: C, 50.73; H, 3.28.

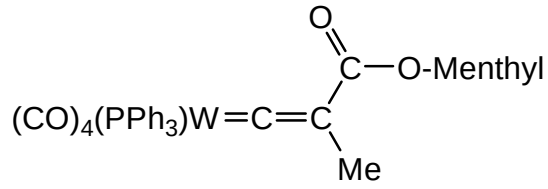
Tetracarbonyl[ethyl(methyloxycarbonyl)vinyliden](trimethylphosphan)wolfram (14a)



Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-14a**/***trans*-14a** wird NMR-spektroskopisch zu 4 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die PMe_3-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: grünes Öl, das sich bei 35 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 9 : 1. **Ausbeute**: 0.48 g (1.0 mmol, 25% bezogen auf [$(CO)_5W(PMe_3)$]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2055 s, 1967 s, 1942 vs cm^{-1}. ***cis*-14a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.10 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.69 (d, $^2J_{PH}$ = 8.7 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 2.16 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 3.64 (s, 3H, OCH_3). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 15.5 (CH_3), 17.7 (CH_2), 21.0 (d, $^1J_{PC}$ = 30.1 Hz, $P(CH_3)_3$), 51.0 (OCH_3), 123.7 (s br, $^2J_{WC}$ = 26.6 Hz, $C_ß$), 167.9 (CO_2CH_3), 198.4 (d, $^2J_{PC}$ = 7.8 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.3 Hz, 2 *cis*-CO), 202.7 (d, $^2J_{PC}$ = 15.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 138.6 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 210.1 (d, $^2J_{PC}$ = 9.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 88.7 Hz, *trans*-CO), 348.3 (d, $^2J_{PC}$ = 8.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.7 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D6]-Aceton, 248 K): δ = -34.2 ($^1J_{WP}$ = 236.1 Hz). ***trans*-14a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 1.10 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 1.65 (d, $^2J_{PH}$ = 7.7 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 2.21 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 3.64 (s, 3H, OCH_3). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 14.9 (CH_3), 17.9 (CH_2), 20.5 (d, $^1J_{PC}$ = 27.0 Hz, $P(CH_3)_3$), 50.9 (OCH_3), 120.2 (d, $^3J_{PC}$ = 10.7 Hz, $C_ß$), 169.4 (CO_2CH_3), 198.7 (d, $^2J_{PC}$ = 7.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.5 Hz, 4 CO), 342.7 (d, $^2J_{PC}$ = 10.2 Hz, $C_α$). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = -42.5 ($^1J_{WP}$ = 167.4 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 484 (18) [$(M)^+$], 456 (89) [$(M\text{-}CO)^+$], 400 (100) [$(M\text{-}3CO)^+$], 372 (40) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** $λ_{max}$ (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 370 (3.626). **Analyse**: $C_{13}H_{17}O_6PW$ (484.10) berechnet: C, 32.25; H, 3.54. gefunden: C, 32.23; H, 3.52.

Tetracarbonyl[(-)menthyloxycarbonyl(methyl)vinyliden](triphenylphosphan)wolfram (15a)



Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-15a**/***trans*-15a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die PPh_3-Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum).

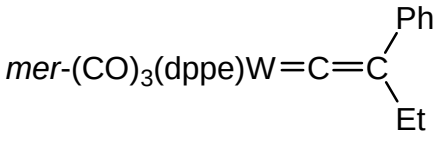
Habitus: rotes Öl, das sich bei 88 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 1 : 2. **Ausbeute**: 0.90 g (1.16 mmol, 29% bezogen auf $[(CO)_5(PPh_3)W]$). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2056 s, 1967 m, 1938 vs cm^{-1}. ***cis*-15a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 0.71 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, H_9), 0.72 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, H_{10}), 0.80 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 3H, CH_3), 0.84 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H, H_7), 0.99 (m, 2H, H_5), 1.32 (m, 2H, H_3, H_8), 1.61 (m, 2H, H_2), 1.77 (s, 3H, CH_3), 1.91 (m, 3H, H_6 H_4), 2.01 (q, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H, CH_2), 3.64 (m, 1H, H_1), 7.44 – 7.71 (m, 15H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 9.4 (CH_3), 17.6 (C_9), 22.1 (C_{10}), 23.4 (C_7), 24.9 (C_5), 27.8 (C_8), 33.2 (C_3), 36.1 (C_4), 43.2 (C_2), 49.1 (C_6), 75.3 (C_1), 130.7, 130.9 (d, $^3J_{PC}$ = 9.9 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 131.3, 131.4 s br, $C_{ß cis/trans}$), 132.5, 132.7 (d, $^4J_{PC}$ = 2.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 134.7, 135.1 (d, $^2J_{PC}$ = 12.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$) 135.9, 136.4 (d, $^1J_{PC}$ = 37.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 169.7 (COOR), 199.0 (d, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, 2 *cis*-CO), 203.9 (d, $^2J_{PC}$ = 18.9 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 210.6 (d, $^2J_{PC}$ = 8.1 Hz, *trans*-CO), 350.7 (d, $^2J_{PC}$ = 8.5 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 25.0 ($^1J_{WP}$ = 250.6 Hz). ***trans*-15a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): 0.71 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, H_9), 0.72 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, H_{10}), 0.79 (t, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 3H, CH_3), 0.84 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H, H_7), 0.99 (m, 2H, H_5), 1.32 (m, 2H, H_3, H_8), 1.61 (m, 2H, H_2), 1.77 (s, 3H, CH_3), 1.91 (m, 3H, H_6 H_4), 2.01 (q, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H, CH_2), 3.64 (m, 1H, H_1), 7.44 – 7.71 (m, 15H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 248 K): δ = 8.6 (CH_3), 17.4 (C_9), 22.0 (C_{10}), 23.38 (C_7), 24.8 (C_5), 27.6 (C_8), 33.1 (C_3), 36.0 (C_4), 43.0 (C_2), 48.6 (C_6), 74.5 (C_1), 130.7, 130.9 (d, $^3J_{PC}$ = 9.9 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 131.3,

131.4 s br, $C_{ß cis/trans}$), 132.5, 132.7 (d, $^4J_{PC}$ = 2.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 134.7, 135.1 (d, $^2J_{PC}$ = 12.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$) 135.9, 136.4 (d, $^1J_{PC}$ = 37.2 Hz, $PArC_{cis/trans}$), 168.9 (COOR), 200.0 (d, $^2J_{PC}$ = 7.2 Hz, 4 CO), 343.3 (d, $^2J_{PC}$ = 13.1 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton, 248 K): δ = 18.1 ($^1J_{WP}$ = 176.3 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 781 (1) [$(M)^+$], 753 (2) [$(M\text{-}CO)^+$], 725 (3) [$(M\text{-}2CO)^+$], 586 (13) [$(M\text{-}2CO\text{-}C_{10}H_{19})^+$], 559 (7) [$(M\text{-}C_{14}H_{22}O_2)^+$], 503 (21) [$(M\text{-}2CO\text{-}C_{14}H_{22}O_2)^+$], 446 (19) [$(PPh_3W)^+$], 324 (21) [$(M\text{-}2CO\text{-}C_{10}H_{19}\text{-}PPh_3)^+$], 262 (42) [$(PPh_3)^+$], 183 (33) [$(W)^+$]. $C_{36}H_{37}O_6PW$ (780.51).

7.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tricarbonyl(bisphosphan)vinylidenwolfram/chrom-Komplexe

Eine Lösung von 4 mmol des entsprechenden Alkins in 40 mL THF wird bei -80 °C tropfenweise mit 2.5 mL ^{n}BuLi (4 mmol; 1.6 M in ^{n}Hexan) versetzt und die resultierende Lösung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4 mmol [$(CO)_4W(dppe)$] in THF (bei -20°C bestrahlt) zugegeben und 5 min bei -80 °C gerührt. Nach einer Stunde weiteren Rührens bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 40 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 0 °C 0.76 g (4 mmol) Ethylmeerweinsalz zugegeben. Nach 1 h Rühren, wird bei 0 °C über Kieselgel filtriert (Eluent: CH_2Cl_2), das Lösungsmittel bei 0 °C im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt bei -20 °C an Kieselgel chromatographiert.

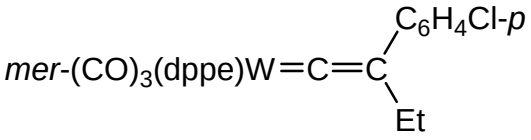
mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan]-(tricarbonyl)[ethyl(phenyl)vinyliden)]wolfram (16a)



fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1900 s, 1804 s; ν(C≡C) 2046 w cm^{-1}.

16a: **Habitus:** grünes Öl, das sich bei 184 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 2 : 3. **Ausbeute**: 1.17 g (1.48 mmol, 37% bezogen auf [$(CO)_4W$(dppe)]). **IR** (Pentan): ν(CO) = 2000 m, 1923 m, 1890 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 1.09 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.44 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_2), 2.65 – 2.79 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 6.74 – 7.70 (m, 25H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 15.6 (CH_3), 19.7 (CH_2), 30.2 (dd, $^1J_{PC}$ = 30.1 Hz, $^2J_{PC}$ = 17.9 Hz, PCH_2CH_2P), 30.8 (dd, $^1J_{PC}$ = 21.5 Hz, $^2J_{PC}$ = 13.8 Hz, PCH_2CH_2P), 123.9, 125.5, 128.5, 136.5 (ArC, $C_{\beta,\text{ überlagert}}$), 129.3, 129.5 (d, $^3J_{PC}$ = 9.9, 9.4 Hz, PArC), 130.8, 131.0 (d, $^4J_{PC}$ = 1.6 Hz, PArC), 132.8, 133.3 (d, $^2J_{PC}$ = 12.3, 12.1 Hz, PArC), 136.4, 137.4 (d, $^1J_{PC}$ = 40.0, 36.2 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.5, 0.9 Hz, PArC), 203.5 (dd, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 4.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.9 Hz, 2 $CO_{\textit{trans}\text{ zueinander}}$), 213.4 (dd, $^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 21.0 Hz, $CO_{\textit{trans}\text{ zu P}}$), 339.6 (dd, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, $^2J_{PC}$ = 16.6 Hz, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 47.0 ($^1J_{WP}$ = 241.6 Hz), 38.0 ($^1J_{WP}$ = 157.1 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 797 (45) [$(M+H)^+$], 769 (100) [$(M-CO+H)^+$], 740 (17) [$(M-2CO)^+$], 712 (5) [$(M-3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 378 (3.954). **Analyse**: $C_{39}H_{34}O_3P_2W$ (796.49) berechnet: C, 58.81; H, 4.30. gefunden: C, 58.50; H, 4.43.

mer-[Bis(diphenylphosphino)-ethan](tricarbonyl)[_p_-chlorphenyl (ethyl)vinyliden)]wolfram (17a)

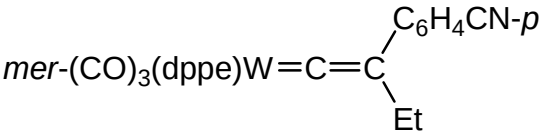


fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1904 s, 1807 s; ν(C≡C) 2047 w cm^{-1}.

17a: **Habitus:** grünes Öl, das sich bei 161 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 2 : 3. **Ausbeute**: 1.52 g (1.84 mmol, 46% bezogen auf [$(CO)_4W$(dppe)]). **IR** (THF): ν(CO) = 2002 m, 1925 m, 1892 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.16 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.45 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_2), 2.67 – 2.80 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 7.06 – 7.69 (m, 24H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 14.9 (CH_3), 19.0 (CH_2), 29.6 (dd, $^1J_{PC}$ = 28.6 Hz, $^2J_{PC}$ = 17.5 Hz, PCH_2CH_2P), 30.2 (dd, $^1J_{PC}$ = 24.8 Hz, $^2J_{PC}$ = 13.8

Hz, 2H, PCH_2CH_2P), 126.1, 128.2, 128.5, 134.9 (ArC, $C_{\beta,\ überlagert}$), 129.0, 129.1 (d, $^3J_{PC}$ = 9.9, 9.6 Hz, PArC), 130.6, 130.8 (d, $^4J_{PC}$ = 1.7, 1.8 Hz, PArC), 132.2, 132.6 (d, $^2J_{PC}$ = 12.3, 12.0 Hz, PArC), 135.2, 136.0 (d, $^1J_{PC}$ = 41.6, 37.0 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.6, 1.0 Hz, PArC), 202.9 (dd, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 4.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 128.2 Hz, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 212.2 (dd, $^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 21.0 Hz, $CO_{trans\ zu\ P}$), 337.4 (dd, $^2J_{PC}$ = 7.1 Hz, $^2J_{PC}$ = 16.0 Hz, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 44.9 ($^1J_{WP}$ = 241.6 Hz), 35.8 ($^1J_{WP}$ = 155.31 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 830 (100) [$(M)^+$], 802 (89) [$(M\text{-}CO)^+$], 774 (29) [$(M\text{-}2CO)^+$], 746 (5) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 384 (4.111). **Analyse**: $C_{39}H_{33}ClO_3P_2W$ (830.94) berechnet: C, 56.37; H, 4.00. gefunden: C, 56.81; H, 4.23.

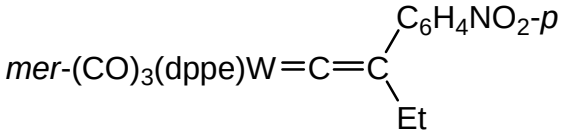
mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan]-(tricarbonyl)[_p_-cyanophenyl-(ethyl)vinyliden)]wolfram (18a)



fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1898 s, 1816 s; ν(C≡C) 2030 w cm^{-1}.

18a: **Habitus:** rot-orangefarbenes Öl, das sich bei 124 – 126 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 1 : 4. **Ausbeute**: 1.84 g (2.24 mmol, 56% bezogen auf [$(CO)_4W(dppe)$]). **IR** (THF): ν(CO) = 2007 w, 1927 s, 1897 w, cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.06 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.44 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_2), 2.65 – 2.79 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 6.15 – 7.76 (m, 25H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 15.2 (CH_3), 19.3 (CH_2), 29.5 – 30.1 (m, PCH_2CH_2P), 120.5 (CN), 123.3 – 136.3 (ArC, $C_ß$), 203.0 (br dd, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 213.0 (br dd, $CO_{trans\ zu\ P}$), 335.3 (br dd, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 44.9 ($^1J_{WP}$ = 223.3Hz), 35.6 ($^1J_{WP}$ = 150.9 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 821 (45) [$(M+H)^+$], 769 (100) [$(M\text{-}CO+H)^+$], 740 (17) [$(M\text{-}2CO)^+$], 712 (5) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 441 (3.810). **Analyse**: $C_{40}H_{33}NO_3P_2W \times 0.5\ CH_2Cl_2$ (821.50+42.47) berechnet: C, 56.00; H, 3.99; N, 1.63. gefunden: C, 56.64; H, 4.00; N, 1.58.

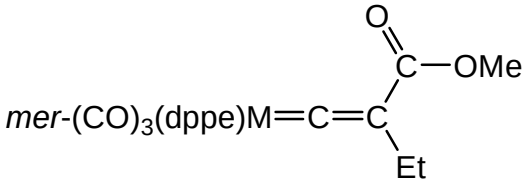
mer-[Bis(diphenylphosphino)-ethan](tricarbonyl)[ethyl(_p_-nitro-phenyl)vinyliden]-wolfram (19a)



fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1899 vs, 1810 s; ν(C≡C) 2034 w cm^{-1}.

19a: **Habitus:** violettes Öl, das sich bei 104 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 2 : 3. **Ausbeute**: 0.60 g (0.72 mmol, 18% bezogen auf $[(CO)_4W(dppe)]$). **IR** (THF): ν(CO) = 2007 m, 1934 m, 1902 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $[D_2]$-Methylenchlorid): δ = 1.14 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 2.46 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_2), 2.67 – 2.81 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 6.88 – 7.96 (m, 24H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, $[D_2]$-Methylenchlorid): δ = 15.2 (CH_3), 19.6 (CH_2), 30.0 – 30.4 (m, PCH_2CH_2P), 123.3, 123.9, 142.9, 146.1 (ArC, $C_{\beta,\text{ überlagert}}$), 129.1, 129.3 (d, $^3J_{PC}$ = 9.9, 9.7 Hz, PArC), 130.9, 131.1 (d, $^4J_{PC}$ = 1.6, 1.9 Hz, PArC), 132.2, 132.6 (d, $^2J_{PC}$ = 12.2, 11.9 Hz, PArC), 134.7, 135.1 (d, $^1J_{PC}$ = 41.0, 36.2 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.4 Hz, PArC) 202.8 (dd, $^2J_{PC}$ = 4.7 Hz, $^2J_{PC}$ = 6.8 Hz, 2 $CO_{trans\ \text{zueinander}}$), 211.7 (dd, $^2J_{PC}$ = 8.5 Hz, $^2J_{PC}$ = 21.1 Hz, $CO_{trans\ \text{zu P}}$), 334.2 (dd, $^2J_{PC}$ = 7.0 Hz, $^2J_{PC}$ = 16.5 Hz, C_α). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, $[D_8]$-Tetrahydrofuran): δ = 44.8 ($^1J_{WP}$ = 243.0 Hz), 35.3 ($^1J_{WP}$ = 146.8 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 841 (60) [$(M)^+$], 713 (72) [$(M\text{-}CO)^+$], 785 (25) [$(M\text{-}2CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 529 (4.199). **Analyse**: $C_{39}H_{33}NO_5P_2W$ (841.49) berechnet: C, 55.67; H, 3.95; N, 1.66. gefunden: C, 55.46; H, 4.47; N, 1.37.

mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan]-(tricarbonyl)[ethyl(methyloxycarbo-nyl)vinyliden]wolfram (20a)

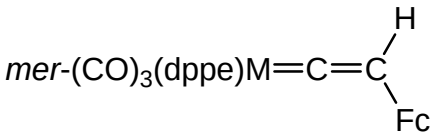


fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1904 vs, 1822 s; ν(C≡C) 2031 w cm^{-1}.

20a: **Habitus:** orangefarbenes Öl, das sich bei 62 – 70 °C zersetzt. Säulenchromatographie: THF/Pentan 2 : 1. **Ausbeute**: 1.8 g (2.32 mmol, 58% bezogen auf $[(CO)_4W(dppe)]$). **IR** (THF): ν(CO) = 2010 m, 1934 m, 1903 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $[D_8]$-Tetrahydrofuran): δ = 1.10 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_3),

2.24 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH_2), 2.70 – 2.88 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 3.28 (s, 3H, OCH_3), 7.34 (m, 13H, ArH), 7.50 (m, 4H, ArH), 7.80 (m, 3H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 16.4 (CH_3), 20.1 (CH_2), 28.7 (dd, $^{1}J_{PC}$ = 26.0 Hz, $^{2}J_{PC}$ = 16.6 Hz, PCH_2CH_2P), 30.4 (dd, $^{1}J_{PC}$ = 24.3 Hz, $^{2}J_{PC}$ = 12.7 Hz, PCH_2CH_2P), 48.8 (OCH_3), 129.3, 129.6 (d, $^{3}J_{PC}$ = 10.0 Hz, 9.5 Hz, PArC), 131.0 (d, $^{4}J_{PC}$ = 2.4, 1.9 Hz, PArC, $C_{ß,\ überlagert}$), 132.8, 133.2 (d, $^{2}J_{PC}$ = 12.3 Hz, PArC), 135.9, 136.3 (d, $^{1}J_{PC}$ = 42.9, 37.2 Hz, $^{4}J_{PC}$ = 1.7, 1.0 Hz, PArC), 168.3 (CO_2CH_3), 203.3 (dd, $^{2}J_{PC}$ = 7.0 Hz, $^{2}J_{PC}$ = 4.6 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 126.3 Hz, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 211.3 (dd, $^{2}J_{PC}$ = 20.9 Hz, $^{2}J_{PC}$ = 9.1 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 143.0, $CO_{trans\ zu\ P}$), 334.3 (dd, $^{2}J_{PC}$ = 17.2 Hz, $^{2}J_{PC}$ = 7.3 Hz, $C_α$). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_8]-Tetrahydrofuran): δ = 44.4 ($^{1}J_{WP}$ = 244.2 Hz), 35.0 ($^{1}J_{WP}$ = 148.2 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 777 (8) [(M-H)$^+$], 749 (100) [(M-H-CO)$^+$], 693 (67) [(M-H-3CO)$^+$]. **UV-Vis** $λ_{max}$ (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 319 (4.357). **Analyse**: $C_{35}H_{32}O_5P_2W$ (778.43) berechnet: C, 53.98; H, 4.14. gefunden: C, 54.90; H, 4.94.

mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan]-(tricarbonyl)[ferrocenylvinyliden]-wolfram (21a)



Durchführung: 21a wird auch erhalten bei der Zugabe von Ethinylferrocen zu einer Lösung von [$(CO)_3$(dppe)W(THF)] bei -80 °C, Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für 1 Stunde.

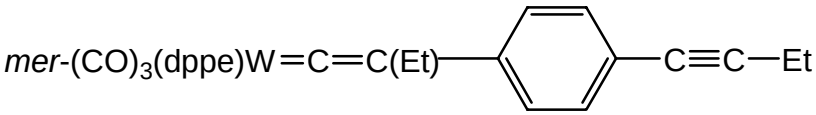
21a: Habitus: gelber Feststoff. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 2 : 3. **Ausbeute**: 1.44 g (1.6 mmol, 40% bezogen auf [$(CO)_4$W(dppe)]). **Schmelzpunkt**: 71 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO): 2000 m, 1922 m, 1884 vs. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 2.67 – 2.81 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 4.07 (t, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H, FcH), 4.12 (s, 5H, FcH), 4.18 (t, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H, FcH), 4.60 (dd, $^{4}J_{PH}$ = 2.8 Hz, $^{4}J_{PH}$ = 4.9 Hz, CHFc), 7.42 (m, 3H, ArH), 7.56 (m, 1H, ArH), 7.72 (m, 1H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 28.1 – 31.1 (m, PCH_2CH_2P), 69.2, 70.4, 72.1, 73.8 (FcC), 112.2 (d, $^{3}J_{PC}$ = 12.4 Hz, $C_ß$), 129.0, 129.1 (d, $^{3}J_{PC}$ = 9.9, 9.5 Hz, PArC), 130.5, 130.7 (d, $^{4}J_{PC}$ = 1.9 Hz, PArC), 132.1, 132.2 (d, $^{2}J_{PC}$ = 12.1,

12.4 Hz, PArC), 135.7, 136.3 (d, $^1J_{PC}$ = 42.0, 37.2 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.8, 1.9 Hz, PArC), 203.2 (dd, $^2J_{PC}$ = 7.0 Hz, $^2J_{PC}$ = 4.4 Hz, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 212.8 (dd, $^2J_{PC}$ = 8.6 Hz, $^2J_{PC}$ = 21.0 Hz, $CO_{trans\ zu\ P}$), 337.8 (dd, $^2J_{PC}$ = 7.7 Hz, $^2J_{PC}$ = 15.7 Hz, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 46.5 ($^1J_{WP}$ = 241.6 Hz), 36.8 ($^1J_{WP}$ = 160.7 Hz). **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 312 (4.274). **MS** [FAB, m/z (%)] = 876 (36) [$(M)^+$], 847 (100) [$(M\text{-}CO\text{-}H)^+$], 791 (35) [$(M\text{-}3CO\text{-}H)^+$]. **Analyse**: $C_{41}H_{34}FeO_3P_2W$ (876.36) berechnet: C 56.91, H 3.91; gefunden: C 56.92, H 3.98.

Umsetzung von 1 mmol **21a** mit 1 mmol Ethylmeerweinsalz (0.19 g) bei 0°C und 1 h Rühren liefert nach Filtration über Kieselgel (Eluent: PE/CH_2Cl_2) den Carbin-Komplex [*mer*-$(CO)_3$(dppe)W≡CCHEtFc][BF_4]. Dieser wurde anhand seines IR-Spektrums und seines Massenspektrums nachgewiesen.

[*mer*-$(CO)_3$(dppe)W≡CCHEtFc][BF_4]: **Habitus:** gelber Feststoff. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO): 2083 m, 2008 vs. **MS** [FAB, m/z (%)] = 992 (76) $[(M)^+]$, 916 (12) $[(M\text{-}4F)^+]$, 807 (100) $[(M\text{-}Fc)^+]$. $C_{43}H_{39}BF_4FeO_3P_2W$ (992.23).

mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan][*p*-but-1-inylphenyl(ethyl)vinyliden]-(tricarbonyl)wolfram (22a)

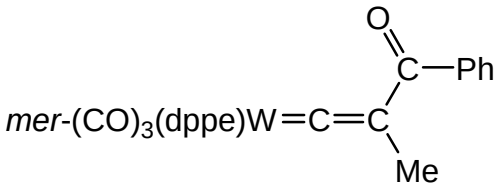


fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1900 s, 1802 s; ν(C≡C) 2047 w cm^{-1}.

22a: **Habitus:** braungelbes Öl, das sich bei 101 °C zersetzt. Säulenchromatographie: Pentan/CH_2Cl_2 1 : 4. **Ausbeute**: 0.05 g (1.48 mmol, 37% bezogen auf [$(CO)_4$W(dppe)]). **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2003 m, 1929 m, 1888 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.12 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_3), 1.20 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 3H, CH_3), 2.41 (q, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 2.46 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_2), 2.70 – 2.74 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 7.09 – 7.67 (m, 24H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 13.5 (CH_3), 14.3 (CH_3), 15.4 (CH_2), 19.4 (CH_2), 29.7 – 30.8 (m, PCH_2CH_2P), 80.8 (*C*≡C), 90.6 (C≡*C*), 129.0,

129.1 (d, $^3J_{PC}$ = 10.0, 9.57 Hz, PArC), 130.6, 130.8 (d, $^4J_{PC}$ = 1.6, 1.9 Hz, PArC), 132.2, 132.6 (d, $^2J_{PC}$ = 12.1, 12.0 Hz, PArC), 135.3, 136.1 (d, $^1J_{PC}$ = 40.0, 35.7 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.6, 1.2 Hz, PArC), 203.3 (br dd, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 212.6 (br dd, $CO_{trans\ zu\ P}$), 338.6 (br dd, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid): δ = 45.9 ($^1J_{WP}$ = 241.3 Hz), 36.9 ($^1J_{WP}$ = 153.1 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 849 (28) [(M)$^+$], 820 (100) [(M-C_2H_5)$^+$], 792 (32) [(M-C_2H_5-CO)$^+$], 764 (21) [(M-C_2H_5-2CO)$^+$], 736 (11) [(M-C_2H_5-3CO)$^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 402 (3.902). **Analyse**: $C_{43}H_{38}O_3P_2W$ (848.57) berechnet: C, 60.86; H, 4.51. gefunden: C, 60.65; H, 4.50.

mer-[Bis(diphenylphosphino)ethan]-(tricarbonyl)[methyl(benzoyl)vinyliden)]wolfram (24a)



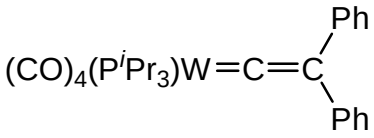
Durchführung: analog 4.3.6. Verwendung von 1 mmol Benzoylchlorid anstelle von Ethylmeerweinsalz.

fac-Acetylid-Komplex: **IR** (THF): ν(CO): 1900 s, 1798 s; ν(C≡C) 2047 w.

24a: **Habitus:** rotes Öl, das sich bei 81 °C zersetzt. Säulenchromatographie: THF/CH_2Cl_2 1 : 4. **Ausbeute**: 0.59 g (0.73 mmol, 73% bezogen auf 1 mmol [$(CO)_4$W(dppe)]). **IR** (THF): ν(CO) = 2013 m, 1927 m, 1902 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid): δ = 1.76 (s, 3H, CH_3), 2.52 – 2.56 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 7.02 – 7.70 (m, 25H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid): δ = 15.5 (CH_3), 29.7 (dd, $^1J_{PC}$ = 24.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 12.0 Hz, PCH_2CH_2P), 30.1 (dd, $^1J_{PC}$ = 29.0 Hz, $^2J_{PC}$ = 12.5 Hz, PCH_2CH_2P), 126.0 – 143.7 (ArC; $C_{\beta,\ überlagert}$), 129.1, 129.3 (d, $^3J_{PC}$ = 10.0, 9.5 Hz, PArC), 130.9, 131.0 (d, $^4J_{PC}$ = 1.8, 2.0 Hz, PArC), 132.1, 132.5 (d, $^2J_{PC}$ = 12.2, 12.1 Hz, PArC), 134.4, 134.7 (d, $^1J_{PC}$ = 43.0, 37.4 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.7, 1.2 Hz, PArC), 193.9 (COPh), 203.2 (dd, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, $^2J_{PC}$ = 5.0 Hz, 2 $CO_{trans\ zueinander}$), 209.6 (dd, $^2J_{PC}$ = 21.4 Hz, $^2J_{PC}$ = 8.5 Hz, $CO_{trans\ zu\ P}$), 335.8 (dd, $^2J_{PC}$ = 17.5 Hz, $^2J_{PC}$ = 7.0 Hz, C_α). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid): δ = 44.0 ($^1J_{WP}$ = 243.2 Hz), 34.0 ($^1J_{WP}$ = 142.7 Hz). **MS** [FAB,

m/z (%)] = 810 (24) [$(M)^+$], 782 (33) [$(M\text{-}CO)^+$], 754 (100) [$(M\text{-}2CO)^+$], 726 (87) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 404 (3.780). **Analyse**: $C_{39}H_{32}O_4P_2W$ (810.48) berechnet: C, 57.80; H, 3.98. gefunden: C, 56.49; H, 4.27.

Tetracarbonyl[diphenylvinyliden](tri-*iso*-propylphosphan)wolfram (25a)



Durchführung: analog 4.3.5. Verwendung von 4 mmol Diphenyliodoniumchlorid (1.27 g) anstelle von Ethylmeerweinsalz.

Habitus: grünes Öl, das sich bei -60 °C zersetzt. **IR** (Pentan): ν(CO) = 2044 m, 1951 s, 1926 vs cm^{-1}. $C_{27}H_{31}O_4PW$ (634.36).

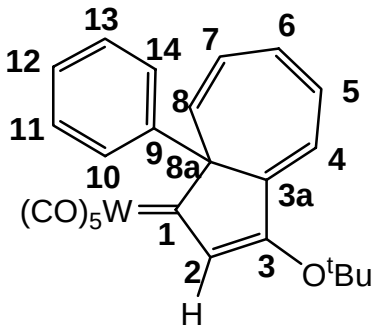
Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung konnten keine weiteren exp. Daten erhalten werden.

7.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reaktion von Pentacarbonylvinylidenwolfram- und chrom-Komplexen mit Alkoxyacetylenen

Alkoxyacetylen (2 mmol: 0.23 mL *tert*-Butyloxyacetylen; 0.36 g Adamantyloxyacetylen) wird bei -30 °C zu einer frisch hergestellten Lösung der Pentacarbonyl(vinyliden)wolfram/chrom-Komplexe (siehe oben) gegeben. Die Reaktionslösung wird bei -30 °C auf ca. 10 ml eingeengt. Die Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktionszeiten liegen für die Wolfram-Komplexe bei -30 °C bei 24h. Der Chrom-Komplex **1b** reagiert mit *tert*-Butyloxyacetylen bei -30 °C innerhalb von 5 Tagen. Mit Adamantyloxyacetylen reagieren die Chrom-Komplexe bei 0 °C innerhalb von 6h. Die grünen Lösungen färben sich dabei dunkelviolett (M = W) bzw. blauviolett (M = Cr). Das Lösungsmittel wird bei -30 °C im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand wird bei -50 °C säulenchromatographisch an Kieselgel einmal mit Petrolether/CH_2Cl_2-Gemischen und ein zweites Mal mit Petrolether/Ether-

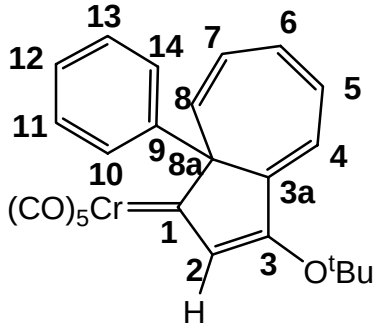
Gemischen gereinigt. Die erhaltenen Azulenyliden-Komplexe zersetzen sich bei Raumtemperatur. Aufgrund dieser Thermolabilität konnten keine Elementaranalysen angefertigt werden.

Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (26a)



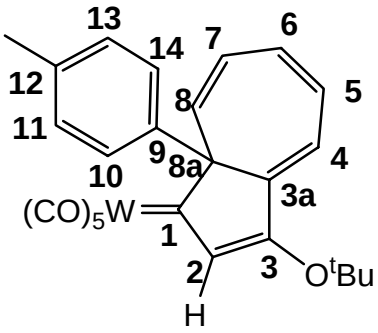
Habitus: violettes Öl. **Ausbeute**: 0.22 g (0.38 mmol, 19% bezogen auf *tert*-Butyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2055 m, 1954 s, 1938 m, 1920 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.67 (s, 9H, CH_3), 6.25 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.4 Hz, 1H, 5-H), 6.58 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.5 Hz, 1H, 7-H), 6.61 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 1H, 4-H), 6.67 (d, $^3J_{HH}$ = 10.0 Hz, 1H, 8-H), 6.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, 1H, 6-H), 7.12 (m, 5H, PhH), 7.62 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 27.8 (CH_3), 70.9 (C-8a), 87.1 (O*C*(CH_3)$_3$), 118.2 (C-4), 126.4 (C12), 127.0 (C-7), 127.3 (C-10, -11, -13, -14), 128.2 (C-5), 136.9 (C-6), 137.3 (C-8), 139.6 (C-3a), 140.5 (C-9), 141.0 (C-2), 176.2 (C-3), 198.1 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.2 Hz), 208.0 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 122.9 Hz), 309.0 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 544 (8) [(M-2CO)$^+$], 516 (47) [(M-3CO)$^+$], 488 (92) [(M-4CO)$^+$], 460 (30) [(M-5CO)$^+$], 432 (76) [(M-4CO-C_4H_8)$^+$], 404 (100) [(M-5CO-C_4H_8)$^+$]. $C_{25}H_{20}O_6W$ (600.28).

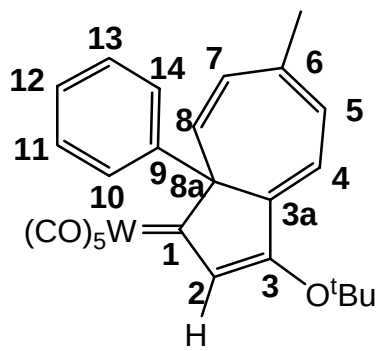
Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (26b)



Habitus: blaues Öl. **Ausbeute**: 0.13 g (0.28 mmol, 14% bezogen auf tert-Butyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2045 m, 1956 s, 1946 m, 1925 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.67 (s, 9H, $(CH_3)_3$), 6.28 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, 5-H), 6.40 (d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1H, 4-H), 6.60 ($dd_{überlagert}$ und $d_{überlagert}$, 2H, 7-H ,8-H), 6.67 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, 6-H), 7.11 (m, 5H, PhH), 7.72 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 27.8 ($(CH_3)_3$), 70.6 (C-8a), 86.7 ($OC(CH_3)_3$), 116.8 (C-4), 126.4 (C-12), 127.0 (C-7), 127.2 (C-10, -11, -13, -14), 127.8 (C-5), 136.3 (C-8), 137.0 (C-6), 137.8 (C-9), 138.9 (C-2), 139.9 (C-3a), 172.7 (C-3), 217.3 (*cis*-CO), 228.8 (*trans*-CO), 338.2 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 468 (1) [(M^+)], 412 (8) [(M-2CO)$^+$], 384 (46) [(M-3CO)$^+$], 356 (57) [(M-4CO)$^+$], 328 (100) [(M-5CO)$^+$], 300 (8) [(M-4CO-C_4H_8)$^+$], 272 (57) [(M-5CO-C_4H_8)$^+$]. $C_{25}H_{20}O_6Cr$ (468.43).

Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy-8a-*p*-tolylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (27a) und Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy-6-methyl-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (27´a)

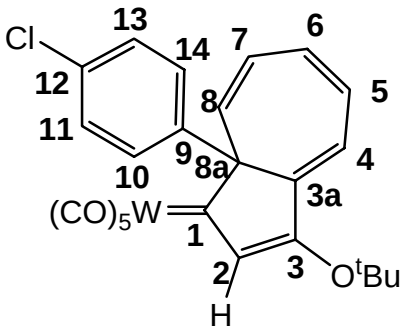


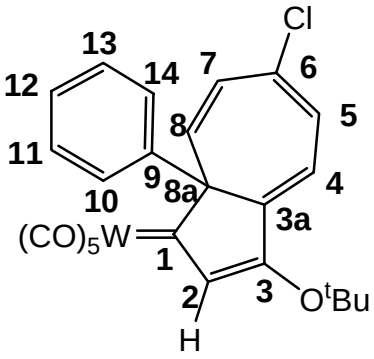


Das Verhältnis der beiden Isomere **27a** : **27´a** wird NMR-spektroskopisch zu 5 : 4 ermittelt (aus den Integralen über die Methyl-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: violettes Öl. **Ausbeute**: 0.29 g (0.47 mmol, 24 % bezogen auf tert. Butoxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2055 m, 1953 s, 1936 m, 1920 s cm^{-1}. **27a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.66 (s, 9H, $(CH_3)_3$), 2.19 (s, 3H, CH_3), 6.24 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 5-H), 6.57 (dd br, 1H, 7-H), 6.59 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1H, 4-H), 6.65 (d, $^3J_{HH}$ = 10.1 Hz, 1H, 8-H), 6.73 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 6-H) , 6.94 – 7.18 (m br, 9H, ArH, beide Isomere), 7.60 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.6 (CH_3), 27.8 ($(CH_3)_3$), 70.7 (C-8a), 87.0 (O*C*$(CH_3)_3$), 118.1 (C-4), 126.3, 127.4, 127.9, 136.0, 134.4, 140.6 (ArC, beide Isomere), 126.9 (C-7), 128.1 (C-5), 136.9 (C-6), 137.3 (C-8), 139.8 (C-3a), 140.9 (C-2), 176.2 (C-3), 198.2 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.3 Hz), 208.0 (*trans*-CO), 309.3 (C-1). **27´a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): 1.66 (s, 3H, (CH_3)), 1.95 (s, 3H, CH_3), 6.03 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H, 5-H), 6.43 (d , $^3J_{HH}$ = 10.3 Hz, 1H, 7-H), 6.52 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H, 4-H), 6.54 (d, $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz, 1H, 8-H), 6.94 – 7.18 (m br, 9H, ArH, beide Isomere), 7.60 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 25.3 (CH_3), 27.8 (CH_3), 70.5 (C-8a), 86.9 (O*C*$(CH_3)_3$), 118.9 (C-4), 125.5 (C-5), 126.3, 127.4, 127.9, 136.0, 134.4, 140.6 (ArC, beide Isomere), 130.2 (C-7), 136.1 (C-8), 139.6 (C-3a), 140.8 (C-2), 148.8 (C-6), 176.9 (C-3), 198.3 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 126.8 Hz), 207.8 (*trans*-CO), 306.1 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 558 (15) [(M-2CO)$^+$], 530 (38) [(M-3CO)$^+$], 502 (90) [(M-4CO)$^+$], 474 (27) [(M-5CO)$^+$], 446 (89) [(M-4CO-C_4H_8)$^+$], 418 (100) [(M-5CO-C_4H_8)$^+$]. $C_{26}H_{22}O_6W$ (614.31).

Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy-8a-*p*-chlorphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (28a) und Pentacarbonyl(3-*tert*-butyloxy 6-chlor-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (28´a)



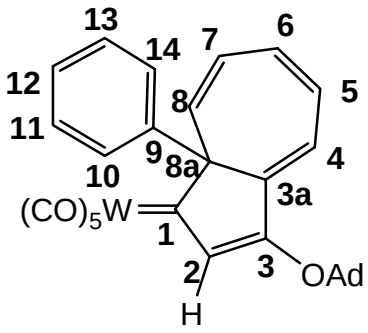


Das Verhältnis der beiden Isomere **28a** : **28´a** wird NMR-spektroskopisch zu 3 : 4 ermittelt (aus den Integralen über die 2-H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: violettes Öl. **Ausbeute**: 0.10 g (0.16 mmol, 8 % bezogen auf tert-Butyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2055 m, 1957 m, 1941 m, 1922 s cm^{-1}. **28a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.66 (s, 9H, CH$_3$), 6.26 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.2 Hz, 1H, 5-H), 6.58 (dd$_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.63 (d$_{überlagert}$, 1H, 4-H), 6.67 (d$_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1H, 8-H), 6.75 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 6-H) , 7.12 – 7.17 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.63 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): 27.8 (CH$_3$), 70.3 (C-8a), 87.3 (O*C*(CH$_3$)$_3$), 118.3 (C-4), 126.8 (C-7), 127.3, 127.4, 127.6, 131.5, 138.4, 140.3 (ArC, beide Isomere), 128.5 (C-5), 136.9 (C-6), 137.1 (C-8), 139.1 (C-3a), 141.2 (C-2), 176.1 (C-3), 198.1 (*cis*-CO), 207.8 (*trans*-CO), 309.3 (C-1). **28´a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.66 (s, 9H, CH$_3$), 6.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 1H, 5-H), 6.54 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H, 4-H), 6.59 (d$_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.66 (d$_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 10.5 Hz, 1H, 8-H), 7.12 – 7.17 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.61 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 27.8 (CH$_3$), 70.6 (C-8a), 87.3 (O*C*(CH$_3$)$_3$), 116.4 (C-4), 127.2 (C-5), 127.3, 127.4, 127.6, 131.5, 138.4, 140.3 (ArC, beide Isomere), 128.5 (C-7), 136.7 (C-8), 140.5 (C-3a), 141.1 (C-2), 141.4 (C-6), 175.4 (C-3), 197.9 (*cis*-CO), 208.0 (*trans*-CO), 308.2 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 578 (19) [(M-2CO)$^+$], 550 (34) [(M-3CO)$^+$], 522 (100) [(M-

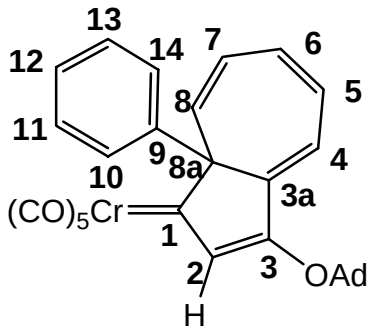
4CO)$^+$], 494 (40) [(M-5CO)$^+$], 466 (97) [(M-4CO-C_4H_8)$^+$], 438 (78) [(M-5CO-C_4H_8)$^+$] $C_{25}H_{19}ClO_6W$ (634.73).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden}wolfram (29a)



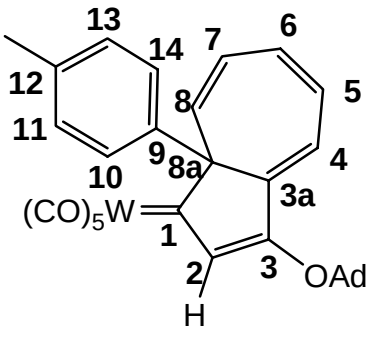
Habitus: violettes Öl. **Ausbeute**: 0.27 g (0.4 mmol, 20% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2055 m, 1953 s, 1942 sh, 1919 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.24 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H, 5-H), 6.57 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.0 Hz, 1H, 7-H), 6.63 (d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1H, 4-H), 6.67 (d, $^3J_{HH}$ = 10.1 Hz, 1H, 8-H), 6.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 6-H), 7.12 (m, 5H, PhH), 7.70 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 30.8 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 41.0 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.7 (C-8a), 86.8 (OAd), 118.2 (C-4), 126.4 (C-12), 127.0 (C-7), 127.3 (C-10, -11, -13, -14), 128.3 (C-5), 136.9 (C-6), 137.3 (C-8), 139.6 (C-3a), 140.7 (C-9), 141.7 (C-2), 176.1 (C-3), 198.2 (*cis*-CO. $^1J_{WC}$ = 127.0 Hz), 208.0 (*trans*-CO), 308.1 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 678 (5) [(M)$^+$], 622 (34) [(M-2CO)$^+$], 584 (48) [(M-3CO)$^+$], 584 (100) [(M-4CO)$^+$], 538 (33) [(M-5CO)$^+$]. $C_{31}H_{26}O_6W$ (678.39).

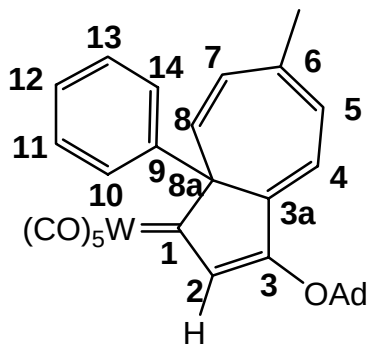
Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (29b)



Habitus: blaues Öl**. Ausbeute**: 0.26 g (0.47 mmol, 24% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2045 s, 1956 m, 1944 m 1923 m cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.28 (dd br, 1H, 5-H), 6.42 (d, $^3J_{HH}$ = 5.7 Hz, 1H, 4-H), 6.60 ($dd_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.60 ($d_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.67 (dd br, 1H, 6-H), 7.11 – 7.54 (m, 5H, PhH), 7.80 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 30.8 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 41.0 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.4 (C-8a), 86.5 (OAd), 116.8 (C-4), 126.4 (C-12), 127.0 (C-7), 127.2 (C-10, -11, 13, -14), 127.8 (C-5), 136.3 (C-8), 137.0 (C-6), 138.4 (C-2), 140.1 (C-3a), 172.6 (C-3), 217.3 (*cis*-CO), 228.8 (*trans*-CO), 337.0 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 546 (3) [$(M)^+$], 518 (1) [$(M\text{-}CO)^+$], 490 (3) [$(M\text{-}2CO)^+$], 462 (40) [$(M\text{-}3CO)^+$], 434 (38) [$(M\text{-}4CO)^+$], 406 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{31}H_{26}O_6Cr$ (546.54).

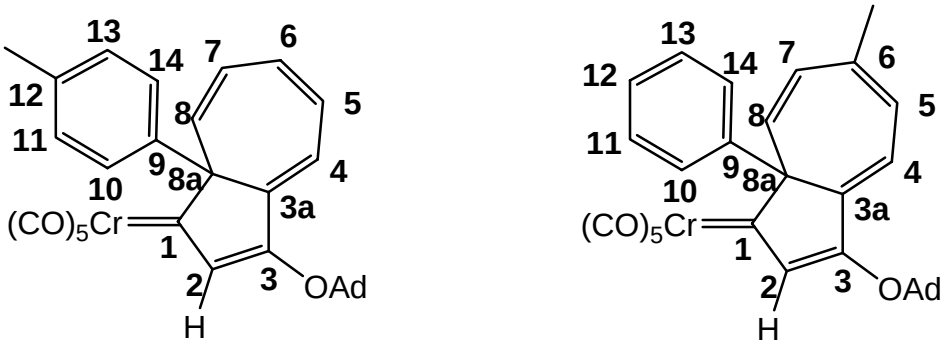
Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-*p*-tolylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (30a) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-methyl-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (30´a)





Das Verhältnis der beiden Isomere **30a : 30´a** wird NMR-spektroskopisch zu 3 : 2 ermittelt (aus den Integralen über die Methyl-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum). **Habitus:** violettes Öl**. Ausbeute**: 0.35 g (0.5 mmol, 25% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2054 s, 1952 s, 1935 m, 1917 s cm^{-1}. **30a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.24 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, 1H, 5-H), 6.56 (dd br, 1H, 7-H), 6.62 (d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1H, 4-H), 6.67 (d, $^3J_{HH}$ = 10.1 Hz, 1H, 8-H), 6.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.7 Hz, 1H, 6-H) , 6.96 – 7.16 (m br, 9H, ArH, beide Isomere), 7.71 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.7 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.5 (C-8a), 86.72 (OAd), 118.1 (C-4), 126.4, 127.4, 128.0, 136.2, 136.5, 140.8 (ArC, beide Isomere), 127.0 (C-7), 128.2 (C-5), 136.9 (C-6), 137.4 (C-8), 139.9 (C-3a), 141.5 (C-2), 176.0 (C-3), 198.34 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.1 Hz), 207.8 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.7 Hz), 308.6 (C-1). **30´a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 1.97 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.04 (d, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 1H, 5-H), 6.44 (d , $^3J_{HH}$ = 10.3 Hz, 1H, 7-H), 6.54 (d br, 1H, 4-H), 6.58 (d, br, 1H, 8-H), 6.96 – 7.16 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.71 (s, 1H, 2-H) **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 25.4 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.3 (C-8a), 86.67 (OAd), 118.9 (C-4), 125.6 (C-5), 126.4, 127.4, 128.0, 136.2, 136.5, 140.8 (ArC, beide Isomere), 130.3 (C-7), 136.2 (C-8), 139.8 (C-3a), 141.5 (C-2), 148.8 (C-6), 176.7 (C-3), 198.29 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.0 Hz), 208.0 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.8 Hz), 305.4 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 692 (3) [$(M)^+$], 636 (61) [$(M\text{-}2CO)^+$], 608 (35) [$(M\text{-}3CO)^+$], 580 (100) [$(M\text{-}4CO)^+$], 552 (28) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{32}H_{28}O_6W$ (692.42).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-*p*-tolylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (30b) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-methyl-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (30´b)

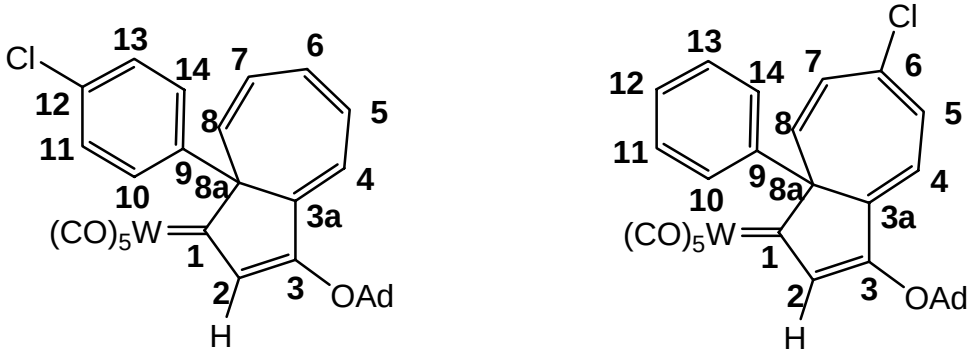


Das Verhältnis der beiden Isomere **30b : 30´b** wird NMR-spektroskopisch zu 2 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Methyl-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: blaues Öl**. Ausbeute**: 0.23 g (0.42 mmol, 21% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2045 s, 1955 s, 1942 m, 1922 s cm^{-1}. **30b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.28 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H, 5-H), 6.40 (d, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, 1H, 4-H), 6.60 ($d_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.60 ($d_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.67 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, 6-H), 6.94 – 7.31 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.79 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.7 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.14 (C-8a), 86.42 (OAd), 116.7 (C-4), 126.3 – 128.9 (ArC, beide Isomere), 126.9 (C-7), 127.7 (C-5), 136.4 (C-8), 137.0 (C-6), 138.5 (C-2), 140.2 (C-3a), 172.6 (C-3), 217.4 (*cis*-CO), 228.2 (*trans*-CO), 337.2 (C-1). **30´b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.00 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.06 (d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1H, 5-H), 6.43 (d , $^3J_{HH}$ = 10.3 Hz, 1H, 4-H), 6.51 (d, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, 1H, 7-H), 6.54 ($d_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.94 – 7.31 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.79 (s, 1H, 2-H) **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 25.1 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 69.99 (C-8a), 86.37 (OAd), 117.4 (C-4), 125.1 (C-5), 126.3 – 128.9 (ArC, beide Isomere),

130.2 (C-7), 135.3 (C-8), 138.5 (C-2), 139.3 (C-3a), 148.9 (C-6), 173.2 (C-3), 217.5 (*cis*-CO), 228.6 (*trans*-CO), 333.6 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 560 (4) [$(M)^+$], 476 (14) [$(M\text{-}3CO)^+$], 448 (27) [$(M\text{-}4CO)^+$], 420 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{32}H_{28}O_6Cr$ (560.57).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-*p*-chlorphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (31a) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-chlor-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (31´a)

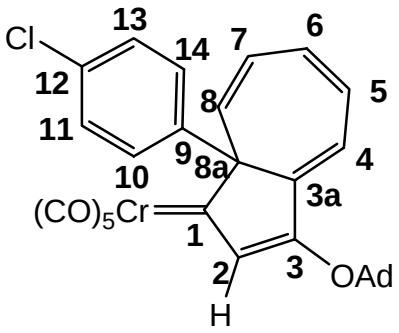


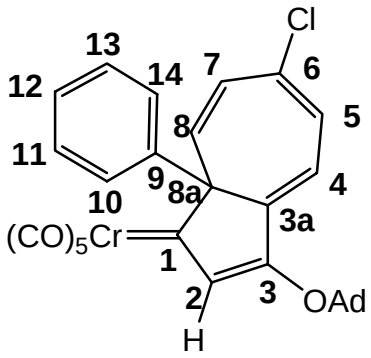
Das Verhältnis der beiden Isomere **31a : 31´a** wird NMR-spektroskopisch zu 5 : 4 ermittelt (aus den Integralen über die 2-H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: violettes Öl**. Ausbeute**: 0.10 g (0.14 mmol, 7% bezogen auf Adamantyloxyacetylen).**IR** (PE): ν(CO) = 2054 m, 1956 m, 1940 m, 1920 m cm^{-1}. **31a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.26 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H, 5-H), 6.57 (dd br, 1H, 7-H), 6.62 (d, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, 1H, 4-H), 6.66 ($d_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1H, 8-H), 6.75 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 6-H) , 6.96 – 7.31 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.71 (s, 1H, 2-H) **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.4 (C-8a), 87.1 (OAd), 118.4 (C-4), 127.2 (C-7), 126.8 – 130.5 (ArC, beide Isomere), 128.2 (C-5), 131.5 (C-12), 136.9 (C-6), 137.1 (C-8), 139.1 (C-3a), 140.5 (C-9), 141.1 (C-2), 175.9 (C-3), 198.9 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.4 Hz), 208.0 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.7 Hz), 308.2 (C-1). **31´a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H,

2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 1H, 5-H), 6.54 (d br , 1H, 4-H), 6.57 ($d_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.66 ($d_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1H, 8-H), 6.96 – 7.31 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.69 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.0 (C-8a), 87.0 (OAd), 116.4 (C-4), 127.3 (C-5), 126.8 – 130.5 (ArC, beide Isomere), 128.5 (C-7), 136.7 (C-8), 138.4 (C-9), 140.4 (C-3a), 141.2 (C-6), 141.4 (C-2), 175.3 (C-3), 198.1 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.6 Hz), 207.8 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.8 Hz), 307.1 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 713 (2) [$(M)^+$], 657 (12) [$(M\text{-}2CO)^+$], 629 (32) [$(M\text{-}3CO)^+$], 601 (100) [$(M\text{-}4CO)^+$], 573 (27) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{31}H_{25}O_6ClW$ (712.84).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-*p*-chlorphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (31b) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-chlor-8a-phenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (31´b)



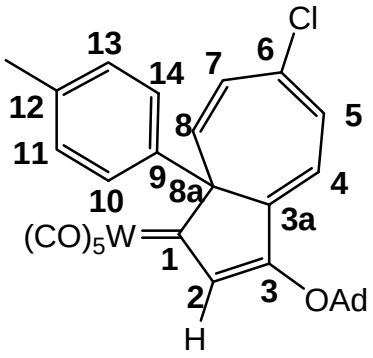


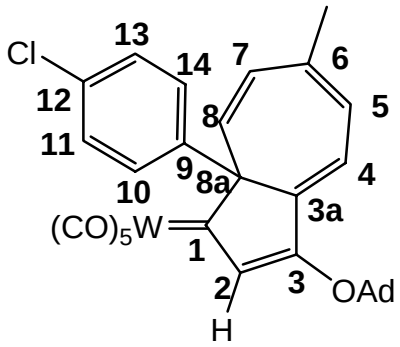
Das Verhältnis der beiden Isomere **31b : 31´b** wird NMR-spektroskopisch zu 3 : 4 ermittelt (aus den Integralen über die Methyl-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: blaues Öl**. Ausbeute**: 0.19 g (0.33 mmol, 17% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2045 s, 1958 m, 1947 m, 1925 m cm^{-1}. **31b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.29 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H, 5-H), 6.42 ($d_{überlagert}$ br, 1H, 4-H), 6.58 ($dd_{überlagert}$ br, 1H, 7-H), 6.58 ($d_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.70 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.4 Hz, 1H, 6-H) ,

6.99 – 7.32 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.81 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 69.7 (C-8a), 86.74 (OAd), 117.0 (C-4), 126.9 (C-7), 126.8 – 132.2 (ArC, beide Isomere), 128.0 (C-5), 131.5 (C-12), 135.8 (C-8), 137.0 (C-6), 138.6 (C-2), 139.8 (C-3a), 172.4 (C-3), 217.1 (*cis*-CO), 228.9 (*trans*-CO), 337.7 (C-1). **31´b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.33 (d, $^{1}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H, 4-H), 6.42 ($d_{überlagert}$ br , 1H, 5-H), 6.59 ($d_{überlagert}$ br, 1H, 7-H), 6.59 (d br, 1H, 8-H), 6.99 – 7.32 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.83 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.0 (C-8a), 86.70 (OAd), 115.1 (C-4), 126.8 (C-5), 126.8 – 132.2 (ArC, beide Isomere), 128.5 (C-7), 136.2 (C-8), 138.6 (C-2), 140.5 (C-3a), 140.7 (C-6), 171.8 (C-3), 217.3 (*cis*-CO), 228.7 (*trans*-CO), 336.4 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 581 (4) [$(M)^+$], 525 (4) [$(M-2CO)^+$], 497 (4) [$(M-3CO)^+$], 469 (41) [$(M-4CO)^+$], 441 (100) [$(M-5CO)^+$]. $C_{31}H_{25}O_6ClCr$ (580.98).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-chlor-8a-*p*-tolylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (32a) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-methyl-8a-*p*-chlorphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)wolfram (32´a)

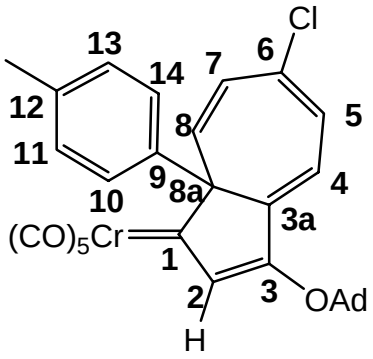


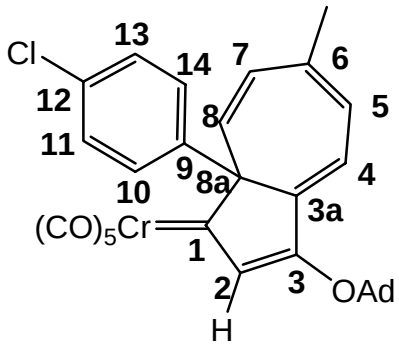


Das Verhältnis der beiden Isomere **32a : 32´a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 2 ermittelt (aus den Integralen über die 2-H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: violettes Öl**. Ausbeute**: 0.07 g (0.01 mmol, 5% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2054 m, 1954 s, 1938 m, 1919 s cm^{-1}. **32a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.23 ($s_{überlagert}$, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 1H, 5-H), 6.53 ($d_{überlagert}$, 1H, 4-H), 6.56 (d, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, 1H, 7-H), 6.65 (d, $^3J_{HH}$ = 10.5 Hz, 1H, 8-H), 6.99 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.69 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.7 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.1 (C-8a), 87.0 (OAd), 116.0 (C-4), 127.2 (C-5), 127.4, 128.2, 128.5, 131.4, 136.0, 136.6 (ArC, beide Isomere), 128.4 (C-7), 137.3 (C-8), 140.5 (C-3a), 141.2 (C-6), 141.7 (C-2), 176.3 (C-3), 198.0 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.0 Hz), 207.8 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.7 Hz), 308.5 (C-1). **32´a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 1.95 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.04 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H, 5-H), 6.42 (d , $^3J_{HH}$ = 10.3 Hz, 1H, 7-H), 6.54 ($d_{überlagert}$, 1H, 4-H), 6.51 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H, 8-H), 7.04 – 7.20 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.68 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 25.3 (CH_3), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 69.8 (C-8a), 86.9 (OAd), 119.0 (C-4), 125.8 (C-5), 127.4, 128.2, 128.5, 131.4, 136.0, 136.6 (ArC, beide Isomere), 130.4 (C-7), 131.4 (C-12), 135.7 (C-8), 136.0 (C-9), 139.5 (C-3a), 141.9 (C-2), 148.8 (C-6), 176.9 (C-3), 198.3 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.3 Hz), 208.0 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 118.8 Hz), 304.2 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 727 (10) [$(M)^+$], 671 (30) [$(M\text{-}2CO)^+$], 615 (100) [$(M\text{-}4CO)^+$]. $C_{32}H_{27}O_6ClW$ (726.87).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-chlor-8a-*p*-tolyl-bicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (32b) und Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-6-methyl-8a-*p*-chlorphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (32´b)



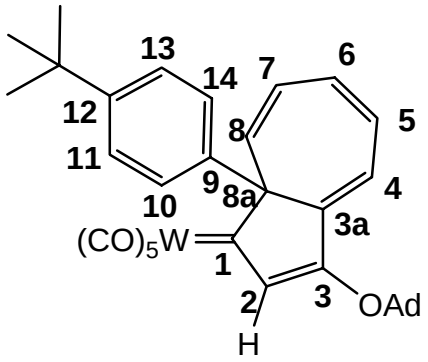


Das Verhältnis der beiden Isomere **32b : 32´b** wird NMR-spektroskopisch zu 2 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die 2-H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum)

Habitus: blaues Öl**. Ausbeute**: 0.10 g (0.17 mmol, 8 % bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2044 m, 1956 s, 1947 s, 1924 m cm^{-1}. **35b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH$_2$), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH$_2$), 2.24 (s, 3H, CH$_3$), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.30 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H, 4-H), 6.42 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H, 5-H), 6.57 (s br, 1H, 7-H), 6.57 (s br, 1H, 8-H), 6.88 – 7.30 (m, 9H, ArH, beide Isomere), 7.83 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 20.7 (CH$_3$), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH$_2$), 40.8 (2-, 6-, 7-CH$_2$), 69.7 (C-8a), 86.7 (OAd), 114.9 (C-4), 126.8 (C-5), 128.1 (C-11, -13), 128.9 (C-10, -14), 128.4 (C-7), 135.9 (C-9), 136.3 (C-8), 136.6 (C-12), 138.6 (C-2), 140.5 (C-3a), 140.7 (C-7), 171.8 (C-3), 217.2 (*cis*-CO), 229.0 (*trans*-CO), 338.1 (C-1). **35´b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.98 (CH$_3$), 1.71 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH$_2$), 2.23 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH$_2$), 2.31 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.07 (d br, 1H, 5-H), 6.33 (d$_{überlagert}$, 1H, 4-H), 6.42 (d$_{überlagert,}$ 1H, 7-H), 6.46 (d$_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.88 -7.30 (m, 94H, ArH, beide Isomere), 7.81 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D$_2$]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 25.0 (CH$_3$), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 35.2 (4-, 9-, 10-CH$_2$), 40.8 (2-, 6-, 7-CH$_2$), 69.4 (C-8a), 86.6 (OAd), 117.7 (C-4), 125.5 (C-5), 128.1 – 129.1 (ArC, beide Isomere), 130.5 (C-7), 131.6 (C-12), 134.8 (C-8), 138.6 (C-2), 139.1 (C-3a), 148.9 (C-

6), 173.1 (C-3), 217.5 (*cis*-CO), 228.5 (*trans*-CO), 333.2 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 595 (2) [$(M)^+$], 539 (5) [$(M\text{-}2CO)^+$], 511 (26) [$(M\text{-}3CO)^+$], 483 (54) [$(M\text{-}4CO)^+$], 455 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{32}H_{27}O_6ClCr$ (595.01).

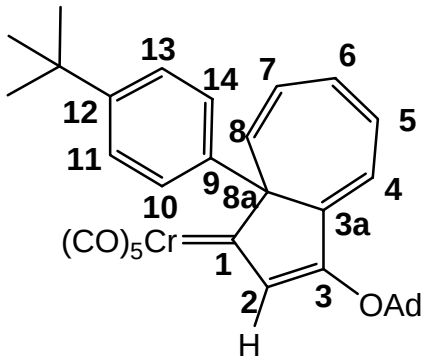
Pentacarbonyl{3-adamantyloxy-8a-*p*-*tert*-butylphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden}wolfram (33a)



Nur Isomer **33a** wurde beobachtet.

Habitus: violettes Öl**. Ausbeute**: 0.41 g (0.57 mmol, 28% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2053 m, 1953 s, 1935 m, 1918 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.15 (s, 9H, $(CH_3)_3$), 1.69 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.21 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.30 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.28 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 5-H), 6.56 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.0 Hz, 1H, 7-H), 6.63 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 1H, 4-H), 6.66 (d, $^3J_{HH}$ = 10.4 Hz, 1H, 8-H), 6.75 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H, 6-H), 7.14 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H, ArH), 7.66 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 30.6 ($(CH_3)_3$), 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 34.0 ($C(CH_3)_3$), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.3 (C-8a), 86.7 (OAd), 118.0 (C-4), 124.2 (C-10, -11, -13, -14), 127.8 (C-7), 128.2 (C-5), 136.75 (C-9), 136.82 (C-6), 137.4 (C-8), 140.5 (C-3a), 141.5 (C-2), 149.1 (C-12), 176.0 (C-3), 198.1 (*cis*-CO, $^1J_{WC}$ = 127.1 Hz), 208.1 (*trans*-CO, $^1J_{WC}$ = 117.8 Hz), 308.5 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 734 (3) [$(M)^+$], 678 (26) [$(M\text{-}2CO)^+$], 650 (44) [$(M\text{-}3CO)^+$], 622 (100) [$(M\text{-}4CO)^+$], 594 (59) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{35}H_{34}O_6W$ (734.50).

Pentacarbonyl(3-adamantyloxy-8a-*p*-*tert*-butylphenylbicyclo[5.3.0]deca-2,3a,5,7-tetraenyliden)chrom (33b)



Nur Isomer **33b** wurde beobachtet.

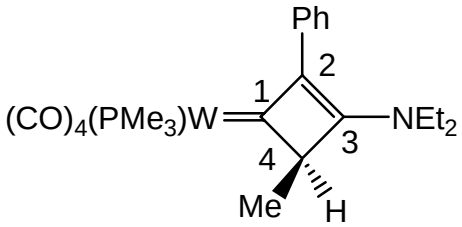
Habitus: blaues Öl**. Ausbeute**: 0.31 g (0.51 mmol, 26% bezogen auf Adamantyloxyacetylen). **IR** (PE): ν(CO) = 2044 m, 1954 s, 1942 m, 1922 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 1.15 (s, 9H, $(CH_3)_3$), 1.69 (s, 6H, 4-, 9-, -10-CH_2), 2.21 (s, 6H, 2-, 6-, -7-CH_2), 2.30 (s, 3H, 3-, 5-, 8-CH), 6.31 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.3 Hz, 1H, 5-H), 6.42 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.0 Hz, 1H, 4-H), 6.58 ($dd_{überlagert}$, 1H, 7-H), 6.58 ($d_{überlagert}$, 1H, 8-H), 6.70 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.o Hz, $^3J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, 6-H), 7.14 (m, 4H, 10-, 11-,13-H, 14-H), 7.76 (s, 1H, 2-H). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 228 K): δ = 30.7 $((CH_3))_3$, 31.0 (3-, 5-, 8-CH), 34.0 ($OC(CH_3)_3$), 35.2 (4-, 9-, 10-CH_2), 40.8 (2-, 6-, 7-CH_2), 70.1 (C-8a), 86.3 (OAd), 116.6 (C-4), 124.2 (C-10, -11, -13, -14), 126.8 (C-7), 127.8 (C-5), 136.1 (C-9), 136.5 (C-8), 136.8 (C-8), 138.0 (C-2), 139.9 (C-3a), 149.2 (C-12), 172.5 (C-3), 217.3 (*cis*-CO), 229.0 (*trans*-CO), 337.5 (C-1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 603 (1) [$(M)^+$], 575 (1) [$(M\text{-}CO)^+$], 547 (3) [$(M\text{-}2CO)^+$], 619 (15) [$(M\text{-}3CO)^+$], 491 (31) [$(M\text{-}4CO)^+$], 463 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. $C_{35}H_{34}O_6Cr$ (602.65).

7.3.8 Umsetzung von 9a mit 1-Diethylamino-1-propin

Eine Lösung von 2.4 mmol (1.2 g) **9a** wird bei -40 °C mit 2.4 mmol (0.27 g) 1-Diethylamino-1-propin versetzt und anschließend bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Eluent: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 9) kann Komplex **34a** als orangefarbenes Öl isoliert werden. Wird **9a** (1.1 mmol, 0.56 g) dreimal gereinigt eingesetzt, erhält

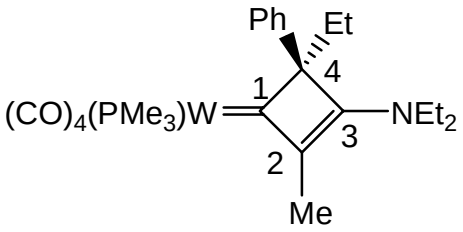
man nach der Säulenchromatographie (Eluent: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 1) **34´a** als orangefarbenes Öl.

cis-Tetracarbonyl[3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden](trimethylphosphan)wolfram (34a)



Habitus: orangefarbenes Öl, das sich bei 165 °C zersetzt. **Ausbeute**: 0.44 g (0.75 mmol, 31% bezogen auf **9a**). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 1998 m, 1899 m, 1875 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.00, 1.33 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 1.51 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, $C(H)CH_3$), 3.29 – 3.59 (m, 4H, NCH_2CH_3), 3.40 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1H $C(H)CH_3$), 7.31 – 7.43 (m, 5H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 14.4, 15.0 (NCH_2CH_3), 20.1 ($C(H)CH_3$), 22.1 (d, $^1J_{PC}$ = 26.3 Hz, $P(CH_3)_3$), 44.4, 46.0 (NCH_2CH_3), 57.5 (C_4), 129.3, 129.8, 131.3, 139.0 (ArC), 153.0 (C_2), 173.0 (C_3), 205.4 (d, $^2J_{PC}$ = 8.1 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.3 Hz, *cis*-CO), 206.4 (d, $^2J_{PC}$ = 7.8 Hz, $^1J_{WC}$ = 126.3 Hz, *cis*-CO), 212.4 (d, $^2J_{PC}$ = 21.9 Hz, $^1J_{WC}$ = 147.6 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 215.4 (d, $^2J_{PC}$ = 6.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 120.2 Hz, *trans*-CO), 273.0 (d, $^2J_{PC}$ = 9.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 88.0 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = -35.6 ($^1J_{WP}$ = 220.8 Hz). **MS** [EI (150°C), m/z (%)] = 585 (57) [$(M)^+$], 557 (23) [$(M\text{-}CO)^+$], 471 (100) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 464 (4.147) [Hexan], 449 (3.741) [CH_2Cl_2], 441 (3.598) [DMF]. **Analyse**: $C_{22}H_{28}NO_4PW$ (585.29) berechnet: C, 45.15; H, 4.82; N, 2.39. gefunden: C, 44.71; H, 4.71; N, 2.29%.

***cis*-Tetracarbonyl[2-ethyl-3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden]-(trimethylphosphan)wolfram (34´a)**

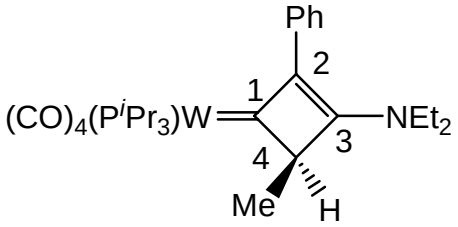


Habitus: orangefarbenes Öl, das sich bei 168 °C zersetzt. **Ausbeute**: 0.08 g (0.13 mmol, 12% bezogen auf **9a**). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 1995 m, 1892 m, 1871 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.04, 1.12 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.38 (d, $^2J_{PH}$ = 7.5 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 1.52 (s, 3H, CH_3), 1.55 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.17 – 2.22 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.81 – 3.94 (m, 4H, NCH_2CH_3), 7.38 – 7.56 (m, 5H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 11.4 (CH_3), 12.8 (CH_3), 15.5, 16.6 (NCH_2CH_3), 22.0 (d, $^1J_{PC}$ = 25.8 Hz, $P(CH_3)_3$), 27.3 (CH_2CH_3), 44.0, 45.5 (NCH_2CH_3), 70.3 (C_2), 128.5, 129.4, 130.0, 131.4 (ArC), 151.0 (C_3), 171.8 (C_4), 205.4 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0 Hz, *cis*-CO), 206.7 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0 Hz, *cis*-CO), 211.9 (d, $^2J_{PC}$ = 22.1 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 214.0 (d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, *trans*-CO), 277.4 (d, $^2J_{PC}$ = 9.8 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = -36.4 ($^1J_{WP}$ = 222.2 Hz). **MS** [EI (130°C), m/z (%)] = 613 (62) [$(M)^+$], 585 (48) [$(M\text{-}CO)^+$], 529 (57) [$(M\text{-}4CO)^+$], 501 (49) [$(M\text{-}5CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 449 (4.523). **Analyse**: $C_{24}H_{32}NO_4PW$ (613.35) berechnet: C, 47.00; H, 5.26; N, 2.28. gefunden: C, 47.65; H, 5.33; N, 2.36%.

7.3.9 Umsetzung von 10a mit 1-Diethylamino-1-propin

Eine Lösung von 3 mmol (1.76 g) **10a** wird bei -40 °C mit 3 mmol (0.33 g) 1-Diethylamino-1-propin versetzt und anschließend bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Eluent: PE/CH_2Cl_2 3 : 7) kann Komplex **35a** als orangefarbenes Öl isoliert werden.

cis-Tetracarbonyl[3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden](tri-_iso_-propylphosphan)-wolfram (35a)



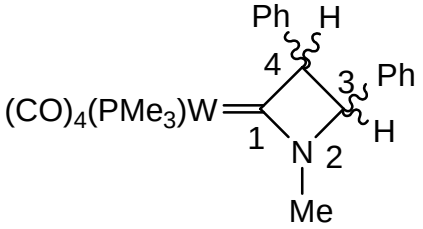
Habitus: orangefarbener Feststoff. **Ausbeute**: 0.71 g (1.1 mmol, 35% bezogen auf **10a**). **Schmelzpunkt**: 95 °C**. IR** (Et_2O): ν(CO) = 1997 m, 1896 m, 1872 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.04, 1.37 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.23 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{PC}$ = 17.8 Hz, 18H, ^{i}PrH), 1.64 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, $C(H)CH_3$), 2.12 – 2.21 (m, 3H, ^{i}PrH), 3.27 – 3.72 (m, 4H, NCH_2CH_3), 3.72 (q, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C(H)CH_3$), 7.35 – 7.48 (m, 5H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 14.4, 15.0 (NCH_2CH_3), 20.4 ($C(H)CH_3$), 21.4 (2 d, $^2J_{PC}$ = 5.9 Hz, ^{i}PrC), 29.1 (d, $^1J_{PC}$ = 16.6 Hz, ^{i}PrC), 44.2, 45.8 (NCH_2CH_3), 56.8 (C_4), 129.1, 129.6, 131.5, 138.7 (ArC), 153.0 (C_2), 172.1 (C_3), 205.2 (d, $^2J_{PC}$ = 7.5 Hz, $^1J_{WC}$ = 123.5 Hz, *cis*-CO), 207.6 (d, $^2J_{PC}$ = 7.2 Hz, $^1J_{WC}$ = 127.4 Hz, *cis*-CO), 209.8 (d, $^2J_{PC}$ = 23.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 143.5 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 215.8 (d, $^2J_{PC}$ = 6.6 Hz, $^1J_{WC}$ = 119.2 Hz, *trans*-CO), 274.8 (d, $^2J_{PC}$ = 8.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 90.3 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 43.3 ($^1J_{WP}$ = 225.2 Hz). **MS** [EI (160°C), m/z (%)] = 669 (100) [$(M)^+$], 641 (90) [$(M\text{-}CO)^+$], 585 (13) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 463 (3.164) [Hexan], 448 (3.816) [CH_2Cl_2], 441 (3.810) [DMF]. **Analyse**: $C_{28}H_{40}NO_4PW \times 0.3\ CH_2Cl_2$ (669.45+28.31) berechnet: C, 48.77; H, 5.87; N, 2.01. gefunden: C, 48.86; H, 5.75; N, 2.07%.

7.3.10 Umsetzung von 9a mit N-Benzylidenmethylamin

Eine Lösung von 1.5 mmol (0.75 g) **9a** wird bei -40 °C mit 4 mmol (0.48 g) N-Benzylidenmethylamin versetzt, zwei Stunden gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Eluent: PE/CH_2Cl_2 7 : 3) erhält man ein Gemisch aus Komplex **36a** und **36´a**. Das Verhältnis von **36a** und **36´a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 5

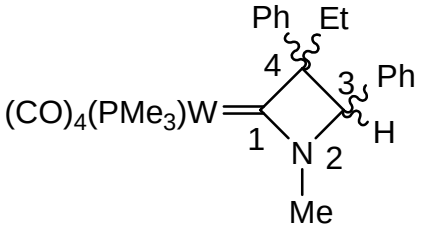
ermittelt (aus den Integralen über die Signale der PMe_3-Gruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum).

***cis*-Tetracarbonyl[2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden]-(trimethylphosphan)wolfram (36a)**



Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 0.04 g (0.07 mmol, 5% bezogen auf **9a**). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 2004 m, 1891 s, 1874 vs cm^{-1}. $C_{23}H_{24}NO_4PW$ (593.27). Restliche exp. Daten vergleiche Kap. 7.3.11.

***cis*-Tetracarbonyl[2-methyl-4-ethyl-3-phenyl-2-azetidin-1-yliden)]-(trimethylphosphan)wolfram (36´a)**



Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-36a´/*anti*-36´a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

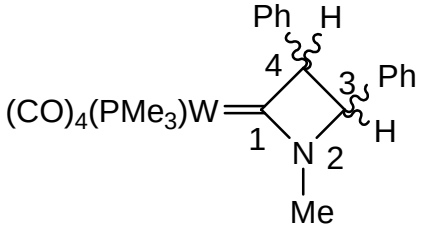
Habitus: gelbes Öl. **Ausbeute**: 0.18 g (0.29 mmol, 19% bezogen auf **9a**). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 2012 m, $1891_{\text{überlagert}}$ s, $1879_{\text{überlagert}}$ vs cm^{-1}. ***syn/anti*-36´a: ^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.25 (s, 3H, CH_2CH_3), 1.27, 1.66 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $P(CH_3)_3$), 1.76 – 2.53 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.31, 3.37 (br, 3H, NCH_3), 5.48, 5.84 (s, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.85 – 7.64 (m, 10H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 10.8 (CH_2CH_3), 21.3, 21.8 (d, $^1J_{PC}$ = 26.4 Hz, $P(CH_3)_3$), 31.0 (CH_2CH_3), 37.5, 38.8 (NCH_3), 68.5, 68.7 (C_4), 81.8, 81.9 (C_3), 126.5 – 138.3 (ArC), 203.3, 203.4 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0, 8.2 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.9 Hz, *cis*-CO), 204.1, 204.3 (d, $^2J_{PC}$ = 7.9, 8.2 Hz, *cis*-CO), 207.7, 208.1 (d, $^2J_{PC}$ = 20.9, 21.4 Hz, *cis*-$CO_{\text{trans zu P}}$), 209.1, 209.4 (d, $^2J_{PC}$ = 6.5, 6.2 Hz, *trans*-CO), 278.2, 278.7 (d, $^2J_{PC}$ = 9.2, 8.8 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = -36.0 ($^1J_{WP}$ = 224.9 Hz), -

34.9 ($^1J_{WP}$ = 224.9 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 621 (2) [$(M)^+$], 593 (4) [$(M\text{-}CO)^+$], 565 (4) [$(M\text{-}2CO)^+$], 537 (7) [$(M\text{-}3CO)^+$], 509 (8) [$(M\text{-}4CO)^+$], 413 (85) [(M-Ph(Et)C-CPh(H))$^+$], 390 (29) [(M-4CO-(Ph)(H)CNMe)$^+$], 372 (16) [$((CO)_4(PMe_3)W)^+$]. $C_{25}H_{28}NO_4PW$ (621.33).

7.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetracarbonyl(phosphan)-2-azetidin-1-ylidenwolfram/chrom-Komplexen

Eine Lösung von 4 mmol Pentacarbonyl(phosphan)wolfram bzw. -chrom in 30 mL THF wird in Gegenwart von 4 mmol Phenylacetylen (0.41 g, 0.44 mL) bei -20 °C solange bestrahlt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Zur Entfernung des entstehenden Kohlenmonoxids wird ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Als Alternative dazu kann das Phenylacetylen auch erst nach der Bestrahlung bei -20 °C zugegeben werden. Nach beendeter Bestrahlung bzw. nach 30 min Rühren wird die Reaktionslösung mit 1 eq N-Methylbenzylidenamin (0.48 g, 0.49 mL) versetzt und anschließend in ein Schlenkgefäss überführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird solange gerührt bis der Lösungsmittel-Komplex vollständig umgesetzt ist (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

***cis*-Tetracarbonyl[2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden]-(trimethylphosphan)wolfram (36a)**

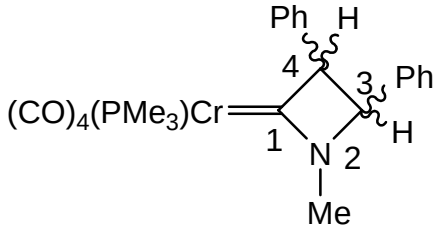


Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-36a**/***anti*-36a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: gelber Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 5 : 3. **Ausbeute**: 1.2 g (2.04 mmol, 51% bezogen auf [$(CO)_5W(PMe_3)$]). **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2005 m, 1931 w, 1898 m, 1874 s cm^{-1} ***syn*-36a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.61 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $P(CH_3)_3$), 3.46 (s, 3H, NCH_3), 4.54 (d, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz, 1H, 4-C(*H*)Ph), 6.07 (d, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.97 – 7.46 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 22.3 (d, $^1J_{PC}$ = 26.7 Hz, $P(CH_3)_3$), 39.6 (NCH_3), 67.3 (C_4), 80.4 (C_3), 121.8, 128.2, 128.3, 128.4, 129.1, 129.2, 129.3, 129.9, 130.2, 130.6, 130.7, 130.9, 132.0, 135.6, 137.0, 138.3 ($ArC_{syn/anti}$), 203.4 (d, $^2J_{PC}$ = 7.9 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.9 Hz, *cis*-CO), 205.9 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.6 Hz, *cis*-CO), 210.5 (d, $^2J_{PC}$ = 20.9 Hz, $^1J_{WC}$ = 145.9 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 211.8 (d, $^2J_{PC}$ = 6.3 Hz, $^1J_{WC}$ = 122.2 Hz, *trans*-CO), 274.8 (d, $^2J_{PC}$ = 8.6 Hz, $^1J_{WC}$ = 94.6 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = -35.8 ($^1J_{WP}$ = 219.5 Hz). ***anti*-36a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.49 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $P(CH_3)_3$), 3.30 (s, 3H, NCH_3), 3.86 (d, 1H, 4-C(*H*)Ph), 5.50 (d, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.97 – 7.46 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D6]-Aceton): δ = 22.6 (d, $^1J_{PC}$ = 26.6 Hz, $P(CH_3)_3$), 38.7 (NCH_3), 70.6 (C_4), 83.0 (C_3), 121.8, 128.2, 128.3, 128.4, 129.1, 129.2, 129.3, 129.9, 130.2, 130.6, 130.7, 130.9, 132.0, 135.6, 137.0, 138.3 ($ArC_{syn/anti}$), 204.5 (d, $^2J_{PC}$ = 8.1 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.7 Hz, *cis*-CO), 204.9 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.8 Hz, *cis*-CO), 209.6 (d, $^2J_{PC}$ = 21.2 Hz, $^1J_{WC}$ = 146.0 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 211.8 (d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, $^1J_{WC}$ = 122.2 Hz, *trans*-CO), 272.5 (d, $^2J_{PC}$ = 9.1 Hz, $^1J_{WC}$ = 95.2 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = -35.4 ($^1J_{WP}$ = 222.8 Hz). **MS** [FAB, m/z (%)] = 593 (93) [$(M)^+$], 537 (31) [$(M\text{-}2CO)^+$], 509 (50) [$(M\text{-}3CO)^+$], 481 (100) [(M-

4CO)$^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 386 (4.098) [Hexan], 382 (3.703) [CH_2Cl_2], 378 (3.943) [DMF]. **Analyse**: $C_{23}H_{24}NO_4PW$ (593.27) berechnet: C, 46.56; H, 4.08; N, 2.36. gefunden: C, 46.13; H, 4.14; N, 2.35%.

cis-Tetracarbonyl[2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden]-(trimethylphosphan)chrom (36b)

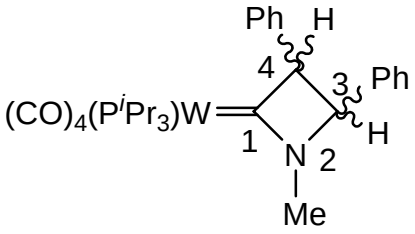


Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-36b**/***anti*-36b** wird NMR-spektroskopisch zu 5 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: gelber Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 1. **Ausbeute**: 0.46 g (1 mmol, 25% bezogen auf [$(CO)_5Cr(PMe_3)$]). **Schmelzpunkt**: 141 °C. **IR** (Et_2O): ν(CO) = 2000 m, 1908 s, 1880 vs cm^{-1}. ***syn*-36b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 1.48 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 3.64 (s, 3H, NCH_3), 4.59 (d, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, 1H, 4-C(*H*)Ph), 6.15 (d, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.00 – 7.51 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): 21.4 (d, $^1J_{PC}$ = 23.0 Hz, $P(CH_3)_3$), 38.7 (NCH_3), 67.4 (C_4), 80.4 (C_3), 128.3, 128.4, 128.5, 129.2, 129.3, 129.6, 130.1, 130.3, 130.6, 130.7, 131.0, 131.1, 132.1, 135.9, 137.4, 138.5 ($ArC_{syn/anti}$), 222.7 (d, $^2J_{PC}$ = 15.7 Hz, *cis*-CO), 225.4 (d, $^2J_{PC}$ = 16.4 Hz, *cis*-CO), 230.0 (d, $^2J_{PC}$ = 7.7 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 230.5 (d, $^2J_{PC}$ = 12.7 Hz, *trans*-CO), 298.5 (d, $^2J_{PC}$ = 15.3 Hz, C_1). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 12.6. ***anti*-36b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): 1.35 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 3.48 (s, 3H, NCH_3), 3.94 (d br, 1H, 4-C(*H*)Ph), 5.54 (d br, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.00 – 7.51 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): 18.6 (d, $^1J_{PC}$ = 21.2 Hz, $P(CH_3)_3$), 37.9 (NCH_3), 70.1 (C_4), 83.1 (C_3), 128.3, 128.4, 128.5, 129.2, 129.3, 129.6, 130.1, 130.3, 130.6, 130.7, 131.0, 131.1, 132.1, 135.9, 137.4, 138.5 ($ArC_{syn/anti}$), 223.7 (d, $^2J_{PC}$ = 16.7 Hz, *cis*-CO), 224.2 (d, $^2J_{PC}$ = 16.0 Hz, *cis*-CO), 229.2 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 230.5 (d, $^2J_{PC}$ = 12.6 Hz, *trans*-CO), 295.6 (d, $^2J_{PC}$ = 15.1 Hz,

C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 11.3. **MS** [EI (150°C), m/z (%)] = 461 (15) [$(M)^+$], 433 (13) [$(M\text{-}CO)^+$], 405 (6) [$(M\text{-}3CO)^+$], 377 (24) [$(M\text{-}4CO)^+$], 349 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 383 (3.910) [CH_2Cl_2]. **Analyse**: $C_{23}H_{24}NO_4PCr \times 0.5\ CH_2Cl_2$ (461.42+42.47) berechnet: C, 55.49; H, 5.06; N, 2.81. gefunden: C, 55.71; H, 5.27; N, 2.80%.

cis-Tetracarbonyl[2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin1-yliden](tri-_iso_-propylphosphan)wolfram (37a)

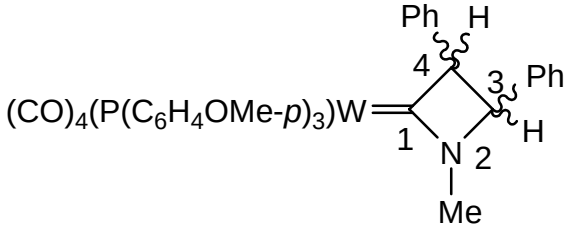


Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-37a**/***anti*-37a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 1.2 g (1.77 mmol, 44% bezogen auf [$(CO)_5W(P^iPr_3)$]). Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 2 : 1. **Schmelzpunkt**: 160 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2002 m, 1927 w, 1894 m, 1867 s cm^{-1}. ***syn*-37a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.35 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PC}$ = 13.3 Hz, 18H, ^{i}PrH), 2.29 (sd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PH}$ = 36.5 Hz 3H, ^{i}PrH), 3.49 (s, 3H, NCH_3), 4.42 (d, $^3J_{HH}$ = 4.7 Hz, 1H, 4-C(*H*)Ph), 5.84 (d, $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.03 – 7.56 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D2]-Methylenchlorid): δ = 20.2 (d, $^2J_{PC}$ = 11.0 Hz, ^{i}PrC), 27.9 (d, $^1J_{PC}$ = 17.1 Hz, ^{i}PrC), 38.5 (NCH_3), 66.2 (C_4), 78.8 (C_3), 126.6 – 137.2 ($ArC_{syn/anti}$), 202.4 (d, $^2J_{PC}$ = 7.3 Hz, *cis*-CO), 206.0 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, *cis*-CO), 207.2 (d, $^2J_{PC}$ = 22.5 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 210.7 (d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, *trans*-CO), 275.6 (d, $^2J_{PC}$ = 7.7 Hz, C_1). **^{31}P-NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 42.8 ($^1J_{WP}$ = 225.6 Hz). ***anti*-37a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.29 ($dd_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PC}$ = 13.0 Hz, 18H, ^{i}PrH), 2.18 ($sd_{überlagert}$, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H, ^{i}PrH), 3.37 (s, 3H, NCH_3), 3.82 (br d, 1H, 4-C(*H*)Ph), 5.26 (br d, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.03 – 7.56 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D2]-Methylenchlorid): δ = 20.1 (d, $^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, ^{i}PrC), 28.0

(d, $^1J_{PC}$ = 17.1 Hz, ^{i}PrC), 38.0 (NCH_3), 69.2 (C_4), 82.2 (C_3), 126.6 – 137.2 ($ArC_{syn/anti}$), 202.5 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, *cis*-CO), 205.7 (d, $^2J_{PC}$ = 7.3 Hz, *cis*-CO), 206.6 (d, $^2J_{PC}$ = 22.6 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 210.66 (d, $^2J_{PC}$ = 6.4 Hz, *trans*-CO), 274.1 (d, $^2J_{PC}$ = 8.1 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): 43.3 ($^1J_{WP}$ = 228.6 Hz). **MS** [EI (150°C), m/z (%)] = 677 (3) [$(M)^+$], 649 (3) [$(M\text{-}CO)^+$], 621 (12) [$(M\text{-}2CO)^+$], 593 (13) [$(M\text{-}3CO)^+$], 565 (14) [$(M\text{-}4CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 385 (3.866) [Hexan], 380 (3.844) [CH_2Cl_2], 376 (3.794) [DMF]. **Analyse**: $C_{29}H_{36}NO_4PW$ (677.43) berechnet: C, 51.42; H, 5.36; N, 2.07. gefunden: C, 50.43; H, 5.47; N, 1.81%.

cis-Tetracarbonyl[2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden]-(tris-_p_-methoxyphenylphosphan)wolfram (38a)



Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-38a**/***anti*-38a** wird NMR-spektroskopisch zu 1 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum).

Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 1.88 g (2.16 mmol, 54% bezogen auf [$(CO)_5W(P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3)$]). Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 2 : 1. **Schmelzpunkt**: 161 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2006 m, 1901 m, 1876 s cm^{-1}. ***syn*-38a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.27 (s, 3H, NCH_3), 3.62 (d, $^3J_{HH}$ = 4.2 Hz, 1H, 4-C(*H*)Ph), 3.84 (s, 9H, OCH_3), 5.35 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.88 – 7.36 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 38.5 (NCH_3), 55.7 (OCH_3), 65.1 (C_4), 79.1 (C_3), 114.0, 114.1 (d, $^3J_{PC}$ = 10.3 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 127.0, 127.1, 127.3 ($ArC_{syn/anti}$), 128.3 (d, $^1J_{PC}$ = 20.5 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.36, 129.39, 129.42, 129.9, 130.1, 133.8, 136.7, $134.9_{überlagert}$, $135.0_{überlagert}$ ($ArC_{syn/anti}$), 134.9, 135.0 (d, $^2J_{PC}$ = 13.3, 13.4 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 161.1, 161.2 (d, $^4J_{PC}$ = 1.6, 1.3 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 202.3 (d, $^2J_{PC}$ = 7.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 124.9 Hz, *cis*-CO), 205.3 (d, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz, $^1J_{WC}$ = 125.6 Hz,

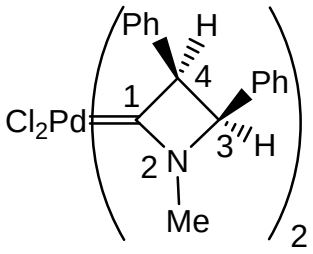
cis-CO), 208.2 (d, $^{2}J_{PC}$ = 23.6 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 145.9 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 211.0 (d, $^{2}J_{PC}$ = 6.7 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 122.2 Hz, *trans*-CO), 275.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 7.3 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 94.6 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 21.2 ($^{1}J_{WP}$ = 234.6 Hz). ***anti*-38a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.23 (s, 3H, NCH_3), 3.49 (d, 1H, 4-C(*H*)Ph), 3.91 (s, 9H, OCH_3), 5.13 (d, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.88 – 7.36 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D6]-Methylenchlorid): δ = 37.7 (NCH_3), 55.68 (OCH_3), 68.4 (C_4), 82.0 (C_3), 114.0, 114.1 (d, $^{3}J_{PC}$ = 10.3 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 127.0, 127.1, 127.3 ($ArC_{syn/anti}$), 128.3 (d, $^{1}J_{PC}$ = 20.5 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.36, 129.39, 129.42, 129.9, 130.1, 133.8, 136.7, $134.9_{überlagert}$, $135.0_{überlagert}$ ($ArC_{syn/anti}$), 134.9, 135.0 (d, $^{2}J_{PC}$ = 13.3, 13.4 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 161.1, 161.2 (d, $^{4}J_{PC}$ = 1.6, 1.3 Hz, $PArC_{syn/anti}$), 202.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 7.5 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 124.7 Hz, *cis*-CO), 204.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 7.3 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 125.8 Hz, *cis*-CO), 207.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 23.9 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 146.0 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 210.8 (d, $^{2}J_{PC}$ = 6.3 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 122.2 Hz, *trans*-CO), 273.1 (d, $^{2}J_{PC}$ = 8.0 Hz, $^{1}J_{WC}$ = 95.2 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): 20.4 ($^{1}J_{WP}$ = 237.6 Hz). **MS** [EI (150°C), m/z (%)] = 869 (6) [$(M)^+$], 757 (6) [$(M\text{-}4CO)^+$], 663 (72) [$(M\text{-}C_{15}H_{12}N)^+$], 536 (100). **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 385 (4.005) [Hexan], 380 (3.931) [CH_2Cl_2], 377 (3.868) [DMF]. **Analyse**: $C_{41}H_{36}NO_7PW$ (869.56) berechnet: C, 56.63; H, 4.17; N, 1.61. gefunden: C, 57.19; H, 4.54; N, 1.54%.

7.3.12 Umsetzung von 36a,b mit Bisbenzonitril(dichloro)palladium

0.67 mmol von **36a,b** werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und 0.5 eq (0.34 mmol, 0.13 g) [$Cl_2Pd(PhCN)_2$] bei Raumtemperatur zugegeben. Es wird so lange gerührt, bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Dabei erfolgt ein Farbumschlag nach schwarz. Nach Filtration über einen Mikrofilter, wird die Reaktionslösung auf das halbe Volumen eingeengt und in einen Überschuss Ether getropft. Das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Nach mehrmaligem Umfällen wird eine

Spatelspitze Aktivkohle zu einer Lösung des Rohproduktes in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben, die Lösung über Kieselgur filtriert (Eluent: CH_2Cl_2) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Dichlorobis(2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden)palladium (39)



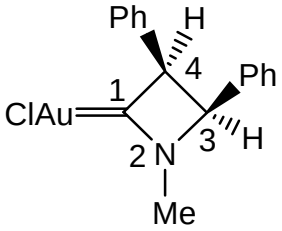
39 konnte aufgrund von stetigem Zerfall während des Reinigungsprozesses nicht in reiner Form erhalten werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann nur das *syn*-Isomer beobachtet werden.

Habitus: grauer Feststoff. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.66 (s, 3H, N(CH_3)), 4.76 (d br, 1H, 4-H), 5.88 (d br, 1H, 3-H), 7.15 – 7.48 (m, 10H, Ph). **MS** [FAB, m/z (%)] = 620 (17) [$(M)^+$], 585 (36) [$(M\text{-}Cl)^+$], 550 (22) [$(M\text{-}2Cl)^+$], 521 (35) [$(M\text{-}2Cl\text{-}NMe)^+$], 329 (100) [$(M\text{-}2Cl\text{-}C_{16}H_{15}N)^+$]. $C_{32}H_{30}Cl_2N_2Pd$ (619.93).

7.3.13 Umsetzung von 36a, 37a und 38a mit Chloro(dimethylsulfid)gold

0.5 mmol des entsprechenden Tetracarbonyl(phosphan)azetidinylidenwolfram-Komplexes werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und 1 Äquivalent [$ClAu(SMe_2)$] wird zugegeben. Es wird so lange gerührt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Das Produkt wird durch langsames Zutropfen der Reaktionslösung zu Ether bei Raumtemperatur ausgefällt, abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Nach mehrmaligem Umfällen wird eine Spatelspitze Aktivkohle zu einer Lösung des Rohproduktes in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben, die Lösung über Kieselgur filtriert (Eluent: CH_2Cl_2) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Chloro(2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden)gold (40)



Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann nur das *syn*-Isomer beobachtet werden.

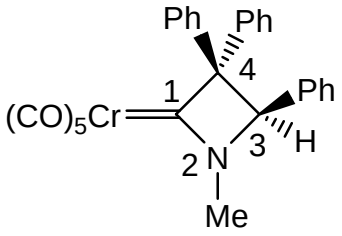
Habitus: weiß-gelber Feststoff, der sich bei 108 °C zersetzt. **Ausbeute**: 0.05 g (0.11 mmol, 22% bezogen auf **36a**. **Ausbeute**: 0.06 g (0.14 mmol, 28% bezogen auf **37a**. **Ausbeute**: 0.04 g (0.09 mmol, 18% bezogen auf **38a**. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.40 (s, 3H, N(CH_3)), 4.69 (d br, 1H, 4-H), 5.90 (d br, 1H, 3-H), 6.97 – 7.91 (m, 10H, Ph). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 223K): δ = 39.5 (N(CH_3)), 60.3 (C_4), 78.3 (C_3), 127.0, 127.2, 128.0, 128.5, 128.7, 128.9, 130.1, 132.5 (PhC), 235.2 (C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 453 (4) [$(M)^+$], 418 (8) [$(M\text{-}Cl)^+$], 364 (14) [$(M\text{-}C(Ph))^+$], 349 (25) [$(M\text{-}C(Ph)\text{-}Me)^+$], 273 (100) [$(M\text{-}C(Ph)\text{-}Me\text{-}Ph)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 237 (3.483). **Analyse**: $C_{16}H_{15}AuClN$ (453.72) berechnet: C, 42.36; H, 3.33; N, 3.09. gefunden: C, 41.95; H, 3.84; N, 3.07.

7.3.14 Umsetzung von 1b mit N-Methylbenzylidenamin

N-Methylbenzylidenamin (5 mmol, 0.65 mL) wird bei -30 °C zu einer frisch hergestellten Lösung von **1b** gegeben. Die Reaktionslösung wird bei -30 °C auf ca. 10 ml eingeengt und dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt (Bildung von Pentacarbonyl{2-phenyl-1-[N-methyl-N-benzylidenaminium-1-propenyl]chromat} **41´b**; IR = 2046 m, 1914 vs, 1883 sh cm^{-1}). Nach beendeter Reaktion werden 100 mL Petrolether zugefügt, die entstehende Suspension 24 h bei -30 °C gelagert und anschließend über neutrales Al_2O_3 filtriert. Der verbleibende rote Niederschlag wird mit 100 mL PE gewaschen und mit 150 mL CH_2Cl_2 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 mL Ether aufgenommen und nach 24 h bei -20 °C über eine Schicht aus Sand-Glaswolle-Sand bei -30 °C filtriert. Der erhaltene rote Komplex **41´b** wird in

Butylvinylether auf 50 °C erwärmt. Nach 30 min erfolgt ein Farbumschlag nach gelb-braun und die Cyclisierung von **41´b** zu **41b** ist abgeschlossen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch bei -20 °C an Kieselgel (Petrolether/CH_2Cl_2 4 : 1) gereinigt.

Pentacarbonyl(2-methyl-3,4,4-triphenyl-2-azetidin-1-yliden)chrom (41b)

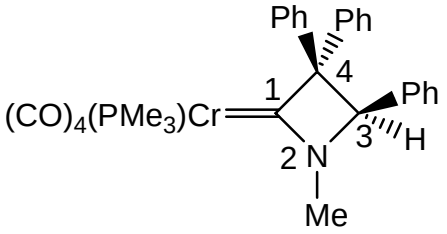


Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 0.91 g (1.9 mmol, 38% bezogen auf [$Cr(CO)_6$]). **Schmelzpunkt**: 49 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2056 m, 1976 vw, 1936 vs, 1924 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.60 (s, 3H, NCH_3), 6.32 (s, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.82 – 7.55 (m, 15H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 37.8 (NCH_3), 74.1 (C_4), 83.5 (C_3), 123.7 – 139.3 (ArC), 217.6 (*cis*-CO), 222.8 (*trans*-CO), 293.6 (C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 489 (3) [$(M)^+$], 433 (2) [$(M\text{-}2CO)^+$], 405 (7) [$(M\text{-}3CO)^+$], 377 (38) [$(M\text{-}4CO)^+$], 349 (100) [$(M\text{-}5CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 358 (3.723) [CH_2Cl_2]. **Analyse**: $C_{27}H_{19}CrNO_5$ (489.45) berechnet: C, 66.26; H, 3.91; N, 2.86. gefunden: C, 66.74; H, 4.20; N, 2.86%.

7.3.15 Darstellung von 42b

Eine Lösung von 6.47 mmol (3.17 g) **41b** in 30 mL THF wird bei -20 °C in Gegenwart von 1.1 eq PMe_3 (0.54 g, 0.73 mL) solange bestrahlt, bis die Eduktbanden im IR-Spektrum nicht mehr zu sehen sind. Zur Entfernung des entstehenden Kohlenmonoxids wird ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: Petrolether /CH_2Cl_2 2 : 1). Es wird ein Gemisch von *cis*/*trans*-Isomeren erhalten.

Tetracarbonyl(trimethylphosphan)[2-methyl-3,4,4-triphenyl-2-azetidin-1-yliden]chrom (42b)



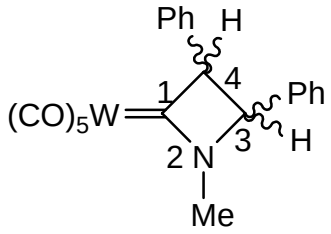
Das Verhältnis der beiden Isomere ***cis*-42b**/***trans*-42´b** wird NMR-spektroskopisch zu 2 : 1 ermittelt (aus den Integralen über die PMe_3-Signale im ^1H-NMR-Spektrum).

Habitus: orangefarbener Feststoff. **Ausbeute**: 1.9 g (3.56 mmol, 55% bezogen auf bezogen auf **41b**). **Schmelzpunkt**: 128 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 1999 m, 1905 m, 1882 s, 1875 s cm^{-1}. ***cis*-42b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.22 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 3.49 (s, 3H, NCH_3), 6.23 (s, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.80 – 7.51 (m, 15H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 20.4 (d, $^1J_{PC}$ = 22.5 Hz, $P(CH_3)_3$), 37.5 (NCH_3), 70.9 (C_4), 82.8 (C_3), 126.3 – 141.5 ($ArC_{cis/trans}$), 222.6 (d, $^2J_{PC}$ = 16.0 Hz, *cis*-CO), 222.9 (d, $^2J_{PC}$ = 17.2 Hz, *cis*-CO), 226.7 (d, $^2J_{PC}$ = 7.6 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 228.1 (d, $^2J_{PC}$ = 13.7 Hz, *trans*-CO), 299.3 (d, $^2J_{PC}$ = 13.8 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 10.1. ***trans*-42b**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 3.53 (s, 3H, NCH_3), 6.21 (s, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.80 – 7.51 (m, 15H, $ArH_{cis/trans}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D2]-Methylenchlorid): δ = 20.3 (d, $^1J_{PC}$ = 24.3 Hz, $P(CH_3)_3$), 36.5 (NCH_3), 73.6 (C_4), 81.3 (C_3), 126.3 – 141.5 ($ArC_{cis/trans}$), 223.7 (d, $^2J_{PC}$ = 12.9 Hz, CO), 299.4 (d, $^2J_{PC}$ = 13.2 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 18.3. **MS** [FAB, m/z (%)] = 537 (4) [$(M)^+$], 461 (2) [$(M\text{-}PMe_3)^+$], 425 (100) [$(M\text{-}4CO)^+$], 349 (56) [$(M\text{-}4CO\text{-}PMe_3)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 388 (3.880) [CH_2Cl_2]. **Analyse**: $C_{29}H_{28}CrNO_4P0.5\ CH_2Cl_2$ (537.52+42.47) berechnet: C, 61.09; H, 5.04; N, 2.42. gefunden: C, 60.90; H, 5.59; N, 1.97%.

7.3.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl-2-azetidin-1-ylidenwolfram -Komplexen

Eine Lösung von Hexacarbonylwolfram in 30 mL THF wird in Gegenwart von 1 eq Phenylacetylen bei -20 °C solange bestrahlt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Zur Entfernung des entstehenden Kohlenmonoxids wird ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Alternativ kann Phenylacetylen auch erst nach der Bestrahlung bei -20 °C zugegeben werden. Nach beendeter Bestrahlung bzw. nach 30 min Rühren wird die Reaktionslösung mit 1 eq Imin versetzt und anschließend in ein Schlenkgefäss überführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird solange gerührt bis der Lösungsmittel-Komplex vollständig umgesetzt ist (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: PE/CH_2Cl_2).

Pentacarbonyl(2-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden)wolfram (43a)



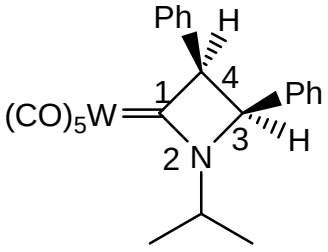
Das Verhältnis der beiden Isomere ***syn*-43a**/***anti*-43a** wird NMR-spektroskopisch zu 3 : 2 ermittelt (aus den Integralen über die Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum). Als Nebenprodukt liegt Pentacarbonyl[1,2-diphenylethenyl(methylamino)carben]wolfram **43n** im Verhältnis ***syn*-43a**/**43n** ca. 1 : 1 vor.

Habitus: gelbes Öl. Säulenchromatographie: 1. reiner Petrolether, 2. Petrolether/CH_2Cl_2 7 : 3. **Ausbeute**: 0.51 g (0.9 mmol, 23% bezogen auf 4 mmol[$W(CO)_6$]). **43a**: **IR** (PE): ν(CO) = 2063 m, 1929 vs cm^{-1}. ***syn*-43a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.60 (s, 3H, NCH_3), 4.61 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz,

1H, 4-C(*H*)Ph), 6.08 (d, $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.10 – 7.63 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 39.1 (NCH_3), 66.5 (C_4), 80.1 (C_3), 127.0 – 137.5 ($ArC_{syn/anti}$), 198.1 (*cis*-CO), 203.7 (*trans*-CO), 268.5 ($^1J_{WC}$ = 93.6 Hz, C_1). ***anti*-43a**: **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 3.41 (s, 3H, NCH_3), 3.96 (d br, 1H, 4-C(*H*)Ph), 5.49 (d br, 1H, 3-C(*H*)Ph), 7.10 – 7.63 (m, 10H, $ArH_{syn/anti}$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 37.9 (NCH_3), 69.6 (C_4), 82.9 (C_3), 127.0 – 137.5 ($ArC_{syn/anti}$), 198.8 (*cis*-CO), 203.9 (*trans*-CO), 266.7 ($^1J_{WC}$ = 93.9 Hz, C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 545 (9) [$(M)^+$], 461 (22) [$(M\text{-}3CO)^+$], 405 (22) [$(M\text{-}5CO)^+$], 364 (100) [(M-5CO-C-NMe)$^+$], 221 (59) [$(M\text{-}W(CO)_5)^+$]. $C_{21}H_{15}NO_5W$ (545.20).

43n: **IR** (PE): ν(CO) = 2067 m, 1929 vs cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 4.11 (2s, 3H, $NCH_3(H)$), 7.10 – 7.63 (m, 10H, ArH + CH), 8.67 (br, 1H, $NCH_3(H)$). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 63.1 ($NCH_3(H)$), 127.0 – 137.5 (ArC + C_3), 176.5 (C_2), 197.8 (*cis*-CO), 202.9 (*trans*-CO), nicht beobachtet (C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 545 (8) [$(M)^+$], 461 (18) [$(M\text{-}3CO)^+$], 405 (18) [$(M\text{-}5CO)^+$], 365 (100) [$((CO)_5WCNCH_3(H))^+$], 337 (53) [$((CO)_4WCNCH_3(H))^+$], 30 (25) [$((CO)_4WC)^+$], 221 (48) [$(M\text{-}W(CO)_5)^+$]. $C_{21}H_{15}NO_5W$ (545.20).

Pentacarbonyl(2-*iso*-propyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden)wolfram (44a)

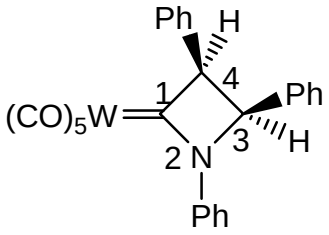


Es wird nur das *syn*-Isomer beobachtet. Das Nebenprodukt (Alkenyl(amino)carben-Komplex **44n**) konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden (1. reiner Petrolether, 2. Petrolether/CH_2Cl_2 10 : 3) und wurde nicht charakterisiert.

Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 7.6 g (13.3 mmol, 66% bezogen auf 20 mmol [$W(CO)_6$]). **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 2062 m, 1929 vs cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.34, 1.42 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 4.38 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz 1H, 4-H), 4.52 – 4.63 (m, 6H, $NCH(CH_3)_2$), 6.00 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz 1H, 3-H), 7.02 – 7.15 (m, 10H, Ph). $C_{23}H_{19}NO_5W$ (572.25).

Die restlichen exp. Daten stimmen mit denen der Literatur überein (M. M. Abd-Elzaher, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 235-241).

Pentacarbonyl(2-3,4-triphenyl-2-azetidin-1-yliden)wolfram (45a)



Es wird nur das *syn*-Isomer beobachtet. Das Nebenprodukt (Alkenyl(amino)carben-Komplex **45n**) konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden (1. reiner Petrolether, 2. Petrolether/CH_2Cl_2 10 : 3) und wurde nicht charakterisiert.

Habitus: gelber Feststoff. **Ausbeute**: 0.3 g (0.5 mmol, 17% bezogen auf 3 mmol [$W(CO)_6$]). **IR** (PE): ν(CO) = 2064 m, 1933 vs cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 4.60 (d, $^3J_{HH}$ = 4.7 Hz, 1H, 4-C(*H*)Ph), 6.58 (d, $^3J_{HH}$ = 4.7 Hz, 1H, 3-C(*H*)Ph), 6.86 – 7.73 (m, 10H, ArH). $C_{26}H_{17}NO_5W$ (607.27).

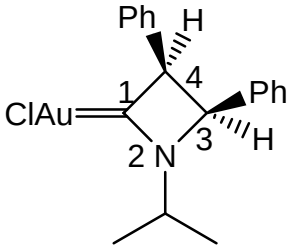
Die restlichen exp. Daten stimmen mit denen der Literatur überein (M. M. Abd-Elzaher, T. Froneck, G. Roth, V. Gvozdev, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 288-297).

7.3.17 Umsetzung von 44a und 45a mit Chloro(dimethylsulfid)-gold

Zu einer Lösung von **44a** bzw. **45a** in CH_2Cl_2 wird 1 Äquivalent [$ClAu(SMe_2)$] gegeben und so lange gerührt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum

verschwunden sind. Das Produkt wird durch langsames Zutropfen der Reaktionslösung zu Ether bei Raumtemperatur ausgefällt und über Kieselgur filtriert. Nach Waschen mit Et_2O bis zur Entfärbung der Waschlösung wird das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

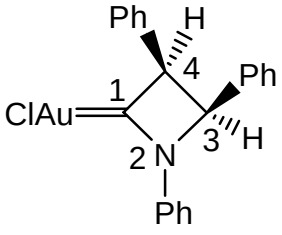
Chloro(2-*iso*-propyl-3,4-diphenyl-2-azetidin-1-yliden)gold (46)



Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann nur das *syn*-Isomer beobachtet werden.

Habitus: weißer Feststoff, der sich bei 168 °C zersetzt. **Ausbeute**: 0.52 g (1.08 mmol, 54% bezogen auf 2 mmol **44a**. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.30, 1.61 (d, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, 6H, CH(CH_3)$_2$), 4.20 (sept br, 6H, NCH(CH$_3$)$_2$), 4.65 (d br, 1H, 4-H), 5.97 (d br, 1H, 3-H), 7.01 – 7.19 (m, 10H, Ph). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid, 223K): δ = 20.8, 21.8 (CH(CH_3)$_2$), 56.1 (NCH(CH$_3$)$_2$), 60.6 (C_4), 76.8 (C_3), 127.5, 128.3, 128.4, 128.7, 129.2, 129.3, 131.2, 133.3 (PhC), 234.4 (C_1). **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 235 (3.343). **MS** [FAB, m/z (%)] = 482 (6) [$(M)^+$], 447 (100) [$(M\text{-}Cl)^+$], 377 (97) [$(M\text{-}Cl\text{-}C(H)\text{-}N(C_3H_7)^+$]. **Analyse**: $C_{18}H_{19}ClNAu$ (482.78) berechnet: C, 44.78; H, 4.18; N, 2.90. gefunden: C, 44.72; H, 4.21; N, 2.92.

Chloro(2,3,4-triphenyl-2-azetidin-1-yliden)gold (47)



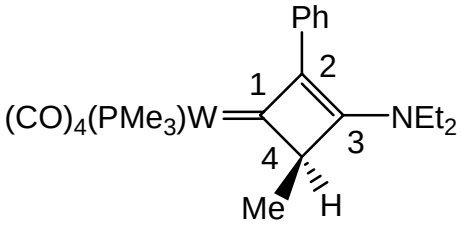
47 konnte nicht vollständig analysenrein erhalten werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann nur das *syn*-Isomer beobachtet werden.

Habitus: weißer Feststoff. **Ausbeute**: 0.05 g (0.1 mmol, 19% bezogen auf 0.5 mmol **45a**). **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 4.80 (d br, 1H, 4-H), 6.50 (d br, 1H, 3-H), 7.00 – 7.70 (m, 15H, Ph). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 61.2 (C_4), 77.6 (C_3), 119.3 – 137.7 (PhC), 232.9 (C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 480 (35) [(M-Cl)$^+$], 391 (25) [(M-Cl-C-C_6H_5)$^+$]. $C_{21}H_{17}AuClN$ (515.79).

7.3.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetracarbonyl(phosphan)cyclobuten-1-ylidenwolfram/chrom-Komplexen

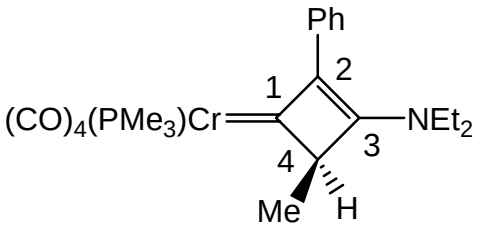
Eine Lösung von Pentacarbonyl(phosphan)wolfram bzw. -chrom in 30 mL THF wird in Gegenwart von 4 mmol Phenylacetylen bei -20 °C solange bestrahlt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Zur Entfernung des entstehenden Kohlenmonoxids wird ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Alternativ kann Phenylacetylen auch erst nach der Bestrahlung bei -20°C zugegeben werden. Nach beendeter Bestrahlung bzw. nach 30 min Rühren wird die Reaktionslösung mit 1 eq 1-Diethylamino-1-propin versetzt und anschließend in ein Schlenkgefäss überführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird solange gerührt bis der Lösungsmittel-Komplex vollständig umgesetzt ist (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

cis-Tetracarbonyl[3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden](trimethylphosphan)wolfram (34a)



Habitus: orangefarbener Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 9. **Ausbeute**: 2.13 g (3.64 mmol, 91% bezogen [$(CO)_5W(PMe_3)$]). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 1998 m, 1899 m, 1875 s cm^{-1}. $C_{22}H_{28}NO_4PW$ (585.29). Restliche exp. Daten vergleiche Kap. 7.3.8.

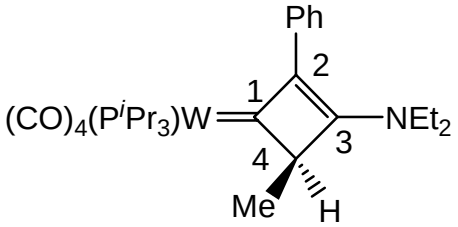
cis-Tetracarbonyl[3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden](trimethylphosphan)chrom (34b)



Habitus: orangefarbener Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 9. **Ausbeute** 0.76 g (1.68 mmol, 42% bezogen auf [$(CO)_5Cr(PMe_3)$]). **Schmelzpunkt**: 161 °C. **IR** (CH_2Cl_2): ν(CO) = 1991 m, 1898 m, 1877 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 0.99, 1.32 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.26 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 9H, $P(CH_3)_3$), 1.60 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 3H, $C(H)CH_3$), 3.23 – 3.56 (m, 4H, NCH_2CH_3), 3.61 (q, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H, $C(H)CH_3$), 7.36 – 7.42 (m, 5H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 14.4, 15.2 (NCH_2CH_3), 19.9 ($C(H)CH_3$), 22.4 (d, $^1J_{PC}$ = 22.3 Hz, $P(CH_3)_3$), 44.1, 45.7 (NCH_2CH_3), 56.1 (C_4), 129.3, 129.8, 131.8, 138.9 (ArC), 154.0 (C_2), 170.0 (C_3), 224.5 (d, $^2J_{PC}$ = 16.7 Hz, *cis*-CO), 226.2 (d, $^2J_{PC}$ = 16.6 Hz, *cis*-CO), 230.6 (d, $^2J_{PC}$ = 7.9 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 234.4 (d, $^2J_{PC}$ = 12.0 Hz, *trans*-CO), 301.0 (d, $^2J_{PC}$ = 17.0 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 11.4. **MS** [EI (110°C), m/z (%)] = 453 (17) [$(M)^+$], 425 (2) [$(M-CO)^+$], 397 (3) [$(M-2CO)^+$], 369 (16) [$(M-3CO)^+$], 341 (100) [$(M-4CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 460 (4.262) [CH_2Cl_2]. **Analyse**: $C_{22}H_{28}NO_4PCr$

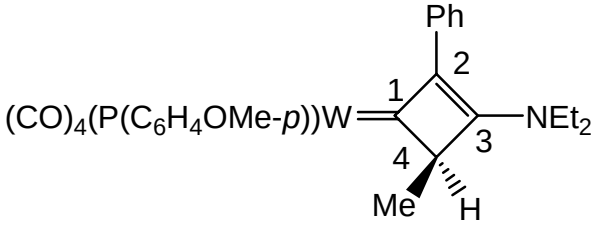
(453.44) berechnet: C, 58.28; H, 6.22; N, 3.09. gefunden: C, 57.75; H, 6.12; N, 2.79%.

cis-Tetracarbonyl[3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden] tri-_iso_-propylphosphan)-wolfram (35a)



Habitus: orangefarbener Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 3 : 7. **Ausbeute**: 1.82 g (2.72 mmol, 68% bezogen auf [$(CO)_5W(P^iPr_3)$]). **IR** (Et_2O): ν(CO) = 1997 m, 1896 m, 1872 s cm^{-1}. $C_{28}H_{40}NO_4PW$ (669.45). Restliche exp. Daten vergleiche Kap. 7.3.9.

cis-Tetracarbonyl[3-dimethyl-amino-4-methyl-2-phenylcyc-lobut-2-en-1-yliden](tris-_p_-methoxyphenylphos-phan)wolfram (48a)



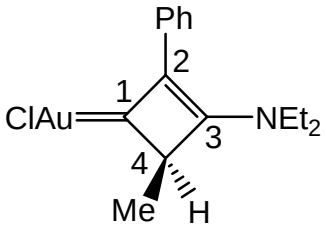
Habitus: orangefarbener Feststoff. Säulenchromatographie: Petrolether/CH_2Cl_2 1 : 9. **Ausbeute**: 1.90 g (2.2 mmol, 55% bezogen auf 4 mmol [$(CO)_5W(P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3)$]). **Schmelzpunkt**: 153 °C. **IR** (Et_2O): ν(CO) = 2002 m, 1900 sh, 1883 s cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 0.97, 1.27 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.41 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, $C(H)CH_3$), 3.15 (q, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C(H)CH_3$), 3.22 – 3.44 (m, 4H, NCH_2CH_3), 3.81 (s, 9H, OCH_3), 6.92 – 7.52 (m, 17H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 14.4, 15.1 (NCH_2CH_3), 20.0 ($C(H)CH_3$), 44.4, 45.6 (NCH_2CH_3), 56.4 (C_4), 56.6 (OCH_3), 115.1 (d, $^3J_{PC}$ = 10.2 Hz, PArC), 129.1, 129.7, 131.2, 138.5 (ArC), 136.5 (d, $^2J_{PC}$ = 13.3 Hz, PArC), 136.5 (d, $^1J_{PC}$ = 21.3 Hz, PArC), 153.2 (C_2), 162.3 (d, $^4J_{PC}$ = 1.5 Hz, PArC), 172.8 (C_3), 204.8 (d, $^2J_{PC}$ = 7.5 Hz, *cis*-CO), 206.3 (d, $^2J_{PC}$ = 6.2 Hz, *cis*-CO), 211.3 (d, $^2J_{PC}$

= 24.5 Hz, *cis*-$CO_{trans\ zu\ P}$), 215.8 (d, $^2J_{PC}$ = 6.8 Hz, *trans*-CO), 273.2 (d, $^2J_{PC}$ = 8.7 Hz, C_1). **^{31}P–NMR** (161.9 MHz, [D_6]-Aceton): δ = 20.4 ($^1J_{WP}$ = 233.8 Hz). **MS** [EI (150°C), m/z (%)] = 861 (57) [$(M)^+$], 557 (23) [$(M\text{-}CO)^+$], 471 (100) [$(M\text{-}3CO)^+$]. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [Solvent] : 462 (3.623) [Hexan], 446 (3.757) [CH_2Cl_2], 438 (3.709) [DMF]. **Analyse**: $C_{40}H_{40}NO_7PW \times 0.3\ CH_2Cl_2$ (861.58+28.31) berechnet: C, 54.44; H, 4.61; N, 1.57. gefunden: C, 54.70; H, 4.53; N, 1.06%.

7.3.19 Umsetzung von 34a mit Chloro(dimethylsulfid)gold

Zu einer Lösung von 0.41 mmol **34a** in CH_2Cl_2 wird 1 Äquivalent (0.41 mmol, 0.12 g) [$ClAu(SMe_2)$] gegeben und so lange gerührt bis die Eduktbanden im IR-Spektrum verschwunden sind. Das Produkt wird durch langsames Zutropfen der Reaktionslösung zu Ether bei Raumtemperatur ausgefällt und über Kieselgur filtriert. Nach Waschen mit Et_2O bis zur Entfärbung der Waschlösung wird das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Chloro(3-dimethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobut-2-en-1-yliden)gold (49)



Habitus: weißgelber Feststoff. der sich bei 118 °C zersetzt. **Ausbeute**: 0.90 g (2.0 mmol, 49% bezogen auf **34a**). **^{1}H-NMR** (400 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 1.10, 1.32 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 6H, $NCH_2C\mathit{H}_3$), 1.42 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, $C(H)C\mathit{H}_3$), 3.48 – 3.58 (m, 4H, $NC\mathit{H}_2CH_3$), 3.58 (q, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H, $C(\mathit{H})CH_3$), 7.38 – 7.56 (m, 5H, ArH). **^{13}C-NMR** (100.6 MHz, [D_2]-Methylenchlorid): δ = 13.1, 13.5 (NCH_2CH_3), 17.8 ($C(H)CH_3$), 44.9, 46.6 (NCH_2CH_3), 52.7 (C_4), 127.7, 128.7, 133.7 (ArC), 148.4 (C_2), 175.4 (C_3), 219.6 (C_1). **MS** [FAB, m/z (%)] = 410 (100) $[(M\text{-}Cl)^+]$, 213 (100) $[(M\text{-}C\text{-}Au)^+]$. **UV-Vis** λ_{max} (nm) (log ε) [CH_2Cl_2]: 245 (3.499).

Analyse: $C_{15}H_{19}AuClN$ (445.74) berechnet: C, 40.42; H, 4.30; N, 3.14. gefunden: C, 40.34; H, 4.31; N, 3.16.

7.4 DFT-Rechnungen

Alle ab-initio Rechnungen wurden mit der Software Jaguar[273] (Version 5.5.016) unter Linux 2.4.20-28.7smp auf sechs mit MPICH 1.2.4 parallelsierten Athlon MP 2400+ Dual-Prozessor-Workstations (Beowulf-Cluster) durchgeführt. Die Startstrukturen wurden durch MM+ Optimierung mittels Hyperchem[274] erhalten. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit dem BP86/LACVP* Basissatz (unter Verwendung von effektiven Kern-Potentialen (ECP) für Chrom und Wolfram und des N31G6* Basissatzes für alle anderen Atome). Die zweiten Ableitungen wurden berechnet, um die Minimumsstrukturen zu bestätigen, da keine imaginären Frequenzen erhalten wurden. Aus diesen Rechnungen wurden auch die berichteten Frequenzen von IR-Schwingungen erhalten. Alle genannten Energien gelten für eine Temperatur von 298 K.

Übergangszustände wurden erhalten, indem Geometriescans entlang von Atom-Atom-Abständen, welche der Bindungsbildung entsprechen, durchgeführt wurden. Die erhaltenen energetischen Maxima wurden als Ausgangsstrukturen in Übergangzustandssuchen benutzt, unter Verwendung eines einfachen quasi-Newton-Verfahrens welches in Jaguar 5.5 implementiert ist. Auch die Übergangszustandsstrukturen wurden mithilfe der zweiten Ableitungen bestätigt, da genau eine imaginäre Frequenz entlang der Reaktionskoordinate erhalten wurde.

Energien von Rotationsbarrieren wurden ebenso über Geometriescans entlang der entsprechenden Diederwinkel erhalten.

7.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem modifizierten Siemens P4-Diffraktometer und einem STOE IPDS II Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Molybdänröhre, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, Scan-Rate 3 – 30 °C min^{-1} in ω). Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELX-97[275] mit Patterson oder Direkten Methoden gelöst und nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet und zusammen mit den Koordinaten der zugehörigen Kohlenstoffatome im „riding model“ verfeinert. Alle Details und Parameter sind in Tabelle 7-1 bis Tabelle 7-3 zusammengefasst. Die Bilder der Molekülstrukturen wurden mit der Software Diamond 2.1e erstellt.[276]

*Tabelle 7-1: Mess- und Zelldaten von **10a** und **20a***

Verbindung	**10a**	**20a**
Summenformel	$C_{23}H_{32}O_4PW$	$C_{35}H_{32}O_5P_2W$
Molekulargewicht [g/mol]	586.30	778.4
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	9.738(4)	8.479(7)
b [Å]	14.014(6)	16.400(14)
c [Å]	17.188(8)	24.567(16)
α [°]	90	90
β [°]	95.85(3)	93.87(5)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	2333.4(17)	3408(5)
Z / F(000)	4 / 1160	4 / 1544
D_c [mg/m^3] / T [K]	1.669 / 188 (2)	1.517 / 188 (2)
μ(Mo–K_α) [mm^{-1}]	5.044	3.521
Kristallgröße [mm]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.3 x 0.3 x 0.3
θ [°]	2.10 – 27.00	2.07 – 27.01
h	-12 – 0	-8 – 10
k	-17 – 0	-20 – 20
l	-21 – 21	-31 – 31
Gemessene Reflexe	5351	9345
Unabhängige Reflexe	5034	7349
Beob. Reflexe [> 2σ(I)]	3728	4910
Parameter	262	388
Restraints	0	0
R_1 (beob.) / R_1 (gesamt)	0.0548 / 0.0838	0.0697 / 0.1148
wR_1 (beob.) / wR_2 (gesamt)	0.1266 / 0.1407	0.1777 / 0.2020
Restelektronendichte [e/ Å^{-3}]	3.075/-3.126	4.561/-2.031

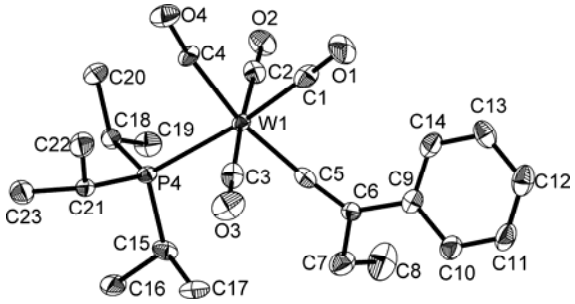
*Tabelle 7-2: Mess- und Zelldaten von **33a** und **32b***

Verbindung	**33a**	**32b**
Summenformel	$C_{35}H_{34}O_6W \times CH_2Cl_2$	$C_{32}H_{27}ClCrO_6$
Molekulargewicht [g/mol]	819.40	1189.97
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	P-1
a [Å]	14.096(3)	10.242(2)
b [Å]	18.137(4)	11.681(2)
c [Å]	13.118(3)	11.758(2)
α [°]	90	88.62(3)
β [°]	93.17(3)	86.38(3)
γ [°]	90	81.58(3)
V [Å^3]	3348.6(12)	1388.6(4)
Z / F(000)	4 / 1632	2 / 616
D_c [mg/m^3] / T [K]	1.625 / 100 (2)	1.423 / 100 (2)
μ(Mo–K_α) [mm^{-1}]	3.654	0.553
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.4 x 0.2	0.4 x 0.3 x 0.2
θ [°]	1.83 – 25.71	3.47–25.54
h	-17 – 16	- 12 – 12
k	-22 – 22	-14 – 14
l	-15 – 15	-14 – 14
Gemessene Reflexe	40986	16711
Unabhängige Reflexe	6297	5156
Beob. Reflexe [> 2σ(I)]	5379	3927
Parameter	406	361
Restraints	0	0
R_1 (beob.) / R_1 (gesamt)	0.0394 / 0.0488	0.0481 / 0.0872
wR_1 (beob.) / wR_2 (gesamt)	0.0932 / 0.0966	0.0741 / 0.0941
Restelektronendichte [e/ Å^{-3}]	2.030/-1.749	0.349/-0.370

*Tabelle 7-3: Mess- und Zelldaten von **34b** und **40***

Verbindung	**34b**	**40**
Summenformel	$2 \times C_{22}H_{28}CrNO_4P$	$C_{16}H_{15}AuClN$
Molekulargewicht [g/mol]	906.85	453.71
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/n
a [Å]	7.5167(15)	12.300(3)
b [Å]	10.206(2)	8.5901(17)
c [Å]	16.506(3)	14.006(3)
α [°]	76.51(3)	90
β [°]	83.39(3)	101.28(3)
γ [°]	69.93(3)	90
V [Å^3]	1155.7(4)	1451.3(5)
Z / F(000)	1 / 476	4 / 856
D_c [mg/m^3] / T [K]	1.303 / 100(2)	2.077 / 100(2)
μ(Mo–K_α) [mm^{-1}]	0.590	0.71073
Kristallgröße [mm]	0.5 x 0.5 x 0.4	0.35 x 0.2 x 0.1
θ [°]	2.17 – 24.61	2.02 – 25.08
h	-8 – 8	-14 – 14
k	-11 – 11	-10 – 10
l	-19 – 19	-16 – 16
Gemessene Reflexe	11935	15381
Unabhängige Reflexe	3852	2555
Beob. Reflexe [> 2σ(I)]	3043	2348
Parameter	268	172
Restraints	0	0
R_1 (beob.) / R_1 (gesamt)	0.0488 / 0.0620	0.0556 / 0.0630
wR_1 (beob.) / wR_2 (gesamt)	0.1130 / 0.1187	0.0937 /0.0954
Restelektronendichte [e/ Å^{-3}]	0.555/-1.041	4.371 / -2.344

Tabelle 7-4 Bindunsglängen und –winkel von ***10a***



Bindungslängen

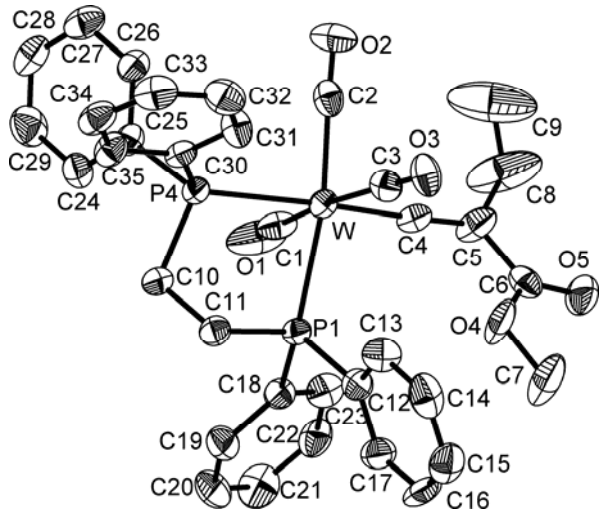
W(1)-C(5)	1.995(10)	C(6)-C(7)	1.508(13)
W(1)-C(1)	2.011(9)	C(7)-C(8)	1.508(15)
W(1)-C(2)	2.026(10)	C(9)-C(14)	1.371(14)
W(1)-C(3)	2.027(10)	C(9)-C(10)	1.375(13)
W(1)-C(4)	2.060(8)	C(10)-C(11)	1.357(13)
W(1)-P(4)	2.573(2)	C(11)-C(12)	1.373(16)
C(1)-O(1)	1.127(11)	C(12)-C(13)	1.360(15)
O(2)-C(2)	1.127(12)	C(13)-C(14)	1.367(13)
O(3)-C(3)	1.134(12)	C(15)-C(16)	1.519(12)
P(4)-C(18)	1.832(9)	C(15)-C(17)	1.522(13)
P(4)-C(15)	1.848(10)	C(18)-C(19)	1.524(12)
P(4)-C(21)	1.852(8)	C(18)-C(20)	1.530(13)
O(4)-C(4)	1.138(11)	C(21)-C(22)	1.520(13)
C(5)-C(6)	1.302(13)	C(21)-C(23)	1.532(12)
C(6)-C(9)	1.491(12)		

Bindungswinkel

C(5)-W(1)-C(1)	87.6(4)	C(17)-C(15)-P(4)	112.5(6)
C(5)-W(1)-C(2)	88.6(4)	C(19)-C(18)-C(20)	112.4(8)
C(1)-W(1)-C(2)	89.6(4)	C(19)-C(18)-P(4)	113.1(6)
C(5)-W(1)-C(3)	88.2(4)	C(20)-C(18)-P(4)	110.0(7)
C(1)-W(1)-C(3)	89.5(4)	C(22)-C(21)-C(23)	107.3(8)
C(2)-W(1)-C(3)	176.7(4)	C(22)-C(21)-P(4)	116.0(6)
C(5)-W(1)-C(4)	168.9(3)	C(23)-C(21)-P(4)	116.0(7)
C(1)-W(1)-C(4)	81.4(4)	C(18)-P(4)-W(1)	116.1(3)
C(2)-W(1)-C(4)	90.3(4)	C(15)-P(4)-W(1)	110.9(3)
C(3)-W(1)-C(4)	92.8(4)	C(21)-P(4)-W(1)	116.3(3)
C(5)-W(1)-P(4)	100.7(2)	O(4)-C(4)-W(1)	173.3(8)
C(1)-W(1)-P(4)	170.8(3)	C(6)-C(5)-W(1)	172.9(8)
C(2)-W(1)-P(4)	94.4(2)	C(5)-C(6)-C(9)	122.5(8)
C(3)-W(1)-P(4)	86.9(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.2(8)
C(4)-W(1)-P(4)	90.4(2)	C(9)-C(6)-C(7)	118.4(8)
O(1)-C(1)-W(1)	178.4(9)	C(6)-C(7)-C(8)	113.9(9)
O(2)-C(2)-W(1)	178.0(8)	C(14)-C(9)-C(10)	117.1(9)
O(3)-C(3)-W(1)	178.8(9)	C(14)-C(9)-C(6)	120.5(8)
C(18)-P(4)-C(15)	103.6(4)	C(10)-C(9)-C(6)	122.3(9)
C(18)-P(4)-C(21)	105.2(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(10)

C(15)-P(4)-C(21)	103.3(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(18)-P(4)-W(1)	116.1(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7
C(15)-P(4)-W(1)	110.9(3)	C(10)-C(11)-C(12)	121.5(10)
C(21)-P(4)-W(1)	116.3(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.2
O(4)-C(4)-W(1)	173.3(8)	C(12)-C(11)-H(11)	119.2
C(6)-C(5)-W(1)	172.9(8)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(9)
C(5)-C(6)-C(9)	122.5(8)	C(13)-C(12)-H(12)	120.8
C(5)-C(6)-C(7)	119.2(8)	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(9)-C(6)-C(7)	118.4(8)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(10)
C(6)-C(7)-C(8)	113.9(9)	C(12)-C(13)-H(13)	120.1
C(14)-C(9)-C(10)	117.1(9)	C(13)-C(14)-C(9)	122.4(9)
C(14)-C(9)-C(6)	120.5(8)	C(16)-C(15)-C(17)	109.2(8)
C(10)-C(9)-C(6)	122.3(9)	C(16)-C(15)-P(4)	115.9(7)
C(11)-C(10)-C(9)	120.7(10)	C(17)-C(15)-P(4)	112.5(6)
C(10)-C(11)-C(12)	121.5(10)	C(19)-C(18)-C(20)	112.4(8)
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(9)	C(19)-C(18)-P(4)	113.1(6)
C(12)-C(13)-C(14)	119.8(10)	C(20)-C(18)-P(4)	110.0(7)
C(13)-C(14)-C(9)	122.4(9)	C(22)-C(21)-C(23)	107.3(8)
C(16)-C(15)-C(17)	109.2(8)	C(22)-C(21)-P(4)	116.0(6)
C(16)-C(15)-P(4)	115.9(7)	C(23)-C(21)-P(4)	116.0(7)

Tabelle 7-5 Bindunsglängen und –winkel von ***20a***



Bindungslängen

W(1)-C(4)	1.931(12)	C(13)-C(14)	1.372(18)
W(1)-C(2)	1.981(13)	C(14)-C(15)	1.35(2)
W(1)-C(3)	2.007(13)	C(15)-C(16)	1.34(2)
W(1)-C(1)	2.046(13)	C(16)-C(17)	1.338(17)
W(1)-P(1)	2.500(3)	C(18)-C(23)	1.352(18)
W(1)-P(4)	2.538(3)	C(18)-C(19)	1.391(17)
P(1)-C(11)	1.812(12)	C(19)-C(20)	1.372(19)
P(1)-C(12)	1.820(12)	C(20)-C(21)	1.36(2)
P(1)-C(18)	1.831(11)	C(21)-C(22)	1.37(2)

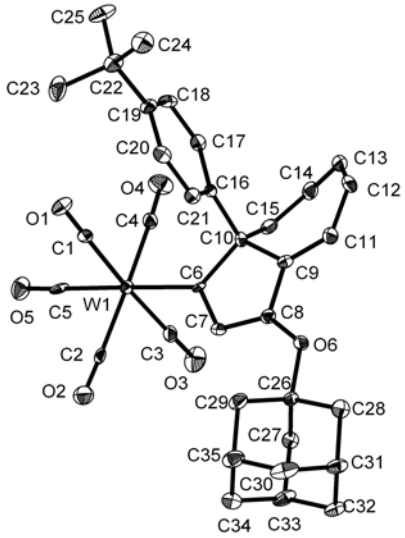
O(1)-C(1)	1.100(15)	C(22)-C(23)	1.373(18)
O(2)-C(2)	1.130(15)	C(24)-C(25)	1.348(16)
C(3)-O(3)	1.124(14)	C(24)-C(29)	1.406(18)
P(4)-C(30)	1.810(11)	C(25)-C(26)	1.375(16)
P(4)-C(10)	1.821(12)	C(26)-C(27)	1.385(17)
P(4)-C(25)	1.827(11)	C(26)-H(26)	0.9500
C(4)-C(5)	1.318(17)	C(27)-C(28)	1.37(2)
O(4)-C(6)	1.330(15)	C(27)-H(27)	0.9500
O(4)-C(7)	1.442(15)	C(28)-C(29)	1.31(2)
C(5)-C(6)	1.437(17)	C(30)-C(31)	1.355(16)
C(5)-C(8)	1.48(2)	C(30)-C(35)	1.385(16)
O(5)-C(6)	1.185(15)	C(31)-C(32)	1.373(18)
C(8)-C(9)	1.31(3)	C(32)-C(33)	1.36(2)
C(10)-C(11)	1.531(16)	C(33)-C(34)	1.38(2)
C(12)-C(17)	1.367(17)	C(34)-C(35)	1.378(18)
C(12)-C(13)	1.374(18)		

Bindungswinkel

C(4)-W(1)-C(2)	91.2(5)	O(4)-C(6)-C(5)	110.9(11)
C(4)-W(1)-C(3)	84.8(5)	C(9)-C(8)-C(5)	125.5(17)
C(2)-W(1)-C(3)	85.6(5)	C(11)-C(10)-P(4)	107.8(8)
C(4)-W(1)-C(1)	84.7(5)	C(10)-C(11)-P(1)	110.1(8)
C(2)-W(1)-C(1)	94.7(5)	C(17)-C(12)-C(13)	118.3(12)
C(3)-W(1)-C(1)	169.6(5)	C(17)-C(12)-P(1)	122.7(10)
C(4)-W(1)-P(1)	100.1(3)	C(13)-C(12)-P(1)	118.9(10)
C(2)-W(1)-P(1)	168.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.7(13)
C(3)-W(1)-P(1)	92.7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.8(14)
C(1)-W(1)-P(1)	89.0(3)	C(16)-C(15)-C(14)	118.7(12)
C(4)-W(1)-P(4)	172.7(4)	C(15)-C(16)-C(17)	121.4(13)
C(2)-W(1)-P(4)	90.3(3)	C(16)-C(17)-C(12)	121.1(13)
C(3)-W(1)-P(4)	102.5(3)	C(23)-C(18)-C(19)	120.8(12)
C(1)-W(1)-P(4)	88.0(4)	C(23)-C(18)-P(1)	117.8(10)
P(1)-W(1)-P(4)	78.85(10)	C(19)-C(18)-P(1)	121.4(10)
C(11)-P(1)-C(12)	101.0(6)	C(20)-C(19)-C(18)	118.6(13)
C(11)-P(1)-C(18)	106.6(6)	C(21)-C(20)-C(19)	120.9(13)
C(12)-P(1)-C(18)	102.2(5)	C(20)-C(21)-C(22)	119.4(13)
C(11)-P(1)-W(1)	108.1(4)	C(21)-C(22)-C(23)	120.7(13)
C(12)-P(1)-W(1)	123.2(4)	C(18)-C(23)-C(22)	119.5(13)
C(18)-P(1)-W(1)	114.1(4)	C(25)-C(24)-C(29)	119.0(12)
O(1)-C(1)-W(1)	175.4(14)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(11)
O(2)-C(2)-W(1)	177.5(12)	C(24)-C(25)-P(4)	123.5(9)
O(3)-C(3)-W(1)	174.1(10)	C(26)-C(25)-P(4)	116.1(9)
C(30)-P(4)-C(10)	103.2(6)	C(25)-C(26)-C(27)	119.5(11)
C(30)-P(4)-C(25)	101.1(5)	C(28)-C(27)-C(26)	119.2(12)
C(10)-P(4)-C(25)	104.8(5)	C(29)-C(28)-C(27)	121.1(13)
C(30)-P(4)-W(1)	121.1(4)	C(28)-C(29)-C(24)	120.7(13)
C(10)-P(4)-W(1)	107.0(4)	C(31)-C(30)-C(35)	118.7(11)
C(25)-P(4)-W(1)	117.8(4)	C(31)-C(30)-P(4)	121.5(9)
C(5)-C(4)-W(1)	177.0(10)	C(35)-C(30)-P(4)	119.7(9)

C(6)-O(4)-C(7)	116.2(10)	C(30)-C(31)-C(32)	121.4(12)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(12)	C(33)-C(32)-C(31)	119.6(13)
C(4)-C(5)-C(8)	125.2(13)	C(32)-C(33)-C(34)	120.7(13)
C(6)-C(5)-C(8)	114.8(14)	C(35)-C(34)-C(33)	118.6(13)
O(5)-C(6)-O(4)	122.3(12)	C(34)-C(35)-C(30)	121.0(13)
O(5)-C(6)-C(5)	126.8(12)		

*Tabelle 7-6 Bindunsglängen und –winkel von **33a***



Bindungslängen

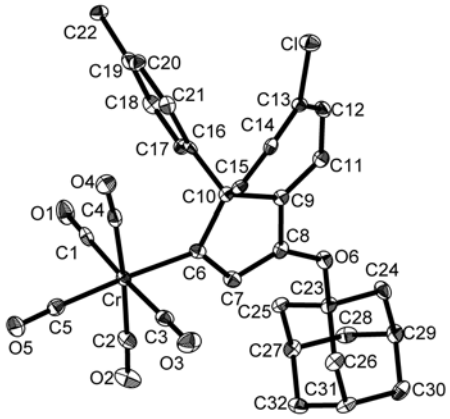
W(1)-C(5)	2.022(5)	C(13)-C(14)	1.444(8)
W(1)-C(4)	2.025(6)	C(14)-C(15)	1.336(7)
W(1)-C(1)	2.028(5)	C(16)-C(21)	1.386(7)
W(1)-C(3)	2.042(5)	C(16)-C(17)	1.390(6)
W(1)-C(2)	2.061(5)	C(17)-C(18)	1.389(7)
W(1)-C(6)	2.169(5)	C(18)-C(19)	1.400(7)
O(1)-C(1)	1.148(6)	C(19)-C(20)	1.399(7)
Cl(1)-C(100)	1.753(7)	C(19)-C(22)	1.524(7)
O(2)-C(2)	1.141(6)	C(20)-C(21)	1.386(7)
Cl(2)-C(100)	1.742(7)	C(22)-C(23)	1.533(7)
C(3)-O(3)	1.152(6)	C(22)-C(25)	1.537(8)
O(4)-C(4)	1.156(7)	C(22)-C(24)	1.542(7)
C(5)-O(5)	1.156(6)	C(26)-C(28)	1.517(6)
O(6)-C(8)	1.321(6)	C(26)-C(29)	1.519(7)
O(6)-C(26)	1.481(5)	C(26)-C(27)	1.526(7)
C(6)-C(7)	1.409(6)	C(27)-C(33)	1.555(7)
C(6)-C(10)	1.558(6)	C(28)-C(31)	1.534(7)
C(7)-C(8)	1.386(7)	C(29)-C(35)	1.541(7)
C(8)-C(9)	1.453(6)	C(30)-C(31)	1.521(8)
C(9)-C(11)	1.337(7)	C(30)-C(35)	1.555(8)

C(9)-C(10)	1.513(6)	C(31)-C(32)	1.533(7)
C(10)-C(15)	1.511(7)	C(32)-C(33)	1.539(7)
C(10)-C(16)	1.543(6)	C(33)-C(34)	1.512(9)
C(11)-C(12)	1.433(7)	C(34)-C(35)	1.516(8)
C(12)-C(13)	1.361(7)		

Bindungswinkel

C(5)-W(1)-C(4)	91.9(2)	C(15)-C(14)-C(13)	127.4(5)
C(5)-W(1)-C(1)	85.98(19)	C(14)-C(15)-C(10)	123.3(5)
C(4)-W(1)-C(1)	88.2(2)	C(21)-C(16)-C(17)	117.8(4)
C(5)-W(1)-C(3)	90.24(19)	C(21)-C(16)-C(10)	118.6(4)
C(4)-W(1)-C(3)	90.13(19)	C(17)-C(16)-C(10)	123.5(4)
C(1)-W(1)-C(3)	175.79(18)	C(18)-C(17)-C(16)	121.4(5)
C(5)-W(1)-C(2)	88.93(19)	C(17)-C(18)-C(19)	121.1(4)
C(4)-W(1)-C(2)	176.52(19)	C(20)-C(19)-C(18)	117.0(4)
C(1)-W(1)-C(2)	88.5(2)	C(20)-C(19)-C(22)	119.8(5)
C(3)-W(1)-C(2)	93.26(19)	C(18)-C(19)-C(22)	123.2(4)
C(5)-W(1)-C(6)	179.23(17)	C(21)-C(20)-C(19)	121.6(5)
C(4)-W(1)-C(6)	87.80(18)	C(20)-C(21)-C(16)	121.1(4)
C(1)-W(1)-C(6)	94.70(18)	C(19)-C(22)-C(23)	112.8(4)
C(3)-W(1)-C(6)	89.07(18)	C(19)-C(22)-C(25)	108.8(4)
C(2)-W(1)-C(6)	91.45(18)	C(23)-C(22)-C(25)	108.3(5)
O(1)-C(1)-W(1)	174.7(4)	C(19)-C(22)-C(24)	110.3(4)
O(2)-C(2)-W(1)	177.4(4)	C(23)-C(22)-C(24)	107.7(4)
O(3)-C(3)-W(1)	177.1(4)	C(25)-C(22)-C(24)	108.9(5)
O(4)-C(4)-W(1)	178.8(5)	O(6)-C(26)-C(28)	102.7(4)
O(5)-C(5)-W(1)	178.8(4)	O(6)-C(26)-C(29)	111.3(4)
C(8)-O(6)-C(26)	124.7(4)	C(28)-C(26)-C(29)	109.9(4)
C(7)-C(6)-C(10)	105.8(4)	O(6)-C(26)-C(27)	111.2(4)
C(7)-C(6)-W(1)	128.1(3)	C(28)-C(26)-C(27)	109.8(4)
C(10)-C(6)-W(1)	126.1(3)	C(29)-C(26)-C(27)	111.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	112.8(4)	C(26)-C(27)-C(33)	107.6(4)
O(6)-C(8)-C(7)	133.7(4)	C(26)-C(28)-C(31)	109.6(4)
O(6)-C(8)-C(9)	116.3(4)	C(26)-C(29)-C(35)	108.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	110.1(4)	C(31)-C(30)-C(35)	109.7(4)
C(11)-C(9)-C(8)	126.0(4)	C(30)-C(31)-C(32)	109.3(5)
C(11)-C(9)-C(10)	127.2(4)	C(30)-C(31)-C(28)	108.9(4)
C(8)-C(9)-C(10)	106.7(4)	C(32)-C(31)-C(28)	109.7(4)
C(15)-C(10)-C(9)	106.5(4)	C(31)-C(32)-C(33)	109.0(4)
C(15)-C(10)-C(16)	114.7(4)	C(34)-C(33)-C(32)	110.8(4)
C(9)-C(10)-C(16)	111.3(4)	C(34)-C(33)-C(27)	109.7(4)
C(15)-C(10)-C(6)	111.1(4)	C(32)-C(33)-C(27)	108.5(4)
C(9)-C(10)-C(6)	104.6(4)	C(33)-C(34)-C(35)	110.3(5)
C(16)-C(10)-C(6)	108.1(4)	C(34)-C(35)-C(29)	109.0(4)
C(9)-C(11)-C(12)	125.0(4)	C(34)-C(35)-C(30)	109.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	125.3(5)	C(29)-C(35)-C(30)	109.2(5)
C(12)-C(13)-C(14)	125.8(5)	Cl(2)-C(100)-Cl(1)	112.1(4)

Tabelle 7-7 Bindunsglängen und –winkel von ***32b***



Bindungslängen

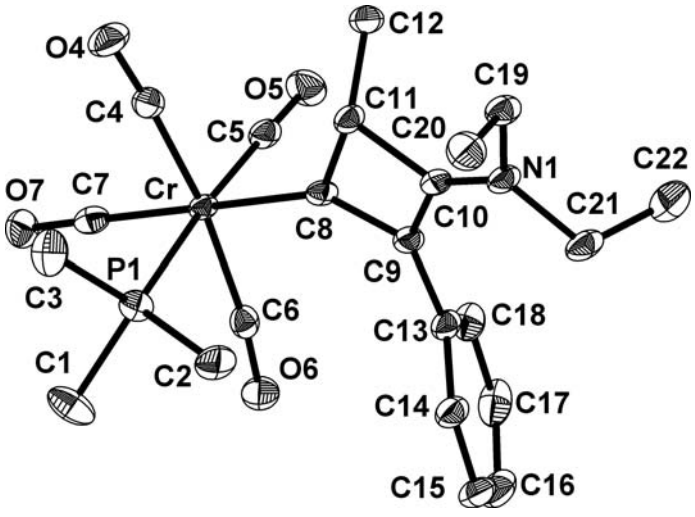
Cr(1)-C(2)	1.887(3)	C(12)-C(13)	1.355(4)
Cr(1)-C(5)	1.893(3)	C(13)-C(14)	1.445(4)
Cr(1)-C(3)	1.905(3)	C(14)-C(15)	1.332(4)
Cr(1)-C(4)	1.919(3)	C(16)-C(21)	1.391(4)
Cr(1)-C(1)	1.922(3)	C(16)-C(17)	1.395(4)
Cr(1)-C(6)	2.048(3)	C(17)-C(18)	1.380(4)
Cl(1)-C(13)	1.750(3)	C(18)-C(19)	1.398(4)
O(1)-C(1)	1.139(3)	C(19)-C(20)	1.390(4)
O(2)-C(2)	1.149(3)	C(19)-C(22)	1.535(4)
O(3)-C(3)	1.142(3)	C(20)-C(21)	1.388(4)
O(4)-C(4)	1.148(3)	C(23)-C(25)	1.526(4)
O(5)-C(5)	1.151(3)	C(23)-C(24)	1.526(4)
O(6)-C(8)	1.323(3)	C(23)-C(26)	1.530(4)
O(6)-C(23)	1.483(3)	C(24)-C(29)	1.536(4)
C(6)-C(7)	1.402(4)	C(25)-C(27)	1.541(4)
C(6)-C(10)	1.555(4)	C(26)-C(31)	1.546(4)
C(7)-C(8)	1.393(4)	C(27)-C(28)	1.531(4)
C(8)-C(9)	1.444(4)	C(27)-C(32)	1.532(4)
C(9)-C(11)	1.346(4)	C(28)-C(29)	1.535(4)
C(9)-C(10)	1.517(4)	C(29)-C(30)	1.531(4)
C(10)-C(15)	1.511(4)	C(30)-C(31)	1.534(4)
C(10)-C(16)	1.543(4)	C(31)-C(32)	1.531(4)
C(11)-C(12)	1.434(4)		

Bindungswinkel

C(3)-Cr(1)-C(4)	90.11(12)	O(6)-C(8)-C(7)	133.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)	90.08(12)	O(6)-C(8)-C(9)	116.6(3)
C(5)-Cr(1)-C(1)	92.96(12)	C(7)-C(8)-C(9)	110.2(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)	176.56(13)	C(11)-C(9)-C(8)	126.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)	90.24(12)	C(11)-C(9)-C(10)	127.0(2)
C(2)-Cr(1)-C(6)	88.98(12)	C(8)-C(9)-C(10)	106.9(2)
C(5)-Cr(1)-C(6)	176.84(12)	C(15)-C(10)-C(9)	107.2(2)
C(3)-Cr(1)-C(6)	88.59(12)	C(18)-C(17)-C(16)	121.2(2)

C(4)-Cr(1)-C(6)	95.50(12)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(3)
C(1)-Cr(1)-C(6)	87.97(12)	C(20)-C(19)-C(18)	117.3(3)
O(1)-C(1)-Cr(1)	178.0(3)	C(20)-C(19)-C(22)	121.2(2)
O(2)-C(2)-Cr(1)	177.6(3)	C(18)-C(19)-C(22)	121.5(3)
O(3)-C(3)-Cr(1)	179.4(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.7(3)
O(4)-C(4)-Cr(1)	173.7(3)	C(20)-C(21)-C(16)	120.6(3)
O(5)-C(5)-Cr(1)	177.7(2)	O(6)-C(23)-C(25)	111.9(2)
C(8)-O(6)-C(23)	125.8(2)	O(6)-C(23)-C(24)	101.7(2)
C(7)-C(6)-C(10)	106.4(2)	C(25)-C(23)-C(24)	109.8(2)
C(7)-C(6)-Cr(1)	127.1(2)	O(6)-C(23)-C(26)	111.4(2)
C(10)-C(6)-Cr(1)	126.49(18)	C(25)-C(23)-C(26)	111.4(2)
C(8)-C(7)-C(6)	112.2(2)	C(24)-C(23)-C(26)	110.2(2)
C(15)-C(10)-C(16)	114.4(2)	C(23)-C(24)-C(29)	109.4(2)
C(9)-C(10)-C(16)	109.5(2)	C(23)-C(25)-C(27)	107.9(2)
C(15)-C(10)-C(6)	111.9(2)	C(23)-C(26)-C(31)	107.9(2)
C(9)-C(10)-C(6)	104.1(2)	C(28)-C(27)-C(32)	108.8(2)
C(16)-C(10)-C(6)	109.1(2)	C(28)-C(27)-C(25)	110.2(2)
C(9)-C(11)-C(12)	125.6(3)	C(32)-C(27)-C(25)	109.7(2)
C(13)-C(12)-C(11)	123.6(3)	C(27)-C(28)-C(29)	109.5(2)
C(12)-C(13)-C(14)	128.2(3)	C(30)-C(29)-C(28)	109.6(2)
C(12)-C(13)-Cl(1)	117.6(2)	C(30)-C(29)-C(24)	109.0(2)
C(14)-C(13)-Cl(1)	113.9(2)	C(28)-C(29)-C(24)	109.0(2)
C(15)-C(14)-C(13)	125.7(2)	C(29)-C(30)-C(31)	109.7(2)
C(14)-C(15)-C(10)	125.0(3)	C(32)-C(31)-C(30)	109.5(2)
C(21)-C(16)-C(17)	118.0(2)	C(32)-C(31)-C(26)	109.4(2)
C(21)-C(16)-C(10)	123.5(2)	C(30)-C(31)-C(26)	109.3(2)
C(17)-C(16)-C(10)	118.5(2)	C(31)-C(32)-C(27)	110.0(2)

Tabelle 7-8 Bindunsglängen und –winkel von ***34b***



Bindungslängen

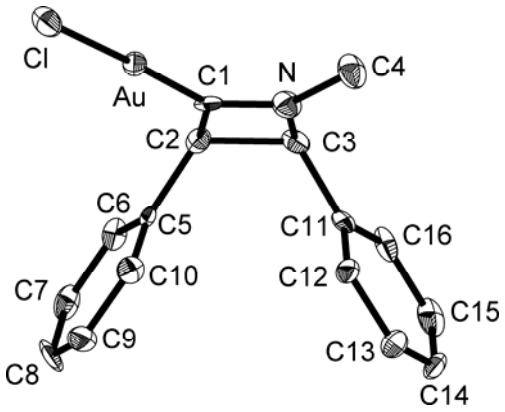
Cr(1)-C(5)	1.855(3)	O(7)-C(7)	1.154(4)
Cr(1)-C(4)	1.870(3)	C(8)-C(9)	1.412(4)

Cr(1)-C(7)	1.874(3)	C(8)-C(11)	1.560(4)
Cr(1)-C(6)	1.891(3)	C(9)-C(10)	1.413(4)
Cr(1)-C(8)	2.024(3)	C(9)-C(13)	1.483(4)
Cr(1)-P(1)	2.3530(10)	C(10)-C(11)	1.531(4)
P(1)-C(3)	1.817(3)	C(11)-C(12)	1.523(4)
P(1)-C(2)	1.821(3)	C(13)-C(18)	1.384(4)
P(1)-C(1)	1.825(3)	C(13)-C(14)	1.407(4)
N(1)-C(10)	1.311(4)	C(14)-C(15)	1.383(4)
N(1)-C(19)	1.467(4)	C(15)-C(16)	1.376(5)
N(1)-C(21)	1.482(3)	C(16)-C(17)	1.385(5)
O(4)-C(4)	1.163(3)	C(17)-C(18)	1.389(4)
O(5)-C(5)	1.170(4)	C(19)-C(20)	1.512(5)
O(6)-C(6)	1.152(3)	C(21)-C(22)	1.521(5)

Bindungswinkel

C(5)-Cr(1)-C(4)	93.23(13)	O(5)-C(5)-Cr(1)	177.9(3)
C(5)-Cr(1)-C(7)	95.50(12)	O(6)-C(6)-Cr(1)	173.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(7)	87.49(12)	O(7)-C(7)-Cr(1)	178.6(2)
C(5)-Cr(1)-C(6)	93.15(12)	C(9)-C(8)-C(11)	90.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(6)	172.43(12)	C(9)-C(8)-Cr(1)	138.2(2)
C(7)-Cr(1)-C(6)	87.85(12)	C(11)-C(8)-Cr(1)	130.97(18)
C(5)-Cr(1)-C(8)	85.72(12)	C(8)-C(9)-C(10)	93.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(8)	91.55(12)	C(8)-C(9)-C(13)	129.7(3)
C(7)-Cr(1)-C(8)	178.48(12)	C(10)-C(9)-C(13)	136.7(2)
C(6)-Cr(1)-C(8)	92.98(11)	N(1)-C(10)-C(9)	137.7(2)
C(5)-Cr(1)-P(1)	175.68(9)	N(1)-C(10)-C(11)	130.2(2)
C(4)-Cr(1)-P(1)	89.46(10)	C(9)-C(10)-C(11)	92.0(2)
C(7)-Cr(1)-P(1)	87.98(9)	C(12)-C(11)-C(10)	116.7(2)
C(6)-Cr(1)-P(1)	84.42(9)	C(12)-C(11)-C(8)	115.2(2)
C(8)-Cr(1)-P(1)	90.83(8)	C(10)-C(11)-C(8)	83.4(2)
C(3)-P(1)-C(2)	101.90(16)	C(18)-C(13)-C(14)	118.2(3)
C(3)-P(1)-C(1)	101.94(16)	C(18)-C(13)-C(9)	120.8(2)
C(2)-P(1)-C(1)	102.14(16)	C(14)-C(13)-C(9)	120.8(3)
C(3)-P(1)-Cr(1)	116.91(11)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(3)
C(2)-P(1)-Cr(1)	117.72(11)	C(16)-C(15)-C(14)	120.8(3)
C(1)-P(1)-Cr(1)	113.91(11)	C(15)-C(16)-C(17)	119.6(3)
C(10)-N(1)-C(19)	121.4(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(3)
C(10)-N(1)-C(21)	121.7(2)	C(13)-C(18)-C(17)	121.1(3)
C(19)-N(1)-C(21)	116.9(2)	N(1)-C(19)-C(20)	112.8(2)
O(4)-C(4)-Cr(1)	175.8(3)	N(1)-C(21)-C(22)	111.7(2)

Tabelle 7-9 Bindunsglängen und –winkel von ***40***



Bindungslängen

N-C(1)	1.272(15)	C(5)-C(6)	1.412(15)
N-C(4)	1.473(14)	C(6)-C(7)	1.369(16)
N-C(3)	1.488(14)	C(7)-C(8)	1.386(17)
Cl-Au(1)	2.291(3)	C(8)-C(9)	1.362(17)
Au(1)-C(1)	1.974(11)	C(9)-C(10)	1.382(15)
Au(1)-Au(1)#1	3.3466(11)	C(11)-C(12)	1.377(16)
C(1)-C(2)	1.529(15)	C(11)-C(16)	1.381(17)
C(2)-C(5)	1.495(14)	C(12)-C(13)	1.406(15)
C(2)-C(3)	1.584(15)	C(13)-C(14)	1.377(17)
C(3)-C(11)	1.513(15)	C(14)-C(15)	1.384(18)
C(5)-C(10)	1.381(15)	C(15)-C(16)	1.391(17)

Bindungswinkel

C(1)-N-C(4)	133.0(10)	C(10)-C(5)-C(2)	122.7(9)
C(1)-N-C(3)	98.6(9)	C(6)-C(5)-C(2)	119.1(10)
C(4)-N-C(3)	127.9(10)	C(7)-C(6)-C(5)	120.6(10)
C(1)-Au(1)-Cl	177.9(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.2(10)
C(1)-Au(1)-Au(1)#1	86.3(3)	C(9)-C(8)-C(7)	119.6(10)
Cl-Au(1)-Au(1)#1	95.65(7)	C(8)-C(9)-C(10)	121.1(11)
N-C(1)-C(2)	93.3(9)	C(5)-C(10)-C(9)	120.4(10)
N-C(1)-Au(1)	130.4(8)	C(12)-C(11)-C(16)	119.1(10)
C(2)-C(1)-Au(1)	136.3(8)	C(12)-C(11)-C(3)	120.3(11)
C(5)-C(2)-C(1)	119.8(9)	C(16)-C(11)-C(3)	120.6(10)
C(5)-C(2)-C(3)	122.4(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.4(11)
C(1)-C(2)-C(3)	84.7(8)	C(14)-C(13)-C(12)	119.5(11)
N-C(3)-C(11)	115.0(9)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(10)
N-C(3)-C(2)	83.3(8)	C(14)-C(15)-C(16)	119.0(11)
C(11)-C(3)-C(2)	121.4(9)	C(11)-C(16)-C(15)	121.4(11
C(10)-C(5)-C(6)	118.1(9)		

8 Zusammenfassung

Carben-Komplexe des Chroms und des Wolframs können leicht dargestellt werden und bieten, aufgrund der Möglichkeit ihre Koligandensphäre und den Carben-Ligand zu variieren, ein große Reaktionsvielfalt und ein außerordentliches Synthesepotential. Für die nächst höheren Homologen, den Vinyliden-Komplexen, gibt es dagegen nur wenige Zugangsmöglichkeiten. Dadurch bedingt ist über die Auswirkung einer veränderten Koligandensphäre bzw. eines veränderten Substitutionsmusters am Vinyliden-Ligand auf die Eigenschaften dieser Komplexe nur wenig bekannt.

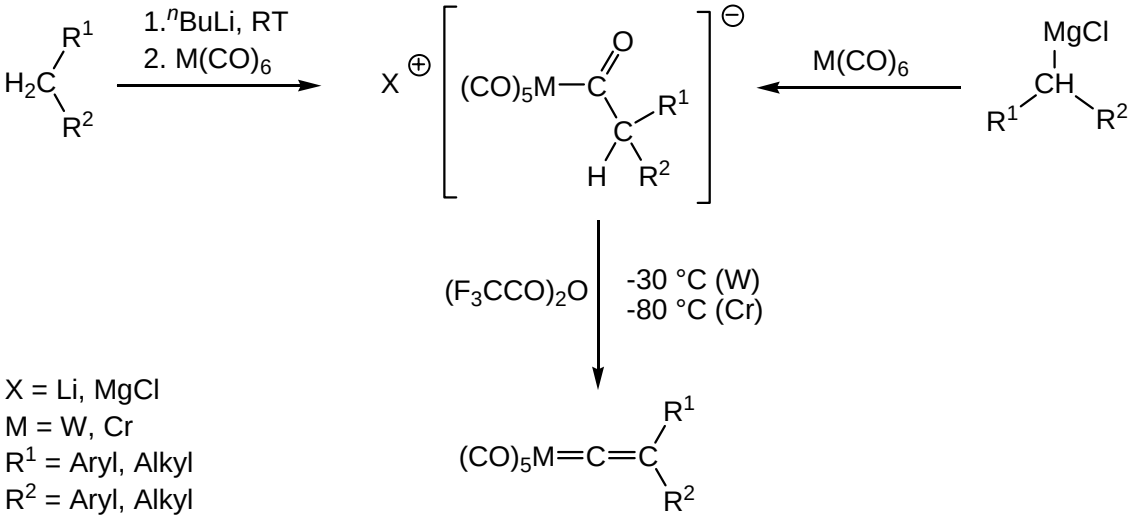
Die vorliegende Arbeit befasst sich daher zunächst mit neuen Synthesewegen zu Pentacarbonyl(vinyliden)chrom und -wolfram-Komplexen. Weiterhin wird die Darstellung von Vinyliden-Komplexen, in denen die CO-Liganden durch Donor-Liganden wie Phosphane ausgetauscht werden, erläutert und deren Stabilität in Vergleich mit den Pentacarbonyl-Komplexen gestellt.

Die Reaktivität der Pentacarbonyl-Komplexe wird am Beispiel der bislang präzedenzlosen Reaktion von Vinyliden-Komplexen mit Alkoxyacetylenen zu Azulenyliden-Komplexen untersucht. Desweiteren wird die Reaktivität der Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen in verschiedenen Cycloadditionen erörtert. Ein Kapitel über die Carben-Transfer-Reaktionen der aus den Cycloadditionen erhaltenen NHC-Komplexe schließt die vorliegende Arbeit ab.

Synthese:

Für Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]- und -[monoarylvinyliden]-Komplexe konnte ein Syntheseweg ausgearbeitet werden, der diese auf anderem Weg nicht oder nur schwer zugänglichen Verbindungen in mittleren bis guten Ausbeuten liefert. Die Addition von Lithiumdiarylmethanid an eines der

Kohlenstoffatome in [M(CO)$_6$] (M = Cr, W] gibt Acylmetallate. Diese sind zwar nicht beständig, können jedoch mit Trifluoressigsäureanhydrid bei -80 °C bzw. -30 °C in die entsprechenden Vinyliden-Komplexe überführt werden. Die Verwendung von Grignard-Reagenzien anstelle der Lithiummethanide gibt Dimethyl- bzw. Phenyl(methyl)vinylidenchrom-Komplexe:

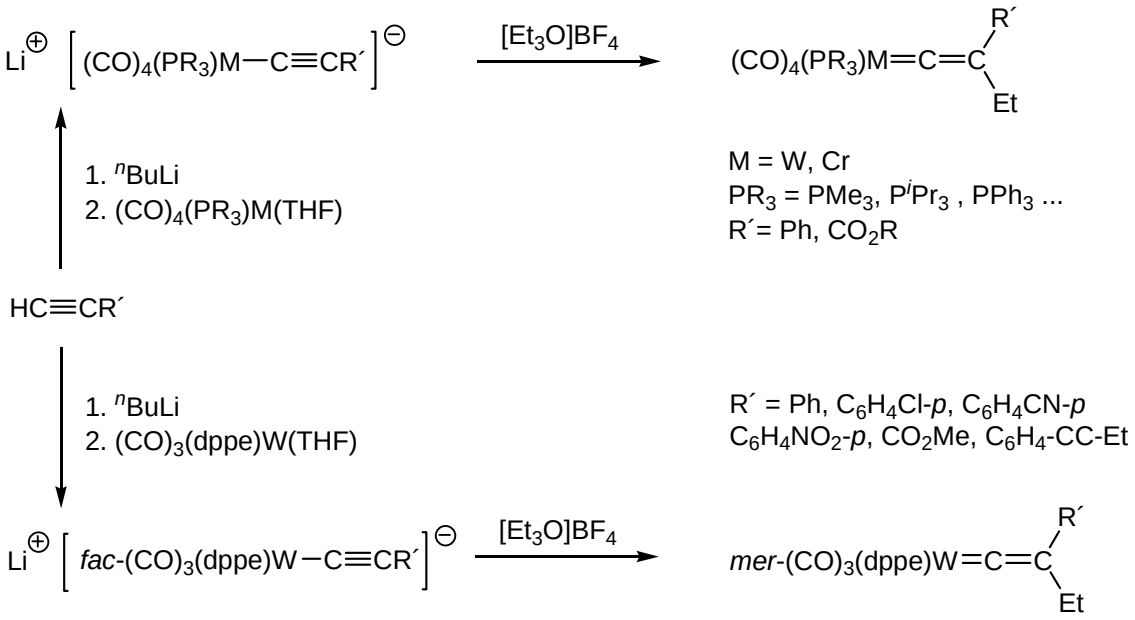


Diarylmethanide mit Alkyl-Gruppen oder Halogenatomen in *para*-Stellung können zu den entsprechenden Vinyliden-Komplexen umgesetzt werden. Starke π-Donoren (NMe_2-Gruppe) bzw. π-Akzeptoren (NO_2-Gruppe) werden dagegen nicht toleriert.

Die Stabilität und die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe werden nur geringfügig von den Substituenten in *para*-Stellung der Aryl-Ringe beeinflusst.

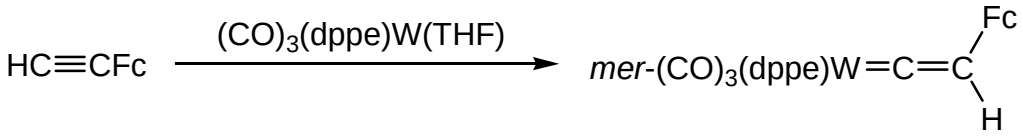
Durch den Ersatz eines oder zweier CO-Liganden durch Phosphane (PR_3 bzw. dppe) lässt sich die Elektronendichte im Metall-Ligand-Fragment und somit das Rückbindungspotential stark erhöhen. In den Alkinylmetallen [(CO)$_4$(PR_3)M-C≡CPh]$^-$ und [(CO)$_3$(dppe)M-C≡CPh]$^-$ ist damit die Nukleophilie

des β-C-Atoms so stark erhöht, dass sie mit Oxoniumsalzen zu Vinyliden-Komplexen alkyliert werden können:



Auf diese Weise lassen sich auch Vinyliden-Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten wie Ester-Gruppen synthetisieren. Die Synthese von Arylvinyliden(pentacarbonyl)-Komplexen ist auf diesem Weg hingegen nicht möglich. Bei gleichen Substituenten am C_β-Atom korreliert die Stabilität der Komplexe mit der Donorstärke des jeweiligen Phosphan-Liganden (dppe > P^iPr_3 >PMe_3 > $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$ > PPh_3 > $P(C_6H_4Cl\text{-}p)_3$).

Bei Verwendung von Ethinylferrocen findet statt der Bildung eines Alkinylmetallats die Isomerisierung des Alkins in der Koordinationssphäre des Wolframs zu *mer*-[$(CO)_3$(dppe)W=C=C(Fc)H] statt:



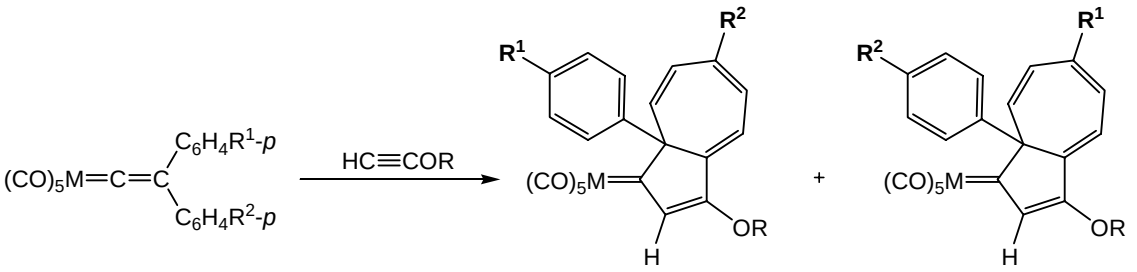
Fc = $C_{10}H_9Fe$

Die spektroskopischen Daten zeigen, dass die Tertacarbonyl(phosphan)-Komplexe als Gemische von *cis*/*trans*-Isomeren vorliegen. Das Verhältnis der *cis*/*trans*-Isomere wird sowohl von den Phosphan-Liganden als auch von den terminalen Substituenten am Vinyliden-Liganden beeinflusst. In den spektroskopischen Daten und in den Verhältnissen der *cis*/*trans*-Isomere spiegeln sich auch die höheren π-Akzeptoreigenschaften des Vinyliden- gegenüber Carben- und Allenyliden-Liganden wider.

Bei den Tricarbonyl(bisphosphan)-Komplexen findet eine Umwandlung der *facialen* Alkinylmetallate in *mer*-Vinyliden-Komplexe statt.

Reaktivität:

Die Reaktion von Pentacarbonyl[bis(aryl)vinyliden]-Komplexen mit Alkoxyacetylenen führt chemoselektiv durch eine ungewöhnlichen Addition/ Umlagerung zu Azulenyliden-Komplexen.



Xa,b **X´a,b**

M = W (**a**), Cr (**b**); R = ^{t}Bu, OAd; R^1, R^2 = H, Me, Cl, ^{t}Bu

Die Bildung von Cyclobutenyliden-Komplexen durch Addition der C≡C-Bindung des Alkins an die C=C-Bindung des Vinyliden-Liganden in Analogie zur Reaktion von Pentacarbonylvinyliden-Komplexen mit Inaminen bzw. Ethoxypropin, kann nicht beobachtet werden.

Die aus *tert*-Butyloxyacetylen gebildeten Azulenyliden-Komplexe sind thermolabil. Die *tert*-Butyloxy-Gruppe unterliegt vermutlich einer Olefin-

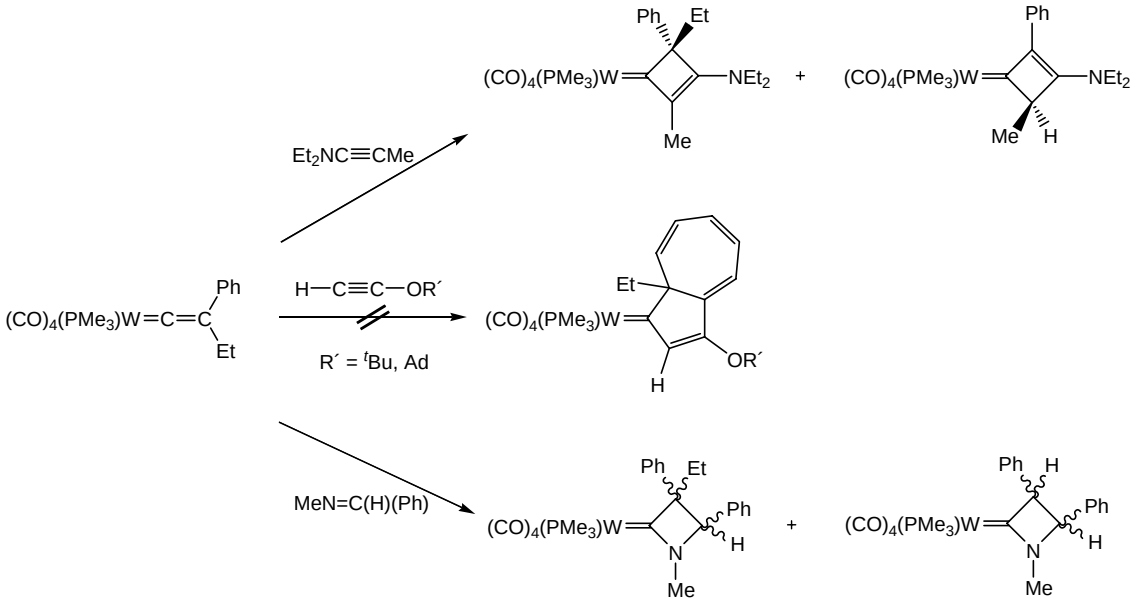
Eliminierung, die zum Zerfall der Komplexe führt. Wird eine derartige Eliminierungsmöglichkeit durch Verwendung eines tertiären *Bredt*-Alkylrestes wie 1-Adamantyl im Alkoxyacetylen unterbunden, können aufgrund der erhöhten Stabilität auch die Chrom-Komplexe isoliert werden. Jedoch sind auch diese Komplexe bei Raumtemperatur nicht stabil.

Die Reaktion von monosubstituierten und unsymmetrisch disubstituierten Diarylvinyliden-Komplexen führt zu säulenchromatographisch nicht trennbaren Gemischen zweier isomerer Azulenyliden-Komplexe. Das Verhältnis der Isomere ist weitgehend unabhängig von den Substituenten in *para*-Stellung der Arylringe und vom Metall. Die experimentellen Befunde werden durch DFT-Rechnungen an einer Beispielreaktion gestützt.

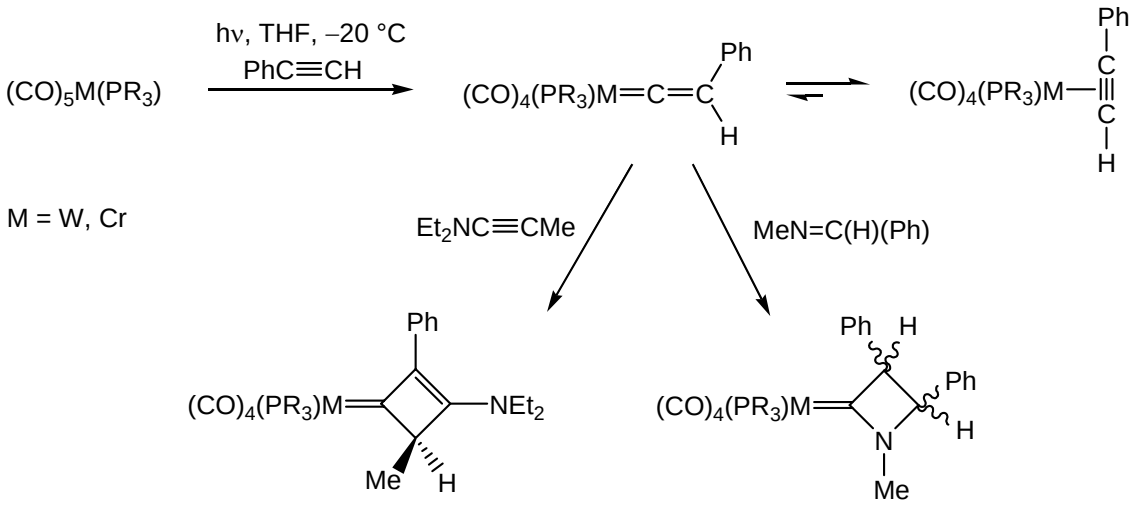
Versuche, die Azulenyliden-Komplexe zu oxidieren, führen zur Fragmentierung der Komplexe in mehrere Verbindungen.

Im Gegensatz zu Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen reagieren Tetracarbonyl(phosphan)- bzw. Tricarbonyl(bisphosphan)vinyliden-Komplexe mit Inaminen (1-Diethylamino-1-propin), Alkoxyacetylenen und Iminen (N-Methylbenzylidenamin) nur noch in sehr geringem Maße oder nicht mehr. Durch den Austausch eines bzw. zweier Carbonyl-Liganden wird die Reaktivität der Vinyliden-Komplexe offensichtlich stark herabgesetzt.

Bei den Reaktionen mit Diethylaminopropin und N-Benzylidenmethylamin werden überraschenderweise zusätzlich zu den erwarteten Cycloadditionsprodukten noch an C_4 monosubstituierte Cyclobutenyliden- bzw. Azetidinyliden-Komplexen gebildet.



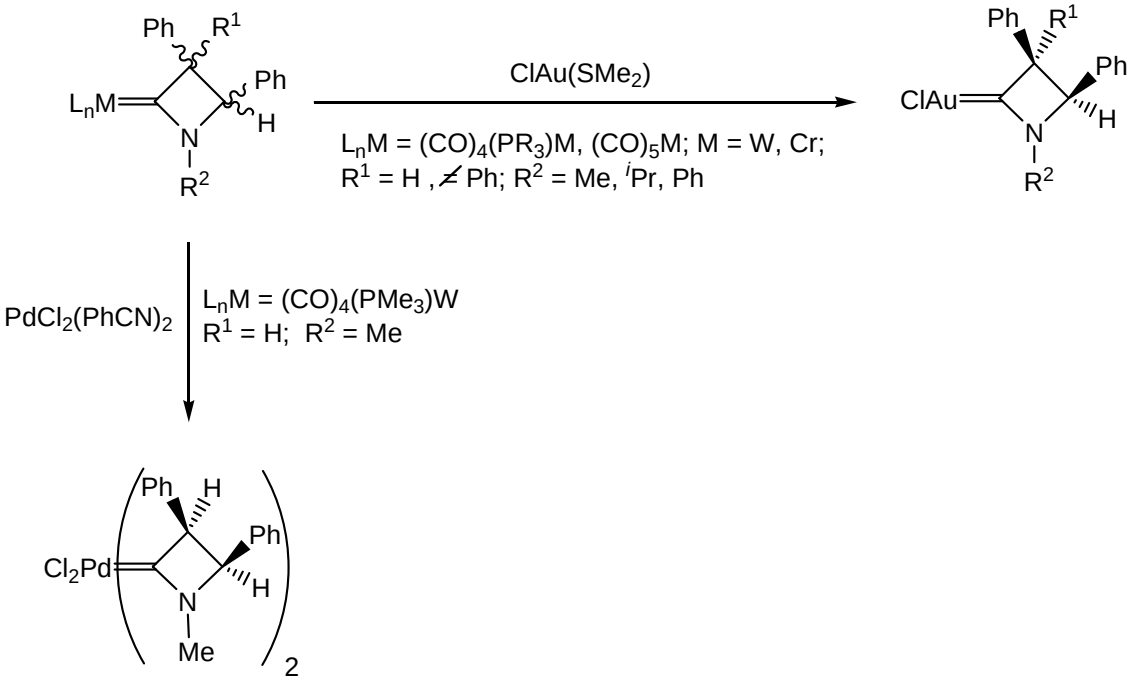
Deren Bildung dürfte auf das nur in geringfügigen Mengen vorliegende und daher nicht nachweisbare [$(CO)_4(PMe_3)W{=}C{=}C(Ph)H$] zurückzuführen sein. Ein indirekter Nachweis konnte über die Bestrahlung von [$(CO)_5W(PMe_3)$] in Gegenwart von Phenylacetylen und anschließende Umsetzung mit Inamin oder Imin erbracht werden.



Diese Reaktion stellt darüber hinaus einen einfachen Zugang zu Cyclobutenyliden- bzw. Azetidinyliden-Komplexen mit einem Phosphan-Liganden dar.

Carben-Transfer-Reaktionen:

Die Azetidinyliden-Liganden sowohl der Pentacarbonyl- als auch der Tetracarbonyl(phosphan)-Komplexe lassen sich, analog zu klassischen N-heterocyclischen Carben-Liganden wie Imidazol- bzw. Imidazolidinyliden-Liganden, von Chrom und Wolfram auf Palladium und Gold übertragen:



Während die Palladium-Komplexe labil sind und sich rasch zersetzen, sind die Gold-Komplexe stabil und isolierbar. Der Versuch, den Azetidinyliden-Liganden direkt am Palladium aufzubauen, gelang nicht.

Sterisch anspruchsvolle Reste können am Stickstoffatom problemlos eingeführt werden und erlauben eine gezielte Variation der Gold-Komplexe. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Reste am C_4-Atom des Liganden führt dagegen zu keiner Übertragung.

Erste Versuche zeigen, dass die Gold-Komplexen mit 4-gliedrigen NHC-Liganden katalytische Eigenschaften aufweisen.

Neben den Azetidinyliden-Liganden können auch die Cyclobutenyliden-Liganden der [$(CO)_4(PR_3)W$={C-C(Ph)=C(NEt_2)-C(Me)H}]-Komplexe von Wolfram auf Gold übertragen werden. Das Produkt des Transfers des Azulenyliden-Liganden von Wolfram auf Gold konnte dagegen nicht in für eine Charakterisierung ausreichender Menge erhalten werden.

9 Literaturverzeichnis

[1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4 ed., B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlagsgruppe, Wiesbaden, **2003**.

[2] C. d. Gassicourt, *Mem. Math. Phys.* **1760**, *3*, 623.

[3] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1849**, *2*, 263.

[4] V. Gignard, *Ann. Chim.* **1901**, *24*, 433.

[5] T. J. Kealy, P. J. Pauson, *Nature (London)* **1951**, *168*, 1039.

[6] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.

[7] G. J. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6148.

[8] E. O. Fischer, W. Z. Pfab, *Naturforsch.* **1952**, *7B*, 377.

[9] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

[10] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564.

[11] Übersichtsartikel: K. Venkatesan, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5190.

[12] S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, J. P. L. Moffall, N. T. Lucas, I. R. Whittall, M. F. Humphrey, I. Asselberghs, A. Persoons, M. Samoc, B. Luther-Davies, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, *20*, 4664.

[13] M. Uno, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1714.

[14] T. Bartik, W. Q. Wng, J. A. Ramsden, S. Szafert, S. B. Falloon, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11071.

[15] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 547-550.

[16] P. M. Maitlis, *J. Organomet Chem.* **2004**, *689*, 4366.

[17] Übersichtsartikel: M. J. Overett, R. O. Hill, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206/207*, 581.

[18] R. Pettit, R. C. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1287.

[19] F. Fischer, *Brennstoff. Chem.* **1926**, *7*, 97.

[20] V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26.

[21] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289.

[22] Übersichtsartikel: G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinarzt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257.

[23] K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *6*, 1.

[24] G. Natta, *Scientific American* **1961**, *205*, 33.

[25] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.

[26] W. A. Herrmann, B. Cornies, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

[27] P. M. Henry, *J. Mol. Catal.* **1982**, *16*, 81.

[28] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93.

[29] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *7*, 176.

[30] Übersichtsartikel: C. M. Thomas, G. Süss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125.

[31] D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255.

[32] Übersichtsartikel: C. Dwyer, H. Assumption, J. Coetzee, C. Crause, L. Damoense, M. Kirk, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 653.

[33] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[34] O. Roelen, *Angew. Chem.* **1948**, *60*, 62.

[35] M. Christmann, S. Braese, *Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[36] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.

[37] Übersichtsartikel: B. Cornils, W. A. Herrmann, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 23.

[38] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, *3*, 29.

[39] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

[40] Übersichtsartikel: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587.

[41] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.

[42] Übersichtsartikel: G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet Chem.* **2005**, *690*, 6178.

[43] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorganic Synth.* **1979**, *19*, 1979.

[44] Übersichtsartikel: Y.-T. Wu, T. Kurahashi, A. d. Meijere, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5900.

[45] Übersichtsartikel: J. Barluenga, M. A. Fernandez-Rodriguez, E. J. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539.

[46] Übersichtsartikel: J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259.

[47] Übersichtsartikel: A. d. Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964-4002.

[48] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.

[49] J. Barluenga, A. Dieguez, F. Rodriguez, F. J. Fananas, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 126-128.

[50] S. Watanuki, N. Ochifuji, M. Mori, *Organometallics* **1995**, *14*, 5062.

[51] T. M. Sivavec, T. J. Katz, *Organometallics* **1989**, *8*, 1620.

[52] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 422.

[53] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.

[54] Übersichtsartikel: R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 98.

[55] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399.

[56] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O´Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

[57] Übersichtsartikel: R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.

[58] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.

[59] Übersichtsartikel: R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.

[60] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

[61] A. H. Hoveyda, D. J. Gillingham, J. J. V. Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biolmol. Chem.* **2004**, *2*, 1.

[62] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. L. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.

[63] Übersichtsartikel: E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coor. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726.

[64] M. Scholl, J. P. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.

[65] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. F. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.

[66] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 1.

[67] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.

[68] Übersichtsartikel: S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874.

[69] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet Chem.* **2006**, *691*, 4350.

[70] Übersichtsartikel: L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet Chem.* **2005**, *690*, 5407.

[71] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.

[72] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612.

[73] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755.

[74] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.

[75] R. Dorta, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054.

[76] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.

[77] K. Öfele, *J. Organomet Chem.* **1968**, *12*, P42.

[78] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

[79] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.

[80] Übersichtsartikel: R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.

[81] M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976.

[82] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177.

[83] Übersichtsartikel: T. M. Trinka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 18.

[84] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.

[85] Übersichtsartikel: J. P. Selegue, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1543.

[86] Übersichtsartikel: V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1627.

[87] R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1533.

[88] Übersichtsartikel: M. C. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 977.

[89] Übersichtsartikel: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.

[90] Übersichtsartikel: A. B. Antonova, A. A. Ioganson, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 1197.

[91] Übersichtsartikel: M. I. Bruce, G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 58.

[92] R. B. King, M. S. Saran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1053.

[93] F. D. Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, *Organometallics* **2002**, *21*, 2715.

[94] P. N. Nickias, J. P. Selegue, B. A. Young, *Organometallics* **1988**, *7*, 2248.

[95] A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, *J. Organomet Chem.* **1977**, *137*, 55.

[96] A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Y. T. Struchkov, *J. Organomet Chem.* **1976**, *110*, C36.

[97] Übersichtsartikel: Y. Wakasuki, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4092.

[98] Übersichtsartikel: F. D. Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, *Dalton Trans.* **2004**, 3225.

[99] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461.

[100] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaki, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8105.

[101] H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089.

[102] T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156.

[103] H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777.

[104] C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Vacca, F. Zanobini, *Organometallics* **1991**, *10*, 3697.

[105] A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet Chem.* **1990**, *382*, 255.

[106] A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852.

[107] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Werner, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 360.

[108] H. Fischer, M. M. A. Elzaher, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 235.

[109] H. Fischer, M. M. A. Elzaher, T. Froneck, G. Roth, V. Gvozdev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 288.

[110] H. Fischer, F. Kirchbauer, A. Früh, M. M. A. Elzaher, G. Roth, C. C. Karl, M. Dede, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 165.

[111] H. Fischer, M. M. A. Elzaher, B. Weibert, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 6.

[112] H. Fischer, H. P. Volkland, A. Früh, R. Stumpf, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 267.

[113] A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C8.

[114] A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet Chem.* **1979**, *166*, C13.

[115] A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7763.

[116] A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1517.

[117] J.-O. Podschadly, **1991**, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz.

[118] J. Ipaktschi, G. J. Demuth-Eberle, F. Mirzaei, B. G. Burkhard, J. Beck, M. Serafin, *Organometallics* **1995**, *14*, 3335.

[119] J. Ipaktschi, B. G. Müller, R. Glaum, *Organometallics* **1994**, *13*, 1044.

[120] J. Ipaktschi, F. Mirzaei, G. J. Demuth-Eberle, J. Beck, M. Serafin, *Organometallics* **1997**, *16*, 3965.

[121] J. Ipaktschi, F. Mirzaei, K. Reimann, J. Beck, M. Serafin, *Organometallics* **1998**, *17*, 5086.

[122] J. Ipaktschi, K. Reimann, A. Dülmer, M. Serafin, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670 (1-2)*, 66.

[123] B. E. Boland-Lussier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 628.

[124] B. E. Boland, S. A. Fam, R. P. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C29.

[125] D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton, M. Marsi, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6096.

[126] J. A. Gladysz, A. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4948.

[127] H. Fischer, C. C. Karl, G. Roth, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 615.

[128] H. Fischer, A. Schlageter, W. Bidell, A. Früh, *Organometallics* **1991**, *10*, 389.

[129] H. Fischer, A. Früh, C. Troll, *J. Organomet Chem.* **1991**, *415*, 211.

[130] N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *Organometallics* **2000**, *19*, 1115.

[131] N. Re, A. Marrone, *Organometallics* **2002**, *21*, 3562.

[132] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974.

[133] P. K. Baker, G. K. Barker, D. S. Gill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem., Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1321.

[134] R. G. Beevor, M. J. Freeman, M. Green, C. E. Morton, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 68.

[135] C. Bianchini, A. Marchi, L. Marvelli, M. Perruzzini, A. Romerosa, R. Rossi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3804.

[136] B. E. Boland-Lussier, R. P. Hughes, *Organometallics* **1982**, *1*, 635.

[137] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Austr. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471.

[138] M. I. Bruce, A. G. Swincer, R. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, C5.

[139] M. P. Gamasa, J. Gimeno, B. M. Martin-Vaca, J. Borge, S. Garcia-Granda, E. Perez-Carreno, *Organometallics* **1994**, *13*, 4045.

[140] A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514.

[141] S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739.

[142] C. Bianchini, L. Glendenning, M. Peruzzi, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2219.

[143] J. Ipaktschi, T. Klotzbach, A. Dülmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5281.

[144] S.-M. Yang, M. C.-W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Organometallics* **1997**, *16*, 2819.

[145] M. A. J. Tenorio, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2000**, *19*, 1333.

[146] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 929.

[147] A. S. Gamble, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1046.

[148] D. Bauer, P. Härter, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 829.

[149] H. Fischer, O. Podschadly, G. Roth, S. Herminghaus, S. Klewitz, J. Heck, S. Houbrechts, T. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 321.

[150] H. Fischer, O. Podschadly, A. Früh, C. Troll, R. Stumpf, A. Schlageter, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2667.

[151] C. Karl, H. Fischer, *unpublished results*.

[152] H. Fischer, F. Leroux, G. Roth, R. Stumpf, *Organometallics* **1996**, *15*, 3723.

[153] J. Ipaktschi, J. Mohsseni-ala, A. Dülmer, S. Steffens, C. Wittenburg, J. Heck, *Organometallics* **2004**, *23*, 4902.

[154] Übersichtsartikel: C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311.

[155] Übersichtsartikel: H. Katayama, F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703.

[156] Übersichtsartikel: V. Dragutan, I. Dragutan, *Plat. Met. Rev.* **2004**, 148.

[157] Übersichtsartikel: C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2176.

[158] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *J. Organomet Chem.* **200**, *606*, 16.

[159] A. P.Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1811.

[160] D. Semeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3335.

[161] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954.

[162] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.

[163] J. Blackwell, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1405.

[164] C. Krug, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1674.

[165] R. W. Hoffmann, T. Rühl, F. Chemla, T. Zahneisen, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 719.

[166] C. C. Karl, *Dissertation* **1998**, Universität Konstanz.

[167] N. Burzlaff, I. Hegelmann, B. Weibert, *J. Organomet Chem.* **2001**, *626*, 16.

[168] A. Beck, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521.

[169] L. Peters, N. Burzlaff, *Polyhedron* **2004**, *23*, 245.

[170] I. Hegelmann, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 409.

[171] I. Hegelmann, A. Beck, C. Eichhorn, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 339.

[172] E. Huebner, T. Haas, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *24*, 4989.

[173] L. Peters, E. Hübner, N. Burzlaff, *J. Organomet Chem.* **2005**, *690*, 2009.

[174] G. Herve, N. L. Bris, H. Bernard, J.-J. Yaouanc, H. d. Abbayes, H. Handel, *J. Organomet Chem.* **1999**, *585*, 259.

[175] A. Otero, J. Fernandez-Baeza, J. Tejeda, A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, E. Diez-Barra, A. Lara-Sanchez, M. Fernandez-Lopez, M. Lanfranchi, M. A. Pellighelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3537.

[176] T. R. Hoye, K. Chen, J. R. Vyvyan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2806.

[177] M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 32.

[178] W. Bidell, *Diplomarbeit* **1989**, Universität Konstanz.

[179] Übersichtsartikel: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.

[180] H. Kopf, C. Pietraszuk, E. Hübner, N. Burzlaff, *Organometallics* **2006**, *25*, 2533.

[181] H. Werner, S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 469.

[182] Y. Lo, Y. Lin, G. Lee, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4616.

[183] P. H. Dixneuf, R. L. Lagadec, E. Roman, L. Toupet, U. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 5030.

[184] A. Arrieta, F. P. Cossio, I. Fernandez, M. Gomez-Gallego, B. Lecea, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11509.

[185] Y.-C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.

[186] E. O. Fischer, K. Richter, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1140.

[187] E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 657.

[188] E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 673.

[189] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 644.

[190] E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1495.

[191] N. Szesni, H. Fischer, B. Weibert, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1789.

[192] J. L. Templeton, K. R. Birdwhistell, *Organometallics* **1985**, *4*, 2062.

[193] J. L. Templeton, K. R. Birdwhistell, S. J. N. Burgmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7789.

[194] N. Szesni, B. Weibert, H. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 617.

[195] B. L. Shaw, K. Hui, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 262.

[196] J. L. Templeton, K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4474.

[197] J. L. Templeton, K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1401.

[198] H. Katayama, C. Wada, K. Taniguchi, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 3285.

[199] H. Berke, K. Venkatesan, O. Blacque, T. Fox, M. Alfonso, H. W. Schmalle, *Organometallics* **2004**, *23*, 1183.

[200] R. J. Angelici, V. Zanotti, V. Rutar, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 177.

[201] F. Carre, E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 29.

[202] O. W. Kolling, E. A. Mawdsley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 408.

[203] Übersichtsartikel: E. A. B. Kantchev, C. J. O´Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.

[204] Übersichtsartikel: V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765.

[205] N. Szesni, *Dissertation* **2004**, Universität Konstanz.

[206] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127.

[207] Übersichtsartikel: A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.

[208] S. O. Grim, P. R. McAllister, R. M. Singer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 38.

[209] S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. J. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5573.

[210] R. S. H. Liu, A. E. Asato, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 179.

[211] P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Iftime, A. C. Razus, K. Nakatani, J. Declaire, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2599.

[212] G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani, A. C. Razus, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6853.

[213] F. Wang, Y.-H. Lai, M. Y. Han, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3222.

[214] F. X. Redl, O. Köthe, K. Röckl, W. Bauer, J. Daub, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2091.

[215] S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. J. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669.

[216] S. E. Estdale, R. Brettle, D. A. Dunmur, C. M. Marson, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 391.

[217] B. L. Feringa, R. A. v. Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.

[218] T. C. Holovics, R. E. Robinson, E. C. Weintrob, M. Toriyama, G. H. Lushingto, M. V. Barbin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2300.

[219] Y. Zhang, K. Aslan, M. J. R. Previte, C. D. Geddes, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 528.

[220] V. V. Roshchina, V. A. Yashin, A. V. Kononov, *J. Fluores.* **2004**, *14*, 745.

[221] J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.* **1958**, *77*, 761.

[222] J. Ficini, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 1367.

[223] M. A. Pericas, F. Serratosa, E. Valenti, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2311.

[224] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

[225] H. Fischer, T. Meisner, J. Hofman, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1799.

[226] J. C. v. d. Grample, A. J. Cuperus, A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 587.

[227] H. Teufel, E. F. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *21*, 1769.

[228] J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker, R. B. Woodward, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *71*, 600.

[229] D. H. R. Barton, J. N. Gardner, R. C. Petterson, O. A. Stamm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2708.

[230] E. F. Jenny, K. Schenker, R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 756.

[231] G. Himbert, *Lieb. Ann. Chem.* **1979**, 829.

[232] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *37*, 711.

[233] Z. Zheng, J. Chen, Z. Yu, X. Han, *J. Organomet Chem.* **2006**, *691*, 3679.

[234] V. Capriati, S. Florio, R. Luisi, F. M. Perna, J. Barluenga, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5852.

[235] P. Ramirez-Lopez, M. Gomez-Gallego, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3538.

[236] C. Baldoli, P. D. Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa, *Synlett* **1994**, 677.

[237] C. P. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *16*, 1421.

[238] J. Ipaktschi, P. Rooshenas, A. Dülmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1456.

[239] J. Ipaktschi, P. Rooshenas, A. Dülmer, *Organometallics* **2005**, *24*, 6239.

[240] J. Ipaktschi, S. Uhlig, A. Dülmer, *Organometallics* **2001**, *20*, 4840.

[241] A. Marrone, C. Coletti, N. Re, *Organometallics* **2004**, *23*, 4952.

[242] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.

[243] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160.

[244] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 206.

[245] Übersichtsartikel: M. Gomez-Gallego, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44.

[246] Übersichtsartikel: J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.

[247] Übersichtsartikel: S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.

[248] E. O. Fischer, H. J. Beck, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 72.

[249] C. P. Casey, R. C. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.

[250] M. Berry, J. A. K. Howard, F. G. Stone, *Dalton Trans.* **1980**, 1601.

[251] R.-Z. Ku, J.-C. Huang, J.-Y. Cho, F.-M. Kiang, K. R. Reddy, Y.-C. Chen, K.-J. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.

[252] P. d. Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.

[253] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348.

[254] F. Kessler, N. Szesni, C. Maaß, C. Hohlberger, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet Chem.* **2007**, *692*, 3005.

[255] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.

[256] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 338.

[257] S. J. Higgins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1629.

[258] M. Weigelt, D. Becher, E. Poetsch, C. Bruhn, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1542.

[259] C. Maaß, *Zulassungsarbeit* **2006**, Universität Konstanz.

[260] P. d. Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.

[261] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. d. Fremont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284.

[262] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2005**, 37.

[263] B. Bovio, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet Chem.* **1993**, *452*, 287.

[264] C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966.

[265] F. Kessler, *Diplomarbeit* **2006**, Universität Konstanz.

[266] W. A. Herrmann, K. Öfele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3859.

[267] H. R. Pfändler, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6306.

[268] B. L. Benac, E. M. Burgess, A. J. Arduengo, *Organic Syntheses* **1986**, *64*, 92.

[269] J. Sebastian, P. Sala, J. D. Mazo, M. Sancho, C. Ocho, J. Elguero, J. P. Fayet, M. C. Vertut, *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 1141.

[270] N. Braussaud, T. Rüther, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Synthesis* **2001**, *4*, 626.

[271] Y. Dejaegher, S. Mangelinckx, N. d. Kimpe, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2075.

[272] A. Marwaha, P. Singh, M. P. Mahajan, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5474.

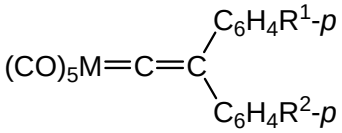
[273] Jaguar 5.5, Schrödinger, LCC, Portland, OR, **2003**.

[274] Hyperchem (version 5), Hypercube Inc., Gainsville, FL, 32601.

[275] SHELXTL-97, Programs for Crystal Structure Analysis, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

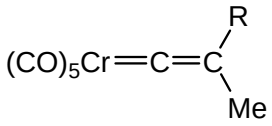
[276] Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Diamond, K. Brandenburg & H. Putz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn.

10 Verbindungsübersicht



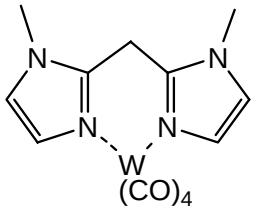
1a,b - 5a,b

M = W (**a**), Cr (**b**)
R^1 = H, R^2 = H (**1**), Me (**2**), Cl (**3**), ^{t}Bu (**5**)
R^1 = Me, R^2 = Cl (**4**)

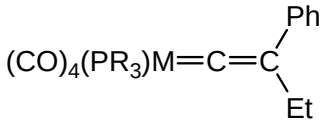


6b, 7b

R = Ph (**6**), Me (**7**)

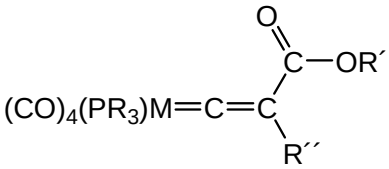


8a



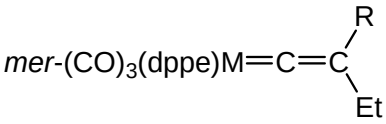
9a - **13a**, **9b**

M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**9**), ^{i}Pr (**10**), Ph (**11**),
C_6H_4OMe-*p* (**12**), C_6H_4Cl-*p* (**13**)



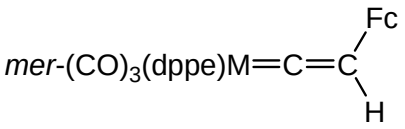
14a, **15a**

M = W (**a**)
R = Me, R´= Me, R´´ = Et (**14**)
R = Ph, R´= (-)-Menthyl, R´´ = Me (**15**)

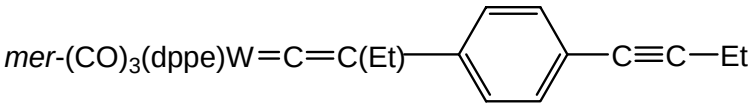


16a - **20a**

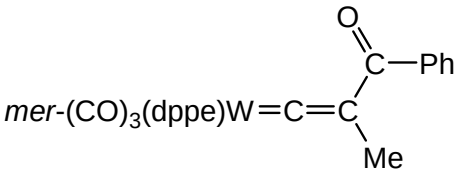
M = W (**a**)
dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
R = Ph (**16**), C_6H_4Cl-*p* (**17**),
C_6H_4CN-*p* (**18**), $C_6H_4NO_2$-*p* (**19**),
CO_2Me (**20**)



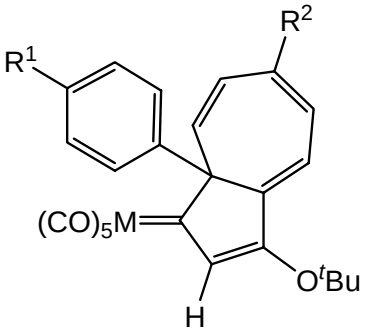
21a



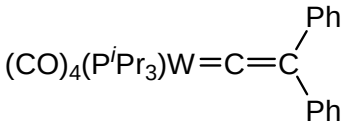
22a



24a

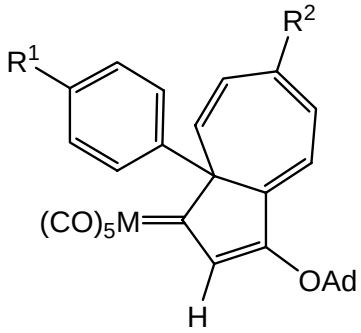


26a - 28a; 26b; 27´a; 28´a



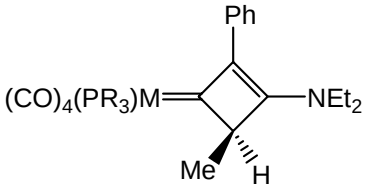
25a

M = W (**a**), Cr (**b**)
R^1 = H (**26**), Me (**27**), H (**27´**), Cl (**28**), H (**28´**)
R^2 = H (**26**), H (**27**), Me (**27´**); H (**28**), Cl (**28´**)

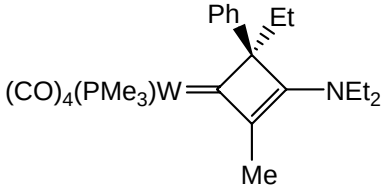


29a,b - 33a,b; 30´a,b - 32´a,b

M = W (**a**), Cr (**b**)
R^1 = H (**29**), Me (**30**), H (**30´**), Cl (**31**), H (**31´**), Me (**32**), Cl (**32´**), ^{t}Bu (**33**)
R^2 = H (**29**), H (**30**), Me (**30´**), H (**31**), Cl (**31´**), Cl (**32**), Me (**32´**), H (**33**)

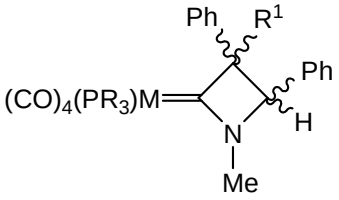


34a,b; 35a, 36a

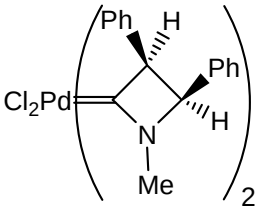


34´a

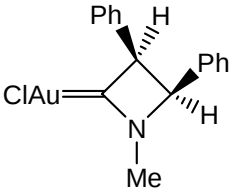
M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**34**), $^{i}Pr_3$ (**35**), C_6H_4OMe-*p* (**48**)



36a,b; 36´a, 37a, 38a

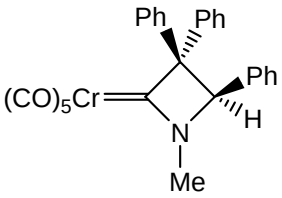


39

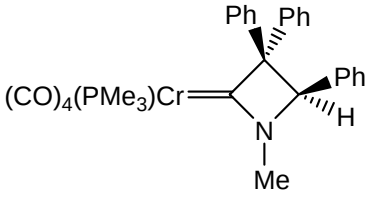


40

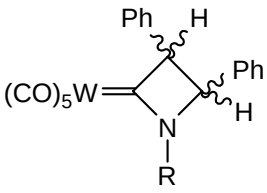
M = W (**a**), Cr (**b**)
R = Me (**36**), $^{i}Pr_3$ (**37**), C_6H_4OMe-*p* (**38**); R^1 = H
R = Me (**36´**); R^1 = Et



41b

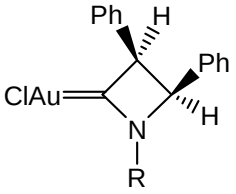


42b



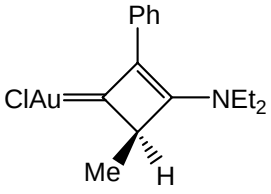
43a - 45a

R = Me (**43**) ^{i}Pr (**44**), Ph (**45**)



46, 47

R = ^{i}Pr (**46**), Ph (**47**)



49

11 Dank

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Hauntz und Frau Friemel für die Aufnahme von NMR-Spektren und die Hilfe bei Tieftemperaturmessungen.

Herrn Haffke, Herrn Ulmer und Frau Galetskiy für die elementaranalytischen Bestimmungen und Herrn Galetskiy für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Weibert für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren und die Mitarbeit bei den Röntgenstrukturanalysen.

Thomas Haas für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Matthias Drexler für die quantenchemischen Berechnungen.

Matthias Drexler, Henning Kopf, Eike Hübner und Rainer Müller für ihre Hilfe bezüglich aller computertechnischen Fragen.

Thomas Haas, Tobias Amann, Matthias Drexler und Florian Kessler für das Korrekturlesen.

Burkhard Auchter und Normen Szesni für ihre Ratschläge und Hilfe bezüglich Theorie und Praxis. Gernot Haug für die Synthese diverser Vorstufen.

Meinem Laborkollegen Henning Kopf für unser trotz aller Widrigkeiten gut funktionierendes Labor.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Zeit und das nette Arbeitsklima.

Besonders bedanke ich mich bei Thomas Haas für seine Unterstützung, seine Geduld und alles darüber hinaus. Mein aufrichtiger Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht und immer an mich geglaubt haben.