

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Reaktivität von Metallakumulenen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz im Fachbereich Chemie

vorgelegt von

Matthias Drexler

Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.2009

Referenten: Prof. Dr. H. Fischer

Prof. Dr. T. Exner

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2004 bis Oktober 2008 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 Überlassung eines Arbeitsplatzes, der Möglichkeit zur Bearbeitung des interessanten Themas und die gute Betreuung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

"Bis(amino)allynylidene complexes by displacement of the MeO group in methoxy allynylidene complexes of chromium and tungsten. Synthesis, DFT calculations and solid-state structures of new bis(amino)allynylidene complexes"

Matthias Drexler, Thomas Haas, Sze-Man Yu, Henning S.g. Beckmann, Bernhard Weibert, Helmut Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3700–3713

"A convenient route to six-membered heterocyclic carbene complexes: Reactions of aminoallynylidene complexes with 1,3-bidentate nucleophiles"

Normen Szesni, Matthias Drexler, Bernhard Weibert, Helmut Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5597–5608

„Unprecedented Allynylidene Transfer from Chromium to Tungsten“

Normen Szesni, Matthias Drexler, and Helmut Fischer, *Organometallics* **2006**, 25, 3989-3995

Für Katja

*„Forschung ist immer das Weiterforschen, wo andere aufgehört haben,
das Weiterbauen auf Grundsteinen und Gerüsten, die andere vorbereitet haben,
und damit allerdings leider zugleich auch mitunter das Weitergehen auf Irrwegen,
die andere eingeschlagen haben.“*

- Hubert S. Markl

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1.	Metallakumulene	1
1.2.	Synthese von Allenyliden-Komplexen	4
1.2.1.	Eliminierung α,β -ungesättigter Carbenkomplexe	4
1.2.2.	Einführung von C_3 -Fragmenten	4
1.2.3.	Modifikation höherer Metallakumulene	9
1.3.	Struktur und Eigenschaften von Allenyliden-Komplexen	9
1.3.1.	Kristallstrukturdaten	9
1.3.2.	Daten quantenmechanischer Methoden	12
1.4.	Reaktionen von Allenyliden-Komplexen	16
1.4.1.	Reaktionen mit Nucleophilen	16
1.4.2.	Reaktionen mit Elektrophilen	21
1.4.3.	Modifikation der Metall-Ligand-Einheit	22
1.4.4.	Modifikation der terminalen Substituenten	23
1.5.	Quantenmechanische Methoden in der Metallorganik	25
1.6.	Aufgabenstellung	27
2.	Reaktivität von Allenyliden-Komplexen	29
2.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	29
2.2.	Umsetzungen mit einfachen N-Nucleophilen	30
2.2.1.	Reaktionen unter Monosubstitution	31
2.2.2.	Reaktionen unter Disubstitution	33
2.3.	Umsetzungen mit Dinucleophilen	35
2.3.1.	Reaktion mit Ethylendiamin und Derivaten	36
2.3.2.	Reaktionen mit längeren Diaminen	37
2.4.	Reaktionen mit geminalen Dinucleophilen	38
2.4.1.	Vorbemerkung	38
2.4.2.	Reaktionen mit Amidinen	39
2.4.3.	Cyclisierung der Amidinyl-Komplexe	41
2.5.	Derivatisierung durch Alkylierung	43
2.6.	Reaktionen mit N,N-Dimethylhydrazin und KO^tBu	45

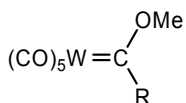
2.7.	Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse.....	48
2.7.1.	Spektroskopische Eigenschaften der Allenyliden-Komplexe.....	48
2.7.2.	Röntgenstrukturanalysen der Allenyliden-Komplexe	53
2.7.3.	Eigenschaften des Alkynyl-Komplexes 26.....	57
2.7.4.	Eigenschaften der neuen Carben-Komplexe	59
2.8.	Zusammenfassung.....	62
2.9.	Diskussion	64
3.	Derivatisierung von Bis(aryllallenyliden-Komplexen.....	67
3.1.	Vorbemerkung	67
3.2.	Bis(aryllallenyliden-Komplexe mit ausgedehntem π -System.....	67
3.2.1.	Grundgedanke	67
3.2.2.	Berechnungen zur elektronischen Kommunikation.....	68
3.2.3.	Synthese von ω -Ferrocenyl-substituierten Bis(phenyl)allenyliden-Komplexen	73
3.2.4.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	82
3.2.5.	IR-spektroelektrochemische Untersuchungen	89
3.2.6.	Chrom-Komplexe mit 2,2'-Biphenyldiyl-Endgruppe.....	94
3.2.7.	Zusammenfassung.....	99
3.3.	Stabilisierung von Bis(aryl)allenyliden-Komplexen.....	100
3.3.1.	Grundgedanke	100
3.3.2.	Berechnungen zur Stabilität.....	100
3.3.3.	Synthese von Allenyliden(phosphan)-Komplexen.....	106
3.3.4.	Bis(aryl)allenyliden-Komplexe mit zweizähligen Liganden	113
3.3.5.	Eigenschaften der Komplexe	116
3.3.6.	Zusammenfassung.....	127
4.	Transmetallierungsreaktionen	129
4.1.	Carben-Transmetallierung.....	129
4.1.1.	Allgemeines	129
4.1.2.	Vorüberlegung	129
4.1.3.	Synthese weiterer Carben-Komplexe	130
4.1.4.	Transmetallierung von Chrom auf Gold.....	132
4.1.5.	Berechnungen zum Mechanismus.....	133

4.1.6.	Transmetallierung von Chrom auf Palladium	141
4.1.7.	Zusammenfassung und Diskussion	142
4.2.	Allenyliden-Transmetallierung	144
4.2.1.	Allgemeines	144
4.2.2.	Experimentelle Untersuchungen	144
4.2.3.	Berechnungen zum Mechanismus	148
4.2.4.	Zusammenfassung und Diskussion	155
5.	Experimenteller Teil	157
5.1.	Allgemeines	157
5.2.	Geräte	157
5.3.	Spektrenbearbeitung	158
5.4.	Beschreibung der Versuche	159
5.5.	Zu den quantentheoretischen Berechnungen	194
5.5.1.	Computer und Programme	194
5.5.2.	Basissätze und Funktionale	194
5.5.3.	Orbitalkoeffizienten und Partialladungen	195
5.5.4.	Energetische Minima und Übergangszustände	195
5.5.5.	Bindungsdissoziationsenergien (BDE)	197
5.5.6.	Sterischer Anspruch von Liganden (%VBur)	197
5.5.7.	Angeregte Zustände	199
6.	Röntgenstrukturanalysen	201
7.	Zusammenfassung	221
8.	Literatur	227
9.	Verbindungsübersicht	237
10.	Dank	241

1. Einleitung und Kenntnisstand

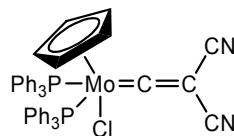
1.1. Metallakumulene

Mit der ersten gezielten Synthese von Metallkomplexen mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung durch E.O. Fischer et al.^[1] im Jahr 1964 wurde der Weg für eine völlig neue Klasse organometallischer Verbindungen bereitet (vgl. Abb. 1). Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften und Reaktionen wurden auf dem Gebiet der Fischer-Carben-Komplexe umfangreiche Forschungen betrieben, welche Verbindungen dieser Art einen festen Platz im Repertoire der metallorganischen Chemie ermöglichten.^[2-5]



R = Me, Ph

E. O. Fischer und A. Maasböl
(1964)



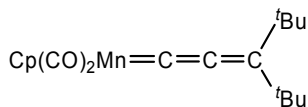
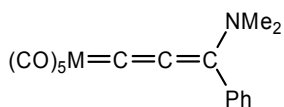
R. B. King und M. S. Saran
(1972)

Abb. 1: Erste isolierte Carben- und Vinylidenkomplexe.

Ist das Carben-Kohlenstoffatom wiederum mit einer Doppelbindung an ein weiteres C-Atom gebunden, erhält man Vinylidenkomplexe, welche erstmals 1972 von R. B. King et al.^[6] durch Umsetzung eines Molybdänvinyl-Komplexes mit Triphenylphosphan synthetisiert wurden. Hierbei werden die CO-Liganden am Molybdän gegen das Phosphan ausgetauscht und es findet eine Chlorid-Wanderung vom Liganden zum Metall statt.

Allgemein werden Kumulenenverbindungen, welche ein Metall als Teil des Kumulensystems tragen Metallakumulene genannt. Die nächstgrößeren Verwandten der Vinyliden-Komplexe sind die Allenyliden-Komplexe, welche erstmalig 1976 hergestellt wurden. Zeitgleich veröffentlichten E.O. Fischer et

al.^[7] und H. Berke^[8] die Synthesen unterschiedlicher Allenyliden-Komplexe (vgl. Abb. 2).



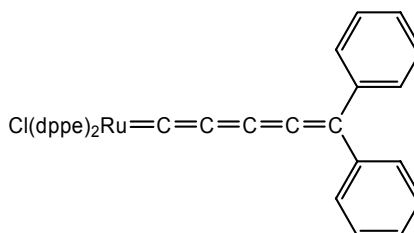
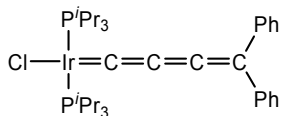
M = Cr, W

E. O. Fischer et al.
(1976)

H. Berke
(1976)

Abb. 2: Erste isolierte Allenyliden-Komplexe.

Während Carben- und Vinyliden-Komplexe vieler unterschiedlicher Metalle in der Literatur ausführlich beschrieben wurden, ist die Anzahl bekannter Komplexe schon mit einer Kettenlänge von 3 (Allenyliden-Komplexe) deutlich geringer. Längere Kumulensysteme waren schwierig darzustellen und allenfalls als reaktive Intermediate postuliert. Isolierte Metallakumulene mit einer ungesättigten C₄-Einheit sind erst seit dem Jahr 2000 bekannt, als H. Werner et al.^[9] einen Iridiumbutatrienyliden-Komplex darstellen und isolieren konnten (vgl. Abb. 3).



H. Werner et al.
(2000)

P. H. Dixneuf et al.
(1994)

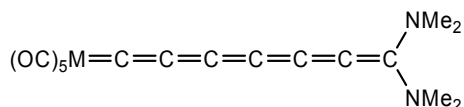
Abb. 3: Erste isolierte Butatrienyliden- und Pentatetraenyliden-Komplexe.

Dahingegen sind Komplexe mit Pentatetraenylidenliganden – also einer ungesättigten C₅-Kette – bereits 1994 von P. H. Dixneuf et al.^[10] synthetisiert und charakterisiert worden. Die Syntheseroute verläuft hierbei über einen

silylierten Pentadiinol-Vorläufer, welcher mit $[(dppe)_2RuCl_2]$ zum Pentatetraenyliden-Komplex umgesetzt wird (vgl. Abb. 3).

Hexapentaenyliden-Komplexe sind bis zum heutigen Tag weder isoliert noch spektroskopisch analysiert worden. Bei der Bildung eines C_9 -verbrückten Dirutheniumkomplexes wurde eine Hexapentaenyliden-Spezies als Intermediat postuliert^[11], jedoch auch hier ohne spektroskopischen Nachweis.

In jüngster Vergangenheit gelangen H. Fischer et al. die Synthese und Isolierung von Komplexen mit ungesättigter C_7 -Kette^[12, 13]. Diese Chrom- und Wolfram-Heptahexaenyliden-Komplexe (vgl. Abb. 4) konnten nur durch Wahl spezieller Reaktionsbedingungen erhalten werden, da sie sich als sehr reaktiv gegenüber sämtlicher in der Reaktionslösung befindlichen Nucleophile herausstellten.



M = Cr, W

H. Fischer et al.
(2006)

Abb. 4: Erste isolierte Heptahexaenyliden-Komplexe.

Aufgrund der ungesättigten Kohlenstoffkette in Verbindung mit einem Metallfragment besitzen alle Metallakumulene besondere chemische und physikochemische Eigenschaften. Die Atome entlang der Kette sind im Allgemeinen sehr reaktiv gegenüber Nucleophilen oder Elektrophilen, was diese Komplexe zu guten Ausgangssubstanzen für die Synthese weiterer Metallkomplexe macht. Die starke π -Delokalisation der Kumulenkette sorgt zudem für eine hohe elektronische Kommunikation zwischen beiden Enden des Komplexes. Darin begründet sind bemerkenswerte opto-elektronische und physikalische Eigenschaften, welche eine Entwicklung dieser Verbindungen zur Anwendung nahe legt.

1.2. Synthese von Allenyliden-Komplexen

Im Laufe der Jahre wurden eine Reihe von grundsätzlich unterschiedlichen Methoden zur Darstellung von Metallakumulenen mit einer C₃-Kette entwickelt. Die wichtigsten Synthesemethoden sind die Eliminierung von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen, die Einführung von C₃-Vorläufern in die Koordinationssphäre des Metalls und die Modifizierung höherer Metallakumulene.

1.2.1. Eliminierung α,β -ungesättigter Carbenkomplexe

Diese Methode beruht auf dem bereits von E. O. Fischer et al. verwendeten Weg^[7] der Lewisäure-katalysierten Eliminierung von Alkohol aus Alkoxy(alkenyl)carben-Komplexen des Chroms und Wolframs (vgl. Abb. 5). Die benötigten Alkenylcarben-Komplexe können bei geeigneten Bedingungen direkt durch eine vorgeschaltete Reaktion von Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexen mit Aminen *in situ* hergestellt werden^[14-18].

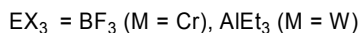
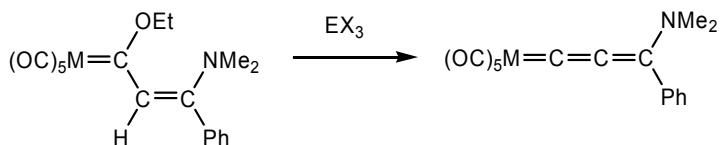


Abb. 5: Synthese von Amino(phenyl)allenyliden-Komplexen nach E. O. Fischer.

1.2.2. Einführung von C₃-Fragmenten

Auch diese Methode wurde schon von H. Berke genutzt^[8], um aus einem η^2 -koordinierten Alkin-Komplex des Mangans durch Umsetzung mit ^tBuLi und anschließende Protolyse den ersten Manganallenyliden-Komplexe zu erhalten (vgl. Abb. 6). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen anionischen Acetylid-Komplex.

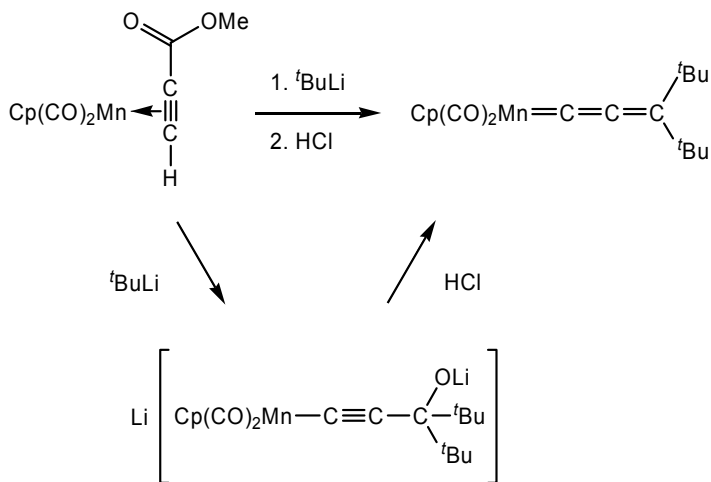


Abb. 6: Synthese eines Bis(*tert*-butyl)allenyliden-Mangan-Komplexes nach H. Berke.

Eine ähnliche Vorgehensweise ermöglicht die Synthese von Bisalkyl- und Bisaryllallenyliden-Komplexen des Chroms und Wolframs. Der intermediär benötigte Acetylid-Komplex kann hierbei auf zwei Wegen erhalten werden^[19, 20]. In beiden Fällen wird ein zweifach deprotonierter Propargylalkohol eingesetzt (vgl. Abb. 7). Dieser kann mit Metallhexacarbonyl umgesetzt werden, wobei das Acetylid an einem CO-Liganden nukleophil angreift und so ein zweifach anionisches Alkynylacetylmetallat bildet^[19]. Dieses extrudiert unter photochemischen Bedingungen ein CO und es bildet sich ein ebenfalls dianionischer Alkynyl-Komplex. Letzterer kann auch auf direktem Weg durch Umsetzung des deprotonierten Propargylalkohols mit $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$ erhalten werden^[20]. Hierbei ersetzt das Acetylid den labilen THF-Liganden.

Der letzte Schritt, welchen wieder beide Wege gemein haben, ist die Desoxygenierung mittels Phosgen. Im Vergleich liefert die zweite Variante die besseren Ausbeuten, da die photochemische Abspaltung eines CO-Liganden auf eine stabilere Vorstufe vorverlagert wurde^[20].

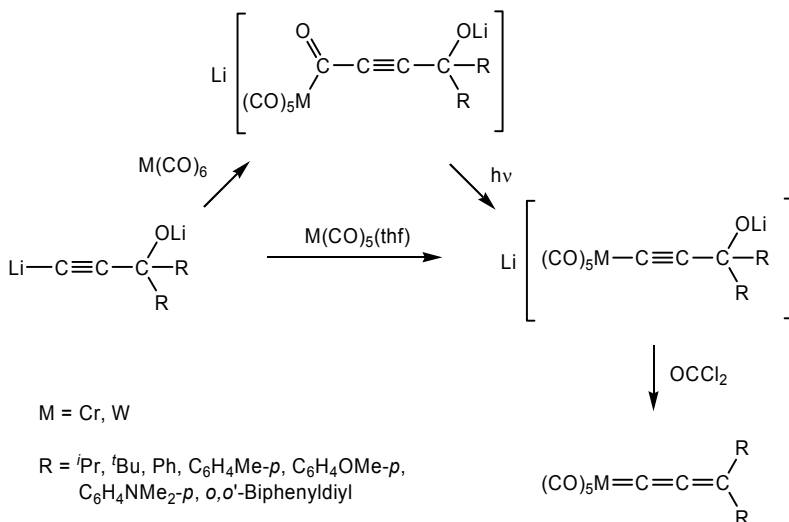


Abb. 7: Darstellung von Bisalkyl- und Bisaryllallenyliden-Komplexen des Chroms und Wolframs.

Auch für die Synthese von Allenyliden-Komplexen weiterer Metalle sind Propargylalkohole wichtige Ausgangsstoffe. In einer 1982 von J. P. Selegue et al. begründeten Synthesemethode^[21] wird [(PMe₃)₂(Cp)RuCl] mit 1,1-Diphenylpropargylalkohol in Anwesenheit von [NH₄]PF₆ umgesetzt (vgl. Abb. 8). Der einleitende Schritt ist die Substitution des Chloridliganden durch den Propargylalkohol. Dies führt zu einem η²-Alkin-Komplex. Alkynyl-Komplexe dieser Art stehen in einem Tautomerisationsgleichgewicht mit einem Vinyliden-Komplex, aus welchem dann H₂O eliminiert und der Allenyliden-Komplex gebildet wird.

Diese Methode ist relativ leicht auf andere elektronenreiche Metallfragmente zu übertragen, wodurch eine große Anzahl an Allenyliden-Komplexen mit Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Molybdän, Osmium und Iridium als Zentralmetall erhalten werden können^[22-26].

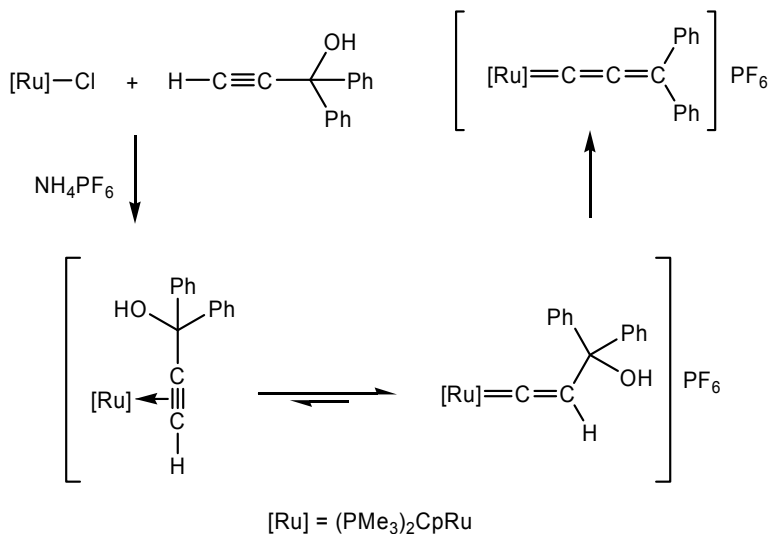


Abb. 8: Synthese eines Bisphenylallenyliden-Komplexes nach J. P. Selegue.

Ein Nachteil der Route über die Einführung von Propargylalkoholen ist jedoch die Beschränkung der Reste am Allenylidenligand auf Alkyl- und Arylgruppen. Daher wurde 1996 von H. Fischer et al. eine neue Synthese für Allenyliden-Komplexe mit π -Donor-Substituenten entwickelt^[27]. Hierzu wird ein Hexamethylpropioisäure-orthoamid als Allenylidensynthone verwendet. Nach Deprotonierung mit *n*-BuLi bildet sich durch Umsetzung mit (CO)₅M(THF) (M = Cr, W) ein Triaminoacetylid-Komplex (vgl. Abb. 9). Eine der Aminogruppen kann dann durch Zugabe der Lewisäure BF₃ unter Bildung des Bis(amino)allenyliden-Komplexes eliminiert werden.

Im Jahr 2003 berichteten H. Fischer et al. schließlich von einer neuen Methode zur Synthese verschiedener π -Donor-substituierter Allenyliden-Komplexe^[28, 29], welche sich vor allem durch die hohe Bandbreite an möglichen Resten auszeichnete^[30] (vgl. Abb. 10).

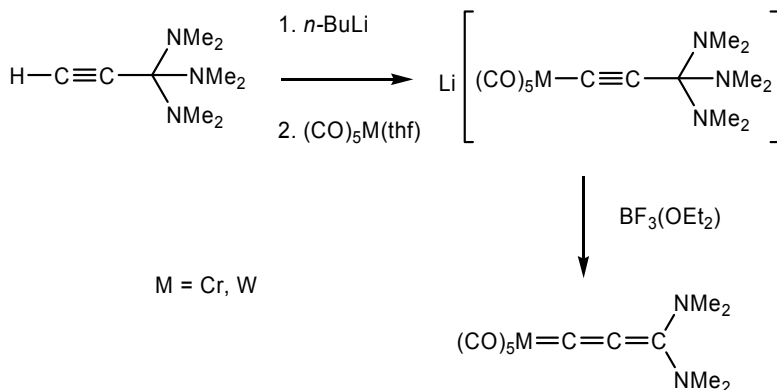


Abb. 9: Darstellung von Bisaminoallenyliden-Komplexen nach H. Fischer et al.

Als C₃-Fragmente werden hierbei Propiolamide oder C-Ethinylimine verwendet. Diese können lithiiert und wie schon bei der vorangegangenen Reaktion mit Pentacarbonylmetall(THF)-Komplexen umgesetzt werden, um einen Alkynylmetallat zu erhalten. Dieses wird dann je nach Reaktionsführung mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten alkyliert oder mit SiO₂ protoniert.

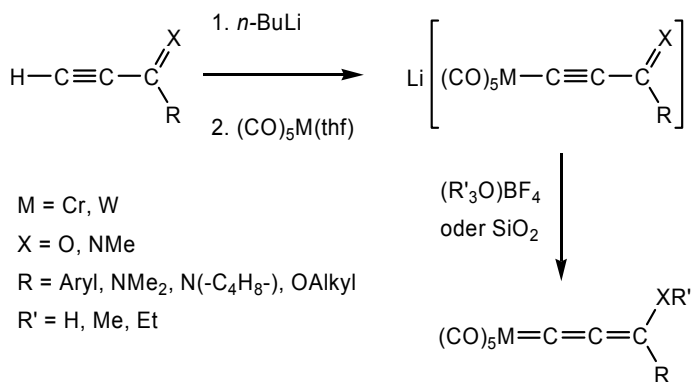


Abb. 10: Allgemeine Synthese π -Donor-substituierter Allenyliden-Komplexe nach Fischer et al.

Die so dargestellten Allenyliden-Komplexe können ein C,N-, N,N-, N,O- und auch O,O-Substitutionsmuster aufweisen. Letztere sind jedoch nur isolierbar, wenn mindestens eine der Alkoxygruppen einen sterisch anspruchsvollen Rest

wie Adamantyl oder Norbornyl enthält, da die Komplexe ansonsten sehr schnell zerfallen^[29].

1.2.3. Modifikation höherer Metallakumulene

Die höheren Kumulogen der Allenyliden-Komplexe, also Metallkomplexe mit ungesättigten C_n-Ketten (n>3) können durch Reaktionen mit Nucleophilen am C_γ zu Allenyliden-Komplexen umgesetzt werden.

Rutheniumbutatrienyliden-Komplexe (n = 4) reagieren unter anderem mit N-, O-, C-, S- und Se-Nucleophilen unter Addition an die C_γ-C_δ-Bindung zu den entsprechenden Allenyliden-Komplexen^[31-38]. Aufgrund der relativ geringen Anzahl an verfügbaren unterschiedlichen Butatrienyliden-Komplexen, insbesondere in Hinsicht auf das verwendete Metall, ist der breite Zugang zu verschiedenen substituierten Allenyliden-Komplexen nicht auf diesem Weg gegeben.

In Untersuchungen mit Pentatetraenyliden-Komplexen mit Chrom, Wolfram oder Ruthenium als Zentralmetall konnte gezeigt werden, dass eine Umsetzung mit N- und O-Nucleophilen die Synthese von Amino(alkenyl)- und Alkoxy(alkenyl)allenyliden-Komplexen möglich ist^[10, 27, 39]. Auch hier begrenzt die Verfügbarkeit an Pentatetraenyliden-Komplexen den möglichen Nutzen dieser Methode zur Synthese von Allenyliden-Komplexen.

1.3. Struktur und Eigenschaften von Allenyliden-Komplexen

Aufgrund ihrer interessanten Strukturelemente wurden verschiedene Methoden zur Aufklärung der Molekülstrukturen von Allenyliden-Komplexen angewendet.

1.3.1. Kristallstrukturdaten

Dank der vielfältigen Synthesemethoden, welche in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden, existieren eine Reihe verschiedener Komplexe an denen Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen durchgeführt werden konnten. Dadurch konnten Kristallstrukturen von Allenyliden-Komplexen mit

unterschiedlichen Substituenten am C_γ -Atom und mit verschiedenen Metallfragmenten erhalten werden.

Die Kohlenstoffkette des Kumulenliganden ist oft beinahe linear aufgebaut – eine leichte Neigung der Kette wird meistens mit Kristallpackungseffekten erklärt.

Die C-C-Abstände entlang der Kette variieren stark und zeigen eine ausgeprägte Alternanz. So liegen die C_α - C_β -Abstände im Bereich von 1.18 bis 1.32 Å und die C_β - C_γ -Abstände zwischen 1.26 und 1.47 Å. Es kann zudem eine Korrelation zwischen diesen beiden Werten festgestellt werden – Komplexe mit kleinem $d(C_\alpha-C_\beta)$ besitzen oftmals ein relativ großes $d(C_\beta-C_\gamma)$. Abb. 11 zeigt an Hand eines Scatterplots die Korrelation der beiden Bindungslängen aller in der Cambridge Structural Database^[40] enthaltenen Allenyridenkomplexe.

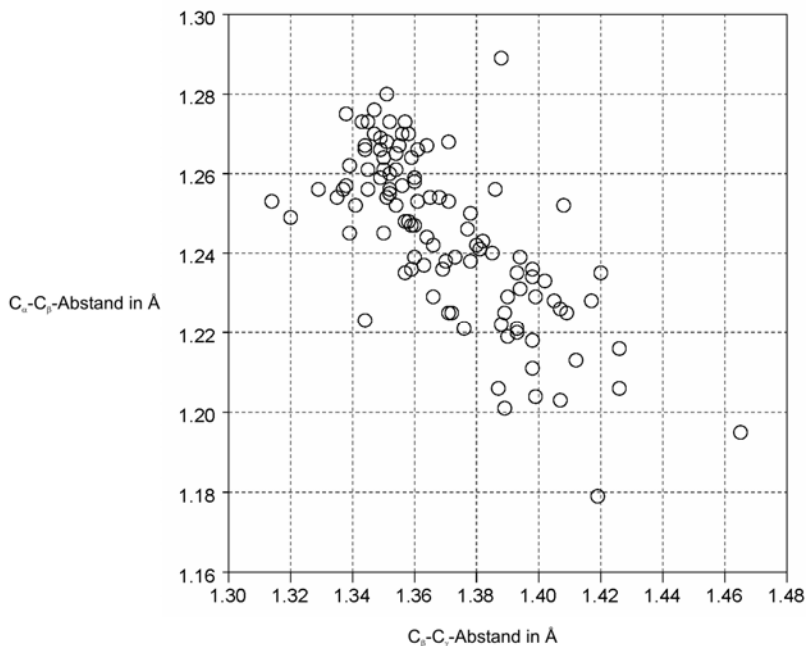


Abb. 11: Korrelation der Bindungslängen entlang der Kumulenketten anhand eines Scatterplots von Strukturdaten.

Der Grund hierfür liegt in den besonderen Bindungsverhältnissen im Allenylidenliganden. Die mesomere Grenzform **A** (vgl. Abb. 12) entspricht der klassischen Valenzschreibweise solcher Komplexe. Je nach Substituenten und Metallfragment können jedoch die Grenzformen **B** und **C** größeren Einfluss gewinnen. In der Regel passiert dies, wenn das Metall-Ligand-Fragment elektronenziehenden Charakter besitzt.

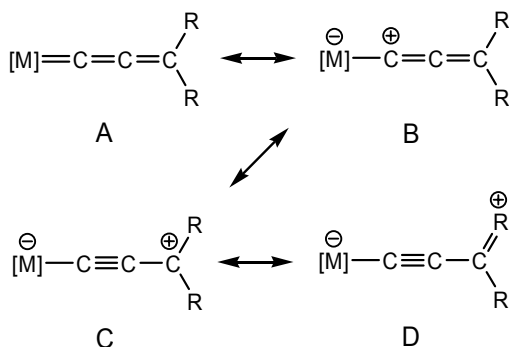


Abb. 12: Mesomere Grenzformen neutraler Allenyliden-Komplexen

Befindet sich dann noch mindestens ein π -Donor-substituierter Rest am terminalen Kohlenstoffatom, so trägt Grenzform **D** zu großen Teilen zur realen Bindungssituation bei. Dies lässt sich an der Struktur von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (Verbindung **I** in Abb. 13) deutlich erkennen^[27]. Das Pentacarbonylwolfram-Fragment ist stark elektronenziehend, die terminalen Amino-Substituenten sind gute π -Donoren, was in einem stark dipolarem Alkynyl-Charakter der Verbindung resultiert.

Umgekehrt dominiert Grenzform **A** (Abb. 12) bei Komplexen mit elektronenreichen Metallfragmenten und Substituenten, welche nicht als π -Donoren fungieren können. Als Beispiel kann hier Verbindung **II** (Abb. 13) herangezogen werden^[41]. Das Diphosphandichlororuthenium(II)-Fragment ist elektronenreich, die terminalen Phenyl-Substituenten sind schwache π -Akzeptoren. Dies resultiert in einer ausgeglicheneren Bindungssituation als in Verbindung **I**.

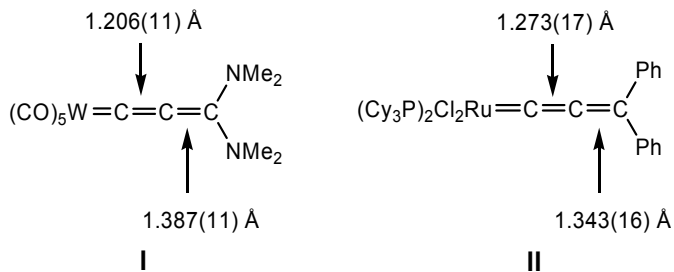


Abb. 13: Beispielverbindungen für unterschiedliche CC-Abstände in Allenyliden-Komplexen.

1.3.2. Daten quantenmechanischer Methoden

Auch mit quantentheoretischen Methoden wurden Struktur, Bindungssituation und Eigenschaften von Allenyliden-Komplexen untersucht^[42-45]. N. Re et al. berechneten zu einer Reihe von Modellkomplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{C})_n\text{H}_2]$ Strukturen und elektronische Eigenschaften. Die Bindungslängenalternanz entlang der Kumulenkette wird auch von den theoretischen Methoden vorhergesagt, jedoch zeigen diese Rechnungen, dass die ideale Ausrichtung der Allenylidenkette im Vakuum exakt linear wäre, im Gegensatz zur leichten Krümmung, welche oft in Kristallstrukturen beobachtet wurde^[44].

N. Re et al. berechneten ebenso Orbitalinteraktionsdiagramme für einige Modellkomplexe^[29, 44] (vgl. Abb. 14). Es liegt hierbei ein klassisches System nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell vor. Ein σ -Orbital des Allenylidenliganden bildet mit dem d_z^2 -Orbital des Metalls eine σ -Hinbindung. Gleichzeitig doniert ein geeignetes d-Orbital des Metalls (entweder d_{xz} oder d_{yz}) Elektronendichte in das unbesetzte π^* -Orbital des Allenylidenliganden und bildet damit eine π -Rückbindung.

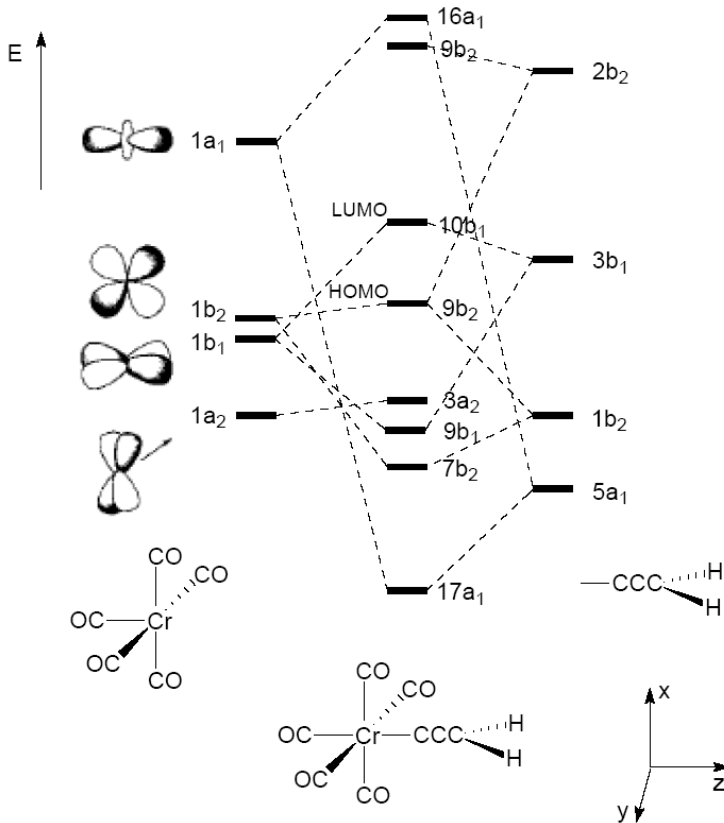


Abb. 14: Orbitalinteraktionsdiagramm eines Modellallenyliden-Komplexes (adaptiert von N.Szesni^[29] analog eines Pentatetraenyliden-Komplexes).

Um Aussagen über die Reaktivität von Allenyliden-Komplexen treffen zu können, lassen sich weitere Methoden der modernen Quantenchemie heranziehen. Nukleophile und elektrophile Angriffe verlaufen beispielsweise entweder Ladungs- oder Orbital-kontrolliert. Um Partialladungen entlang der Allenylidenkette, welche experimentell schwer zugänglich sind, abzuschätzen, wurden die Elektronendichten aus den quantenchemischen Berechnungen nach Mullikan^[44] oder mithilfe von NBO^[45, 46] (Natural Bond Orbital), welches üblicherweise bessere Ergebnisse liefert, erhalten. Die resultierenden Werte

entsprechen denen, die man aufgrund der mesomeren Grenzformen (vgl. Abb. 12) erwarten sollte.

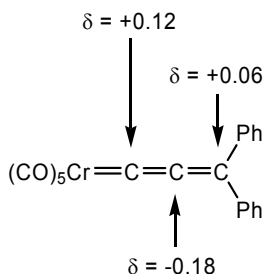


Abb. 15: Berechnete Partialladungen in $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2$

In $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2$ tragen sowohl C $_{\alpha}$ als auch C $_{\gamma}$ positive Partialladungen und wären somit präferierte Angriffspunkte für ladungskontrolliert reagierende Nucleophile - mit einer leichten Bevorzugung des C $_{\alpha}$ -Atoms (vgl. Abb. 15). C $_{\beta}$ ist hingegen schwach negativ geladen, wodurch Elektrophile bevorzugt dort angreifen sollten.

Meist verlaufen solche Reaktionen jedoch orbitalkontrolliert. Die Orbitalkoeffizienten der Grenzorbitale sind also ausschlaggebend für die Regiokontrolle der Reaktion. Elektrophile greifen dann am Atom mit dem größten Koeffizienten des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) an. Im Fall eines Allenyliden-Komplexes wie $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{NMe}_2$ ^[45] ist das HOMO zu großen Teilen am Metall und an C $_{\beta}$ zentriert (vgl. Abb. 16).

Zudem liegt die Symmetrie-Ebene des Orbitals koplanar mit der Ebene, welche von der Allenylidenkette und den Substituenten aufgespannt wird. Elektrophile würden also in dieser Ebene am C $_{\beta}$ -Atom angreifen.

Im Gegensatz dazu ist das LUMO fast vollständig am Allenylidenliganden lokalisiert, insbesondere die C $_{\alpha}$ - und C $_{\gamma}$ -Atome tragen große Orbitalkoeffizienten. Im Falle eines orbitalkontrollierten nucleophilen Angriffs sollte also eine Regioselektivität zu erwarten sein, die zu einem C $_{\alpha}$ - oder C $_{\gamma}$ -Angriff führt.



Abb. 16: HOMO (links) und LUMO (rechts) von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{NMe}_2$.

Um unterschiedlich substituierte Allenyliden-Komplexe tendenziell aufgrund ihrer Reaktivität einzuordnen, kann die relative energetische Lage der Grenzorbitale herangezogen werden^[45] (vgl. Abb. 17).

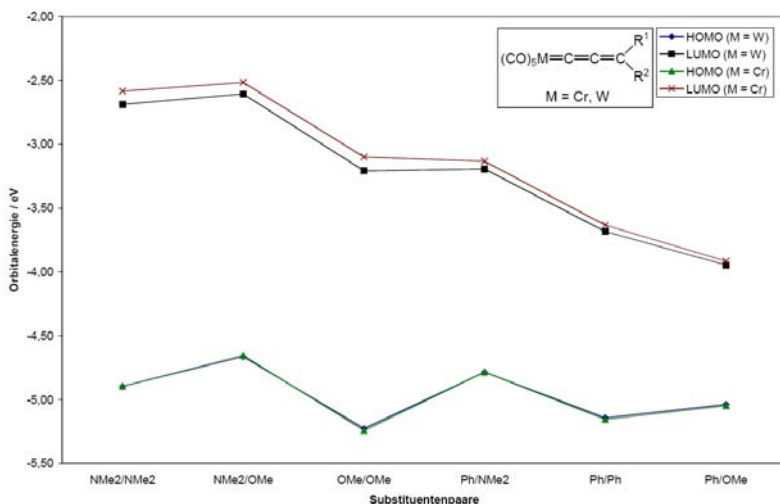


Abb. 17: Relative Lage der Grenzorbitale unterschiedlich substituierter Allenyliden-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$.

Ein niedrig liegendes LUMO bedeutet hierbei eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen, da eine Interaktion mit einem hoch liegenden HOMO des Nucleophils zu einem großen Energiegewinn führt. Aus Abb. 17 ist zu entnehmen, dass Bisaryllallenyliden-Komplexe deutlich reaktiver sein sollten als die Heteroatom-stabilisierten Verbindungen. Das HOMO zeigt hingegen, da es Metall-zentriert ist, nur eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit von den

terminalen Substituenten. Von energetischen Gesichtspunkten aus gesehen sollte sich die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Elektrophilen tendenziell nicht unterscheiden.

1.4. Reaktionen von Allenyliden-Komplexen

Wie sich aus der Struktur und den elektronischen Eigenschaften ablesen lässt, bieten Metallallenylidene eine Reihe von Angriffspunkten für chemische Umsetzungen und gehen vielseitige Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktanden ein (vgl. Abb. 18).

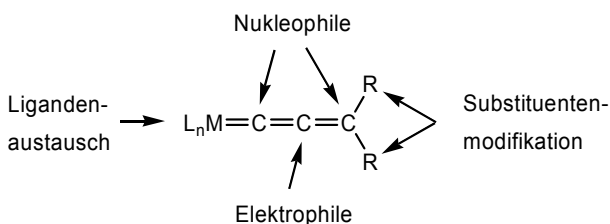


Abb. 18: Reaktionsmöglichkeiten von Allenyliden-Komplexen.

1.4.1. Reaktionen mit Nukleophilen

Allenyliden-Komplexe verschiedener Metalle wurden ausführlich auf ihre Reaktivität gegenüber Nukleophilen untersucht^[14, 22, 29, 45, 47-49]. Wie aus den mesomeren Grenzformen und den theoretischen Daten hervorgeht, besitzt die Allenylidenkette zwei elektrophile Zentren - C_α und C_γ . Die Experimente weisen eine Abhängigkeit der Regioselektivität vom Metall-Ligand-Fragment, den Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom und dem Nukleophil auf. Obwohl π -Donorsubstituierte Allenyliden-Komplexe schon seit 1976 bekannt sind, wurden viele Untersuchungen zur Reaktivität erst anhand von Bisaryl- und Bisalkylallenyliden-Komplexen durchgeführt^[22]. Bei Komplexen dieser Art ist eine deutliche C_α -Präferenz bei der Reaktion mit weichen Nukleophilen (wie Aminen, Alkoholen und Phosphanen) beobachtbar^[50-56]. Harte, anionische C-Nukleophile hingegen greifen im Allgemeinen am C_γ -Atom an^[57-62] und bilden zumindest übergangsweise anionische oder neutrale Alkynyl-Komplexe, auch

wenn je nach vorhandenem Metall-Ligand-Fragment beide Reaktionswege parallel auftreten können^[63].

Bisaryllallenyliden-Komplexe des Chroms und Wolframs addieren Amine ausschließlich an die C_α-C_β-Bindung und bilden α,β-ungesättigte Aminocarben-Komplexe^[14, 47, 48] (vgl. Abb. 19). Kationische Ruthenium-Komplexe des Typs [Cp(CO)P'Pr₃Ru=C=C=CPh₂] reagieren in derselben Weise^[64].

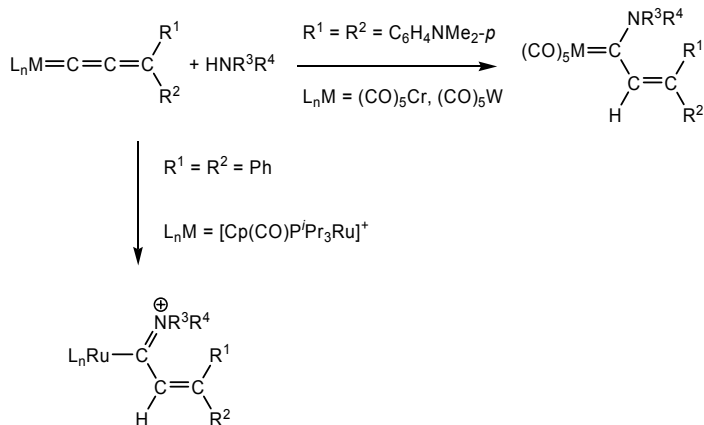


Abb. 19: Addition von Aminen an einige Bisaryllallenyliden-Komplexe.

Lange Zeit galt die C_α-Präferenz für weiche Nucleophile bei Allenyliden-Komplexen als Regel – mit wenigen Ausnahmen^[59, 65, 66]. Jüngere Untersuchungen zeigen jedoch, dass aminosubstituierte Komplexe von Chrom und Wolfram auch C_γ-Präferenz zeigen können^[14, 45, 67]. Durch geeignete Reaktionsführung können beispielsweise terminale Amino- oder Alkoxyreste durch Nucleophile substituiert werden^[45, 67] (vgl. Abb. 20).

Im Fall von Amino(phenyl)allenyliden-Komplexen muß hierbei mit einem Überschuß an primärem Amin gearbeitet werden, wodurch der resultierende Aminoallenyliden-Komplex am Stickstoff deprotoniert und somit für eine weitere Addition an C_α unreaktiv gemacht wird^[29, 67] – ansonsten reagiert er mit bei der Reaktion entstandenem Dimethylamin zu einem Alkenyl(amino)carben-Komplex weiter.

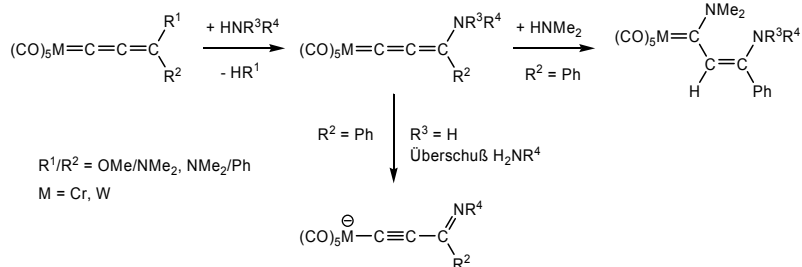


Abb. 20: Reaktionen π -Donor-substituierter Allenylden-Komplexe mit Aminen.

Bei Methoxyallynyliden-Komplexen hingegen genügt ein Äquivalent Amin, da die resultierenden Bisaminoallynyliden-Komplexe zu reaktionsträge für die Addition eines weiteren Amins an die C_α - C_β -Bindung sind^[45] und das Eliminierungsprodukt Methanol ein zu schwaches Nukleophil darstellt.

Hydrazine, Hydroxylamine, Amidine und längere α,ω -Dinukleophile lassen sich mit Allenyldenliganden durch sukzessiven Angriff an beiden elektrophilen Kettenatomen zu heterocyclischen Carben-Komplexen addieren^[29, 45, 47, 48, 51, 55, 68-71]. Bisarylallynyliden-Komplexe können auf diesem Weg beispielsweise mit $\text{N,N}'$ -disubstituierten Hydrazinen zu Pyrazolidinylden-Komplexen umgesetzt werden^[48] (vgl. Abb. 21).

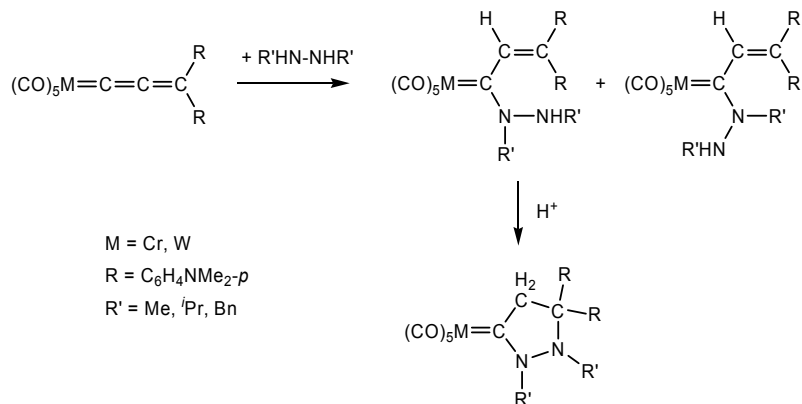


Abb. 21: Addition $\text{N,N}'$ -disubstituierter Hydrazine an $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ und Cyclisierung.

Bei dieser Reaktion addiert zunächst das Hydrazin an die C_α-C_β-Bindung unter Bildung eines *E/Z*-Isomerengemisches eines Amino(alkenyl)carben-Komplexes. Anschließend kann das *E*-Isomer säurekatalysiert zum heterocyclischen Carben-Komplex umgesetzt werden.

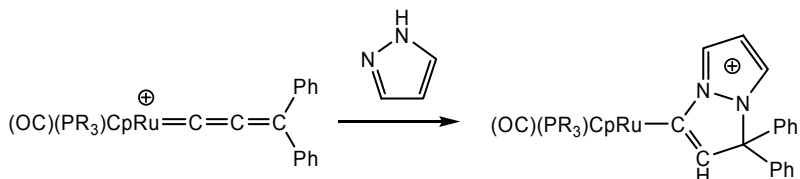


Abb. 22: Beispiel einer Cyclisierung eines Rutheniumallenyliden-Komplexes.

Auch Bisaryllallenyliden-Komplexe anderer Metalle wie Ruthenium^[51, 69] und Rhenium^[71] weisen eine ähnliche Reaktionsfähigkeit auf. Nach einem initiierenden Angriff des Dinukleophils an C_α sind ein intramolekularer Angriff am C_γ-Atom und damit eine Cyclisierung möglich. Im Unterschied zu den Allenyliden-Komplexen des Chroms und Wolframs entstehen hierbei jedoch keine Carben-Komplexe, sondern Aryl- bzw. Alkyl-Komplexe mit cyclischen Liganden^[51, 69, 71] (vgl. Abb. 22).

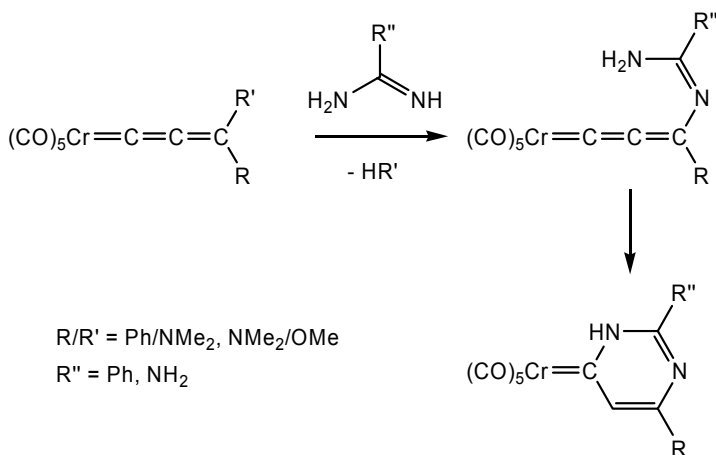


Abb. 23: Cyclisierung heteroatom-substituierter Allenyliden-Komplexe mit Amidinen.

π -Donor-substituierte Allenylden-Komplexe reagieren mit geeigneten Dinukleophilen (wie Amidinen) zuerst unter Substitution eines terminalen Alkoxy- oder Amino-Restes. Durch anschließende säurekatalysierte Cyclisierung über C_α lassen sich Pyrimidinyliden-Komplexe mit unterschiedlichem Substitutionsmuster herstellen^[29, 45, 67] (vgl. Abb. 23).

Die Reaktion von Pentacarbonyl-Bisaryl- und -Bisalkylallynyliden-Komplexen mit Phosphanen verläuft, wie die Reaktion mit Aminen, zunächst über einen nukleophilen Angriff des Phosphans am elektrophilen C_α -Atom der Allenyldenkette unter Bildung eines Ylid-Komplexes^[72-74] (vgl. Abb. 24). Im Falle eines primären oder sekundären Phosphans findet anschließend ein 1,2- oder 1,4-H-Shift unter gleichzeitiger Umlagerung statt und es bilden sich Allenyl- oder Alkynylphosphan-Komplexe. Auch Allenylden-Komplexe mit anderen Zentralmetallen weisen eine C_α -Selektivität bei Reaktionen auf^[75].

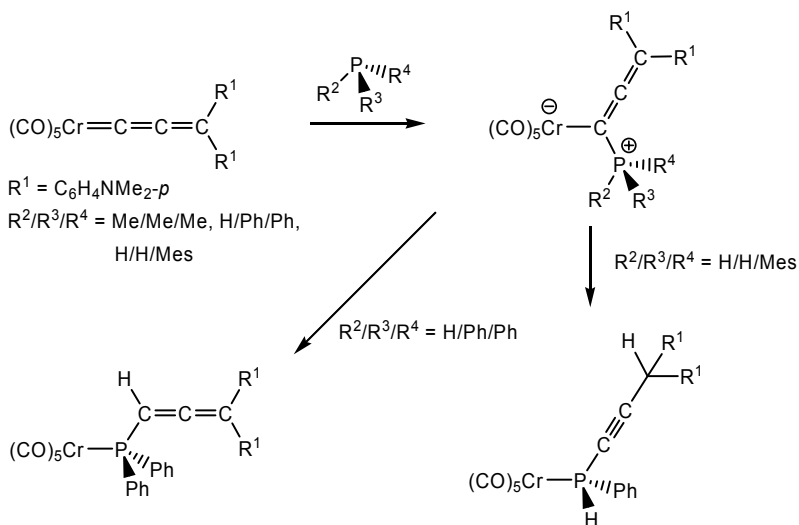


Abb. 24: Addition von Phosphanen an Bisarylallynyliden-Komplexe mit anschließender Umlagerung.

Im Gegensatz zu diesen Befunden berichteten Berke et al. bereits 1981 von der Umsetzung von $[Cp(CO)_2Mn=C=C=CPh_2]$ mit tertiären Phosphanen, welche

sich durch einen Angriff des Phosphans am C_γ -Atom auszeichnet^[53]. Eine sich anschließende Protonierung führt dann zur Bildung von Vinyliden-Komplexen.

1.4.2. Reaktionen mit Elektrophilen

Auch bei der Umsetzung mit Elektrophilen folgt die Reaktivität von Allenylden-Komplexen der theoretisch vorhergesagten Regioselektivität. So konnten bereits 1984 durch Kolobova et al. Carbin-Komplexe aus Mangan-Allenyliden-Komplexen durch Umsetzung mit Säuren erhalten werden, wobei das nukleophile C_β -Zentrum der Allenylidenkette protoniert wird^[76] (vgl. Abb. 25). Die Protonierung und Alkylierung von Osmium^[57, 77, 78]-, Ruthenium^[57]- und Rhenium-Komplexen^[79] führte ebenfalls zur Bildung von Carbin-Komplexen, in welchen das entsprechende Proton bzw. die eingeführte Alkylgruppe anschließend an das C_β -Atom gebunden ist.

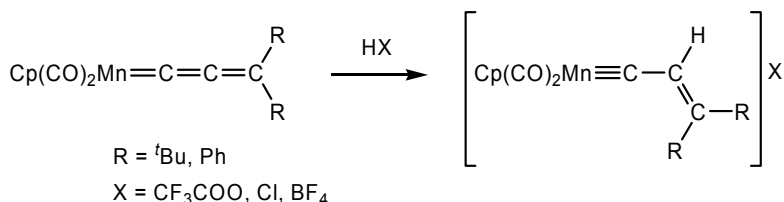


Abb. 25: C_β -Protonierung von Manganallenyliden-Komplexen.

Wie Werner et al. beobachteten, entstehen bei der sauren Behandlung von Alkyl-substituierten Rhodiumallenyliden-Komplexen unter Isomerisierung Alkenyl-vinyliden-Komplexe^[80]. Es liegt hier also eine durch einen elektrophilen Angriff des Protons am C_β -Atom induzierte Tautomerisierung vor. Voraussetzung hierfür ist die Anwesenheit eines α -H-Atoms an einem terminalen Alkylsubstituenten.

Gleichzeitig und in weiterführenden Arbeiten berichteten Werner et al. jedoch über davon abweichenden Reaktion, welche durch Versetzen von Allenyliden-Komplexen mit Säuren oder Alkylierungsmitteln eingeleitet werden können^[81, 82]. Besonders bemerkenswert ist dabei die Reaktion von Iridiumallenyliden-

Komplexen mit Methyljodid, welches im ersten Schritt oxidativ am Iridium addiert (vgl. Abb. 26).

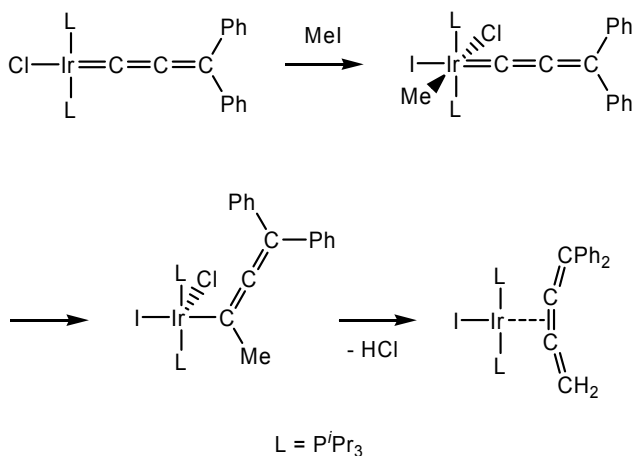
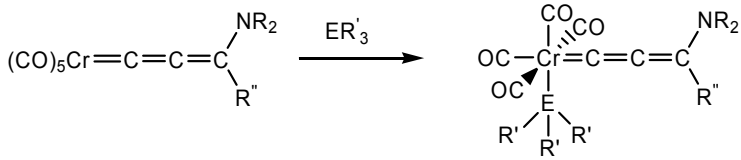


Abb. 26: Umsetzung von Iridiumallenyliden-Komplexen mit Methyljodid.

Durch die darauffolgende Methylwanderung zum C_α bildet sich ein Methylallenyl-Komplex, der einen β-H-Shift von der Methylgruppe zum Iridium eingeht. Im letzten Schritt eliminiert schließlich HCl reaktiv vom Komplex und es bildet sich ein *side-on*-koordinierter Butatrien-Komplex.

1.4.3. Modifikation der Metall-Ligand-Einheit

Durch die Wahl der Co-Liganden am Metallfragment lassen sich die Elektronendichte am Metall und dadurch die Bindungsverhältnisse zum Allenylidenliganden steuern. Ausgehend von den gut zugänglichen π-Donor-substituierten Pentacarbonyllallenyliden-Komplexen konnten Fischer et al. durch photochemische Umsetzung mit Phosphanen, Arsanen und Stibanen einen Austausch eines *cis*-ständigen Liganden erreichen^[83]. So waren eine Reihe von Tetracarbonyllallenyliden-Komplexen mit einer großen Bandbreite an verwendeten Co-Liganden der 5. Hauptgruppe zugänglich (vgl. Abb. 27).



R = Me, Ph

R' = PⁱPr₃, PMe₃, P(C₆H₄OMe-*p*)₃, P(C₆H₄Me-*p*)₃, P(C₆H₄F-*p*)₃, P(C₆H₄Cl-*p*)₃,
P(C₆H₄CN-*p*)₃, P(OMe)₃, AsPh₃, SbPh₃

R'' = Ph, OMe, NMe₂

Abb. 27: Photochemischer Austausch eines Carbonylliganden von Pentacarbonyllallenyliden-Komplexen.

Diese Methode ist jedoch nicht für reaktivere Allenyliden-Komplexe anwendbar, da diese, wie bereits erwähnt, nukleophil von Phosphanen angegriffen werden können (siehe Abb. 24, Seite 20).

1.4.4. Modifikation der terminalen Substituenten

Aufgrund der großen Bandbreite zulässiger Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom lassen sich auch an einigen dieser Reste weiterführende Reaktionen ausführen. Aldol-ähnliche Kondensationen, wie sie bereits von Alkylcarben-Komplexen mit aciden Protonen bekannt sind^[84, 85], lassen sich beispielsweise auf Alkylallenyliden-Komplexe übertragen^[86], wodurch sich das konjugierte π -System erweitern lässt (vgl. Abb. 28).

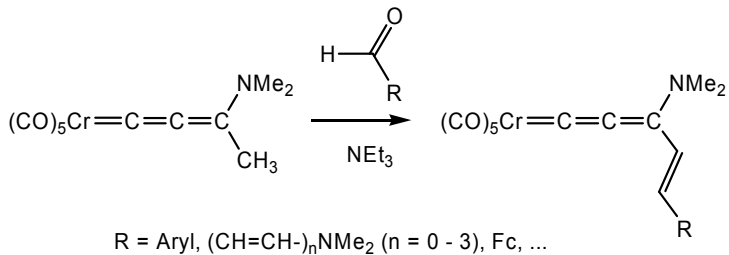


Abb. 28: Kondensation von (CO)₅Cr=C=C=C(NMe₂)Me mit Aldehyden.

Bei Verwendung von Ferrocenyl-substituierten Aldehyden erhält man heterodinukleare Komplexe, deren Metallzentren über ein ausgedehntes π -System miteinander verbunden sind.

Ein ähnlicher Ansatz wurde von N. Szesni verfolgt, um Allenyliden-Komplexe Palladium-katalysiert mit geeigneten ω -Ferrocenylalkinen zu kuppeln^[29, 87]. 4-Brom-substituierte cyclische Allenyliden-Komplexe wurden dabei mit verschiedenen terminalen Alkinen via Sonogashira-Kupplung verbunden (vgl. Abb. 29).

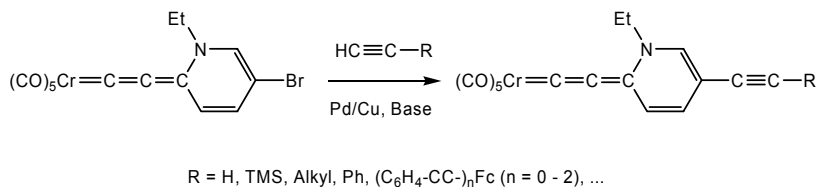


Abb. 29: Sonogashira-Kupplung bromsubstituierter Allenyliden-Komplexe mit terminalen Alkinen.

Diese Methode ließ sich ebenfalls auf Komplexe übertragen, welche in 5-Position Brom-substituiert sind, wodurch sich gewinkelte und dadurch besser lösliche zweikernige Komplexe erhalten lassen^[29, 87, 88]. An beiden Typen dinuklearer Komplexe wurden ausführliche elektrochemische und optische Untersuchungen durchgeführt. Die Oxidation und Rereduktion des Komplexes ließ sich sowohl UV/Vis- als auch IR-spektroskopischer verfolgen^[29, 87]. Hierbei wurde aufgrund des Redox-Potentials von einer Oxidation des Eisenkerns ausgegangen. Insbesondere die Auswirkung auf die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Pentacarbonylfragments zeigt eine starke Delokalisation der positiven Ladung auf, was für eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren spricht (vgl. Abb. 30).

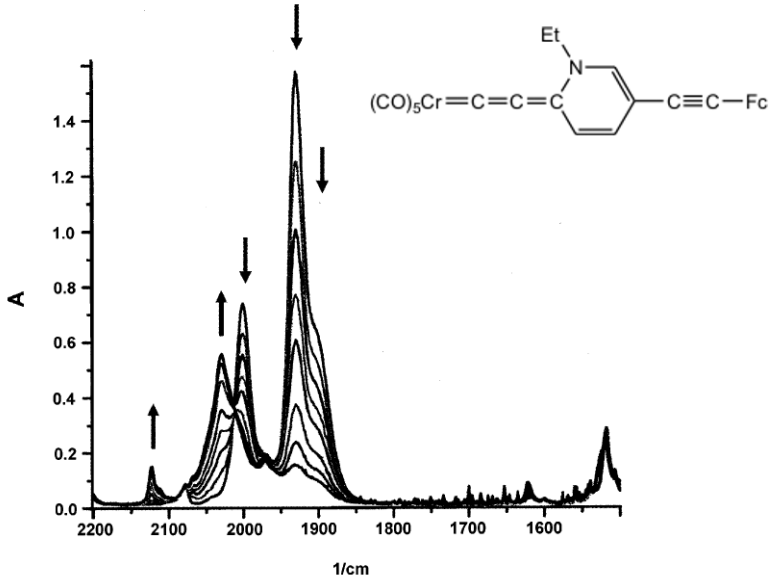


Abb. 30: Oxidation eines zweikernigen Cr-Fe-Allenyliden-Komplexes, beobachtet anhand der CO-Schwingungen im IR-Spektrum.

1.5. Quantenmechanische Methoden in der Metallorganik

Die Bedeutung theoretischer Rechenmethoden zur Unterstützung angewandter chemischer Forschung ist innerhalb des letzten Jahrzehnts stetig größer geworden. Dies liegt nicht nur an der wachsenden Verfügbarkeit leistungsfähiger Quantenchemie-Programme, sondern vor allem daran, dass Moores Gesetz^[89, 90] von 1965 („Die Komplexität – und damit Rechenkapazität – verfügbarer Computer verdoppelt sich etwa alle 2 Jahre.“) auch heutzutage weiterhin Gültigkeit hat. Da also Computer immer schneller, die zu berechnenden Probleme aber selten im selben Maße komplexer werden, können mittelgroße Moleküle und ihre Eigenschaften inzwischen selbst mit handelsüblichen Rechnern – und ein wenig Geduld – berechnet werden.

Unter den verschiedenen quantenmechanischen Methoden hat sich insbesondere die Dichtefunktionaltheorie^[91, 92] durchgesetzt, da sie Genauigkeit und Berechenbarkeit in effizienter Weise vereint. Diese Forschungen wurden

1998 mit dem Nobelpreis für Chemie belohnt, den sich Walter Kohn mit John A. Pople teilte, welcher sich mit der ursprünglichen Entwicklung des Quantenchemie-Programmes *Gaussian*^[93] verdient gemacht hatte. Für den Metallorganiker wurde dadurch ein Zugang zu experimentell schwer zugänglichen Informationen über Metallkomplexe, wie Bindungsverhältnisse, Ladungsdichten oder Orbitale, eröffnet, welche wiederum zum besseren Verständnis der Chemie und ihrer Mechanismen führt. Die Dichtefunktionaltheorie hat sich dadurch zu einem weiteren Werkzeug der alltäglichen Arbeit des Chemikers entwickelt.

1.6. Aufgabenstellung

Das Interesse an Allenyliden-Komplexen ist aufgrund ihrer interessanten chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften seit ihrer erstmaligen Synthese im Jahr 1976^[7, 8] stetig gestiegen. Viele Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf die Chemie der Bisaryl- oder Bisalkylallenylyden-Komplexe. π -Donor-substituierte Komplexe bieten sich dagegen ebenfalls als stabile, aber dennoch reaktive Ausgangsstoffe an. Durch den großen Einfluß der terminalen Substituenten ist zu erwarten, dass solche Komplexe in ihren Eigenschaften beträchtlich von den bekannten Allenylidenkomplexen abweichen. Demzufolge sollte ihr Reaktivität neue Reaktionsmöglichkeiten und Wege zu weiteren Produkten mit interessanten Eigenschaften ermöglichen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte deshalb die Erforschung der Reaktivität von Allenyliden-Komplexen in Hinsicht auf die Synthese neuer Komplexe mit interessanten chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften sein.

Eng verwoben mit den experimentellen Arbeiten sollten quantenchemische Rechenmethoden am Rechencluster der Arbeitsgruppe^[94] angewendet werden, um einen besseren Einblick in einerseits die Eigenschaften der Komplexe und andererseits die Mechanismen der Reaktionen zu erhalten.

2. Reaktivität von Allenyriden-Komplexen

2.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die zu untersuchenden Amino(alkoxy)allynyriden-Komplexe mit Chrom und Wolfram als Zentralmetall wurden nach einer Eintopf-Synthese von H. Fischer et al.^[28] dargestellt. Hierbei wird ein geeigneter C₃-Ausgangsstoff, in diesem Fall Propiolsäuredimethylamid, mit *n*-BuLi deprotoniert und mit (CO)₅M(THF) (M = Cr, W) zu einem Alkynylmetallat umgesetzt (siehe Abb. 31). Nach Alkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten erhält man die Ausgangskomplexe **1a** bzw. **1c** in Gesamtausbeuten von 45 bis 55%.

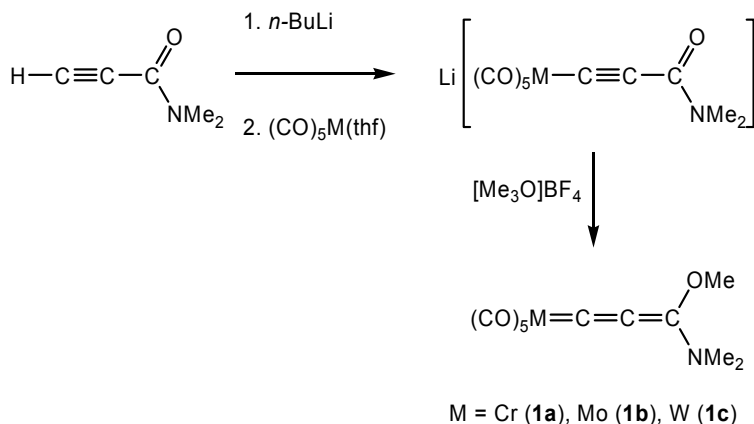


Abb. 31: Synthese der Ausgangsverbindungen **1a** bis **1c**.

Zusätzlich zu den bekannten Chrom- und Wolfram-Komplexen (**1a** und **1c**) sollte für einige Reaktionen auch die entsprechende Molybdän-Verbindung (**1b**) verwendet werden. Die Übertragung dieser Methode auf Molybdän erforderte eine Anpassung der Reaktionsbedingungen. Da Molybdän-Verbindungen im Allgemeinen eine geringere Stabilität bzw. höhere Reaktivität zugesprochen wird, wurde die Herstellung des Pentacarbonylmolybdän(THF)-Komplexes in kleinerem Maßstab (2,5 mmol) bei -20 °C in THF durchgeführt. Nach IR-

Kontrolle der Vollendung der Reaktion wurde diese $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{THF})$ -Lösung direkt mit frisch hergestelltem Li-Acetylid umgesetzt. Die Lösung des THF-Komplexes konnte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Tage gelagert werden, allerdings trat stets messbarer Zerfall in Hexacarbonylmolybdän auf.

Das Alkynylmolybdat konnte analog der Methode für Chrom- und Wolframverbindungen in CH_2Cl_2 alkyliert und säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Der erhaltene Allenyliden-Komplex **1b** weist überraschenderweise eine ähnlich hohe Temperatur- (bis Raumtemperatur) und Luftsauerstoff-Stabilität auf wie die bereits bekannten Chrom- und Wolfram-Komplexe **1a** und **1c**. Die Ausbeuten lagen bei 15 bis 30%, wobei insbesondere bei Verwendung frisch hergestellter $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{THF})$ -Lösungen bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Komplex **1b** stellt den ersten einkernigen Allenyliden-Komplex an einem Molybdänfragment dar. In der Vergangenheit waren mit einer anderen Synthesestrategie stets zweikernige Komplexe mit verbrückenden Allenylidenliganden erhalten worden^[95-99].

Die Verbindungen **1a** bis **1c** stellen also stabile Ausgangsverbindungen dar, deren Reaktivität weitestgehend unerforscht ist. Da Allenylidenkomplexe mit C_α und C_γ zwei regiochemisch unterschiedliche elektrophile Zentren aufweisen, sind vor allem Reaktionen mit Nukleophilen von Interesse. Ein C_α -Angriff eines neutralen Nukleophils würde vermutlich zu einer Addition an die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung und damit zur Bildung von Carbenkomplexen führen. Diesem Reaktionsweg folgen beispielsweise Bisaryllallenyliden-Komplexe (siehe Abschnitt 1.4.1). Ein Angriff am C_γ -Atom dagegen könnte zur Substitution eines terminalen Restes führen und daher einen Weg zu Allenylidenkomplexen mit neuartigen Substitutionsmustern ermöglichen.

2.2. Umsetzungen mit einfachen N-Nukleophilen

Die Reaktivität der Amino(methoxy)allenyliden-Komplexe gegenüber einfachen N-Nukleophilen wurde durch Umsetzung mit unterschiedlichen primären und sekundären Aminen untersucht.

2.2.1. Reaktionen unter Monosubstitution

Es wurden konzentrierte Lösungen des Allenyliden-Komplexes **1c** (1 mmol in ca. 1.5 mL abs. THF) bei Raumtemperatur mit einem leichten Überschuss (1.1 Äquivalente) des entsprechenden Amins versetzt. Je nach Reaktivität des Nucleophils konnte entweder sofort oder innerhalb weniger Minuten die Umsetzung des Edukt-Komplexes im IR-Spektrum beobachtet werden. Schon anhand des Auftreten einer neuen $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung konnte festgestellt werden, dass als Produkte neue Allenyliden-Komplexe erhalten wurden. Zudem verfärbte sich die Reaktionslösung von orange nach gelb. Die $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung verschob sich von 2012 cm^{-1} auf Werte zwischen 2018 cm^{-1} (Verbindung **3**) und 2032 cm^{-1} (Verbindung **2**). Diese mussten stärker elektronenschiebende Reste als der Ausgangskomplex tragen. Es hatte also ein Angriff des Nucleophils am C_γ -Atom des Edukt-Komplexes stattgefunden (vgl. Abb. 32). Im Falle eines C_α -Angriffs wäre ein Carben-Komplex entstanden. Die Reaktion verläuft vermutlich zuerst über einen Angriff des Nucleophils am C_γ -Atom zu einem dreifach substituierten Alkynyl-Komplex. Aus diesem eliminiert anschließend Methanol unter Bildung des jeweiligen Produktkomplexes (**2** bis **5**).

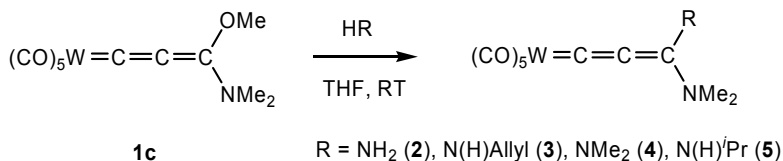


Abb. 32: Umsetzung von Allenyliden-Komplex **1c** mit verschiedenen einfachen N-Nucleophilen.

Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass sich die Bisamino-Allenyliden-Komplexe **2**, **3** und **5** beim Versuch der säulenchromatographischen Aufreinigung zersetzten. Durch Umkristallisation bzw. Waschen konnten schließlich die Komplexe **2** bis **5** in reiner Form erhalten werden. NMR- und massenspektrometrische Daten bestätigten schließlich, dass in allen Fällen eine

regio- und chemoselektive Substitution der terminale Alkoxygruppe stattgefunden hatte.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkt-Komplexe sind bei den Komplexen **2**, **3**, und **5** zwei Signale für die Dimethylaminogruppe zu beobachten. Dies resultiert aus der stark elektronenschiebenden Eigenschaft dieser Gruppe und der darin begründeten partiellen $\text{C}_7\text{-N}$ -Doppelbindung. Eine freie Rotation der Dimethylaminogruppe ist bei Raumtemperatur dadurch nicht möglich. Im Gegensatz dazu besitzt der symmetrisch substituierte und literaturbekannte^[27] Komplex **4** nur ein $(\text{NMe}_2)_2$ -Signal.

Im Gegensatz zu Ammoniak und Alkylaminen reagieren verschiedene aromatische, primäre Amine bei identischen Bedingungen selbst im Verlauf von einigen Tagen nicht mit **1c**. Durch die aromatischen Reste scheint die Nucleophilie der Amine offenkundig zu sehr herabgesetzt zu sein, um mit dem Allenylidensystem zu reagieren (vgl. Abb. 33).

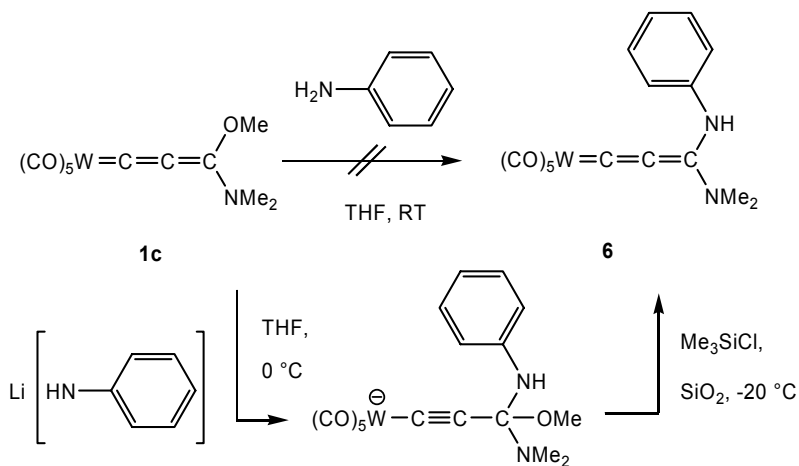


Abb. 33: Umsetzung von **1c** mit Anilin und Lithiumanilid.

Um dieses Problem zu umgehen und die Reaktivität des Nucleophils zu erhöhen, wurde Anilin zuvor bei $-30\text{ } ^\circ\text{C}$ in THF mit *n*-BuLi deprotoniert und ein Überschuß der erhaltenen Lithiumanilid-Lösung mit einer Lösung von **1c** in THF umgesetzt. Nach sofortiger Aufhellung der Reaktionsmischung zu hellgelb

konnte IR-spektroskopisch die Entstehung eines anionischen Alkynyl-Komplexes nachgewiesen werden. Nach Ende der Reaktion wurde die Lösung mit Chlortrimethylsilan versetzt und über SiO₂ filtriert. Es findet eine Abspaltung der Alkoxygruppe statt, wodurch der Dimethylamino(phenylamino)allenylyden-Komplex **6** in guter Ausbeute (73 %) erhalten werden konnte.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Methoxy(dimethylamino)allenylyden-Komplexe des Wolframs glatt mit einem Äquivalent aliphatischen oder allylischen Amins unter Substitution der terminalen Methoxygruppe reagieren. Zur Reaktion mit aromatischen Aminen ist eine Erhöhung der Nucleophilie durch Deprotonierung nötig. In keinem der Fälle konnte die Substitution der Dimethylamino-Gruppe unter Bildung des entsprechenden Amino(methoxy)allenylyden-Komplexes beobachtet werden. Die Substitution des Alkoxy-Substituenten ist also stark bevorzugt. Des Weiteren konnte kein Produkt nachgewiesen werden, das sich aus einem C_α-Angriff des Amins ableiten würde.

2.2.2. Reaktionen unter Disubstitution

Von Interesse wäre also, ob eine Weiterreaktion nach der stark bevorzugten Substitution des Methoxy-Restes durch Umsetzung mit überschüssigem Amin möglich ist. Sollte die Elektrophilie der Allenylidenkette auch in den bis(amino)substituierten Komplexen groß genug sein, so könnte wiederum ein Angriff am C_α- oder C_γ-Atom stattfinden.

Es wurden daher reaktive primäre Amine in größerem Überschuss mit dem Eduktkomplex **1c** umgesetzt um zu überprüfen, ob ein weiterer nucleophiler Angriff an den entstehenden Bis(amino)allenylyden-Komplexen möglich ist. Die Reaktion von 1 mmol **1c** mit 10 Äquivalenten Amin in 1.5 mL THF führt innerhalb weniger Minuten zur kompletten Umsetzung, welche IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Anhand einer neuen ν(CCC)-Schwingung im IR-Spektrum konnte geschlossen werden, dass die Produktverbindungen ein CCC-Strukturelement aufweisen mussten. Die ν(CCC)-Schwingung der Allenylidenkette verschob sich von 2012 cm⁻¹ (in **1c**)

auf 2026 cm⁻¹ (**10**) bis 2029 cm⁻¹ (**7**), was wiederum auf die Bildung von Bis(amino)allenyliden-Komplexen hindeutete.

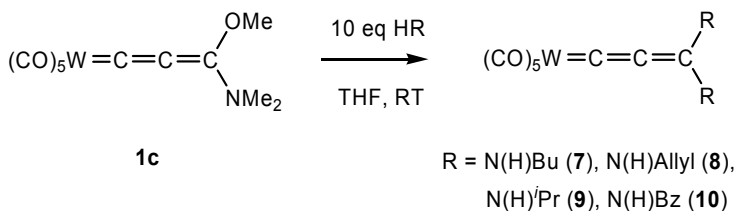


Abb. 34: Umsetzung von 1c mit großen Überschüssen an primären Aminen.

Die erhaltenen Komplexe erweisen sich, wie bereits bei den bisher synthetisierten Verbindungen dieses Typs festgestellt, als instabil gegenüber säulenchromatographischer Aufarbeitung. Durch Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂-Gemischen konnten jedoch die Verbindungen **7** bis **10** in sehr guten Ausbeuten analysenreinen erhalten werden (vgl. Abb. 34). Bemerkenswert ist, dass selbst mit derart großen Überschüssen keine Addition des Nucleophils an die C_α-C_β-Bindung zu beobachten ist. Es scheint also, dass nicht nur die terminale Substitution bevorzugt ist, sondern auch die Reaktivität des C_α-Atoms durch die beiden stark elektronenschiebenden Aminoreste so weit herabgesetzt ist, dass bei den gewählten Bedingungen keine weitere Reaktion stattfinden kann.

Die ¹H-NMR-Spektren weisen, anders als die unsymmetrisch substituierten Komplexen **2** bis **6**, mehrere Signalsätze auf. Dies spricht, wie schon bei den in Abschnitt 2.2.1 hergestellten Verbindungen, für eine gehinderte Rotation um die C_γ-N-Bindungen. Bei einer koplanaren Anordnung der Aminosubstituenten können maximal drei unterschiedliche Rotationsisomere entstehen, je nachdem ob die organischen Reste in *E*- oder *Z*-Konformation bezüglich der C_γ-N-Bindungen stehen (vgl. Abb. 35). Im Fall der Verbindungen **8** bis **10** wurden jeweils zwei Isomere spektroskopisch nachgewiesen.

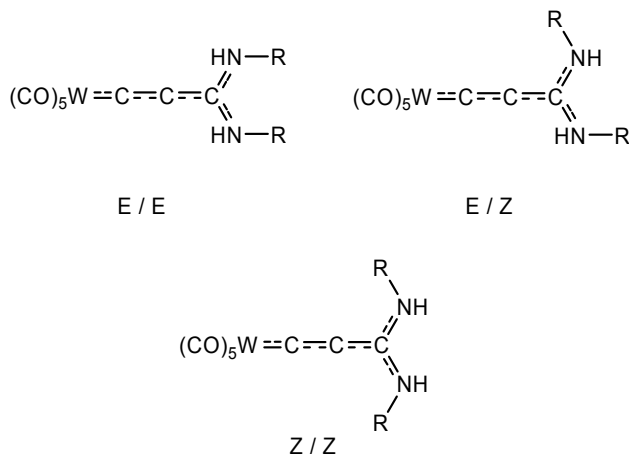


Abb. 35: Rotationsisomere bei Bis(amino)allenyliden-Komplexen.

Im Fall des Allenyliden-Komplexes **9** liegt ein 1:0.7 Verhältnis (Z/Z zu E/Z) vor, während das Verhältnis bei Verbindungen **8** und **10** ca. 1:1 ist. Überraschenderweise konnten bei Komplex **7** alle drei Isomere in einem Verhältnis von 1:1:1 nachgewiesen werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch Umsetzung mit großen Überschüssen an Amin eine Substitution beider terminaler Reste erreicht werden kann. Bemerkenswert ist dabei, dass die Substitution einer stärkeren π -Donor-Gruppe (sekundäres Amin) gegen einen schwächeren π -Donor (primäres Amin) möglich ist.

2.3. Umsetzungen mit Dinukleophilen

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sowohl Monosubstitution zu asymmetrisch substituierten Komplexen als auch Disubstitution zu symmetrisch substituierten Allenyliden-Komplexen möglich ist, lag es nahe zu untersuchen, inwiefern sich symmetrische Dinukleophile in dieses Reaktionsbild einfügen. Dabei sind verschiedene Reaktionswege denkbar: Nach einer einleitenden Substitution des Methoxyrestes könnte ein Angriff der zweiten reaktiven Gruppe entweder am C_{α} - oder C_{γ} -Atom stattfinden.

2.3.1. Reaktion mit Ethylendiamin und Derivaten

Vicinale Diamine stellen einfache und stabile Dinukleophile dar, weswegen zunächst eine Reihe von Verbindungen dieses Typs eingesetzt wurde. Nach Zugabe eines geringen Überschusses an Ethylendiamin, *trans*-1,2-Diaminocyclohexan oder Diethylentriamin zu einer Lösung von 1 mmol **1a** oder **1c** bei Raumtemperatur konnte eine sofortige Reaktion anhand eines Farbumschlags von orange nach hellgelb beobachtet werden. Das IR-Spektrum sprach für die Bildung von Bisamino-Allenyliden-Komplexen, da sich die $\nu(\text{CCC})$ -Banden auf 2023 cm^{-1} (**13**) bis 2034 cm^{-1} (**11**) verschoben. Daraus folgt, dass zum einen die Methoxygruppe substituiert worden war und zudem kein α -Angriff stattgefunden hatte. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Aufreinigung durch Umkristallisation zeigen die NMR- und massenspektrometrischen Daten, dass, analog der Reaktionen in Abschnitt 2.2.2, eine Substitution beider terminaler Reste stattgefunden hatte. Als Produktkomplexe wurden Bisaminoallenyliden-Komplexe mit einer cyclischen Endgruppe in sehr guten Ausbeuten (94 - 98 %) erhalten (vgl. Abb. 36). Die spektroskopischen Daten entsprachen den Erwartungen.

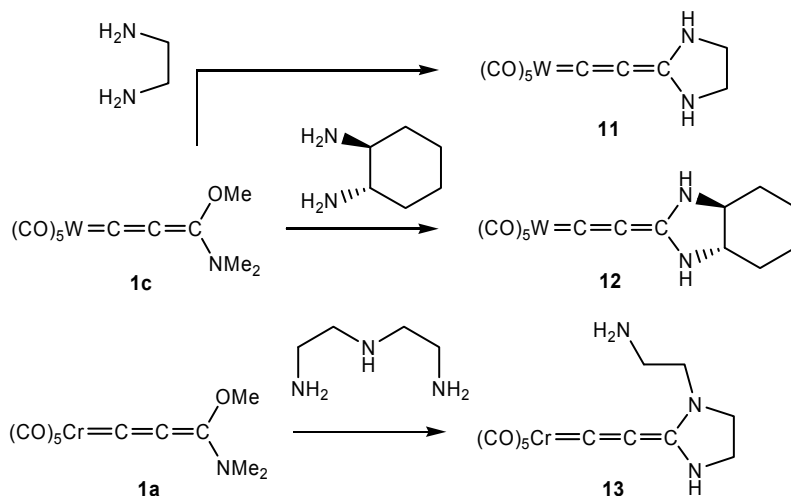


Abb. 36: Reaktion von **1a** und **1c** mit vicinalen Diaminen.

Isomere Produktgemische waren bei diesem Reaktionsverlauf nicht zu erwarten, jedoch wurde bei Verwendung eines 1:4 *cis/trans*-Isomerengemisches von 1,2-Diaminocyclohexan anstatt der isomerenreinen Ausgangsverbindung (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan) im Produktkomplex dasselbe Isomerenverhältnis wieder gefunden. *Cis*- und *trans*-Diamine reagieren also gleichermassen mit dem Eduktallenyliden-Komplex **1c**.

Die Reaktion verläuft höchstwahrscheinlich über einen einleitenden Angriff einer NH₂-Gruppe am terminalen C-Atom der Allenylidenkette, gefolgt von einer Eliminierung der Methoxygruppe als Methanol. Bei der Umsetzung mit Diethylentriamin könnte auch die zentrale, sekundäre Aminogruppe die Reaktion einleiten. In einem zweiten, vermutlich sehr schnellen Reaktionsschritt greift eine vicinal stehende, zweite Aminogruppe ebenfalls am C_γ-Atom an und substituiert den Dimethylaminorest.

Im Fall der Reaktion mit Diethylentriamin zu **13** könnte, wenn die einleitende Methoxysubstitution durch eine terminale NH₂-Gruppe erfolgte, entweder ein 5-gliedriger oder 8-gliedriger Ring entstehen – letzterer wäre thermodynamisch ungünstiger. Die Tatsache, dass einzig das Produkt **13** isoliert werden konnte, könnte daher einerseits mit einem einleitenden Angriff der sekundären Aminogruppe des Diethylentriamins oder einer thermodynamischen Bevorzugung des 5-gliedrigen Ringes erklärt werden.

Ein weiteres Mal ist zudem auffallend, dass die freie Aminogruppe in **13** offensichtlich trotz der lokalen Nähe nicht am C_α-Atom nukleophil angreift.

2.3.2. Reaktionen mit längeren Diaminen

Da, wie die Reaktionen von **1c** mit Diethylentriamin zeigt, die Bildung von Komplexen mit 5-gliedrigen, di-N-heterocyclischen Endgruppen stark bevorzugt ist, war nun zu klären ob Allenylidenkomplexe mit einem cyclischen Terminus mit einer Ringgröße >5 auf dem gezeigten Weg grundsätzlich nicht zugänglich sind. Die Umsetzung mit längeren α,ω -Diaminen sollte darüber Aufschluss geben.

Wiederum wurden Lösungen von **1c** in wenig THF bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuss an 1,3-Diaminopropan bzw. 1,4-Diaminobutan

versetzt. Nach wenigen Minuten konnte im IR-Spektrum das vollständige Verschwinden der Edukt-Banden und das Entstehen einer neuen Verbindung mit CCC-Strukturelement nachgewiesen werden. Die ν_{CCC} -Bande lag dabei bei 2034 (**14**) bzw. 2030 (**15**) cm^{-1} . Wie bei der Reaktion mit vicinalen Diaminen waren keine Produkte nachweisbar, in denen eine Addition an die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung und dadurch eine Bildung eines Carbenkomplexes stattgefunden hat. Die NMR- und massenspektrometrischen Daten bestätigten die Substitution beider terminaler Reste in **1c** und Bildung der Allenyliden-Komplexen mit 6- und 7-gliedrigen Endgruppen **14** und **15** (vgl. Abb. 37).

Es konnte daher eine Reaktivität analog der in Abschnitt 2.3.1 nachgewiesen werden. Im Rahmen der Reaktionskontrolle konnte kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen nachgewiesen werden. Vermutlich ist der erste Reaktionsschritt - die Substitution des Methoxygruppe - als bimolekularer Schritt geschwindigkeitsbestimmend und die darauffolgende Cyclisierung relativ dazu sehr schnell. Die Ausbeuten der analysenreinen Verbindungen waren hierbei gut (66%, **15**) bis nahezu quantitativ (98%, **14**).

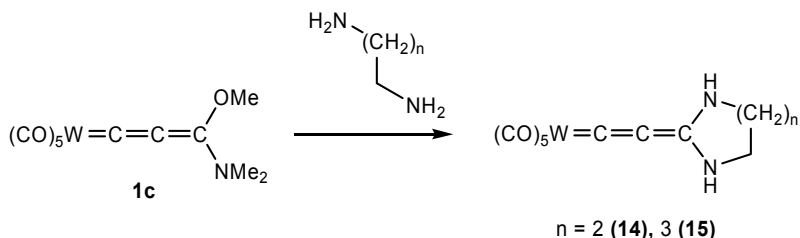


Abb. 37: Umsetzung von **1c** mit längerkettigen Diaminen.

Auf diesem Weg sind also Bisaminoallenyliden-Komplexe darstellbar, deren Endgruppe aus Cyclen unterschiedlicher Größen bestehen.

2.4. Reaktionen mit geminalen Dinukleophilen

2.4.1. Vorbemerkung

Alle bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität von Allenyliden-Komplexen der Verbindungsgruppe **1** gegenüber N-Nukleophilen deuten darauf hin, dass

stets zuerst selektiv die Methoxygruppe substituiert wird. Ist danach noch ein weiteres Nukleophil vorhanden – sei es aufgrund des eingesetzten Überschusses oder durch ein Dinukleophil – so wird nachrangig die Dimethylaminogruppe ersetzt. Im Fall von vicinalen oder längeren Diaminen entstehen Allenyliden-Komplexe mit 5- bis 7-gliedrigen, di-N-heterocyclischen Endgruppen. Ein nukleophiler Angriff am C α -Atom der Allenylidenkette konnte bei keiner der Reaktionen beobachtet werden.

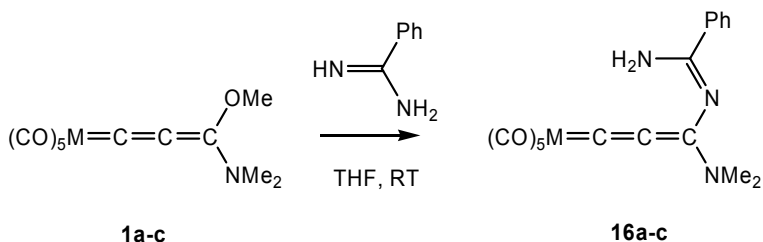
Von Interesse war daher die Reaktivität gegenüber geminalen Dinukleophilen. Hierbei sollte eine zweifache Substitution am C γ -Atom ungünstig sein, da dabei ein 4-gliedriger Ring entstehen würde. Geminale Diamine wie z.B. Diaminomethan sind jedoch als freie Basen instabil und zerfallen meist unter Eliminierung von Ammoniak. Erste Versuche^[45] ergaben dabei, dass dann vorrangig Ammoniak mit dem Eduktkomplex reagiert. Amidine, im speziellen Benzamidin-Derivate und Guanidin, stellen dahingegen stabile geminale Dinukleophile dar.

2.4.2. Reaktionen mit Amidinen

Zunächst wurden die Methoxy(dimethylamino)-substituierten Komplexe **1a** bis **1c** bei Raumtemperatur mit Benzamidin umgesetzt. Ein sofortiger Farbumschlag von hellorange nach tiefrot zeigte eine Reaktion an. Im IR-Spektrum hingegen waren keine großen Veränderungen erkennbar – die Lage der $\nu(\text{CCC})$ -Bande änderte sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden verschoben sich um wenige Wellenzahlen in Richtung kleinerer Werte. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation zeigten die NMR- und massenspektrometrischen Daten jedoch eindeutig die Substitution der Methoxygruppe gegen einen Amidinylrest (vgl. Abb. 38).

Wie bei den bisherigen Reaktionen wurde auch hier selektiv die Methoxygruppe substituiert. Zusätzlich fand jedoch eine Tautomerisierung zum thermodynamisch günstigeren, konjugierten System statt^[45]. Durch das vergrößerte π -System ist auch die drastisch unterschiedliche Farbe im Vergleich zu den bisherigen Bis(amino)allenylyden-Komplexen zu erklären. Die Produkte

16a bis **16c** konnten durch Umkristallisation in nahezu quantitativen Ausbeuten analysenrein erhalten werden.



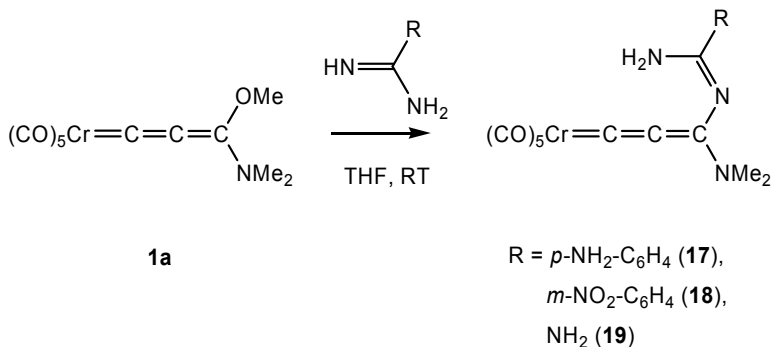
M = Cr (**1a**, **16a**), Mo (**1b**, **16b**), W (**1c**, **16c**)

Abb. 38: Umsetzung mit Benzamidin.

Bemerkenswert ist, dass beim Versuch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung über SiO₂ die Komplexe mit Chrom und Molybdän als Zentralmetall teilweise zu einem gelb gefärbten Carben-Komplex weiter reagierten. Dieses Phänomen wurde im Verlauf der Arbeit weiter untersucht (siehe Abschnitt 2.4.3).

Die Synthesemethode konnte auf weitere Amidine übertragen werden. Hierzu wurden die Amidiniumchloride von Guanidin und substituierten Benzamidinen *in situ* mit 5 M NaOH in die freien Basen überführt. Zu diesen Lösungen wurde dann ein leichter Unterschuss (ca. 0.9 Äquivalente) an Komplex **1a** gegeben (vgl. Abb. 39). Säulenchromatographische Aufreinigung der Benzamidinyl-Derivate führt wie bei den Komplexen **16** zu einer partiellen Umsetzung zu gelben Carben-Komplexen. Fast quantitative Ausbeuten ließen sich durch Umkristallisation erreichen.

Die Farbe der Komplexe unterscheidet sich beträchtlich, abhängig vom Substituenten am Amidin-C-Atom. Das Guanidinyldivat **19** ist in Lösung und als Feststoff gelb, während die Benzamidinyl-Derivate mit abnehmender Elektronen-Donorkapazität des Aromaten zwischen orange (Verbindung **17**) und dunkelrot (Komplex **18**) variieren.

Abb. 39: Umsetzung von **1a** mit weiteren Amidinen.

2.4.3. Cyclisierung der Amidinyl-Komplexe

Da die Reaktion der Benzamidinyl-derivate mit Kieselgel zur Bildung von Carben-Komplexen führte, wurde versucht, diese Reaktion gezielt herbeizuführen. Die Vermutung lag nahe, dass der entscheidende Schritt über eine Protonierung der Verbindungen **16** bis **19** verläuft. Daher sollte die Reaktion gegenüber Säuren untersucht werden.

Hierzu wurden jeweils 1 mmol der Allenyriden-Komplexe **16** bis **19** in THF gelöst und bei Raumtemperatur mit wenigen Tropfen einer Säure (HCl oder HBF₄) versetzt. Innerhalb von 15 bis 30 Minuten konnte ein Farbumschlag nach gelb beobachtet werden. Die IR-Spektren zeigten das vollständige Verschwinden der $\nu(\text{CCC})$ -Bande und eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})\text{-A}_1$ -Bande bei höheren Wellenzahlen von ca. 2075 bis 2085 auf etwa 2050 cm⁻¹. Letztere entspricht Carben-Komplexen mit stark Elektronen-schiebenden Resten am Carben-C-Atom. Die Reinigung konnte im Fall der Komplexe **20** bis **22** säulenchromatographisch über Kieselgel erfolgen. Erstaunlicherweise führte die Säulenchromatographie bei Verbindung **23** zur Rückbildung des Edukt-Allenyliden-Komplexes **19**. Durch Umkristallisation konnte jedoch auch dieser Komplex analysenrein erhalten werden (vgl. Abb. 40).

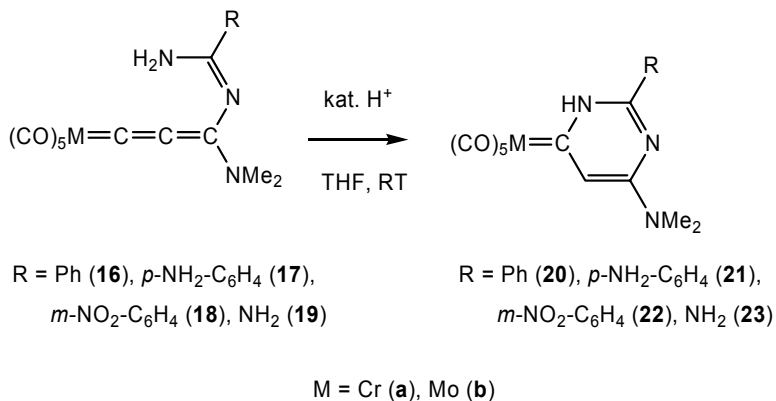


Abb. 40: Säurekatalysierte Cyclisierung von Amidinylallenyliden-Komplexen.

Der Mechanismus der Cyclisierung ist noch nicht vollständig geklärt. Versuche durch Verwendung deuterierter Säuren wie DCl und CH₃COOD Aufschluss darüber zu erhalten, an welcher Stelle der Allenyliden-Komplex protoniert wird, waren leider nicht erfolgreich, da die Säure nicht äquimolar, sondern katalytisch reagiert und vermutlich im Reaktionsverlauf wiederum ein Proton abgespalten wird.

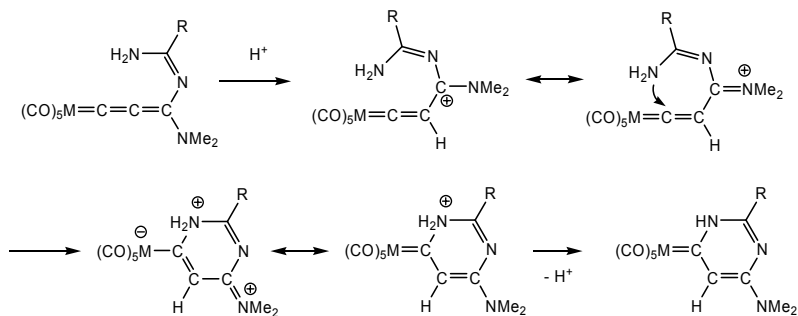


Abb. 41: Vermuteter Mechanismus der Cyclisierungsreaktion.

Ein wahrscheinlicher Mechanismus ist in Abb. 41 dargestellt. Er verläuft über die Protonierung am nukleophilen C_β-Atom des Allenylidenliganden. Hierbei entsteht intermediär ein kationischer Vinyliden-Komplex. Dieser sollte gegenüber nukleophilen Angriffen sehr reaktiv sein und den Angriff der

entständigen NH_2 -Gruppe des Amidinyl-Rests erleichtern. Die anschließende Deprotonierung führt dann zur Bildung des beobachteten cyclischen Carben-Komplexes.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Protonierung an einem der Stickstoff-Atome in den Substituenten des Allenyliden-Komplexes. Dies würde gleichfalls durch Herabsetzung der Elektronendichte entlang der ungesättigten Kette zu einer Erhöhung der Reaktivität gegenüber Nukleophilen führen und so den Angriff der entständigen Aminogruppe am C_α -Atom der Kette ermöglichen.

Die erhaltenen 6-gliedrigen N-heterocyclischen Carben-Komplexe des Chroms zeichnen sich durch sehr große Stabilität aus, welche durch die stark elektronenschiebenden Substituenten zu begründen ist. Der Molybdän-Carbenkomplex **20b** hingegen beginnt in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Stunden zu zerfallen und auch eine Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung ist nur über wenige Tage möglich. Beim Zerfall bleiben ein grauer Niederschlag und eine farblose Lösung zurück, in deren IR-Spektrum lediglich Molybdänhexacarbonyl nachweisbar ist. Die Carbenkomplexe des Molybdäns weisen also im Vergleich mit Chrom- und Wolfram-Komplexen eine deutlich niedrigere Stabilität auf, wie bereits in vergangenen Arbeiten^[100-102] festgestellt wurde. Warum dagegen die Allenyliden-Komplexe des Molybdäns diesem Trend nicht folgen, bleibt offen.

2.5. Derivatisierung durch Alkylierung

Die bei π -Donor-substituierten Allenyliden-Komplexen vorherrschende mesomere Grenzform **D** (vgl. Abb. 12, Seite 11) führt dazu, dass die terminalen Aminosubstituenten starken Iminium-Charakter besitzen (vgl. Abb. 42).

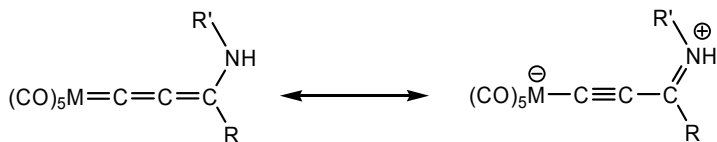


Abb. 42: Mesomerie in Aminoallenyliden-Komplexen.

Trägt nun mindestens einer dieser Substituenten ein Proton, so ist zu erwarten, dass dieses mit gängigen starken Basen abstrahierbar sein sollte.

Diese Annahme konnte bestätigt werden: Wurde eine Lösung des Bisbutylaminoallenyliden-Komplexes **7** in THF bei -80 °C mit einem Äquivalent LDA versetzt, so konnte nach 30 min bei -80 °C im IR-Spektrum lediglich der Edukt-Allenyliden-Komplex **7** nachgewiesen werden. Dennoch wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen und bei 0 °C mit Trialkyloxoniumtetrafluorborat versetzt. Hierbei konnte Dünnschicht-chromatographisch die Umsetzung des Komplexes beobachtet werden. IR-Spektroskopisch konnte die Reaktion durch eine Verschiebung der $\nu(\text{CCC})$ -Bande von 2029 auf 2026 (R = Me) bzw. 2023 (R = Et) cm^{-1} bestätigt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die Verbindungen **16** und **17** in mäßigen Ausbeuten von 33% (R = Me) und 57% (R = Et) erhalten (vgl. Abb. 43).

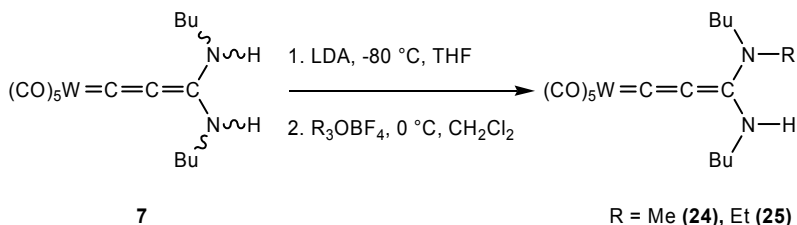


Abb. 43: Deprotonierung und Alkylierung von Komplex **7**.

In den NMR-Spektren der Produkte ist nur ein einziges Isomer nachzuweisen, obwohl Verbindung **7** in einem Isomerenmisch von ca. 1:1:1 vorlag. Im FAB-Massenspektrum war neben dem Molekularpeak bei 512 m/z ein weiterer Peak geringer Intensität bei 532 m/z zu beobachten. Vermutlich fand in sehr geringem Maße eine doppelte Alkylierung statt, jedoch konnte der entsprechende Komplex aufgrund des geringen Anteils und ähnlichen Laufverhaltens wie **7** nicht abgetrennt werden.

Daraufhin wurde versucht, diese Methode von Trialkyloxonium-Salzen auf weitere Alkylierungsmittel zu übertragen. Hierzu wurde stattdessen Butyltosylat verwendet. Wiederum konnte im IR-Spektrum innerhalb einiger

Stunden der vollständige Umsatz des Edukt-Komplexes beobachtet werden. Der Versuch der Aufreinigung des Produktes gestaltete sich jedoch schwierig, da die Säulenchromatographie zur Zersetzung des Produktes führte.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Deprotonierung der terminalen Aminogruppen möglich ist und durch Umsetzung mit harten Alkylierungsmitteln wie Trialkyloxonium-Salzen eine Derivatisierung möglich ist. Dies liegt vor allem in der Bedeutung der mesomeren Iminiumalkinyl-Grenzform begründet, in der die Aminogruppen positiviert sind.

2.6. Reaktionen mit N,N-Dimethylhydrazin und KO^tBu

Obwohl sie zunächst als eine weitere Substitutionsreaktion analog denen in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 geplant war, stellte sich die Reaktion des Methoxy(dimethylamino)allynyliden-Komplexes **1c** mit N,N-Dimethylhydrazin als eine Ausnahme zur Regelmässigkeit der bisherigen Umsetzungen dar.

Nach Versetzen einer THF-Lösung von Komplex **1c** mit einem leichten Überschuss an N,N-Dimethylhydrazin konnte sehr schnell anhand des IR-Spektrums der Umsatz des Eduktes beobachtet werden. Die $\nu(\text{CO})$ -E-Bande und die $\nu(\text{CO})\text{-A}_1$ -Bande bei kleineren Wellenzahlen verschoben sich um 15 bzw. 24 cm^{-1} zu geringeren Werten (1913 und 1881 cm^{-1} , respektive). In diesem Bereich liegen im Allgemeinen die Banden anionischer Pentacarbonyl-Komplexe. Gekoppelt mit der Verschiebung der $\nu(\text{CCC})$ -Bande von 2011 auf 2035 cm^{-1} konnte davon ausgegangen werden, dass ein anionischer Alkinyl-Komplex vorlag (vgl. Abb. 44). Da die Reaktion selbst nach zwei Stunden nicht vollständig abgelaufen und kein weiterer Umsatz festzustellen war, wurde weiteres N,N-Dimethylhydrazin zugegeben. Nachdem im IR-Spektrum kein Edukt-Komplex mehr nachzuweisen war, wurde das Lösungsmittel und überschüssiges N,N-Dimethylhydrazin entfernt und der Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum gab zunächst Rätsel auf, da abgesehen von den beiden Signalen der Dimethylaminogruppe ($\delta = 2.83$ und 3.25 ppm) lediglich ein starkes Signal bei 3.66 ppm mit einer relativen Intensität von 9 Protonen beobachtet werden konnte. Das FAB-Massenspektrum wies insbesondere Peaks

bei $m/z = 569, 495$ und 421 auf, welche mit den üblicherweise zu erwartenden Substitutionsprodukten nicht zu erklären waren. Die Röntgenstrukturanalyse an einem erhaltenen Einkristall lieferte zwar einen Strukturvorschlag^[45], dieser erwies sich jedoch nachträglich als falsch.

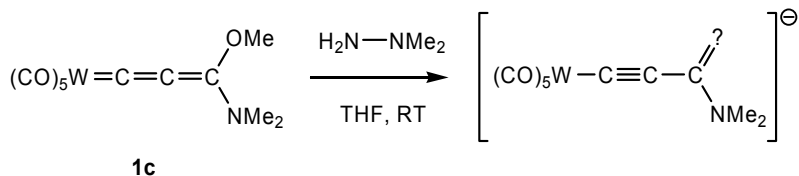


Abb. 44: Umsetzung von **1c** zum zunächst unbekanntem Alkynyl-Komplex.

Erst Reaktivitätsuntersuchungen gaben schließlich den entscheidenden Hinweis. Wurden zu einer Lösung des Produktes in CH_2Cl_2 Trialkyloxoniumsalze als Alkylierungsmittel gegeben, so konnten sehr schnell im IR-Spektrum die typischen Banden eines Alkoxy(amino)allenyliden-Komplexes beobachtet werden. Die chromatographische Aufreinigung und der Vergleich der NMR-Daten zeigten, dass nach der Alkylierung wiederum die Alkoxy(dimethylamino)allenyliden-Komplexe entstanden waren (vgl. Abb. 45).

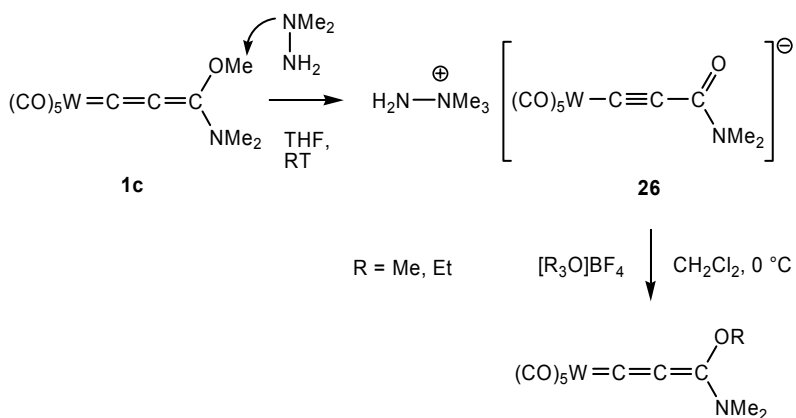


Abb. 45: Nachweis des Produktes **26** durch Alkylierung.

Durch diese Erkenntnisse konnte schließlich auch die korrekte Kristallstruktur berechnet werden. Vermutlich reagiert N,N-Dimethylhydrazin mit Komplex **1c**, indem die tertiäre NMe₂-Gruppe nukleophil an der Methylgruppe des Methoxyrestes angreift und so den Allenyriden-Komplex dealkyliert.

Ein vergleichbares Verhalten lieferte auch die Reaktion von Komplex **1c** mit Kalium-*tert*-butanolat. Nach Zugabe von 2 Äquivalenten KO^tBu zu einer Lösung von Komplex **1c** in THF konnte innerhalb von 2 Stunden im IR-Spektrum das Verschwinden der Banden des Allenyridenkomplexes festgestellt werden. Gleichzeitig entstand eine neue Verbindung, deren Spektrum dem von Verbindung **26** gleicht. Entfernung des Lösungsmittels, Aufnahme in wenig CH₂Cl₂ und anschließende zügige Filtration über wenig SiO₂ lieferte eine Substanz, welche in NMR- und IR-Daten der Verbindung **26** entspricht, abgesehen von einem Kalium- anstatt des Hydrazinium-Gegenions. Somit kann auch mit KO^tBu eine Dealkylierung von Komplex **1c** durchgeführt werden (vgl. Abb. 46). Die Stabilität des Alkynyl-Komplexes ist jedoch in diesem Fall merklich niedriger, eine analysenreine Isolierung des entsprechenden Komplexes mit Kalium als Gegenion war daher nicht möglich.

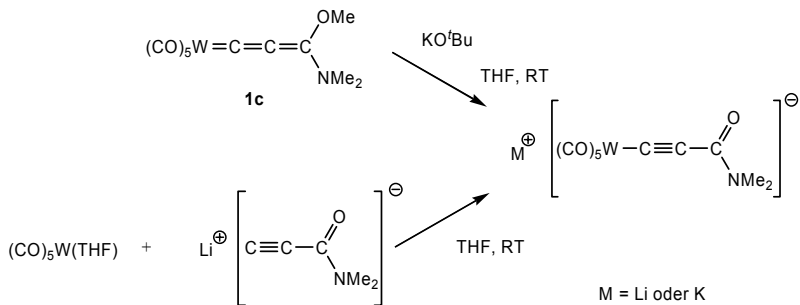


Abb. 46: Alternative Synthesewege zum Alkynylmetallat.

Als weiterer Vergleich kann die Reaktion von (CO)₅W(THF) mit lithiiertem N,N-Dimethylpropiolamid herangezogen werden. Das dabei entstehende Alkynylmetallat weist das gleiche IR-Spektrum wie Verbindung **26** auf.

Die Frage, warum gerade Dimethylhydrazin unter den N-Nucleophilen die Ausnahme zur Reaktivität der N,O-substituierten Allenyliden-Komplexe darstellt, konnte nicht beantwortet werden.

2.7. Spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse

Es wurden eine Reihe neuer Allenyliden-Komplexe mit zwei N-Substituenten synthetisiert. Diese Verbindungsklasse besaß zuvor nur wenige Vertreter, weswegen nun genauer auf die Eigenschaften der neuen Komplexe eingegangen werden soll.

2.7.1. Spektroskopische Eigenschaften der Allenyliden-Komplexe

IR-Spektren

Bei der Klärung der Struktur von Carbonylmetall-Komplexe kommt der IR-Spektroskopie eine außerordentlich große Bedeutung bei. Die Schwingungen der CO-Liganden liegen im Allgemeinen zwischen 1750 und 2100 cm^{-1} und damit in einem Bereich, der nur wenige Schwingungen anderer Strukturelemente aufweist. Zudem reagieren die Carbonylliganden empfindlich auf Veränderungen der Elektronendichte des Zentralmetalls und können so als zuverlässige Sensoren bei Reaktionen herangezogen werden.

Pentacarbonylmetall-Komplexe können prinzipiell bis zu fünf unterschiedliche $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen aufweisen. Bei C_{4v} -Symmetrie sind drei Schwingungen IR-erlaubt (2x A_1 , 1x E). Häufig wird zusätzlich die IR-verbotene B_1 -Schwingung mit geringer Intensität beobachtet, was auf eine Störung der C_{4v} -Symmetrie zurückzuführen ist. Damit können bis zu 4 verschiedene Banden beobachtet werden. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 47 abgebildet.

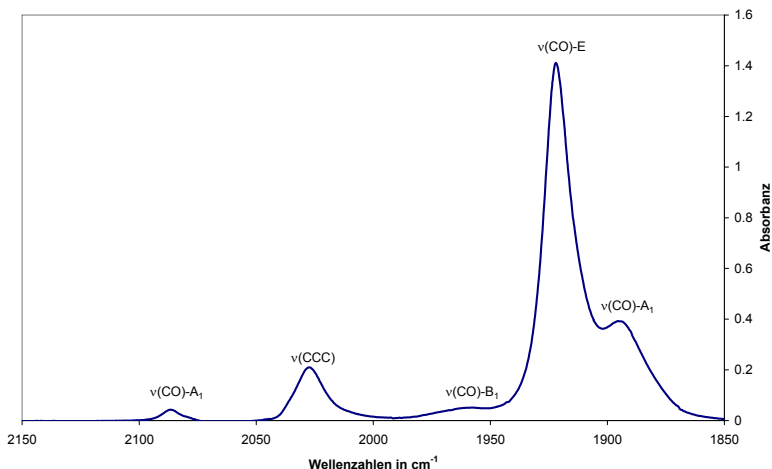


Abb. 47: IR-Spektrum von Verbindung 7 mit Bandenmarkierung.

Allenyliden-Komplexe besitzen mit der $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung zudem eine weitere Schwingung im Bereich zwischen 1800 und 2100 cm^{-1} . Die Lage dieser Bande im IR-Spektrum hängt maßgeblich von den Bindungsverhältnissen im Allenylidenliganden ab. In Tabelle 1 sind die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CCC})$ -Banden einiger Allenyliden-Komplexe zusammengestellt.

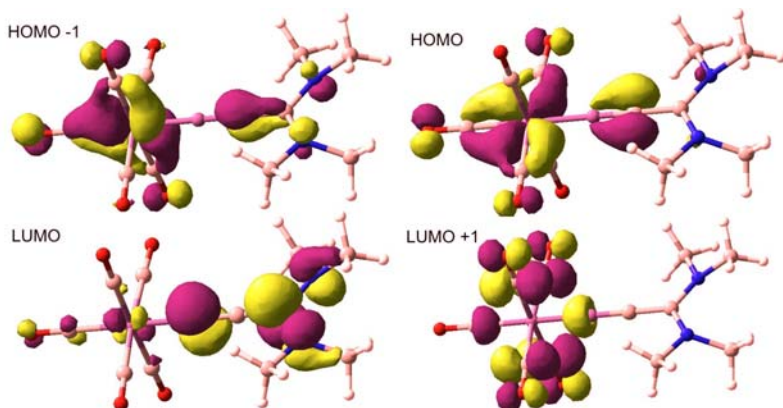
Verbindung	$\nu(\text{CO})\text{-}A_1$	$\nu(\text{CO})\text{-}E$	$\nu(\text{CCC})$
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ ^[20] (in Pentan)	1974	1999	1930
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$ ^[7]	1904	1929	1996
1c ^[28]	1905	1928	2011
4	1893	1921	2028
5	1895	1923	2024
9	1893	1921	2028
10	1895	1922	2026
14	1891	1918	2030
15	1897	1922	2027

Tabelle 1: IR-Daten ausgewählter Komplexe (soweit nicht weiter angegeben, in THF und in cm^{-1}).

Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Lagen dieser Schwingungen stark von den terminalen Substituenten abhängen. Den stärksten Effekt üben diese auf die $\nu(\text{CCC})$ -Bande aus. Diese unterscheiden sich zwischen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ und dem cyclischen Diaminoallenyliden-Komplex **14** um 100 cm^{-1} . Auch die Bandenlage der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen ist von den elektronischen Eigenschaften der terminalen Substituenten abhängig, wenn auch der Effekt etwas geringer ist. Bei Amino-substituierten Allenyliden-Komplexen liegen die E-Banden im Allgemeinen bei ca. 1930 cm^{-1} . Das Vorhandensein der zweiten Amino-Gruppe in den neuen Bis(amino)allenyliden-Komplexen verschiebt die E-Bande in auf ca. 1920 cm^{-1} . Dies zeigt, dass die Elektronendichte am Pentacarbonylmetallfragment zwar ansteigt, jedoch bei weitem nicht so stark wie beim Wechsel von Bisarylallenyliden-Komplexen zu Mono(amino)allenyliden-Komplexen.

UV/Vis-Spektren

Die Farbe von Allenyliden(pentacarbonyl)metall-Komplexen hängt ebenfalls sehr stark von den terminalen Substituenten ab. So liegt die längstwellige Absorption bekannter Allenyliden-Komplexe in CH_2Cl_2 zwischen 636 nm $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^{[20]}$ und 394 nm $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]^{[27]}$. Zudem ist eine stark ausgeprägte, negative Solvatochromie zu beobachten. Der Grund hierfür ist in den Grenzorbitalen und der Ladungsverteilung in Grundzustand und angeregtem Zustand zu finden. Allenyliden(pentacarbonyl)-Komplexe besitzen, wie bereits beschrieben (Seite 9 ff.), einen ausgeprägt dipolaren Grundzustand, bei dem das Metallfragment negativiert, der Allenylidenligand positiviert ist. Der längstwellige Übergang bei Allenylidenkomplexen entspricht einer Anregung eines Elektrons vom HOMO-1 ins LUMO – das HOMO spielt in diesem Fall keine nennenswerte Rolle, da es senkrecht zum LUMO angeordnet ist und so das Übergangsdipolmoment sehr klein ist (vgl. Abb. 48).

Abb. 48: Grenzorbitale von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$.

Dieser qualitative Befund konnte zudem mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT, siehe auch Abschnitt 5.5.7, Seite 199) bestätigt werden. Diese erlaubt die Berechnung von angeregten Zuständen und deren Energien. Zudem erhält man auf diesem Weg die Oszillatorstärke der längstwelligsten Übergänge und deren Zusammensetzung aus einzelnen Orbital-Orbital-Übergängen. Anhand der in Tabelle 2 zusammengestellten Daten für den Komplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ ist ersichtlich, dass die beiden Übergänge mit niedrigster Energie (größter Wellenlänge) nur eine minimale Oszillatorstärke aufweisen und dadurch „verboten“ sind. Der erste „erlaubte“ Übergang besteht zu großen Teilen aus der Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-1 ins LUMO.

Nummer	λ [nm]	Oszillatorstärke	Übergang (Anteil)
1	565.5	0.0005	HOMO->LUMO (97%)
2	451.2	0.0001	HOMO-2->LUMO (99%)
3	424.2	0.2909	HOMO-1->LUMO (74%)
4	341.1	0.0186	HOMO->LUMO+2 (95%)
5	340.2	0.0033	HOMO->LUMO+1 (85%)
6	336.8	0.0002	HOMO->LUMO+3 (98%)

Tabelle 2: Berechnete Übergänge für $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ (aus TDDFT-Berechnungen).

Da das HOMO-1 hauptsächlich Metallfragment-zentriert, das LUMO Ligand-zentriert ist, spricht man von einem MLCT-Übergang (Metall-to-Ligand-Charge-Transfer). Während des Übergangs wird also Elektronendichte vom Metallfragment auf den Liganden transferiert und dies wirkt dem starken Dipolcharakter des Komplexes entgegen, wodurch der angeregte Zustand weniger polar ist als der Grundzustand.

Polare Lösungsmittel führen schließlich dazu, dass besonders polare Zustände energetisch abgesenkt werden, wodurch der energetische Abstand zwischen angeregtem und Grundzustand größer wird und dies wiederum resultiert in einer Verschiebung der längstwelligeren Absorption zu kürzeren Wellen.

Wie ausgeprägt die Solvatochromie ist, lässt sich aber besser an den absoluten Energieunterschieden der Übergänge in unterschiedlichen Lösungsmitteln beziffern. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Daten einiger dargestellter Komplexe enthalten. Die Daten für den Energieunterschied zwischen Pentan und DMF konnten aufgrund der geringen Löslichkeit einiger Komplexe in Pentan nicht für alle Komplexe ermittelt werden.

<i>Verbindung</i>	<i>CH₂Cl₂- DMF</i>	<i>Pentan-DMF</i>
1c ^[28]	-22.15	-36.24
5	-16.35	
9	-12.37	
14	-12.24	
19a	-25.47	-47.76
20a	-20.32	
21a	-48.87	-77.55

Tabelle 3: Energieunterschiede der längstwelligeren Absorptionen (in kJ/mol).

Es ist ersichtlich, dass die Bisaminoallenyliden-Komplexe **5**, **9** und **14** nur eine schwach ausgeprägte negative Solvatochromie aufweisen. So ist auch kein nennenswerter Farbunterschied dieser Komplexe in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist bei allen Komplexen mit Benzamidinyl-Rest (wie Verbindungen **19a**, **20a** und **21a**) im Vergleich zum

Eduktkomplex **1c** eine deutlich stärkere Solvatochromie erkennbar. Der Substituent am Phenylring des Benzamidinylrestes hat zudem einen großen Einfluss, so dass die Solvatochromie sich mit steigender Akzeptorstärke des Restes ($\text{NH}_2 < \text{H} < \text{NO}_2$) erhöht.

Insgesamt deuten diese Daten darauf hin, dass die Modifikation der terminalen Substituenten sich vorrangig auf die Polarität des angeregten Zustandes und nur nachrangig auf die des Grundzustandes auswirkt. Daher weisen die Allenylidenkomplexe mit zwei starken Donorgruppen eine betragsmässig verringerte negative Solvatochromie auf.

2.7.2. Röntgenstrukturanalysen der Allenyliden-Komplexe

Es konnten Einkristalle der Verbindungen **6**, **9**, **15** und **19b** erhalten und daran Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden (siehe unten folgende Abbildungen). Die Kristallstrukturen der Verbindungen **1c**^[28] und **19c**^[45] waren bereits bekannt und wurden zum Vergleich herangezogen. **19b** stellt den – meines Wissens – ersten einkernigen Allenyliden-Molybdänkomplex dar, der röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde.

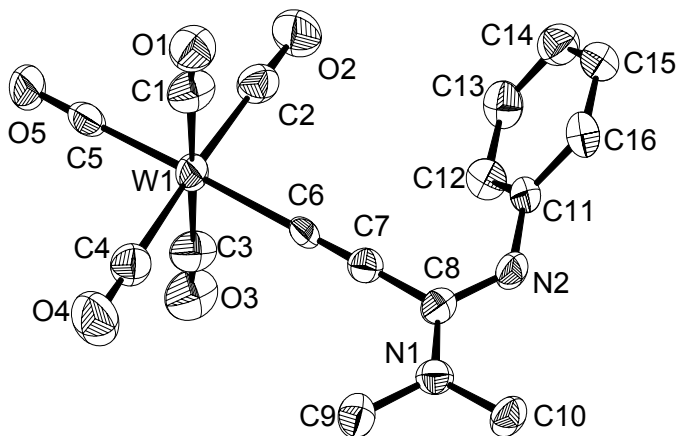


Abb. 49: ORTEP von Komplex **6** im Kristall (ohne H-Atome).

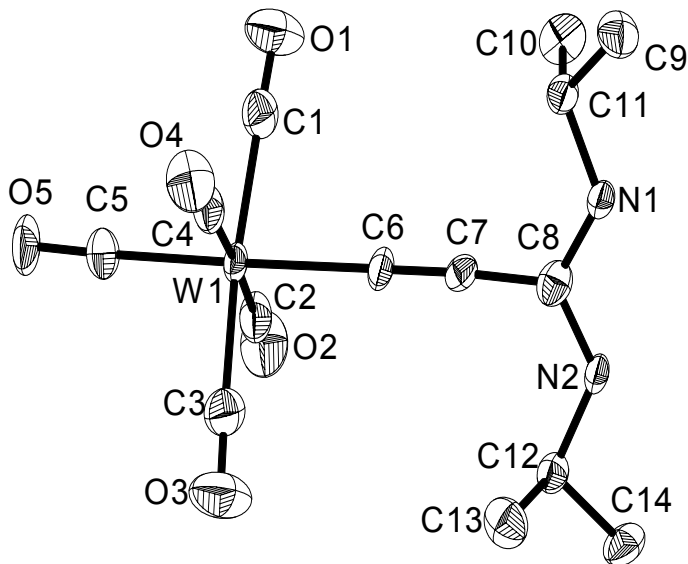


Abb. 50: ORTEP von Komplex 9 im Kristall (ohne H-Atome).

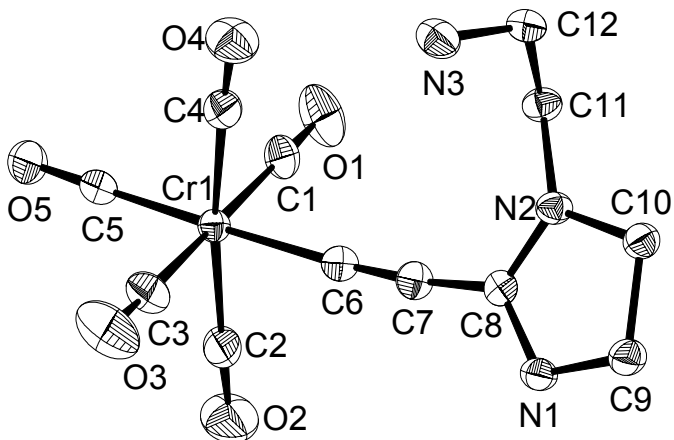


Abb. 51: ORTEP von Komplex 13 im Kristall (ohne H-Atome).

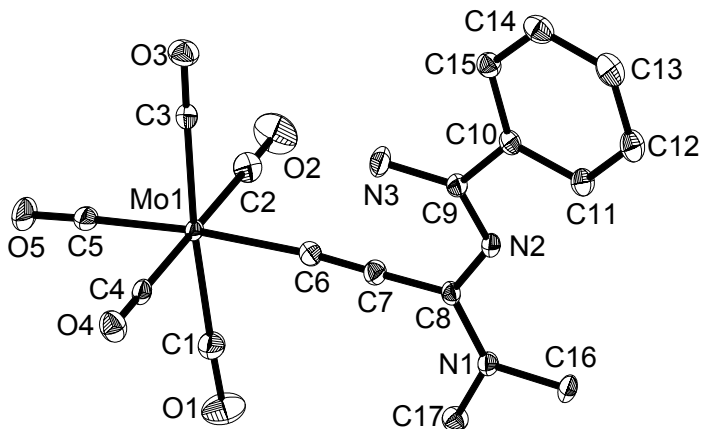


Abb. 52: ORTEP von Komplex 16b im Kristall (ohne H-Atome).

Zur Abschätzung der Bindungsverhältnisse und des Einflusses der unterschiedlichen mesomeren Grenzformen (vgl. Abb. 12, Seite 11) können die C-C-Abstände in der Allenyldenkette herangezogen werden (siehe Tabelle 4).

Verbindung	$M-C_{\alpha}$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$	$C_{\beta}-C_{\gamma}$
1c (M = W) ^[28]	2.142(10)	1.253(13)	1.408(12)
6 (M = W)	2.158(9)	1.179(13)	1.420(12)
9 (M = W)	2.155(6)	1.200(8)	1.390(8)
13 (M = Cr)	2.030(3)	1.214(4)	1.411(4)
16b (M = Mo)	2.1654(19)	1.222(3)	1.418(3)
16c (M = W) ^[45]	2.173(6)	1.207(8)	1.426(8)

Tabelle 4: Atomabstände (in Å) entlang der Allenyldenkette.

Entlang der Allenyldenkette ist eine starke Bindungsalternanz festzustellen, wobei sie bei den dargestellten N,N-substituierten Komplexen noch deutlicher ausgeprägt ist als beim Amino(methoxy)allenylden-Komplex **1c**. Begründet ist dies in den stark elektronenschiebenden Amino-Substituenten und dem ebenso stark elektronenziehenden Pentacarbonylmetall-Fragment. Daher entsprechen die Bindungslängen bei allen untersuchten Verbindungen am ehesten der

Alkynylgrenzform (mesomere Form **D**, Abb. 12, Seite 11). Im Gesamtbild mit allen bisher veröffentlichten einkernigen Allenyliden-Komplexen, stellen die Bisaminoallenyliden-Komplexe Extrema bezüglich der Bindungsverhältnisse dar (vgl. Scatterplot in Abb. 53). Verbindung **6** nimmt zwar den Platz des Allenyliden-Komplexes mit dem geringsten C_α - C_β -Abstand ein, jedoch ist der Meßfehler im genannten Wert zu groß, um dem Ergebnis große Bedeutung beizumessen – die dreifache Standardabweichung umfasst dabei einen Bereich von 1.140 bis 1.218 Å. Im Vergleich zu Komplex **1c** zeigt sich jedoch bei allen Komplexen, dass der Austausch eines Methoxyrests gegen eine zweite Aminogruppe einen deutlich messbaren Effekt auf die Bindungsverhältnisse innehat.

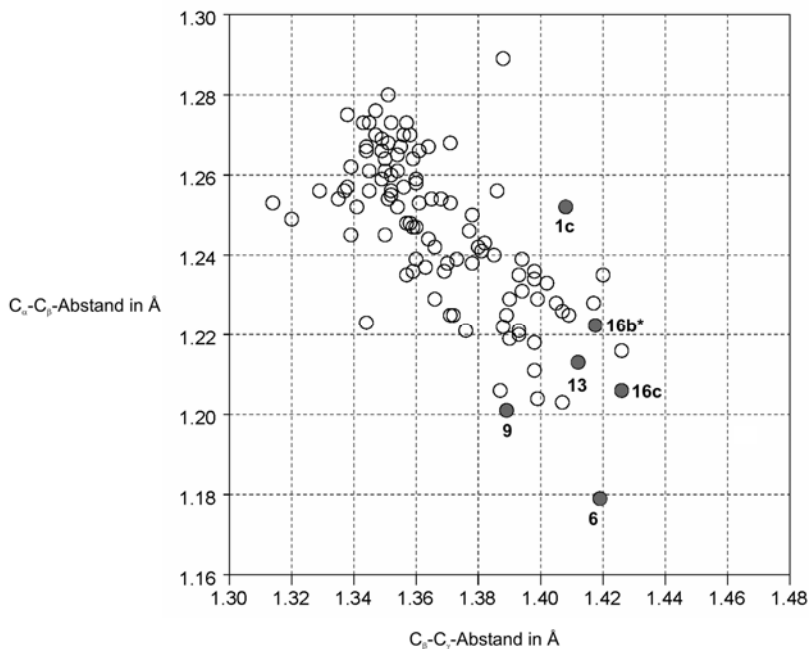


Abb. 53: Scatterplot ausgewählter Strukturdaten. Markiert sind die relative Positionierungen der Verbindungen. 16b wurde von Hand eingefügt, da die Verbindung noch nicht Teil der Cambridge Structural Database ist.

Um die Elektronendonorfähigkeit der Allenyliden-Liganden abzuschätzen können zudem die M-CO-Abstände herangezogen werden (siehe Tabelle 5).

<i>Verbindung</i>	<i>M-CO_{trans}</i>	<i>M-CO_{cis}</i>
1c (M = W) ^[28]	1.979(11)	2.029 – 2.063
6 (M = W)	1.999(9)	2.002 – 2.044
9 (M = W)	1.968(6)	2.033 – 2.045
13 (M = Cr)	1.866(3)	1.882 – 1.909
16b (M = Mo)	2.019(2)	2.036 – 2.075
16c (M = W) ^[45]	2.015(6)	2.028 – 2.066

Tabelle 5: Metall-Carbonyl-C-Abstände (in Å).

Aus den Werten ist ersichtlich, dass die N,N-substituierten Allenyliden-Liganden einen großen *Trans*-Einfluss auf die *trans*-ständigen CO-Liganden ausüben. Die M-CO_{trans}-Abstände sind stets deutlich kürzer als die M-CO_{cis}-Abstände. Begründet ist dies in der hohen Elektronendonorkapazität der Allenylidenliganden, welche insbesondere die M-C_{trans}-Bindung stärkt (hin zu einer M=C-Doppelbindung).

2.7.3. Eigenschaften des Alkynyl-Komplexes **26**

Röntgenstrukturdaten

Wie bereits in Abschnitt 2.6 beschrieben, konnte anhand eines Einkristalls, unterstützt von spektroskopischen Ergebnissen, die Struktur von Verbindung **26** aufgeklärt werden (vgl. Abb. 54).

Es handelt sich um ein Ionenpaar, dessen Anion ein Pentacarbonylalkynylwolframat ist. Das Gegenion bildet N,N,N-Trimethylhydrazinium. In Tabelle 6 sind die Bindungsabstände entlang der Kohlenstoffkette im Vergleich mit **1c** und **19c** dargestellt.

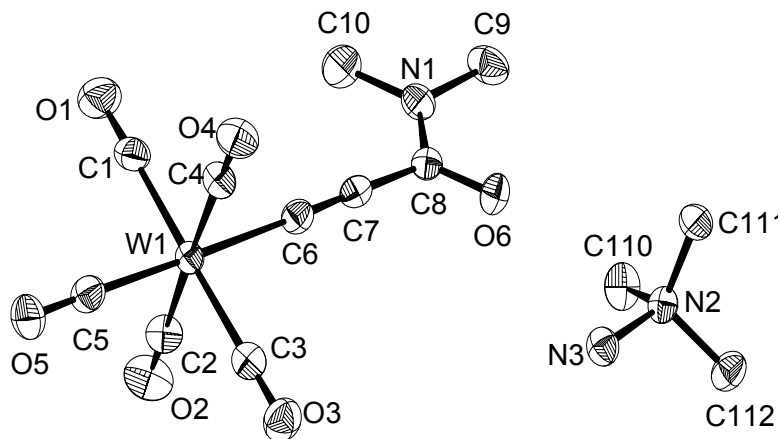


Abb. 54: ORTEP von Verbindung **26** im Kristall (ohne H-Atome).

Die Bindungsalternanz ist bei Verbindung **26** deutlich ausgeprägter als im Edukt-Komplex **1c**. Dennoch ist der Unterschied zu den Bisaminoallenyriden-Komplexen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gering. Dies zeigt ein weiteres Mal die große Bedeutung der Iminium-Alkynyl-Grenzform in Komplexen dieses Typs. Aus den M-CO-Abständen kann man auch bei Verbindung **26** auf einen hohen *Trans*-Einfluss schließen.

Verbindung	W-C α	C α -C β	C β -C γ	M-CO $_{trans}$	M-CO $_{cis}$
1c ^[28]	2.142(10)	1.253(13)	1.408(12)	1.979(11)	2.029 – 2.063
16c ^[45]	2.173(6)	1.207(8)	1.426(8)	2.015(6)	2.028 – 2.066
26	2.185(5)	1.223(7)	1.441(7)	1.999(5)	2.037 – 2.057

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen von **1c**, **16c** und **26** in Å.

UV/Vis-spektroskopische Daten

Lösungen von Verbindung **26** sind, unabhängig vom Lösungsmittel, hellgelb. Dies wird auch in den UV-Spektren widerspiegelt. Die längstwelligsten

Absorptionen liegen in CH_2Cl_2 bei 368 nm und in DMF bei 372 nm und weisen demnach so gut wie keinen solvatochromen Effekt auf.

2.7.4. Eigenschaften der neuen Carben-Komplexe

In der Katalyse haben sich N-heterocyclische Carbenliganden in vielen Fällen als Zuschauerliganden gegen die herkömmlichen Phosphanliganden durchgesetzt^[103]. Der Grund hierfür liegt in ihrer stabileren Metall-Ligand-Bindung, wodurch sie den Phosphanen ähnliche, gute Elektronendonoren darstellen, jedoch im Allgemeinen zu stabileren Komplexen führen. In diesem Sinne ist es also von Interesse, die neuen Carbenliganden bezüglich ihrer Eignung als Zuschauerliganden in katalytischen Reaktionen zu bewerten.

Elektronische Eigenschaften

Zur Abschätzung des elektronischen Donor-/Akzeptorverhältnisses von Liganden - im speziellen Phosphanen - wurde 1977 von C. A. Tolman ein elektronischer Parameter entwickelt^[104], welcher auf den Frequenzen der IR-Schwingungen an einem $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Fragment beruht. Da eine Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Carbenliganden an diesem Metallfragment nicht ohne weiteres möglich ist, wird auf den ebenso tauglichen Vergleich zwischen Pentacarbonylchrom-Komplexen zurückgegriffen.

IR-Spektren

Die grundsätzliche Form der IR-Spektren von Pentacarbonylcarben-Komplexen entspricht im Prinzip der in Abb. 47 gezeigten, abzüglich der $\nu(\text{CCC})$ -Bande. Die *trans*- A_1 -Bande liegt zudem bei niedrigeren Wellenzahlen. Die Lage der Banden hängt wie bei den Allenylidenkomplexen von der σ -Donor/ π -Akzeptor-Stärke des Liganden ab, wodurch sich die Komplexe **20** bis **23** mit herkömmlichen N-heterocyclischen Carben-Komplexen vergleichen lassen (vgl. Tabelle 7).

Anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigt sich, dass die neuen Pyrimidinylden-Liganden **20** bis **23** vergleichbar gute oder sogar noch bessere Elektronendonoren sind wie die in der Katalyse häufig verwendeten

Imidazolylden- und Imidazolidinylden-Liganden. Ein direkter quantitativer Vergleich ist leider aufgrund der geringen Löslichkeit der Komplexe in Hexan und Benzol jedoch nicht möglich.

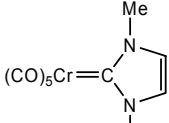
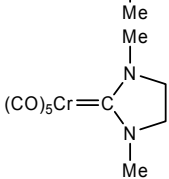
Verbindung	$\nu(\text{CO})\text{-A}_1$	$\nu(\text{CO})\text{-E}$
20a	2049 ^[45]	1923 ^[45]
21a	2049	1917
22a	2049	1922
23a	2046	1918
	2057 ^[105] (Benzol)	1927 ^[105] (Benzol)
	2056 ^[106] (Hexan)	1924 ^[106] (Hexan)

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter IR-Daten (in cm^{-1} und THF, falls nicht angegeben).

Berechnete elektronische Eigenschaften

Die experimentellen Daten, wie der Tolmansche elektronische Parameter, geben nur einen Wert für die Gesamtelektronendichte, welche vom Liganden auf das Metall übertragen wird, nicht jedoch die getrennte σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit der Liganden. Hierfür eignet sich aber die *Charge-Decomposition-Analysis* (CDA)^[107-110] von Frenking et al. Dabei wird zuerst die Minimumstruktur des gesamten Komplexes und anschließend die Strukturen der einzelnen Fragmente berechnet. Daraus werden dann durch Berücksichtigung der Orbitalwechselwirkung auf die donierten (Ligand zum Metall) **d** Elektronen und rückdonierten (Metall zum Ligand) Elektronen **b** berechnet.

In Tabelle 8 sind die **d**- und **b**-Werte einiger Komplexe denjenigen von Verbindung **20a** gegenübergestellt. Der Pyrimidinyldenligand ist hierbei ein

stärkerer Elektronendonator als Trimethylphosphan. Die Anzahl an rückdonierten Elektronen ist ähnlich derjenigen der bekannten Imidazolyliidenkomplexen. Im Gesamten betrachtet, sollten sich dieser Ligandtypus aus elektronischer Sicht als Zuschauerliganden bei katalytischen Prozessen eignen.

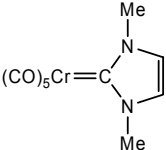
Verbindung	<i>d</i>	<i>b</i>
(CO) ₅ Cr-PPh ₃	0.439	0.209
(CO) ₅ Cr-PMe ₃	0.489	0.185
20a	0.497	0.176
	0.527	0.176

Tabelle 8: Donierte und Rückdonierte Elektronen zwischen Ligand und Metallfragment.

Sterischer Anspruch der Liganden

Im Vergleich zu den elektronischen Eigenschaften ist der sterische Anspruch der Liganden schwerer über experimentelle Daten zugänglich. Ebenfalls von C. A. Tolman wurde der nach ihm benannte Kegelwinkel definiert^[104]. Dieser ist jedoch nur für Phosphane problemlos berechenbar.

L. Cavallo entwickelte aus diesem Grund den Parameter %VBur^[111-113], welcher für jegliche Liganden eingesetzt werden kann (siehe auch Abschnitt 5.5.6, Seite 197). Dadurch ist ein qualitativer Vergleich unterschiedlichster Liganden in bezug auf den sterischen Anspruch möglich.

In Tabelle 9 sind die %VBur-Werte für den Pyrimidinyliidenliganden in **22** im Vergleich mit herkömmlichen N-heterocyclischen Carbenliganden und Triphenylphosphan dargestellt. Wie erwartet ist der sterische Anspruch der Pyrimidinyliidenliganden äusserst gering, aufgrund der fehlenden großen Substituenten in 3- und in 5-Position (*ortho* zum Carben-C) – an diesen trägt der Ligand lediglich Protonen.

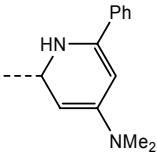
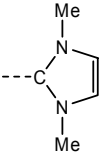
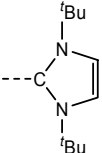
<i>Ligand</i>	<i>%VBur_{r=200pm}</i>	<i>%VBur_{r=228pm}</i>
	22	18
	23	16
PPh₃ ^[112]	27	22
	44	37

Tabelle 9: %VBur-Werte ausgesuchter Liganden bei unterschiedlichen Metall-Ligand-Abständen.

2.8. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Dimethylamino(methoxy)allynyliden-Komplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram eine hohe Reaktivität gegenüber N-Nukleophilen aufweisen und - von Ausnahmen abgesehen - unter Substitution der terminalen Reste reagieren. Hierbei wird zunächst selektiv der Methoxy-Rest substituiert. Bei geeigneter Reaktionsführung tritt danach eine Substitution des Dimethylamino-Restes ein.

Im Gegensatz dazu wurde in bisherigen Arbeiten bei - vor allem bis(aryl)substituierten - Allenyliden-Komplexen verschiedener Metalle eine große Tendenz zur Addition von Aminen entlang der C_α-C_β-Bindung beobachtet^[23].

Die untersuchten Allenyliden-Komplexe unterscheiden sich also aufgrund des Substitutionsmusters drastisch in ihrer Reaktivität gegenüber N-Nukleophilen vom bis dato beobachteten Schema und ermöglichen so die Synthese von

neuen, stabilen N,N-substituierten Allenylidenkomplexe. Diese können zudem entweder unsymmetrisch oder symmetrisch substituiert sind. Eine Reihe von Komplexen dieses Typs konnte synthetisiert und spektroskopisch sowie strukturell untersucht werden.

Die Substitution der Methoxy-Gruppe der in dieser Arbeit untersuchten Allenyliden-Komplexe ist vergleichbar mit der klassischen Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen^[14], welche sich zur Synthese einer Vielzahl amino-substituierter Carben-Komplexe eignet.

Ein nukleophiler Angriff am C_α-Atom der Allenyliden-Kette wurde selbst bei eingesetzten hohen Überschüssen eines N-Nukleophils nicht beobachtet. Lediglich wenn ein geminales Dinukleophil wie ein Amidin umgesetzt wird, so kann - nach Substitution der Methoxygruppe - ein nachrangiger Angriff der zweiten Aminogruppe ans C_α-Atom säure-katalysiert erreicht werden.

Auf diesem Weg lassen sich dann neuartige Pyrimidinyliden-Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls aufbauen. Diese 6-gliedrigen N-heterocyclischen Liganden sind verwandt mit den bekannten Imidazolyliden- und Imidazolidinyliden-Liganden und weisen eine vergleichbare Elektronen-Donorfähigkeit aufweisen. Letzteres lässt sich zudem durch Wahl geeigneter Reste am verwendeten Amidin steuern.

2.9. Diskussion

Zusammenfassend ergibt sich durch diese Erkenntnisse in Verbindung mit vorangegangenen Arbeiten^[30, 48, 67, 68, 70, 115, 116] ein umfassenderes Bild der Reaktivität von Allenylden(pentacarbonyl)-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram gegenüber Nucleophilen (vgl. Abb. 55).

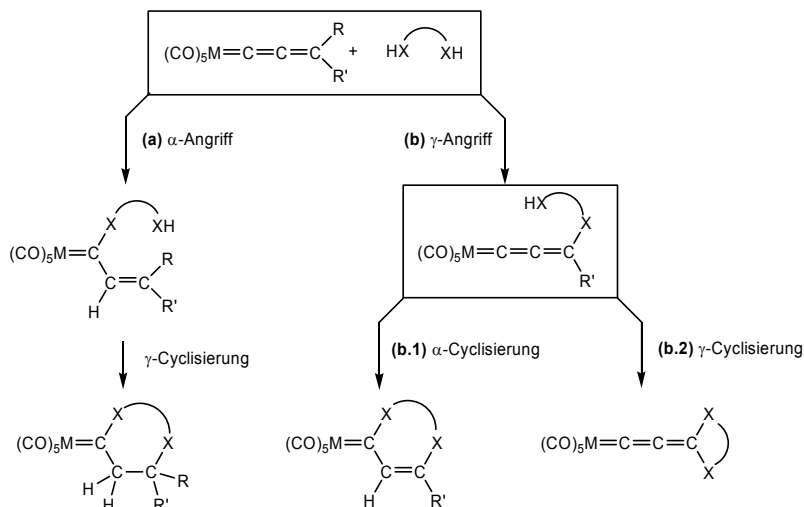


Abb. 55: Reaktionsmöglichkeiten von Allenyldenkomplexen mit (Di-)Nucleophilen.

Die Regiochemie eines nucleophilen Angriffs entscheidet sich dabei in erster Linie an den terminalen Substituenten:

- (a) Bis(aryl)allynylden-Komplexe addieren Dinucleophile stets zuerst entlang der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung unter Bildung von Alkenylcarben-Komplexen^[47, 48, 68, 74]. In einem darauffolgenden Schritt kann eine Cyclisierung über C_γ erreicht werden.
- (b) Liegt eine gute Abgangsgruppe am C_γ -Atom vor (z.B. Alkoxy oder Amino), so kann diese stattdessen durch Angriff des Nucleophiles am terminalen C-Atom der Kumulenkette substituiert werden^[28, 30, 67, 70, 116].

Über Weg **(b)** werden modifizierte Allenyliden-Komplexe erhalten. Besitzt das verwendete Nucleophil ein weiteres nucleophiles Zentrum, so können zwei unterschiedliche Pfade eingeschlagen werden:

- (b.1)** Liegt ein kurzketziges (1,2- oder 1,3-)Dinucleophil vor **oder** ist der zweite terminale Substituent keine gute Abgangsgruppe, so kann eine Cyclisierung über das C_{α} -Atom stattfinden^[70, 116]. Dabei entstehen cyclische Carben-Komplexe unterschiedlicher Ringgröße.
- (b.2)** Ist das Dinucleophil ausreichend lang (ab 1,4-Dinucleophilen) **und** ist eine weitere gute Abgangsgruppe an das C_{γ} -Atom der Kumulenkette gebunden, so kann diese durch eine Cyclisierung über C_{γ} substituiert werden^[30]. Man erhält dann Allenylidenkomplexe mit cyclischen Endgruppen.

Insgesamt weisen Allenyliden(pentacarbonyl)metall-Komplexe durch ihre vielschichtige Reaktivität gegenüber Nucleophilen ein hohes Potential zur Synthese neuartiger Komplexverbindungen auf.

3. Derivatisierung von Bisaryllallenyliden-Komplexen

3.1. Vorbemerkung

Bisaryllallenyliden-Komplexe stellen Verbindungen dar, deren Eigenschaften sich drastisch von den in Kapitel 2 verwendeten und synthetisierten π -Donor-substituierten Allenylidenkomplexen unterscheiden. Komplexe dieser Art wurden mit Metallen der VI. Nebengruppe bereits 1982 von H. Berke dargestellt^[19]. Einige Zeit später konnten H. Fischer et al. eine einfachere Syntheseführung entwickeln, die eine vollständige Charakterisierung der bekannten und etlicher neuer Bisaryllallenyliden-Komplexe ermöglichte^[20]. Im Vergleich zu den vielfältigen Substitutionsmustern solcher Komplexe an anderen Metallen, wie Ruthenium oder Osmium, ist die Zahl veröffentlichter Verbindungen mit Gruppe-VI-Metallen gering.

3.2. Bisaryllallenyliden-Komplexe mit ausgedehntem π -System

3.2.1. Grundgedanke

Allenylidenkomplexe mit Aryl-Substituenten stellen aufgrund der angedehnten konjugierten π -Systeme interessante Grundkörper dar. In Anlehnung an die Arbeiten von N. Szesni^[29, 87] sollten Bis(aryl)allenyliden-Komplexe, welche am entfernten Ende des π -Systems ein weiteres Metallzentrum tragen, interessante physiko-chemische und optische Eigenschaften aufweisen^[117, 118] (vgl. Abb. 56).

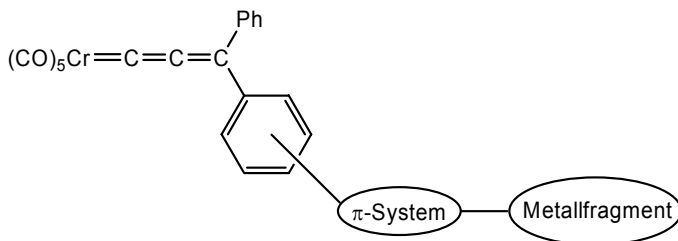


Abb. 56: Grundgerüst für zweikernige Bis(aryl)allenyliden-Komplexe.

Hierbei bieten sich substituierte Bis(phenyl)allenyliden-Komplexe ebenso an, wie Verbindungen mit einer substituierten Fluorenyliden-Endgruppe, da die arylischen Endgruppen eine gute π -Konjugation mit der ungesättigten Kohlenstoffkette des Allenylidenliganden aufweisen. Eine elektronische Kommunikation entlang des verbrückenden Liganden zwischen zwei Metallzentren sollte also möglich sein.

3.2.2. Berechnungen zur elektronischen Kommunikation

Zunächst wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, um eine Aussage über die elektronische Kommunikation der zwei Metallfragmente in diesem Komplextypus machen zu können. Als Modellkomplex wurde hierzu die in Abb. 57 dargestellte Verbindung **32** ausgewählt.

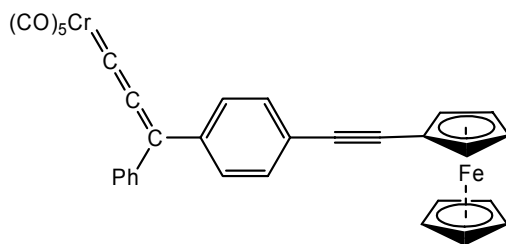


Abb. 57: Modellkomplex **32** zur Berechnung der intermetallischen Kommunikation.

Berechnung der Strukturen

Die Struktur des neutralen Modellkomplexes **32** wurde mit Standard-DFT-Methoden (siehe S. 194 ff.) bis zum energetischen Minimum optimiert. Davon

ausgehend wurden die Strukturen sowohl des neutralen Komplexes [32] als auch der kationischen Verbindung [32⁺] mittels UDFT (unrestricted DFT) optimiert und die Ladungsverteilung und IR-Schwingungen berechnet.

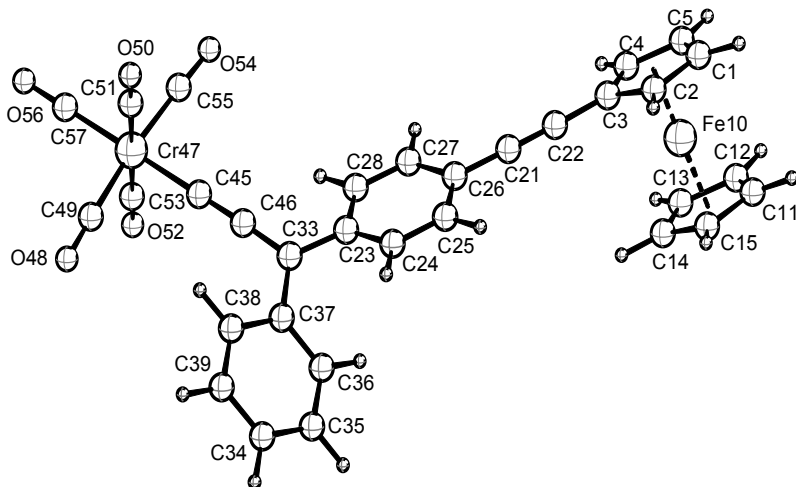


Abb. 58: Berechnete Struktur des neutralen Modellkomplexes [32] bei 0K im Vakuum.

In der erhaltenen Struktur von [32] (Abb. 58) sind die terminalen Phenylgruppen um -30.8° (C23-C33-C37-C36) bzw. -27.8° (C37-C33-C23-C24) gegenüber der von C23-C33-C37 aufgespannten Ebene verkippt. Dies ist vergleichbar mit 27.0° und 35.4° in der literaturbekannten Kristallstruktur des unsubstituierten Komplexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^{[20]}$. Der substituierte Phenylring in [32] weist somit eine geringfügig bessere π -Konjugation mit der Allenyliden-Kette auf. Dies ist auf den Übertrag von Elektronendichte vom Ferrocenylrest zum Pentacarbonylchrom-Fragment zurückzuführen. Darin begründet ist auch eine schwache Bindungsalternanz im substituierten Phenylring. Die innenliegenden Bindungen sind mit 1.393 (C27-C28) und 1.390 Å (C24-C25) kürzer als die Bindungen im unsubstituierten Rest (1.397 bis 1.418 Å). Die π -Systeme des substituierten Phenyl- und des Cyclopentadienylrings sind mit einem Diederwinkel von -17.8° (C4-C3-C26-C27) annähernd koplanar. Die

Abweichung vom idealen Diederwinkel von 0° kann durch ein sehr flaches energetisches Minimum entlang dieses Freiheitsgrads erklärt werden.

Grenzzorbitale

Anhand der Grenzzorbitale kann man Voraussagen zur Elektrochemie von Verbindungen machen. Elektrochemische Oxidationen finden oft dort im Molekül statt, wo die hochliegenden besetzten Orbitale große Koeffizienten besitzen. Dahingegen entscheidet oft die Form der niedrig liegenden, unbesetzten Orbitale über den Ort einer elektrochemischen Reduktion.

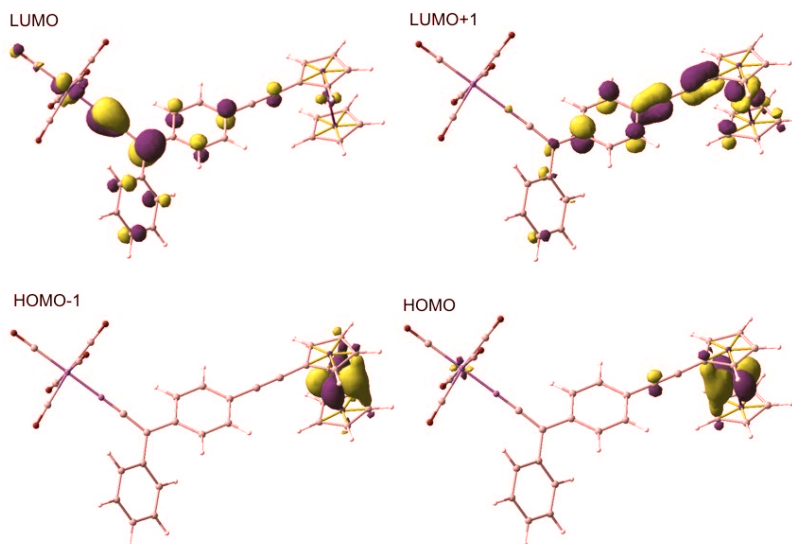


Abb. 59: Grenzzorbitale des Modellkomplexes [32].

Üblicherweise sind bei Allenylidenkomplexen sowohl das HOMO als auch das darunter liegende Orbital (HOMO-1) vornehmlich an der Pentacarbonylchrom-Einheit und am C_β -Atom der Allenylidenkette lokalisiert (beispielsweise in Abb. 48, Seite 51 dargestellt). Dagegen ist in Abb. 59 ersichtlich, dass diese beiden Orbitale im Modellkomplex [32] fast ausschließlich am Ferrocenylrest lokalisiert sind. Eine Oxidation wäre also zuallererst am Eisenkern zu erwarten.

Das LUMO entspricht dem bekannten Schema für Allenylidenkomplexe und weist vor allem, neben kleineren Beiträgen der Arylringe, große Koeffizienten an den C_{α} - und C_{γ} -Atomen auf.

Ladungsverteilung

Die Differenz der Ladungsverteilungen des neutralen und kationischen Komplexes bietet eine einfache Methode um abzuschätzen, inwiefern sich eine positive Ladung über das π -System der Verbindung verteilen wird. In Abb. 60 ist die Ladungsdifferenz, abhängig von den verschiedenen Bereichen im Molekül, dargestellt (da auf zwei Nachkommastellen gerundet wurde ergibt die Gesamtsumme hierbei nicht genau 1). Zu bemerken ist, dass dies die thermodynamisch günstigste Elektronenverteilung des Monokations darstellt und sich die positive Ladung ideal über das gesamte Molekül verteilen kann.

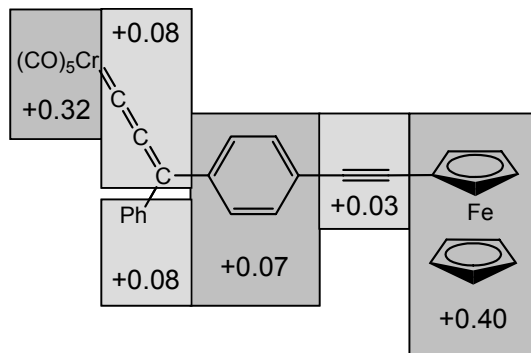


Abb. 60: Berechnete Ladungsdifferenz zwischen Monokation $[32^+]$ und $[32]$ nach Molekülbereichen.

Es ist ersichtlich, dass ein Großteil der positiven Ladung in den terminalen Metall-Ligand-Fragmenten lokalisiert ist. Mit +0.40 nimmt der Ferrocenylrest wie erwartet den größten Anteil ein, aber auch das Pentacarbonyl-Fragment trägt mit +0.32 fast ein Drittel der positiven Ladung des Kations. Dies zeigt, dass die Oxidation des Ferrocenylsubstituenten direkt an den $\nu(CO)$ -Schwingungen des Pentacarbonylchrom-Fragmentes zu beobachten sein sollte,

da die Energie dieser Schwingungen direkt mit der Elektronendichte am Metall zusammenhängt.

Circa ein Viertel der positiven Ladung verteilt sich über die π -Brücke zwischen den Metallfragmenten. Dass nur etwa ein kleiner Anteil davon im Kumulensystem lokalisiert ist (insgesamt 0.08), lässt hoffen, dass das Monokation $[32^+]$ immer noch ausreichend stabil für spektroskopische Untersuchungen ist, da Zersetzungsreaktionen bei Komplexen dieses Typs im Allgemeinen durch nukleophile Angriffe an den Kumulen-C-Atomen initiiert werden.

Berechnete IR-Spektren

Da gezeigt werden konnte, dass der kationische Komplex $[32^+]$ einen hohen Teil der Partialladung am Pentacarbonylchrom-Fragment trägt, sollten sich die IR-Schwingungen dieses Bereichs deutlich von denen des neutralen Komplexes $[32]$ unterscheiden. Es wurden hierzu die Energien aller Eigenschwingungen der beiden Moleküle berechnet (siehe auch Abschnitt 5.5.4, Seite 195ff.). In Tabelle 10 sind die Daten für das Pentacarbonylfragment und die CC-Dreifachbindung dargestellt. Die E-Bande ist in beiden berechneten Spektrum nicht entartet. Der Grund hierfür liegt in der starren Geometrie der berechneten Struktur. Dadurch sind die cis-ständigen CO-Liganden nicht äquivalent (bezüglich der von C_α , C_γ und den terminalen Substituenten aufgespannten Fläche).

<i>Schwingungsbande</i>	$\nu[32]$	$\nu[32^+]$	$\Delta\nu$
A ₁	1976	2041	+65
„E (1)“	1983	2017	+34
„E (2)“	1996	2029	+33
B ₁	2013	2035	+32
C=C=C	1995	1952	-43
A ₁	2072	2072	+0
-C≡C-	2224	2216	-8

Tabelle 10: Ausgewählte berechnete IR-Frequenzen von $[32]$ und $[32^+]$ in cm^{-1} .

Es ist aus diesen Werten ersichtlich, dass sich beim Wechsel vom neutralen zum kationischen Komplex mit Ausnahme der höherenergetischen A_1 -Bande sämtliche CO-Schwingungen deutlich zu größeren Wellenzahlen verschieben. Dies steht im Einklang mit der verringerten Elektronendichte am Metall, wodurch die Wechselwirkung des besetzten Metallorbitales mit dem π^* -Orbital der CO-Liganden (Rückbindung) schwächer und so die C-O-Bindung stärker wird.

In etwa gleichem Maße verschiebt sich die $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen. Dies spricht für eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse weiter in Richtung kumulenartiger mesomerer Grenzform **A** (in Abb. 12, Seite 11), ausgelöst durch die drastische Herabsetzung der π -Donorfähigkeit der terminalen Liganden.

Bei der A_1 -Bande höherer Energie handelt es sich um eine symmetrische Kombinationsschwingung aller CO-Liganden und der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung. Vermutlich gleichen sich somit die beiden oben genannten Effekte (höhere Energien der CO-Schwingungen, geringere Energie der $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung) aus.

Alles in allem bestätigen diese Ergebnisse die Annahme, dass die Oxidation des Eisenkerns bei Komplexen dieses Typs gut anhand der IR-Spektren des Pentacarbonylfragments beobachtbar sein sollte.

3.2.3. **Synthese von ω -Ferrocenyl-substituierten Bis(phenyl)allenyliden-Komplexen**

Der Syntheseweg zu Bis(aryl)allenyliden-Komplexen, welche über eine π -Brücke mit einem Ferrocenylrest verbunden sind, geht von 4-Brombenzophenon aus. Setzt man dieses bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit einem Überschuss an lithiiertem Trimethylsilylacetylen um, so kann anhand des Dünnschichtchromatogramms sehr schnell die Umsetzung des Ketons beobachtet werden (vgl. Abb. 61).

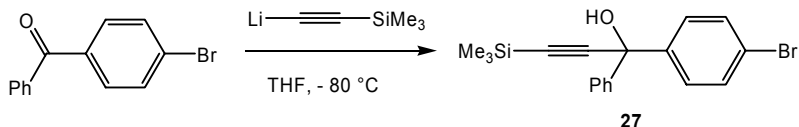


Abb. 61: Synthese von des Propargylalkohols 27.

Der TMS-geschützte Propargylalkohol **27** lässt sich nach wässriger Aufarbeitung säulenchromatographisch reinigen (80% Ausbeute) und liefert in NMR- und FAB-MS-Spektren die erwarteten Signale.

Kupplung von **27** mit terminalen Alkinen

In der weiteren Umsetzung wurde nun versucht, unterschiedliche terminale Alkine mittels *Sonogashira*-Reaktion^[119] mit dem Arylbromid zu koppeln. Hierzu wurde 1 mmol von Verbindung **27** mit einem Überschuss des entsprechenden Alkins in THF gelöst und 1 mL Triethylamin als Hilfsbase zugegeben. Um Restsauerstoff zu entfernen, wurde die Lösung im geschlossenen Gefäß mittels flüssigem Stickstoff ausgefroren, der überstehende Gasraum per Membranpumpe evakuiert und anschließend (wiederrum bei geschlossenem Gefäß) die Mischung aufgetaut (*Freeze-Pump-Thaw*-Methode). Dieser Vorgang wurde noch zwei mal wiederholt. Vor dem letzten Auftauen wurden 0.05 Äquivalente Palladiumkatalysator ((PPh₃)₄Pd oder (PPh₃)₂PdCl₂) und 0.1 Äquivalente Kupfer(I)iodid zugegeben (vgl. Abb. 62).

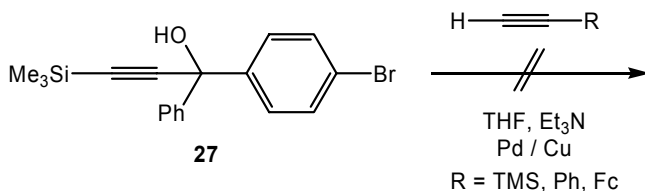


Abb. 62: Versuche zur Kupplung von Propargylalkohol **27** mit terminalen Alkinen.

In keinem dieser Fälle konnte das gewünschte Kupplungsprodukt nachgewiesen werden. Im Fall von Phenylacetylen (R = Ph) wurde als einziges Produkt 1,4-Diphenylbutadiin isoliert, welches über eine Nebenreaktion im Katalysezyclus entstanden war. Offenkundig störte die Propargylalkohol-

Einheit die Reaktion, so dass auf diesem Weg nicht das Ziel erreicht werden konnte.

Synthese des 4-Bromsubstituierten Allenylidenkomplexes

Da die Kupplung nicht auf der Stufe des geschützten Propargylalkohols möglich war, wurde Verbindung **27** in Methanol mit KOH entschützt, aufgearbeitet, und der entstandene freie Propargylalkohol **27*** analog der Methode von H. Fischer et al.^[20] mit einem 2.4-fachen Überschuss an *n*-BuLi in THF bei -80 °C zweifach deprotoniert (vgl. Abb. 63).

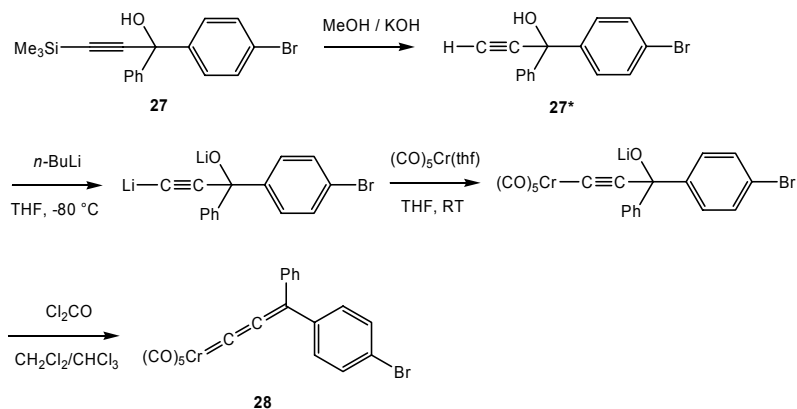


Abb. 63: Synthese des 4-Bromsubstituierten Allenylidenkomplexes **28**.

Das gebildete Acetylid wurde bei Raumtemperatur mit (CO)₅Cr(THF)^[20] umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Desoxygenierung bei -80 °C mit Phosgen (in Chloroform) wurde das grünblaue Gemisch bei -30 °C über SiO₂ filtriert. Hierbei eluierte eine tiefblaue Lösung von Komplex **28**, welche sich beim Versuch, ein IR-Spektrum aufzunehmen oder beim Entfernen des Lösungsmittels sehr rasch grün verfärbte. Im IR-Spektrum konnte anschließend fast nur noch Chromhexacarbonyl nachgewiesen werden. Die verringerte Stabilität dieses Komplexes liegt vermutlich im elektronenziehenden Charakter des Bromsubstituenten begründet. Dieser erhöht die Elektrophilie der

Allenylidenkette und dies führt schließlich zur schnellen Reaktion mit in Lösung vorhandenen Nucleophilen.

Da sich der Bis(aryl)allenyliden-Komplex **28** aufgrund dieser geringen Stabilität nicht als Ausgangsstoff für eine *Sonogashira*-Kupplung eignete, wurde auf einen weiteren Versuch zur Synthese und Isolierung verzichtet und stattdessen ein anderer Weg eingeschlagen.

Kupplung an 4-Brombenzophenon

Da sich die *Sonogashira*-Kupplung auf einer späten Stufe der Synthesefolge als nicht praktikabel erwiesen hatte, wurde nun versucht, diesen kritischen Schritt vorzuverlagern. Eine Mischung von 4-Brombenzophenon mit Ethinylferrocen in THF/ Et_3N wurde wiederum 3 *Freeze-Pump-Thaw*-Cyclen ausgesetzt. Anschließend wurden 0.05 Äquivalente $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}]$ und 0.1 Äquivalente Kupfer(I)iodid zugegeben. Die Reaktion begann bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten und war per Dünnschichtchromatographie anhand des entstehenden orangeroten Produktes gut zu beobachten. Nach 16 h war kein 4-Brombenzophenon mehr nachweisbar. Die Reaktionsmischung wurde mit Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das Ferrocen-Derivat **29** in 98% Ausbeute isoliert werden (vgl. Abb. 64).

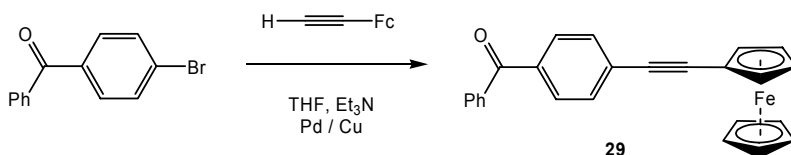


Abb. 64: Kupplung von Ethinylferrocen mit 4-Brombenzophenon.

Verbindung **29** fiel als stabiles, orangerotes Pulver an, dessen ^1H -NMR-Spektrum die erwarteten Signale der 9 Aryl- und der 9 Ferrocenyl-Protonen aufwies. Im IR-Spektrum waren die $\nu(\text{CC})$ -Schwingung des Alkins bei 2207 cm^{-1} und die $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1659 cm^{-1} zu beobachten. Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln führten stets zu verwachsenen, nadelförmigen Kristallen.

Synthese des ω -Ferrocenyl-substituierten Propargylalkohols

Die Reaktion des Ferrocen-Derivats **29** mit lithiiertem TMS-acetylen bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF ließ sich ebenso gut mittels Dünnschichtchromatographie verfolgen und war von einem Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Bande im IR-Spektrum begleitet. Der Trimethylsilyl-geschützte Propargylalkohol **30** wurde in 99% Ausbeute als orangefarbenes Öl erhalten (vgl. Abb. 65).

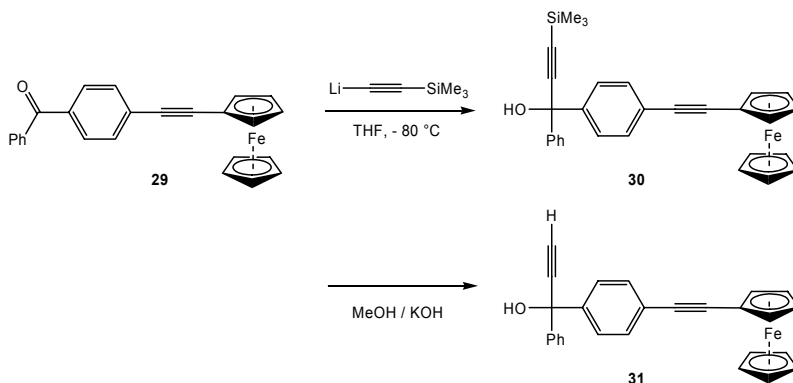


Abb. 65: Umsetzung von **29** zum Propargylalkohol **31**.

Anschließend wurde das terminale Alkin von Verbindung **30** mit KOH in Methanol entschützt und so der freie Propargylalkohol **31** erhalten, welcher nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung als orangefarbenes, kristallines Pulver in 86% Ausbeute isoliert wurde.

An einem Einkristall von Verbindung **31** konnte eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden. Die Kristalle waren leider nur von geringer Qualität, was in einem relativ großen Fehler ($R^1 = 0.167$) der erhaltenen Struktur resultierte. So konnte nur die Konnektivität mit Sicherheit ermittelt werden. Diese bestätigt die vorgeschlagene Struktur (vgl. Abb. 66).

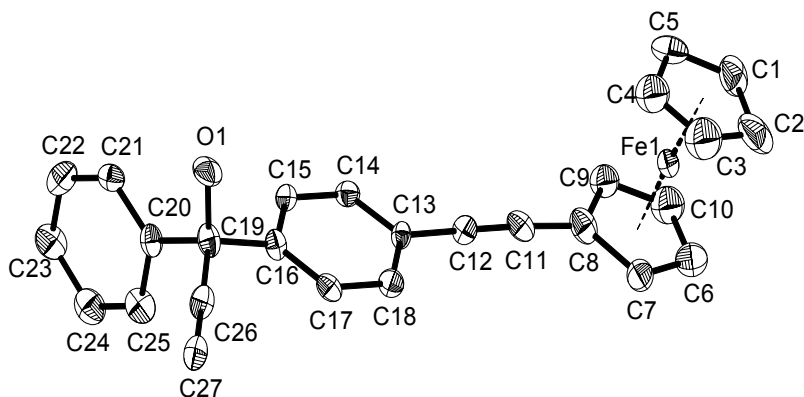


Abb. 66: ORTEP von Verbindung 31 im Kristall, ohne H-Atome.

Synthese des zweikernigen Allenylidenkomplexes

Nachdem nun der entsprechende Propargylalkohol in guten Ausbeuten und analytisch rein zugänglich war, sollte der kritische Schritt – die Synthese des Allenylidenkomplexes – folgen.

Wiederum analog H. Fischer et al.^[20] wurden 3 mmol des Ferrocen-Derivates **31** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit einem Überschuss *n*-BuLi zweifach deprotoniert und das entstandene Acetylid mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ umgesetzt (vgl. Abb. 67).

Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der rotbraune Rückstand in auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühltem CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einem Äquivalent Phosgen (Lösung in Chloroform) versetzt. Beim langsamen Erwärmen im Kühlbad entstand ab ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine tiefblaugrüne Lösung. Sobald das Kühlbad $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hatte, wurde eine ebenso auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Mischung aus Pentan/ Et_2O (4:1) zugegeben, um entstandenes LiCl auszufällen. Danach wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über SiO_2 filtriert und eine tiefgefärbte blaugrüne Lösung eluiert, deren IR-Spektrum mit Banden bei 2065, 1988, 1971 und 1931 cm^{-1} dem typischen Muster von Pentacarbonyl(bis(aryl)allenyliden)-Komplexen des Chroms entsprachen. Zusätzlich war die intensitätsschwache $\nu(\text{CC})$ -Absorptionsbande des internen Alkins bei 2202 cm^{-1} zu beobachten.

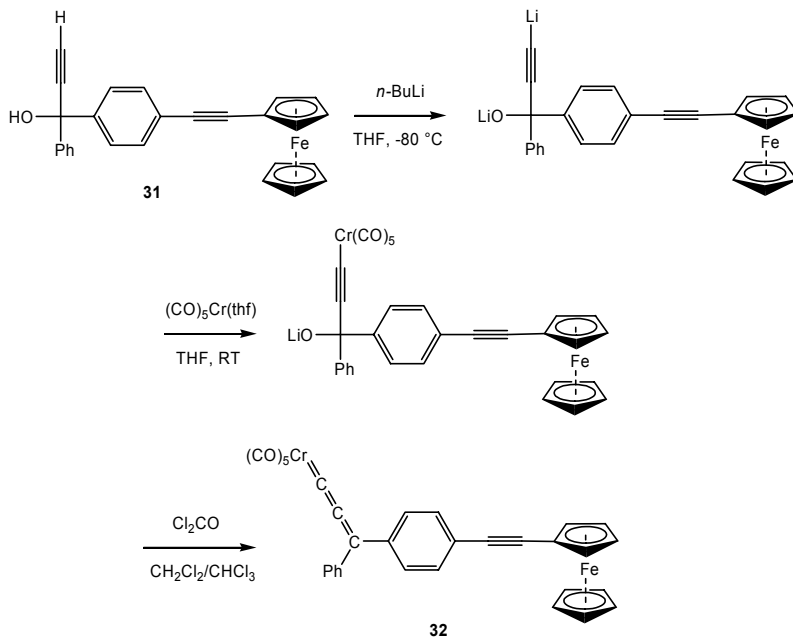


Abb. 67: Synthese des zweikernigen Bis(aryl)allenylidenkomplexes 32.

Nach Entfernen des Lösungsmittels bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum und Säulenchromatographie bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit Gemischen aus Pentan und Diethylether konnte der zweikernige Komplex **32** in einer Ausbeute von 51% isoliert werden. Das reine Produkt wies dabei eine vergleichsweise hohe Stabilität auf und konnte problemlos an Luft eingewogen werden. Selbst das Lagern an Luft bei Raumtemperatur führte über einige Tage hinweg nur zu einer langsamen Bildung von Chromhexacarbonyl (nachgewiesen anhand des IR-Spektrums). In Lösung sollte jedoch stets unter Schutzgas gearbeitet werden, denn in gelöster Form zersetzte sich Verbindung **32** an Luft relativ zügig. Aufgrund der hohen Stabilität konnte die Zusammensetzung von **32** anhand von NMR- und FAB-MS-Spektren, und CHN-Analyse bewiesen werden.

Spektroskopische Eigenschaften von Komplex 32

Verbindung **32** besitzt im UV/Vis-Spektrum eine sehr breite längstwellige Absorption bei 668 nm (in Pentan) bzw. bei 674 nm (in CH_2Cl_2) und weist auf

den ersten Blick so gut wie keine Solvatochromie auf. Die Bandenform deutet auf eine Superposition zweier Einzelabsorptionen hin, welche sich überlagern. Aus diesem Grund wurde mithilfe des Programms *PeakFit*^[120] eine Aufteilung der Bande in jeweils 2 Komponenten durchgeführt (vgl. Abb. 68 und Abb. 69).

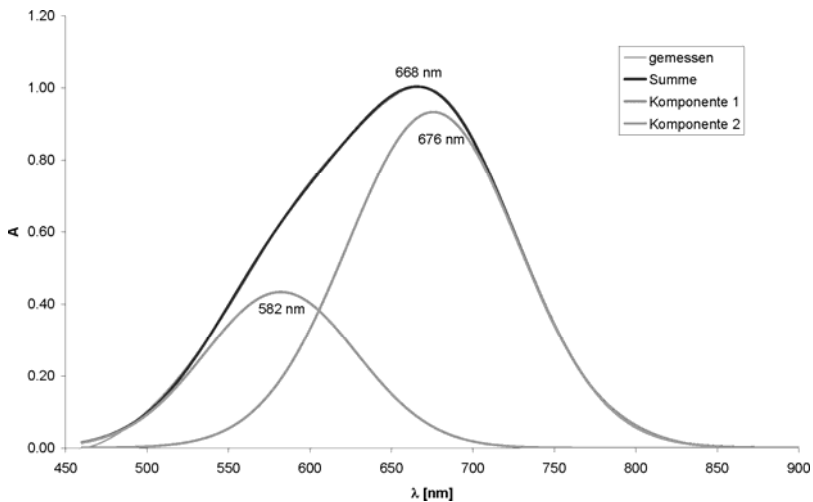


Abb. 68: Ausschnitt des UV/Vis-Spektrums von 32 in Pentan mit gefitteten Komponenten.

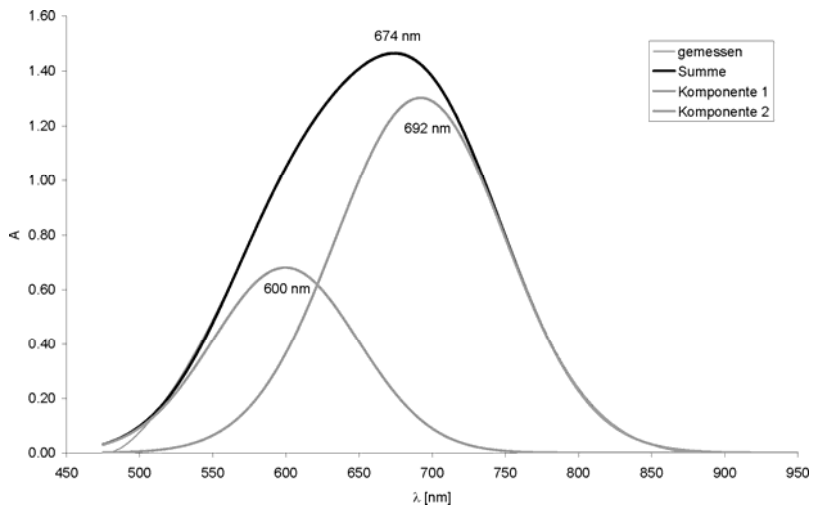


Abb. 69: Ausschnitt des UV/Vis-Spektrums von 32 in CH_2Cl_2 mit gefitteten Komponenten.

Der Bestimmtheitsgrad betrug dabei in beiden Fällen $r^2 > 0.999$. Die erhaltenen Einzelabsorptionen weisen eine leichte positive Solvatochromie von 16 bis 18 nm auf. Da für die unsubstituierte Verbindung **33** (vgl. Abb. 70) keine UV/Vis-Daten für verschiedene Lösungsmittel verfügbar waren, wurde dieser Komplex nach Literatur^[20] synthetisiert und entsprechend untersucht.

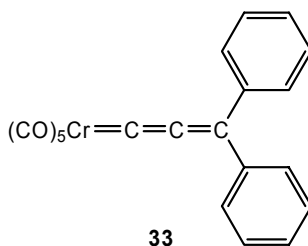


Abb. 70: Vergleichsverbindung **33**.

Wie bei Komplex **32** deutete eine leichte Schulter an der kurzwelligen Flanke der längstwelligen Bande auf eine Superposition zweier Absorptionsbanden hin, weswegen wiederum mittels *PeakFit*^[120] die Zerlegung in zwei Komponenten durchgeführt wurde. In Tabelle 11 sind die relevanten Daten aufgeführt.

Lösungsmittel	Bande	Verbindung 32		Verbindung 33	
		λ [nm]	ΔE [kJ/mol]	λ [nm]	ΔE [kJ/mol]
	gemessen	668		631	
Pentan	Komponente 1	676		639	
	Komponente 2	582		560	
	gemessen	674	-1.59	637	-1.79
CH ₂ Cl ₂	Komponente 1	692	-4.09	645	-1.74
	Komponente 2	600	-6.16	564	-1.51

Tabelle 11: UV/Vis-Daten der Komplexe **32** und **33** im Vergleich. ΔE gibt die Energieunterschiede der Übergänge bzgl. Pentan an.

Es ist ersichtlich, dass die Einführung eines (2-Ferrocenyl)ethinyl-Substituenten zu einer Verschiebung zu höheren Wellenlängen führt, wie es bei einer Erweiterung des π -Systems zu erwarten ist. Beide Komplexe weisen eine positive Solvatochromie auf, welche in Komplex **32** – vor allem in den Einzelkomponenten – stärker ausgeprägt ist.

Zusammenfassung

Es konnte mit Verbindung **32** ein Bis(aryl)allenyliden-Komplex, der über ein konjugiertes π -System mit einer Ferrocenyleinheit verbunden ist, synthetisiert und charakterisiert werden. Der Komplex erwies sich dabei als vergleichsweise stabil gegenüber thermischer Zersetzung. Damit stand elektrochemischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen der Verbindung, welche Einblick in die elektronische Kommunikation entlang ausgedehnten π -Systemen bieten sollten, nichts mehr im Wege.

3.2.4. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Theoretische Grundlagen

Bei der Cyclovoltammetrie handelt es sich um ein Verfahren, das einen Einblick in oxidative und reduktive Prozesse ermöglicht^[121]. Es wird hierzu analog herkömmlicher voltammetrischer Methoden in einer Meßzelle eine Lösung des zu untersuchenden Substrats einer sich ändernden Spannung ausgesetzt. Dabei wird die Spannung mit einer bestimmten Geschwindigkeit (*Vorschubgeschwindigkeit*) vom Anfangswert E_0 auf den Endwert E_λ geändert und anschließend wieder zu E_0 zurückgeführt. Dieser Cyclus kann mehrere Male durchfahren werden (siehe Abb. 71). Parallel dazu wird der in der Zelle fließende Strom gemessen.

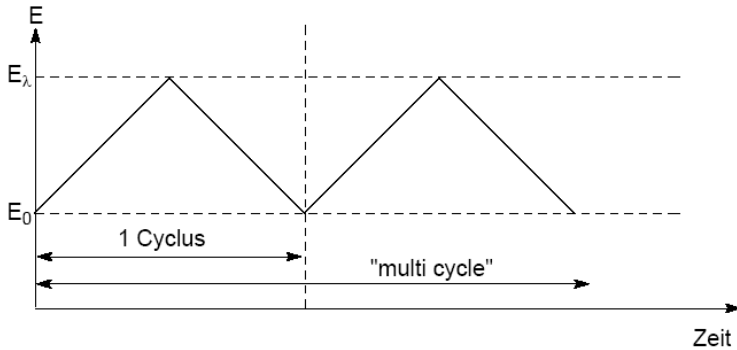


Abb. 71: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Cyclovoltammetrie^[29].

Im Allgemeinen wird ein Versuchsaufbau mit drei Elektroden gewählt, einer Meßelektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode (in vielen Fällen eine Standard-Kalomel-Elektrode). Um einen Massentransport der elektroaktiven Spezies durch Diffusion zu ermöglichen, wird kein Rührer verwendet und der Meßlösung wird, neben dem Substrat, noch ein Elektrolyt wie zum Beispiel Tetraalkylammonium-hexafluorophosphat zugesetzt.

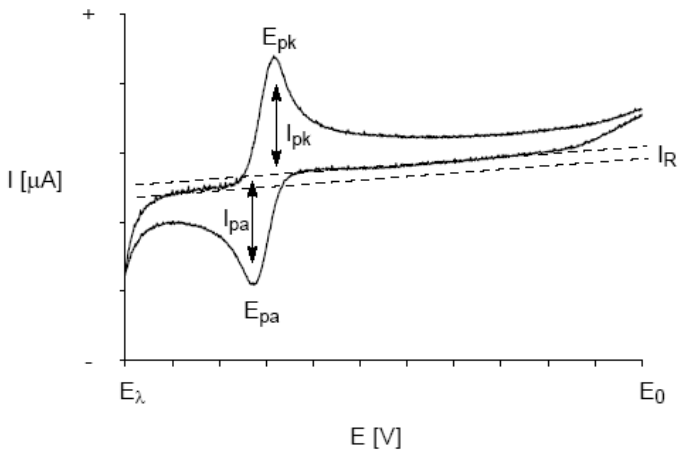


Abb. 72: Typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Prozesses^[29].

Ist das Substrat eine elektroaktive Substanz, so findet in einem Verbindungsabhängigen Spannungsbereich an der Meßelektrode eine Oxidation oder Reduktion der Verbindung statt. Zusätzlich fließt dann ein Faradayscher Strom I , welcher zeitabhängig aufgezeichnet wird (vgl. Abb. 72). E_{pk} und E_{pa} sind dabei die Peakpotentiale, I_{pk} und I_{pa} die Peakströme. Letztere berechnen sich abzüglich des Ruhestroms I_R .

Die elektrochemischen Vorgänge in der Lösung bzw. an der Elektrode lassen sich folgendermaßen beschreiben:

Sobald eine Spannung angelegt wird, fließt ein relativ geringer, kapazitiver Strom I_R , begründet in einer elektrolytischen Doppelschicht an der Elektrode. Erreicht die angelegte Spannung einen bestimmten Wert, so beginnt die Umsetzung des elektroaktiven Substrats, wodurch der Stromfluss zunimmt. An der Elektrode nimmt die Konzentration der elektroaktiven Verbindung ab und ein Konzentrationsgefälle entsteht. Diffusionskontrolliert beginnt ein Massentransport des Substrats zur Elektrode, wodurch der Anstieg des Stroms verringert wird. Beim Erreichen des Potentials E_p ist der maximale Strom I_p erreicht. Jetzt ist die Konzentration der elektroaktiven Verbindung an der Elektrodenoberfläche verschwindend klein, und der nur noch von der Diffusion bestimmte Strom sinkt ab. Ist die Umkehrspannung E_x erreicht, so wird das Potential wieder zurückgefahren und das umgesetzte Substrat reagiert (idealerweise) wieder in den Ausgangszustand zurück. Dabei ist die Geschwindigkeit des Ladungsaustausches an der Elektrodenoberfläche für eine Reversibilität der Redoxreaktion ausschlaggebend.

Ist der Ladungsaustausch an der Elektrodenoberfläche schnell, so bildet sich an der Grenzfläche zum Elektrolyt ein thermodynamisches Gleichgewicht. Die Konzentration an oxidiertem und reduziertem Spezies hängt dann nur noch vom angelegten Potential ab und der langsamste Schritt (der Massentransport) bestimmt den Stromfluss (*Diffusionskontrolle*). Man spricht dann von einem ideal reversiblen Prozess.

Ist der Ladungsaustausch sehr langsam, so wird er zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (*Durchtrittskontrolle*). Dies kann dazu führen, dass die umgesetzte Spezies schneller von der Elektrode wegdiffundiert

als die Rückreaktion bei Rückführung der Spannung stattfinden kann. Dadurch ist dann kein Strom meßbar, es fehlt also der entsprechende Peak im Cyclovoltogramm. Es handelt sich dann um einen völlig irreversiblen Prozess. Ein reales System kann ebenso zwischen diesen beiden Extremen liegen, und *quasi-reversibel* reagieren, wenn sowohl die Diffusion als auch der Ladungsaustausch die Geschwindigkeit bestimmen. Ob dies der Fall ist, zeigen Versuche mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. Liegt ein quasi-reversibler Prozess vor, so verschieben sich dann die relativen Peaklagen und -höhen.

Meßbedingungen

Die Cyclovoltammogramme von Komplex **32** konnten in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. F. Winter (Universität Regensburg) aufgenommen werden. Hierbei wurden Lösungen von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Elektrolyt und unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten (200, 100 und 50 mV/s) verwendet. Die Spannungen wurden in Relation zu $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ ermittelt.

Ergebnisse

Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **32** (Abb. 73) zeigt eine reiche Elektrochemie. Es sind Wellen von 5 getrennten Redoxprozessen zu erkennen.

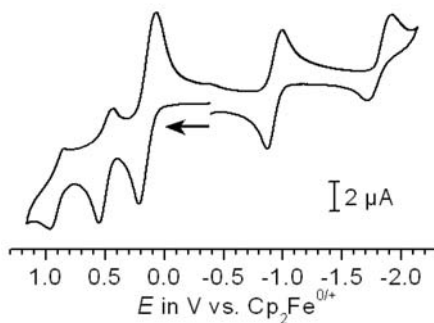


Abb. 73: Cyclovoltammogramm von **32** im Bereich von 1.2 bis -2.2 V ($v = 200$ mV/s).

Drei davon liegen bei positiven Spannungen (relativ zu $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$) und stellen sukzessive Oxidationen des Substrats dar. Zwei weitere, reduktive Prozesse finden bei Spannungen unter -0.8 V statt.

Die erste Oxidation besitzt ein mittleres Peakpotential von $E_{1/2}^{\text{ox1}} = 140\text{ mV}$ gegenüber $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ und scheint anhand der Peakhöhen näherungsweise vollständig reversibel zu sein ($I_{\text{pk}}/I_{\text{pa}} \approx 1$). Die Reversibilität wurde des Weiteren durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit überprüft (siehe Abb. 75 links), hier bleibt sowohl das mittlere Peakpotential als auch das Verhältnis der Peakströme annähernd konstant. Da das Potential der Oxidation ähnlich dem von Ferrocen ist, liegt es nahe anzunehmen, dass die erste Oxidation am Ferrocenylrest der Verbindung stattfindet. Dies steht auch im Einklang mit den Koeffizienten des HOMO, welches fast vollständig am Ferrocenylsubstituenten lokalisiert ist (vgl. Abb. 74).

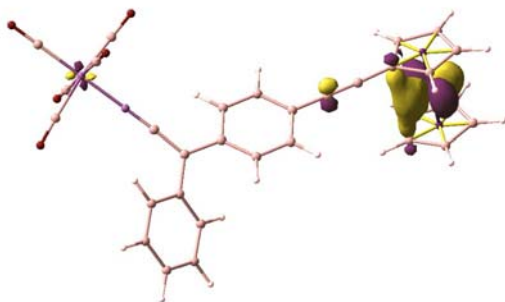


Abb. 74: HOMO von Verbindung 32.

Die Abweichung vom Oxidationspotential des unsubstituierten Ferrocens kann mit den Elektronen-ziehenden Eigenschaften der Allenyldien-(pentacarbonyl)chrom-Einheit erklärt werden. Diese sorgen dabei für eine Herabsetzung der Elektronendichte am Ferrocenylrest in **32**, worin eine Oxidation bei höherer Spannung begründet ist.

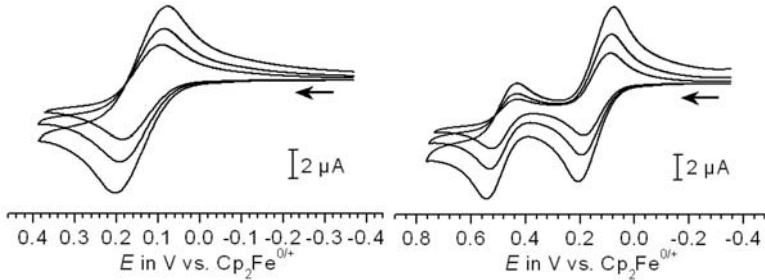


Abb. 75: Cyclovoltammogramme der ersten (links) und zweiten (rechts) Oxidation bei RT und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten $v = 50; 100; 200$ mV/s.

Die weiteren Oxidationswellen (Abb. 75 rechts und Abb. 76 rechts) weisen bei Raumtemperatur eine erkennbare quasi-Reversibilität auf (bei $E_{1/2}^{\text{ox}2} = 490$ mV und $E_{1/2}^{\text{ox}3} = 895$ mV, jeweils bezüglich $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$), da der gemessene Strom bei der Re-Reduktion merklich geringer ist, als bei der ursprünglichen Oxidation.

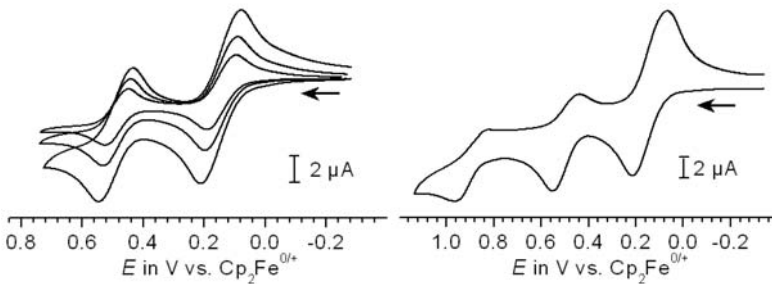


Abb. 76: Cyclovoltammogramme der zweiten Oxidation bei -78 °C (links) und der dritten Oxidation bei RT (rechts).

Durch Verringerung der Temperatur auf -78 °C kann im Fall der zweiten Oxidation jedoch eine sehr hohe Reversibilität erreicht werden (Abb. 76 links). Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die höher oxidierten Spezies von Verbindung **32** thermisch instabil sind und eine Zersetzungsreaktion nach der zweiten Oxidation zur Abweichung von der idealen Reversibilität führt. Die Cyclovoltammogramme der Reduktionsreaktionen sind in Abb. 77 dargestellt. Die erste Reduktion findet bei einer Spannung von $E_{1/2}^{\text{red}1} = -920$ mV statt und ist

näherungsweise vollständig reversibel – die Variation der Vorschubgeschwindigkeit v ändert das Potential und das Verhältnis $I_{pk}/I_{pa} \approx 1$ nicht. Im Vergleich dazu ist die zweite Reduktion bei $E_{1/2}^{red2} \approx -1780$ mV quasi-reversibel. Das Verhältnis der Peakströme ist deutlich kleiner als eins und durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit auf 100 bzw. 50 mV/s ändert die Lage des Mittelwerts der Peakpotentiale auf -1766 bzw. -1762 mV.

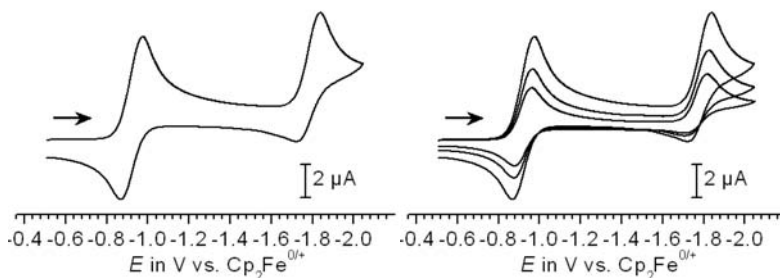
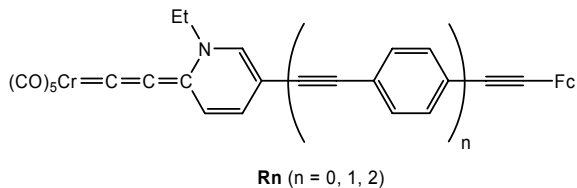


Abb. 77: Cyclovoltammogramme der Reduktionen von **32** bei $v = 200$ mV/s (links) und mit unterschiedlichen v (50; 100; 200 mV/s, rechts) bei RT.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie deuten zumindest für die jeweils ersten Oxidations- und Reduktionsschritte aufgrund ihrer Reversibilität auf eine relativ hohe Stabilität der entsprechenden Monokationen bzw. -anionen hin. Ausgehend vom Potential kann angenommen werden, dass die erste Oxidation vermutlich am endständigen Ferrocenylrest stattfindet. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Grenzorbital-Rechnung (siehe S. 70).

In Tabelle 12 sind die Oxidationspotentiale von Verbindung **32** im Vergleich mit denen literaturbekannter Komplexe^[29, 87] (vgl. auch Abb. 78) dargestellt. Bei allen vier Komplexen sind dabei die Potentiale der ersten Oxidationen zu positiveren Spannungen bezgl. Cp₂Fe^{0/+} verschoben und liegen in einem vergleichbaren Spannungsbereich. Bei den Referenzverbindungen **R0** bis **R2** konnten jedoch keine höheren Oxidationswellen im Cyclovoltammogramm beobachtet werden.

Abb. 78: Vergleichssubstanzen R0 bis R2^[29, 87].

Verbindung	$E_{1/2}^{ox1}$	$E_{1/2}^{ox2}$	$E_{1/2}^{ox3}$
32	140 mV	485 mV	895 mV
R0	154 mV	n.b.	n.b.
R1	122 mV	n.b.	n.b.
R2	133 mV	n.b.	n.b.

Tabelle 12: Elektrochemische Daten (bzgl. Cp₂Fe^{0/+}) des Komplexes 32 im Vergleich mit Literaturwerten^[29, 87].

Nachdem die aus der Cyclovoltammetrie erhaltenen Daten für eine Eisenzentrierte Oxidation sprachen, war nun vor allem von Interesse, inwiefern eine elektronische Kommunikation zwischen dem Pentacarbonylchrom-Fragment und dem Ferrocenylrest stattfindet. Dies lässt sich beispielsweise anhand einer IR-spektroelektrochemischen Untersuchung der des Komplexes beleuchten.

3.2.5. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen

Vorbemerkung

Im Fall einer Oxidation des Ferrocenylsubstituenten könnte die positive Ladung – wie am Anfang dieses Kapitels berechnet (siehe Seiten 68ff.) – zu einer Herabsetzung der Elektronendichte am [(CO)₅Cr]-Fragment führen.

Anhand der mesomeren Grenzform II (Abb. 79) lässt sich dies illustrieren. Im Falle einer guten elektronischen Kommunikation sollte also die Oxidation des Eisenkerns an den IR-Schwingungen des Pentacarbonylchrom-Fragments erkennbar sein.

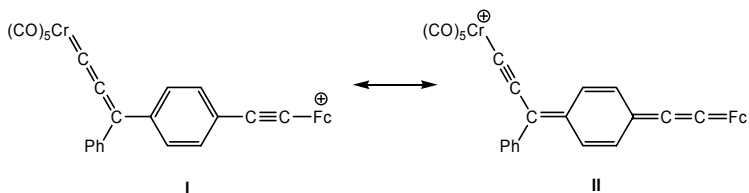


Abb. 79: Mögliche mesomere Grenzformen des Kations [32]⁺.

Ergebnisse

Die jeweils ersten Oxidations- und Reduktionsprozesse konnten IR-spektrometrisch beobachtet werden. In Abb. 80 ist ein Teil der bei der Oxidation erhaltenen Spektrenschar dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass im Verlauf der Oxidation die Peaks des Eduktkomplexes abnehmen. Zusätzlich entstehen bei 2127 cm⁻¹ und ca. 2050 cm⁻¹ neue Banden, wobei letztere teilweise unter der A₁-Bande des Eduktes liegt.

Da am Endpunkt der Reaktion keine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte, wurde vom zuletzt erhaltenen Spektrum (welches ein Mischung aus Edukt- und Produkt-Spektrum ist) ein Bruchteil (10%) des Edukt-Spektrums abgezogen, um ein extrapoliertes Spektrum des Monokation [32]⁺ zu erhalten (Abb. 81).

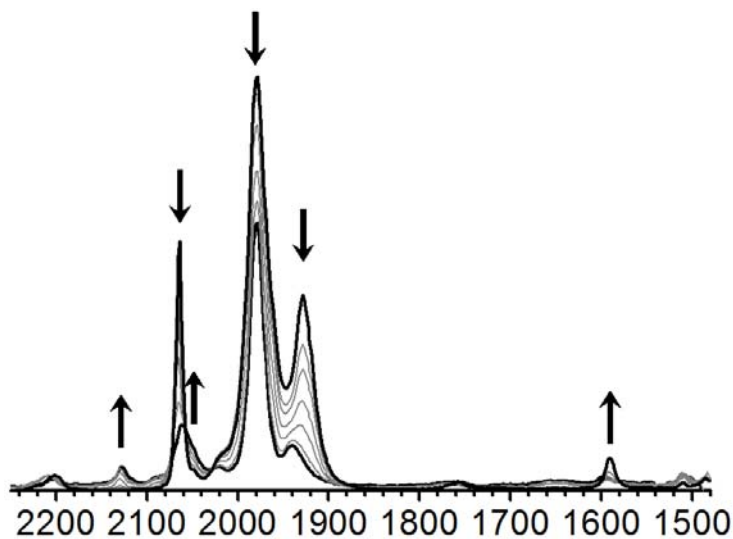


Abb. 80: IR-Spektren während der ersten Oxidation von Verbindung 32.

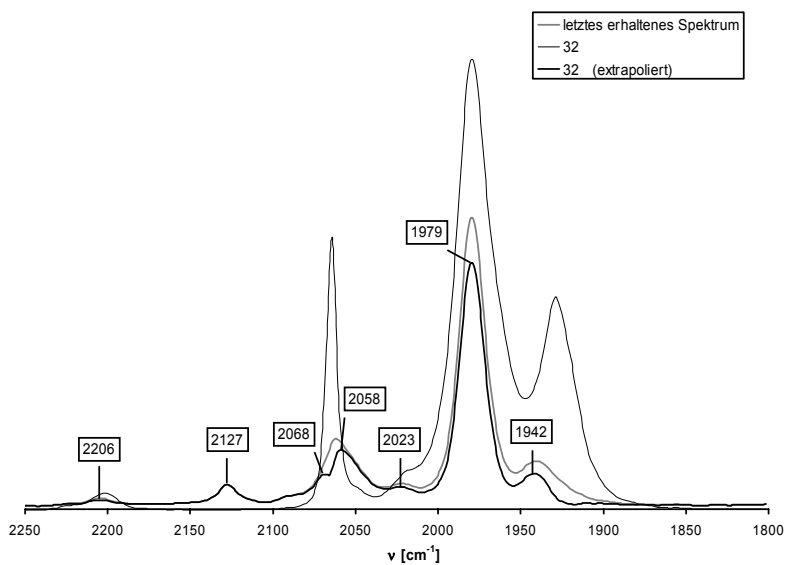


Abb. 81: Extrapoliertes IR-Spektrum der kationischen Verbindung [32*].

Die Validität einer solchen Interpolation kann durch das Vorhandensein dreier isosbestischer Punkte in der Spektrenschar in Abb. 80 (bei 2075, 2060 und 2027 cm^{-1}) gezeigt werden. Es findet also im Rahmen der Messgenauigkeit und Reaktionsbedingungen keine Zersetzung des Eduktes oder Produktes statt.

Besonders auffällig ist, dass durch die Extrapolation im Bereich von 2050 bis 2070 cm^{-1} zwei getrennte Banden (bei 2058 und 2068 cm^{-1}) aufgelöst werden können. In Tabelle 13 sind die so erhaltenen Bandenlagen im Vergleich mit **32** und den Literaturwerten für **R0** (siehe Abb. 78, Seite 89) dargestellt.

<i>Verbindung</i>	ν
32	2203, 2064, 2023, 1979, 1928
32⁺	2206, 2127, 2068, 2058, 2023, 1979, 1942
R0 ^[29, 87]	2077, 2004, 1928, 1903
R0⁺ ^[29, 87]	2113, 2068, 2028, 2012

Tabelle 13: IR-Daten der Verbindungen **32** und **R0** und ihrer Monokationen (in cm^{-1}).

Es ist ersichtlich, dass sich fast alle Banden zu höheren Energien verschieben. Dies ist mit der durch die Oxidation herabgesetzten Gesamtelektronendichte zu erklären. Die Energie der Schwingung des C-C-Dreifachbindung (bei 2203 bzw. 2206 cm^{-1}) ändert sich im Verlaufe der Oxidation näherungsweise nicht. Unklar ist, ob in Lösung vorhandenes Chromhexacarbonyl, welches durch Zersetzung vor der Reaktion entstanden sein könnte, für die Absorbanz bei 1979 cm^{-1} im interpolierten Spektrum von **32⁺** verantwortlich ist, da genau dort der neutrale Komplex **32** eine intensive Bande besitzt.

Die relativ schwachen Intensitäten der entstehenden Banden liegen vermutlich in einem verringerten Dipolmoment der Carbonylliganden begründet. Dies wurde schon von N. Szesni bei der Oxidation ähnlicher zweikerniger Allenylidenkomplexe beobachtet^[29, 87]. Alternativ könnte eine Nebenreaktion bzw. Zersetzungsreaktion stattfinden, welche zu einer Verringerung der Konzentration des neutralen Komplexes **32**, aber nicht zu einer Ausbildung der kationischen Verbindung [**32⁺**] führt. In letzterem Falle wäre aber ein Anstieg der Absorption durch Chromhexacarbonyl – ein typisches Zerfallsprodukt bei

Komplexen dieses Typs – bei ca. 1980 cm^{-1} zu erwarten. Hier wird während der Oxidation aber ein Rückgang der Intensität beobachtet. Ebenso spricht das Vorhandensein der drei isosbestischen Punkte für eine zerfallfreie Umsetzung. Es konnte also gezeigt werden, dass die Oxidation des Ferrocenylsubstituenten zu einer meßbaren Änderung der IR-Schwingungen des Pentacarbonylfragmentes im Einklang mit den Erwartungen führt. Eine Delokalisation der positiven Ladung – und damit eine elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren – findet also statt.

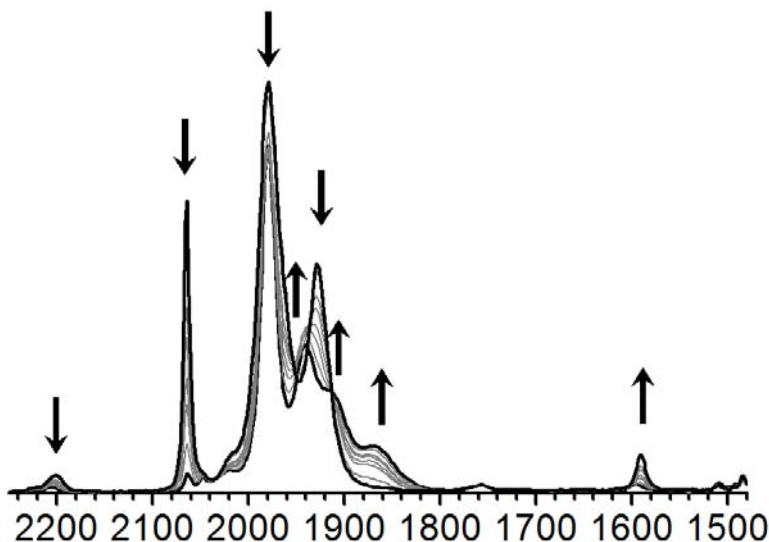


Abb. 82: IR-Spektren bei der Reduktion von Verbindung 32.

Während des ersten Reduktionsprozesses (siehe Abb. 82) nehmen, wie bei der Oxidation, die Intensitäten der dem Edukt-Komplex zugeordneten IR-Banden ab. Gleichzeitig entstehen neue Banden bei niedrigeren Wellenzahlen, welche dem Monoanion $[32^-]$ zuzuordnen sind. Die Reduktion findet dabei am vermutlich Allenylidenliganden statt, wo das LUMO große Koeffizienten besitzt (siehe Abb. 83). Dies steht im Einklang mit bisherigen Untersuchungen zur Reduktion von Ruthenium- und Chrom-Allenyliden-Komplexen^[29, 87, 122, 123], in denen von einer Reduktion des Allenylidenliganden ausgegangen wurde.

Die darin begründete Erhöhung der Elektronendichte im Komplex führt zu einer Schwächung der C-O-Bindung in den Carbonylliganden und die entsprechenden Schwingungen sind bei niedrigeren Energien zu finden.

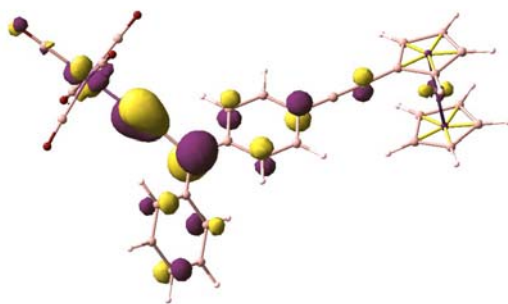


Abb. 83: LUMO von Komplex 32.

Zusammenfassung

Bei dem zweikernigen Komplex **32** handelt es sich um eine elektrochemisch sehr aktive Verbindung. Das ausgedehnte π -System ermöglicht eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallfragmenten, wie es anhand der IR-Spektren während der Oxidation des Ferrocenylsubstituenten gezeigt werden konnte. Nun war von Interesse, ob es möglich sei, ein vollkommen planares π -System als verbrückende Allenyliden-Einheit zwischen den Metallfragmenten zu entwickeln. Dies sollte zu einem noch größeren messbaren Effekt führen.

3.2.6. Chrom-Komplexe mit 2,2'-Biphenyldiyl-Endgruppe

Vorbemerkung

Neben den Bis(phenyl)allenyliden-Komplexen bieten sich von Fluorenon abgeleitete π -Systeme als Endgruppe für Nicht-Donor-substituierte Allenylidenkomplexe an. Bereits 1982 berichtete H. Berke von der Synthese

solcher 2,2'-Biphenyldiyl-substituierter Allenylidenkomplexe des Chroms und Wolframs^[19] (vgl. Abb. 84).

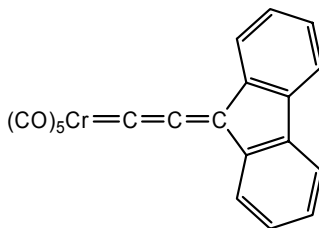


Abb. 84: Chrom-Allenylidenkomplex mit 2,2'-Biphenyldiyl-Endgruppe^[19].

Gerade zur Synthese von π -konjugierten zweikernigen Komplexen wäre dieses System aufgrund der Planarität von großem Interesse. Nachteilig ist jedoch die vergleichsweise geringe Stabilität, denn im Gegensatz zu den Bis(phenyl)allenyliden-Komplexen zersetzen sich diese Verbindungen sehr schnell bei Raumtemperatur.

Da aber die Einführung einer (2-Ferrocenyl)ethinyl-Einheit einen stabilisierenden Einfluß hat (siehe S. 78ff), schien eine Möglichkeit zur Synthese und Isolierung der entsprechend substituierten 2,2'-Biphenyldiyl-Verbindung gegeben.

Synthese des substituierten Fluoren-9-ons

Fluorenon ließ sich nach Literatur^[124] mittels Schwefelsäure und elementarem Brom zu 2-Bromfluoren-9-on umsetzen. Das Produkt war mit ca. 5% Dibromfluoren-9-on verunreinigt (nach GC-MS), wurde aber für die folgende Synthese in dieser Form eingesetzt.

Hierzu wurde eine Lösung von 2-Bromfluoren-9-on in THF mit einem Überschuss Ethinylferrocen und etwas Triethylamin versetzt und das Gemisch mittels *Freeze-Pump-Thaw* entgast. Anschließend wurden $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}]$ (5 mol%) und CuI (10 mol%) zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei lässt sich dünn-schichtchromatographisch das Entstehen eines orangeroten Produktes feststellen. Nach 16 Stunden war kein 2-Bromfluoren-9-on mehr nachweisbar und das Lösungsmittel wurde entfernt. Die

säulenchromatographische Aufreinigung lieferte anschließend einen rotorangefarbenen Feststoff, welcher mittels NMR- und FAB-Massen-Spektroskopie als Verbindung **34** identifiziert werden konnte (vgl. Abb. 85).

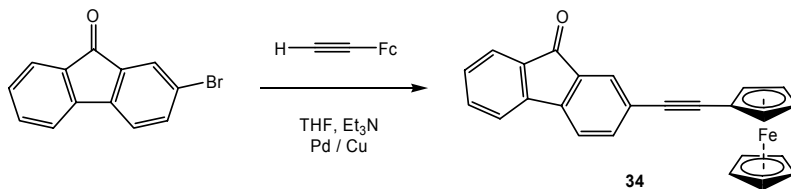


Abb. 85: Sonogashira-Kupplung von 2-Bromfluoren-9-on mit Ethinylferrocen.

Zusätzlich konnte die Struktur des (2-Ferrocenyl)ethinyl-substituierten Produktes **34** anhand eines Einkristalls geklärt werden (siehe Abb. 86).

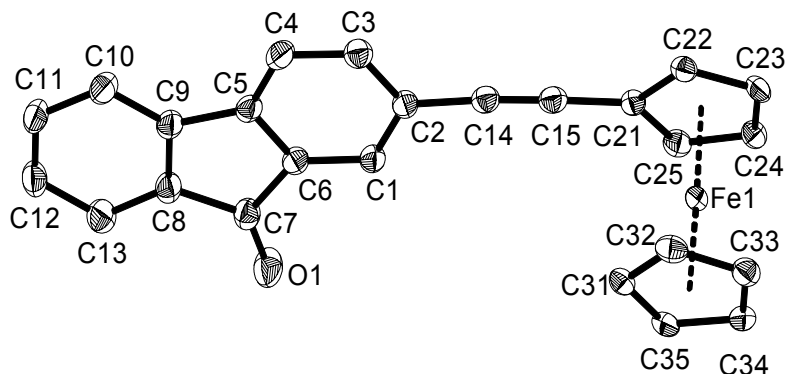


Abb. 86: ORTEP von Verbindung **34** im Kristall, ohne H-Atome.

Im Kristall liegen die Alkin-verbrückten π -Systeme nahezu koplanar, mit einem Diederwinkel (C1-C2-C21-C25) von $10.83(3)^\circ$. Dennoch kommt der möglichen bipolaren Grenzform **II** (in Abb. 87) kaum Bedeutung zu. Der O1-C7-Abstand entspricht mit $1.217(3)$ Å dem für typische C-O-Doppelbindungen (1.210 Å^[125]). Ebenso ist die C-C-Dreifachbindung des Alkins mit $1.201(3)$ Å nur unwesentlich länger als die entsprechender $C_{Ar}-C\equiv C-C_{Ar}$ -Verbindungen (1.189 Å^[125]).

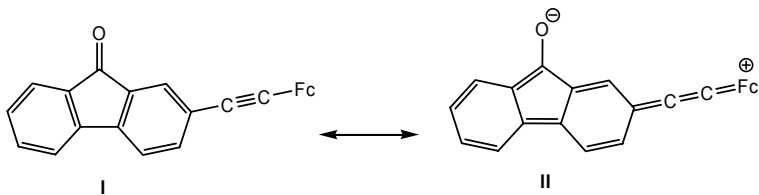


Abb. 87: Mögliche Mesomere Grenzformen von 34.

Umsetzung zum Propargylalkohol

In einer Eintopfsynthese wurde anschließend Verbindung **34** zuerst mit lithiiertem TMS-Acetylen zum entsprechenden TMS-geschützten Propargylalkohol umgesetzt und anschließend nach der üblichen Route in Methanol mit KOH entschützt. Der freie Propargylalkohol mit substituiertem 2,2'-Biphenyldiyl-Rest (**35**) konnte in 68% Gesamtausbeute (über 2 Stufen) erhalten werden (vgl. Abb. 88).

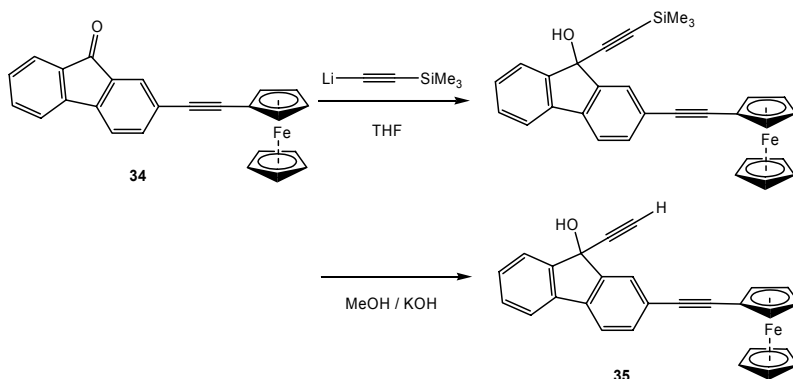


Abb. 88: Synthese von Propargylalkohol 35.

Synthese des zweikernigen Komplexes 36

Ausgehend von Verbindung **35** und analog zur Synthese des zweikernigen Chrom-Ferrocenyl-Komplexes **32** wurde nun **35** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem 2,4-fachen Überschuss *n*-BuLi zweifach deprotoniert und dann mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein rotbrauner Schaum zurück, welcher in auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühltem CH_2Cl_2 gelöst und mit einer ebenso

vorgekühlten Lösung von Phosgen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ versetzt wurde. Beim langsamen Erwärmen der Lösung wechselte die Farbe zu einem tiefen Blaugrün. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde schließlich eine vorgekühlte Mischung aus Pentan und Diethylether (4:1) zugegeben, um entstandenes LiCl auszufällen. Anschließend wurde die Mischung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über SiO_2 filtriert. Es wurde eine tiefblaue Lösung erhalten. Das Lösungsmittel musste bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum entfernt werden, da bei höheren Temperaturen ein merklicher Zerfall eintrat.

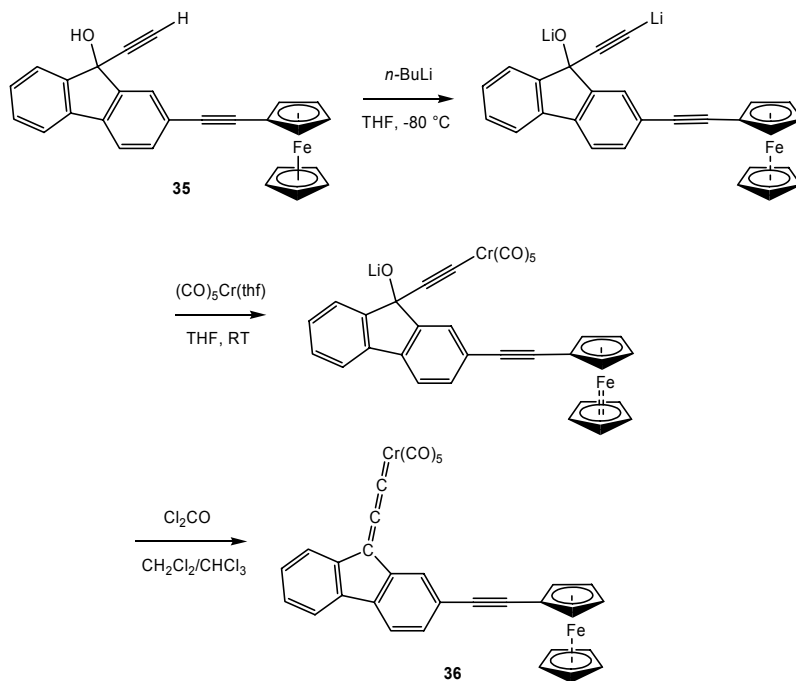


Abb. 89: Synthese des zweikernigen Komplexes 36.

Der blaugrüne Rückstand wurde schließlich bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ säulenchromatographisch gereinigt, wobei eine Pentan/Diethylether-Mischung verwendet wurde. Der Produktkomplex 36 (vgl. Abb. 89) erwies sich als deutlich instabiler als der vergleichbare Bis(phenyl)allenyliden-Komplex 32. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Komplexen von H. Berke^[19] konnte die

Verbindung jedoch bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch untersucht werden und durch sehr schnelles Vorgehen konnte ebenso ein FAB-Massenspektrum aufgenommen werden, auch wenn sich die Substanz nach der Messung von tiefblau nach gelb verfärbt hatte.

Zusammenfassung

Die Synthese der Vorläuferverbindung zum Aufbau zweikerniger Komplexe mit 2,2'-Biphenyldiyl-Einheit konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Umsetzung zum Allenylidenkomplex **36** dagegen führte zu einer vergleichsweise instabilen Verbindung. Offensichtlich reicht die Elektronendonator-Kapazität des Ferrocenylrestes für eine Stabilisierung des Allenylidenkomplexes nicht aus. Insgesamt bietet sich aber Komplex **36** aufgrund der geringen thermischen Stabilität nicht ohne weitere Modifikationen zur Erhöhung der Stabilität für elektrochemische oder photophysikalische Untersuchungen an.

3.2.7. Zusammenfassung

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Modifikation der Arylsubstituenten in Bis(aryl)allenyliden-Komplexen möglich ist und auf diesem Weg sich ein Zugang zu Komplexen, in denen zwei unterschiedliche Metallfragmente mittels einer π -Brücke verbunden sind, eröffnet. Durch Einführung einer ω -ständigen Ferrocenyl-Einheit können so elektrochemisch hochinteressante Verbindungen erhalten werden.

Ein großes Problem dieses Komplextypus stellt jedoch noch immer die relativ geringe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff, Nucleophilen und thermischer Zersetzung dar, insbesondere bei den untersuchten planaren 2,2'-Biphenyldiyl-substituierten Komplexen. Aus diesem Grund wäre eine Modifikation der Komplexe zur Erhöhung der Stabilität wünschenswert, ohne die gute elektronische Kommunikation entlang des π -Systems zu beeinträchtigen. Dabei bietet sich die Modifikation des Pentacarbonylchrom-Fragmentes an.

3.3. Stabilisierung von Bis(aryl)allenyliiden-Komplexen

3.3.1. Grundgedanke

Viele Arbeiten zu Bis(aryl)allenyliiden-Komplexen^[23] weisen darauf hin, dass an elektronenreiche Metallligandfragmente gebundene Allenylidene (im Allgemeinen an späte Übergangsmetalle mit Elektronendonoren-Liganden) eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Nucleophilen und thermischer Zersetzung zeigen als die vergleichbaren Pentacarbonyl-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe. Berechnungen von N. Re an Kumulenyliiden-Komplexen unterschiedlicher Kettenlänge mit einer CH₂-Endgruppe^[42] ergaben zudem, dass die Energie des LUMOs mit zunehmender Elektronendichte des Metallfragments steigt. Dies erklärt deren sich verringernde Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

Es lässt sich also darauf schliessen, dass sich eine Stabilisierung von Bis(aryl)allenyliiden-Komplexen des Chroms durch eine Modifikation der Co-Ligandensphäre herbeiführen lassen sollte. Phosphane bieten sich hierbei als einfach zu handhabende, Elektronen-liefernde Liganden an.

3.3.2. Berechnungen zur Stabilität

Um diese Vermutungen zu überprüfen, wurden zunächst DFT-Berechnungen von Bis(phenyl)allenyliiden-Komplexen mit unterschiedlichen Metallligand-Fragmenten durchgeführt. Die berechneten Modellkomplexe sind in Abb. 90 dargestellt.

Im Gegensatz zu Komplexen mit Pentacarbonylchrom-Fragment können solche Allenyliden(tetracarbonyl)(phosphan)chrom-Komplexe theoretisch als *cis*- oder *trans*-Isomere (bezüglich des Phosphans) entstehen. Bei Komplexen mit einem dppe-Liganden muss man zwischen facialer und meridionaler Koordination unterscheiden.

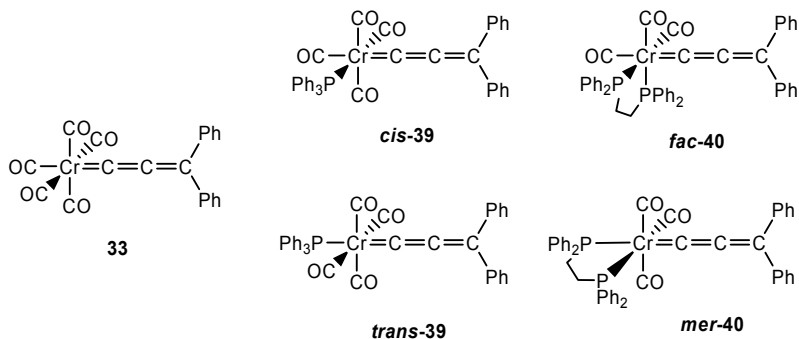
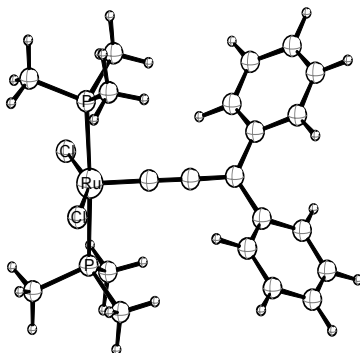


Abb. 90: Modellkomplexe mit verschiedenen Metallligand-Fragmenten.

Orbital-Energien und Koeffizienten

Die energetische Lage der Grenzorbitale und deren Orbitalkoeffizienten wurden zur weiteren Abschätzung der Reaktivität herangezogen. In Abb. 92 sind die LUMO-Energien der Modellkomplexe im Vergleich dargestellt. Zudem wurde ebenso der Komplex $[\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]$ berechnet, da Bis(phenyl)allenylidene an diesem Metallfragmenttypus im Allgemeinen eine hohe Stabilität aufweisen (vgl. Abb. 91).

Abb. 91: Berechnete Struktur des Vergleichskomplexes $\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$.

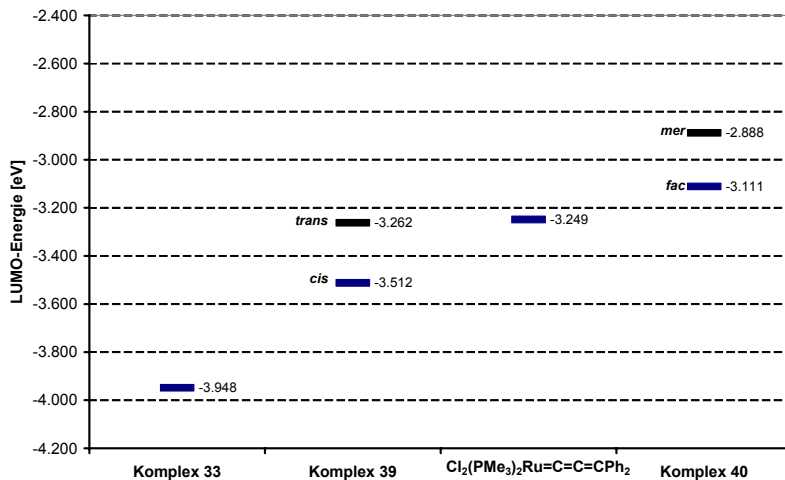


Abb. 92: LUMO-Energien der Modellkomplexe im Vergleich.

Die Einführung eines *cis*-ständigen Phosphanliganden führt nach diesen Daten zu einer Erhöhung der LUMO-Energie von im Schnitt 0.40 ± 0.03 eV (von **33** nach *cis*-**39**, von *trans*-**39** nach *mer*-**40** und von *cis*-**39** nach *fac*-**40**). Eine größere Auswirkung haben jedoch - aufgrund des *trans*-Einflusses - zum Allenylidenliganden *trans*-ständige Liganden. Ein Ersetzen des *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden durch ein Phosphan erhöht daher die LUMO-Energie um im Schnitt 0.65 ± 0.05 eV (von **33** nach *trans*-**39** und von *cis*-**39** nach *mer*-**40**).

Die LUMO-Energie des Ruthenium-Vergleichskomplexes ist annähernd mit des *trans*-Tetracarbonylkomplex *trans*-**39** vergleichbar und ist sogar geringer als die der Tricarbonylbis(phosphan)allenylyliden-Komplexes *mer*-**40** und *fac*-**40**. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktivität dieser Chrom-Komplexe gegenüber Nucleophilen in Bereichen liegen sollte, die mit den Ruthenium-Analoga vergleichbar oder sogar geringer ist.

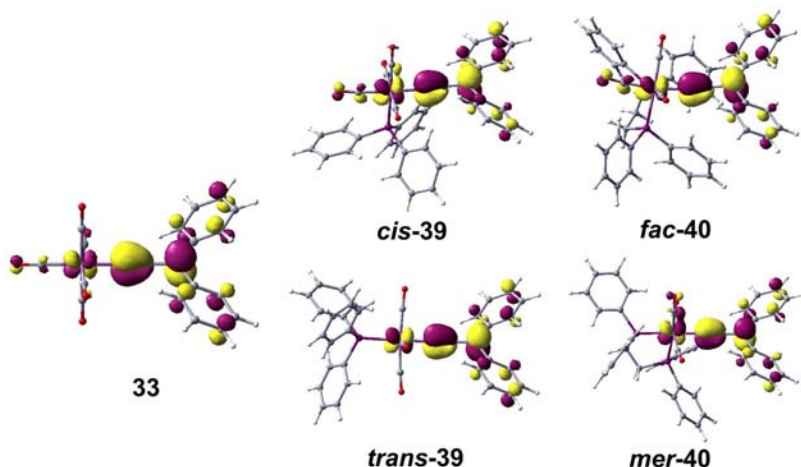


Abb. 93: LUMOs der berechneten Modellkomplexe.

Die qualitative Zusammensetzung der niedrigsten, unbesetzten Orbitale (vgl. Abb. 93) weist kaum eine Abhängigkeit von den Co-Liganden am Chrom auf. Bei allen sind vor allem an C_α und C_γ große Koeffizienten zu finden, wie es bei Allenylidenkomplexen üblich ist. Die prozentualen Orbitalanteile (vgl. Tabelle 14 oben) der Kumulenkettens-C-Atome am LUMO nehmen mit Einführung der Phosphanliganden ab, was eine Reduzierung der Elektrophilie an diesen Stellen erwarten lässt. Im Gegensatz dazu ändern sich die Partialladungen entlang der Allenylidenkette (Tabelle 14 unten) innerhalb der Fehlergrenzen kaum.

<i>Orbital- anteile [%]</i>	33	<i>cis-39</i>	<i>trans-39</i>	<i>fac-40</i>	<i>mer-40</i>
C_α	19.8	17.2	17.5	17.6	15.8
C_β	4.7	5.4	6.4	5.6	6.3
C_γ	25.2	22.5	23.4	21.3	20.5
<i>Ladungen</i>	33	<i>cis-39</i>	<i>trans-39</i>	<i>fac-40</i>	<i>mer-40</i>
C_α	+0.12	+0.06	+0.13	+0.06	+0.08
C_β	-0.18	-0.18	-0.18	-0.16	-0.18
C_γ	+0.06	+0.03	+0.03	+0.02	+0.08

Tabelle 14: Ausgesuchte LUMO-Anteile (in %) und Partialladungen der Modellkomplexe.

Bindungsdissoziationsenergien

Von weiterem Interesse ist aber auch die für die Abspaltung der Liganden vom Zentralmetall erforderliche Energie, da diese einen Aufschluß darüber gibt, ob eine Zersetzung durch Liganddissoziation zu erwarten ist. Um dies abzuschätzen, wurden die Bindungsdissoziationsenergien (BDE, siehe auch Abschnitt 5.5.5, Seite 197) für verschiedene Ligandabspaltungen berechnet (siehe Tabelle 15). Im Falle der CO-Liganden wurde dies nur für diejenigen Liganden durchgeführt, die in *trans*-Position zu einem weiteren CO-Liganden stehen. Die Abspaltung von Phosphanliganden wurde nur bei den Monophosphankomplexen **39** berechnet, da bei den zweizähligen dppe-Liganden eine Dissoziation aufgrund des Chelat-Effekts unwahrscheinlich ist.

<i>Komplex</i>	<i>dissoziierter Ligand</i>	<i>BDE_{starr} [kJ/mol]</i>	<i>BDE_{relax} [kJ/mol]</i>
33	CO _{cis(CCC)}	179	157
	C=C=CPh ₂	287	278
<i>cis</i> - 39	CO _{trans(CO)}	179	147
	C=C=CPh ₂	290	273
	PPh ₃	142	110
<i>trans</i> - 39	CO	184	153
	C=C=CPh ₂	309	302
	PPh ₃	141	132
<i>fac</i> - 40	CO _{trans(P)}	214	176
	CO _{trans(CCC)}	212	190
	C=C=CPh ₂	275	256
<i>mer</i> - 40	CO _{trans(CO)}	195	159
	C=C=CPh ₂	322	309
Cl ₂ (PMe ₃) ₂ Ru=C=C=CPh ₂	C=C=CPh ₂	418	397

Tabelle 15: Bindungsdissoziations-Energien (BDE) bei 0 K im Vakuum.

Allgemein weisen die Allenyliden-Liganden in allen berechneten Komplexen die höchsten Bindungsdissoziationsenergien auf und sind damit die am

stärksten gebundenen Liganden. Die entsprechenden Werte der Carbonyl-Liganden sind um bis zu 157 kJ/mol (in *trans*-**39**) niedriger als die der Allenyliden-Liganden. Die geringsten Bindungsstärken wurden jedoch für die Cr-P-Bindungen in den Komplexen **39** ermittelt. Somit stellen die Phosphate die am schwächsten gebundenen Liganden in den untersuchten Komplexen dar.

Für Abspaltung des Allenylidenliganden $[C=C=CPh_2]$ zeigen die Daten keine deutliche Abhängigkeit von der Elektronendichte des Metallligandfragments. Dies entspricht den für längere Metallakumulene-Komplexe erhaltenen Ergebnissen von N. Re^[42] und lässt sich damit erklären, dass bei der Verschiebung von der Alkynyl-Grenzform (**D** in Abb. 12, S. 11) zur Kumulene-Grenzform (**A** in Abb. 12) gleichermaßen die σ -Bindungsstärke ab- und die π -Bindungsstärke (aufgrund des größeren Doppelbindungsanteils) zunimmt. Sterische Effekte scheinen hier den größeren Einfluß auf die Bindungsdissoziationsenergie zu haben. Die Unterschiede von BDE_{starr} zu BDE_{relax} sind im Fall der Komplexe mit *cis*-ständigen Phosphanliganden größer (d.h. die Metallfragmente der Komplexe *cis*-**39** und *fac*-**40** sind im Vergleich mit ihren Isomeren energetisch deutlich weiter von der relaxierten Struktur entfernt).

Die Bindungsdissoziationsenergien für die CO-Liganden sind deutlich geringer als die der Allenylidenliganden. Bemerkenswert ist, dass bei Einführung eines Phosphanliganden (von **33** zu **39**) trotz der höheren Elektronendichte am Metallzentrum die Bindungen zu den CO-Liganden nicht stärker werden. Einen großen Einfluss hat hier vermutlich wieder der sterische Anspruch des Phosphans, welcher eine Abspaltung eines *cis*-ständigen Liganden begünstigt. Dennoch sind die BDE-Werte mit ca. 150 kJ/mol bei Komplex **39** und ca. 160 kJ/mol bei Komplex **40** hoch genug, um eine Möglichkeit zur Dissoziation bei Raumtemperatur nahezu auszuschließen.

Besonders niedrig sind die Bindungsdissoziations-Energien für die Abspaltung der Phosphan-Liganden aus *cis*- und *trans*-**39**. Sie sind mit Abstand die am schwächsten gebundenen Liganden in diesen Komplexen. Der große

Unterschied zwischen BDE_{starr} und BDE_{relax} ist auf den hohen sterischen Anspruch zurückzuführen.

Ausgehend von diesen Daten sollten allenfalls die Phosphanliganden abgespalten werden können, jedoch nur bei den Monophosphan-Komplexen **39**, denn der zweizählige dpe-Ligand in **40** profitiert vom Chelateffekt und einer dadurch deutlich höheren Stabilität. Eventuell sollte daher die Stabilität von Komplexen des Typs **39** in Lösung durch Zugabe freien Phosphans erhöht werden können (soweit kein nukleophiler Angriff des Phosphans an der Allenylidenkette stattfindet).

Thermodynamik der Isomere

Aus den Rechnungen lassen sich auch die Informationen zu relativen Stabilität der möglichen Isomere (vgl. Abb. 90, Seite 101) erhalten. *Cis-39* ist dabei in etwa 5 kJ/mol günstiger als *trans-39*, während *mer-40* etwa 8 kJ/mol günstiger ist als *fac-40*. Diese Differenzen liegen allerdings nahe an der Genauigkeitsgrenze der Rechenmethode und sind daher nicht direkt in Isomeren-Verhältnisse umrechenbar. Zumindest die Tendenz könnte sich aber in den experimentellen Daten abzeichnen.

Zusammenfassung

Die Rechnungsergebnisse lassen darauf schließen, dass eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall zu einer geringeren Reaktivität der Kumulen-Kette gegenüber Nukleophilen führen sollte, ohne negative Auswirkungen auf die Metall-Liganden-Bindungsenergien zu haben. Eine Synthese der entsprechenden Substanzen sollte möglich sein und zu stabileren und damit besser handhabbaren Bis(aryl)allynyliden-Komplexen führen.

3.3.3. Synthese von Allenyliden(phosphan)-Komplexen

Überlegungen und Vorversuche

Über die Synthese von π -Donor-substituierten Allenyliden(tetracarbonyl)-(phosphan)-Komplexen des Chroms wurde bereits im Jahr 2003 von H. Fischer et al. berichtet^[83]. Dabei wurde der entsprechende Pentacarbonyl-

Vorgängerkomplex in Anwesenheit eines Phosphans mit UV-Licht bestrahlt, um photochemisch einen *cis*-ständigen CO-Liganden abzuspalten. Dadurch konnten selektiv *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe erhalten werden.

Diese Methode auf Bis(aryl)allenylden-Komplexe zu übertragen ist problembehaftet, denn andere Untersuchungen von H. Fischer et al. zeigten, dass Verbindungen dieses Typs bei Raumtemperatur elektrophil mit Phosphanen unter Addition am C_α-Atom reagieren können^[74].

Um zu überprüfen, ob ein solcher nukleophiler Angriff durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (insbesondere tiefe Temperatur) unterbunden werden kann, wurde der Donor-substituierte Bis(aryl)allenylden-Komplex **41**^[20] bei -30 °C in THF mit verschiedenen Phosphanen versetzt (vgl. Abb. 94).

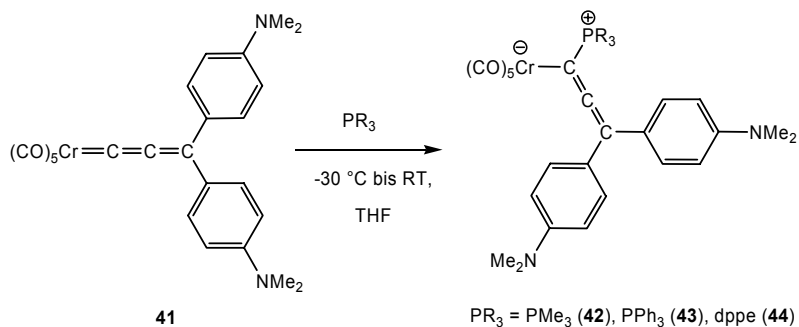


Abb. 94: Versuch zur Reaktivität von **41** mit PMe₃ bei -30 °C in THF.

Bei der Reaktion mit Trimethylphosphan färbte sich die ursprünglich violette Lösung von **41** sofort gelb und im IR-Spektrum konnten die Banden des literaturbekannten zwitterionischen Addukts **42**^[74] festgestellt werden. Mit PPh₃ oder dppe als Substratphosphane trat erst beim langsamen Erwärmen auf 0 °C eine Reaktion zum ylidischen Komplex **43** bzw. **44** ein. Die Nukleophilie dieser Phosphane ist also ausreichend niedrig, um bei -30 °C die unerwünschte Nebenreaktion mit **41** zu verhindern. Durch Kristallisation konnten die Verbindungen **42** bis **44** in sehr guten Ausbeuten analysenrein erhalten werden.

Der Bisphenyl(allenylden)-Komplex **33** hingegen stellt einen, im Vergleich zu Verbindung **41**, wesentlich elektrophileren Reaktanden dar. Beim Versetzen einer Lösung von **33** mit Triphenylphosphan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte eine sofortige Verfärbung von tiefblau nach gelb beobachtet werden. Das erhaltene IR-Spektrum und auch die weiteren analytischen Daten entsprachen dem Ylid-Komplex **45**, welcher durch den nukleophilen Angriff des Phosphans am C_{α} -Atom der Allenylidenkette entstanden war.

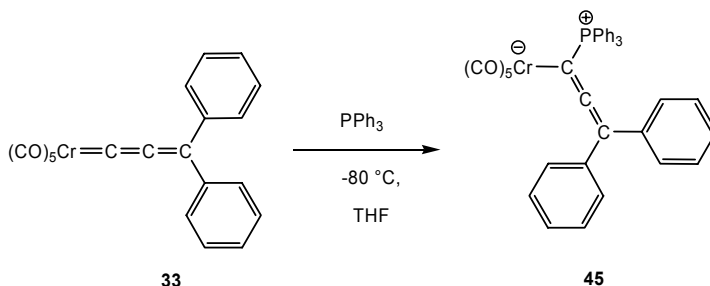


Abb. 95: Nukleophiler Angriff von PPh_3 an Komplex **33**.

Von Verbindung **45** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle gezüchtet werden. Die erhaltene Struktur bestätigt die Konnektivität des in Abb. 95 gezeigten Komplexes **45**, jedoch liegt eine Fehlordnung eines Phenylringes vor. Wie in Abb. 96 gezeigt, kann der zweite Phenylring an C8 entweder um ca. 79° (C9-C8-C21-C22) oder um 170° (C9-C8-C21A-C22A) gegenüber dem ersten Ring verkippt sein.

Zusammenfassend ist der allgemeine Weg zu Bis(aryl)allenyliden-(tetracarbonyl)(phosphan)-Komplexen über eine nachträgliche Einführung des Phosphan-Liganden nicht ohne weiteres gangbar. Als Alternative wurde somit ein Weg über die Vorverlagerung der Phosphan-Einführung gewählt.

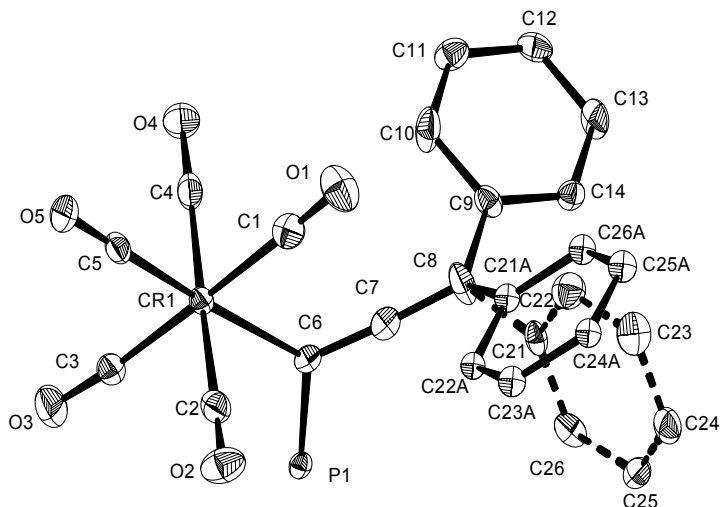


Abb. 96: ORTEP von Verbindung 45 im Einkristall (H-Atome und die Phenylringe des PPh₃ wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Syntheseweg ausgehend von Pentacarbonyl(phosphan)chrom-Komplexen

Für die Synthese von Phosphan-substituierten Vinylidenkomplexen des Chroms und Wolframs entwickelte S. Hagmayer im Jahr 2007 einen Weg, der von Pentacarbonyl(phosphan)metall-Komplexen^[126] ausgeht. Aus diesen wurde photochemisch ein *cis*-ständiger CO-Ligand entfernt und anschließend an der freien Koordinationsstelle der Vinylidenligand aufgebaut (vgl. Abb. 97).

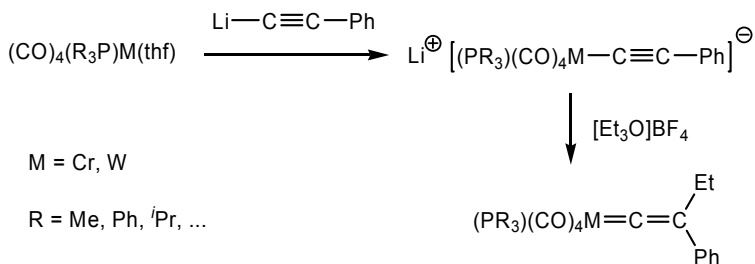


Abb. 97: Synthese von Tetracarbonyl(phosphan)vinyliden-Komplexen nach S. Hagmayer^[126].

Der gewählte Syntheseweg hat den Vorteil, dass er sich für unterschiedliche Phosphane eignet. Es wurden jedoch die Vinyliden-Komplexe stets als *cis/trans*-Isomerengemischen erhalten.

Zur Darstellung der Phosphan-stabilisierten Bis(aryl)allenyliden-Komplexe wurde also, in Zusammenführung der Methoden von H. Fischer et al.^[20] und S. Hagemayer^[126], 3,3-Diphenylprop-1-in-3-ol mit 2.4 Äquivalenten *n*-Butyllithium bei -80 °C in THF zweifach deprotoniert. Parallel dazu wurde der entsprechende Pentacarbonyl(phosphan)chrom-Komplex in THF bei -20 °C bestrahlt und zum Tetracarbonyl(phosphan)(THF)-Komplex umgesetzt. Hierbei erfolgt die Bildung des Trimethylphosphan(tetracarbonyl)-Komplexes um ein vielfaches schneller als die des entsprechenden PPh₃-Komplexes. Dies liegt vermutlich im unterschiedlichen sterischen Anspruch der Phosphane begründet. Der erhaltene Tetracarbonyl-Komplex wurde schließlich zur Lösung des deprotonierten Propargylalkohols gegeben, wobei eine tiefbraune Lösung des dianionischen Alkynylmetallats entstand (vgl. Abb. 98).

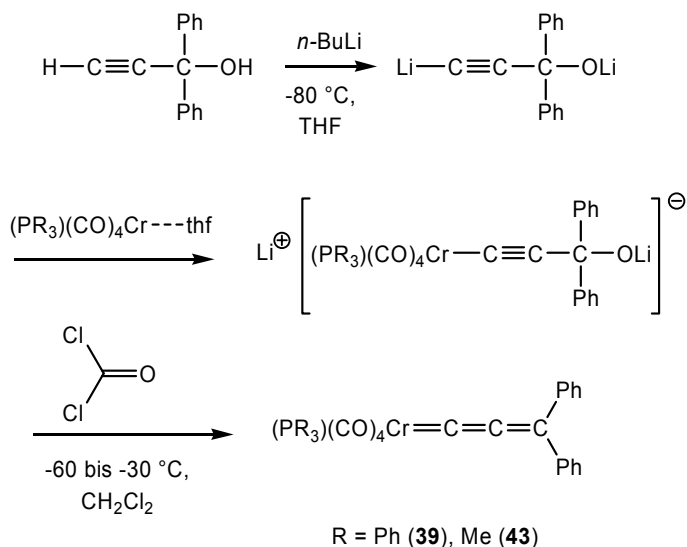


Abb. 98: Synthese von Tetracarbonyl(phosphan)(bis(phenyl)allenyliden)-Komplexen.

Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die Metallate mit einer auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlten Phosgen-Lösung in CH_2Cl_2 umgesetzt. Mit steigender Temperatur (ab ca. $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) entwickelte die Lösung die für Bis(aryl)allenyliden-Komplexe typische tiefblaue Farbe. Nach Fällen von LiCl mit einem Pentan/Diethylether-Gemisch wurde über SiO_2 filtriert. Durch Entfernung des Lösungsmittels bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum und Chromatographie an SiO_2 bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Trimethylphosphan-Komplexes **43** mit 70% und Verbindung **39** mit 40% Ausbeute erhalten. Die geringere Ausbeute an **39** liegt vermutlich im sterischen Anspruch des Triphenylphosphans begründet, wodurch die Reaktion zum Alkynylmetallat nur sehr langsam und im Rahmen der Reaktionsdauer unvollständig verläuft.

Die Produkte weisen in den IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils 2 Signalsätze auf. Daraus konnte auf das Vorliegen von Gemischen des *cis*- und *trans*-Isomers geschlossen werden. Anhand der NMR-Daten kann bei beiden Komplexen ein *cis/trans*-Verhältnis von etwa 2:1 berechnet werden. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretisch ermittelten relativen Energien der Isomere (siehe Seite 106), wonach die *cis*-Anordnung die thermodynamisch günstigere Konformation sein sollte. Selbst durch Säulenchromatographie von **46** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit unpolaren Laufmitteln (Pentan: Et_2O = 39:1) war keine vollständige Trennung in die einzelnen Isomere möglich. Es gelang jedoch eine Teilanreicherung: im Frontbereich der Produktbande lag hauptsächlich das *cis*-Isomer vor, am Ende der Produktbande ein Isomerenverhältnis von etwa 1:1. Damit konnten die IR-Daten der jeweiligen Isomere zugeordnet werden. Da Verbindung **39** aufgrund des Triphenylphosphanliganden eine noch höhere Löslichkeit auch in unpolaren Lösungsmitteln aufwies, konnte keine Anreicherung der Isomeren erreicht werden. Denkbar wäre allerdings auch eine rasche Isomerisierung und damit schnelle Gleichgewichtseinstellung.

Da die Darstellung Phosphan-stabilisierter Bis(phenyl)allenyliden-Komplexe also auf diesem Weg gelang sollte anschließend überprüft werden, ob Donor-substituierte Bis(aryl)allenyliden-Komplexe ebenso zugänglich sind.

Donor-substituierte Bis(aryl)allenyliden-Komplexe mit Phosphan-Liganden

Unter Verwendung des entsprechenden 4,4'-Bis(dimethylamino)-substituiertem Propargylalkohol ließ sich, ausgehend von den bereits oben verwendeten Tetracarbonyl(phosphan)chrom-THF-Komplexen, eine Synthese für π -Donor-substituierten Bis(aryl)allenylidenkomplexe formulieren. Wie bei der Synthese der vergleichbaren Pentacarbonylchrom-Komplexe führte die Reaktion des THF-Komplexes mit dem Propargylalkohol direkt zur Bildung des Allenyliden-Komplexes (siehe Abb. 99). Die Reaktion verlief dabei vermutlich über einen η^2 -koordinierten Alkin-Komplex, der in einen Vinylidenkomplex umlagern kann. Letzterer eliminiert schließlich basenkatalysiert H_2O unter Ausbildung der Produktkomplexe **47** und **48** als tiefviolette Lösungen.

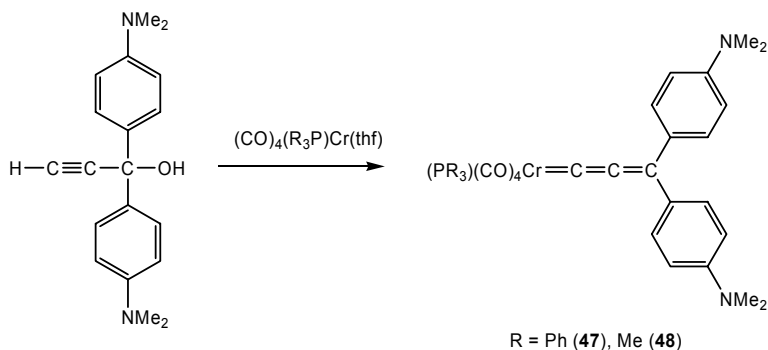


Abb. 99: Darstellung π -Donor-substituierter Tetracarbonyl(phosphan)allenyliden-Komplexe.

Bei der Reaktion war, wie schon bei den vorangegangenen Synthesen, eine deutlich langsamere Reaktion des Triphenylphosphan-Komplexes im Vergleich zum Trimethylphosphan-Komplex zu beobachten. Die Produkte ließen sich anschließend säulenchromatographisch reinigen und in Ausbeuten von 44% (**47**) bzw. 83% (**48**) analytisch rein erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten wiesen im Gegensatz zu den Komplexen **39** und **43** nur einen Signalsatz auf. Lediglich das *cis*-Isomer konnte nachgewiesen werden.

Bereits bei der Variation des Lösungsmittelverhältnisses von Petrolether und THF zeigten diese Verbindungen eine ausgeprägte Solvatochromie. So bildete

beispielsweise Verbindung **48** in THF eine violette, in Petrolether eine grüne Lösung.

Auf diesem Weg sind also isomerenreine, π -Donor-substituierte *cis*-Allenyliden(tetracarbonyl)(phosphan)-Komplexe zugänglich.

3.3.4. Bis(aryl)allenyliden-Komplexe mit zweizähligen Liganden

Bis(aryl)allenyliden-Komplexen, welche zwei Phosphanliganden tragen, sollten den Berechnungen zufolge eine noch geringere Reaktivität als die entsprechenden Monophosphan-Komplexe gegenüber Nukleophilen aufweisen. Um solche Komplexe darzustellen, wurde als Ausgangsverbindung $[(CO)_4Cr(dppe)]$ gewählt.

Die photochemische Umsetzung der Verbindung bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in THF führte zur Bildung von Tricarbonyl(dppe)(THF)chrom. Die Reaktion verlief deutlich langsamer als die Bestrahlung der bisher verwendeten Pentacarbonyl(phosphan)-Komplexe und war erst in etwa 3 bis 4 Stunden vollendet.

Bei der Reaktion des so erhaltenen Tricarbonyl-Komplexes mit doppelt deprotoniertem 3,3-Diphenylprop-1-in-3-ol wurde im Verlauf einiger Stunden eine Verschiebung der IR-Banden zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Dies deutete auf die Entstehung des dianionischen Alkynyl-Komplexes hin. Die Entfernung des Lösungsmittels, Zugabe einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Phosgen-Lösung in Dichlormethan und langsame Erhöhung der Temperatur führte jedoch nicht zur Bildung des gewünschten Allenyliden-Komplexes **40** (vgl. Abb. 100). Die Lösung verfärbte sich langsam ins Gelbgrüne und ein farbloser Niederschlag fiel aus.

Im IR-Spektrum war daraufhin lediglich der Edukt-Komplex $[(CO)_4Cr(dppe)]$ nachzuweisen, welcher auch nach säulenchromatischer Reinigung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zu 13% rückgewonnen werden konnte. Da diese Verbindung nach der Bestrahlung kaum nachzuweisen war, war vermutlich ein intermediär entstandenes Zwischenprodukt bei der Reaktion mit Phosgen zerfallen. Das dabei frei werdende CO reagierte dann vermutlich mit dem Metallat zu $[(CO)_4Cr(dppe)]$ weiter.

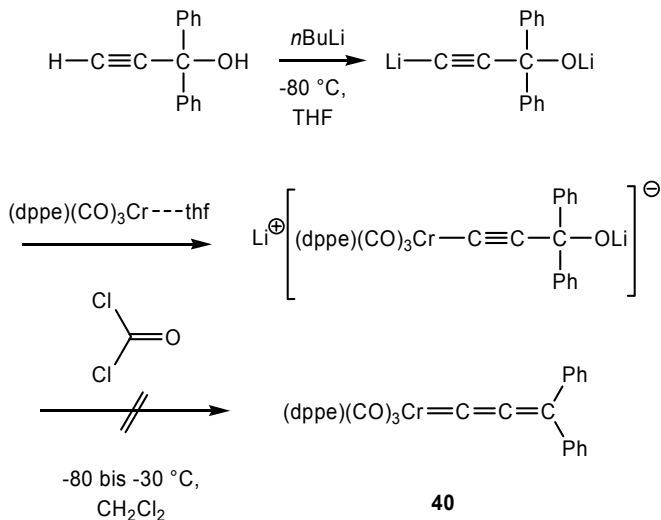


Abb. 100: Versuchte Synthese von Bis(phenyl)allenyliden-Komplexen mit Tricarbonyl(dppe)chrom-Fragment.

Eine mögliche Erklärung für die Zersetzung wäre auch ein elektrophiler Angriff, zum Beispiel durch Phosgen, am C_β-Atom des Alkynylmetallats. Insbesondere durch die drastisch erhöhte Elektronendichte am Metall könnte diese Reaktion gegenüber dem Angriff am Sauerstoff begünstigt sein. Der dabei intermediär entstehende Vinylidenkomplex wäre vermutlich unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil und würde unter teilweiser Rückbildung des Eduktes zerfallen.

Auf diesem Weg war also die Synthese von Verbindung **40** nicht möglich.

Donor-substituierte Bis(aryl)allenyliden(dppe)-Komplexe

Die Synthese der π-Donor-substituierten Allenyliden-Komplexe **47** und **48** verlief, im Gegensatz zur obigen Reaktion, nicht über ein Alkynylmetallat, sondern über ein η²-Alkinkomplex, der zum Vinylidenkomplex umlagert und anschließend H₂O eliminiert. Da in diesem Fall kein reaktives Elektrophil anwesend war, könnte die Darstellung des entsprechenden Komplexes mit einem (CO)₃(dppe)Cr-Fragment gelingen.

Hierzu wurde frisch hergestellter $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Cr}(\text{THF})$ -Komplex mit einer äquimolaren Menge an 3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)prop-1-in-3-ol umgesetzt. Bereits innerhalb von 10 Minuten konnte eine Farbänderung von rot nach braun festgestellt werden. Die Entstehung des η^2 -koordinierten Alkinkomplexes konnte anhand der Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen beobachtet werden. Beim Rühren bei Raumtemperatur fand nachfolgend innerhalb von 8 bis 10 Stunden die Umlagerung zum Allenyliden-Komplex statt. Dabei bildete sich eine tiefgrüne Lösung und die Absorptionen im IR-Spektrum verschoben sich abermals zu kleineren Wellenzahlen, ausgelöst durch die erhöhte Elektronendonorkapazität des Allenylidenliganden. Diese Reaktion konnte in weiteren Ansätzen durch Zugabe von ein bis zwei Tropfen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) beschleunigt werden. Dadurch war innerhalb von 30 Minuten das Ende der Reaktion zu erreichen.

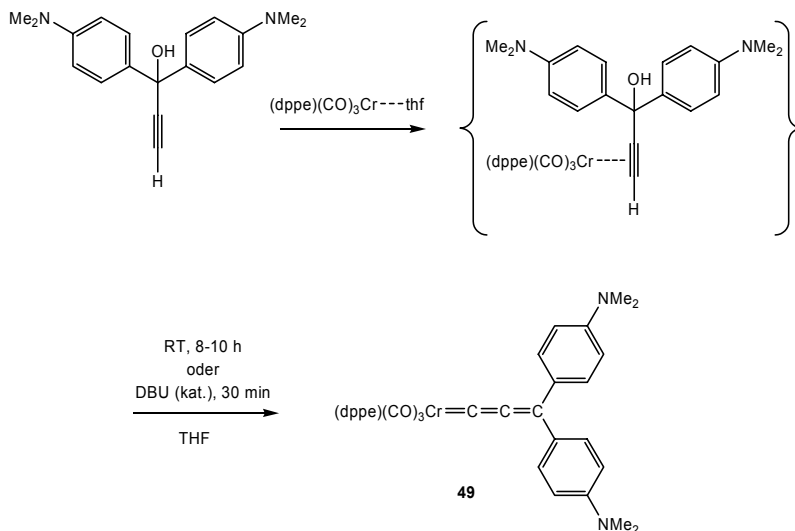


Abb. 101: Synthese des Allenyliden-Komplexes **49**.

Die Reinigung der Verbindung **49** (vgl. Abb. 101) gestaltete sich jedoch schwierig. Eine Säulenchromatographie über SiO_2 führte auch bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) nur zur Zersetzung unter einer violetten Einfärbung des

Säulenmaterials. Lediglich geringe Mengen des Eduktkomplexes $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{dppe})$ konnten zurückgewonnen werden.

Da eine Protonierung des elektronenreichen Komplexes **49** durch das saure Kieselgel plausibel erschien, wurde über neutrales Aluminiumoxid chromatographiert. Obwohl dabei eine grüne Fraktion eluierte, stellte sich diese wiederum als $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{dppe})$ mit wenigen Verunreinigungen heraus. Vor allem konnten nicht die typischen Signale der Kumulen-Kohlenstoffatome und der Dimethylamino-Protonen in den NMR-Spektren gefunden werden.

Eine Aufreinigung durch zügige Filtration über Kieselgur ermöglichte zumindest eine IR- und massenspektrometrische Analyse des Rohprodukts, welche auf die Zusammensetzung von **49** hindeutete.

Insgesamt bieten sich Tricarbonyl(dppe)chrom-Fragmente jedoch nicht in dem erhofften Maße zum Aufbau von Bis(aryl)allenyliden-Komplexen an. Dies liegt vor allem an der Instabilität gegenüber der bei der Säulenchromatographie verwendeten Materialien, wodurch eine Darstellung analysenreiner Substanzen erschwert wird.

3.3.5. Eigenschaften der Komplexe

Neben der Entwicklung von Synthesewegen waren vor allem die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der neuen Komplexe von Interesse. Zudem galt es, die Stabilität der Verbindungen in Hinsicht auf thermische Zersetzung abzuschätzen.

NMR-spektroskopische Eigenschaften

Die Resonanzen der Kumulenkettens-C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren, insbesondere die des C_α -Atoms, hängen stark von der Co-Ligandensphäre ab. In Tabelle 16 sind diese Werte für eine Reihe von Komplexen des Typs $[\text{M}]=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-R})_2$ dargestellt.

Besonders auffällig ist der Einfluss der *cis/trans*-Isomerie auf das Signal des C_α -Atoms. Das Vorhandensein eines *cis*-ständigen Phosphanliganden führt zu einer Hochfeldverschiebung, die vor allem bei den nicht-donorsubstituierten Komplexen bis zu etwa 90 ppm betragen kann (**33** \rightarrow *cis*-**39**).

Verbindung	[M]	R	C_α	C_β	C_γ	
33 ^[20]	(CO) ₅ Cr	H	334.2	142.0	156.2	
39	PPh ₃ (CO) ₄ Cr	H	246.6 (<i>cis</i>)	314.6 (<i>trans</i>)	*	*
46	PMe ₃ (CO) ₄ Cr	H	249.5 (<i>cis</i>)	314.8 (<i>trans</i>)	*	*
41 ^[20]	(CO) ₅ Cr	NMe ₂	261.0	126.9	159.0	
47	PPh ₃ (CO) ₄ Cr	NMe ₂	234.8 (<i>cis</i>)	111.8	153.0	
48	PMe ₃ (CO) ₄ Cr	NMe ₂	241.2 (<i>cis</i>)	111.2	152.2	

Tabelle 16: Ausgewählte ¹³C-NMR-Resonanzen (in ppm). Die mit * markierten Werte konnten aufgrund von Überlagerung mit Aryl-Signalen nicht eindeutig zugewiesen werden.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Im IR-Spektrum besitzen *cis*-Tetracarbonylchrom-Komplexe im Bereich von 1800 bis 2100 cm⁻¹ bis zu vier Banden, welche den vier IR-erlaubten $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zugeordnet werden können^[127] (vgl. Abb. 102). Meist können allerdings nur drei dieser Banden aufgelöst werden.

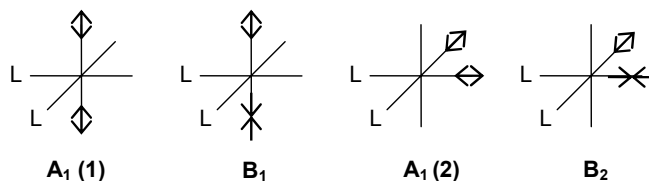


Abb. 102: $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in *cis*-Tetracarbonyl-Komplexen^[127].

Trägt die Verbindung zusätzlich einen Allenyliden-Liganden, so ist zudem eine $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung zu beobachten. In Tabelle 17 sind die IR-Daten der synthetisierten *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe derjenigen von literaturbekannten Substanzen gegenübergestellt.

Im Vergleich zu Amino-substituierten Komplexen^[83] ist die B_1 -Bande der Bis(aryl)allenyliden-Komplexe hypsochrom verschoben. Begründet ist dies in der geringeren Donor-Kapazität der terminalen Substituenten. Die Elektronendichte am Metallzentrum ist dadurch geringer, und die CO-Bindung

der Carbonylliganden wird gestärkt. Dieser Effekt ist besonders im Fall der Bis(phenyl)allynyliden-Komplexe **39** und **46** ausgeprägt.

<i>Verbindung</i>	$\nu(\text{CO})-$ $A_1 (I)$	$\nu(\text{CO})-$ B_1	$\nu(\text{CCC})$
$(\text{PMe}_3)(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}^{[83]}$	2026	1893	1950
$(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}^{[83]}$	2034	1903	1956
39	2031	1942	1894
46	2028	1934	1904
47	2013	1921	n.b.
48	2012	1917	n.b.

Tabelle 17: Ausgewählte IR-Daten von *cis*-Tetracarbonyl(allynyliden)chrom-Komplexen (in cm^{-1}).

Erwartungsgemäß sollte sich beim Übergang von Pentacarbonyl- zu Tetracarbonyl(phosphan)-Komplexen die $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung bathochrom verschieben, da die Alkynylgrenzform an Bedeutung verlieren sollte. Entsprechend ist die $\nu(\text{CCC})$ -Bande der Verbindungen *cis*-**39** und *cis*-**46** bei ca. 1900 cm^{-1} zu beobachten. Der Austausch eines CO- gegen einen Phosphan-Liganden führt also zu einer Verschiebung von etwa 50 cm^{-1} hin zu längeren Wellen.

Bei den π -Donor-substituierten Komplexen **47** und **48** konnte die Kumulenschwingung nicht aufgelöst werden – vermutlich liegt sie unter der B_1 -Bande. Gegenüber den Komplexen **39** und **46** sollte sie bei höheren Energien zu finden sein.

UV/vis-spektroskopische Eigenschaften

Aufgrund des schon während der Synthese auffälligen solvatochromen Verhaltens der Tetracarbonyl(phosphan)komplexe **47** und **48** war eine genauere Betrachtung der UV/vis-Spektren dieser Verbindungen von Interesse. Zum Vergleich wurden zusätzlich die UV/vis-Spektren der literaturbekannten Verbindung **41** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen. Da sich

die Bandenlagen der Komplexe **47** und **48** größtenteils gleichen, werden im Folgenden nur die Komplexe **41** und **48** verglichen.

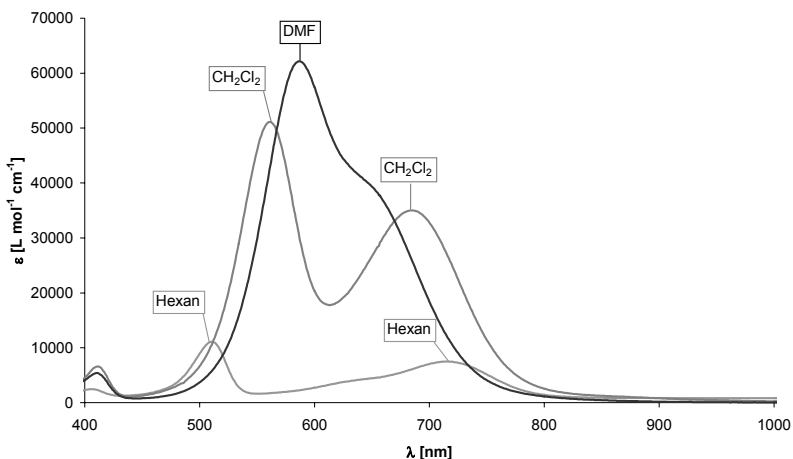


Abb. 103: UV/vis-Spektren von **41** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

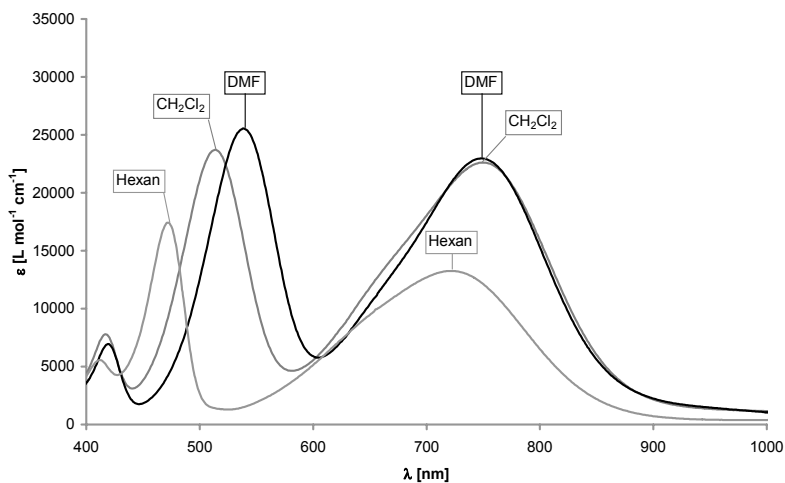


Abb. 104: UV/vis-Spektren von **48** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Beide Verbindungen weisen im Bereich von 400 bis 1000 nm mindestens drei Absorptionsbanden auf (vgl. Abb. 103 und Abb. 104). Dabei fällt sofort auf, dass

die längstwellige Absorption von **41** mit zunehmender Polarität hypsochrom, die darauffolgende Bande dagegen bathochrom verschoben wird (vgl. Abb. 103). Da sich die Absorptionsbanden teilweise überlappen wurde die genaue Lage der Maxima durch Fitten mit dem Programm *Peakfit*^[120] ermittelt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 18 aufgetragen.

<i>Verbindung</i>	λ [nm] (Hexan)	λ [nm] (CH ₂ Cl ₂)	λ [nm] (DMF)	ΔE Hexan- CH ₂ Cl ₂	ΔE Hexan- DMF
41	718	685	652	+8.0	+16.9
	511	561	582	-20.9	-28.6
47	723	748	746	-5.5	-5.1
	471	523	548	-25.3	-35.7
48	722	750	748	-6.2	-5.8
	472	514	539	-20.7	-31.5

Tabelle 18: UV/vis-spektroskopische Daten von **41**, **47** und **48** mit Energieunterschieden in kJ/mol.

<i>Nummer</i>	λ [nm]	<i>Oszillatorstärke</i>	<i>Übergang (Anteil)</i>
1	933.03	0.0016	HOMO→LUMO (92%)
2	619.59	0.0	HOMO-3→LUMO (99%)
3	583.94	0.5047	HOMO-1→LUMO (65%)
4	533.22	0.4984	HOMO-2→LUMO (76%)
5	429.87	0.0042	HOMO-4→LUMO (63%)
6	418.55	0.0002	HOMO-5→LUMO (80%)

Tabelle 19: Berechnete Übergänge für Verbindung **41** (aus TDDFT-Berechnungen).

Durch TDDFT-Rechnungen wurden die ersten sechs Übergänge mitsamt Oszillatorstärke und Orbitalanteilen für Verbindung **41** berechnet (vgl. Tabelle 19): der HOMO-LUMO-Übergang weist – wie bei Allenyriden-Komplexen üblich – eine sehr geringe Oszillatorstärke auf. Stattdessen besitzt die erste erlaubte Anregung einen großen HOMO-1→LUMO-Anteil (vgl. auch Abb. 105) und stellt damit einen MLCT-Übergang dar. Die energetisch zweithöchste

erlaubte Anregung findet fast vollständig im π -System der Aryl-Substituenten statt (HOMO-2 \rightarrow LUMO).

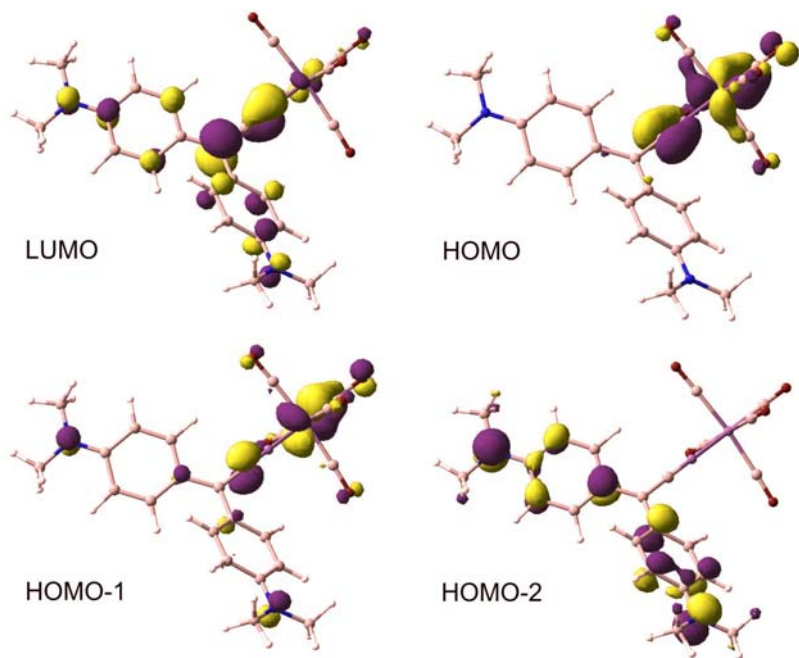


Abb. 105: Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung 41.

Die längstwelligen Absorptionen des Phosphan-haltigen Komplexes **48** verschieben sich dagegen beide mit zunehmender Lösungsmittel-Polarität (siehe Tabelle 18) bathochrom. Die entsprechenden Anregungen sind vergleichbar mit denen von Verbindung **41**, mit Ausnahme des HOMO-2 \rightarrow LUMO-Anteils, da das HOMO-2 fast ausschließlich am Metall lokalisiert und nicht an den erlaubten Übergängen beteiligt ist (vgl. Tabelle 20). Die Anregung niedrigster Energie findet vom vorwiegend am Metall lokalisierten HOMO-1 in das Ligand-lokalisierte LUMO statt (siehe auch Abb. 106), entspricht also einem MLCT-Übergang. Der energetisch nächsthöhere Übergang ist – wie auch bei Verbindung **41** – von zwei, hauptsächlich am π -System der Arylsubstituenten lokalisierten, Orbitalen (HOMO-3 und LUMO) dominiert.

Nummer	λ [nm]	Oszillatorstärke	Übergang (Anteil)
1	987.66	0.0064	HOMO→LUMO (79%)
2	730.99	0.0	HOMO-2→LUMO (98%)
3	598.38	0.5183	HOMO-1→LUMO (56%)
4	533.44	0.4071	HOMO-3→LUMO (78%)
5	442.74	0.0163	HOMO4→LUMO (70%)
6	415.34	0.0052	HOMO-5→LUMO (86%)

Tabelle 20: Berechnete Übergänge für Verbindung 48 (aus TDDFT-Berechnungen).

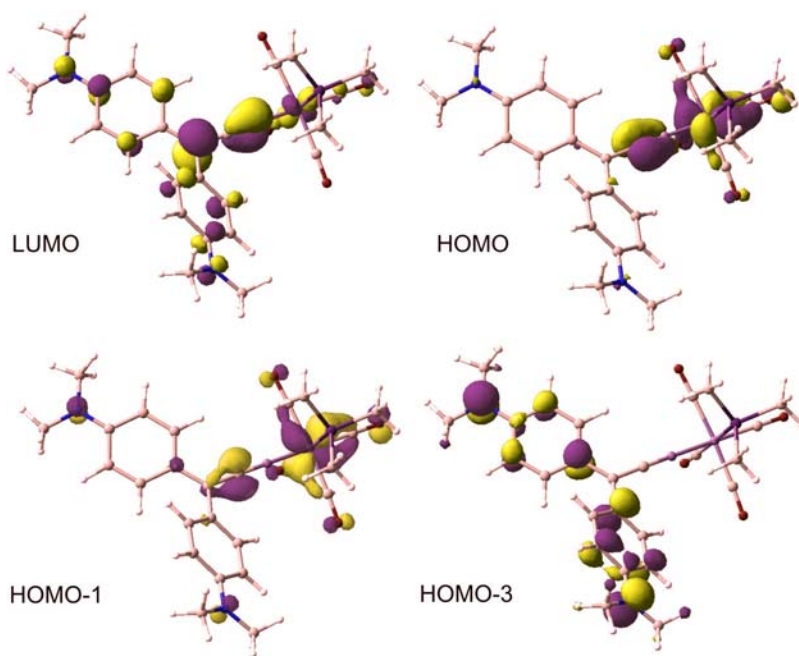


Abb. 106: Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung 48.

Die Einführung eines *cis*-ständigen Phosphanliganden führt (im Vergleich zu Komplex 41) zu keiner großen Änderung bei dieser Anregung – lediglich eine hypsochrome Verschiebung um 43 bis 47 nm (je nach Lösungsmittel; entspricht 16.4 bis 19.5 kJ/mol) ist zu beobachten. Begründet ist diese Verschiebung in der Erhöhung der energetischen Lage der Orbitale, wobei das zum Teil am

Metallligand-Fragment lokalisierte LUMO deutlich stärker beeinflusst wird als das rein am Liganden lokalisierte HOMO-3.

Im Vergleich dazu ist der Einfluss des Phosphanliganden auf den MLCT-Übergang deutlich größer – er bewirkt eine Umkehrung der Solvatochromie. Während diese Bande in Komplex **41** eine deutlich negative Solvatochromie aufweist, ist bei Verbindung **48** eine schwach positive Solvatochromie zu beobachten. Der Grund hierfür ist in der erhöhten Elektronendichte am Metall zu suchen. Die mesomere Alkynylgrenzform verliert an Bedeutung und die Kumulen-Grenzform gewinnt an Gewicht. Der Grundzustand ist in Komplex **48** also deutlich unpolarer und wird daher durch das polare Lösungsmittel weniger stark stabilisiert. Dieser Effekt ist so groß, dass offensichtlich der angeregte Zustand von **48** polarer als der Grundzustand ist.

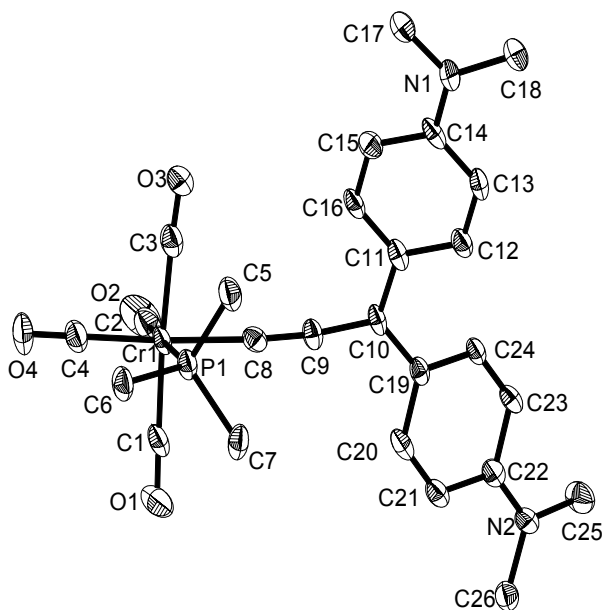


Abb. 107: ORTEP von Verbindung **48** im Einkristall, ohne H-Atome.

Strukturelle Eigenschaften

Von Komplex **48** konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse tauglicher Einkristall gezüchtet werden. In Abb. 107 (Seite 123) ist die Struktur von **48** dargestellt, jedoch ist die Qualität des Datensatzes aufgrund von fehlgeordnetem Dichlormethan, welches mitkristallisiert ist, gering. Da die Fehlordnung jedoch auf das Lösungsmittelmolekül beschränkt ist, lassen die Fehler der Atomkoordinaten des Komplexmoleküls dennoch genauere Diskussionen zu.

Da insbesondere der Vergleich mit entsprechenden Pentacarbonylchrom-Komplexen von Interesse war, wurde die literaturbekannte Verbindung **41**^[20] hergestellt und daran ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (siehe Abb. 108).

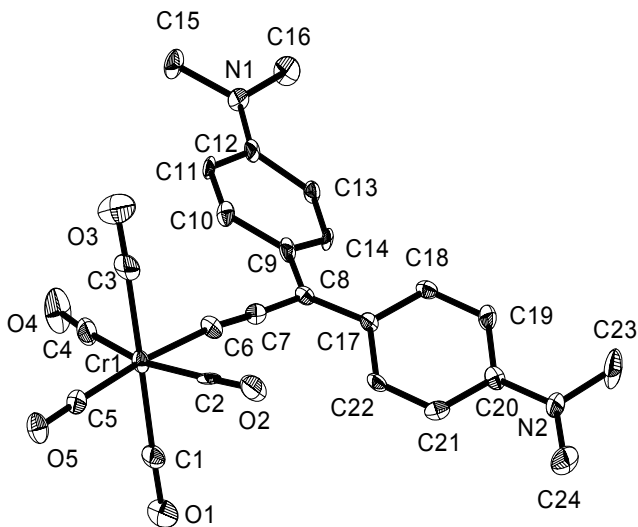


Abb. 108: ORTEP von Verbindung **41** im Einkristall, ohne H-Atome (eines von drei Molekülen der asymmetrischen Einheit).

In Tabelle 21 sind die wichtigsten Bindungslängen der beiden Komplexe sowie von Verbindung **33** dargestellt. Komplex **41** kristallisiert mit drei Molekülen pro

asymmetrischer Einheit, wodurch die drei unterschiedlichen Werte der Bindungslängen zu erklären sind.

Verbindung	Cr-C α	C α -C β	C β -C γ	M-CO $_{trans}$	M-CO $_{cis}$
33 ^[20]	1.931(2)	1.249(3)	1.358(3)	1.912(3)	1.896 – 1.915
41	2.012(6)	1.233(9)	1.400(8)	1.875(7)	1.883 – 1.910
	2.021(6)	1.227(9)	1.412(9)	1.859(6)	
	2.017(7)	1.233(9)	1.419(8)	1.870(7)	
48	1.974(6)	1.230(9)	1.401(8)	1.860(8)	1.890(8)
				(Cr1-C2)	
				1.872(7)	1.895(8)
				(Cr1-C4)	

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen in Å.

Die Bindungsalternanz nimmt von **33** nach **41** zu, begründet in der hohen π -Donor-Stärke der *trans*-ständigen Dimethylamino-Gruppen. Diese verleihen der Alkynylgrenzform größere Bedeutung, wodurch sich die Bindungslängen denen eines Alkynylkomplexes annähern. Ebenfalls nimmt der *trans*-Einfluss des Allenylidenliganden zu, wodurch die Cr-C-Bindung zum *trans*-ständigen CO in Verbindung **41** deutlich kürzer sind als in **33**. Im Gegensatz dazu weisen die Cr-C-Abstände zu den *cis*-ständigen CO-Liganden innerhalb der Fehlergrenzen keinen Unterschied auf.

Die Einführung eines Phosphanliganden in *cis*-Position (**41** \rightarrow **48**) führt, wie erwartet, zu einer Reduzierung der Bindungsalternanz, da das Metallligand-fragment zu einem schwächeren Akzeptor wird. Die Kumulen-Grenzform (vgl. Abb. 12, Seite 11) nimmt daher an Bedeutung zu. Die Verkürzung der Cr-C α -Bindung um (im Schnitt) 0.043 Å liegt dabei außerhalb der dreifachen Standardabweichung und kann somit als signifikanter Einfluß des Phosphanliganden gewertet werden. In den restlichen Abständen entlang der Kumulenkette hingegen ist innerhalb der Fehlergrenzen kein Unterschied erkennbar.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität

Unter allen Eigenschaften der Allenyliden-Komplexe mit Phosphan-Co-Liganden war die Erhöhung der thermischen Stabilität von besonderem Interesse. Um diese abzuschätzen wurden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ THF-Lösungen ähnlicher Konzentration des Pentacarbonyl-Komplexes **33** und des Tetracarbonyl(trimethylphosphan)-Komplexes **48** hergestellt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden in regelmässigen Abständen IR-Spektren aufgenommen. Anhand des Integrals der jeweiligen A_1 -Bande höherer Energie (da sich diese am besten auflösen ließ) wurde die langsame Zersetzung beider Komplexe parallel beobachtet. Die Lösung des Pentacarbonyl-Komplexes **33** hatte sich bereits nach 24 Stunden deutlich von tiefblau nach grün verfärbt hatte, während die Lösung des Phosphan-Komplexes **48** sich farblich kaum geändert hatte. Dies spiegelt sich auch in den relativen Intensitäten der IR-Absorptionen wieder (siehe Abb. 109).

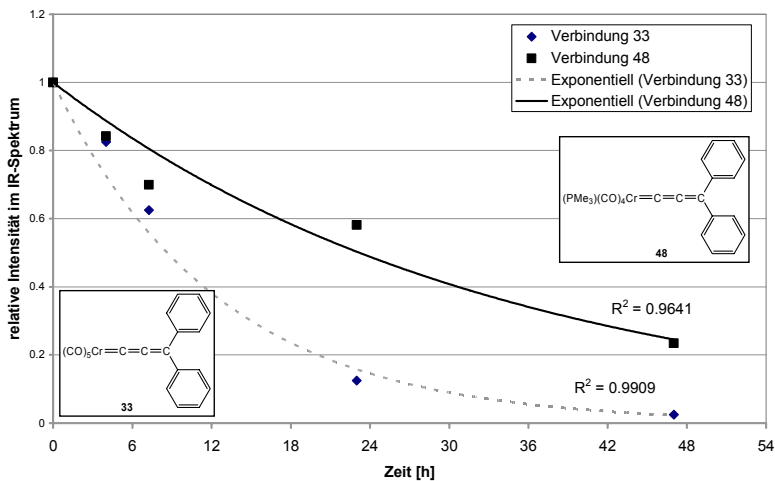


Abb. 109: Thermische Zersetzung der Allenylidenkomplexe **33** und **48**.

Während bei Verbindung **33** nach 24 Stunden die Konzentration auf unter 20 Prozent des Startwerts gesunken war, lagen nach demselben Zeitraum noch etwa 50 Prozent von Verbindung **48** vor. Aus den exponentiellen

Fitgleichungen ließen sich approximative Halbwertszeiten der Komplexe unter diesen speziellen Bedingungen ermitteln. Im Fall von Verbindung **33** lag diese bei $t_{1/2} \approx 8.5$ h, während sie bei Komplex **48** mit $t_{1/2} \approx 23$ h fast dreimal so hoch war. Selbst in Anbetracht der relativ großen Fehler der Methode kann man den Phosphan-substituierten Bis(aryl)allenyliden-Komplexen eine deutlich höhere thermische Stabilität bescheinigen.

3.3.6. Zusammenfassung

Die theoretischen Berechnungen zu Bis(aryl)allenyliden-Komplexen wiesen darauf hin, dass die Einführung von Elektronen-schiebenden Co-Liganden die Elektrophilie des Allenylidenliganden erniedrigen sollte. Die nachträgliche Substitution eines CO-Liganden gegen ein Phosphan war jedoch aufgrund der hohen Elektrophilie der Kumulen-Kette nicht möglich. Statt dessen konnten, ausgehend von Tetracarbonyl(phosphan)chrom(thf), eine Reihe neuer Bis(aryl)allenyliden-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei wurde im Fall der unsubstituierten Bis(phenyl)allenyliden-Komplexe jeweils ein *cis/trans*-Isomerengemisch erhalten.

Weitergehende Untersuchungen bestätigten anschließend die erhöhte Stabilität solcher Komplexe gegenüber Zersetzung in Lösung bei Raumtemperatur. Dabei konnte eine etwa dreimal höhere Halbwertszeit der entsprechenden PMe_3 -substituierten Verbindungen erreicht werden.

4. Transmetallierungsreaktionen

4.1. Carben-Transmetallierung

4.1.1. Allgemeines

Die Transmetallierung von Carbenliganden ist seit 1970 bekannt. E. O. Fischer berichtete^[128-130] von einer Reaktion, bei der $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{CO})\text{Mo}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl photolysiert wurde. Als Produkt wurde dabei der entsprechende Carben(tetracarbonyl)eisen-Komplex erhalten.

In der Folge erschienen eine Vielzahl^[131] von Arbeiten sowohl zur stöchiometrischen^[131-135] als auch katalytischen^[136, 137] Transmetallierung von Carbenliganden auf Gold^[132, 138-142], Palladium^[131, 135, 141], Platin^[141], Rhodium^[141-143], Cobalt^[133, 142], Silber^[133] und Kupfer^[134, 144]. Dadurch ist die Herstellung von Carben-Komplexen möglich, welche über eine direkte Synthese am gewünschten Metall schwer oder gar nicht zugänglich wären.

Im Arbeitskreis von H. Fischer wurden so beispielsweise Pyrazolylden-Liganden an einem Chrom-Fragment aufgebaut und anschließend auf die späten Übergangsmetalle Palladium, Platin und Gold transmetalliert^[145]. Einige der dabei erhaltenen Komplexe wiesen eine vielversprechende katalytische Aktivität bei C-C-Kupplungsreaktionen wie der Mizoroki-Heck-Reaktion auf.

4.1.2. Vorüberlegung

Die stöchiometrische Carben-Transmetallierung bietet einen Zugang zu Komplexen später Übergangsmetalle mit ungewöhnlichen N-heterocyclischen Carben-Liganden, da die gut bekannten Syntheserouten für Chrom- und Wolframpentacarbonyl-Komplexe genutzt werden können. Aus diesem Grund ist das Interesse an der Transmetallierung der in Abschnitt 2.4 erhaltenen und weiterer ähnlicher Carben-Liganden groß, insbesondere, da über das Potenzial dieses Liganden-Typs als Zuschauerliganden in der Katalyse nur wenig bekannt ist.

4.1.3. Synthese weiterer Carben-Komplexe

Synthese von Pyrimidinyliden-Komplexen

Um eine größere Bandbreite an unterschiedlich substituierten Pyrimidinyliden-Komplexen, wie sie in Abschnitt 2.4 erhalten worden sind, für Transmetallierungsreaktionen zur Verfügung zu haben, wurde analog einer literaturbekannten Syntheseroute^[146, 147] vorgegangen.

Ausgegangen wurde dabei von Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexen, welche auf einfachem Weg durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit lithiierten Alkinen und anschließende Alkylierung erhalten werden können^[148-151].

Die Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexe wurden in THF mit einem geringen Überschuss eines freien Amidins versetzt. Im Fall des Methoxy- und Methylthio-substituierten Amidins wurde dieses zuvor durch Deprotonierung des Amidiniumsalzes in die freie Base überführt. Nach Zugabe des Amidins war sofort eine Verfärbung der Lösung von rotviolett nach orangerot zu beobachten. Im IR-Spektrum konnte die Reaktion anhand der Verschiebung der A_1 -Bande von 2068 cm^{-1} nach 2051 bis 2055 cm^{-1} (je nach Substituenten) verfolgt werden (vgl. Abb. 110).

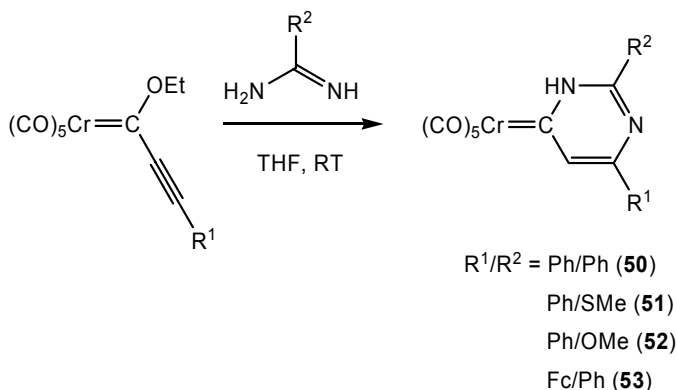


Abb. 110: Umsetzung von Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexen mit Amidinen.

Nach Entfernung des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten so die Pyrimidinyliden-Komplexe **50** bis **53** in guten Ausbeuten erhalten werden.

Synthese von Pyridinyliden-Komplexen

Ein mit den Pyrimidinyliden-Liganden verwandter Carben-Typus sind die Pyridinylidene, von denen eine Reihe von Komplexen, insbesondere des Nickels, Platins und Rhodiums, bekannt sind. Entsprechende Chrom-Komplexe wurden bereits 1974 von Stone et al. dargestellt^[152]. Hierbei wurde das Dianion $[(\text{CO})_5\text{Cr}]^{2-}$ mit 2-Chloro-1-methylpyridinium-tetrafluoroborat umgesetzt und ein 2-Methylpyridinyliden-Komplex in mäßigen Ausbeuten erhalten.

In dieser Arbeit wurde zur Optimierung der Ausbeute ein anderer Weg gewählt. Zunächst wurde 2-Brompyridin bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium lithiiert und dann bei tiefen Temperaturen mit einer vorgekühlten Lösung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ umgesetzt. Der erhaltene anionische 2-Pyridyl-Komplex konnte anschließend mit Methyljodid alkyliert werden (vgl. Abb. 111).

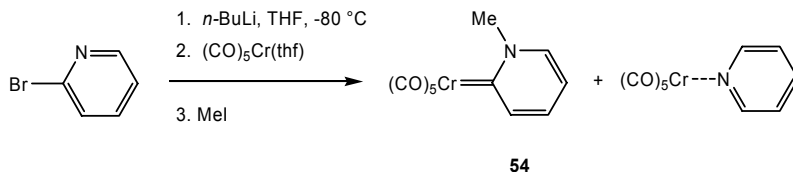


Abb. 111: Synthese von Pyridinyliden-Komplexen.

Als Nebenprodukt wurde stets die literaturbekannte Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{pyr})]$ ^[153] erhalten, welche sich jedoch durch Säulenchromatographie abtrennen ließ. Vermutlich lagert das intermediär entstehende Pentacarbonyl(2-pyridyl)chromat bei höheren Temperaturen unter Abstraktion eines Protons (z.B. aus dem Lösungsmittel) zum N-koordinierten Pyridinkomplex um. Die Ausbeute an Carben-Komplex konnte erhöht werden, indem die Temperatur nach Zugabe des Pentacarbonylchrom(THF)-Komplexes und vor der Alkylierung auf unter $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. Durch diese Vorgehensweise

wurden weniger als 10% des Nebenproduktes erhalten und die Ausbeute des Carben-Komplexes **54** stieg auf 79%.

4.1.4. Transmetallierung von Chrom auf Gold

Die Transmetallierung eines *Pyrimidinyliden*-Liganden auf Gold wurde zeitgleich mit dieser Arbeit von Chaya Maaß untersucht^[154], weswegen hier nur auf die entsprechenden Reaktionen des *Pyridinyliden*-Komplexes **54** eingegangen werden soll.

Die langsame Zugabe einer Lösung von $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ in CH_2Cl_2 zu einer Lösung des Pyridinyliden-Komplexes **54** (ebenfalls in CH_2Cl_2) führte zu einer leichten Entfärbung der Reaktionslösung. Im IR-Spektrum war die Abnahme der Banden von Verbindung **54** zu beobachten. Gleichzeitig entstanden jedoch neue Banden, welche Chromhexacarbonyl und Pentacarbonyl(dimethylsulfid)-chrom zugeordnet werden konnten. Nach vollständigem Verschwinden der Absorptionen von **54** wurde der Reaktionsmischung Diethylether zugesetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Durch Filtration über Kieselgur konnten in Lösung verbliebene Nebenprodukte abgetrennt und anschließend mit CH_2Cl_2 das Produkt vom Kieselgur eluiert werden. Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisieren des gelben Feststoffs aus CH_2Cl_2 lieferte plättchenförmige Kristalle. Die spektroskopischen Daten entsprechen dem in Abb. 112 dargestellten Goldcarben-Komplex **55**.

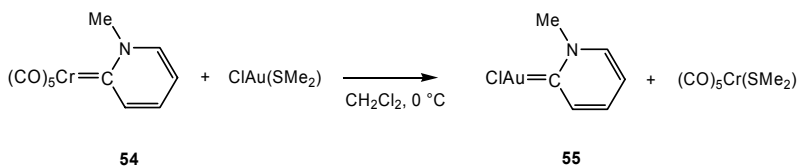


Abb. 112: Transmetallierung von Pyridinyliden-Liganden auf Gold.

Die Konnektivität von **55** konnte zudem anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, jedoch war die Qualität des erhaltenen Datensatzes für eine detaillierte Diskussion der Abstände und Winkel aufgrund der Kristallisation in dünnen Schichten zu gering.

Bemerkenswert ist, dass Komplex **55** in Lösung farblos, im kristallinen Zustand jedoch tief gelb gefärbt ist. Der Grund hierfür ist vermutlich in Kristallpackungseffekten zu suchen.

4.1.5. Berechnungen zum Mechanismus

Vorbemerkung

Der Mechanismus der Carben-Transmetallierungen ist noch nicht vollständig geklärt. Bereits E. O. Fischer schlug einen Verlauf über freie Carbene oder über einen mehrkernigen Übergangszustand vor^[128].

Kreiter und Öfele beobachteten^[155, 156] bei der Thermolyse oder Photolyse von Pentacarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram die Bildung von Biscarben(tetracarbonyl)-Komplexen. Durch Zugabe von Phosphanen konnte diese Reaktion unterbunden werden und es wurden stattdessen die entsprechenden *cis*-Tetracarbonyl(phosphan)carben-Komplexe isoliert. Dies spricht für einen Mechanismus, bei dem zuerst ein *cis*-ständiger Carbonylligand abgespalten wird und das entstandene Tetracarbonyl-Intermediat anschließend mit einem weiteren Carben(pentacarbonyl)-Komplex zum Biscarben-Komplex reagiert. Auch die Dimerisierung von Oxacyclopentylidenen^[157] diente als Beweis dafür, dass die Transmetallierung nicht über freie Carbene verlaufen kann.

Neuere kinetische Untersuchungen bei der Transmetallierung von Pyrazolyliidenen von Pentacarbonylchrom auf Gold^[145, 154] deuten ebenso darauf hin, dass freie Carbene als Intermediat ausgeschlossen werden können, da die Reaktion erster Ordnung bezüglich beider Edukte verläuft. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind also beide Reaktionspartner beteiligt. Als entscheidendes Zwischenprodukt wurde dabei ein Dimetallacyclopropan-Komplex vorgeschlagen, an dem beide Metall-Zentren und das Carben-C-Atom beteiligt sind^[137]. Dimetallacyclopropane konnten bereits 1980 von F. G. Stone bei der Umsetzung von Carben-Komplexen des Mangans mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Komplexen isoliert und charakterisiert werden^[158] (vgl. Abb. 113).

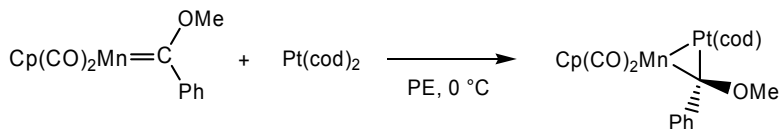


Abb. 113: Beispiel einer Synthese eines Dimetallacyclopropan nach F. G. Stone.

Dass dieser Mechanismus nicht für alle Carben-Transmetallierungen herangezogen werden kann, zeigen die Arbeiten von R. Aumann^[138], welcher *E/Z*-isomerenreine Aminocarben-Komplexe mit Tetrachlorogoldsäure umgesetzt und anschließend in guten Ausbeuten die Gold(I)carben-Komplexe mit identischer *E/Z*-Isomerie erhalten hatte (beispielsweise in Abb. 114 für das *E*-Isomer dargestellt).

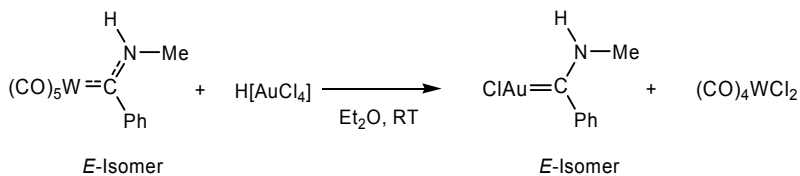


Abb. 114: Synthese von Gold(I)carben-Komplexen unter Isomerieerhaltung.

Die Erhaltung der Isomerie beweist, dass diese Reaktion nicht über eine Dimetallacyclopropan-Zwischenstufe verlaufen kann, denn in dieser wäre das Carben-C-Atom sp^3 -hybridisiert. Dadurch würde die Barriere für die Rotation um die (in Aminocarben-Komplexen) partielle $C_{\text{Carben}}-N$ -Doppelbindung drastisch erniedrigt und so eine freie Rotation der Aminogruppe ermöglicht (siehe Abb. 115a).

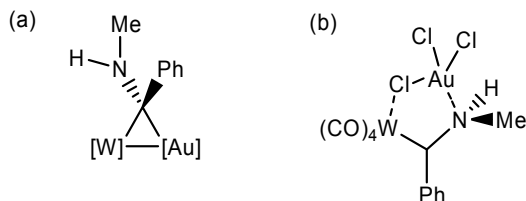


Abb. 115: Mögliche Zwischenstufen bei der Transmetallierung nach R. Aumann.

Statt dessen schlug R. Aumann einen Mechanismus über eine fünfgliedrige Zwischenstufe vor, bei der das Goldatom an das Stickstoffatom der Aminogruppe koordiniert und ein Chloridligand die beiden Metallatome verbrückt (vgl. Abb. 115b).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bisher kein einheitlicher Mechanismus für Carben-Transmetallierungen nachgewiesen werden konnte. Dies liegt vermutlich unter anderem an der Vielfalt möglicher Übergangsmetalle, Substituenten am Carben-C-Atom und Co-Liganden. Die Systeme unterscheiden sich derart in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften, dass mechanistische Überlegungen für ein spezielles System nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar sind.

DFT-Rechnungen zum Mechanismus

Aufgrund der unterschiedlichen denkbaren Reaktionsmechanismen wurde anhand eines Modellsystems die Transmetallierung eines sechsgliedrigen N-heterocyclischen Carbenliganden von Pentacarbonylchrom auf Gold(I) simuliert. Hierfür lagen die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen vor, wodurch ein postulierter Mechanismus mit empirischen Daten vergleichbar wäre. Es sollte nicht nur auf die „wahrscheinlichen“ Mechanismen – über ein Dimetallacyclopropan oder ein ähnliches bimetallisches Zwischenprodukt – eingegangen werden, sondern möglichst auch gezeigt werden, dass die „unwahrscheinlichen“ Mechanismen auch durch die theoretischen Berechnungen ausgeschlossen werden können. Als Modell wurde die Umsetzung von Pentacarbonyl(N-methylpyridin-2-yliden)chrom mit Chloro(dimethylsulfid)-gold (siehe Abb. 112, Seite 132) gewählt, da der übertragene Ligand relativ klein ist und sich so die Rechenzeit minimieren ließ. Zudem konnte ein Vergleich mit den kinetischen Daten von C. Maaß gezogen werden.

Bindungsdissoziationsenergien (BDE)

Um abzuschätzen, welche Liganden vor oder während der Reaktion abgespalten werden können – beispielsweise *cis*-ständige CO-Liganden –

wurden die Bindungsdissoziationsenergien der Eduktkomplexe berechnet und in Tabelle 22 zusammengestellt.

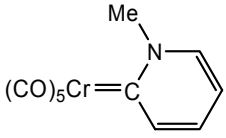
Komplex	dissoziierter Ligand	BDE _{starr} [kJ/mol]	BDE _{relax} [kJ/mol]
 (51)	CO _{cis}	194	150
	CO _{trans}	223	211
	Carben	236	227
(Me ₂ S)AuCl	Me ₂ S	191	189
	Cl ⁻	713	712

Tabelle 22: Bindungsdissoziationsenergien der Edukte bei 0 K im Vakuum.

Die BDE-Werte der CO-Abspaltung von 150 kJ/mol und höher bestätigen die experimentellen Erfahrungen, dass diese Liganden üblicherweise nur unter thermischer oder photochemischer Energiezufuhr abgespalten werden. Da die Transmetallierungen in Abschnitt 4.1.4 schon bei 0 °C ablaufen, kann eine vorangehende Dissoziation eines *cis*-ständigen CO-Liganden ausgeschlossen werden. Die bei der Reorganisation des Komplexfragments [51 - CO] hohe freiwerdende Energie (BDE_{starr} - BDE_{relax} = 44 kJ/mol) dürfte darauf zurückzuführen sein, dass nach Abspaltung des *cis*-ständigen CO-Liganden die N-Methylgruppe sterisch den freiwerdenden Platz einnimmt.

Das Carben ist mit BDE_{relax} = 227 kJ/mol der am stärksten gebundene Ligand des Komplexes, weswegen ein Mechanismus über freie Carbene - wie schon in der Literatur für oxacyclische Carbene belegt - unwahrscheinlich ist.

Berechnungen eines assoziativen Mechanismus

Eine Reaktion über einen assoziativen Mechanismus könnte über unterschiedliche Reaktionspfade verlaufen. So könnte beispielsweise das Gold am Carben-C-Atom oder an einem N-Atom des heterocyclischen Liganden angreifen. Diese beiden Wege wurden für die Modellreaktion anhand von Geometrie-Scans entlang der entsprechenden Abstände durchgeführt.

Die Berechnungen ergaben hierbei, dass eine N-Au-Koordination zu keinem energetischen Minimum führt – im Gegenteil. Das Erzwingen der Koordination führt zu einem Anstieg der Gesamtenergie um 145 kJ/mol. Eine Reaktion über einen Mechanismus wie von R. Aumann vorgeschlagen (vgl. Abb. 115, Seite 134) scheint also in diesem Fall sehr unwahrscheinlich.

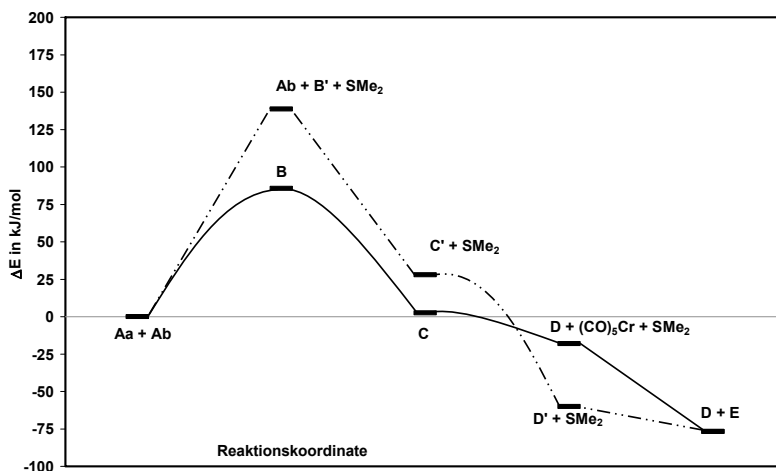


Abb. 116: Relative Energien entlang der Reaktionskoordinate (bei 298 K, im Vakuum).

In Abb. 116 sind die berechneten freien Reaktionsenthalpien entlang der Reaktionskoordinate für zwei weitere in Frage kommende Mechanismen dargestellt. Auf die Einzelschritte beider Mechanismen soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

Ausgehend von den beiden Edukt-Komplexen **Aa** und **Ab** (siehe Abb. 117) wurde ein Geometrie-Scan entlang des Au-C_{Carben}-Abstands durchgeführt. Bei der Annäherung greift das Goldatom formal *out-of-plane* am Carben-Kohlenstoffatom an. Dabei ordnet sich der lineare Goldkomplex im Übergangszustand **B** oberhalb der Chrom-C-Bindung an (mit einem Cr-C_{Carben}-Au-S-Diederwinkel von 37°). Anschließend insertiert das Goldatom in die Cr-C_{Carben}-Bindung unter Bildung des Zwischenproduktes **C**. Der Schritt besitzt

eine Aktivierungsenergie von +86 kJ/mol und ist mit einer freien Reaktionsenthalpie von +2 kJ/mol leicht endergonisch.

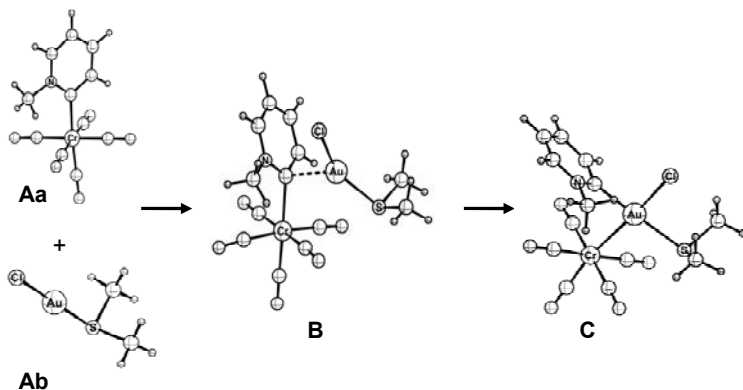


Abb. 117: Bildung des zweikernigen, metastabilen Zwischenprodukts C.

Wie dem Energiediagramm (vgl. Abb. 116) zu entnehmen ist, ist das Zwischenprodukt C allenfalls metastabil. Die Abspaltung des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragments und von SMe_2 liefert annähernd barrierefrei den Goldcarben-Komplex D (siehe Abb. 118) mit einer freien Reaktionsenthalpie von -20 kJ/mol. Die abgespaltenen Fragmente können, unter Freiwerdung von 59 kJ/mol das Nebenprodukt E bilden.

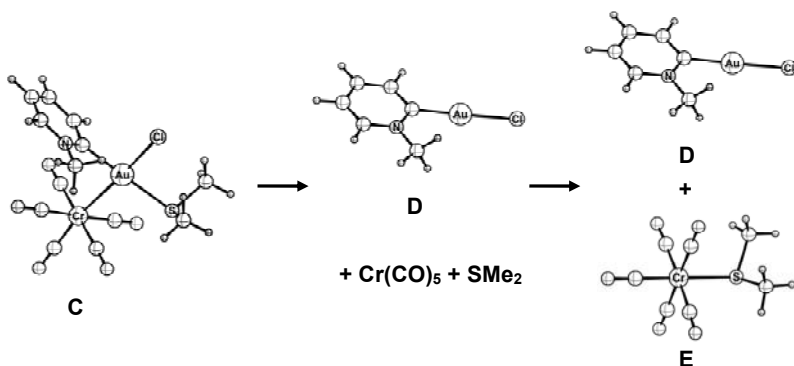


Abb. 118: Dissoziation des Zwischenproduktes C und Bildung der Produkte D und E.

Für den gesamten Mechanismus von **Aa** und **Ab** zu **D** und **E** ist also der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend, mit einer Aktivierungsenergie von +86 kJ/mol – ein Wert, der mit der Reaktionstemperatur im Experiment von 0 °C im Einklang steht. Da am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beide Reaktionsteilnehmer beteiligt sind, wären diese Ergebnisse mit den kinetischen Untersuchungen von C. Maaß^[154], bei denen eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration beider Edukte festgestellt wurde, im Einklang. Die gesamte freie Reaktionsenthalpie beträgt -77 kJ/mol, wodurch die Reaktion deutlich exergonisch verläuft.

Alternativ zu diesem Mechanismus könnte zunächst ein SMe_2 -Ligand vom Goldkomplex **Ab** unter Bildung der koordinativ ungesättigten Verbindung **B'** dissoziieren (siehe Abb. 119). Dieser Schritt verläuft bei 298 K deutlich endergonisch, mit einer freien Reaktionsenthalpie von +139 kJ/mol. Nähert man **B'** graduell (entlang der Au-C_{Carben}-Bindung) dem Chromkomplex **Aa** an, so bildet sich zunächst das Zwischenprodukt **C'**, wobei 111 kJ/mol frei werden. Für den zweikernigen Komplex **C'** wurde der Au-Cr-Abstand mit 2.71 Å berechnet. Dieser liegt in einem typischen Bereich für Cr-Au-Einfachbindungen (Beispiel: $d_{Au-Cr} = 2.770(2)$ in $(CO)_5Cr(\mu^2-H)AuPPh_3$ ^[159]). Zwei der Carbonylgruppen fungieren als μ^2 -koordinierende Brückenliganden zwischen Chrom und Gold. Diese koordinativen C-Au-Bindungen sind jedoch äußerst schwach, da der Cr-C-Abstand der beiden verbrückenden Liganden nur unwesentlich länger ist als der der anderen beiden „*cis*-ständigen“ terminalen CO-Liganden (1.947 und 1.916 im Vergleich zu 1.879 und 1.877 Å).

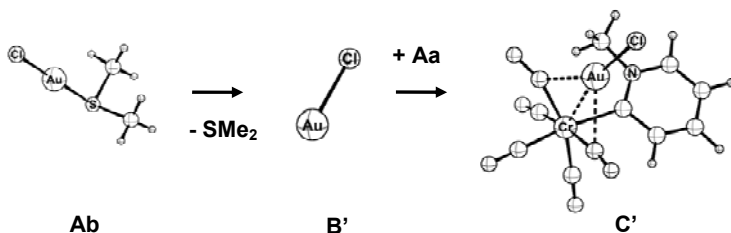


Abb. 119: Dissoziation von SMe_2 aus **Aa** und Koordination am Chromcarben-Komplex.

Der Abstand des Goldatoms vom Carben-C-Atom ist in **C'** mit 3.025 Å noch relativ lang. Verkürzt man diesen, so entsteht beinahe barrierefrei der über das Chlorid μ^2 -verbrückte Komplex **D'** (vgl. Abb. 120). Im Verlauf des Reaktionsschritts (unter Verringerung des Au-C_{Carben}-Abstands) bildet sich nach und nach die Linearität der Gold-Koordination aus und das Pentacarbonylchrom-Fragment wandert zum Chlorid-Liganden. Diese Umlagerung verläuft exergonisch mit einer freien Reaktionsenthalpie von -88 kJ/mol. Schließlich dissoziiert das Pentacarbonylchrom-Fragment und wird mit in der Lösung vorhandenem Dimethylsulfid koordinativ gesättigt. Während dieses letzten unter Bildung des Gold-Produkt-Komplexes **D** verlaufenden Schrittes werden 16 kJ/mol frei.

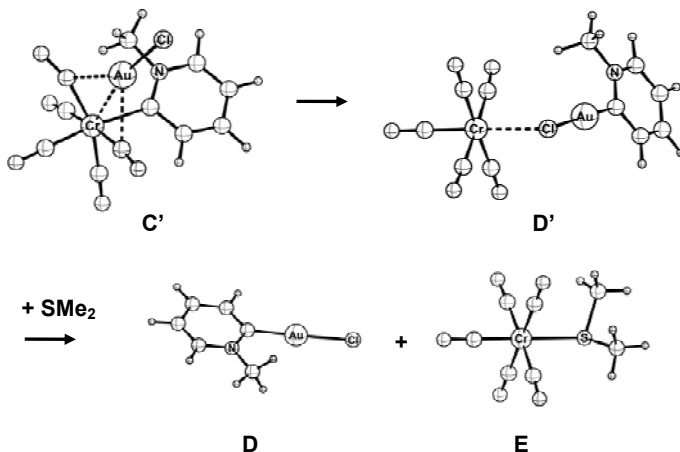


Abb. 120: Umlagerung und Ligandaustausch zu den Endprodukten D und E.

Die Gesamtenergiebilanz dieses zweiten möglichen Mechanismus ist mit -77 kJ/mol natürlich identisch mit der des ersten. Jedoch besitzt der Weg durch die initiiierende Abspaltung des SMe₂-Liganden eine deutlich höhere Barriere. Mit +139 kJ/mol ist der erste Schritt bei Raumtemperatur nur schwer möglich. Ein monomolekularer, geschwindigkeitsbestimmender Schritt - wie er aus dem zweiten Mechanismus gefolgert werden müsste - steht zudem nicht in Einklang mit den experimentellen Befunden^[154].

Zusammenfassung

Von den möglichen Mechanismen für die Transmetallierung des Pyridinyliden-Liganden von Chrom auf Gold erweist sich der assoziative Weg als der energetisch günstigste. Die großen Bindungsdissoziationsenergien der Ligand-Metall-Bindungen führen zu hohen Energiebarrieren für dissoziative Mechanismen. Es kann also von einem assoziativen Weg mit der Bildung des Übergangszustands **B** als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt ausgegangen werden.

Es hat sich jedoch durch Arbeiten anderer Gruppen gezeigt, dass dieser Mechanismus nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar ist^[138]. Insbesondere wenn sterische Einflüsse den zweikernigen Übergangszustand **B** ungünstiger werden lassen oder labil gebundene Co-Liganden vorliegen, könnte der Weg über eine einleitende Liganddissoziation dennoch bevorzugt werden.

4.1.6. Transmetallierung von Chrom auf Palladium

Transmetallierungen von Carben-Liganden auf Palladium sind in der Literatur gut bekannt^[131, 135, 141]. Palladium-Komplexe mit N-heterocyclischen Carben-Liganden sind zudem, insbesondere wegen ihrer katalytischen Aktivität vor allem in C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, von Interesse. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, die neuartigen und leicht zugänglichen Pyrimidinyliden-Liganden auf Palladium zu übertragen.

Hierzu wurde Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid mit jeweils 2.2 Äquivalente der Carben-Komplexe **50**, **52** und **53** umgesetzt. Nach dem Lösen der Feststoffe in CH_2Cl_2 bildete sich sehr schnell eine braune bzw. (im Fall von **53**) violette Lösung. Im IR-Spektrum konnte innerhalb von 30 Minuten ein Verschwinden der Banden des Chrom-Komplexes festgestellt werden. Gleichzeitig konnte so die Entstehung der Nebenprodukte Chromhexacarbonyl und Benzonitril(pentacarbonyl)chrom festgestellt werden. Mit Diethylether konnten die Bis(carben)palladium-Komplexe **56** bis **58** als graue bzw. rotviolette Niederschläge ausgefällt werden (vgl. Abb. 121). Nach Filtration und Waschen wurden die Komplexe **56** bis **58** in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten.

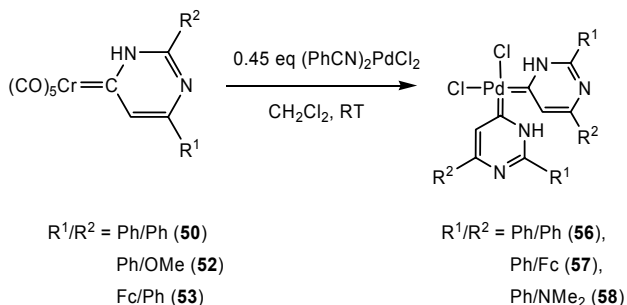


Abb. 121: Synthese der Bis(carben)palladium-Komplexe 56 bis 58.

Hierbei erwiesen sich die Substituenten R^1/R^2 am Pyrimidinyliden-Ring als ausschlaggebend für die Löslichkeit der erhaltenen Palladiumkomplexe. Während die ferrocenylsubstituierte Verbindung **57** in Dichlormethan gut löslich war, verringerte sich die Löslichkeit in der Reihe $\text{R}^2 = \text{Fc} > \text{Ph} > \text{NMe}_2$ drastisch. Im Fall der aminosubstituierten Verbindung **58** war die Löslichkeit in CD_2Cl_2 bereits so gering, daß keine ausreichende Signalintensität für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums erreicht werden konnte. Jedoch bestätigten sowohl die Elementaranalyse als auch das FAB-Massenspektrum die Zusammensetzung von **58**.

4.1.7. Zusammenfassung und Diskussion

Die Carben-Transmetallierung ermöglicht den Zugang zu Gold- und Palladium-Komplexen mit 6-gliedrigen heterocyclischen Carbenliganden. Insbesondere die Palladium-Komplexe erwiesen sich aufgrund der zum Teil sehr geringen Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln als schwer handhabbar.

Mittels Dichtefunktional-theoretischen Berechnungen konnten mehrere Mechanismen, über die diese Carben-Transmetallierungsreaktionen verlaufen könnten, überprüft werden. Ein assoziativer Weg, bei dem die Annäherung des Zielmetall-Atoms an das Carben-C-Atom der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wurde als der thermodynamisch wahrscheinlichste identifiziert.

Während dem Entstehen dieser Arbeit berichteten M. A. Sierra et al. von theoretischen Untersuchungen zum Mechanismus der Transmetallierung des

Fischer-Carben-Komplexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OMe})\text{Me}]$ auf Palladium und Kupfer^[160]. Dabei verwendeten sie als eines der Modellsysteme die Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{PH}_3)_4]$ und gingen von einer einleitenden Dissoziation eines Phosphanliganden aus. Der darauffolgende geschwindigkeitsbestimmende Schritt entspricht der Koordination der Cr-C α -Bindung am Palladium (vgl. Abb. 122).

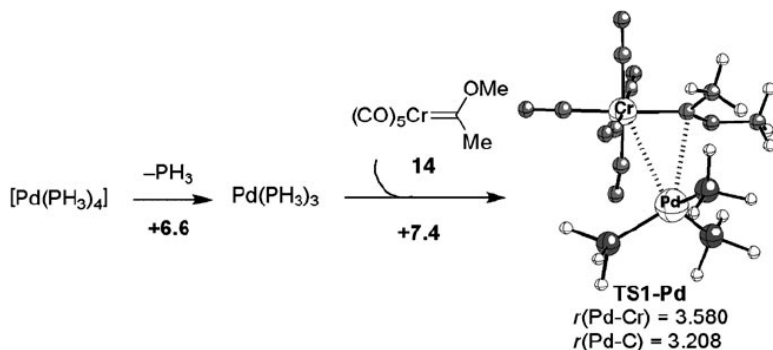


Abb. 122: Übergangszustand der von Sierra et al. berechneten Transmetallierung auf Palladium^[160].

Vergleichbare Ergebnisse wurden für die katalytische Transmetallierung der Carben-Liganden auf Kupfer erhalten. Die resultierenden Reaktionsmechanismen weisen deutliche Parallelen mit dem der oben gezeigten Transmetallierung auf Goldverbindungen auf. Aktuelle Ergebnisse deuten also vermehrt darauf hin, dass assoziative Mechanismen über Dimetallacyclopropane in vielen Fällen den wahrscheinlichsten Weg für Carben-Transmetallierungen darstellen, auch wenn einzelne experimentelle Daten – wie die von R. Aumann^[138] – zeigen, daß alternative Reaktionspfade durchaus möglich sind.

4.2. Allenylden-Transmetallierung

4.2.1. Allgemeines

Die Transmetallierung von Allenyldenliganden war trotz der weiten Verbreitung von Carben-Transmetallierungen lange Zeit unbekannt. N. Szesni beobachtete 2006 als unerwartete Reaktion beim Versuch, zweikernige Allenylden-Komplexe herzustellen, die Übertragung eines Allenylden-Liganden von Chrom auf Wolfram [29, 161].

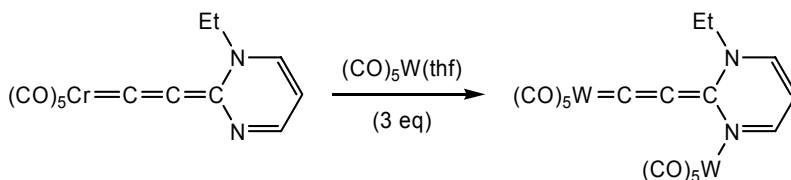


Abb. 123. Allenylden-Transmetallierung, beobachtet von N. Szesni.

Die Umsetzung des Chromallenylden-Komplexes mit einem Überschuss an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$ führte nicht etwa zur Bildung des zu erwarteten heterodinuklearen Chromallenylden-Wolframcarbonyl-Komplexes, sondern zu einem homodinuklearen Wolframallenylden-Komplex (vgl. Abb. 123). Dieser kann nur durch die Übertragung des Allenyldenliganden vom Chrompentacarbonyl auf ein Wolframpentacarbonyl entstanden sein. Eine umgekehrte Reaktion eines Wolframallenylden-Komplexes mit (Pentacarbonyl)chrom(THF) führte dagegen nur zur Rückgewinnung des Eduktkomplexes.

4.2.2. Experimentelle Untersuchungen

Alleyenyliden-Transmetallierungen von Chrom auf Wolfram

Zunächst sollte überprüft werden, ob die von N. Szesni beobachtete Reaktion mit unterschiedlich substituierten Allenylden-Komplexen möglich ist.

Hierzu wurden zunächst die entsprechenden literaturbekannteren^[20, 28, 29] N,O-, N,N-, und Bis(aryl)substituierten Allenyldenkomplexe des Chroms bei

Raumtemperatur mit einem dreifachen Überschuß an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$ umgesetzt. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der braungelbe Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Zur Identifikation der Reaktionsprodukte (vgl. Abb. 124) wurden die spektroskopischen Daten – insbesondere die Signale der Carbonylliganden und des C_α -Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum – mit den Literaturwerten verglichen.

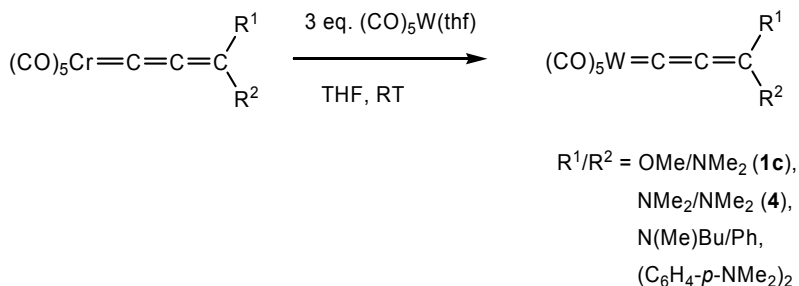


Abb. 124: Transmetallierung verschiedener Allenylidliganden auf Wolfram.

Die Wolframallenyliden-Komplexe wurden in guten Ausbeuten von 80-90% erhalten. Wie schon von N. Szesni beobachtet^[29, 161] führte die Verwendung eines geringeren Überschusses an Pentacarbonyl(THF)wolfram zu einer unvollständigen Reaktion, so dass neben den Wolframkomplexen noch die entsprechenden Chromkomplexe im ^{13}C -NMR-Spektrum nachweisbar waren.

Allenyliden-Transmetallierung von Molybdän auf Chrom und Wolfram

Der in Abschnitt 2.1 (Seite 29) erstmals beschriebene Molybdänallenyliden-Komplex **1b** bot sich als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen an, da Molybdänkomplexe im Allgemeinen innerhalb der d^6 -Metallkomplexe die geringste Stabilität aufweisen.

Lösungen von Komplex **1b** und 3 Äquivalenten $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in THF wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand jeweils säulenchromatographisch gereinigt und die experimentellen Daten mit den literaturbekannten Daten für

1a und **1c** verglichen. Die Produkt-Allenylidenkomplexe konnten dabei in guten Ausbeuten von 84% (**1a**) und 73% (**1c**) erhalten werden (siehe Abb. 125).

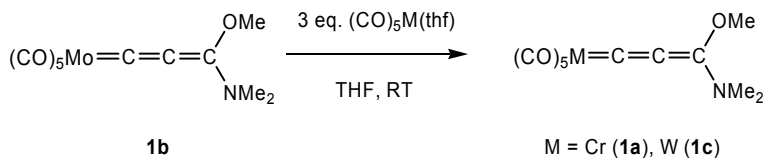


Abb. 125: Allenyliden-Transmetallierung, ausgehend vom Molybdän-Komplex **1b**.

Es konnte also erfolgreich gezeigt werden, dass eine Allenyliden-Transmetallierung, ausgehend von Molybdän-Komplexen möglich ist und diese zudem energetisch über den entsprechenden Chrom- und Wolframverbindungen liegen, wodurch eine Transmetallierung auf diese beiden Metalle möglich ist.

Transmetallierung auf weitere Metalle

Nachdem die Transmetallierungen innerhalb der VI. Nebengruppe erfolgreich war, war zu prüfen, ob eine Übertragung von Allenylidenliganden auch auf andere Zentralmetalle möglich ist.

Zunächst wurde eine Lösung von Verbindung **1c** in THF mit einem Überschuß an frisch hergestelltem $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})]$ bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Stunden konnten im IR-Spektrum weiterhin nur die Banden der beiden Edukt-Komplexe nachgewiesen werden (vgl. Abb. 126).

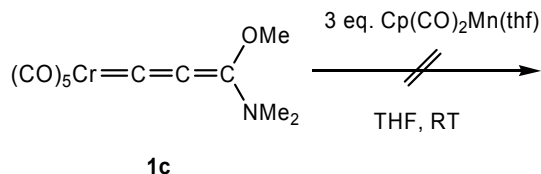


Abb. 126: Versuch der Transmetallierung auf $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$.

Wurde die Reaktionszeit verlängert, so zerfiel der Mangan(THF)-Komplex innerhalb von 48 Stunden unter Abscheidung von Braunstein. Verbindung **1c** war jedoch weiterhin in nahezu unveränderter Konzentration nachweisbar.

Somit konnte auf diesem Weg keine Transmetallierung auf Mangan erreicht werden.

Ähnlich erfolglos verlief die Reaktion von **1c** mit Tetracarbonyl(cycloocten)eisen, welche anfangs bei 0 °C, später bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Hierbei konnte nach und nach lediglich die Zersetzung des Eisenkomplexes im IR-Spektrum beobachtet werden. Verbindung **1c** blieb in Lösung unverändert und konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung beinahe quantitativ zurückgewonnen werden.

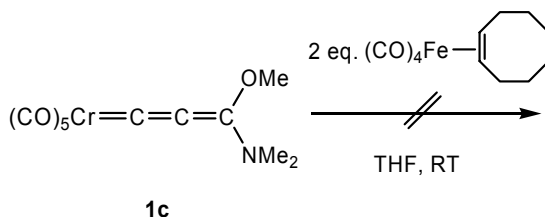


Abb. 127: Versuch zur Transmetallierung auf $(\text{CO})_4\text{Fe}$.

Anschließend wurde versucht, eine Übertragung auf Ruthenium zu erreichen. Rutheniumallyliden-Komplexe sind wohl bekannt und gut untersucht. Nach Lösen von Verbindung **1c** und $[(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2]$ in THF wurde die Mischung zum Rückfluß erhitzt und drei Stunden gerührt (vgl. Abb. 128). Es wurde eine regelmässige dünnschichtchromatographische Kontrolle durchgeführt, die stets nur die beiden Edukte zeigte (wobei der Ruthenium-Komplex einen R_f -Wert von 0 aufwies).

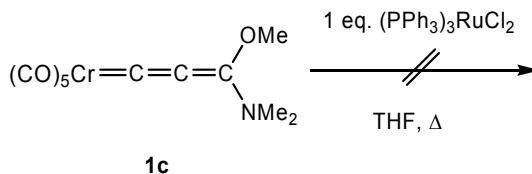


Abb. 128: Versuch zur Transmetallierung mit $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$.

Anhand der IR-Spektren konnte innerhalb der drei Stunden eine langsame Zersetzung des Chromallynyliden-Komplexes festgestellt werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **1c** zu 82% zurückgewonnen, jedoch wurde kein anderes Produkt eluiert.

Zusammenfassung

Allenyliden-Liganden konnten erfolgreich innerhalb der VI. Nebengruppe transmetalliert werden. Dabei zeigte sich, dass unabhängig von den terminalen Substituenten die Allenyliden-Liganden

- a) von Chrom auf Wolfram,
- b) von Molybdän auf Chrom und Wolfram,
- c) **nicht** jedoch von Wolfram auf Chrom

übertragen werden können.

Reaktionen mit Mangan-, Eisen- und Ruthenium-Komplexen verliefen nicht erfolgreich. Es konnte stets nur der Edukt-Allenylidenkomplex rückgewonnen werden, während der zweite Reaktionsteilnehmer im Allgemeinen entweder inert war oder sich langsam zersetzte.

Um Aufschluß darauf zu erhalten, warum nur innerhalb der VI. Nebengruppe die Allenyliden-Transmetallierungen bisher erfolgreich durchgeführt werden konnten, musste ein tieferer Einblick in den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion erreicht werden.

4.2.3. Berechnungen zum Mechanismus

Vorbemerkung

Im Vergleich zur Carben-Transmetallierung liegen zum Mechanismus der Allenyliden-Transmetallierung kaum experimentelle Daten vor. Aufgrund der Ähnlichkeit von Edukt- und Produkt-Komplexen sind kinetische Untersuchungen zum Allenyliden-Transfer experimentell nur mit großem Aufwand durchführbar. Die Tatsache, dass ein Überschuss des $[(CO)_5M(THF)]$ -Komplexes für eine vollständige Umsetzung benötigt wird, könnte zumindest auf eine reversible Reaktion hindeuten, in der das Gleichgewicht durch Zuführung eines Eduktes in Richtung des Produkts verschoben werden kann.

Dagegen spricht allerdings, dass eine Allenyliden-Übertragung von Wolfram auf Chrom bisher nicht durchgeführt werden konnte.

Um dennoch einen fundierten Vorschlag für den Reaktionsmechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion machen zu können, wurden DFT-Rechnungen auf der Basis eines einfachen Di(methyl)allynyliden-Systems durchgeführt.

Bindungsdissoziationsenergien

Zunächst sollte ermittelt werden, ob ein dissoziativer Weg thermodynamisch plausibel wäre. Hierzu wurden die BDE-Werte für die Dissoziation sowohl des *cis*-ständigen CO-Liganden, als auch des Allenyliden-Liganden im Modellkomplex berechnet (siehe Tabelle 23).

<i>Komplex</i>	<i>dissoziierter Ligand</i>	<i>BDE_{relax}</i> [kJ/mol]
(CO) ₅ Cr=C=C=CMe ₂	CO _{<i>cis</i>}	148
	C=C=CMe ₂	283

Tabelle 23: Bindungsdissoziationsenergien im Modellallynyliden-Komplex bei 298 K im Vakuum.

Die Verhältnisse ähneln hierbei denen bei Carben-Komplexen (Tabelle 22, S. 136), da die Dissoziation des Allenyliden-Liganden mit 283 kJ/mol sehr energieaufwändig ist, ein *cis*-ständiges CO jedoch schon durch Zufuhr von 148 kJ/mol dissoziieren könnte.

Gegen diesen Weg spricht aber die Tatsache, dass die Reaktion selbst bei Raumtemperatur abläuft und keine zusätzliche thermische oder photochemische Energie benötigt wird (wie es beispielsweise bei dem Austausch von *cis*-CO-Liganden gegen Phosphane der Fall ist).

Zudem zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verringerung der Konzentrationen verlangsamt wird. Gerade diese Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist ein wichtiges Indiz für einen bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Assoziative Reaktionswege

Drei unterschiedliche Reaktionswege wurden untersucht. Alle haben die ersten Schritte gemeinsam, die aber dann an verschiedenen Stellen der Reaktion divergieren. Der erste Schritt ist hierbei die Dissoziation des Tetrahydrofuran-Liganden aus $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$, um eine freie Koordinationsstelle zu schaffen. Aufgrund der Labilität dieses Liganden kann davon ausgegangen werden, dass dieser Schritt bei Raumtemperatur schnell verläuft.

Um eine Annäherung des Pentacarbonylwolfram-Fragments (**Ab**) an den Chrom-Allenyliden-Komplex (**Aa**) zu simulieren, wurde ein Geometrie-Scan (siehe auch Abschnitt 5.5.4, Seite 195) mit einer schrittweisen Verringerung des $\text{W}-\text{C}_\alpha$ -Abstands, ausgehend von einem Abstand von 15 \AA , durchgeführt. Daraus wurden der Übergangszustand **B** und das erste Zwischenprodukt **C** erhalten. Die Reaktion entspricht einer Koordination der Allenylidenkette über die partielle Dreifachbindung $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ an der freien Koordinationsstelle des Wolframkomplexes (siehe Abb. 129). Dabei wird das ehemals lineare Kumulensystem gekrümmt und der $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Abstand verlängert.

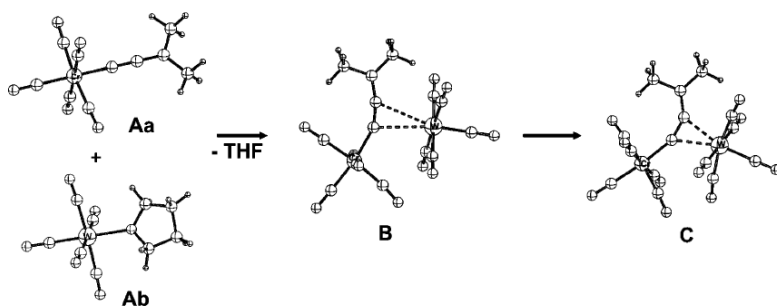


Abb. 129: Koordination von $(\text{CO})_5\text{W}$ am Modellallenyliden-Komplex **Aa**.

Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt $+87 \text{ kJ/mol}$ bei einer freien Reaktionsenthalpie von $+29 \text{ kJ/mol}$ (siehe Abb. 130). Letztere liegt vermutlich in erster Linie in der $\text{W}-\text{THF}$ -Bindungsdissoziation und der Krümmung der Kumulenkette begründet und hängt damit auch vom sterischen Anspruch der Komplexfragmente ab.

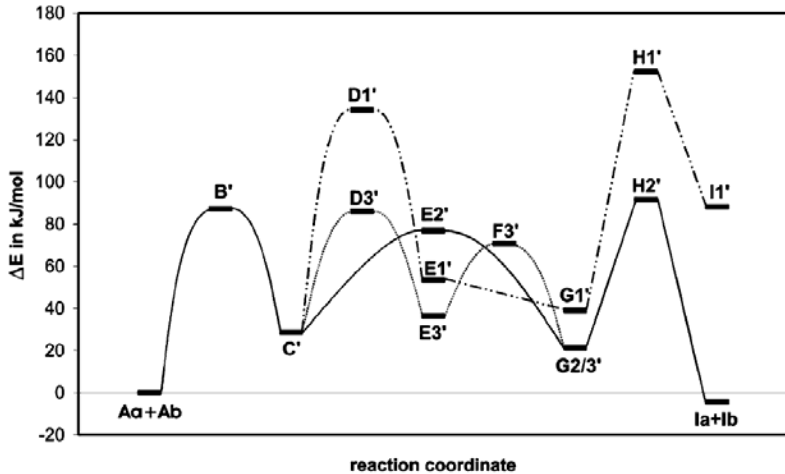


Abb. 130: Relative Energien entlang der Reaktionskoordinate (bei 298K im Vakuum).

Hierbei bedeutet der Strich in der Nomenklatur, dass die Energie eines freien THF eingerechnet wurde.

An diesem Punkt ausgehend können drei unterschiedliche Reaktionswege eingeschlagen werden.

Weg 1: Cr-CO-Dissoziation

Die Dissoziation des *cis*-ständigen CO-Liganden, welcher (in Zwischenprodukt C) dem Wolfram-Atom am nächsten ist, führt über einen 106 kJ/mol hohen Übergangszustand **D1** zu Komplex **E1**, in dem ein CO des Wolfram-Fragments eine verbrückende Position zwischen den Metallatomen einnimmt (vgl. Abb. 131). Dabei wird die W-C_α-Bindung ebenso wie der W-Cr-Abstand, welcher mit 3.07 Å im Bereich einer Cr-W-Einfachbindung liegt^[162, 163], verkürzt.

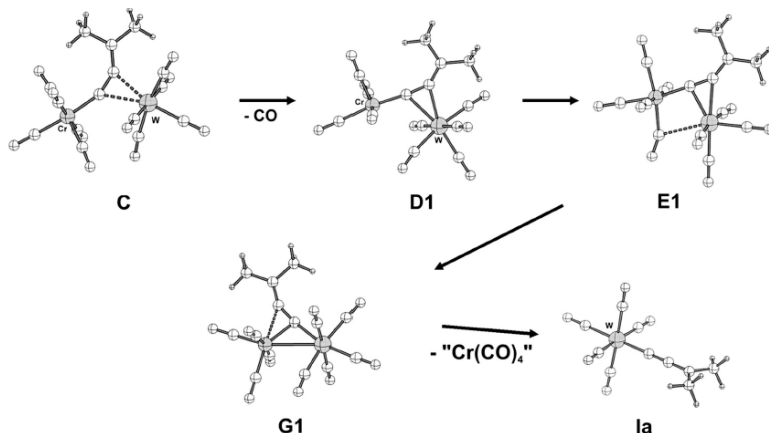


Abb. 131: Wanderung des Allenyliden-Liganden nach der CO-Dissoziation.

Im darauffolgenden exergonischen Schritt wechselt die Allenylidenkette zum Wolfram-Atom und die Chromtetracarbonyl-Einheit nimmt die Position *side-on* zur Kette ein (**G1**). Dieser Schritt verläuft mit einer freien Reaktionsenthalpie von -14 kJ/mol , es konnte jedoch kein Übergangszustand für diese Umlagerung gefunden werden. Die Geometrie-Scans entlang der Reaktionskoordinate deuten jedoch auf eine sehr niedrige Aktivierungsenergie im Bereich weniger kJ/mol hin. Vermutlich verläuft die Reaktion über einen bereits in der Literatur bei Vinyliden-Liganden vorgeschlagenen^[163] „Scheibenwischer“-Mechanismus (windshield wiper), wobei der gesamte Allenylidenligand von Chrom auf Wolfram wie ein Scheibenwischer herüberklappt.

Die Dissoziation von Tetracarbonylchrom aus **G1** unter Bildung des Produktes **Ia** ist wiederum energetisch sehr ungünstig. Obwohl solch ein koordinativ ungesättigter Komplex sehr schnell durch Lösungsmittelmoleküle gesättigt werden würde, lässt die hohe Dissoziationsenergie erwarten, dass die Reaktion zumindest zum Teil auf der Zwischenstufe **G1** stehen bleibt und diese spektroskopisch nachweisbar sein sollte. Der Pfad über eine einleitende CO-Dissoziation ist insgesamt also eher unwahrscheinlich.

Weg 2: Umlagerung mit Zwischenprodukt

Bei diesem Weg wurde zunächst die Existenz eines Zwischenproduktes vermutet, in dem der Allenyliden-Ligand eine „symmetrische“, μ^2 -verbrückende Position zwischen den Metallatomen einnimmt. Ähnliche Strukturen wurden schon in zweikernigen Molybdän-Allenylidenkomplexen gefunden^[95-99]. Im berechneten Zwischenprodukt **E3** nehmen die beiden Pentacarbonylmethyl-Fragmente zueinander eine gestaffelte Position mit einem über das C_α -Atom μ^2 -verbrückenden Allenylidenligand ein (siehe Abb. 132).

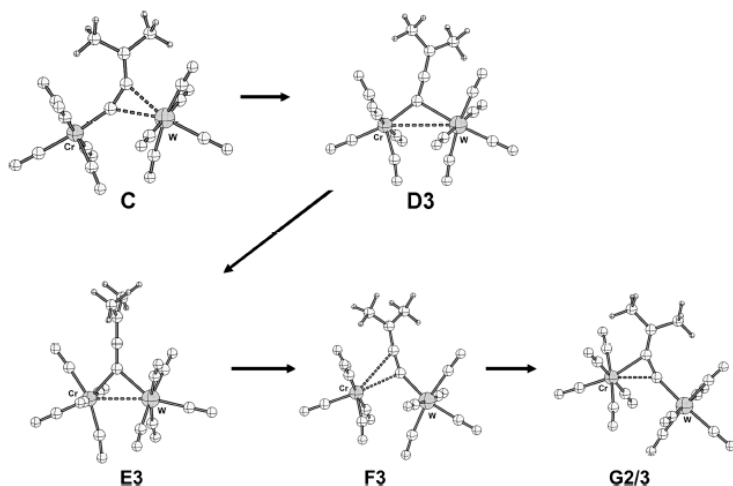


Abb. 132: Umlagerung von C nach G2/3 über Zwischenprodukt E3.

Die terminalen Substituenten sind in Relation zu C um 90° gedreht. Die Aktivierungsbarriere ist in diesem Fall mit $+57$ kJ/mol sehr niedrig, wodurch bei Raumtemperatur der Komplex C sehr schnell über **D3**, **E3** und **F3** zum Endpunkt der Umlagerung abreagieren sollte, insbesondere, da die Reaktion mit einer freien Reaktionsenthalpie (C nach **G2/3**) von -7 kJ/mol exergonisch verläuft.

Weg 3: direkte Umlagerung von C nach G2/3

Ein weiterer alternativer Mechanismus für eine Umlagerung von C in **G2/3** ist in Abb. 133 dargestellt. Hierbei ist der Übergangszustand **E2** entscheidend. In

diesem ist wiederum der Allenylidenligand „symmetrisch“ zwischen den Pentacarbonylmetail-Fragmenten als μ^2 -verbrückender Ligand positioniert.

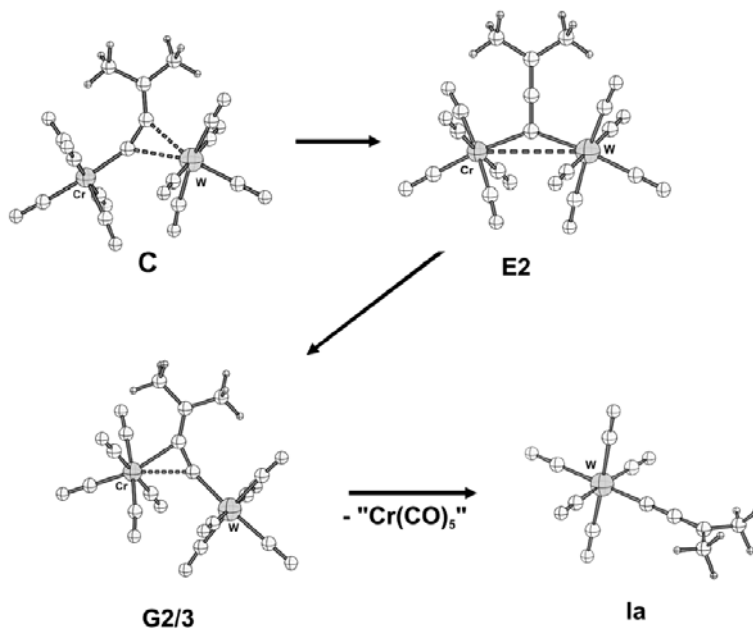


Abb. 133: Umlagerung von **C** nach **G2/3** mit anschließender Cr(CO)_5 -Dissoziation.

Im Vergleich zu Zwischenstufe **E3** sind die terminalen Substituenten im Übergangszustand **E2** um 90° verdreht. **E2** stellt zudem den direkten Weg von **C** nach **G2/3** dar. Der Allenyliden-Ligand wechselt also auf diesem Weg analog des „Scheibenwischer“-Mechanismus das Metallfragment. Im Vergleich zum vorhergegangenen Weg (über **D3**, **E3** und **F3**) findet jedoch keine Rotation der terminalen Substituenten statt. Insgesamt ist die Aktivierungsenergie mit +48 kJ/mol niedriger als die der bereits angesprochenen Reaktionspfade.

Der letzte Schritt, den die Wege 2 und 3 gemein haben, ist die Dissoziation des Pentacarbonylchrom-Fragments (**H2**) und anschließende koordinative Sättigung durch THF zu den beiden Produkten **Ia** und **Ib**.

Zusammenfassung der Berechnungen

Von den verschiedenen berechneten Reaktionswegen scheiden die dissoziativen Pfade aus, da diese eine zu hohe Energie für eine Dissoziation der entsprechenden Liganden erfordern. Dies gilt auch für Weg 1, auch wenn die Dissoziation des CO-Liganden dort mit 106 kJ/mol energetisch deutlich weniger aufwändig ist als die entsprechende Dissoziation aus dem Ausgangskomplex **Aa**. Die Wege 2 und 3 sind energetisch sehr ähnlich, wodurch prinzipiell beide möglich sein sollten. Weg 3 sollte jedoch aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie und dem Verlauf über einen anstatt zwei Schritte leicht bevorzugt sein.

Die gesamte freie Reaktionsenthalpie liegt bei -4.4 kJ/mol. Der geringe Energieunterschied zwischen Produkten und Edukten legen eine (experimentell nicht beobachtete) Reversibilität der Reaktion nahe, auch wenn das Gleichgewicht tendenziell eher auf Seite der Produkte liegen sollte. Insgesamt beschreibt der hier vorgeschlagene Mechanismus das Verhalten der experimentell durchgeführten Reaktion sehr gut.

Geht man davon aus, dass eine Transmetallierung auf andere Metallfragmente über diesen oder einen ähnlichen Mechanismus verlaufen würde, so wären folgende Dinge für einen Erfolg ausschlaggebend:

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Dissoziation eines Liganden aus dem Zielmolekül-Vorläufer und die anschließende Koordination an der C_α-C_β-Bindung des Allenyliden-Liganden. Das Zielmetall sollte also einen labilen Liganden besitzen. Zudem darf die Co-Ligandensphäre sterisch nicht zu anspruchsvoll sein, da ansonsten die Bildung des η¹-η²-koordinierten, zweikernigen Zwischenproduktes sowohl energetisch als auch sterisch ungünstiger wird.

Da der Mechanismus „reversibel“ ist, muß zudem die Gesamtreaktion exergonisch sein, damit das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte liegt.

4.2.4. Zusammenfassung und Diskussion

Durch Transmetallierung können Allenylidenliganden in der Reihe Mo → Cr → W übertragen werden. Die Reaktion mit Ausgangskomplexen anderer Metalle

war indes nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurde dem Mechanismus der Allenylidentransmetallierung mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie nachgegangen.

Es zeigte sich, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt über einen μ^1 - μ^2 -koordinierten zweikernigen Übergangszustand verläuft. Dies legt nahe, dass insbesondere die sterischen Ansprüche der beteiligten Co-Liganden einen großen Einfluß auf das Gelingen der Reaktion haben sollten. Zudem muss die Gesamtreaktion exergonisch verlaufen, da sie grundsätzlich in beiden Richtungen mit nur unwesentlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien ablaufen kann.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Argon, N₂) in Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über Na (THF, Et₂O), LiAlH₄ (Pentan, Petrolether), CaH₂ (CH₂Cl₂) oder CaCl₂ (Aceton) getrocknet und waren Stickstoff-gesättigt. Das Kieselgel für die Säulenchromatographie wurde vor Gebrauch im Vakuum von Sauerstoff befreit. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich soweit nicht anders angegeben auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

Photochemische Umsetzungen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ-150 der Firma Heraeus in Duran-Glas-Apparaturen durchgeführt.

5.2. Geräte

Schmelzpunkte:

Gerät der Firma Gallenkamp, Verwendung einseitig abgeschmolzener Schmelzpunktröhrchen.

Elementaranalyse:

Elementar vario EL, Elementar vario MICRO Cube.

Massenspektren:

Finnigan MAT 312 und MAT 8200 (modifiziert für FAB-MS oder EI-MS (70eV)).

IR-Spektren:

Bio-Rad FTS 70 FT-IR-Spektrometer, CaF₂-Küvetten (d = 0.1mm)

Beobachtete Bandenintensitäten:

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

UV-Spektren:

Hewlett-Packard Diode-Array-Spektrometer 8453A, Verwendung von Quarzglasküvetten (d = 2 bis 10 mm).

NMR-Spektren:

Bruker DRX600, Varian Inova 400, Bruker AC250

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind relativ zum Lösungsmittelsignal, die der ^{31}P -NMR-Spektren relativ zu 100%iger Phosphorsäure als externem Standard angegeben.

Beobachtete Multiplizitäten der Signale:

s Singulett	tt Triplett von Triplets	d Dublett
q Quartett	dd Dublett von Dubletts	m Multiplett
t Triplett	td Triplett von Dubletts	br breites Signal
sept Septett		

Falls nicht gesondert erwähnt, waren die für die Synthesen benötigten Chemikalien im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

- N,N-Dimethylpropiolamid^[164]
- $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{NMe}_2$ (M = Cr, W)^[28]
- $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{-CC-Ph}$ ^[148, 165]
- $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{-CC-Fc}$ ^[149]
- Ethinylferrocen^[166]
- 2-Bromfluoren-9-on^[124]
- $(\text{CO})_5\text{CrPR}_3$ (R = Me, Ph)^[126]
- $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{dppe})$ ^[167]

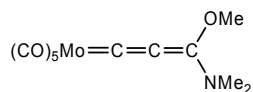
5.3. Spektrenbearbeitung

In einigen Fällen wurde bei sich überlagernden Banden im UV/Vis- oder IR-Spektrum mithilfe des Programms *PeakFit*^[120] eine Aufteilung der gemessenen Banden in zwei oder mehr Komponenten durchgeführt. Hierbei wurden

gemischte Gauss/Lorentz-Kurven verwendet, diese per Hand angepasst und anschließend durch einen automatisierten Algorithmus optimiert.

5.4. Beschreibung der Versuche

Vorschrift zur Darstellung des Allenyliden-Komplexes 1b:



Darstellung der Lösung des Pentacarbonylmolybdän-THF-Komplexes:

In einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur werden 0.66 g (2.5 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 30 mL THF gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter stetigem N_2 -Durchfluss bestrahlt. Die Reaktion wird so lange fortgeführt, bis im IR-Spektrum die Intensität der A_1 -Bande des Produktes (bei 1894 cm^{-1}) die der Eduktbande (bei 1980 cm^{-1}) übersteigt. Die entstandene Lösung ist wenige Tage bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lagerbar.

Orangefarbene Lösung. IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2020\text{ vw}, 1940\text{ vs}, 1894\text{ m}$.

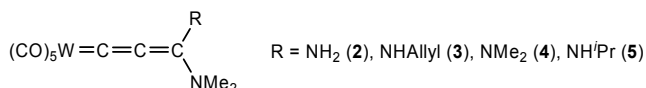
Darstellung von Komplex 1b:

Zu einer Lösung von 0.25 g (2.5 mmol) Propiolsäuredimethylamid in 30 mL abs. THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 1.6 mL (2.5 mmol) einer $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan) getropft. Nach 20 min Rühren wird die vorbereitete $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{THF})$ -Lösung (ca. 2.5 mmol, in THF) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von orange zu tiefbraun wechselt. Nach Entfernung des Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Aufnahme des braunen Rückstands in 50 mL abs. CH_2Cl_2 werden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 0.37 g (2.5 mmol) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ zugegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über 5 cm SiO_2 filtriert und mit abs. CH_2Cl_2 nachgewaschen, bis das Eluat farblos bleibt. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (mit einem Pentan: CH_2Cl_2 -Gradienten von 0:1 bis 2:1).

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.24 g (27%). Schmelzpunkt $135\text{-}138\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2082\text{ vw}, 1936\text{ vs}, 1912\text{ m}; \nu(\text{CCC}) (\text{cm}^{-1}) 2012\text{ m}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.23$ (s, 3H, O- CH_3), 3.47 (s, 3H, N- CH_3), 3.15 (s, 3H, N- CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.9$ (N- CH_3), 40.9 (N- CH_3), 59.7 (O- CH_3), 99.6 (C_β), 148.8 (C_α), 199.6 (C_α), 205.2 (cis-CO), 210.1 (trans-CO). MS (FAB), m/z (%): 349 (12) [M^+], 321 (33) [(M-CO) $^+$], 293 (38) [(M-2CO) $^+$], 265 (21) [(M-3CO) $^+$]. UV-vis: λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Lösungsmittel]: 426 (4.380) [Pentan], 397 (4.247) [CH_2Cl_2], 382 (4.103) [DMF]. Analyse: Gefunden C, 38.20; H, 2.96; N, 3.72. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MoNO}_6$ (347.1): C, 38.06; H, 2.61; N, 4.03%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Allenyliden-Komplexe 2-5:



Eine Lösung von 0.435 g (1 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{NMe}_2$ ^[28] in 2 mL abs. THF wird bei Raumtemperatur mit 1.1 mmol des entsprechenden Amins versetzt. Es wird gerührt, bis der Edukt-Komplex im IR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das Lösungsmittel und überschüssiges Amin werden am Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 -Mischungen umkristallisiert.

3-Amino-3-dimethylamino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (2).

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

3-Allylamino-3-dimethylamino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (3).

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

3,3-Bisdimethylamino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (4).

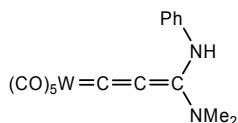
Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[27].

Pentacarbonyl(3-isopropylamino-3-dimethylamino-propa-1,2-dienyliden)wolfram (5).

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.11g (23%). Schmelzpunkt 152-154 °C (Zers.). IR(THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2087$ vw, 1921 vs, 1893 m; $\nu(\text{CCC})$ (cm^{-1}) 2028 m. $^1\text{H-}$

NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.31 (d, 6H, ¹Pr-CH₃, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.15 (br, 3H, N(CH₃)₂), 3.44 (s, 3H, N(CH₃)₂), 4.42 (sept, 1H, ¹Pr-CH, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 7.38 (br, 1H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 23.7 (¹Pr-CH₃), 38.4 (N(CH₃)₂), 43.5 (N(CH₃)₂), 51.1 (¹Pr-CH), 101.2 (C_β), 147.6 (C_γ), 161.1 (C_α), 199.7 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 126.0 Hz), 203.4 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 462 (22) [M⁺], 434 (31) [(M-CO)⁺], 406 (28) [(M-2CO)⁺]. UV-vis: λ_{\max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 379 (3.520) [CHCl₃], 372 (3.887) [CH₂Cl₂], 354 (3.765) [DMF]. Analyse: Gefunden C, 33.80; H, 3.76; N, 5.44. Ber. für C₁₃H₁₄N₂O₅W (462.1): C, 33.79; H, 3.05; N, 6.06%.

Pentacarbonyl(3-phenylamino-3-dimethylamino-propa-1,2-dienyliden)wolfram (6).

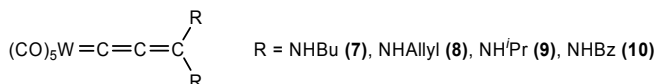


Eine Lösung von 5 mmol Anilin in 50 mL abs. THF wird bei -30 °C mit 5 mmol *n*BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufwärmen auf 0 °C werden 0.435 g (1 mmol) (CO)₅W=C=C=C(OMe)NMe₂^[28] in 2 mL abs. THF zugegeben und gerührt, bis der Edukt-Komplex im IR-Spektrum nicht mehr nachzuweisen ist. Nach Zugabe von 0.38 mL Chlortrimethylsilan wird die Mischung bei -20 °C über SiO₂ filtriert und es wird mehrfach mit abs. THF nachgewaschen, bis das Eluat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand bei -20 °C säulenchromatographisch aufgearbeitet (unter Verwendungen von Mischungen Pentan/CH₂Cl₂ von 1/1 bis 1/4).

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.36 g (73%). Schmelzpunkt 142-143 °C. IR (THF, cm⁻¹): ν (CO) = 2087 vw, 1923 vs, 1895 m; ν (CCC) = 2024 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 3.41 (s, 3H, N(CH₃)₂), 3.57 (s, 3H, N(CH₃)₂), 7.28 (t, 1H, Ph-*p*-H, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 7.39 (t, 2H, Ph-*m*-H, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 7.54 (t, 2H, Ph-*o*-H, ³J_{HH} = 8.1 Hz), 9.30 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 39.4 (N(CH₃)₂), 43.9 (N(CH₃)₂), 102.6 (C_β, ²J_{WC} = 24.6 Hz), 126.3 (Ph-*o*-C), 128.3 (Ph-*p*-

C), 130.4 (Ph-*m*-C), 139.7 (Ph-*i*-C), 146.0 (C_γ), 167.0 (C_α, ¹J_{WC} = 99.6 Hz), 199.4 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 124.2 Hz), 203.4 (*trans*-CO, ¹J_{WC} = 133.7 Hz). MS (FAB), *m/z* (%): 496 (21) [M⁺], 468 (23) [(M-CO)⁺], 412 (15) [(M-3CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 407 (4.085) [CHCl₃], 400 (4.109) [CH₂Cl₂], 369 (3.910) [DMF]. Analyse: Gef: C, 38.90; H, 2.54; N, 5.56. Ber. für C₁₆H₁₂N₂O₅W (496.0): C, 38.74; H, 2.44; N, 5.65%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Allenyliden-Komplexe 7-10:



Eine Lösung von 0.435 g (1 mmol) (CO)₅W=C=C=C(OMe)NMe₂^[28] in 2 mL abs. THF wird bei Raumtemperatur mit 10 mmol des entsprechendenamins versetzt. Es wird gerührt, bis der Edukt-Komplex im IR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das Lösungsmittel und überschüssiges Amin werden am Hochvakuum entfernt und der Rückstand wie angegeben entweder aus Pentan/CH₂Cl₂-Mischungen umkristallisiert oder bei -20 °C säulenchromatographisch aufgereinigt.

3,3-Bis(butylamino)-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (7).

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

3,3-Bis(allylamino)-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (8).

Dunkelrotes Öl. Ausbeute: 0.56 g (92%) nach Waschen mit CH₂Cl₂/Pentan (1/1). IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2087 vw, 1922 vs, 1895 m; ν(CCC) = 2028 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 4.02, 4.20, 4.23 (m, 4H, NCH₂), 5.16 (m, 4H, CHCH₂), 5.90 (m, 2H, CHCH₂), 7.26, 7.50, 8.17 (br, 2H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 45.8, 48.9, 49.2 (N-CH₂), 100.3, 101.1, 101.5 (C_β), 118.6 (CH=CH₂), 133.0, 135.0, 135.2 (CH=CH₂), 147.5, 149.4 (C_γ), 155.8 (C_α), 199.4 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 124.5 Hz), 203.2 (*trans*-CO). MS(FAB), *m/z* (%): 472 (22) [M⁺], 444 (3) [(M-CO)⁺], 416 (5) [(M-2CO)⁺], 388 (28) [(M-3CO)⁺], 360 (12) [(M-4CO)⁺], 332 (18) [(M-5CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 392

(3.491) [CHCl_3], 387 nm (3.939) [CH_2Cl_2], 365 nm (3.823) [DMF]. Analyse: Gef: C, 36.08; H, 3.14; N, 6.25. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (472.1): C, 35.62; H, 2.56; N, 5.93%.

3,3-Bis(isopropyl)amino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (9).

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.45g (95%) nach Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 . Schmelzpunkt 111-112°C (Zers.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2087$ vw, 1961 vw, 1921 vs, 1893 m; $\nu(\text{CCC}) = 2028$ m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 1.27, 1.31$ (br, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.93, 4.30, 4.44 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.35, 7.59, 8.11 (br, 2H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 22.8, 23.5, 23.7$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.0, 49.4, 50.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 101.2 (C_β), 145.66, 147.5 (C_γ), 161.1 (C_α), 199.6 (*cis*-CO, $^1J_{\text{WC}} = 124.3$ Hz), 203.4 (*trans*-CO). MS (FAB), m/z (%): 462 (22) [M^+], 434 (31) [(M-CO) $^+$], 406 (28) [(M-2CO) $^+$]. UV-vis: λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Lösungsmittel]: 381 (3.490) [CHCl_3], 375 (4.033) [CH_2Cl_2], 361 (3.857) [DMF]. Analyse: Gef: C, 35.41; H, 3.42; N, 6.08. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (476.1): C, 35.32; H, 3.39; N, 5.88%.

3,3-Bis(benzylamino)-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (10).

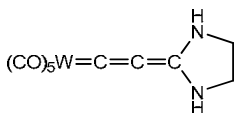
Gelbes Öl. Ausbeute: 0.26 g (46%) nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit CH_2Cl_2 . IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2086$ vw, 1922 vs, 1895 m; $\nu(\text{CCC}) = 2026$ m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 4.64, 4.82, 4.85$ (s, 4H, NCH_2), 7.33-7.36 (m, 6H, Ph), 7.45 (m, 4H, Ph), 8.36, 8.44, 8.92 (2H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 50.4, 50.5, 50.6$ (NCH_2), 102.3, 102.1 (C_β), 129.3-130.5 (Ph), 137.0 (Ph), 139.3, 139.4 (C_{ipso}), 149.1 (C_γ), 157.6 (C_α), 199.4 (*cis*-CO), 203.1 (*trans*-CO). MS (FAB), m/z (%): 571 (50) [M^+], 543 (25) [(M-CO) $^+$], 487 (100) [(M-3CO) $^+$]. UV-vis: λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Lösungsmittel]: 397 (3.561) [CH_2Cl_2]. Analyse: Gef: C, 45.73; H, 2.89; N, 4.90. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (572.2): C, 46.18; H, 2.82; N, 4.90%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Allenyliden-Komplexe 11-15:

Eine Lösung von 1 mmol $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{NMe}_2$ ^[28] (M = Cr, W) in 2 mL abs. THF wird bei Raumtemperatur mit 1.1 mmol des entsprechenden Diamins versetzt. Es wird gerührt, bis der Edukt-Komplex im IR-Spektrum nicht mehr

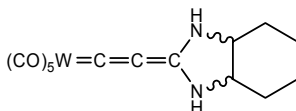
nachgewiesen werden kann. Das Lösungsmittel und überschüssiges Amin werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wie angegeben entweder aus Pentan/CH₂Cl₂-Mischungen umkristallisiert oder bei -20 °C säulenchromatographisch aufgereinigt.

Pentacarbonyl(4,7-diaza-cyclo[0^{3,7}]-hepta-1,2-dien-1-yliden)wolfram (11)



Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.40 g (96%) nach Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ (1/2). Schmelzpunkt 168-170 °C. IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2091 vw, 1961 vw, 1922 vs, 1896 m; ν(CCC) = 2032 m. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 3.96 (s, 4H, CH₂), 8.68 (br, 2H, NH). ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 45.7 (CH₂), 97.6 (C_β), 150.8 (C_γ), 158.0 (C_α), 199.6 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 125.8 Hz), 202.8 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 418 (32) [M⁺], 390 (20) [(M-CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 357 (3.751) [CHCl₃], 383 (3.674) [CH₂Cl₂], 340 (2.974) [DMF]. Analyse: Gef: C, 28.76; H, 1.45; N, 6.84. Ber. für C₁₀H₆N₂O₅W (418.0): C, 28.73; H, 1.45; N, 6.70%.

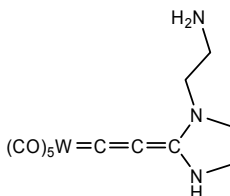
Pentacarbonyl(4,11-diaza-dicyclo[0^{3,11.0}5,10]-undeca-1,2-dien-1-yliden)wolfram (12)



Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.94 g (99%) nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Mischungen von Pentan/THF (2/1 bis 1/3) als Laufmittel. Schmelzpunkt 178-180 °C. IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2090 vw, 1961 vw, 1922 vs, 1897 m; ν(CCC) = 2027 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.34 - 1.62 (m, 4H, NCHCH₂CH₂, *cis*- und *trans*-Addukt), 1.85 - 2.22 (m, 4H, NCHCH₂CH₂, *cis*- und *trans*-Addukt), 3.46 (m, 1.6H, NCH, *trans*-Addukt), 4.21 (m, 0.4H, NCH, *cis*-Addukt), 8.74 (br, 0.4H, NH, *cis*-Addukt), 8.92 (br, 1.6H, NH, *trans*-Addukt). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 21.1, 25.5, 27.9, 31.7 (CH₂, *cis*- und *trans*-

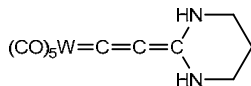
Addukt), 57.4 (NCH, *cis*-Addukt), 66.1 (NCH, *trans*-Addukt), 98.5 (C_{β} , *cis*-Addukt), 99.6 (C_{β} , *trans*-Addukt), 150.5 (C_{γ} , *cis*-Addukt), 152.2 (C_{γ} , *trans*-Addukt), 161.7 (C_{ω} , *cis*-Addukt), 161.7 (C_{ω} , *trans*-Addukt), 199.5 (*cis*-CO, *cis*-Addukt), 199.5 (*cis*-CO, $^1J_{WC} = 124.4$ Hz, *trans*-Addukt), 202.7 (*trans*-CO, *cis*-Addukt), 202.8 (*trans*-CO, $^1J_{WC} = 132.0$ Hz, *trans*-Addukt). MS (FAB), m/z (%): 472 (68) $[M^+]$, 444 (52) $[(M-CO)^+]$, 416 (32) $[(M-2CO)^+]$. UV-vis: λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Lösungsmittel]: 403 (3.437) [Pentan], 395 (4.192) $[CHCl_3]$, 395 (4.024) $[CH_2Cl_2]$, 365 nm (3.976) [DMF]. Analyse: Gef: C, 35.75; H, 2.75; N, 5.94. Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_5W$ (472.1): C, 35.62; H, 2.56; N, 5.93%.

Pentacarbonyl(4,7,10-triaza-cyclo[0^{3,7}]-deca-1,2-dien-1-yliden)chrom (13)



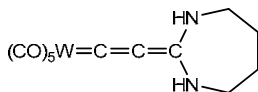
Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.31 g (94%) nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 . Schmelzpunkt 140-145 °C. IR (THF, cm^{-1}): $\nu(CO) = 2086$ vw, 1968 vw, 1929 vs, 1902 m; $\nu(CCC) = 2023$ m. 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]-Aceton$): $\delta = 3.54$ (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2NH_2$), 3.80 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2NH_2$), 3.86 (dd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, 2H, CH_2), 4.07 (dd, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 11.8$ Hz, 2H, CH_2), NH nicht nachgewiesen. ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $[D_6]-Aceton$): $\delta = 42.3$ ($NCH_2CH_2NH_2$), 48.0 (CH_2), 49.4 ($NCH_2CH_2NH_2$), 49.4 (CH_2), 97.2 (C_{β}), 147.5 (C_{γ}), 179.7 (C_{α}), 218.7 (*cis*-CO), 222.0 (*trans*-CO). MS (FAB), m/z (%): 330 (100) $[(M+H)^+]$. UV-vis: λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Lösungsmittel]: 387 (3.949) $[CHCl_3]$, 382 (4.078) $[CH_2Cl_2]$, 352 (3.680) [DMF]. Analyse: Gef: C, 43.69; H, 3.66; N, 12.61. Ber. für $C_{12}H_4CrN_3O_5$ (329.2): C, 43.78; H, 3.37; N, 12.76%.

Pentacarbonyl(4,8-diaza-cyclo[0^{3,8}]-octa-1,2-dien-1-yliden)wolfram (14)

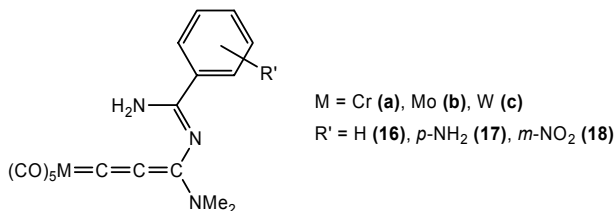


Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.43 g (98%) nach Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ (1/2). Schmelzpunkt 166-167 °C (Zers.). IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2089 vw, 1919 vs, 1892 m; ν(CCC) = 2034 m. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.27 (m, 4H, CH₂), 3.75 (m, 4H, NCH₂), NH nicht beobachtet. ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 20.0 (NCH₂CH₂), 40.8 (NCH₂CH₂), 102.4 (C_β), 145.2 (C_γ), 158.0 (C_α), 199.6 (*cis*-CO), 202.7 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 432 (7) [M⁺], 403 (8) [(M-CO)⁺], 375 (7) [(M-2CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 377 (3.997) [CH₂Cl₂], 363 (3.776) [DMF]. Analyse: Gef: C, 30.47; H, 2.10; N, 6.49. Ber. für C₁₁H₈N₂O₅W (432.0): C, 30.58; H, 1.87; N, 6.48%.

Pentacarbonyl(4,9-diaza-cyclo[0^{3,9}]-nona-1,2-dien-1-yliden)wolfram (15)



Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.29 g (66%) nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/2) als Laufmittel. Schmelzpunkt 184-186 °C (Zers.). IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2085 vw, 1959 vw, 1918 vs, 1891 m; ν(CCC) = 2030 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.99 (m, 4H, CH₂), 3.58 (m, 4H, NCH₂), 8.38 (br, 2H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 28.2 (CH₂), 46.0 (NCH₂), 104.8 (C_β), 146.9 (C_γ), 151.3 (C_α), 199.8 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 124.2 Hz), 202.8 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 446 (27) [M⁺], 418 (30) [(M-CO)⁺], 390 (19) [(M-2CO)⁺], 362 (8) [(M-3CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 380 (3.613) [CHCl₃], 367 (3.715) [DMF]. Analyse: Gef: C, 32.73; H, 2.47; N, 6.25. Ber. für C₁₂H₁₀N₂O₅W (446.1): C, 32.31; H, 2.26; N, 6.28%.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Allenylden-Komplexe 16-19:

1.1 mmol des entsprechenden Amidiniumsalzes werden in 2 mL entgastem Wasser gelöst, bei 0 °C mit 1.05 mmol NaOH (5N in Wasser) versetzt und 20 min gerührt. Diese Lösung des freien Amidins wird anschließend zu einer Lösung von 1.0 mmol des Edukt-Komplexes **1** in 5 mL THF gegeben. Liegt bereits das freie Amidin vor, so können statt dessen in einem Schlenk die festen Edukte vorgelegt und mit 2 mL abs. THF versetzt werden. Es wird so lange gerührt, bis der Edukt-Komplex im IR-Spektrum nicht mehr nachweisbar ist. Die Lösung wird bei -20 °C über wenig SiO₂ filtriert und es wird mit THF nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) umkristallisiert.

3-Benzamidino-3-dimethylamino-1,2-propadienylden(pentacarbonyl)chrom (16a)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

3-Benzamidino-3-dimethylamino-1,2-propadienylden(pentacarbonyl)molybdän (16b)

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.35 g (0.80 mmol, 73%). Schmelzpunkt: 118-120 °C (Zersetzung). IR (THF) $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹): 1905 m, 1931 vs, $\nu(\text{CCC})$ 2012 w. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ 3.47 (s, 3H, NMe), 3.58 (s, 3H, NMe), 7.55 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.05 Hz, ³J_{HH} = 7.40 Hz, *meta*-H), 7.659 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.40 Hz, *para*-H), 8.12 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.66 Hz, *ortho*-H). ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 38.0 (N-CH₃), 40.9 (N-CH₃), 109.6 (C _{β}), 127.2 (Ph-*m*-C), 129.0 (Ph-*o*-C), 133.0 (Ph-*p*-C), 134.5 (Ph-*i*-C), 147.7 (C _{γ}), 164.6 (Amidin-C), 187.9 (C _{α}), 206.5 (*cis*-CO), 211.2 (*trans*-CO) ppm. FAB-MS *m/z* (%): 437 (14) [M⁺], 409 (18) [(M-CO)⁺], 381 (9) [(M-2CO)⁺], 355 (20) [(M-3CO)⁺], 329 (12) [(M-4CO)⁺]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ϵ):

478 (4.102) [Pentan], 440 (4.093) [CH₂Cl₂], 405 (4.002) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 46.99; H, 3.28; N, 9.43. C₁₇H₁₃MoN₃O₅ (435.2). Ber.: C, 46.91; H, 3.01; N, 9.65%.

3-Benzamidino-3-dimethylamino-1,2-propadienyliden(pentacarbonyl)wolfram (16c)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

3-(4-Amino-benzamidino)-3-dimethylamino-1,2-propadienyliden(pentacarbonyl)chrom (17a)

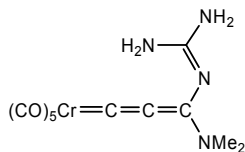
Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 0.40 g (98%). Schmelzpunkt 138-140 °C (Zers.). IR (THF) $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹): 2075 vw, 1929 vs, 1903 m; $\nu(\text{CCC})$ (cm⁻¹) 2012 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ 3.40 (s, 3H, N(CH₃)₂), 3.51 (s, 3H, N(CH₃)₂), 5.56 (s, 2H, NH₂), 6.74 (d, 2H, Ph-*m*-H, ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 7.94 (d, 2H, Ph-*o*-H, ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 8.60 (br, 1H, NH₂), 9.38 (br, 1H, NH₂) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton): δ 38.9 (N(CH₃)₂), 41.5 (N(CH₃)₂), 110.2 (C _{β}), 115.2 (Ph-*m*-C), 122.2 (Ph-*i*-C), 131.9 (Ph-*o*-C), 149.4 (C _{γ}), 155.5 (Ph-*p*-C), 166.2 (Amidinyl-C), 182.9 (C _{α}), 220.2 (*cis*-CO), 224.1 (*trans*-CO) ppm. FAB-MS *m/z* (%): 406 (6) [M⁺], 378 (3) [(M-CO)⁺], 350 (6) [(M-2CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 370 (3.958) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef: C, 50.04; H, 3.64; N, 13.30. Ber. für C₁₇H₁₄CrN₄O₅ (406.3): C, 50.25; H, 3.47; N, 13.79%.

Pentacarbonyl[3-(3-nitro)benzamidino-3-dimethylamino-1,2-propadienyliden]chrom (18a)

Dunkelroter Feststoff. Ausbeute: 0.42 g (96%). Schmelzpunkt 152-155 °C (Zers.). IR (THF) $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹): 2075 vw, 1930 vs, 1909 m; $\nu(\text{CCC})$ (cm⁻¹) 2007 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ 3.51 (s, 3H, N(CH₃)₂), 3.61 (s, 3H, N(CH₃)₂), 7.88 (t, 1H, *m*-H, ³J_{H,H} = 8.0 Hz), 8.49 (ddd, 1H, *p*-H, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, ³J_{H,H} = 0.8 Hz), 8.54 (dt, 1H, Ph-*o*-H, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 1.5 Hz), 8.54 (t, 1H, Ph-*o*-H, ³J_{H,H} = 2.0 Hz), 9.41 (br, 2H, NH₂) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton): δ 39.3 (N(CH₃)₂), 41.9 (N(CH₃)₂), 110.4 (C _{β}), 129.8 (Ph-*m*-C), 130.6 (Ph-*o*-C), 134.6 (Ph-*p*-C), 136.0 (Ph-*i*-C), 149.7 (C _{γ}), 166.5 (C _{α}), 166.5 (Amidinyl-C), 220.0 (*cis*-CO), 224.0 (*trans*-CO) ppm. FAB-MS *m/z* (%): 436 (6) [M⁺], 408 (3)

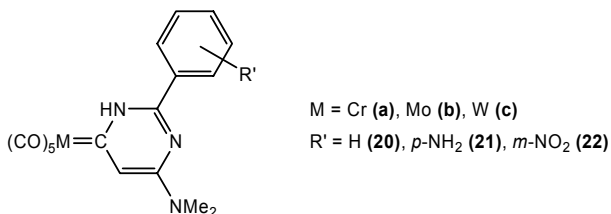
[(M-CO)⁺], 296 (23) [(M-5CO)⁺]. UV-vis: λ_{\max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 531 (2.985) [Pentan], 471 (3.731) [CH₂Cl₂], 395 (3.931) [DMF]. Analyse: Gef: C, 46.51; H, 2.91; N, 12.62. Ber. für C₁₇H₁₂CrN₄O₇ (436.3): C, 46.80; H, 2.77; N, 12.84%.

Pentacarbonyl(3-guanidino-3-dimethylamino-1,2-propadienyliden)chrom (19)



Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Carben-Komplexe 20-23:



Eine Lösung von 1.0 mmol des entsprechenden Allenyliden-Komplexes (**19-22**) in abs. THF wird mit 3 Tropfen HBF₄ (Lösung in Et₂O) versetzt. Die Lösung verfärbt sich von rot nach gelb. Es wird gerührt, bis im IR-Spektrum der Edukt-Komplex nicht mehr nachzuweisen ist und anschließend das Gemisch bei -20 °C über 3 cm SiO₂ filtriert, wobei mit THF so lange nachgewaschen wird, bis das Eluat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der Rückstand wie angegeben entweder mit Gemischen von Pentan/CH₂Cl₂ bei -20 °C säulenchromatographisch gereinigt oder umkristallisiert.

**Pentacarbonyl(6-dimethylamino-2-phenyl-3H-pyrimidin-4-yliden)chrom
(20a)**

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

**Pentacarbonyl(6-dimethylamino-2-phenyl-3H-pyrimidin-4-yliden)molybdän
(20b)**

Hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.10g (0.23 mmol, 23%) nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/2) als Laufmittel. Schmelzpunkt: 130-135 °C (Zers.); IR (THF, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 2057 \text{ m}, 1966 \text{ w}, 1926 \text{ vs}, 1931 \text{ m}, 1903 \text{ m}$. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.17 \text{ (s, 3H, N-CH}_3\text{)}, 3.22 \text{ (s, 3H, N-CH}_3\text{)}, 6.90 \text{ (s, 1H, } \beta\text{-H)}, 7.6 \text{ (m, 3H, Ph-}p \text{ und Ph-}m\text{)}, 7.95 \text{ (d, 2H, Ph-}o\text{)}, 10.06 \text{ (br, 1H, NH)}$; ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 37.2 \text{ (N-CH}_3\text{)}, 115.4 \text{ (C}_\beta\text{)}, 126.8 \text{ (Ph-}o\text{)}, 129.5 \text{ (Ph-}m\text{)}, 132.0 \text{ (Ph-}i\text{)}, 132.5 \text{ (Ph-}p\text{)}, 154.5, 154.8 \text{ (Amidin-C, C}_\gamma\text{)}, 207.7 \text{ (cis-CO)}, 209.2 \text{ (C}_\alpha\text{)}, 213.0 \text{ (trans-CO)}$. FAB-MS m/z (%): 437 (3) [M⁺], 409 (7) [(M-CO)⁺], 381 (8) [(M-2CO)⁺], 355 (5) [(M-3CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 371 (3.449) [Pentan], 369 (3.753) [CH₂Cl₂], 359 (3.693) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 46.91; H, 3.17; N, 9.13. C₁₇H₁₃MoN₃O₅ (435.2). Ber.: C, 46.91; H, 3.01; N, 9.65%.

2-(4-Aminophenyl)-6-dimethylamino-3H-pyrimidin-4-yliden(pentacarbonyl)chrom (21a)

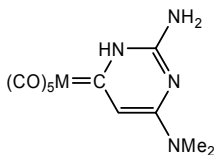
Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.39 g (96%) nach Umkristallisation aus purem CH₂Cl₂. Schmelzpunkt >250°C. IR (HCCl₃) $\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{): } 2049 \text{ w}, 1964 \text{ vw}, 1917 \text{ vs}$. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]-Aceton): $\delta 3.26 \text{ (br s, 6H, N(CH}_3\text{)}_2\text{)}, 5.53 \text{ (br, 2H, NH}_2\text{)}, 6.79 \text{ (d, 2H, Ph-}m\text{-H, } ^3J_{\text{H,H}} = 8.7 \text{ Hz)}, 6.88 \text{ (s, 1H, H-3)}, 7.86 \text{ (d, 2H, Ph-}o\text{-H, } ^3J_{\text{H,H}} = 8.7 \text{ Hz)}, 11.22 \text{ (br, 1H, NH)}$ ppm. ¹³C-NMR (63 MHz, [D₆]-Aceton): $\delta 39.8 \text{ (N(CH}_3\text{)}_2\text{)}, 117.2 \text{ (C}_\beta\text{)}, 117.7 \text{ (Ph-}m\text{-C)}, 123.2 \text{ (Ph-}i\text{-C)}, 133.0 \text{ (Ph-}m\text{-C)}, 156.5 \text{ (Ph-}p\text{-C)}, 159.4 \text{ (Amidin-C)}, 163.0 \text{ (C}_\gamma\text{)}, 190.4 \text{ (Carben-C)}, 223.1 \text{ (cis-CO)}, 227.3 \text{ (trans-CO)}$ ppm. FAB-MS m/z (%): 406 (60) [M⁺], 378 (33) [(M-CO)⁺], 350 (68) [(M-2CO)⁺], 322 (64) [(M-3CO)⁺], 294 (100) [(M-4CO)⁺], 266 (75) [(M-5CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 370 (3.958) [CH₂Cl₂]. Analyse Gef: C,

49.08; H, 3.99; N, 12.83. Ber. für $C_{17}H_{14}CrN_4O_5$ (406.3): C, 50.25; H, 3.47; N, 13.79%

Pentacarbonyl(6-dimethylamino-2-(*m*-nitrophenyl)-3*H*-pyrimidin-4-yliden)chrom (22a)

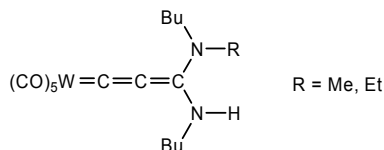
Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.38 g (87%) nach Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1). Schmelzpunkt 142-143 °C (Zers.). IR (THF) $\nu(CO)$ (cm^{-1}): 2049 vw, 1922 vs, 1900 m. 1H -NMR (250 MHz, $[D_6]$ -Aceton): δ 3.27 (br s, 3H, $N(CH_3)_2$), 3.35 (br s, 3H, $N(CH_3)_2$), 7.10 (s, 1H, H-3), 7.92 (t, 1H, Ph-*m*-H, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz), 8.49 (d, 1H, Ph-*p*-H, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz), 8.50 (d, 1H, Ph-*o*-H, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz), 8.87 (t, 1H, Ph-*o*-H, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz), 12.15 (br, 1H, NH) ppm. ^{13}C -NMR (100 MHz, $[D_8]$ -THF): δ 35.1 ($N(CH_3)_2$), 38.1 ($N(CH_3)_2$), 117.0 (C_β), 124.3 (Ph-*o*-C), 127.0 (Ph-*p*-C), 130.8 (Ph-*m*-C), 135.0 (Ph-*i*-C), 135.8 (Ph-*o*-C), 149.4 (Ph-*m*-C), 154.6 (Amidin-C), 155.7 (C_γ), 217.4 (Carben-C), 220.2 (*cis*-CO), 224.0 (*trans*-CO) ppm. FAB-MS m/z (%): 436 (46) $[M^+]$, 380 (40) $[(M-2CO)^+]$, 352 (42) $[(M-3CO)^+]$, 324 (100) $[(M-4CO)^+]$, 296 (90) $[(M-5CO)^+]$. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 368 (3.597) [CH_2Cl_2]. Analyse Gef: C, 47.01; H, 2.97; N, 12.77. Ber. für $C_{17}H_{12}CrN_4O_7$ (436.3): C, 46.80; H, 2.77; N, 12.84%.

Pentacarbonyl(2-amino-6-dimethylamino-3*H*-pyrimidin-4-yliden)chrom (23a)



Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur^[45].

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Allenyliden-Komplexen 24 und 25:



Zu einer Lösung von 0.5 g (1.0 mmol) von Komplex **6** in 5 mL abs. THF werden bei -80 °C 0.55 mL LDA (1.8 M in Hexan) langsam zugetropft. Nachdem 30 min bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 mL abs. CH₂Cl₂ aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 1.0 mmol des entsprechenden Trialkyloxonium-tetrafluoroborats wird bei 0 °C so lange gerührt, bis nach DC-Kontrolle der Edukt-Komplex verbraucht ist. Anschließend wird bei -10°C über SiO₂ filtriert und mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei -20 °C mit Mischungen von Pentan/CH₂Cl₂ (2:1 bis 0:1) aufgereinigt.

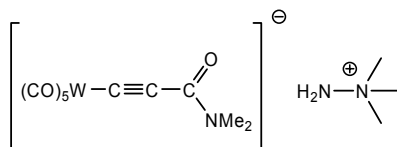
3-Butylamino-3-methyl(butyl)amino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (**24**)

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.16 g (33%). Schmelzpunkt 65-67 °C. IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) = 2086 vw, 1922 vs, 1894 m; ν(CCC) = 2026 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 0.95 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.39 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.63 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.16 (s, 3H, NCH₃), 3.65, 3.86 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 7.72 (br, 1H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 15.0, 15.1 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 21.4, 21.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 32.0, 33.9 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 44.3, 47.4 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 54.7 (NCH₃), 101.0 (C_β), 147.2 (C_γ), 160.0 (C_α), 199.6 (*cis*-CO, ¹J_{WC} = 124.2 Hz), 203.4 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 518 (58) [M⁺], 490 (92) [(M-CO)⁺], 462 (73) [(M-2CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 374 (3.966) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef: C, 40.19; H, 4.51; N, 5.20. Ber. für C₁₇H₂₂N₂O₅W (518.2): C, 39.40; H, 4.28; N, 5.41 %.

3-Butylamino-3-ethyl[butyl]amino-propa-1,2-dienyliden(pentacarbonyl)wolfram (25)

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.30 g (57%). Schmelzpunkt 55-56 °C. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) = 2087 vw, 1966 vw, 1923 vs, 1890 m; ν(CCC) = 2023 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 0.95 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.23 (m, 3H, Et-CH₃), 1.41 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.67 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.55 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.81 (m, 2H, Et-CH₂), 7.73 (br, 1H, NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 13.0 (Et-CH₃), 15.0, 15.1 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 21.4, 21.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 32.0, 33.8 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 44.1, 47.4 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 54.7 (Et-CH₂), 101.0 (C_β), 147.2 (C_γ), 160.0 (C_α), 199.6 (*cis*-CO), 203.4 (*trans*-CO). MS (FAB), *m/z* (%): 532 (46) [M⁺], 504 (96) [(M-CO)⁺], 476 (77) [(M-2CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ε) [Lösungsmittel]: 372 (3.992) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef: C, 40.51; H, 4.31; N, 4.98. Ber. für C₁₈H₂₄N₂O₅W (532.2): C, 40.62; H, 4.55; N, 5.26%.

N,N,N-Trimethylhydrazinium[pentacarbonyl(2-[N,N-dimethylcarboxamidyl]ethin-1-yl)wolfram]at (26)

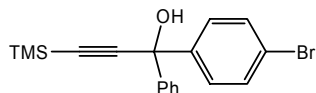


Zu einer Lösung von 0.435 g (1.0 mmol) (CO)₅W=C=C=C(OMe)NMe₂^[28] in 2 mL abs. THF werden bei Raumtemperatur 122 μL (1.6 mmol) N,N-Dimethylhydrazin gegeben. Es wird gerührt, bis im IR-Spektrum kein Edukt-Komplex mehr nachweisbar ist, woraufhin das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylhydrazin am Hochvakuum entfernt wird. Der gelbe Rückstand wird in wenig Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) umkristallisiert.

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.44 g (89%). Schmelzpunkt 183-187 °C. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) = 2079 vw, 1957 vw, 1913 vs, 1881 m; ν(CCC) = 2035 m. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 2.83 (s, 3H, NCH₃), 3.25 (s, 3H, NCH₃), 3.66 (s, 9H, N(CH₃)₃), NH₂ nicht beobachtet. ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 34.6, 39.6 (N(CH₃)₂), 59.9 (N(CH₃)₃), 108.4 (C_β, ²J_{WC} = 10.8 Hz), 128.6 (C_α, ¹J_{WC} = 94.4

Hz), 157.5 (C_{γ}), 200.8 (*cis*-CO, $^1J_{WC} = 124.0$ Hz), 203.6 (*trans*-CO, $^1J_{WC} = 135.0$ Hz). MS (FAB), m/z (%): 569 (40) [(M+(H₂N-NMe₃))+], 495 (33) [M⁺], 421 (30) [(M-(H₂N-NMe₃))+], 393 (25) [(M-(H₂N-NMe₃)-CO)+], 365 (16) [(M-(H₂N-NMe₃)-2CO)+]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Lösungsmittel]: 368 (3.658) [CH₂Cl₂], 372 (3.558) [DMF]. Analyse: Gef: C, 31.25; H, 3.61; N, 8.45. Ber. für C₁₃H₁₇N₃O₆W (495.1): C, 31.53; H, 3.46; N, 8.49%.

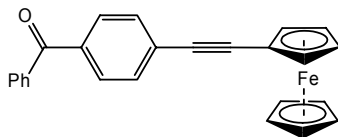
1-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-ol (27)



Zu einer Lösung von 3.5 mL (25 mmol) TMS-Acetylen in 30 mL abs. THF werden bei -80 °C 15.6 mL (25 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) langsam zuge tropft und bei dieser Temperatur noch 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 3.8 g (14.6 mmol) 4-Brombenzophenon in 10 mL abs. THF zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird so lange gerührt, bis im DC (Petrolether:CH₂Cl₂ = 9:1) kein 4-Brombenzophenon mehr nachzuweisen ist, woraufhin mit 50 mL Wasser extrahiert wird. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit einem Petrolether/Et₂O-Gemisch (9:1) gereinigt.

Weißer Feststoff. Ausbeute: 6.49 g (80%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.22 (s, 9H, SiMe₃), 2.85 (s, 1H, OH), 7.22 – 7.57 (m, 9H, ArH) ppm. FAB-MS m/z (%): 359 (10) [M⁺], 343 (100) [(M-OH)+].

2-(4-Benzoylphenyl)ethynylferrocen (29)

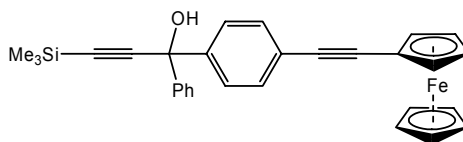


Eine Lösung von 2.61 g (10 mmol) 4-Brombenzophenon, 3.15 g (15 mmol) Ethynylferrocen und 3 mL Et₃N in 80 mL THF wird 3 *Freeze-Pump-Thaw*-Cyclen

ausgesetzt. Vor dem letzten Auftauen werden im N₂-Gegenstrom 0.577 g (0.5 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 95 mg (0.5 mmol) CuI zugegeben und das Schlenkrohr ein weiteres mal evakuiert, woraufhin das Kühlbad entfernt wird. Nach etwa 30 min ist die Bildung eines farblosen Niederschlags festzustellen. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis auf dem DC (Petrolether:Et₂O = 19:1) kein 4-Brombenzophenon mehr nachzuweisen ist (ca. 16 h). Anschließend wird mit SiO₂ (ca. 3 Löffelspatel) versetzt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der auf Kieselgel adsorbierte Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether:Et₂O-Mischungen von 4:1 bis 0:1).

Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 3.83 g (9.81 mmol, 98%). Schmelzpunkt: 144-147°C. IR (CH₂Cl₂) ν (CO) (cm⁻¹): 1659 s, ν (CC) 2207 w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.26 (s, 5H, Fc), 4.29 (m, 2H, Fc), 4.54 (m, 2H, Fc), 7.45 - 7.80 (m, 9H, ArH) ppm. FAB-MS m/z (%): 391 (78) [M⁺]. UV-Vis λ_{\max} (nm) (log ϵ) [CH₂Cl₂]: 469 (3.184). Analyse: Gef.: C, 76.83; H, 4.71. C₂₅H₁₈FeO (390.25). Ber.: C, 76.94; H, 4.65%.

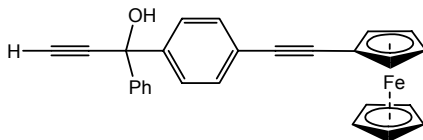
1-(4-(2-Ferrocenylethynyl)phenyl)-3-trimethylsilyl-1-phenyl-prop-2-in-1-ol (30)



Zu einer Lösung von 2.16 mL (15.6 mmol) TMS-acetylen in 60 mL abs. THF werden bei -80 °C 8.94 mL (14.3 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) langsam zuge tropft und anschließend die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Eine Lösung von 3.83 g (9.81 mmol) von 2-(4-Benzoylphenyl)ethynylferrocen (**28**) in 10 mL abs. THF wird zugegeben und die Mischung gerührt, bis auf dem DC (Petrolether:Et₂O = 4:1) kein Keton (**28**) mehr nachzuweisen ist (ca. 20 min). Es wird mit 100 mL H₂O gewaschen und anschließend die wässrige Phase 3 mal mit je 50 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Orangefarbenes Öl. Ausbeute: 4.75 g (9.73 mmol, 99%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.24 (s, 9H, SiMe_3), 2.84 (br, 1H, OH), 4.23 (m, 7H, Fc), 4.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Fc) , 7.27 – 7.60 (m, 9H, ArH) ppm. FAB-MS m/z (%): 489 (100) $[\text{M}^+]$, 462 (13) $[(\text{M-OH})^+]$. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FeOSi}$ (488.47).

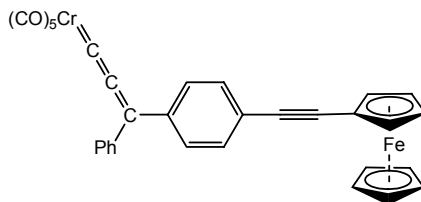
1-(4-(2-Ferrocenylethynyl)phenyl)-1-phenyl-prop-2-in-1-ol (31)



4.75 g (9.73 mmol) von Verbindung **30** werden in 100 mL einer 1:1 Mischung aus techn. Methanol und CH_2Cl_2 gelöst und mit fester KOH (3 Spatel, etwa 2 g) versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, bis auf dem DC (Petrolether: $\text{Et}_2\text{O} = 4:1$) kein Edukt-Komplex mehr nachzuweisen ist (ca. 30 min), woraufhin mit 50 mL H_2O gewaschen wird. Die wässrige Phase wird mehrmals mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei -20 °C säulenchromatographisch gereinigt (mit Laufmittelgemischen von Petrolether/ CH_2Cl_2 von 4:1 bis 0:1).

Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 3.48 g (8.36 mmol, 86%). Schmelzpunkt: $146\text{-}149^\circ\text{C}$. IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CC})$ (cm^{-1}): 2210 w, 2221 vw. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 2.17 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 2.89 (br, 1H, OH), 4.22 (s, 5H, Fc), 4.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Fc) , 4.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Fc) , 7.27 – 7.62 (m, 9H, ArH) ppm. FAB-MS m/z (%): 417 (70) $[\text{M}^+]$, 400 (11) $[(\text{M-OH})^+]$. UV-Vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [CH_2Cl_2]: 445 (2.848). Analyse: Gef.: C, 77.80; H, 4.83. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{FeO}$ (416.29). Ber.: C, 77.90; H, 4.84%.

Pentacarbonyl(3-(4-(2-ferrocenyl)ethynyl)phenyl)-3-phenyl-1,2-propadienylden)chrom (32)



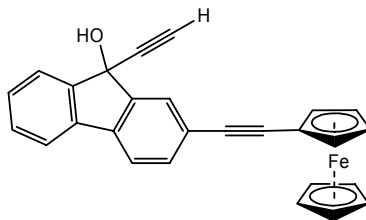
Zu einer Lösung von 1.25 g (3.0 mmol) **31** in 40 mL abs. THF werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 4.5 mL (7.2 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und verfärbt sich von orange nach dunkelrot. Nach weiteren 30 min Rühren werden 30 mL (3.0 mmol) einer 0.1 M Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ in THF zugegeben und die Lösung 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit wechselt die Farbe nach rotbraun. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der schaumige, braune Rückstand auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine ebenfalls auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von 0.64 ml (3 mmol) Cl_2CO (4.67 M in CHCl_3) in 30 mL abs. CH_2Cl_2 wird zum Feststoff gegeben, das Gemisch auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Lösung wechselt zu einem tiefen Blaugrün. Es werden 60 mL einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlten Pentan:Et₂O-Mischung (4:1) zugegeben, um entstandenes LiCl auszufällen. Es wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 5 cm SiO_2 filtriert und mit vorgekühltem ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) Pentan:Et₂O (4:1) nachgewaschen, bis das Eluat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 25 cm SiO_2 aufgereinigt (Pentan:Et₂O-Mischungen von 4:1 bis 0:1). Es eluiert zuerst Chromhexacarbonyl, anschließend läuft das Produkt als blaue bis blaugüne Bande.

Blaugrüner Feststoff. Ausbeute: 897 mg (1.51 mmol, 51%). IR (Et₂O) $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2065 vs, 1988 m, 1971 w, 1931 m, $\nu(\text{CC})$ 2202 vw. ¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 243K): δ 4.24 (s, 5H, Fc), 4.32 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, Fc), 4.55 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, Fc), 7.47 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.60 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, ArH), 7.82 (m, 4H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): δ 69.8, 70.3, 71.8 (Ferrocenyl-C), 86.1, 94.9 (Alkynyl-C),

Hochvakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird säulenchromatographisch bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf SiO_2 gereinigt (mit Gemischen an Petrolether/Diethylether von 9:1 bis 3:2).

Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 1.81 g (4.67 mmol, 93%). Schmelzpunkt: $170\text{--}173\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CC})$ (cm^{-1}): 2207 w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.23 (m, 7H, Fc), 4.52 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 1.73\text{ Hz}$, Fc), 7.28 (m, 1H, Ar), 7.46 – 7.76 (m, 6H, Ar). FAB-MS m/z (%): 388 (100) [M^+]. UV-Vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [CH_2Cl_2]: 463 (3.057). Analyse: Gef.: C, 78.19; H, 4.45. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{FeO}$ (388.24). Ber.: C, 77.34; H, 4.15%.

9-Ethynyl-2-(2-ferrocenylethynyl)fluoren-9-ol (35)

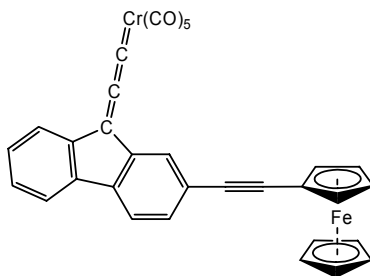


Eine Lösung von 1.2 mL (6.0 mmol) TMS-Acetylen in 20 mL abs. THF wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 3.1 mL (5 mmol) einer $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M, in Hexan) versetzt. Nach 10 min wird das Kühlbad entfernt und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird hierzu eine Lösung von 1.34 g (3.50 mmol) 2-(2-Ferrocenylethynyl)-fluoren-9-on (**34**) in 10 mL abs. THF gegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis per DC-Kontrolle kein Eduktkomplex mehr nachzuweisen ist. Es werden 50 mL H_2O zugegeben und 3-mal mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und in Methanol (techn.) aufgenommen. Es werden 2 Spatel KOH-Plättchen zugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 mL H_2O zugegeben und 3 mal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit

und säulenchromatographisch bei -20 °C aufgereinigt (SiO₂, Gemische an Petrolether/Diethylether von 9:1 bis 2:1).

Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 0.99 g (2.39 mmol, 68%). Schmelzpunkt: 185-190°C (Zersetzung). IR (THF) $\nu(\text{CC})$ (cm⁻¹): 2213 vw. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.52 (s, 1H, OH), 2.57 (s, 1H, CCH), 4.23 (m, 7H, Ferrocenyl, überlagert), 4.52 (t, 2H, ³J_{HH} = 1.73 Hz, Ferrocenyl), 7.37 (dt, 1H, ³J_{HH} = 7.43 Hz, ⁴J_{HH} = 1.11 Hz, H-7), 7.46 (dvt, 1H, ³J_{HH} = 7.40 Hz, ⁴J_{HH} = 1.14 Hz, H-6), 7.53 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.86 Hz, ⁴J_{HH} = 1.33 Hz, H-8), 7.55-7.63 (m, 2H, H-3 und H-4), 7.72 (br d, 1H, ³J_{HH} = 7.10 Hz, H-5), 7.83 (br s, 1H, H-1). FAB-MS m/z (%): 414 (62) [M⁺], 397 (8) [(M-OH)⁺], 276 (38) [(M-OH-FeCp)⁺]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ϵ) [CH₂Cl₂]: 443 (3.117). Analyse: Gef.: C, 78.19; H, 4.45. C₂₇H₁₈FeO (414.28). Ber.: C, 78.28; H, 4.38%.

Pentacarbonyl((5-(2-ferrocenylethynyl)-2,2'-biphenyl-1,1'-diyl)propa-1,2-dien-1-yliden)chrom (36)

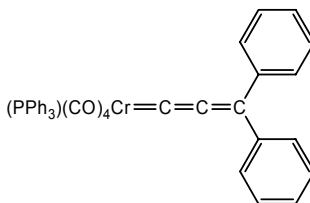


Zu einer Lösung von 0.83 g (2.0 mmol) 2-(2-Ferrocenylethynyl)-9-ethynylfluoren-9-ol (35) in 30 mL abs. THF werden bei -80 °C langsam 3.0 mL (4.8 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 30 min Rühren werden 30 mL (3.0 mmol) einer 0.1 M Lösung von (CO)₅Cr(THF) in THF zugegeben und 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit wechselt die Farbe nach Rotbraun. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der schaumige, braune Rückstand auf -80 °C gekühlt. Eine ebenfalls auf -80 °C vorgekühlte Lösung von 0.43 ml (2.0 mmol) Cl₂CO (4.67 M in HCCl₃) in 20 mL

abs. CH_2Cl_2 wird zum Feststoff gegeben, das Gemisch auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und dann 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Lösung wechselt zu einem tiefen Blaugrün. Es werden 50 mL einer auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Pentan:Et₂O-Mischung (4:1) zugegeben, um entstandenes LiCl auszufällen. Es wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über 5 cm SiO_2 filtiert und mit Pentan:Et₂O (4:1) nachgewaschen, bis der Eluent farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ am Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über 25 cm SiO_2 aufgereinigt (Pentan:Et₂O-Mischungen von 4:1 bis 0:1). Es wird zuerst viel Chromhexacarbonyl eluiert, anschließend läuft das Produkt als blaue bis blaugüne Bande. Das Produkt lässt sich bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im festen Zustand lagern, zersetzt sich aber in Lösung oder bei Raumtemperatur sehr schnell.

Blaugrüner Feststoff. Ausbeute: 0.27 g (0.46 mmol, 23%). IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1980 vs, 2070 w, $\nu(\text{CC})$ 2197 m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 4.22 (s, 5H, Fc), 4.26 (br, 2H, Fc), 4.50 (br, 2H, Fc), 7.25 – 7.61 (m, 7H, Fluoren-System). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 68.4, 69.2, 70.6 (Ferrocenyl-C), 84.1, 89.0 (Alkynyl-C), 134.1, 133.6, 132.9, 131.4, 128.3, 127.9, 123.2, 121.9, 120.1, 119.8, 119.6, 119.4 (Fluoren-System), 143.3 (C_β), 213.8 (*cis*-CO), 241.7 (*trans*-CO) ppm, 307.5 (C_α). FAB-MS m/z (%): 476 (1) [(M-4CO)⁺], 448 (1) [(M-5CO)⁺]. $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CrFeO}_5$ (588.31).

***cis/trans*-Tetracarbonyl(triphenylphosphan)(3,3-diphenylpropa-1,2-dien-1-yliden)chrom (39)**

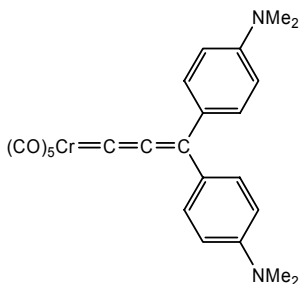


Zu einer Lösung von 104 mg (0.5 mmol) 3,3-Diphenylprop-1-in-3-ol in 20 mL THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 0.75 mL (1.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) zugetropt. Die anfangs farblose Lösung nimmt dabei kurzzeitig eine bläuliche Färbung an. Anschließend wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min

gerührt. Parallel dazu wird eine Lösung von 0.23 g (0.5 mmol) $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PPh}_3)]$ in 20 mL abs. THF bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ so lange bestrahlt, bis die Eduktbanden im IR-Spektrum weitestgehend verschwunden sind (ca. 1h). Anschließend wird die Tetracarbonyl(phosphan)(THF)chrom-Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zum deprotonierten Alkin gegeben, woraufhin eine rotbräunliche Lösung entsteht. Nach 2h Rühren unter Erwärmen auf RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlte Lösung von 0.11 ml (0.5 mmol) Cl_2CO (4.67 M in CHCl_3) in 20 mL abs. CH_2Cl_2 zugegeben. Die Mischung wird 1 h unter Erwärmen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht. 20 mL einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Mischung von Pentan/Diethylether (4/1) werden zugegeben. Anschließend wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über einige cm SiO_2 filtiert und mit Pentan/Diethylether (4/1) nachgewaschen, bis das Eluat farblos ist. Das Lösungsmittel wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über SiO_2 gereinigt.

Blauvioletter Feststoff. Ausbeute: 123 mg (40%). IR (Hexan): $\nu(\text{CO, CCC})$ (cm^{-1}) = 2031 vs, 1972 m, 1963 s, 1939 s, 1918 vw, 1895 w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): δ 7.19 – 7.76 (m, 25H, Ph) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): δ = 125.7, 128.0, 128.5, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.5, 129.5, 129.6, 129.8, 130.2, 130.3, 130.4, 130.6, 132.7, 132.8, 132.9, 132.9, 133.0, 133.1, 134.5, 134.9, 135.3, 137.4, 141.6, 141.8, 141.9, 144.7, (ArC , C_β und C_γ), 216.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.7 Hz, CO, *cis*-Isomer), 218.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15.6 Hz, CO, *trans*-Isomer), 219.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.5 Hz, 2x CO, *cis*-Isomer), 228.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.2 Hz, CO, *cis*-Isomer), 246.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15.4 Hz, C_α , *cis*-Isomer), 314.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.6 Hz, C_α , *trans*-Isomer) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 Mhz, CD_2Cl_2 , 243 K): δ = 59.3 (*cis*-Isomer), 56.3 (*trans*-Isomer) ppm. FAB-MS, m/z (%): 617 (3) $[\text{M}^+]$, 561 (8) $[(\text{M}-2\text{CO})^+]$, 533 (6) $[(\text{M}-3\text{CO})^+]$, 505 (23) $[(\text{M}-4\text{CO})^+]$. UV-Vis, λ_{max} (nm) (log ϵ) [Solvens]: 603 (4.029), 487 (3.606) [Pentan]; 611 (4.263), 493 (3.814) [CH_2Cl_2]; 613 (3.882), 495 (3.571) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 70.55; H, 4.82. $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{CrO}_4\text{P} \times 0.25 [(\text{CO})_5\text{CrPPh}_3]$ (616.56). Ber.: C, 70.59; H, 4.01%.

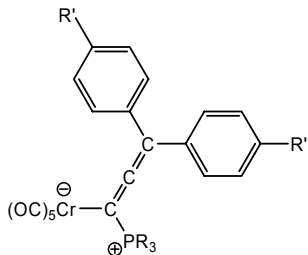
Pentacarbonyl(3,3-bis(4-dimethylaminophenyl)-propa-1,2-dien-1-yliden)chrom (41)



Darstellung und weitere Analytikdaten siehe Literatur^[20]. Folgende UV/Vis-Daten wurden erhalten:

UV-Vis, λ_{\max} (nm) (log ϵ) [Solvens]: Gemessen 716 (3.874), 511 (4.045) [Hexan]; 685 (4.544), 561 (4.709) [CH₂Cl₂]; 586 (4.793) [DMF]; Gefittet 718 (3.780), 637 (3.352), 511 (4.045) [Hexan]; 652 (4.536), 582 (4.709) [DMF].

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Ylid-Komplexe 42 bis 45



R' = NMe₂

PR₃ = PMe₃ (**42**), PPh₃ (**43**), dppe (**44**)

R' = H

PR₃ = PPh₃ (**45**)

Eine Lösung von 0.5 mmol des entsprechenden Allenylidenkomplexes (**33** oder **41**) in 10 mL abs. THF wird bei -20 °C (-80 °C zur Synthese von **45**) mit 0.5 mmol des Phosphans (PMe₃, PPh₃ oder dppe) versetzt. Die Temperatur wird langsam erhöht. Sobald der Farbumschlag nach hellbraun bis gelb einsetzt, wird per IR-Spektrum die Vollständigkeit der Reaktion überprüft und anschließend das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan-Mischungen aufgereinigt werden.

**(3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)(1-trimethylphosphonio)allenyl)
(pentacarbonyl)chrom (42)**

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[74] überein.

**(3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)(1-triphenylphosphonio)allenyl)
(pentacarbonyl)chrom (43)**

Hellgelber Feststoff. Ausbeute: 343 mg (0.47 mmol, 94%). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2046 \text{ m}, 1964 \text{ w}, 1917 \text{ vs}, 1881 \text{ m}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.94$ (s, 12H, NMe_2), 6.68 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 6.93 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 7.35 – 7.72 (m, 15H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.0$ (NMe_2), 83.7 (C_γ), 95.2 (d, $^2J_{\text{PH}} = 28.4 \text{ Hz}$, C_α), 113.1 (Ar), 124.7 (d, $^1J_{\text{PH}} = 84.8 \text{ Hz}$, Ar), 129.0 (Ar), 129.6 (d, $J_{\text{PH}} = 11.6 \text{ Hz}$, Ar), 133.5 (Ar), 134.7 (d, $J_{\text{PH}} = 8.8 \text{ Hz}$, Ar), 136.4 (Ar), 138.0 (d, $J_{\text{PH}} = 11.6 \text{ Hz}$, Ar), 216.3 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6.0 \text{ Hz}$, C_β), 219.0 (*cis*-CO), 224.1 (*trans*-CO). $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 243K): $\delta = 19.3 \text{ ppm}$. FAB-MS m/z (%): 675 (3) $[(\text{M}-2\text{CO})^+]$, 591 (21) $[(\text{M}-5\text{CO})^+]$, 539 (100) $[(\text{M}-\text{Cr}-5\text{CO})^+]$. $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (730.7). Ber.: C, 69.04; H, 4.83; N, 3.83%.

**(3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)(1-diphenyl(2-
(diphenylphosphino)ethyl)phosphonio)allenyl)(pentacarbonyl)chrom (44)**

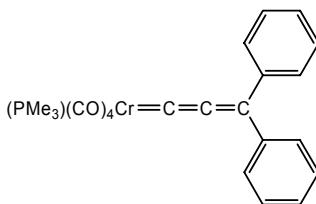
Gelber Feststoff. Ausbeute: 394 mg (0.45 mmol, 91%). Schmelzpunkt: 115–116 °C (Zers.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2045 \text{ m}, 1964 \text{ w}, 1921 \text{ vs}, 1913 \text{ vs}, 1883 \text{ m}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.92 - 3.02$ (m, 16H, NMe_2 und CH_2), 6.63 – 7.66 (m, 24H, ArH). $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): $\delta = -11.9$ (d, $J_{\text{PP}} = 43.9 \text{ Hz}$), 22.4 (d, $J_{\text{PP}} = 43.9 \text{ Hz}$) ppm. FAB-MS, m/z (%): 866 (1) $[\text{M}^+]$, 810 (1) $[(\text{M}-2\text{CO})^+]$, 754 (2) $[(\text{M}-4\text{CO})^+]$, 726 (17) $[(\text{M}-5\text{CO})^+]$, 674 (25) $[(\text{M}-\text{Cr}-5\text{CO})^+]$. UV-vis, λ_{max} (nm) (log ϵ) [Solvens]: 301 (4.567) [CH_2Cl_2]. Analyse: Gef.: C, 64.33; H, 4.95; N, 3.87. $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (866.8). Ber.: C, 64.33; H, 4.87; N, 3.94%.

(3,3-Bisphenyl(1-triphenylphosphonio)allenyl)(pentacarbonyl)chrom (45)

Hellgelber Feststoff. Ausbeute: 309 mg (0.48 mmol, 96%). Schmelzpunkt: 134–138 °C (Zers.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2048 \text{ m}, 1966 \text{ w}, 1921 \text{ vs}, 1886 \text{ m}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.10 - 7.74$ (m, 25H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz,

CD₂Cl₂) : δ = 85.0 (C _{γ}), 94.7 (d, ²J_{PH} = 24.2 Hz, C _{α}), 124.0 (d, ¹J_{PH} = 85.7 Hz, Ar), 128.2 (Ar), 129.0 (Ar), 129.3 (Ar), 129.8 (d, J_{PH} = 11.8 Hz, Ar), 143.5 (d, ²J_{PH} = 9.0 Hz, Ar), 137.6 (d, J_{PH} = 10.1 Hz, Ar), 137.9 (d, J_{PH} = 11.3 Hz, Ar), 211.0 (d, ²J_{PH} = 4.8 Hz, C _{β}), 218.6 (*cis*-CO), 223.9 (*trans*-CO). ³¹P-NMR (162.0 Mhz, CD₂Cl₂, 243K): δ = 21.8 ppm. FAB-MS m/z (%): 645 (4) [M⁺], 588 (4) [(M-2CO)⁺], 505 (100) [(M-5CO)⁺], 453 (76) [(M-Cr-5CO)⁺]. UV-vis: λ_{max} (nm) (log ϵ) [Solvens]: 399 (3.429) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef.: C, 70.78; H, 3.95. C₃₈H₂₅CrO₅P (644.6). Ber.: C, 70.81; H, 3.91%.

***cis/trans*-Tetracarbonyl(3,3-diphenylpropa-1,2-dien-1-yliden)
(trimethylphosphan)chrom (46)**



Zu einer Lösung von 416 mg (2.0 mmol) 3,3-Diphenylprop-1-in-3-ol in 30 mL THF werden bei -80 °C langsam 3.0 mL (4.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Die anfangs farblose Lösung nimmt dabei kurzzeitig eine bläuliche Färbung an. Anschließend wird 30 min unter Erwärmen auf RT gerührt. Parallel dazu wird eine Lösung von 0.54 g (2.0 mmol) [(CO)₅Cr(PMe₃)] in 25 mL abs. THF bei -20 °C so lange bestrahlt, bis die Eduktbanden im IR-Spektrum weitestgehend verschwunden sind. Anschließend wird die Tetracarbonyl(phosphan)(THF)chrom-Lösung zum deprotonierten Alkin gegeben, woraufhin eine rotbräunliche Lösung entsteht. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf -80 °C gekühlt. Anschließend wird eine auf -80 °C vorgekühlte Lösung von 0.43 ml (2.0 mmol) Cl₂CO (4.67 M in CHCl₃) in 30 mL abs. CH₂Cl₂ zugegeben. Die Mischung wird 1 h unter Erwärmen auf -40 °C gerührt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht. 40 mL einer auf -40 °C vorgekühlten Mischung von Pentan/Diethylether (4/1) werden zugegeben. Anschließend wird bei

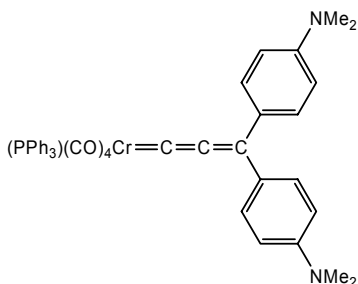
-30 °C über 4 cm SiO₂ filtriert und mit Pentan/Diethylether (4/1) nachgewaschen, bis das Eluat farblos ist. Das Lösungsmittel wird bei -20 °C im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei -30 °C über SiO₂ gereinigt.

Blauvioletter Feststoff. Ausbeute: 0.60 g (70%). IR (Pentan, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 2028 \text{ s (cis)}, 1974 \text{ m (trans)}, 1954 \text{ s (trans)}, 1935 \text{ s (cis)}$; $\nu(\text{CCC}) = 1904 \text{ w (cis)}, 1891 \text{ w (trans)}$. ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 1.40 \text{ (d, } ^2J_{\text{PH}} = 8.5 \text{ Hz, 9H, PMe}_3, \text{ cis-Isomer)}, 1.51 \text{ (d, } ^2J_{\text{PH}} = 8.1 \text{ Hz, 9H, PMe}_3, \text{ trans-Isomer)}, 7.29 - 7.82 \text{ (m, 10H, ArH, beide Isomere)}$ ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): $\delta = 19.8 \text{ (d, } ^2J_{\text{PC}} = 26.3 \text{ Hz, PMe}_3), 20.5 \text{ (d, } ^2J_{\text{PC}} = 26.3 \text{ Hz, PMe}_3), 125.7, 128.2, 128.3, 128.4, 129.0, 130.0, 130.1, 132.6, 137.1, 139.3, 141.5, 144.0 \text{ (C}_\beta, \text{ C}_\gamma \text{ und ArC)}, 216.8 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 14.4 \text{ Hz, 4x CO, trans-Isomer)}, 218.6 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 16.6 \text{ Hz, 2x CO, cis-Isomer)}, 221.5 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 10.5 \text{ Hz, CO, cis-Isomer)}, 228.9 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 8.5 \text{ Hz, CO, cis-Isomer)}, 249.5 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 19.0 \text{ Hz, C}_\alpha, \text{ cis-Isomer)}, 314.8 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 20.6 \text{ Hz, C}_\alpha, \text{ trans-Isomer)}$ ppm. ³¹P-NMR (162.0 Mhz, CD₂Cl₂, 243 K): $\delta = 10.8 \text{ (trans-Isomer)}, 12.3 \text{ (cis-Isomer)}$ ppm. FAB-MS m/z (%): 431 (3) [M⁺], 403 (2) [(M-CO)⁺], 347 (3) [(M-3CO)⁺], 319 (6) [(M-4CO)⁺]. UV-Vis, λ_{max} (nm) (log ϵ) [Solvens]: 605 (4.217) [Pentan]; 606 (4.219) [CH₂Cl₂]; 607 (4.199) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 57.39; H, 4.72. C₂₂H₁₉CrO₄P x 0.5 CH₂Cl₂ (430.35). Ber.: C, 57.16; H, 4.26%.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Komplexe 47 und 48:

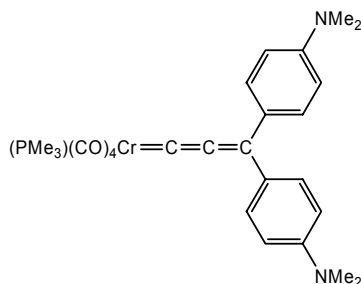
Eine frisch hergestellte Lösung von 0.5 mmol [(CO)₄(PR₃)Cr(THF)] (R = Ph (**47**) oder Me (**48**)) in THF wird mit 0.5 mmol 3,3-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)prop-1-in-3-ol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis kein Tetracarbonyl(THF)-Komplex mehr im IR-Spektrum nachzuweisen ist (ca. 2-3 h). Die Lösung wird hierbei tiefviolett. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand bei -20 °C an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Mischungen Petrolether/THF von 2/1 bis 1/2).

***cis*-Tetracarbonyl(3,3-bis(4-dimethylaminophenyl)-propa-1,2-dien-1-yliden) (triphenylphosphan)chrom (47)**



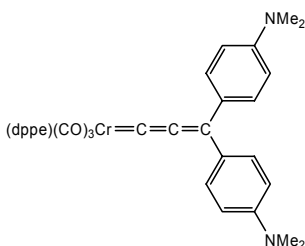
Violetter Feststoff. Ausbeute: 154 mg (44%). IR (Hexan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}, \text{CCC}) = 2013 \text{ m}, 1921 \text{ s}, 1912 \text{ s}, 1896 \text{ m}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.10 \text{ (s, 12H, NMe}_2\text{)}, 6.68 - 7.70 \text{ (m, 23H, ArH)}$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 40.6 \text{ (NMe}_2\text{)}, 111.8 \text{ (C}_\beta\text{)}, 128.5 \text{ (d, } ^3J_{\text{FC}} = 9.0 \text{ Hz, meta-C in PPh}_3\text{)}, 129.0 \text{ (d, } ^4J_{\text{FC}} = 4.2 \text{ Hz, para-C in PPh}_3\text{)}, 129.9 \text{ (meta-C in C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2\text{)}, 131.1 \text{ (para-C in C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2\text{)}, 133.8 \text{ (d, } ^2J_{\text{FC}} = 11.0 \text{ Hz, ortho-C in PPh}_3\text{)}, 134.6 \text{ (ipso-C in C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2\text{)}, 134.9 \text{ (ortho-C in C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2\text{)}, 137.3 \text{ (d, } ^1J_{\text{FC}} = 33.0 \text{ Hz, ortho-C in PPh}_3\text{)}, 153.0 \text{ (C}_\gamma\text{)}, 218.9 \text{ (CO)}, 221.6 \text{ (d, } ^2J_{\text{FC}} = 13.8 \text{ Hz, 2x CO)}, 229.2 \text{ (CO)}, 234.8 \text{ (d, } ^2J_{\text{FC}} = 12.8 \text{ Hz, C}_\alpha\text{)}$ ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): $\delta = 60.7$ ppm. FAB-MS, m/z (%): 703 (9) $[\text{M}^+]$, 675 (8) $[(\text{M-CO})^+]$, 647 (46) $[(\text{M-2CO})^+]$, 619 (10) $[(\text{M-3CO})^+]$, 591 (21) $[(\text{M-4CO})^+]$, 328 (32) $[(\text{M-4CO-PPh}_3)^+]$. UV-Vis, λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) [Solvens]: 723 (3.431), 471 (3.543) [Pentan]; 748 (4.303), 523 (4.333) [CH_2Cl_2]; 746 (4.346), 548 (4.410) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 59.28; H, 4.56; N 3.04. $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{CrN}_2\text{O}_4\text{P} \times 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (702.70). Ber.: C, 59.19; H, 4.51; N, 3.20%.

cis-(3,3-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,2-propadien-1-yliden)(tetracarbonyl)(trimethylphosphan)chrom (48)



Violetter Feststoff. Ausbeute: 0.43 g (83%). IR (Hexan, cm⁻¹): ν(CO, CCC) = 2012 s, 1950 m, 1917 s, 1909 s, 1884 vw. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.39 (d, ²J_{PH} = 6.4 Hz, 9H, PMe₃), 3.08 (s, 12H, NMe₂), 6.70 (br, 4H, ArH), 7.79 (br, 4H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): δ = 20.3 (d, ¹J_{PC} = 24.8 Hz, PMe₃), 40.4 (NMe₂), 111.2 (C_β), 126.7, 130.5, 134.2, 149.3 (ArC), 152.2 (C_γ), 221.6 (d, ²J_{PC} = 15.9 Hz, 2x CO), 230.0 (CO), 237.4 (CO), 241.4 (C_α) ppm. ³¹P-NMR (162.0 Mhz, CD₂Cl₂, 243 K): δ = 13.1 ppm. FAB-MS, m/z (%): 517 (4) [M⁺]. UV-Vis, λ_{max} (nm) (log ε) [Solvens]: 722 (4.122), 472 (4.241) [Hexan]; 750 (4.354), 514 (4.375) [CH₂Cl₂]; 748 (4.361), 539 (4.407) [DMF]. Analyse: Gef.: C, 60.51; H, 5.71; N 5.48. C₂₆H₂₉CrN₂O₄P (516.49). Ber.: C, 60.46; H, 5.66; N, 5.42%.

Tricarbonyl(bis-1,2-(diphenylphosphino)ethan)(3,3-diphenyl-1,2-propadien-1-yliden)chrom (49)

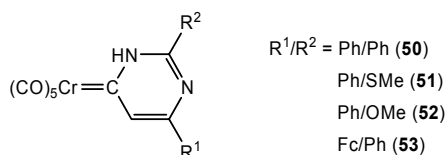


Eine frisch hergestellte Lösung von 0.5 mmol [(CO)₃(dppe)Cr(THF)] in THF wird mit 0.5 mmol 3,3-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)prop-1-in-3-ol und 1

Tropfen DBU versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, bis kein Tetracarbonyl(THF)-Komplex mehr im IR-Spektrum nachzuweisen ist (ca. 1 h). Die Lösung wird hierbei tiefgrün. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über 3 cm Kieselguhr filtriert.

Grünes Öl. Rohausbeute: 0.13 g (32%). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}, \text{CCC}) = 1930 \text{ s}, 1842 \text{ s}, 1798 \text{ w}, 1780 \text{ w}$. FAB-MS, m/z (%): 810 (1) $[\text{M}^+]$, 782 (3) $[(\text{M}-\text{CO})^+]$, 754 (4) $[(\text{M}-2\text{CO})^+]$, 726 (12) $[(\text{M}-3\text{CO})^+]$. $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{CrN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (810.82).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Carben-Komplexe 50-53:



Eine Lösung von 3.0 mmol des entsprechenden Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexes in 30 mL abs. THF wird mit 1.1 Äquivalenten des freien Amidins versetzt. Letztere können aus den Amidinium-Salzen durch Umsetzung mit einem leichten Unterschuss NaOH in THF bei 0 °C erhalten werden. Die Lösung verfärbt sich von rotviolett nach orangerot. Es wird gerührt, bis im IR-Spektrum der Edukt-Komplex nicht mehr nachzuweisen ist und anschließend wird das Gemisch bei -20 °C über 3 cm SiO_2 filtriert, wobei mit THF so lange nachgewaschen wird, bis das Eluat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wie angegeben entweder mit Gemischen von Pentan/ CH_2Cl_2 bei -20 °C säulenchromatographisch gereinigt.

Pentacarbonyl(2,6-diphenyl-3H-pyrimidin-4-yliden)chrom (50)

Roter Feststoff. Ausbeute: 1.04 g (2.46 mmol, 82%). Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten^[29, 116].

Pentacarbonyl(2-methylthio-6-phenyl-3H-pyrimidin-4-yliden)chrom (51)

Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 1.05 g (2.67 mmol, 89%). Schmelzpunkt: 149-151 °C (Zers.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2051 \text{ m}, 1927 \text{ vs}, 1910 \text{ sh}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.78 \text{ (s, 3H, SMe)}, 7.55 \text{ (m, 3H, ArH)}, 8.10 \text{ (m, 2H, ArH)}, 8.17 \text{ (s, 1H, C}_\beta\text{H)}, 10.72 \text{ (br, 1H, NH)}$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8 \text{ (MeO-C)}, 128.4, 129.1, 129.8, \text{ (3 ArC)}, 132.1 \text{ (C}_\beta\text{)}, 135.0, \text{ (ArC)}, 151.3 \text{ (C}_\gamma\text{)}, 162.5 \text{ (N=C-N)}, 217.7 \text{ (cis-CO)}, 222.4 \text{ (trans-CO)}, 222.5 \text{ (C}_\alpha\text{)}$ ppm. FAB-MS, m/z (%): 394 (6) $[\text{M}^+]$, 366 (2) $[(\text{M-CO})^+]$, 338 (6) $[(\text{M-2CO})^+]$. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ϵ): 457 (3.946) $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$. Analyse: Gef.: C, 48.90; H, 2.91; N 7.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{S}$ (394.32). Ber.: C, 48.73; H, 2.56; N, 7.10%.

Pentacarbonyl(2-methoxy-6-phenyl-3H-pyrimidin-4-yliden)chrom (52)

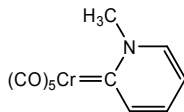
Orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 879 mg (2.32 mmol, 77%). Schmelzpunkt: 145-147 °C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2055 \text{ m}, 1973 \text{ vw}, 1930 \text{ vs}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.20 \text{ (s, 3H, OMe)}, 7.53 \text{ (m, 3H, ArH)}, 8.10 \text{ (m, 2H, ArH)}, 8.10 \text{ (m, 3H, C}_\beta\text{H und ArH)}, 10.37 \text{ (br, 1H, NH)}$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.9 \text{ (OMe)}, 128.0, 128.6, 129.2, \text{ (3 ArC)}, 132.3 \text{ (C}_\beta\text{)}, 135.2, \text{ (ArC)}, 154.1 \text{ (C}_\gamma\text{)}, 157.1 \text{ (N=C-N)}, 218.0 \text{ (cis-CO)}, 222.8 \text{ (trans-CO)}, 241.9 \text{ (C}_\alpha\text{)}$ ppm. FAB-MS, m/z (%): 378 (4) $[\text{M}^+]$, 350 (3) $[(\text{M-CO})^+]$, 322 (6) $[(\text{M-2CO})^+]$, 266 (12) $[(\text{M-4CO})^+]$, 238 (14) $[(\text{M-5CO})^+]$. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ϵ): 446 (4.008) $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$. Analyse: Gef.: C, 48.90; H, 2.91; N 7.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_6$ (378.26). Ber.: C, 50.80; H, 2.66; N, 7.41%.

Pentacarbonyl(4-ferrocenyl-2-phenyl-1H,6H-pyrimidin-6-yliden)chrom (53)

Hellroter Feststoff. Ausbeute: 1.00 g (1.89 mmol, 63%). Schmelzpunkt: 147-150 °C (Zers.). IR (Pentan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2052 \text{ m}, 1971 \text{ vw}, 1935 \text{ vs}, 1911 \text{ sh}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.15 \text{ (s, 5H, Ferrocenyl-H)}, 4.66 \text{ (br, 2H, Ferrocenyl-H)}, 5.11 \text{ (br, 2H, Ferrocenyl-H)}, 7.67 \text{ (m, 3H, ArH)}, 7.95 \text{ (s, 1H, C}_\beta\text{H)}, 8.10 \text{ (m, 2H, ArH)}, 11.04 \text{ (br, 1H, NH)}$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (87 MHz, CDCl_3): $\delta = 69.4, 69.6, 70.6, 72.7 \text{ (Ferrocenyl-C)}, 126.8, 129.7, 131.5, \text{ (3 ArC)}, 131.8 \text{ (C}_\beta\text{)}, 132.9, \text{ (ArC)}, 155.4 \text{ (C}_\gamma\text{)}, 159.6 \text{ (N=C-N)}, 218.3 \text{ (cis-CO)}, 222.6 \text{ (trans-CO)}, 230.7 \text{ (C}_\alpha\text{)}$ ppm. FAB-MS, m/z (%): 532 (2) $[\text{M}^+]$, 476 (2) $[(\text{M-2CO})^+]$. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ϵ): 520

(3.574) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef.: C, 56.51; H, 3.97; N 5.12. C₂₅H₁₆CrFeN₂O₅ (532.2). Ber.: C, 56.42; H, 3.03; N, 5.26%.

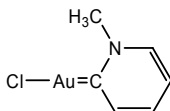
Pentacarbonyl(*N*-methylpyridin-2-yliden)chrom (54)



Zu einer Lösung von 2.0 mmol 2-Brompyridin in 30 mL abs. THF werden bei -80 °C langsam 1.31 mL (2.1 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) getropft und es wird 30 min lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 20 mL einer auf -60 °C vorgekühlten Lösung von (CO)₅Cr(THF) (0.1 M in THF) zugegeben und 1 h bei -80 °C gerührt, wobei eine rotbraune Lösung entsteht. Es werden 131 µL (2.1 mmol) Methyljodid zugegeben und nochmals 20 min bei -80 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird bei -20 °C über 3 cm SiO₂ filtriert und mit abs. THF nachgewaschen. Das Produktgemisch eluiert gelb. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand bei -20 °C an SiO₂ mit Mischungen an Petrolether/CH₂Cl₂ (4/1 bis 1/1) säulenchromatographisch gereinigt, wobei das Produkt nach Hexacarbonylchrom und Pentacarbonyl(pyridin)chrom als dritte Fraktion erhalten wird.

Gelber Feststoff. Ausbeute: 0.45 g (79%). Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten^[152].

Chloro(1-methylpyridin-2-yliden)gold (55)

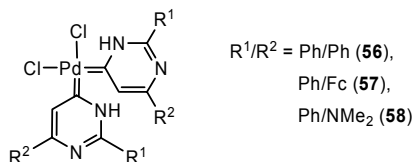


Zu einer Lösung von 1.0 mmol von **54** in 10 mL abs. CH₂Cl₂ wird bei 0 °C eine Lösung von 1.0 mmol (Me₂S)AuCl in 10 mL abs. CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Nach 15 min Rühren werden langsam 20 mL abs. Et₂O zugetropft, wobei ein gelber Feststoff entsteht. Dieser wird unter N₂ abfiltriert und mit abs. Et₂O

gewaschen, bis kein $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{SMe}_2)$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im IR-Spektrum des Eluats mehr nachweisbar ist. Der Filterkuchen wird im Hochvakuum getrocknet.

Gelber Feststoff. Ausbeute: 283 mg (0.87 mmol, 87%). Schmelzpunkt: 146-148 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.24$ (s, 3H, NMe), 7.41 (br, 1H, ArH), 7.81 (br, 1H, ArH), 7.94 (br, 1H, ArH), 8.30 (s, 1H, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 54.6$ (Me-C), 122.4 (C-5), 138.3 (C-3), 140.3, (C-4), 143.1 (C-6), 187.0 (Carben-C) ppm. FAB-MS, m/z (%): 326 (8) $[\text{M}^+]$, 290 (30) $[(\text{M}-\text{Cl})^+]$. UV-Vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$): 287 (4.018) $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$. Analyse: Gef.: C, 22.36; H, 2.29; N 4.20. $\text{C}_6\text{H}_7\text{AuClN}$ (325.5). Ber.: C, 22.14; H, 2.17; N, 4.30%.

Allgemeine Synthese der Palladium(biscarben)komplexe 56-58:



Der entsprechende Chromcarben-Komplex (1.1 mmol) und 0.19 g (0.5 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid werden vorgelegt und 12 mL abs. CH_2Cl_2 hinzugefügt. Die Lösung verfärbt sich sofort zu dunkelbraun bis dunkelviolett. Nach 30 Minuten kann im IR-Spektrum so gut wie kein Edukt-Carbenkomplex mehr nachgewiesen werden und es werden 40 mL abs. Et_2O hinzugegeben, woraufhin sich ein voluminöser Niederschlag bildet. Dieser wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und mit 100 mL Et_2O nachgewaschen. Der Filterkuchen wird anschließend in CH_2Cl_2 (ca. 60 mL) aufgenommen und mit 2 Löffelspateln Aktivkohle versetzt. Nach Filtration über 1 cm Kieselgur und Nachwaschen mit ca. 200 mL CH_2Cl_2 wird das Filtrat im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen Feststoffe werden gegebenenfalls in $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert.

Bis(2,4-diphenyl-1H,6H-pyrimidin-6-yliden)palladium(II)chlorid (**56**)

Gelblich-weißer Feststoff. Ausbeute: 175 mg (0.272 mmol, 54%). Schmelzpunkt: 176-177 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.63$ (m, 6H, Ph), 8.22 (br, 1H, NH), 8.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, 2H, Ph), 8.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.39$ Hz,

2H, Ph), 9.02 (s, 1H, C_βH) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 111.8 (C_β), 128.1, 129.0, 129.2, 129.6 (2 Ph-*o*-C und 2 Ph-*m*-C), 131.5, 131.8 (2 Ph-*p*-C), 137.7, 138.4 (Ph-*i*-C), 163.1 (C_γ), 165.1 (N=C-N), 166.3 (C_α) ppm. FAB-MS, m/z (%): 640 (3) [M⁺], 604 (2) [(M-Cl)⁺]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ε): 322 (4.378) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef.: C, 65.44; H, 5.25; N 7.87. C₃₂H₂₄Cl₂N₄Pd x C₆H₁₄ (641.9). Ber.: C, 62.61; H, 5.26; N, 7.70%.

Bis(4-ferrocenyl-2-phenyl-1H,6H-pyrimidin-6-yliden)palladium(II)chlorid (57)

Rotviolett Feststoff. Ausbeute: 198 mg (0.231 mmol, 46%). Schmelzpunkt: 102-104 °C (Zers.). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.15 (br, 7H, Fc), 4.63 (br, 2H, Fc), 7.60 (m, 3H, ArH), 8.52 (s, 1H, C_βH), 8.74 (d, ²J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, ArH) ppm, NH nicht beobachtet. ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 69.0 (2C, Fc), 70.7 (5C, Fc), 72.0 (2C, Fc), 111.6 (C_β), 128.9 (PhC), 129.0 (PhC), 131.2 (PhC), 134.8 (C_γ), 161.9 (Carben-C), 170.5 (N=C-N) ppm. FAB-MS, m/z (%): 783 (6) [(M-2Cl)⁺]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ε): 512 (3.486) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef.: C, 53.32; H, 4.29; N 5.76. C₄₀H₃₂Cl₂Fe₂N₄Pd x 0.66 CH₂Cl₂ (857.7). Ber.: C, 53.42; H, 3.67; N, 6.13%.

Bis(4-dimethylamino-2-phenyl-1H,6H-pyrimidin-6-yliden)palladium(II)-chlorid (58)

Gelblich-weißer Feststoff. Rohausbeute: 278 mg (0.483 mmol, 96%). Schmelzpunkt: 159-162 °C (Zers.). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.04 (br, 3H, NMe), 3.26 (br, 3H, NMe), 7.51 (m, 3H, ArH), 8.28 (m, 2H, ArH), 8.43 (s, 1H, C_βH) ppm, NH nicht beobachtet. FAB-MS, m/z (%): 504 (6) [(M-2Cl)⁺]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ε): 294 (4.400) [CH₂Cl₂]. Analyse: Gef.: C, 40.80; H, 4.27; N 10.66. C₂₄H₂₆Cl₂N₆Pd x 2.5 CH₂Cl₂ (575.8). Ber.: C, 40.38; H, 3.96; N, 10.66%.

5.5. Zu den quantentheoretischen Berechnungen

Die verschiedenen quantenmechanischen Rechenmethoden haben sich in den vergangenen Jahren und Jahrzehnten immer mehr als Standard-Methoden zur Unterstützung der chemischen Arbeit entwickelt. Dies liegt natürlich vor allem an der drastisch gestiegenen Leistung moderner Computer. Gerade im Bereich der Organometall-Chemie greift eine steigende Anzahl an Forschergruppen auf die Möglichkeiten zur quantenchemischen Struktur- oder Mechanismusaufklärung zurück.

Die Dichtefunktionaltheorie hat sich hierbei auf vielen Gebieten gegen die reinen *ab initio* Methoden durchgesetzt. Gründe hierfür sind ihre hohe Genauigkeit (da Autausch- und Korrelationsterme beinhaltet werden) bei gleichzeitig akzeptablen Rechenzeiten. Wie bei allen Berechnungen dieser Art, sollte man allerdings immer eventuelle intrinsische Fehler, wie etwa bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien, im Auge behalten^[168-174].

5.5.1. Computer und Programme

Der Großteil der Berechnungen in dieser Arbeit wurde mit dem Programm *Jaguar 5.5*^[175] der Firma Schrödinger durchgeführt. Für Time-Dependent DFT-Rechnungen (TD-DFT) wurde *Gaussian 98*^[93] verwendet.

Alle Berechnungen fanden auf Panthonc-A^[94], einem Beowulf-Cluster mit 6 Dualprozessormaschinen (Athlon MP 2400+) unter Linux 2.4.20-28.7smp statt. Später im Verlauf dieser Arbeit wurden drei der Maschinen mit Athlon64 X2 5600+ Prozessoren umgerüstet. Die Parallelisierung erfolgte mittels MPICH 1.2.4.

5.5.2. Basissätze und Funktionale

Falls nicht anders angegeben wurde für alle Berechnungen der LACVP*-Basissatz^[176] verwendet. Dieser besteht aus einem ECP-Basissatz für Schweratome und einem N31G6*-Basissatz für alle übrigen Atome. Dieser Basissatz ermöglicht relativ zügige Berechnungen (im Verlauf von Stunden bis Tagen, je nach Komplexität) bei dennoch sehr genauen Ergebnissen.

In der Literatur ist die Verwendung des Hybrid-Funktional B3LYP^[177-180] relativ verbreitet, jedoch liefert dieses für metallorganische Berechnungen keine ausreichend guten Ergebnisse. BP86 und B3P86 ermöglichen deutlich bessere Beschreibungen der strukturellen und elektronischen Verhältnisse in Organometallverbindungen^[181-185]. Insbesondere anhand des Vergleichs von berechneten und experimentell bestimmten Atomabständen in Metallcarbonylen konnte die bessere Tauglichkeit des BP86-Funktional gezeigt werden^[185]. Aus diesem Grund wurden alle Berechnungen in dieser Arbeit auf Basis des BP86-Funktional durchgeführt. Dieses enthält das nicht-lokale Austauschfunktional von A. D. Becke^[181] und das nicht-lokale Elektronen-Korrelations-Funktional von J. P. Perdew^[182].

5.5.3. Orbitalkoeffizienten und Partialladungen

Die Koeffizienten von Molekülorbitalen wurden mit Hilfe der *AOMix*-Programmsuite^[186, 187] auf der Basis der mit *Jaguar 5.5* berechneten Ergebnisse ermittelt. Partialladungen und Bindungsordnungen wurden mit dem in Jaguar integrierten Programm *NBO 5.0*^[46, 188, 189] erhalten.

Die *AOMix*-Programme wurden ebenfalls für CDA-Berechnungen^[190] (*charge decomposition analysis*) verwendet um Donor- und Akzeptoreigenschaften von Liganden einzuschätzen und Orbitalinteraktionsdiagramme zu erstellen. Die Methode wurde ursprünglich von Frenking et al. entwickelt^[107, 108]. *AOMix* umfasst darüber hinaus die ECDA-Methode^[109, 110] (*extended charge decomposition analysis*), von Solomon et. al. welche zusätzlich Ladungstransfer und Polarisationsbeiträge mit berücksichtigt.

5.5.4. Energetische Minima und Übergangszustände

In den meisten Fällen wurden Geometrieoptimierungen, ausgehend von entweder bekannten und modifizierten Kristallstrukturen oder per Molekülmechanik mittels *Hyperchem*^[191] voroptimierten Strukturen, durchgeführt. Bei allen Strukturen wurde anschließend eine Normalschwingungsanalyse (2. Ableitung der Wellenfunktion nach den Atomkoordinaten) angewendet, um nachzuweisen, dass eine

Minimumsstruktur vorliegt. Hierbei tauchten gelegentlich niedrige imaginäre Schwingungen auf (im Bereich $< i20 \text{ cm}^{-1}$), welche meist Ligandrotationen zugewiesen waren. Diese wurden in Kauf genommen, da sie an der Gesamtenergie des Moleküls innerhalb der Fehlergrenzen zu keiner signifikanten Änderung führten^[192].

Für die Berechnung von Übergangszuständen wurden mehrere Ansätze verfolgt:

Vorschlag einer Übergangszustandsstruktur

In vereinzelt Fällen, in denen es eine Vermutung gab, welche Geometrie ein Molekül im Übergangszustand einnimmt, wurde diese direkt in den in *Jaguar* implementierten LST-Algorithmus (Linear Synchronous Transit) eingespeist. Hierbei wird über ein einfaches quasi-Newton-Verfahren der Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche, welcher der Eingabegeometrie am nächsten liegt, gesucht.

Vorgabe von Edukt- und Produktgeometrien

Lagen sowohl Edukt- als auch Produktgeometrien vor, so konnte der ausgefeiltere QST-Algorithmus (Quadratic Synchronous Transit) gewählt werden. Stand kein Vorschlag für eine Übergangszustandsstruktur vor, so wurde einer durch Mittelung aus Edukt und Produkt generiert. Diese Methode ist weitaus robuster, da weniger Freiheitsgrade vorhanden sind – das Programm sucht entlang eines Edukt-Produkt-Vektors.

Übergangszustandssuche durch Geometricscans

In einigen Fällen sind die obigen Methoden nicht anwendbar – zum Beispiel bei bimolekularen Reaktionen oder Reaktionsfolgen, deren Zwischenproduktgeometrien unbekannt sind. Hier halfen Geometricscans, wobei ein einzelner Atom-Atom-Abstand (für Bindungsknüpfungs- oder Dissoziationsreaktionen), ein Winkel zwischen drei Atomen oder ein Diederwinkel im Molekül (für Rotationsbarrieren) schrittweise verändert wurde. Auf jedem Schritt wurde eine vollständige Geometrieoptimierung aller anderen Strukturparameter

durchgeführt. So konnte ein Querschnitt durch die Energiehyperfläche entlang des gewählten Parameters erhalten werden. Die Maximumsstruktur dieses Scans wurde anschließend mit Hilfe einer der obigen Methoden für eine Übergangszustandssuche verwendet.

5.5.5. Bindungsdissoziationsenergien (BDE)

Um die Energien zu berechnen, welche für die Dissoziation einer Metall-Ligand-Bindung nötig sind, wurden zuerst die Moleküle im Gesamten und anschließend die Fragmente im Einzelnen berechnet. Hierbei wurde unterschieden, ob die Fragmente starr in der Geometrie, welche vom Gesamtmolekül vorgegeben wurde, gehalten wurden (ergibt BDE_{starr}), oder eine Relaxation der Fragmente erlaubt wurde (BDE_{relax}). BDE_{relax} ist dabei die eigentliche Dissoziationsenergie, welche durch geeignete Messungen zugänglich wäre, BDE_{starr} dagegen ist die Summe der Wechselwirkungsenergien der beiden Fragmente.

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen dieser Art wurde darauf geachtet, dass kein homolytischer Bindungsbruch vorlag, d.h. dass die Einzelfragmente im Fall der Metall-Ligand-Dissoziation als Singlett-Zustände entstehen.

5.5.6. Sterischer Anspruch von Liganden (%VBur)

Der Tolmansche Kegelwinkel, welcher im Jahr 1977 entwickelt wurde^[104], setzte sich als Maß für den sterischen Anspruch von Phosphanliganden in der Koordinationssphäre eines Metalls zunehmend durch. Da der Kegelwinkel jedoch nur für symmetrisch substituierte Phosphane definiert war und zudem die Bedeutung der N-heterocyclischen Carbenen als Zuschauerliganden zunahm, entwickelten Cavallo et al. 2003 den Parameter %VBur^[111-113], um den sterischen Anspruch dieses Typs an Liganden einschätzen zu können. Hierbei wurde der Ligand in einem festen Abstand zu einem fiktiven Zentralmetall gesetzt (abhängig vom simulierten Zentralmetall) und es wurde eine Kugel mit Radius 300 pm um das Metall definiert (vgl. Abb. 134).

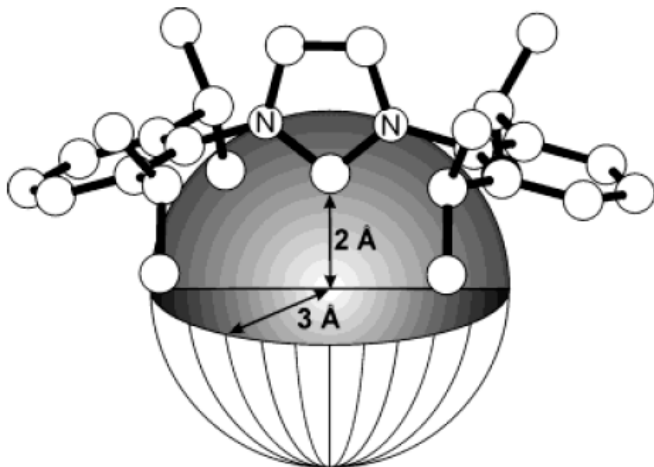


Abb. 134: Schema zur Berechnung von %V_{Bur}^[131].

In einem numerischen Verfahren wurde nun das Schnitt-Volumen dieser Kugel mit den Van-der-Waals-Radien der Liganden-Atome berechnet. Dieses Schnittvolumen in Relation zum Kugelvolumen ergab den prozentualen Parameter %V_{Bur}, welcher umso größer ist, je sterisch anspruchsvoller der berechnete Ligand ist. Um die Auswertung von Röntgenstrukturanalysen zu ermöglichen, wurden hierbei jedoch Wasserstoffatome standardmässig nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund und auch wegen der Annahmen des Kugelradius kann der Parameter jedoch nur zu einem qualitativen Vergleich von Liganden herangezogen werden.

Diese von Cavallo et al. entwickelte Methode wurde zur Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit in ein Delphi-Programm *V_{Bur}* umgesetzt. Die Bestimmung des Schnittvolumens wurde numerisch gelöst, indem der in Frage kommende Raum in ein Raster (*grid*) unterteilt wurde und die Anzahl der Rasterpunkte innerhalb der Kugel sowie die Anzahl der Rasterpunkte, welche sowohl in der Kugel als auch in einem Van-der-Waals-Radius eines Liganden-Atoms liegen, aufsummiert wurden. Es stellte sich heraus, dass bereits mit einer Rasterauflösung von 5 pm kein nennenswerter Unterschied zu einer Auflösung von 1 pm bemerkbar ist.

5.5.7. Angeregte Zustände

Zur Berechnung elektronischer Übergänge und der Energie von angeregten Zuständen wurde die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) gewählt. Diese Methode birgt zwar das Potential für große Fehler in den Anregungsenergien, insbesondere im Fall von ausgedehnten π -Systemen und Charge-Transfer-Übergängen über große Teile von Molekülen hinweg^[193-195], kann jedoch für qualitative Aussagen über die Art der elektronischen Übergänge herangezogen werden. Ausgehend von Minimumsstrukturen, die aus Geometrieoptimierungen mit *Jaguar 5.5* erhalten wurden (vgl. 5.5.4), konnten mittels *Gaussian98*^[93] die TDDFT-Berechnung durchgeführt werden. Die Datenauswertung erfolgte unter Verwendung des Programms *GaussSum 2.1.4*^[196, 197].

6. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem modifizierten Siemens P4-Diffraktometer und einem STOE IPDS II Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Molybdänröhre, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Scan-Rate 30 °C min⁻¹ in ω) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELX-97^[198] mit Patterson oder direkten Methoden gelöst und nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren gegen F² 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 25 bis Tabelle 29 zusammengefasst. Die Bilder der Molekülstrukturen wurden mit der Software Diamond 2.1e^[199] erstellt.

Die folgenden Strukturen wurden bereits in der Fachliteratur veröffentlicht und in der *Cambridge Structural Database*^[40] hinterlegt:

<i>Verbindung</i>	<i>Literaturstelle</i>	<i>CCDC- Nummer</i>
6	[200]	CCDC-262379
9	[200]	CCDC-262380
13	[200]	CCDC-262381

Tabelle 24: Literaturstellen und CCDC-Nummern der veröffentlichten Strukturen.

Die Bindungslängen und -winkel der bisher nicht veröffentlichten Strukturen **16b**, **26**, **31**, **34**, **41**, **45** und **48** sind in Tabelle 30 bis Tabelle 36 aufgeführt.

	6	9
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅ W	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₅ W
Molekulargewicht [g/mol]	496.13	476.14
Kristallgröße	0.3 x 0.4 x 0.5 mm	0.5 x 0.4 x 0.3 mm
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P-1
<i>a</i> [Å]	11.097(5)	9.015(11)
<i>b</i> [Å]	7.327(3)	9.595(4)
<i>c</i> [Å]	20.496(9)	10.869(9)
α [°]	90	87.67(4)
β [°]	97.129(15)	68.37(4)
γ [°]	90	87.32(3)
Volumen [Å ³]	1653.5(12)	872.7(13)
Z	4	2
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.993	1.812
min./max. Transmission	0.9435 / 0.0108	0.1328 / 0.3079
F(000) [e]	944	456
2θ-Bereich	4.00 – 53.98	4.04 – 54.04
Messtemperatur [K]	188(2)	188(2)
<i>h, k, l</i> -Bereiche	-14<= <i>h</i> <=13, -9<= <i>k</i> <=9, -26<= <i>l</i> <=26	-11<= <i>h</i> <=11, -12<= <i>k</i> <=12,-13<= <i>l</i> <=12
unabhängige Reflexe	3594	3794
beobachtete Reflexe	6545	7687
verfeinerte Parameter	217	199
<i>R</i> [%]	5.23	3.57
<i>R</i> _w [%]	7.47	4.02
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.272 / -1.870	1.733 / -2.500

Tabelle 25: Meß- und Zelldaten von 6 und 9.

	15	16b
Summenformel	C ₁₂ H ₁₁ CrN ₃ O ₅	C ₁₇ H ₁₃ MoN ₃ O ₅
Molekulargewicht [g/mol]	329.24	435.24
Kristallgröße	0.5 x 0.4 x 0.4 mm	0.400 x 0.367 x 0.300 mm
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P 2(1)/n
<i>a</i> [Å]	9.560(4)	6.4048(3)
<i>b</i> [Å]	11.779(4)	21.3724(16)
<i>c</i> [Å]	13.701(4)	13.2197(7)
α [°]	90	90
β [°]	108.52(3)	96.020(4)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1462.9(9)	1799.61(19)
Z	4	4
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.495	1.606
min./max. Transmission	0.6321 / 0.7208	nicht angegeben
F(000) [e]	672	872
2 θ -Bereich	4.60 – 53.98	7.08 – 58.38
Messtemperatur [K]	188(2)	100(2)
<i>h, k, l</i> -Bereiche	0<= <i>h</i> <=12, 0<= <i>k</i> <=15, -17<= <i>l</i> <=16	-8<= <i>h</i> <=7, -29<= <i>k</i> <=29, -17<= <i>l</i> <=18
unabhängige Reflexe	3191	4643
beobachtete Reflexe	3381	15926
verfeinerte Parameter	190	241
<i>R</i> [%]	4.13	3.04
<i>R</i> _W [%]	6.39	8.80
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.506 / -0.558	0.742 / -0.875

Tabelle 26: Meß- und Zelldaten von 15 und 16b.

	26	31
Summenformel	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₆ W	C ₂₇ H ₂₀ FeO
Molekulargewicht [g/mol]	580.07	416.28
Kristallgröße	0.5 x 0.3 x 0.2 mm	0.4 x 0.3 x 0.3 mm
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	9.835(3)	9.778(2)
<i>b</i> [Å]	10.252(3)	10.799(2)
<i>c</i> [Å]	11.400(4)	10.950(2)
α [°]	70.39(3)	114.21(3)
β [°]	87.71(2)	103.97(3)
γ [°]	82.814(18)	102.39(3)
Volumen [Å ³]	1074.3(6)	957.0(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.793	1.445
min./max. Transmission	0.0615 / 0.1351	nicht angegeben
F(000) [e]	560	432
2 θ -Bereich	4.18 – 53.98	4.38 – 51.44
Messtemperatur [K]	188(2)	100(2)
<i>h, k, l</i> -Bereiche	-12<= <i>h</i> <=7, -12<= <i>k</i> <=12, -14<= <i>l</i> <=14	-11<= <i>h</i> <=11, -13<= <i>k</i> <=13, -12<= <i>l</i> <=13
unabhängige Reflexe	4616	3619
beobachtete Reflexe	5320	12723
verfeinerte Parameter	292	242
<i>R</i> [%]	3.36	16.73
<i>R</i> _w [%]	3.70	44.14
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.545 / -2.416	4.554 / -0.884

Tabelle 27: Meß- und Zelldaten von 26 und 31.

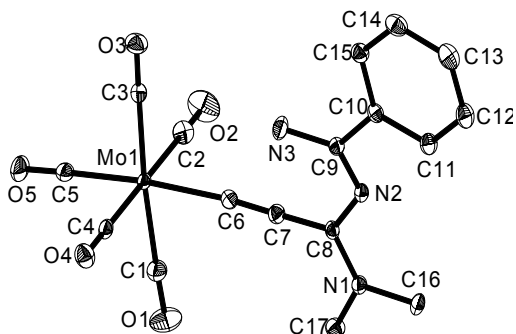
	34	41
Summenformel	C ₂₅ H ₁₆ FeO	C ₂₄ H ₂₀ CrN ₂ O ₅
Molekulargewicht [g/mol]	388.23	468.42
Kristallgröße	0.4 x 0.3 x 0.1 mm	0.40 x 0.30 x 0.20 mm
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	C/c
<i>a</i> [Å]	15.465(3)	7.1416(14)
<i>b</i> [Å]	10.496(2)	60.335(12)
<i>c</i> [Å]	11.479(2)	15.731(3)
α [°]	90	90
β [°]	111.08(3)	93.96(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1738.8(6)	6762(2)
Z	4	12
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.483	1.380
min./max. Transmission	0.7694 / 0.9453	nicht angegeben
F(000) [e]	800	2904
2 θ -Bereich	4.80 – 50.40	2.70 – 51.52
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>h, k, l</i> -Bereiche	-18<= <i>h</i> <=18, -11<= <i>k</i> <=12, -13<= <i>l</i> <=13	-8<= <i>h</i> <=8, -72<= <i>k</i> <=72, -19<= <i>l</i> <=19
unabhängige Reflexe	3102	12197
beobachtete Reflexe	20875	37999
verfeinerte Parameter	244	865
R [%]	3.26	6.44
<i>R</i> _W [%]	6.49	11.92
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.461 / -0.284	0.464 / -0.400

Tabelle 28: Meß- und Zelldaten von 34 und 41.

	45	48
Summenformel	C38 H25 Cr O5 P	C ₂₇ H ₃₁ Cl ₂ CrN ₂ O ₄ P
Molekulargewicht [g/mol]	644.55	601.41
Kristallgröße	0.4 x 0.3 x 0.3 mm	0.4 x 0.3 x 0.3 mm
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P-1
<i>a</i> [Å]	11.453(2)	11.230(2)
<i>b</i> [Å]	19.833(4)	11.684(2)
<i>c</i> [Å]	14.173(3)	13.022(3)
α [°]	90	69.53(3)
β [°]	97.65(3)	80.34(3)
γ [°]	90	65.99(3)
Volumen [Å ³]	3190.9(11)	1461.5(5)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.342	1.367
min./max. Transmission	nicht angegeben	nicht angegeben
F(000) [e]	1328	624
2 θ -Bereich	4.10 – 52.46	3.34 – 51.54
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>h, k, l</i> -Bereiche	-14<= <i>h</i> <=14, -24<= <i>k</i> <=24, -17<= <i>l</i> <=17	-13<= <i>h</i> <=13, -14<= <i>k</i> <=14, -15<= <i>l</i> <=15
unabhängige Reflexe	6391	5460
beobachtete Reflexe	36359	18279
verfeinerte Parameter	431	332
<i>R</i> [%]	7.17	9.07
<i>R</i> _w [%]	11.12	19.14
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.348 / -0.454	1.293 / -0.752

Tabelle 29: Meß- und Zelldaten von 45 und 48.

Bindungslängen und -winkel in 16b:



Bindungslängen

Mo(1)-C(5)	2.019(2)	O(3)-C(3)	1.146(3)
Mo(1)-C(3)	2.036(2)	N(3)-C(9)	1.330(2)
Mo(1)-C(4)	2.036(2)	C(4)-O(4)	1.139(3)
Mo(1)-C(1)	2.056(2)	O(5)-C(5)	1.144(3)
Mo(1)-C(2)	2.075(2)	C(6)-C(7)	1.222(3)
Mo(1)-C(6)	2.1654(19)	C(7)-C(8)	1.418(3)
N(1)-C(8)	1.328(2)	C(9)-C(10)	1.492(3)
N(1)-C(17)	1.459(2)	C(10)-C(15)	1.397(3)
N(1)-C(16)	1.469(2)	C(10)-C(11)	1.400(3)
O(1)-C(1)	1.135(3)	C(11)-C(12)	1.391(3)
N(2)-C(9)	1.321(2)	C(12)-C(13)	1.388(3)
N(2)-C(8)	1.356(2)	C(13)-C(14)	1.388(3)
C(2)-O(2)	1.123(3)	C(14)-C(15)	1.395(3)

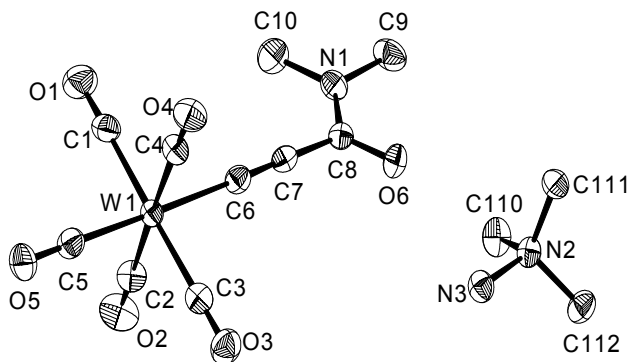
Bindungswinkel

C(5)-Mo(1)-C(3)	94.71(8)	O(2)-C(2)-Mo(1)	178.8(2)
C(5)-Mo(1)-C(4)	90.00(8)	O(3)-C(3)-Mo(1)	178.82(18)
C(3)-Mo(1)-C(4)	90.26(8)	O(4)-C(4)-Mo(1)	179.6(2)
C(5)-Mo(1)-C(1)	89.90(8)	O(5)-C(5)-Mo(1)	178.23(18)
C(3)-Mo(1)-C(1)	175.27(8)	C(7)-C(6)-Mo(1)	175.86(17)
C(4)-Mo(1)-C(1)	90.80(9)	C(6)-C(7)-C(8)	179.3(2)
C(5)-Mo(1)-C(2)	90.15(9)	N(1)-C(8)-N(2)	116.02(16)
C(3)-Mo(1)-C(2)	89.57(9)	N(1)-C(8)-C(7)	118.51(17)
C(4)-Mo(1)-C(2)	179.79(8)	N(2)-C(8)-C(7)	125.44(17)
C(1)-Mo(1)-C(2)	89.36(9)	N(2)-C(9)-N(3)	127.01(18)
C(5)-Mo(1)-C(6)	175.36(7)	N(2)-C(9)-C(10)	115.84(16)
C(3)-Mo(1)-C(6)	89.84(7)	N(3)-C(9)-C(10)	117.08(17)

C(4)-Mo(1)-C(6)	89.02(8)	C(15)-C(10)-C(11)	119.68(18)
C(1)-Mo(1)-C(6)	85.58(8)	C(15)-C(10)-C(9)	121.90(17)
C(2)-Mo(1)-C(6)	90.84(8)	C(11)-C(10)-C(9)	118.41(17)
C(8)-N(1)-C(17)	122.61(16)	C(12)-C(11)-C(10)	119.93(19)
C(8)-N(1)-C(16)	122.09(16)	C(13)-C(12)-C(11)	120.13(19)
C(17)-N(1)-C(16)	115.20(15)	C(14)-C(13)-C(12)	120.32(19)
O(1)-C(1)-Mo(1)	177.9(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.98(19)
C(9)-N(2)-C(8)	123.77(16)	C(14)-C(15)-C(10)	119.93(19)

Tabelle 30: Bindungslängen und -winkel in 19b.

Bindungslängen und -winkel in 26:



Bindungslängen

W(1)-C(5)	1.999(5)	N(2)-N(3)	1.466(6)
W(1)-C(2)	2.037(5)	N(2)-C(110)	1.496(6)
W(1)-C(3)	2.041(5)	N(2)-C(111)	1.500(6)
W(1)-C(1)	2.056(6)	N(2)-C(112)	1.503(7)
W(1)-C(4)	2.057(5)	Cl(2)-C(100)	1.748(10)
W(1)-C(6)	2.185(5)	O(3)-C(3)	1.151(7)
O(1)-C(1)	1.140(7)	O(4)-C(4)	1.145(7)
N(1)-C(8)	1.346(6)	O(5)-C(5)	1.166(7)
N(1)-C(10)	1.451(8)	O(6)-C(8)	1.260(6)
N(1)-C(9)	1.461(7)	C(6)-C(7)	1.223(7)
Cl(1)-C(100)	1.767(8)	C(7)-C(8)	1.441(7)
O(2)-C(2)	1.142(7)		

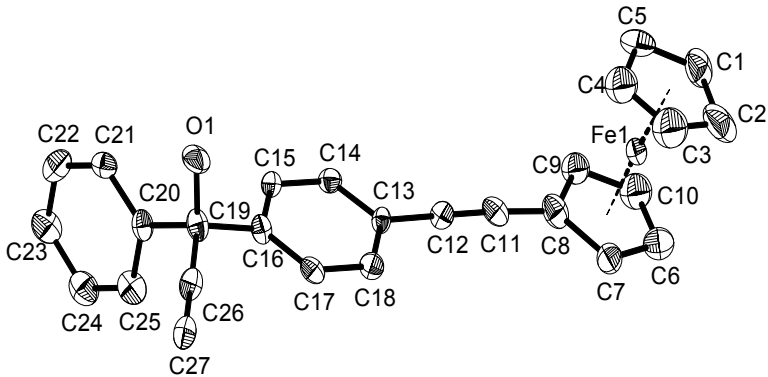
Bindungswinkel

C(5)-W(1)-C(2)	91.1(2)	C(10)-N(1)-C(9)	116.1(5)
----------------	---------	-----------------	----------

C(5)-W(1)-C(3)	90.8(2)	O(2)-C(2)-W(1)	178.4(5)
C(2)-W(1)-C(3)	89.6(2)	N(3)-N(2)-C(110)	106.2(4)
C(5)-W(1)-C(1)	90.7(2)	N(3)-N(2)-C(111)	112.5(4)
C(2)-W(1)-C(1)	89.5(2)	C(110)-N(2)-C(111)	110.8(4)
C(3)-W(1)-C(1)	178.32(18)	N(3)-N(2)-C(112)	106.7(4)
C(5)-W(1)-C(4)	90.8(2)	C(110)-N(2)-C(112)	110.5(4)
C(2)-W(1)-C(4)	178.04(18)	C(111)-N(2)-C(112)	110.0(4)
C(3)-W(1)-C(4)	90.0(2)	O(3)-C(3)-W(1)	179.0(5)
C(1)-W(1)-C(4)	90.8(2)	O(4)-C(4)-W(1)	178.1(5)
C(5)-W(1)-C(6)	177.25(18)	O(5)-C(5)-W(1)	177.9(5)
C(2)-W(1)-C(6)	87.1(2)	C(7)-C(6)-W(1)	177.4(4)
C(3)-W(1)-C(6)	91.27(19)	C(6)-C(7)-C(8)	177.5(5)
C(1)-W(1)-C(6)	87.2(2)	O(6)-C(8)-N(1)	121.2(4)
C(4)-W(1)-C(6)	90.99(19)	O(6)-C(8)-C(7)	121.5(4)
O(1)-C(1)-W(1)	178.1(5)	N(1)-C(8)-C(7)	117.3(4)
C(8)-N(1)-C(10)	123.4(4)	Cl(2)-C(100)-Cl(1)	114.6(5)
C(8)-N(1)-C(9)	120.5(5)		

Tabelle 31: Bindungslängen und -winkel in 26.

Bindungslängen und -winkel in 31:



Bindungslängen

Fe(1)-C(2)	2.013(17)	C(8)-C(9)	1.45(2)
Fe(1)-C(1)	2.030(17)	C(9)-C(10)	1.38(2)
Fe(1)-C(10)	2.033(18)	C(11)-C(12)	1.234(19)
Fe(1)-C(9)	2.043(15)	C(12)-C(13)	1.418(17)
Fe(1)-C(6)	2.046(17)	C(13)-C(14)	1.407(17)

Fe(1)-C(4)	2.058(18)	C(13)-C(18)	1.409(17)
Fe(1)-C(3)	2.06(2)	C(14)-C(15)	1.384(17)
Fe(1)-C(5)	2.058(15)	C(15)-C(16)	1.388(17)
Fe(1)-C(7)	2.068(15)	C(16)-C(17)	1.406(18)
Fe(1)-C(8)	2.076(14)	C(16)-C(19)	1.546(17)
O(1)-C(19)	1.440(16)	C(17)-C(18)	1.382(18)
C(1)-C(2)	1.41(3)	C(19)-C(26)	1.464(19)
C(1)-C(5)	1.44(2)	C(19)-C(20)	1.516(18)
C(2)-C(3)	1.48(3)	C(20)-C(21)	1.395(19)
C(3)-C(4)	1.33(3)	C(20)-C(25)	1.41(2)
C(4)-C(5)	1.46(2)	C(21)-C(22)	1.35(2)
C(6)-C(10)	1.39(3)	C(22)-C(23)	1.40(2)
C(6)-C(7)	1.42(2)	C(23)-C(24)	1.40(2)
C(7)-C(8)	1.47(2)	C(24)-C(25)	1.41(2)
C(8)-C(11)	1.40(2)	C(26)-C(27)	1.24(2)

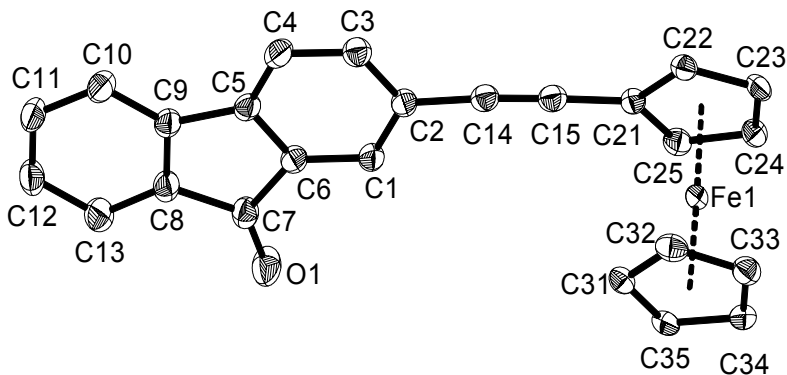
Bindungswinkel

C(2)-Fe(1)-C(1)	40.9(7)	C(2)-C(3)-Fe(1)	67.0(10)
C(2)-Fe(1)-C(10)	119.0(9)	C(3)-C(4)-C(5)	107.3(16)
C(1)-Fe(1)-C(10)	105.3(7)	C(3)-C(4)-Fe(1)	71.2(12)
C(2)-Fe(1)-C(9)	154.5(8)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.2(9)
C(1)-Fe(1)-C(9)	120.6(6)	C(1)-C(5)-C(4)	107.7(15)
C(10)-Fe(1)-C(9)	39.6(7)	C(1)-C(5)-Fe(1)	68.4(9)
C(2)-Fe(1)-C(6)	103.0(8)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.2(9)
C(1)-Fe(1)-C(6)	118.8(7)	C(10)-C(6)-C(7)	107.2(15)
C(10)-Fe(1)-C(6)	39.9(7)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.6(10)
C(9)-Fe(1)-C(6)	68.6(7)	C(7)-C(6)-Fe(1)	70.7(9)
C(2)-Fe(1)-C(4)	69.7(9)	C(6)-C(7)-C(8)	107.6(15)
C(1)-Fe(1)-C(4)	69.8(7)	C(6)-C(7)-Fe(1)	69.0(9)
C(10)-Fe(1)-C(4)	161.5(7)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.5(8)
C(9)-Fe(1)-C(4)	126.5(7)	C(11)-C(8)-C(9)	126.8(14)
C(6)-Fe(1)-C(4)	158.2(8)	C(11)-C(8)-C(7)	127.0(13)
C(2)-Fe(1)-C(3)	42.7(9)	C(9)-C(8)-C(7)	106.0(13)
C(1)-Fe(1)-C(3)	68.3(7)	C(11)-C(8)-Fe(1)	131.1(11)
C(10)-Fe(1)-C(3)	158.5(8)	C(9)-C(8)-Fe(1)	68.1(8)
C(9)-Fe(1)-C(3)	161.3(7)	C(7)-C(8)-Fe(1)	68.9(8)
C(6)-Fe(1)-C(3)	123.7(8)	C(10)-C(9)-C(8)	106.8(14)
C(4)-Fe(1)-C(3)	37.6(7)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.8(10)
C(2)-Fe(1)-C(5)	69.1(8)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.6(8)

C(1)-Fe(1)-C(5)	41.1(7)	C(9)-C(10)-C(6)	112.3(15)
C(10)-Fe(1)-C(5)	123.3(7)	C(9)-C(10)-Fe(1)	70.5(10)
C(9)-Fe(1)-C(5)	108.6(6)	C(6)-C(10)-Fe(1)	70.5(10)
C(6)-Fe(1)-C(5)	156.6(7)	C(12)-C(11)-C(8)	176.5(14)
C(4)-Fe(1)-C(5)	41.6(6)	C(11)-C(12)-C(13)	178.6(13)
C(3)-Fe(1)-C(5)	66.2(7)	C(14)-C(13)-C(18)	119.3(11)
C(2)-Fe(1)-C(7)	120.6(7)	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(11)
C(1)-Fe(1)-C(7)	155.5(7)	C(18)-C(13)-C(12)	120.3(11)
C(10)-Fe(1)-C(7)	66.9(7)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(11)
C(9)-Fe(1)-C(7)	69.3(7)	C(14)-C(15)-C(16)	121.1(12)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.3(6)	C(15)-C(16)-C(17)	119.3(11)
C(4)-Fe(1)-C(7)	124.7(7)	C(15)-C(16)-C(19)	118.7(11)
C(3)-Fe(1)-C(7)	109.9(8)	C(17)-C(16)-C(19)	121.5(11)
C(5)-Fe(1)-C(7)	162.4(6)	C(18)-C(17)-C(16)	120.4(11)
C(2)-Fe(1)-C(8)	159.9(7)	C(17)-C(18)-C(13)	120.1(12)
C(1)-Fe(1)-C(8)	159.1(6)	O(1)-C(19)-C(26)	106.9(11)
C(10)-Fe(1)-C(8)	67.3(7)	O(1)-C(19)-C(20)	109.1(11)
C(9)-Fe(1)-C(8)	41.3(6)	C(26)-C(19)-C(20)	110.5(11)
C(6)-Fe(1)-C(8)	68.9(7)	O(1)-C(19)-C(16)	108.5(10)
C(4)-Fe(1)-C(8)	110.7(7)	C(26)-C(19)-C(16)	111.2(11)
C(3)-Fe(1)-C(8)	125.6(7)	C(20)-C(19)-C(16)	110.6(10)
C(5)-Fe(1)-C(8)	125.3(7)	C(21)-C(20)-C(25)	118.6(12)
C(7)-Fe(1)-C(8)	41.6(6)	C(21)-C(20)-C(19)	122.5(12)
C(2)-C(1)-C(5)	108.3(17)	C(25)-C(20)-C(19)	118.8(12)
C(2)-C(1)-Fe(1)	68.9(10)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(13)
C(5)-C(1)-Fe(1)	70.5(9)	C(21)-C(22)-C(23)	120.6(14)
C(1)-C(2)-C(3)	104.8(18)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(14)
C(1)-C(2)-Fe(1)	70.2(9)	C(23)-C(24)-C(25)	118.2(14)
C(3)-C(2)-Fe(1)	70.3(11)	C(24)-C(25)-C(20)	120.5(14)
C(4)-C(3)-C(2)	111.5(18)	C(27)-C(26)-C(19)	177.9(15)
C(4)-C(3)-Fe(1)	71.2(12)		

Tabelle 32: Bindungslängen und -winkel in 31.

Bindungslängen und -winkel in 34:



Bindungslängen

Fe(1)-C(31)	2.036(2)	C(7)-C(8)	1.490(3)
Fe(1)-C(32)	2.038(2)	C(8)-C(13)	1.380(3)
Fe(1)-C(21)	2.039(2)	C(8)-C(9)	1.398(3)
Fe(1)-C(22)	2.045(2)	C(9)-C(10)	1.382(3)
Fe(1)-C(25)	2.045(2)	C(10)-C(11)	1.399(3)
Fe(1)-C(35)	2.047(2)	C(11)-C(12)	1.376(4)
Fe(1)-C(23)	2.048(2)	C(12)-C(13)	1.400(3)
Fe(1)-C(33)	2.050(2)	C(14)-C(15)	1.201(3)
Fe(1)-C(24)	2.053(2)	C(15)-C(21)	1.427(3)
Fe(1)-C(34)	2.057(2)	C(21)-C(22)	1.432(3)
O(1)-C(7)	1.217(3)	C(21)-C(25)	1.436(3)
C(1)-C(6)	1.374(3)	C(22)-C(23)	1.423(3)
C(1)-C(2)	1.404(3)	C(23)-C(24)	1.422(3)
C(2)-C(3)	1.409(3)	C(24)-C(25)	1.417(3)
C(2)-C(14)	1.440(3)	C(31)-C(32)	1.419(3)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(31)-C(35)	1.422(3)
C(4)-C(5)	1.380(3)	C(32)-C(33)	1.421(3)
C(5)-C(6)	1.400(3)	C(33)-C(34)	1.418(3)
C(5)-C(9)	1.485(3)	C(34)-C(35)	1.423(3)
C(6)-C(7)	1.500(3)		

Bindungswinkel

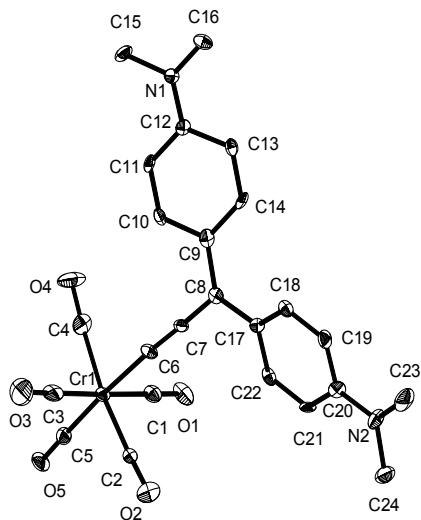
C(31)-Fe(1)-C(32)	40.77(9)	C(6)-C(5)-C(9)	108.36(18)
C(31)-Fe(1)-C(21)	105.69(8)	C(1)-C(6)-C(5)	122.4(2)
C(32)-Fe(1)-C(21)	121.08(9)	C(1)-C(6)-C(7)	128.9(2)
C(31)-Fe(1)-C(22)	121.63(8)	C(5)-C(6)-C(7)	108.64(18)

C(32)-Fe(1)-C(22)	106.36(8)	O(1)-C(7)-C(8)	127.8(2)
C(21)-Fe(1)-C(22)	41.05(8)	O(1)-C(7)-C(6)	126.8(2)
C(31)-Fe(1)-C(25)	121.77(9)	C(8)-C(7)-C(6)	105.36(18)
C(32)-Fe(1)-C(25)	157.70(9)	C(13)-C(8)-C(9)	121.2(2)
C(21)-Fe(1)-C(25)	41.18(8)	C(13)-C(8)-C(7)	130.1(2)
C(22)-Fe(1)-C(25)	68.99(8)	C(9)-C(8)-C(7)	108.76(19)
C(31)-Fe(1)-C(35)	40.78(8)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(2)
C(32)-Fe(1)-C(35)	68.62(9)	C(10)-C(9)-C(5)	130.6(2)
C(21)-Fe(1)-C(35)	121.90(8)	C(8)-C(9)-C(5)	108.86(18)
C(22)-Fe(1)-C(35)	158.11(8)	C(9)-C(10)-C(11)	118.2(2)
C(25)-Fe(1)-C(35)	107.13(9)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(2)
C(31)-Fe(1)-C(23)	158.58(8)	C(11)-C(12)-C(13)	120.7(2)
C(32)-Fe(1)-C(23)	123.12(9)	C(8)-C(13)-C(12)	118.2(2)
C(21)-Fe(1)-C(23)	68.66(8)	C(15)-C(14)-C(2)	175.8(2)
C(22)-Fe(1)-C(23)	40.69(8)	C(14)-C(15)-C(21)	177.1(2)
C(25)-Fe(1)-C(23)	68.41(9)	C(15)-C(21)-C(22)	127.60(19)
C(35)-Fe(1)-C(23)	159.70(8)	C(15)-C(21)-C(25)	124.67(19)
C(31)-Fe(1)-C(33)	68.31(9)	C(22)-C(21)-C(25)	107.70(18)
C(32)-Fe(1)-C(33)	40.68(9)	C(15)-C(21)-Fe(1)	124.69(15)
C(21)-Fe(1)-C(33)	158.01(9)	C(22)-C(21)-Fe(1)	69.68(12)
C(22)-Fe(1)-C(33)	122.70(9)	C(25)-C(21)-Fe(1)	69.63(12)
C(25)-Fe(1)-C(33)	159.98(9)	C(23)-C(22)-C(21)	107.67(18)
C(35)-Fe(1)-C(33)	68.24(9)	C(23)-C(22)-Fe(1)	69.76(12)
C(23)-Fe(1)-C(33)	108.77(9)	C(21)-C(22)-Fe(1)	69.27(12)
C(31)-Fe(1)-C(24)	158.49(9)	C(24)-C(23)-C(22)	108.43(18)
C(32)-Fe(1)-C(24)	159.98(9)	C(24)-C(23)-Fe(1)	69.90(11)
C(21)-Fe(1)-C(24)	68.65(8)	C(22)-C(23)-Fe(1)	69.54(11)
C(22)-Fe(1)-C(24)	68.57(8)	C(25)-C(24)-C(23)	108.26(18)
C(25)-Fe(1)-C(24)	40.46(8)	C(25)-C(24)-Fe(1)	69.48(12)
C(35)-Fe(1)-C(24)	123.31(9)	C(23)-C(24)-Fe(1)	69.52(11)
C(23)-Fe(1)-C(24)	40.59(8)	C(24)-C(25)-C(21)	107.93(18)
C(33)-Fe(1)-C(24)	124.55(9)	C(24)-C(25)-Fe(1)	70.06(12)
C(31)-Fe(1)-C(34)	68.33(8)	C(21)-C(25)-Fe(1)	69.19(11)
C(32)-Fe(1)-C(34)	68.37(9)	C(32)-C(31)-C(35)	108.27(19)
C(21)-Fe(1)-C(34)	159.01(9)	C(32)-C(31)-Fe(1)	69.70(12)
C(22)-Fe(1)-C(34)	159.28(8)	C(35)-C(31)-Fe(1)	70.04(12)
C(25)-Fe(1)-C(34)	123.54(9)	C(31)-C(32)-C(33)	107.76(19)
C(35)-Fe(1)-C(34)	40.58(8)	C(31)-C(32)-Fe(1)	69.53(12)

C(23)-Fe(1)-C(34)	124.15(9)	C(33)-C(32)-Fe(1)	70.12(12)
C(33)-Fe(1)-C(34)	40.40(9)	C(34)-C(33)-C(32)	108.26(19)
C(24)-Fe(1)-C(34)	109.12(9)	C(34)-C(33)-Fe(1)	70.05(12)
C(6)-C(1)-C(2)	118.3(2)	C(32)-C(33)-Fe(1)	69.20(12)
C(1)-C(2)-C(3)	119.28(19)	C(33)-C(34)-C(35)	107.98(19)
C(1)-C(2)-C(14)	119.7(2)	C(33)-C(34)-Fe(1)	69.55(12)
C(3)-C(2)-C(14)	121.0(2)	C(35)-C(34)-Fe(1)	69.34(12)
C(4)-C(3)-C(2)	121.5(2)	C(31)-C(35)-C(34)	107.74(19)
C(5)-C(4)-C(3)	118.6(2)	C(31)-C(35)-Fe(1)	69.18(12)
C(4)-C(5)-C(6)	119.82(19)	C(34)-C(35)-Fe(1)	70.07(12)
C(4)-C(5)-C(9)	131.8(2)	C(6)-C(5)-C(9)	108.36(18)

Tabelle 33: Bindungslängen und -winkel in 34.

Bindungslängen und -winkel von 41:



Bindungslängen

Cr(1)-C(5)	1.875(7)	C(6)-C(7)	1.233(9)
Cr(1)-C(4)	1.883(7)	C(7)-C(8)	1.400(8)
Cr(1)-C(2)	1.884(7)	C(8)-C(17)	1.441(8)
Cr(1)-C(3)	1.884(8)	C(8)-C(9)	1.447(8)
Cr(1)-C(1)	1.910(7)	C(9)-C(14)	1.404(9)
Cr(1)-C(6)	2.012(6)	C(9)-C(10)	1.432(8)
O(1)-C(1)	1.145(8)	C(10)-C(11)	1.355(8)
N(1)-C(12)	1.347(8)	C(11)-C(12)	1.406(9)

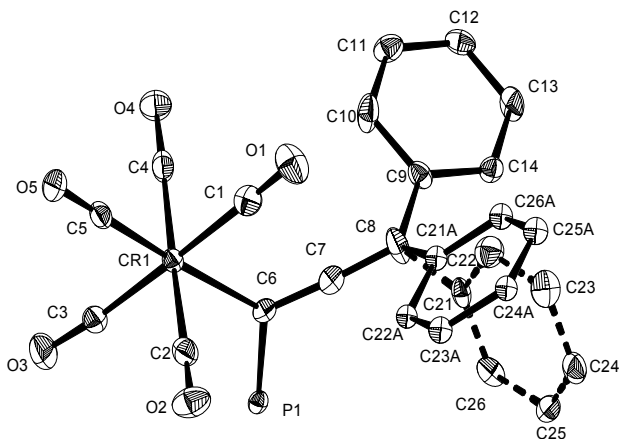
N(1)-C(16)	1.462(8)	C(12)-C(13)	1.441(8)
N(1)-C(15)	1.475(8)	C(13)-C(14)	1.364(8)
O(2)-C(2)	1.166(7)	C(17)-C(18)	1.406(8)
N(2)-C(20)	1.374(8)	C(17)-C(22)	1.413(8)
N(2)-C(23)	1.448(9)	C(18)-C(19)	1.383(8)
N(2)-C(24)	1.457(8)	C(19)-C(20)	1.401(9)
O(3)-C(3)	1.164(9)	C(20)-C(21)	1.415(9)
O(4)-C(4)	1.151(8)	C(21)-C(22)	1.378(9)
O(5)-C(5)	1.153(7)		

Bindungswinkel

C(5)-Cr(1)-C(4)	98.6(3)	C(7)-C(6)-Cr(1)	173.3(6)
C(5)-Cr(1)-C(2)	94.2(3)	C(6)-C(7)-C(8)	177.5(7)
C(4)-Cr(1)-C(2)	166.9(3)	C(7)-C(8)-C(17)	116.7(5)
C(5)-Cr(1)-C(3)	90.6(3)	C(7)-C(8)-C(9)	117.8(5)
C(4)-Cr(1)-C(3)	87.2(3)	C(17)-C(8)-C(9)	125.5(6)
C(2)-Cr(1)-C(3)	90.2(3)	C(14)-C(9)-C(10)	116.5(6)
C(5)-Cr(1)-C(1)	89.8(3)	C(14)-C(9)-C(8)	124.2(6)
C(4)-Cr(1)-C(1)	91.3(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(6)
C(2)-Cr(1)-C(1)	91.2(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.9(6)
C(3)-Cr(1)-C(1)	178.5(3)	C(10)-C(11)-C(12)	122.4(6)
C(5)-Cr(1)-C(6)	175.1(3)	N(1)-C(12)-C(11)	122.7(5)
C(4)-Cr(1)-C(6)	82.7(3)	N(1)-C(12)-C(13)	120.4(6)
C(2)-Cr(1)-C(6)	84.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	116.9(5)
C(3)-Cr(1)-C(6)	94.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.7(6)
C(1)-Cr(1)-C(6)	85.4(3)	C(13)-C(14)-C(9)	123.0(6)
O(1)-C(1)-Cr(1)	178.2(6)	C(18)-C(17)-C(22)	116.0(6)
C(12)-N(1)-C(16)	123.1(5)	C(18)-C(17)-C(8)	124.3(6)
C(12)-N(1)-C(15)	120.1(5)	C(22)-C(17)-C(8)	119.6(5)
C(16)-N(1)-C(15)	116.5(5)	C(19)-C(18)-C(17)	121.6(6)
O(2)-C(2)-Cr(1)	176.9(5)	C(18)-C(19)-C(20)	122.2(6)
C(20)-N(2)-C(23)	119.9(6)	N(2)-C(20)-C(19)	121.2(6)
C(20)-N(2)-C(24)	121.7(6)	N(2)-C(20)-C(21)	122.1(6)
C(23)-N(2)-C(24)	117.4(6)	C(19)-C(20)-C(21)	116.7(6)
O(3)-C(3)-Cr(1)	178.1(7)	C(22)-C(21)-C(20)	120.9(6)
O(4)-C(4)-Cr(1)	174.9(6)	C(21)-C(22)-C(17)	122.6(6)
O(5)-C(5)-Cr(1)	178.8(6)		

Tabelle 34: Bindungslängen und -winkel in 41.

Bindungslängen und -winkel von 45:



Bindungslängen

Cr(1)-C(5)	1.832(4)	C(22)-C(23)	1.403(12)
Cr(1)-C(4)	1.882(4)	C(22A)-C(23A)	1.365(10)
Cr(1)-C(1)	1.904(4)	C(23)-C(24)	1.406(12)
Cr(1)-C(3)	1.906(4)	C(23A)-C(24A)	1.394(11)
Cr(1)-C(2)	1.925(4)	C(24)-C(25)	1.352(11)
Cr(1)-C(6)	2.209(4)	C(24)-C(25)#1	1.769(11)
C(1)-O(1)	1.137(5)	C(24A)-C(25A)	1.382(11)
P(1)-C(6)	1.773(4)	C(25)-C(25)#1	0.975(14)
P(1)-C(41)	1.797(4)	C(25)-C(26)	1.422(11)
P(1)-C(31)	1.798(4)	C(25)-C(24)#1	1.769(11)
P(1)-C(51)	1.806(4)	C(25A)-C(26A)	1.382(12)
C(2)-O(2)	1.135(5)	C(31)-C(36)	1.388(5)
O(3)-C(3)	1.150(5)	C(31)-C(32)	1.395(5)
O(4)-C(4)	1.157(5)	C(32)-C(33)	1.385(5)
O(5)-C(5)	1.170(5)	C(33)-C(34)	1.389(6)
C(6)-C(7)	1.299(5)	C(34)-C(35)	1.375(6)
C(7)-C(8)	1.319(6)	C(35)-C(36)	1.395(5)
C(8)-C(9)	1.491(5)	C(41)-C(42)	1.402(5)
C(8)-C(21)	1.545(8)	C(41)-C(46)	1.405(5)
C(9)-C(14)	1.375(5)	C(42)-C(43)	1.381(6)
C(9)-C(10)	1.405(6)	C(43)-C(44)	1.389(6)
C(10)-C(11)	1.382(5)	C(44)-C(45)	1.383(6)
C(11)-C(12)	1.374(6)	C(45)-C(46)	1.378(6)

C(12)-C(13)	1.388(6)	C(51)-C(56)	1.386(5)
C(13)-C(14)	1.388(5)	C(51)-C(52)	1.392(5)
C(21)-C(22)	1.385(12)	C(52)-C(53)	1.384(6)
C(21)-C(26)	1.405(11)	C(54)-C(55)	1.375(7)
C(21A)-C(26A)	1.382(13)	C(55)-C(56)	1.387(6)
C(21A)-C(22A)	1.405(10)		

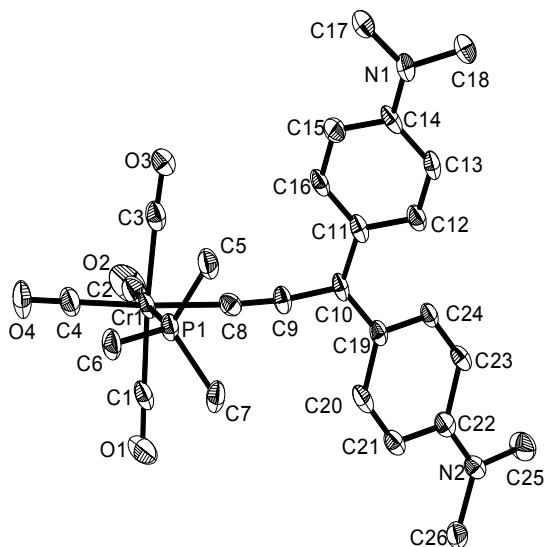
Bindungswinkel

C(5)-Cr(1)-C(4)	88.95(17)	C(26)-C(21)-C(8)	126.2(6)
C(5)-Cr(1)-C(1)	90.29(17)	C(26A)-C(21A)-C(22A)	117.7(8)
C(4)-Cr(1)-C(1)	88.80(17)	C(21)-C(22)-C(23)	121.3(8)
C(5)-Cr(1)-C(3)	87.35(17)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	121.1(7)
C(4)-Cr(1)-C(3)	91.98(17)	C(22)-C(23)-C(24)	119.4(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)	177.50(18)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	120.8(7)
C(5)-Cr(1)-C(2)	89.40(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(8)
C(4)-Cr(1)-C(2)	176.37(17)	C(25)-C(24)-C(25)#1	33.1(6)
C(1)-Cr(1)-C(2)	87.97(17)	C(23)-C(24)-C(25)#1	153.3(7)
C(3)-Cr(1)-C(2)	91.18(17)	C(25A)-C(24A)-C(23A)	118.5(7)
C(5)-Cr(1)-C(6)	176.73(16)	C(25)#1-C(25)-C(24)	97.6(11)
C(4)-Cr(1)-C(6)	90.78(15)	C(25)#1-C(25)-C(26)	141.9(12)
C(1)-Cr(1)-C(6)	86.44(16)	C(24)-C(25)-C(26)	120.2(7)
C(3)-Cr(1)-C(6)	95.92(16)	C(25)#1-C(25)-C(24)#1	49.2(8)
C(2)-Cr(1)-C(6)	90.68(15)	C(24)-C(25)-C(24)#1	146.9(6)
O(1)-C(1)-Cr(1)	178.9(4)	C(26)-C(25)-C(24)#1	92.8(6)
C(6)-P(1)-C(41)	112.82(18)	C(24A)-C(25A)-C(26A)	120.7(8)
C(6)-P(1)-C(31)	108.28(17)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(7)
C(41)-P(1)-C(31)	108.15(18)	C(25A)-C(26A)-C(21A)	121.2(9)
C(6)-P(1)-C(51)	110.60(18)	C(36)-C(31)-C(32)	119.3(3)
C(41)-P(1)-C(51)	105.34(17)	C(36)-C(31)-P(1)	124.2(3)
C(31)-P(1)-C(51)	111.65(18)	C(32)-C(31)-P(1)	116.4(3)
O(2)-C(2)-Cr(1)	175.9(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(4)
O(3)-C(3)-Cr(1)	173.6(4)	C(32)-C(33)-C(34)	119.9(4)
O(4)-C(4)-Cr(1)	176.0(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
O(5)-C(5)-Cr(1)	179.2(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(4)
C(7)-C(6)-P(1)	113.9(3)	C(31)-C(36)-C(35)	120.0(4)
C(7)-C(6)-Cr(1)	120.8(3)	C(42)-C(41)-C(46)	118.6(4)
P(1)-C(6)-Cr(1)	124.7(2)	C(42)-C(41)-P(1)	122.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	176.9(4)	C(46)-C(41)-P(1)	118.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(4)

C(7)-C(8)-C(21)	121.0(4)	C(42)-C(43)-C(44)	120.5(4)
C(9)-C(8)-C(21)	117.0(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(4)
C(14)-C(9)-C(10)	118.3(3)	C(46)-C(45)-C(44)	120.3(4)
C(14)-C(9)-C(8)	121.3(4)	C(45)-C(46)-C(41)	120.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(4)	C(56)-C(51)-C(52)	120.1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(4)	C(56)-C(51)-P(1)	118.8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(4)	C(52)-C(51)-P(1)	120.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.2(4)	C(53)-C(52)-C(51)	119.6(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(4)	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(4)
C(9)-C(14)-C(13)	121.3(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.8(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.2(7)	C(54)-C(55)-C(56)	120.5(4)
C(22)-C(21)-C(8)	115.6(7)	C(51)-C(56)-C(55)	119.7(4)

Tabelle 35: Bindungslängen und -winkel in 45.

Bindungslängen und -winkel in 48:



Bindungslängen

Cr(1)-C(2)	1.860(8)	C(9)-C(10)	1.401(8)
Cr(1)-C(4)	1.872(7)	C(10)-C(11)	1.456(9)
Cr(1)-C(1)	1.890(8)	C(10)-C(19)	1.460(9)
Cr(1)-C(3)	1.895(8)	C(11)-C(16)	1.388(9)
Cr(1)-C(8)	1.974(6)	C(11)-C(12)	1.425(8)
Cr(1)-P(1)	2.354(2)	C(12)-C(13)	1.365(9)

P(1)-C(7)	1.814(7)	C(13)-C(14)	1.406(10)
P(1)-C(5)	1.826(7)	C(14)-C(15)	1.412(9)
P(1)-C(6)	1.838(7)	C(15)-C(16)	1.374(9)
N(1)-C(14)	1.367(8)	C(19)-C(20)	1.415(9)
N(1)-C(17)	1.437(9)	C(19)-C(24)	1.423(8)
N(1)-C(18)	1.460(8)	C(20)-C(21)	1.352(10)
O(1)-C(1)	1.145(8)	C(21)-C(22)	1.429(9)
N(2)-C(22)	1.346(9)	C(22)-C(23)	1.425(9)
N(2)-C(25)	1.456(8)	C(23)-C(24)	1.352(9)
N(2)-C(26)	1.464(8)	C(27A)-Cl(1A)	1.508(13)
O(2)-C(2)	1.158(9)	C(27A)-Cl(2A)	1.514(13)
O(3)-C(3)	1.143(8)	C(27B)-Cl(1B)	1.377(14)
O(4)-C(4)	1.160(8)	C(27B)-Cl(2B)	1.456(14)
C(8)-C(9)	1.230(9)		

Bindungswinkel

C(2)-Cr(1)-C(4)	93.6(3)	O(3)-C(3)-Cr(1)	176.9(6)
C(2)-Cr(1)-C(1)	88.8(3)	O(4)-C(4)-Cr(1)	179.5(7)
C(4)-Cr(1)-C(1)	92.3(3)	C(9)-C(8)-Cr(1)	173.8(6)
C(2)-Cr(1)-C(3)	92.1(3)	C(8)-C(9)-C(10)	173.1(7)
C(4)-Cr(1)-C(3)	91.2(3)	C(9)-C(10)-C(11)	117.1(6)
C(1)-Cr(1)-C(3)	176.2(3)	C(9)-C(10)-C(19)	118.4(6)
C(2)-Cr(1)-C(8)	92.4(3)	C(11)-C(10)-C(19)	124.5(5)
C(4)-Cr(1)-C(8)	172.9(3)	C(16)-C(11)-C(12)	116.3(6)
C(1)-Cr(1)-C(8)	91.6(3)	C(16)-C(11)-C(10)	120.2(5)
C(3)-Cr(1)-C(8)	84.7(3)	C(12)-C(11)-C(10)	123.1(6)
C(2)-Cr(1)-P(1)	175.7(3)	C(13)-C(12)-C(11)	122.1(6)
C(4)-Cr(1)-P(1)	90.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.8(6)
C(1)-Cr(1)-P(1)	89.2(2)	N(1)-C(14)-C(13)	121.9(6)
C(3)-Cr(1)-P(1)	89.7(2)	N(1)-C(14)-C(15)	120.5(6)
C(8)-Cr(1)-P(1)	83.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.6(6)
C(7)-P(1)-C(5)	102.3(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.8(6)
C(7)-P(1)-C(6)	102.0(3)	C(15)-C(16)-C(11)	122.5(6)
C(5)-P(1)-C(6)	101.5(3)	C(20)-C(19)-C(24)	115.9(6)
C(7)-P(1)-Cr(1)	114.2(3)	C(20)-C(19)-C(10)	119.9(6)
C(5)-P(1)-Cr(1)	116.0(2)	C(24)-C(19)-C(10)	123.9(6)
C(6)-P(1)-Cr(1)	118.6(2)	C(21)-C(20)-C(19)	122.3(6)
C(14)-N(1)-C(17)	121.5(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121.7(6)
C(14)-N(1)-C(18)	120.8(6)	N(2)-C(22)-C(23)	122.1(6)

C(17)-N(1)-C(18)	117.1(5)	N(2)-C(22)-C(21)	121.7(6)
O(1)-C(1)-Cr(1)	179.0(6)	C(23)-C(22)-C(21)	116.1(6)
C(22)-N(2)-C(25)	120.9(6)	C(24)-C(23)-C(22)	121.5(6)
C(22)-N(2)-C(26)	120.7(5)	C(23)-C(24)-C(19)	122.4(6)
C(25)-N(2)-C(26)	118.1(6)	Cl(1A)-C(27A)-Cl(2A)	145(2)
O(2)-C(2)-Cr(1)	178.1(8)	Cl(1B)-C(27B)-Cl(2B)	144(2)

Tabelle 36: Bindungslängen und -winkel in 45.

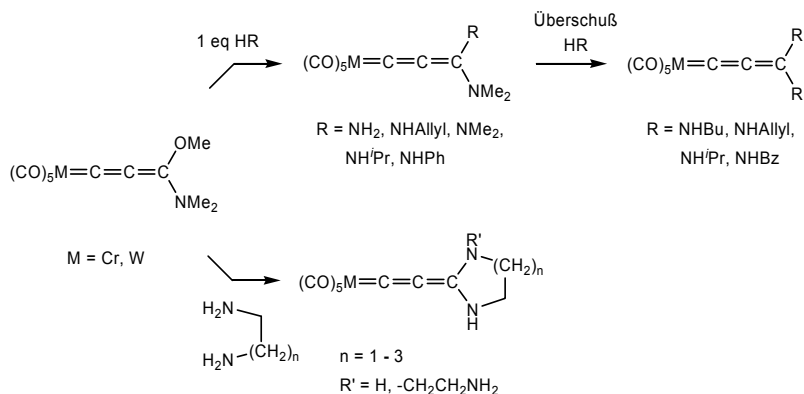
7. Zusammenfassung

Carben-Komplexe und ihre höherem Homologen – die Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe – erlangten in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihres außergewöhnlichen Synthesepotentials große Bedeutung. Die Untersuchungen zur Chemie der Allenyliden-Komplexe beschränkten sich dabei größtenteils auf ihre bis(aryl)substituierten Vertreter. Die Auswirkungen der Einführung von π -Donor-Substituenten auf die Reaktivität sind aber weitgehend unbekannt.

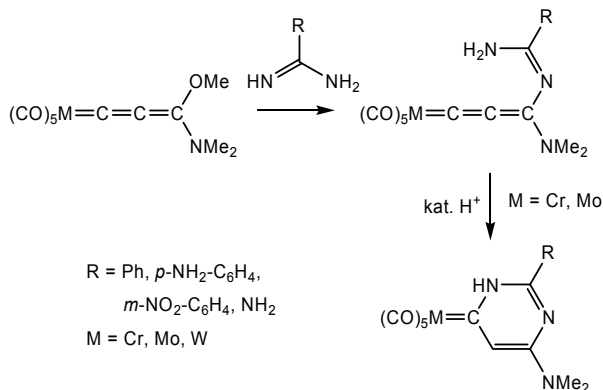
Die vorliegende Arbeit befasst sich zunächst mit der Reaktivität von Methoxy(dimethylamino)allenyliiden-Komplexen der d^6 -Metalle (Cr, Mo, W) gegenüber N-Nukleophilen und dem Potential zur Synthese neuartiger Komplex-Typen. Im Weiteren werden die Synthese zweikerniger, π -konjugierter Bis(aryl)allenyliiden-Komplexe und deren elektrochemische Eigenschaften untersucht. Der dritte Teil behandelt Untersuchungen zur Carben- und Allenyliden-Transmetallierung.

a) Reaktionen mit N-Nukleophilen

Methoxy(dimethylamino)-substituierte Allenyliden-Komplexe an Chrom und Wolfram reagieren mit einem Äquivalent N-Nukleophil unter Angriff am C_γ -Atom und Substitution der terminalen Methoxygruppe. Liegt ein Überschuß des Nukleophils vor, so erfolgt nachrangig die Substitution der Dimethylaminogruppe unter Ausbildung von symmetrisch substituierten Diaminoallenyliiden-Komplexen. Dies lässt sich durch Verwendung von Dinukleophilen zur Bildung von Allenylidenkomplexen mit cyclischen Endgruppen ausnutzen. Ein Angriff des Nukleophils am C_α -Atom wurde nicht beobachtet:



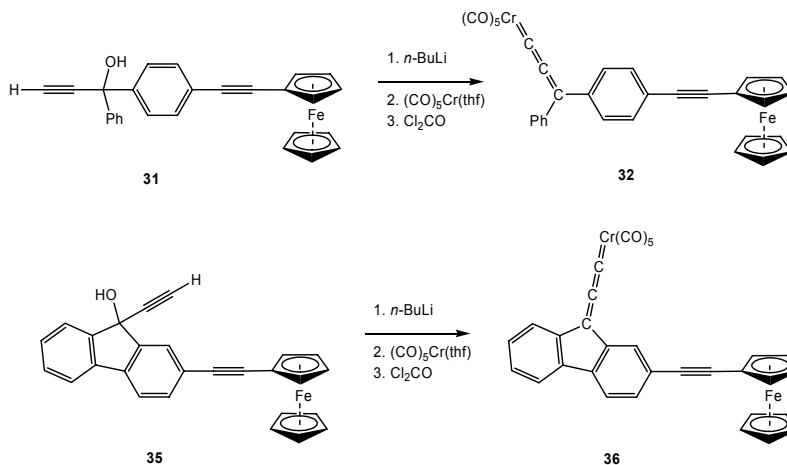
Die Reaktion von Methoxy(dimethylamino)allynyliden-Komplexen des Chrom, Molybdäns und Wolframs mit Amidinen führt – wiederum unter Substitution der Methoxygruppe – zu Amidinyl(amino)allynyliden-Komplexen. Bei Anwesenheit katalytischer Mengen an Säure cyclisieren die entsprechenden Komplexe des Chroms und Molybdäns unter Bildung von N-heterocyclischen Pyrimidinyliden-Komplexen:



b.1) π -konjugierte, zweikernige Allenyliden-Komplexe

Durch mehrstufige Synthesen sind die Propargylalkohole **31** und **35** zugänglich, welche über ein konjugiertes π -System mit einem endständigen Ferrocenylrest verbunden sind. Diese können durch zweifache Deprotonierung, Umsetzung

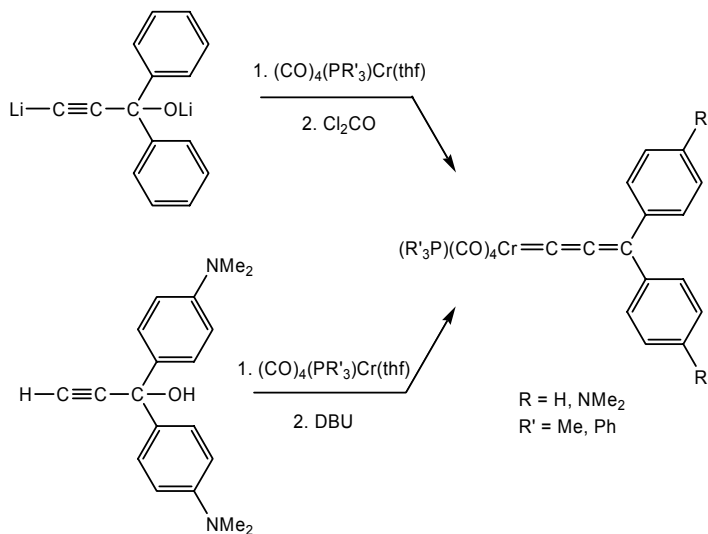
mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})$ und anschließender Desoxygenierung mit Phosgen in die Bis(aryl)allenyliden-Komplexe **32** und **36** überführt werden:



Während **36** eine sehr geringe thermische Stabilität aufweist, konnten am deutlich stabileren Komplex **32** elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden. Cyclovoltametrisch wird dabei zunächst der Eisenkern in **32** oxidiert. Dies kann gut anhand des IR-Spektrums der Pentacarbonyl-Einheit verfolgt werden, da sich die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zu höheren Wellenzahlen verschieben. Es findet also eine außergewöhnlich gute elektronische Kommunikation zwischen den Endgruppen statt.

b.2) Stabilisierung von Bis(aryl)allenyliden-Komplexen

Bis(aryl)allenyliden-Komplexe der d^6 -Metalle weisen eine vergleichsweise niedrige thermische Stabilität auf. Anhand von DFT-Rechnungen ist erkennbar, daß eine Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall eine Stabilisierung bewirken sollte. Die Einführung von elektronenschiebenden Phosphan-Liganden ist jedoch aufgrund der Reaktivität der Allenyliden-Kette nicht auf herkömmlichem Weg möglich. Stattdessen können Allenyliden-Liganden an Tetracarbonyl(phosphan)chrom-Fragmenten aufgebaut werden, um entsprechend substituierte Verbindungen zu erhalten:

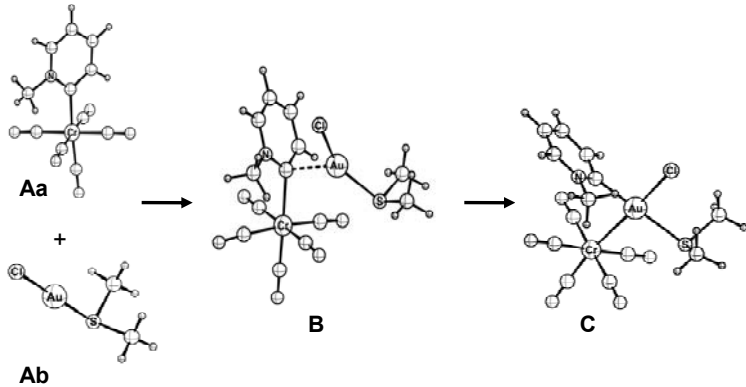


Die erhaltenen Phosphan-Komplexe erweisen sich als deutlich stabiler als die entsprechenden Pentacarbonylspezies und besitzen bei Raumtemperatur in Lösung eine etwa dreimal höhere Lebensdauer.

c) Transmetallierungsreaktionen

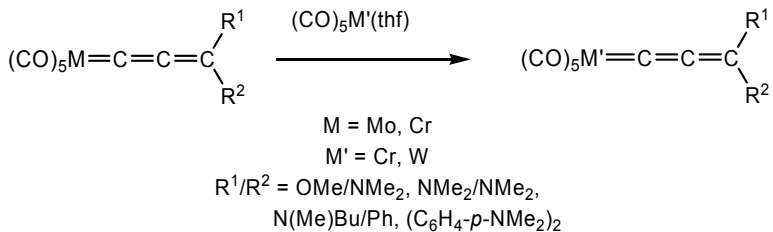
Obwohl die Carben-Transmetallierung schon lange Zeit bekannt ist und vielfach in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen genutzt wird, ist dennoch der Mechanismus dieser Umsetzung nicht vollständig geklärt. In dieser Arbeit wurde anhand eines Pyridinyliden-Komplexes als Modellsystem die Transmetallierung von Chrom auf Gold untersucht.

Dabei zeigt sich, daß der wahrscheinlichste Weg über einen assoziativen Pfad verläuft und dabei die Bildung des dinuklearen Übergangszustands **B** geschwindigkeitsbestimmend ist:

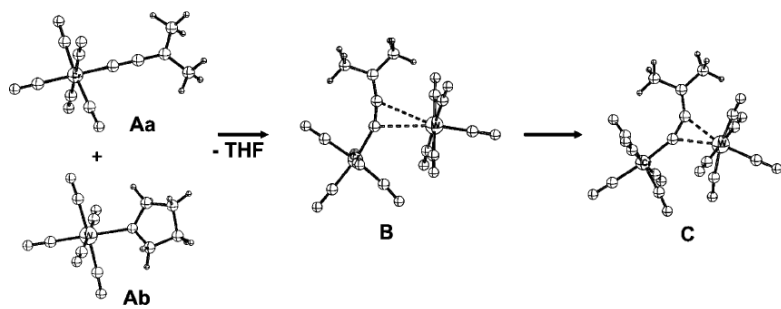


Im Weiteren konnte die Carben-Transmetallierung ausgenutzt werden, um die anfangs dargestellten Pyrimidinyliden-Liganden auf Palladium zu übertragen und so neuartige Komplexe mit N-heterocyclischen Liganden zu erhalten.

Im Vergleich zur Carben-Transmetallierung war die entsprechende Übertragung von Allenylyden-Liganden lange Zeit unbekannt. In dieser Arbeit konnten erfolgreich unterschiedliche Allenylydene innerhalb der 6. Nebengruppe übertragen werden. Dabei lassen sich Allenylyden-Liganden von Molybdän auf Chrom und Wolfram und von Chrom auf Wolfram übertragen:



Eine Übertragung auf andere Metalle erwies sich als nicht möglich. Aus DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Transmetallierung folgt, dass die Bildung des η^1 - η^2 -koordinierten Zwischenproduktes C über den Übergangszustand B geschwindigkeitsbestimmend ist:



8. Literatur

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- [2] K. H. Dötz, J. Pfeiffer, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 335.
- [3] Übersichtsartikel: A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964.
- [4] Übersichtsartikel: Y.-T. Wu, T. Kurahashi, A. de Meijere, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 5900.
- [5] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Wiley VCH, Weinheim, **1983**.
- [6] R. B. King, M. S. Saran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1053.
- [7] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 624.
- [8] H. Berke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 624.
- [9] K. Ilg, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *9*, 1632.
- [10] D. Touchard, P. Haquette, A. Daridor, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11157.
- [11] S. Rigaut, C. Olivier, K. Costuas, S. Choua, O. Fadhel, J. Massue, P. Turek, J. Y. Saillard, P. H. Dixneuf, D. Touchard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5859.
- [12] M. Dede, *Dissertation Universität Konstanz* **2004**.
- [13] M. Dede, M. Drexler, H. Fischer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4294.
- [14] F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, *12*, 2556.
- [15] R. Aumann, B. Jasper, R. Froehlich, *Organometallics* **1995**, *14*, 3173.
- [16] Y.-T. Wu, B. Flynn, H. Schirmer, F. Funke, S. Müller, T. Labahn, M. Nötzel, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 724.
- [17] M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051.

- [18] F. Stein, M. Duetsch, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Synlett* **1993**, 486.
- [19] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 695.
- [20] H. Fischer, D. Reindl, G. Roth, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1207.
- [21] J. P. Selegue, *Organometallics* **1982**, *1*, 217.
- [22] Übersichtsartikel: V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 571.
- [23] Übersichtsartikel: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, 2797.
- [24] Übersichtsartikel: H. Werner, K. Ilg, R. Lass, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 137.
- [25] R. W. Grime, M. Helliwell, Z. I. Hussain, H. N. Lancashire, C. R. Mason, J. J. W. McDouall, C. M. Mydlowski, M. W. Whiteley, *Organometallics* **2008**, *27*, 857.
- [26] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, R. Lalrempuia, M. Oliván, E. Onate, *Organometallics* **2008**, *27*, 795.
- [27] G. Roth, H. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 1139.
- [28] H. Fischer, N. Szesni, G. Roth, N. Burzlaff, B. Weibert, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 301.
- [29] N. Szesni, *Dissertation Universität Konstanz* **2005**.
- [30] N. Szesni, B. Weibert, H. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 617.
- [31] Übersichtsartikel: R. F. Winter, S. Zalis, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 1565.
- [32] R. F. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2121.
- [33] M. I. Bruce, P. Hinterding, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 467.
- [34] A. Romero, D. Peron, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1410.
- [35] M. I. Bruce, P. Hinterding, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 1009.
- [36] S. Hartmann, R. F. Winter, B. Sarkar, F. Lissner, *Dalton Trans.* **2004**, 3273
- [37] R. F. Winter, S. Hartmann, S. Záliš, K. W. Klinkhammer, *Dalton Trans.* **2003**, 2342.
- [38] P. Haquette, D. Touchard, L. Toupet, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 63.
- [39] D. Peron, A. Romero, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1995**, *14*, 3319.
- [40] Cambridge Structural Database, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>.

- [41] H. J. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5187.
- [42] A. Marrone, C. Coletti, N. Re, *Organometallics* **2004**, *23*, 4952.
- [43] A. Marrone, N. Re, *Organometallics* **2002**, *21*, 3562.
- [44] N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *Organometallics* **2000**, *19*, 1115.
- [45] M. Drexler, *Diplomarbeit Universität Konstanz* **2004**.
- [46] NBO 5.0, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [47] H. Fischer, G. Roth, D. Reindl, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 133.
- [48] H. Fischer, G. Roth, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 229.
- [49] H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 193.
- [50] D. J. Bernad, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, J. Modrego, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **1999**, *18*, 4995.
- [51] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2003**, *22*, 162.
- [52] M. A. Esteruelas, A. V. Gómez, F. J. Lahoz, A. M. López, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1996**, *15*, 3423.
- [53] H. Berke, G. Huttner, J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1277.
- [54] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, E. Onate, *Organometallics* **2003**, *22*, 5274.
- [55] M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez, E. Onate, N. Ruiz, *Organometallics* **1998**, *17*, 2297.
- [56] M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez, M. Olivan, E. Onate, N. Ruiz, *Organometallics* **2000**, *19*, 4.
- [57] M. Baya, P. Crochet, M. A. Esteruelas, E. Gutierrez-Puebla, A. M. Lopez, J. Modrego, E. Onate, N. Vela, *Organometallics* **2000**, *19*, 2585.
- [58] V. Cadierno, S. Conejero, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2003**, *15*, 3060.
- [59] V. Cadierno, M. Pilar Gamasa, J. Gimeno, E. Perez-Carreno, S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 75.
- [60] V. Cadierno, S. Conejero, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **2002**, *21*, 3837.

- [61] V. Cadierno, S. Conejero, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Perez-Carreno, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **2001**, *20*, 3175.
- [62] V. Cadierno, S. Conejero, J. Díaz, M. P. Gamasa, J. Gimeno, S. García-Granda, *Chem. Comm.* **2003**, *0*, 840.
- [63] M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez, J. Modrego, E. Onate, *Organometallics* **1997**, *16*, 5826.
- [64] D. J. Bernad, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, M. Olivan, E. Onate, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2000**, *19*, 4327.
- [65] E. Bustelo, M. Jimenez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2007**, *26*, 4300.
- [66] N. Mantovani, L. Marvelli, R. Rossi, V. Bertolasi, C. Bianchini, I. de los Rios, M. Peruzzini, *Organometallics* **2002**, *21*, 2382.
- [67] N. Szesni, B. Weibert, H. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1645.
- [68] G. Roth, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 125.
- [69] M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez, E. Onate, *Organometallics* **1998**, *17*, 3567.
- [70] N. Szesni, C. Hohberger, G. G. Mohamed, N. Burzlaff, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5753.
- [71] V. Bertolasi, N. Mantovani, L. Marvelli, R. Rossi, C. Bianchini, I. Rios de los, M. Peruzzini, D. N. Akbayeva, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *344*, 207.
- [72] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 929.
- [73] D. Reindl, *Dissertation Universität Konstanz* **1992**.
- [74] H. Fischer, D. Reindl, C. Troll, F. Leroux, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 221.
- [75] M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez, J. Modrego, E. Onate, *Organometallics* **1998**, *17*, 5434.
- [76] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, O. M. Khitrova, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 39.
- [77] Übersichtsartikel: M. A. Esteruelas, A. M. López, *Organometallics* **2005**, 3584.
- [78] A. Asensio, M. L. Buil, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2004**, *23*, 5787.
- [79] N. Mantovani, L. Marvelli, R. Rossi, C. Bianchini, I. Rios de los, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Dalton Trans.* **2001**, *16*, 2353.
- [80] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* **1994**, *13*, 2721.

- [81] H. Werner, M. Laubender, R. Wiedemann, B. Windmüller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1237.
- [82] K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4633.
- [83] N. Szesni, B. Weibert, H. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *357*, 1789.
- [84] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.
- [85] H. Fischer, M. Rädler, A. Mosbacher, M. Drexler, E. Hübner, B. Weibert, J. Heck, C. Wittenburg, S. Steffens, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 503.
- [86] T. Haas, *Diplomarbeit Universität Konstanz* **2004**.
- [87] N. Szesni, M. Drexler, J. Maurer, R. F. Winter, F. d. Montigny, C. Lapinte, S. Steffens, J. Heck, B. Weibert, H. Fischer, *Organometallics* **2006**, *25*, 5774.
- [88] W. Polit, *Diplomarbeit Universität Konstanz* **2007**.
- [89] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*.
- [90] <ftp://download.intel.com/research/silicon/moorespaper.pdf>.
- [91] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [92] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [93] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [94] <http://willy.chemie.uni-konstanz.de/cluster/cluster.htm>.
- [95] J. F. Capon, N. Le Berre-Cosquer, S. Bernier, R. Pichon, R. Kergoat, P. L'Haridon, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 201.
- [96] J. F. Capon, N. Le Berre-Cosquer, B. Leblanc, R. Kergoat, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 31.
- [97] J.-F. Capon, N. Le Berre-Cosquer, F. Chuburu, R. Kergoat, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 119.

- [98] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, R. A. Rodrigues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3171.
- [99] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, S. Schwiegk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1666.
- [100] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.
- [101] D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8916.
- [102] H. Matsuyama, T. Nakamura, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4796.
- [103] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [104] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [105] K. Öfele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, P42.
- [106] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *21*, 2160.
- [107] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [108] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
- [109] S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278.
- [110] S. I. Gorelsky, E. I. Solomon, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *119*, 57.
- [111] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [112] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [113] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679.
- [114] U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141.
- [115] Übersichtsartikel: H. Fischer, N. Szesni, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 1659.
- [116] N. Szesni, M. Drexler, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5597.
- [117] R. F. Winter, *Chem. Commun.* **1998**, 2209.
- [118] S. Hartmann, R. F. Winter, B. M. Brunner, B. Sarkar, A. Knödler, I. Hartenbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 876.
- [119] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [120] PeakFit v4, Jandel Scientific Software, **2005**.
- [121] F. Scholz, in *Electroanalytical Methods*, Springer, Berlin Heidelberg, **2002**.
- [122] S. Rigaut, O. Maury, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **2001**, 373.

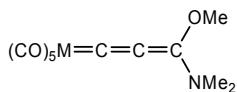
- [123] S. Rigaut, J. Perruchon, S. Guesmi, C. Fave, D. Touchard, Pierre H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 437.
- [124] Eur. Pat. Appl. 1298117.
- [125] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1987**, S1.
- [126] S. Hagmayer, *Dissertation Universität Konstanz* **2007**.
- [127] D. Adams, *Metal-Ligand and related Vibrations*, Edward Arnold, London, **1967**.
- [128] E. O. Fischer, H.-J. Beck, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 72.
- [129] H.-J. Beck, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3101.
- [130] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 162.
- [131] Übersichtsartikel: S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 315.
- [132] E. O. Fischer, M. Böck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 279.
- [133] L. Jordi, J. M. Moretò, S. Ricart, J. M. Vinas, *Organometallics* **1992**, 11, 3507.
- [134] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3392.
- [135] Übersichtsartikel: A. C. Albéniz, P. Espinet, R. Manrique, A. Pérez-Mateo, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2363.
- [136] M. A. Sierra, Maria J. Mancheno, E. Sáez, J. C. d. Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6812.
- [137] M. Gomez-Gallego, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 44.
- [138] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1853.
- [139] E. O. Fischer, M. Böck, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3618.
- [140] E. O. Fischer, M. Böck, *Monatsh. Chem.* **1984**, 115, 1159.
- [141] S. T. Liu, T. Y. Hsieh, G. H. Lee, S. M. Peng, *Organometallics* **1998**, 17, 993.
- [142] R. Z. Ku, J. C. Huang, J. Y. Cho, F. M. Kiang, K. R. Reddy, Y. C. Chen, K. J. Lee, J. H. Lee, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **1999**, 18, 2145.
- [143] J. Barluenga, R. Vicente, L. A. Lopez, E. Rubio, M. Tomas, C. Alvarez-Rua, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 470.
- [144] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1288.

- [145] F. Kessler, N. Szesni, C. Maaß, C. Hohberger, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3005.
- [146] R. Polo, J. M. Moreto, U. Schick, S. Ricart, *Organometallics* **1998**, 17, 2135.
- [147] A. Artillo, G. D. Sala, M. De Santis, A. Llordes, S. Ricart, A. Spinella, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1277.
- [148] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47.
- [149] M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C. d. Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4943.
- [150] M. A. Sierra, M. J. Mancheno, J. C. del Amo, I. Fernandez, M. Gomez-Gallego, M. R. Torres, *Organometallics* **2003**, 22, 384.
- [151] M. A. Vazquez, L. Reyes, R. Miranda, J. J. Garcia, H. A. Jimenez-Vazquez, J. Tamariz, F. Delgado, *Organometallics* **2005**, 24, 3413.
- [152] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *Dalton Trans.* **1974**, 760.
- [153] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1293.
- [154] C. Maaß, *Wissenschaftliche Arbeit Universität Konstanz* **2006**.
- [155] K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 739.
- [156] C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1749.
- [157] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.
- [158] M. Berry, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *Dalton Trans.* **1980**, 1601.
- [159] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* **1982**, 813.
- [160] I. Fernández, María J. Mancheño, R. Vicente, Luis A. López, Miguel A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11222.
- [161] N. Szesni, M. Drexler, H. Fischer, *Organometallics* **2006**, 25, 3989.
- [162] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 684
- [163] C. C. Karl, S. Joneleit, M. M. Abd-Elzaher, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 677, 46.
- [164] C. B. Kanner, U. K. Pandit, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3597.
- [165] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 412.
- [166] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 113.
- [167] K.-Y. Hui, L. Bernard, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 262.
- [168] P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 4295; *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2007**, 46, 4217.

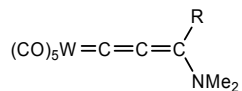
- [169] A. Ghosh, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 671.
- [170] F. Neese, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 702.
- [171] F. M. Bickelhaupt, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7284; *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 7172.
- [172] G. Frenking, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7280; *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 7168.
- [173] R. Hoffmann, P. von Ragué Schleyer, H. F. Schaefer, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7276; *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164.
- [174] W. Koch, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7282; *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 7170.
- [175] Jaguar 5.5, Schrodinger, LLC, Portland, Oregon, **2003**.
- [176] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [177] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [178] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [179] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [180] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [181] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [182] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [183] V. R. Jensen, K. J. Børve, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 947.
- [184] F. Schaper, *Dissertation Universität Konstanz* **2002**.
- [185] R. K. Hocking, T. W. Hambley, *Organometallics* **2007**, *26*, 2815.
- [186] S.I.Gorelsky, A.B.P.Lever, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- [187] AOMix program, S.I.Gorelsky, **2007**, <http://www.sg-chem.net/>.
- [188] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- [189] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [190] AOMix-CDA program, S.I.Gorelsky, **2008**, <http://www.sg-chem.net/>.
- [191] Hyperchem (version 5), Hypercube Inc.: Gainesville, FL 32601.
- [192] A. Krapp, K. K. Pandey, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7596.
- [193] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
- [194] W. Hieringer, A. Görling, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 557.
- [195] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 692.
- [196] GaussSum 2.1, N. M. O'Boyle, **2007**, <http://gausssum.sf.net>.

- [197] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comp. Chem.* **2008**, *29*, 839.
- [198] SHELXTL-97, Programs for Crystal Structure Analysis, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [199] Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Diamond, K. Brandenburg & H. Putz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
- [200] M. Drexler, T. Haas, S.-M. Yu, H. S. g. Beckmann, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3700.

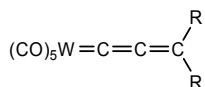
9. Verbindungsübersicht



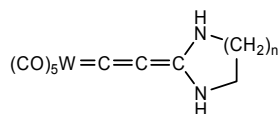
M = Cr (**1a**), Mo (**1b**), W (**1c**)



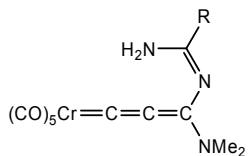
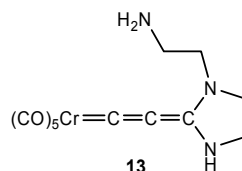
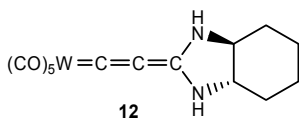
R = NH₂ (**2**), NHAllyl (**3**), NMe₂ (**4**),
NH'Pr (**5**), NPh (**6**)



R = NHBu (**7**), NHAllyl (**8**),
NH'Pr (**9**), NHBz (**10**)

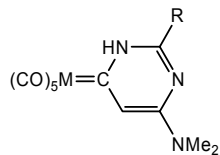


n = 1 (**11**), 2 (**14**), 3 (**15**)



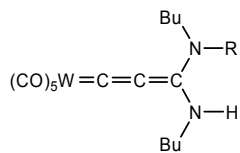
R = Ph (**16**), *p*-NH₂-C₆H₄ (**17**),
m-NO₂-C₆H₄ (**18**), NH₂ (**19**)

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

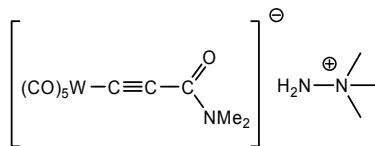


R = Ph (**20**), *p*-NH₂-C₆H₄ (**21**),
m-NO₂-C₆H₄ (**22**), NH₂ (**23**)

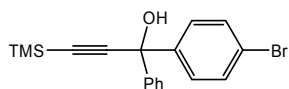
M = Cr (**a**), Mo (**b**)



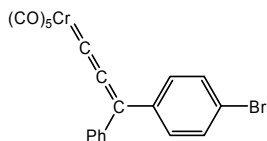
R = Me (24), Et (25)



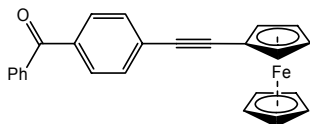
26



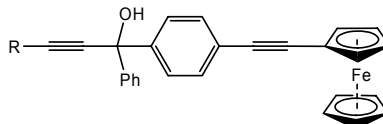
27



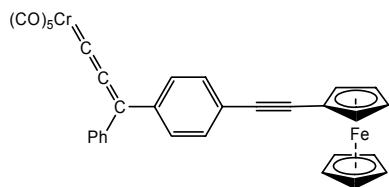
28



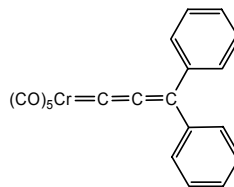
29



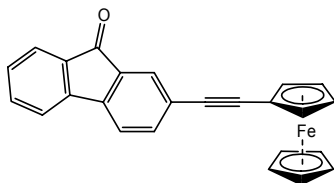
R = TMS (30), H (31)



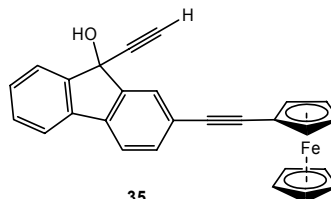
32



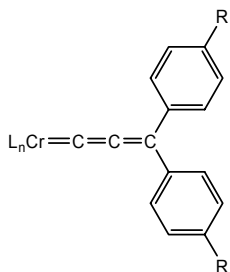
33



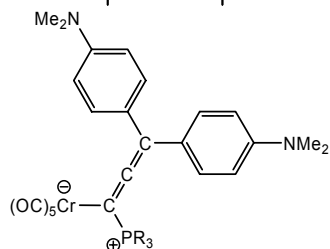
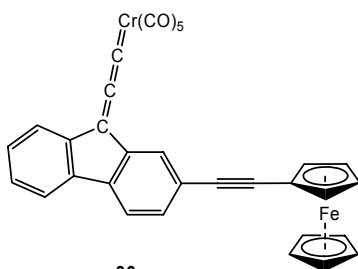
34



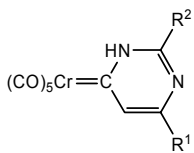
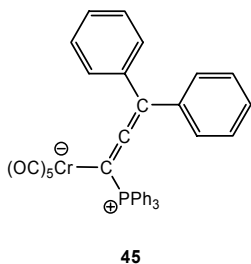
35



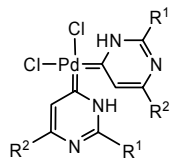
$L_n =$	$R =$	H	NMe_2
$(CO)_5$		33	41
$PMe_3(CO)_4$		46	48
$PPh_3(CO)_4$		39	47
$dppe(CO)_3$		40	49



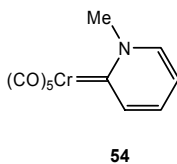
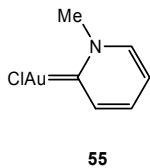
$PR_3 = PMe_3$ (**42**), PPh_3 (**43**), $dppe$ (**44**)



$R^1/R^2 = Ph/Ph$ (**50**)
 Ph/SMe (**51**)
 Ph/OMe (**52**)
 Fc/Ph (**53**)



$R^1/R^2 = Ph/Ph$ (**56**),
 Ph/Fc (**57**),
 Ph/NMe_2 (**58**)



10. Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Haunz für die Unterstützung beim Aufnehmen von verschiedensten NMR-Spektren.

Herrn Ulmer, Frau Galetskaya und Frau Haffner für die elementaranalytischen Bestimmungen und Herrn Galetskiy für die Aufnahme der Massenspektren.

Bernhard Weibert und Thomas Haas für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Eike Hübner für die Einführung in die Welt der computergestützten Quantenchemie und in die Administration von Linux-Rechnern.

Thomas Haas für das Korrekturlesen.

Normen Szesni für hilfreiche Idee zur Durchführung und Interpretation meiner Experimente.

Gernot Haug für die Synthese einiger Vorstufen.

Meiner Laborkollegin Liv Peters für die nette Atmosphäre solange die Zusammenarbeit währte.

Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Zeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Katja, ohne deren Unterstützung vieles schwieriger gewesen wäre, und bei meinen Eltern, welche mir das Studium ermöglichten.