

**Bimetallische FISCHER-Carbenkomplexe:
Synthese, Struktur, Reaktionen und
Cyclovoltammetrische Untersuchungen**

Dissertation

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Diplom-Chemiker

Markus Schwarz

geboren am 08.04.1972 in Tönisvorst

2003

Referent:

Prof. Dr. H. Butenschön

Koreferent:

Prof. Dr. H. Meyer

Tag der Promotion:

09.05.2003

ABSTRACT

Bimetallische FISCHER-Carbenkomplexe:

Synthese, Struktur, Reaktionen und Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Bimetallische FISCHER-Carbenkomplexe beanspruchen Interesse, weil sich das Carbenkomplexierte Übergangsmetall in der π -Ebene des Cyclopentadienylliganden befindet und so eine intermetallische Wechselwirkung möglich erscheint.

Die Deprotonierung von Cyclopentadienyldicarbonyl- σ -alkyleisen-Komplex mit *s*-BuLi gefolgt von einer Umsetzung mit Elektrophilen stellt eine variable und effiziente Methode zur Darstellung substituierter Cyclopentadienyleisenkomplexe dar. Wird lithiiertes Benzoyldicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) mit *N,N*-Dimethylformamid oder Benzoylchlorid umgesetzt, so erhält man in sehr guter Ausbeute den (Formylcyclopentadienyl)- bzw. den (Benzoylcyclopentadienyl)dicarbonyleisen(II)-Komplex.

Durch die Umsetzung der lithiierten Cyclopentadienyldicarbonyl- σ -alkyleisen-Verbindungen mit Hexacarbonylverbindungen der 6. Nebengruppe des Periodensystems sind eine Vielzahl bimettallischer FISCHER-Carben-Komplexe in moderaten Ausbeuten zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse von Pentacarbonyl{[(benzoyldicarbonyleisen(II))- η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}chrom(0) belegt dessen Konstitution zweifelsfrei. Zudem zeigen cyclovoltammetrische Untersuchungen die intermetallischen Wechselwirkungen einiger ausgewählter bimettallischer Alkoxy-carbenkomplexe. Weiter konnten tetramettallische Biscarbenkomplexe des Chroms und Molybdäns synthetisiert und eindeutig charakterisiert werden. Die palladiumkatalysierte Carbendimerisierungsreaktion konnte auf die bimettallischen Alkoxy-Carbenkomplexe übertragen werden. Das erhaltene (*E/Z*)-Isomerengemisch konnte getrennt werden. Die Carbonylliganden beider Metalle von Pentacarbonyl{[(benzoyldicarbonyleisen(II))- η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}chrom(0) konnten in einer photochemischen Reaktion gegen Phosphanliganden in moderaten Ausbeuten ausgetauscht werden. Dabei wird zentrale Chiralität am Eisen-Halbsandwich-Fragment generiert.

Durch Umsetzung von (Formylcyclopentadienyl)dicarbonyleisen(II) mit einer äquimolaren Mischung aus Triethylamin/Trimethylsilylchlorid und [Ethoxy(methyl)carben]pentacarbonylchrom(0) konnte ein vinyloger Carbenkomplex des FISCHER-Typs in guter Ausbeute erhalten werden.

Die Umsetzung von Pentacarbonyl{[(benzoyldicarbonyleisen(II))- η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}chrom(0) mit primären oder sekundären Aminen lieferte eine Vielzahl nicht literaturbekannter Aminocarbenkomplexe des FISCHER-Typs in moderaten Ausbeuten. An einigen Aminocarbenkomplexen wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Röntgenstrukturanalysen von [Pyrrolidin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) und [2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3]dioxan-5-ylamin(pentacarbonylwolfram(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) belegen die Konstitutionen zweifelsfrei. Ausgehend vom *cis/trans*-isomeren (*S*)-[Alaninol(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II), charakterisiert durch TOCSY-NMR-Experimente, konnte durch Umsetzung mit Triphosgen ein neuer Carbenkomplex mit EVANS-Auxiliar benachbart zum Carbenkohlenstoffatom erhalten werden.

Bimetallische FISCHER-Carbenkomplexe • Cyclische Voltammetrie • Halbsandwich-Komplexe • Palladiumkatalysierte Carbendimerisierung • Vinyloge Carbenkomplexe

ABSTRACT

Bimetallic FISCHER Carbene Complexes:

Synthesis, Structure, Reactions and Cyclic Voltammetry

Bimetallic FISCHER carbene complexes deserve interest, because the carbene complex metal is part of the cyclopentadienyl π system and therefore prove to intermetallic interactions. The deprotonation of cyclopentadienyldicarbonyl- σ -alkyliron(II) complexes with *sec*-butyllithium followed by a reaction with different electrophiles proved to be a very variable and efficient method for preparing substituted cyclopentadienyliron complexes.

The reaction of lithiated benzyldicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) with *N,N*-dimethylformamide or benzoyl chloride leads to (formylcyclopentadienyl)- or (benzoylcyclopentadienyldicarbonyliron(II) complexes in very high yields. By the reaction of lithiated cyclopentadienyldicarbonyl- σ -alkyliron(II) compounds with metal(0)carbonyls of the 6th group of the periodic table syntheses of numerous bimetallic FISCHER carbene complexes were achieved in moderate yields.

The constitution of pentacarbonyl{[(benzyldicarbonyliron(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarbene}chromium(0) was confirmed beyond any doubt by X-ray crystallography. Cyclic voltammetry measurements of some selected bimetallic alkoxy carbene complexes indicate the intermetallic interaction. Furthermore, tetrametallic biscarbene complexes of chromium and molybdenum were synthesized and fully characterized. The palladium catalyzed carbene dimerization reaction could be transferred to these bimetallic carbene complexes. The mixture of isomers (*E/Z*) was separated. The carbonyl ligands of both metals of pentacarbonyl{[(benzyldicarbonyliron(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarbene}chromium(0) were exchanged in moderate yields by phosphane ligands in a photochemical reaction under introduction of metal centered chirality at the iron halfsandwich fragment.

The reaction of formylcyclopentadienyldicarbonyliron(II) with an equimolar mixture of triethylamine/trimethylsilyl chloride and [ethoxy(methyl)carbene]pentacarbonylchromium(0) leads to a vinylogous FISCHER-type carbene complex in good yields.

The reaction of pentacarbonyl{[(benzyldicarbonyliron(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarbene}chromium(0) with primary or secondary amines produces numerous new amino FISCHER-type carbene complexes in moderate yields. Some of them were investigated by cyclic voltammetry measurements. The constitution of [pyrrolidine(pentacarbonylchromium(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyliron(II) and [2,2-dimethyl-4-phenyl-[1,3]dioxan-5-ylamine(pentacarbonyltungsten(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyliron(II) was confirmed by X-ray structure analysis.

Starting from the *cis/trans* isomer of (*S*)-[alaninol(pentacarbonylchromium(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyliron(II), characterized by TOCSY-NMR experiments, a new carbene complex with EVANS auxiliary substitution at the carbene atom was synthesized by a reaction with triphosgene.

bimetallic FISCHER-type carbene complexes • cyclic voltammetry • halfsandwich complexes • palladium catalyzed carbene dimerization reaction • vinyloge carbene complexes

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden in der Zeit von November 1999 bis März 2003 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich für die Überlassung des Themas, die stets freundliche Unterstützung, sowie die vielfältigen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Alf Kakoschke, Herrn Dr. Krishna Gopal Dongol, Herrn Dipl.-Chem. Ingo Weidner, Herrn Dr. Matthias Schnebel, Frau Dr. Li Yong, Herrn Dr. Igor Bytschkov, Herrn Dipl.-Chem. Holger Siebeneicher, Herrn Hussain Mazhar, M. Phil., Herrn Josep Ramon Garabatos Perera, M. Sc., Frau Zhirong Zhao, M. Sc., Herrn Sven Riedel und Herrn Jens Sommer möchte ich für die vielen interessanten Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das herzliche Arbeitsklima danken. Ein ganz besonderer Dank gilt den vielen F-PraktikantInnen und SchwerpunktpraktikantInnen.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der IR-, NMR- und MS-Spektren, insbesondere Herrn Dr. E. Hofer, Frau D. Körtje, Frau M. Rettstadt, Herrn Küster, Frau C. Bartzeko und Herrn R. Nöthel für die schnelle Messung oxidationsempfindlicher Substanzen. Ein besonderer Dank geht an Herrn D. Herre für die Hilfe bei allen technischen Problemen.

Herrn Dr. R. Wartchow danke ich für die Anfertigung aller Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dipl.-Chem. Ingo Weidner bin ich sehr dankbar für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau A. Kandil danke ich besonders für die Hilfe bei organisatorischen Problemen.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Menzel (Institut für Technische Chemie, Technische Universität Braunschweig), Herrn Prof. Dr. M. Hallensleben (Universität Hannover), Herrn Dr. M. Peters und Herrn Dr. H. Wurm (Universität Hannover) für die Hilfe bei der Elektrochemie.

Nicht vergessen möchte ich, allen Mitgliedern der Arbeitskreise Duddeck, Hoffmann, Winterfeldt, Doye, Dräger, Kirschning und Kalesse für ihre Unterstützung zu danken.

Abkürzungsverzeichnis

α	Durchtrittsfaktor
ψ	kinetischer Parameter
A	Elektrodenoberfläche
AE	Arbeitselektrode
Abb.	Abbildung
APT	Attached Proton Test
arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflection
ax	axial
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^t Bu	<i>tertär</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
Bz	Benzoyl
ca.	circa
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance
C_n	Konzentration von n
Cy	Cyclohexyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cp	Cyclopentadienyl C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl C ₅ Me ₅
d	Dublett (im NMR-Spektrum)
D	Diffusionskoeffizient
DE	Diethylether
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
d.h.	das heißt
δ	chemische Verschiebung

EE	Essigester
Et	Ethyl
E^0	Standardpotential
E_A, E_K	Anod., Kathodisches Potential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
FAB	Fast Atom Bombardment
F	Faraday-Konstante
GC	Gaschromatographie
GE	Gegenelektrode
gef.	gefunden
h	Stunde
$^1\text{H-NMR}$	^1H Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
i.A.	im Allgemeinen
i_K, i_A	kathodischer, anodischer Strom
IR	Infrarotspektroskopie
i_{Pr}	Isopropyl
J	Kopplungskonstante
J	Stromfluss
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Ligand
mV	Millivolt
m	Multipllett (im NMR-Spektrum)
M^+	Molekülion (im MS-Spektrum)
Me	Methyl
mL	Milliliter
min	Minute
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis (im MS-Spektrum)
n	Anzahl der transferierten Elektronen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (im IR-Spektrum)

o.	oder
Ph	Phenyl
PE	Petrolether
ppm	parts per million (im NMR-Spektrum)
<i>R</i>	universelle Gaskonstante
RCM	Ring closing metathesis
RE	Referenzelektrode
ROMP	Ring opening metathesis
R	organischer Rest
s	stark (im IR-Spektrum)
SCE	Saturated Calomel Electrode
s	Singulett (im NMR-Spektrum)
s.	siehe
Smp.	Schmelzpunkt
s.u.	siehe unten
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
Tab.	Tabelle
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
w	schwach (im IR-Spektrum)
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: ^{13}C -NMR-Spektrum von 58.....	21
Abb. 2: Struktur von 58 im Kristall.....	23
Abb. 3: Carbenkomplex-Targets des Fischer-Typs.....	38
Abb. 4: Mechanismus der DÖTZ-Reaktion.....	45
Abb. 5: Mechanistische Betrachtungen.....	51
Abb. 6: Cyclopropanierung.....	52
Abb. 7: Cyclopropanierung.....	53
Abb. 8: Synthese von Amincarbenkomplexen.....	60
Abb. 9: <i>Cis/Trans</i> -Isomerie bei Carbenkomplexen.....	63
Abb. 10: Struktur von 203 im Kristall.....	79
Abb. 11: TOCSY-Spektrum von 206.....	82
Abb. 12: Sel. TOCSY-Spektrum von 206.....	82
Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum von 216.....	87
Abb. 14: Struktur von 216 im Kristall.....	88
Abb. 15: Katalysecyclus für eine Carbendimerisierung.....	92
Abb. 16: CV von 31.....	104
Abb. 17: CV von 31.....	105
Abb. 18: CV von 58.....	106
Abb. 19: CV von 58.....	106
Abb. 20: CV von 64.....	110
Abb. 21: CV von 63.....	111
Abb. 22: CV von 164.....	113
Abb. 23: CV von 163.....	114
Abb. 24: CV von 198.....	115
Abb. 25: Multisweep-CV von 198.....	116

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen und Ausbeuten.....	14
Tab. 2:	Ausbeuten der Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen.....	15
Tab. 3:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] von 58 im Kristall.....	23
Tab. 4:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 58 im Kristall.....	23
Tab. 5:	Spektroskopische Daten und Ausbeuten für 58 - 60.....	24
Tab. 6:	Spektroskopische Daten und Ausbeuten für 61 bzw. 62.....	25
Tab. 7:	Spektroskopische Daten und Ausbeute für 63.....	26
Tab. 8:	Spektroskopische Daten und Ausbeuten für Carbenkomplexe 64 bzw. 65 ..	27
Tab. 9:	Spektroskopische Daten und Ausbeuten für 66 bzw. 67.....	29
Tab. 10:	DÖTZ-Reaktion mit verschiedenen Alkinen.....	49
Tab. 11:	Umsetzung 58 mit verschiedenen Alkenen.....	55
Tab. 12:	Umsetzung 61 mit verschiedenen Alkenen.....	57
Tab. 13:	Synthese einiger funktionalisierter Aminoalkine.....	70
Tab. 14:	Synthese einiger Aminoalkine.....	71
Tab. 15:	Synthese funktionalisierter Aminoalkincarben-Komplexe.....	72
Tab. 16:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] von 203 im Kristall.....	78
Tab. 17:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 203 im Kristall.....	79
Tab. 18:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 216 im Kristall.....	88
Tab. 19:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] von 216 im Kristall.....	89
Tab. 20:	Synthese einiger Aminocarbenkomplexe.....	89
Tab. 21:	CV-Daten der Verbindungen 235 und 236.....	102
Tab. 22:	Elektrochemische Daten von 58.....	109
Tab. 23:	Elektrochemische Daten von 64.....	110
Tab. 24:	Elektrochemische Daten von 63.....	112
Tab. 25:	Elektrochemische Daten von 164.....	113
Tab. 26:	Elektrochemische Daten von 163.....	114
Tab. 27:	Elektrochemische Daten von 198.....	115
Tab. 28:	Elektrochemische Daten von 198.....	116
Tab. 29:	Carbenkomplexe.....	118
Tab. 31:	Ausbeuten von bimetalischen Aminocarbenkomplexen.....	121
Tab. 32:	Ausbeuten der Aminocarbenkomplexe.....	123
Tab. 33:	CV-Daten bimetalischer Aloy- und Aminocarbenkomplexe.....	124

Inhaltsverzeichnis

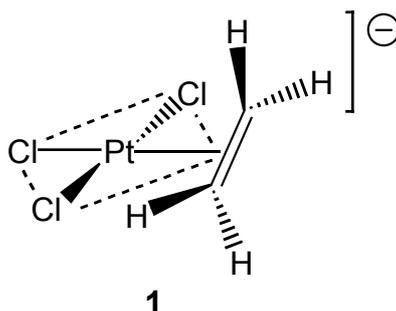
1	Einleitung	1
1.1	Freie Carbene	2
1.2	Freie <i>N</i> -heterocyclische Carbene	3
1.3	Metallcarbenkomplexe	4
1.4	FISCHER-Carbenkomplexe	4
1.5	SCHROCK-Carbenkomplexe	5
1.6	Alkylidenkomplexe mit <i>N</i> -heterocyclischen Carbenliganden.....	8
1.7	Bimetallische Carbenkomplexe.....	10
2	Hauptteil	13
2.1	Chemie der Cyclopentadienyleisen(II)komplexe.....	13
2.2	Funktionalisierte Cyclopentadienyleisen(II)- Halbsandwich-Komplexe.....	17
2.3	Synthese homo- und heterobimetallischer Carbenkomplexe.....	19
2.4	Darstellung von Bis(pentacarbonyl{1,3-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio(II)]propan}ethoxycarben)metall(0) 66 und 67.....	28
2.5	Formylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Verbindungen.....	30
2.6	Acylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Verbindungen.....	31
2.7	Carbonyl-Olefinierung von 69	33
2.8	Versuche zur Darstellung heterobimetallischer Carbenkomplexe des Titans	35
2.9	Darstellung von Tetraalkylammoniumsalzen der Acylcarbenkomplexe.....	37
2.10	Versuche zur Darstellung heterobimetallischer Indenylcarbenkomplexe.....	39
2.11	Reaktionsmöglichkeiten heterobimetallischer FISCHER-Carbenkomplexe	40
2.12	Reaktionen an den Metallen: Ligandenaustausch	41
2.13	Reaktionen am Carben-Komplex: DÖTZ-Reaktion	45
2.14	Reaktionen am Carben-Komplex: Cyclopropanierung.....	52
2.15	Versuche zur Darstellung bimetallischer Carbinkomplexe.....	58
2.16	Umsetzung bimetallischer Carbenkomplexe mit Silanen	59
2.17	Darstellung bimetallischer Aminocarbenkomplexe	60
2.18	Darstellung bimetallischer Ammoniumsalze von FISCHER- Carbenkomplexen (Weg 1).....	61

2.19	Darstellung von Aminocarbenkomplexen	62
2.20	Darstellung funktionalisierter primärer Aminoalkine.....	68
2.21	Darstellung chiraler Aminocarben-Komplexe.....	75
2.22	Darstellung von Hydrazinocarbenkomplexen	85
2.23	Darstellung von Aminocarben-Komplexen durch Aminolyse mit sekundären Aminen	86
2.24	Versuche zur Darstellung planar-chiraler Halbsandwich-Carbenkomplexe ..	90
2.25	Palladiumkatalysierte Reaktionen an FISCHER-Carbenkomplexen	92
3	Cyclovoltammetrie.....	95
3.1	Theoretische Grundlagen	95
3.2	Einfacher Elektronentransfer: E-Mechanismus.....	97
3.3	Mehrfacher Elektronentransfer: EE-Mechanismus	99
3.4	EEEE....-Mechanismus	101
3.5	EC-Mechanismus.....	101
3.6	CE-Mechanismus.....	102
3.7	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an bimetallischen Komplexen.....	102
3.8	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 31	103
3.9	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 58	105
3.10	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 64	109
3.11	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 63	111
3.12	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 164	112
3.13	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 163	113
3.14	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 198	114
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	117

5	Experimenteller Teil	125
5.1	Allgemeine Vorbereitungen.....	125
5.1.1	Analytische Methoden.....	125
5.2	Experimentelle Durchführung und Daten.....	128
5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1).....	128
5.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2, SONOGASHIRA-Kupplung (AAV 2)	128
5.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3, GABRIEL-Synthese (AAV 3).....	130
5.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift 4, Hydrazinolyse (AAV 4)	132
5.2.5	Darstellung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Komplexe (AAV 5).....	133
5.2.6	Darstellung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Komplexe (AAV 6).....	134
5.2.7	Formylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Komplexe (AAV 7).....	137
5.2.8	Acylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)- Komplexe (AAV 8).....	138
5.2.9	Bimetallische FISCHER-Alkoxy-carbenkomplexe (AAV 9).....	139
5.2.10	Umsetzung von 58 mit Phenyllithium	148
5.2.11	Umsetzung von 69 zu 80	150
5.2.12	Darstellung bimetalischer FISCHER-Amino-carbenkomplexe (AAV 10) ..	151
5.2.13	Ligandenaustauschreaktionen an FISCHER-Alkoxy-carbenkomplexen (AAV 11).....	170
5.2.14	Darstellung von FISCHER-Hydrazinocarbenkomplexen (AAV 12).....	171
5.2.15	Darstellung bimetallicher Ammonium-Salze von FISCHER- Alkoxy-carbenkomplexen (AAV 13).....	173
5.2.16	Umsetzung von 206 mit Triphosgen	174
5.2.17	Umsetzung von 58 zu Benzyl- η^6 -tricarbonylchrom- η^5 - cyclopentadienyl)dicarbonyleisen(II) (129).....	175
5.2.18	Palladiumkatalysierte Umsetzung von 61	176
6	Literatur und Bemerkungen	177
	Lebenslauf	189

1 Einleitung

Metallorganische Chemie ist die Chemie der Haupt- und Nebengruppenmetalle und ihrer organischen Liganden. Sie hat ihren Ursprung 1827 mit der Entdeckung des ZEISE Salzes.^[1] ZEISE erhitzte eine Mischung von PtCl_4 und PtCl_2 in Ethanol zum Sieden. Anschließende Zugabe von Ethen lieferte ein gelbes kristallines Produkt **1**.

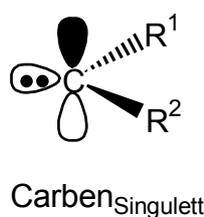
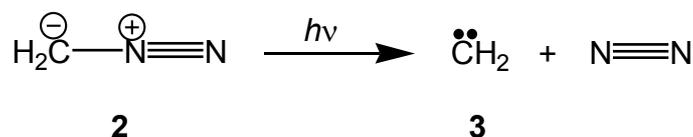
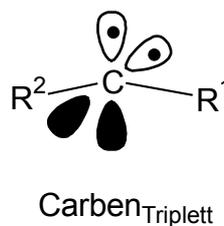


Organische Liganden können auf verschiedene Weise an das Metall gebunden sein. Man unterscheidet historisch zwischen einer Bindung, bei der die organischen Liganden als ungeladene Spezies koordinativ an das Metallzentrum angelagert werden und formal ionischen Bindungen zwischen dem Metall und seinen Liganden. Genauere Unterscheidungsmöglichkeiten bieten sich heute durch die Unterscheidung zwischen σ - und π -Bindungen der Liganden an das Metall, wobei auch hier der Übergang fließend ist.

War die metallorganische Chemie ursprünglich eher von akademischem Interesse, so hat sie bis zum heutigen Zeitpunkt einen außerordentlichen Stellenwert erlangt. Moderne Synthesen zum Aufbau komplizierter Naturstoffe (z. B. HECK-Reaktion^[2], PHAUSON-KHAND-Reaktion^[3]), asymmetrisch-stereoselektive Reaktionen (z. B. SHARPLESS-Epoxidierung^[4]) und großtechnisch industrielle Verfahren (z. B. ZIEGLER-NATTA-Olefinpolymerisation^[5], Hydroformylierung^[17], SHOP-Prozess^[6]) sind bedeutende Werkzeuge der modernen Chemie und zeigen den herausragenden Stellenwert der metallorganischen Chemie, die ein entscheidendes Bindeglied zwischen den klassischen Bereichen der Organischen und Anorganischen Chemie geworden ist. Der Strukturtyp der Übergangsmetall-Carben-Komplexe veranschaulicht sehr eingehend das Zusammenwirken der beiden angesprochenen Teildisziplinen in Hinblick auf die moderne chemische Synthese.

1.1 Freie Carbene

Der Begriff Carben wurde 1950 von DOERING geprägt, als er dieses bei der alkalischen Hydrolyse von Chloroform als Zwischenstufe nachweisen konnte (sog. Freies Carben)^[7]. Allerdings war es zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, gezielt Carbene darzustellen. Heute besteht die Möglichkeit einer synthetischen Darstellung eines freien Carbens durch die thermische oder photochemische Freisetzung von Stickstoff aus Diazomethan (**2**) zum freien Carben **3**.

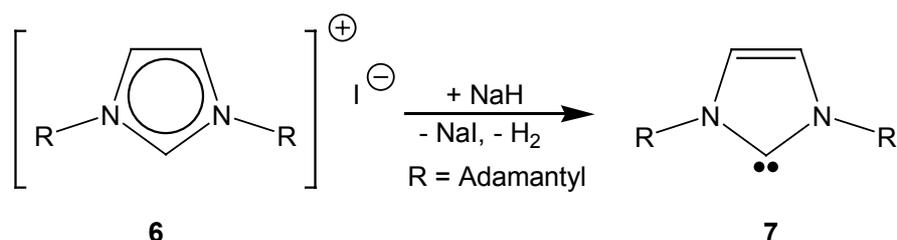
**4****5**

Bei Carbenen unterscheidet man zwischen Singulett- und Triplet-Carbenen. Im Singulett-Zustand **4** haben die zwei freien Elektronen einen gepaarten Spin, während im Triplet-Zustand **5** beide ungepaart in unterschiedlichen p-Orbitalen vorliegen und dem Triplet-Carben diradikalischen Charakter verleihen. Beide Formen der Carbenzwischenstufen sind wegen ihres Elektronendefizits hoch reaktiv. Je nachdem, ob es sich um ein Singulett- oder Triplet-Carben handelt, zeigt dieses unterschiedliche Reaktivität. Betrachtet man zum Beispiel die Addition eines Carbens an ein Alken, so liefert diese Reaktion ein Cyclopropanierungsprodukt. Singulett-Carbene besitzen mit ihrem leeren p-Orbital elektrophile Eigenschaften und ähneln in ihrer Reaktivität anderen Elektrophilen. Sie reagieren konzertiert, wodurch die Konfiguration des Alkens die des Cyclopropan bestimmt. Triplet-Carbene hingegen reagieren als Diradikale. Dies erfordert beim Ringschluss zum Cyclopropan eine Spininversion. Die Geschwindigkeit der Spininversion ist allerdings verglichen mit der Geschwindigkeit der Rotation der Einfachbindung klein, was dazu führt, dass in der Regel beide möglichen Stereoisomere

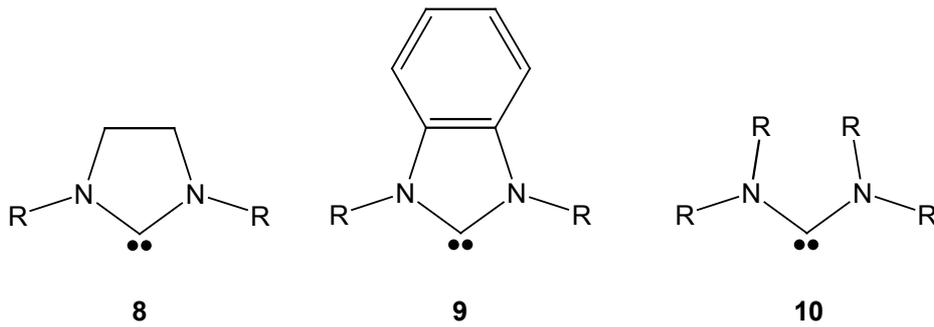
des Cyclopropan gebildet werden können. Allerdings kann durch den sterischen Anspruch der Substituenten das Verhältnis der beiden Stereoisomere beeinflusst werden. Insgesamt kann gesagt werden, dass Reaktionen mit freien Carbenen stark exotherme Reaktionen sind, da zwei neue σ -Bindungen gebildet, aber nur eine π -Bindung gebrochen wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist im Allgemeinen sehr hoch.^[8]

1.2 Freie N-heterocyclische Carbene

Schon Ende der Fünfziger Jahre beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um WANZLICK^[9] mit den Eigenschaften gesättigter und ungesättigter heterocyclischer Carbene **7**. 1991 gelang ARDUENGO^[10] der Durchbruch auf dem Gebiet der freien N-heterocyclischen Carbene. Die Methode der Darstellung liegt in der Deprotonierung der entsprechenden Imidazoliumsalze **6**.

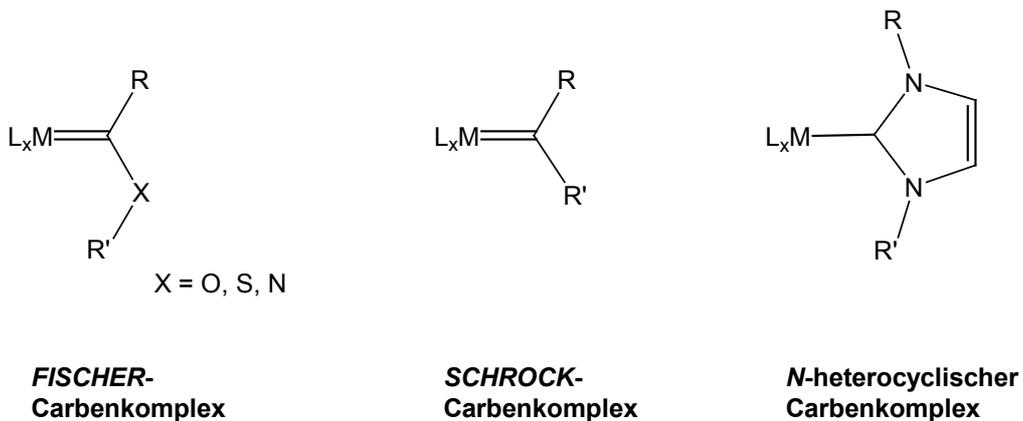


Zur Deprotonierung wird Natriumhydrid als Base verwendet. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus flüssigem Ammoniak und THF, das durch die milden Bedingungen bei tiefer Temperatur die selektive Deprotonierung einer Vielzahl von Imidazoliumsalzen ermöglicht. Diese freien N-heterocyclischen Carbene können an Metalle koordiniert werden. Die resultierenden Metallkomplexe mit 1,3 Dialkylimidazolidinen **8**, Benzimidazolin-2-yliden **9** und acyclischen Bis(1,3-dialkylamino)carbenen **10** als Liganden finden Anwendung in der homogenkatalysierten Hydrosilylierung^[11]. Die elektronischen Einflüsse der Liganden können durch die Variation des Rückgrats auf die jeweiligen Anforderungen der Synthese eingestellt werden.



1.3 Metallcarbenkomplexe

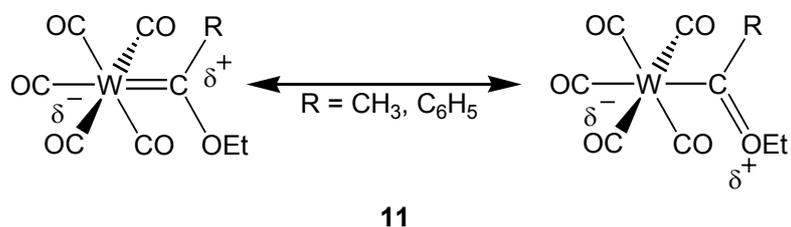
Carbene sind neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, die als solche 6-Elektronen-Spezies so reaktiv sind, dass sie in der Regel unter normalen Bedingungen nicht fassbar sind. Sie können aber an Metalle gebunden werden, wodurch unter Ausbildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen stabile Verbindungen resultieren^[17,69]. Carbenkomplexe lassen sich generell in drei Klassen einteilen.



1.4 FISCHER-Carbenkomplexe

Die Synthese und Charakterisierung des ersten stabilen Übergangsmetall-Carbenkomplexes geht auf FISCHER und MAASBÖL 1964 zurück, die Hexacarbonylwolfram mit Phenyl- oder Methylolithium mit der Absicht in Diethylether umsetzen, das Carbanion an dem gegenüber Sauerstoff positivierten Kohlenstoffatom eines CO-Liganden zu addieren. Dabei erhielten sie die Lithiumacylpentacarbonylwolframate, die sich anschlie-

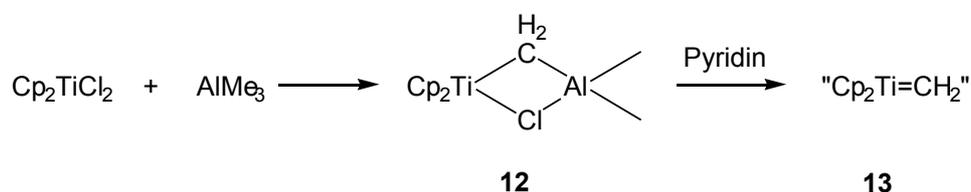
ßend durch Ansäuern in die Pentacarbonyl[hydroxy(organyl)carben]wolfram(0)-Komplexe überführen ließen.^[12]



Diese erwiesen sich jedoch als nicht sonderlich stabil, da sie dazu neigten, den Carben-Liganden unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung abzuspalten. Es gelang jedoch, die Komplexe ohne Isolierung durch Umsetzung mit Diazomethan in die wesentlich stabileren Methoxycarben-Komplexe umzuwandeln. Die direkte Alkylierung der Lithiumacetylcarbonylmetallate mit Trialkyloxonioiumtetrafluoroboraten nach MEERWEIN brachte einen eleganten Weg zur Darstellung der Alkoxy-carben-Komplexe **11**.^[12-16] Damit bietet sich generell die Möglichkeit zur Synthese eines breiten Spektrums von Carbenkomplexen. Die Variation der Organolithiumverbindungen und Metallcarbonyle liefert interessante neue Vertreter dieser Verbindungsklasse. Diese sind meist recht beständig, diamagnetisch, in organischen Solventien gut löslich und sublimierbar. Heute gibt es von fast allen Übergangsmetallen Carbenkomplexe.

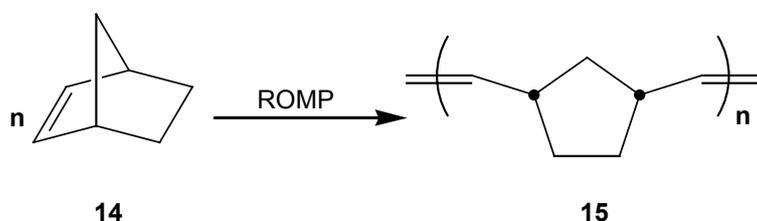
1.5 SCHROCK-Carbenkomplexe

Im Jahr 1978 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um TEBBE eine Arbeit über die Verwendung von Aluminiumverbindungen zum Aufbau des verbrückten Alkylidens **12**.^[17]

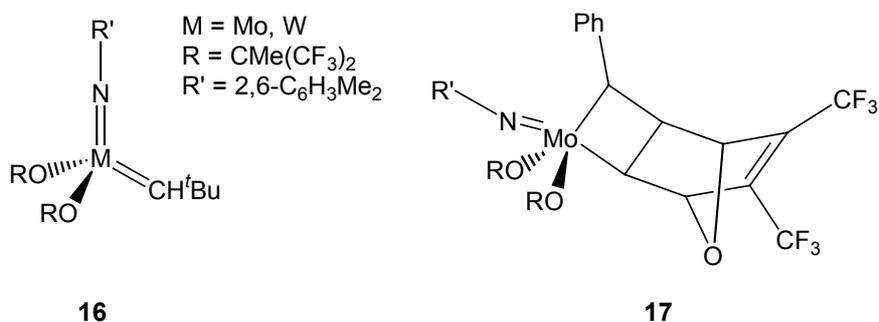


Das TEBBE-Reagenz **13** ist in der Lage, ein breites Spektrum von Carbonylverbindungen stöchiometrisch zu olefinieren. Es findet Anwendung bei der Olefinierung von Ketonen, Aldehyden, Estern, Amiden und Carbonaten. Der Mechanismus der Reaktion kann mit dem der Olefin-Metathese verglichen werden. Eine [2+2]-Cycloaddition des

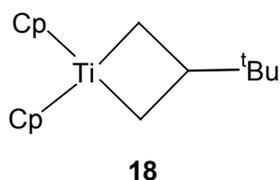
Carbenkomplexes mit der Carbonylverbindung führt analog zur Metathese und WITTIG-Olefinierung^[18] zu der Bildung eines Metallaoxetans, das seinerseits unter Cycloreversion zum Alken und Metall-Oxokomplex abreagiert. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Oxophilie der Metallverbindung. Die Olefin-Metathese (metathetische Polymerisation) wurde bereits 1955 von ANDERSON und MERCKLING (Du Pont) patentiert.^[19] Bei ihren Untersuchungen zur ZIEGLER-NATTA-Polymerisation von Norbornen (**14**) mit $\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ als Katalysator erhielten sie ein Öl und einen unschmelzbaren Feststoff, der nicht genauer untersucht wurde. Die eigentliche Entdeckung der Metathese muss daher ELEUTERIO (Du Pont) zugeschrieben werden, der 1957 die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) cyclischer Olefine wie Norbornen **14** zum Polymer **15** und Cyclopenten patentierte.^[20]



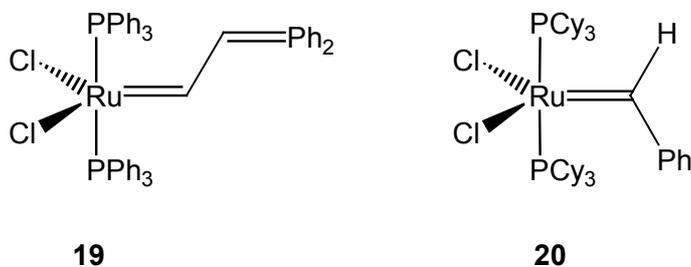
Die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) stellt die am häufigsten untersuchte Metathesepolymerisation dar. Bereits im Jahre 1970 schlug CHAUVIN^[21] einen Mechanismus vor, der bis heute akzeptiert ist. Der Mechanismus basiert auf Carben-Komplexen des SCHROCK-Typs, die den Austausch von Alkylideneinheiten bewirken. Dieser Mechanismus wurde vor allem durch die Synthese wohldefinierter metatheseaktiver Metallcarben- und Metallcyclobutan-Komplexe **16** und **17** untermauert. Bereits 1974 veröffentlichte SCHROCK die ersten Carbenkomplexe **17**, die keine Heterosubstituenten am Carbenkohlenstoffatom aufwiesen.^[22]



Auch die bis dahin lediglich postulierten Metallacyclobutane konnten von GRUBBS 1982 synthetisiert und isoliert werden.^[23] Er setzte das TEBBE-Reagenz mit einem sterisch anspruchsvollen monosubstituierten Alken in Gegenwart von Pyridin um und erhielt einen Titanacyclobutankomplex **18**, der als Produkt einer [2+2]-Cycloaddition anzusehen ist.

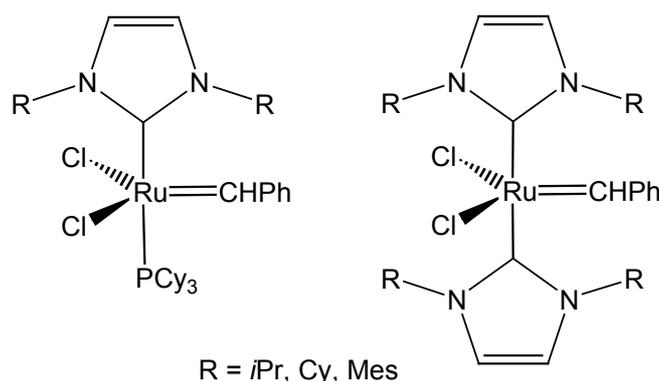


1992 synthetisierte GRUBBS basierend auf den Pionierarbeiten von WERNER als weiteren Meilenstein die metatheseaktiven Carbenkomplexe **19** und **20**.^[24]



Der Benzylidenbis(tricyclohexylphosphan)dichlororuthenium-Komplex (**20**) ist ein effektiver Katalysator für die Alken-Metathese. Die GRUBBS-Katalysatoren besitzen eine hohe Aktivität, sehr große Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, finden Anwendung in den meisten Lösungsmitteln (auch Wasser) und zeigen hohe Stabilität gegenüber Luft.

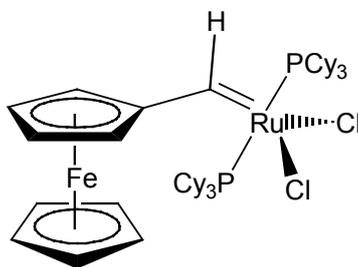
Neuere Varianten des GRUBBS-Katalysators mit höherer Aktivität stehen seit einigen Jahren zur Verfügung. Der Austausch eines Phosphan-Liganden gegen einen ARDUENGO-Carbenliganden zu **21** steigerte die Aktivität des Katalysators deutlich.^[25] Wurde der zweite Phosphan-Ligand ebenfalls ausgetauscht, führte dies zu einem drastischen Aktivitätsverlust **22**. Diese Arbeiten und Anwendungen in der metallorganischen Katalyse wurden durch die Arbeitsgruppen von HERRMANN^[11] und von GRUBBS durchgeführt.



21

22

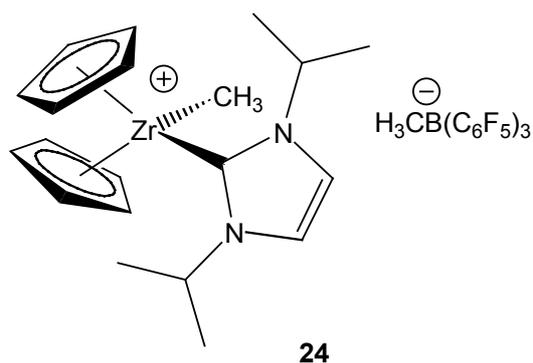
Das Ligandendesign stellt an dieser Stelle ein Werkzeug zur Feineinstellung der Reaktivität des Katalysators für die Metathese dar. HOVEYDA veröffentlichte 2002 einen neuen GRUBBS-Katalysator ohne Phosphan-Liganden, der in der Lage ist, Olefin-Metathese in undestilliertem Tetrahydrofuran in Gegenwart von Luft durchzuführen.^[26a] Die Arbeitsgruppe um SARKAR veröffentlichte 2002 einen bimetallicen ferrocenylsubstituierten GRUBBS-Katalysator **23** für die Olefin-Metathese, der luftstabil ist.^[26b]



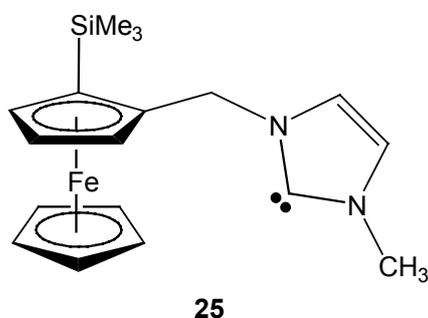
23

1.6 Alkylidenkomplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden

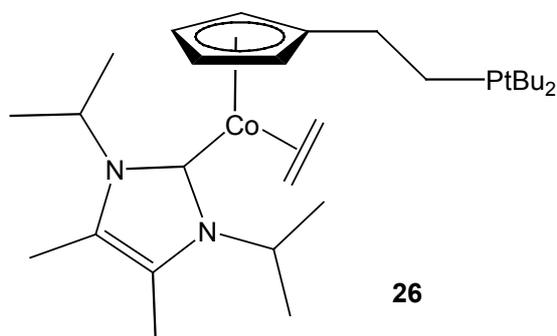
Die Arbeitsgruppe um ERKER zeigte, dass *N*-heterocyclische Carbenliganden des ARDUENGO-Typs in der Lage sind, Komplexe **24** mit Metallen der 4. Nebengruppe zu bilden.^[27] ERKER setzte sterisch sehr anspruchsvolle Imidazol-2-ylide mit kationischen Titanocen- bzw. Zirconocenkomplexen in Toluol bei 25 °C um. Hierbei wird das koordinierende, zwei Elektronen liefernde THF gegen den Carbenliganden ausgetauscht.



2002 veröffentlichte BOLM die erste Synthese eines planar-chiralen stabilen *N*-heterocyclischen Carbenkomplexes **25**.^[28]



BUTENSCHÖN publizierte die Synthese eines Cobalt-koordinierten ARDUENGO-Carbens.^[29] Das *N*-heterocyclische Carben 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden konnte erfolgreich am Metallzentrum koordiniert werden. Es resultiert der Carbenkomplex **26**. Die Koordination des Carbenliganden geht hier interessanterweise mit einer Dekoordination des Phosphorseitenarms vom Zentralatom einher.

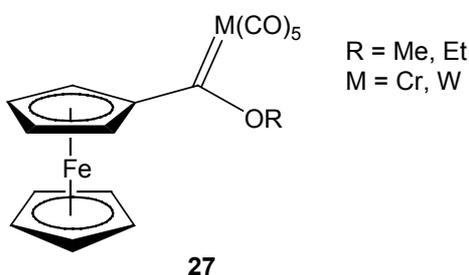


Nicht nur auf dem Gebiet der SCHROCK-Typ-Carbenkomplexe kam es zu neuen Entwicklungen. Die moderne Synthese erweiterte auch die Chemie der FISCHER-

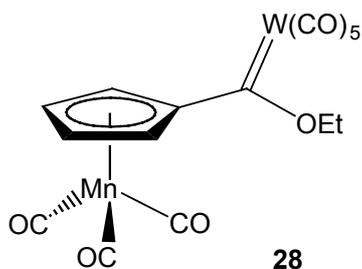
Carbenkomplexe. Besondere Aufmerksamkeit wurde von FISCHER selbst geweckt, indem er die ersten heterobimetallischen Komplexe synthetisierte.

1.7 Bimetallische Carbenkomplexe

Die Addition von Ferrocenyllithium an ein Metallcarbonyl und anschließende Alkylierung lieferte die ersten Beispiele heterobimetallischer Carbenkomplexe **27**. Die Komplexe zeichnen sich durch katalytische Aktivität in der Hydrierung von Amiden oder Nitrilen zu Aminen aus.^[30]



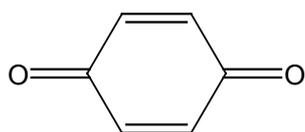
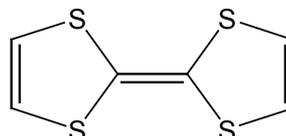
Des Weiteren synthetisierte FISCHER 1977 die ersten heterobimetallischen Halbsandwichcarbenkomplexe. Er setzte lithiiertes $[(C_5H_5)Mn(CO)_3]$ mit Wolframhexacarbonyl um und alkylierte dieses Zwischenprodukt mit MEERWEIN-Salz.^[30]



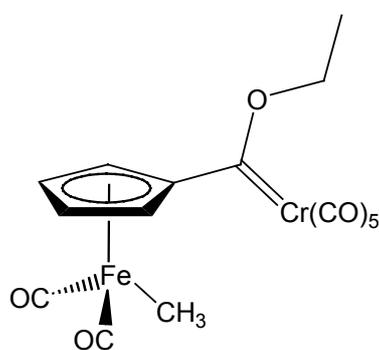
Diese Übergangsmetallkomplexe mit mehr als einem Metallatom stellen interessante Fragen hinsichtlich einer möglichen intermetallischen Kommunikation. Diese redoxaktiven bimetallichen Verbindungen bieten die Möglichkeit, in diesem Zusammenhang elektrochemische Untersuchungsmethoden einzusetzen.

In den letzten Jahren haben analytische Methoden, die auf elektrochemischen Prozessen basieren, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Fortschritte im Bereich technischer Entwicklungen, im Verständnis der theoretischen Grundlagen und der computer-

gestützten Datenverarbeitung haben für eine weite Verbreitung unterschiedlicher elektroanalytischer Methoden in den Laboratorien gesorgt. Eine besondere Rolle nimmt dabei die Cyclovoltammetrie ein, welche sich als elektrochemische Standardmethode zur Charakterisierung redoxaktiver Verbindungen wie **29** oder **30** etabliert hat.^[31]

**29****30**

Auch im Bereich der metallorganischen Chemie kommt den Übergangsmetall-Verbindungen hinsichtlich cyclovoltammetrischer Untersuchungen eine besondere Bedeutung zu. So veröffentlichte BUTENSCHÖN 1999 einerseits die Synthese homo- und heterobimetallischer Halbsandwichkomplexe des Eisens, indem er am Cyclopentadienyl-Liganden lithiiertes $[(C_5H_5)Fe(CO)_2CH_3]$ mit diversen Metallcarbonylen in Tetrahydrofuran umsetzte.^[32] Anschließende Alkylierung mit MEERWEIN-Salz lieferte den Alkoxy-carbenkomplex **31**. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt signifikante strukturelle Merkmale. Der Bindungsabstand der Metallcarbenkohlenstoffbindung beträgt hier 2.038(7) Å.

**31**

Darüber hinaus wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen an diesen bimetallicen Komplexen vorgenommen, um neue Erkenntnisse über die Kommunikation der beiden Metalle über das verbindende π -System zu erhalten.^[33]

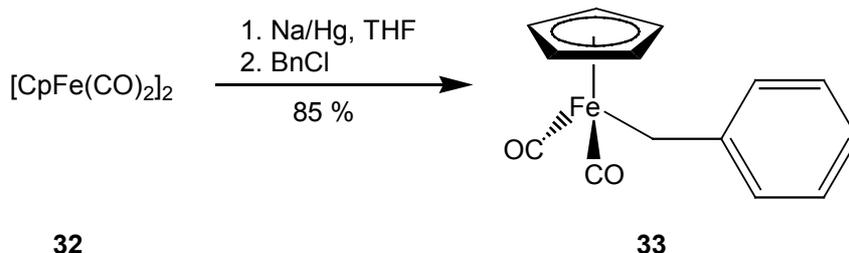
Aufbauend auf den synthetischen Ergebnissen über die Chemie homo- und heterobimetallischer Halbsandwichkomplexe des Eisens sollen diese in der vorliegenden Arbeit

weiter vertieft werden. Besonderes Interesse beanspruchen hierbei die Variation der Liganden beider Metalle des Komplexes und die Untersuchungen hinsichtlich der Aktivität in klassischen Carbenreaktionen.^[69] Es wird die Frage geklärt, ob diese FISCHER-Carbenkomplexe in der Lage sind, ein Indenylsystem über eine DÖTZ-Reaktion^[34-36] aufzubauen. Zudem sollen die elektrochemisch-analytischen Erkenntnisse über die Kommunikation der beiden Metalle weiter vertieft werden. Hierbei wird die cyclische Voltammetrie als wichtiges elektrochemisches Werkzeug eingesetzt.

2 Hauptteil

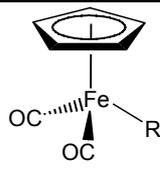
2.1 Chemie der Cyclopentadienyleisenkomplexe

Seit langer Zeit ist die Synthese von Eisen(II)-Cyclopentadienylkomplexen bekannt. Ausgehend vom Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)] (**32**)^[37], synthetisiert aus Dicyclopentadien und Eisenpentacarbonyl unter Retro-DIELS-ALDER-Bedingungen, gibt es zwei unterschiedliche Wege zur Darstellung verschiedener metallsubstituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen, die von der Arbeitsgruppe um ROSENBLUM erstmalig in der Literatur beschrieben wurden.^[38] Die in dieser Arbeit verwendeten Eisen(II)-Verbindungen **33** - **37** wurden durch Spaltung der Metall-Metall-Bindung und anschließender Umsetzung mit einem Alkylhalogenid dargestellt.



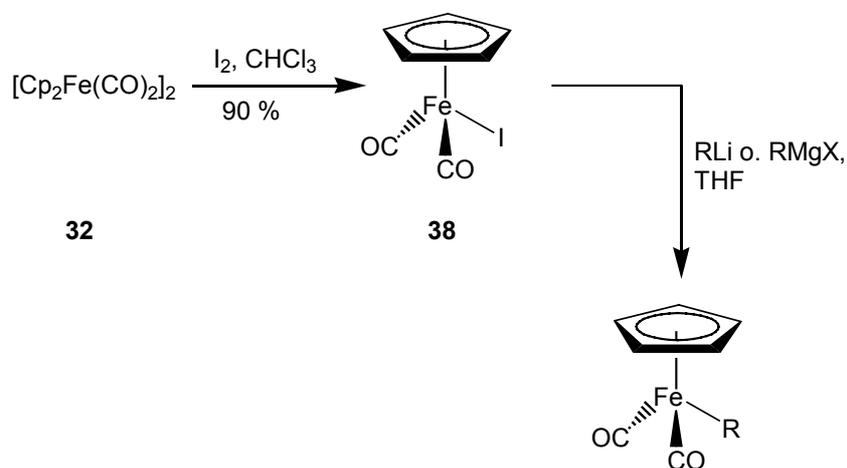
Üblicherweise wird diese reduktive Spaltung mit Natriumamalgam oder Na/K-Legierungen durchgeführt. Das resultierende Ferrat-Anion zeichnet sich durch eine signifikante Nucleophilie aus, so dass es möglich ist, über eine nucleophile Substitution einen Alkylrest am Eisenatom einzuführen. Auf diese Weise besteht der Zugang zu einer Vielzahl funktionalisierter Cyclopentadienyleisenkomplexe, die unter Luftausschluss stabil und lagerfähig sind.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Synthese verschiedener literaturbekannter Alkyldicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen^[38] und deren jeweiligen in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Ausbeuten zusammengefasst.

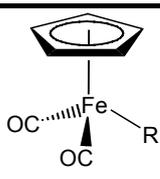
	Nr.	Ausbeute [%]
Bn	33 ^[39]	84
Me	34 ^[39]	64
<i>n</i> -Bu	35 ^[39]	56
(CH ₂) ₃ OSi ^{<i>i</i>} BuMe ₂	36 ^[39]	15
-(CH ₂) ₃ -	37 ^[39]	73

Tab. 1: Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen und Ausbeuten.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese besteht in der Spaltung von **32** mit Iod zur entsprechenden Iodoverbindung **38**. Anschließende Umsetzung mit einer Organolithium- oder GRIGNARD-Verbindung liefert in mäßigen Ausbeuten die substituierten Metallkomplexe.^[38]

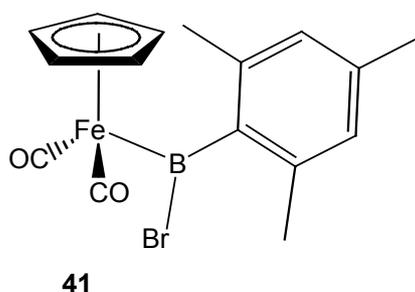


Auf diese Weise konnten eine Reihe verschiedener am Zentralmetall substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen nach ROSENBLUM^[38] synthetisiert werden, die in Tabelle 2 mit ihren jeweiligen synthetisierten Ausbeuten angeführt sind.

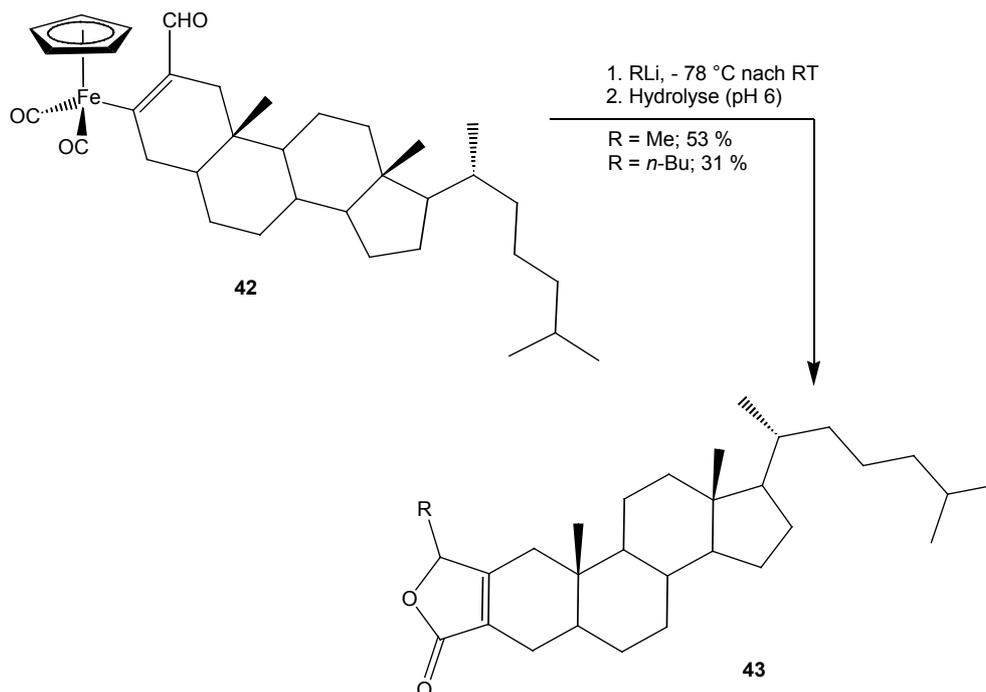
	Nr.	Ausbeute [%]
CH_2SiMe_3	39 ^[39]	33
Me	34 ^[39]	45
<i>n</i> -Bu	35 ^[39]	48
Ph	40 ^[39]	Spuren

Tab. 2: Ausbeuten der Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen.

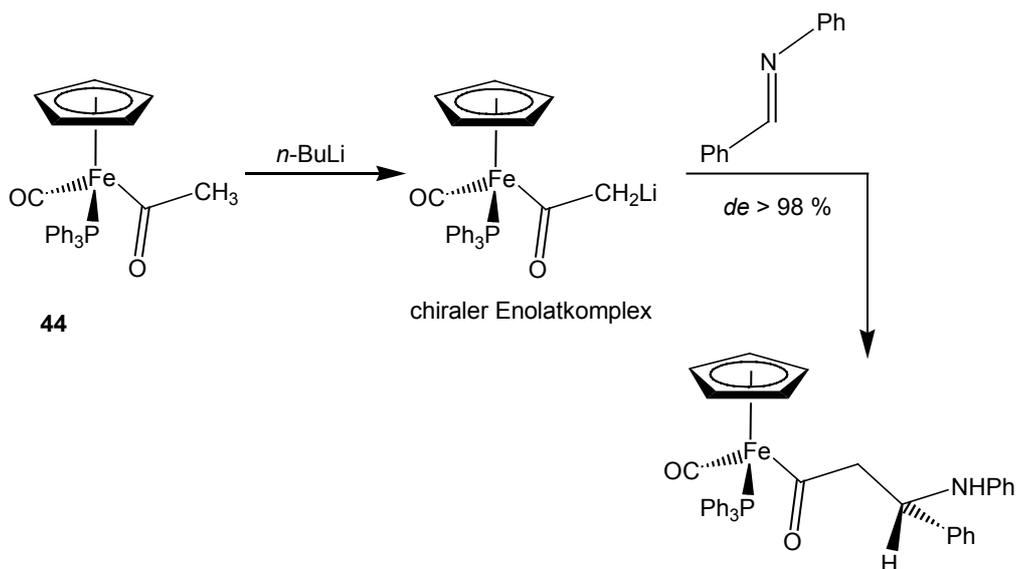
Da Übergangsmetall-Cyclopentadienylkomplexe der 8. Nebengruppe^[39,40] in vielen stöchiometrischen, aber auch katalytischen Umsetzungen eine bedeutende Rolle spielen, ist die Synthese neuer Vertreter dieser Verbindungsklasse von großem Interesse. 2002 veröffentlichte die Arbeitsgruppe von ALDRIDGE die Darstellung und strukturelle Charakterisierung des Borylen-Derivates $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{Ar})\text{Br}$ **41**.^[41]



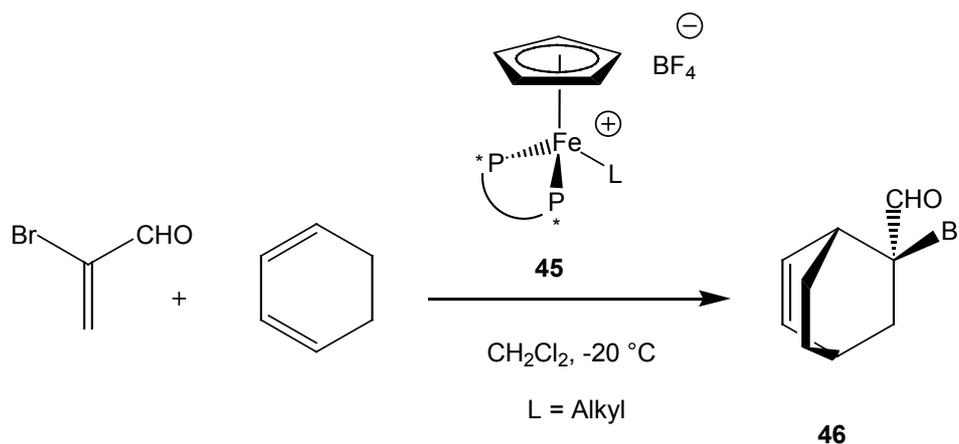
Des Weiteren veröffentlichte 2000 RÜCK-BRAUN die Synthese von in 5-Position substituierten α,β -Butenoliden **43** durch intramolekulare Cyclocarbonylierung. Sie addierte GRIGNARD-Reagenzien oder Alkyl- bzw. Allyllithiumverbindungen an Eisencyclopentadienyl-substituierte Alkenale **42**.^[42]



Auch stereoselektive Reaktionen können mit Hilfe dieser Metallkomplexe durchgeführt werden. DAVIES und LIEBESKIND zeigten eindrucksvoll den Einsatz von Cyclopentadienylhalbsandwich-Komplexen des Eisens **44** bei der diastereoselektiven MANNICH-Reaktion. Diese abgebildete Reaktion zeigt beispielhaft, dass mit Hilfe der zentralen Chiralität am Eisenatom und der Bildung eines chiralen Enolatkomplexes hohe Induktionen erzielt werden können.^[43]



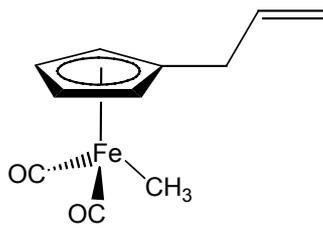
In der Literatur sind zudem auch asymmetrische DIELS-ALDER-Reaktionen mittels kationischer Halbsandwichkomplexe des Eisens **45** bekannt. Die chirale Information wird in diesem besonderen Fall durch einen chiralen zweizähligen Diphosphan-Liganden, koordiniert an das Zentralmetal, geliefert. KÜNDIG nutzte diese chiral modifizierten Halbsandwichkomplexe **45** als LEWIS-Säuren zur Synthese des DIELS-ALDER-Produktes **46**.^[44]



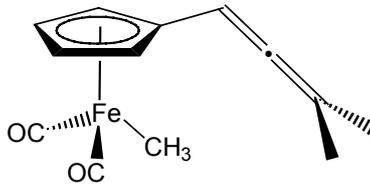
Generell ist festzustellen, dass Transformationen der Liganden am Eisenatom recht gut untersucht sind.^[39,40] Umsetzungen hingegen, die den Cyclopentadienylring der Halbsandwichkomplexe des Eisens mit einbeziehen, sind bisher nur in sehr geringem Umfang publiziert worden.^[49]

2.2 Funktionalisierte Cyclopentadienyleisen-Halbsandwich-Komplexe

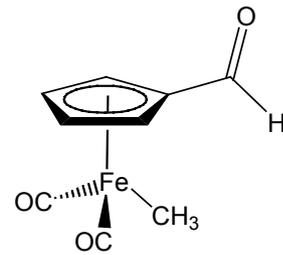
Die metallorganischen Arbeiten der Eisenkomplexe beziehen sich weitestgehend auf die Chemie des Ferrocens und dessen Derivate. Die Arbeiten von BEHRENDT hingegen konnten die Chemie der Cyclopentadienyleisen-Halbsandwichkomplexe erweitern.^[32] Er zeigte u.a. die erfolgreiche Synthese funktionalisierter Cyclopentadienyl-Halbsandwich-Komplexe wie Allenyl- **48** und Allylcyclopentadienyleisenkomplexe **47**, Carbonyl-substituierte Cyclopentadienylkomplexe **49** und verbrückte Cyclopentadienylkomplexe **50**.



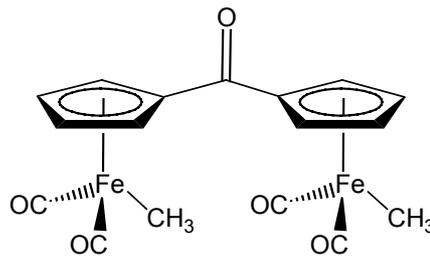
47



48

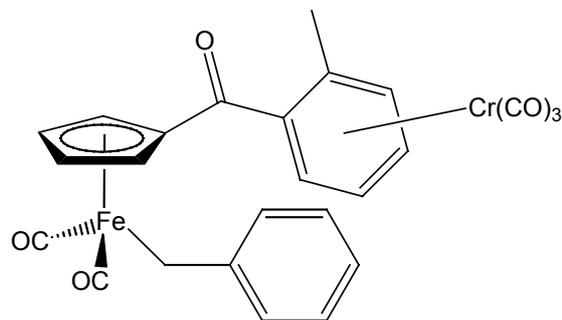


49



50

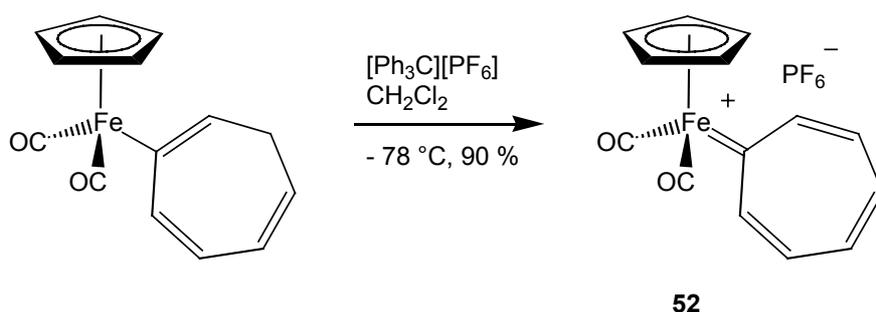
Des Weiteren wurden im Arbeitskreis BUTENSCHÖN einige interessante Vertreter bimetallischer Arentricarbonylchrom(0)-Cyclopentadiendicarbonylisen(II)-Verbindungen synthetisiert.^[45] Die Konstitution der Verbindung **51** wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse geklärt.



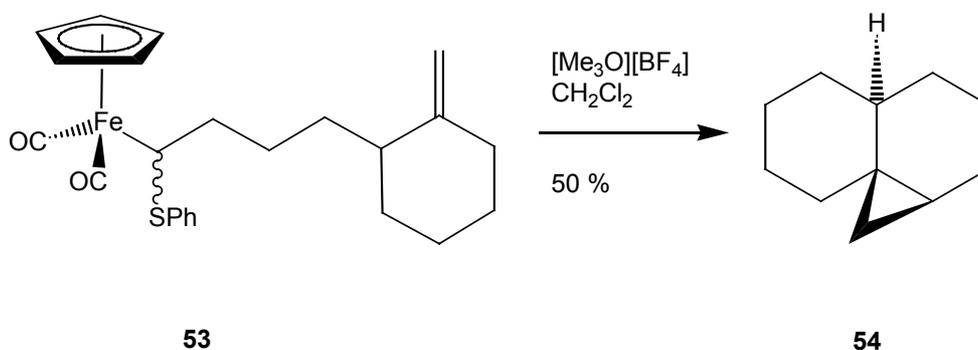
51

2.3 Synthese homo- und heterobimetallischer Carbenkomplexe

Cyclopentadienylhalbsandwich-Carbenkomplexe des Eisens sind seit langem in der Literatur bekannt.^[38-44] Die Chemie der Verbindungen bezieht sich vorwiegend auf das Eisenzentralatom. JONES veröffentlichte die Synthese von kationischen Carbenkomplexen **52** durch α -H-Abstraktion.^[46]



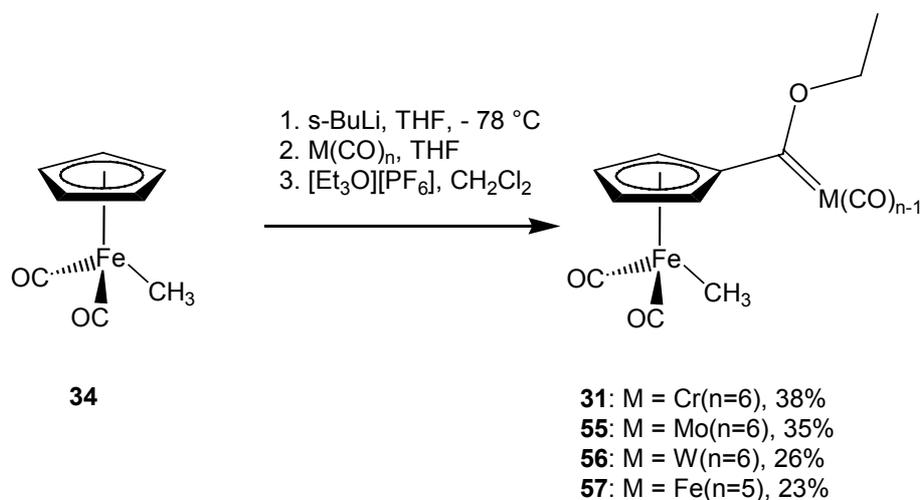
Allgemein finden diese kationischen Carbenkomplexe Anwendung bei Cyclopropanierungsreaktionen. So nutzte HELQUIST den Komplex **53** beispielsweise zur stöchiometrischen, intramolekularen Cyclopropanierung. Er erhielt in 50% Ausbeute das Produkt **54**.^[47]



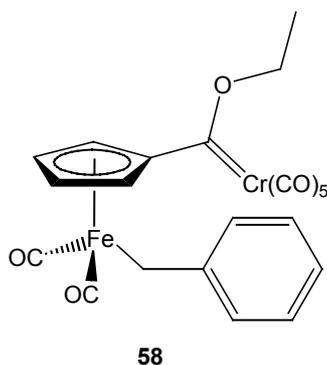
In der Literatur^[48] ist bekannt, dass Cyclopentadienylhalbsandwich-Eisenkomplexe mit starken Basen (z. B. *s*-Butyllithium) am Cyclopentadienylring deprotoniert werden können. Das entstandene lithiierte Zwischenprodukt kann mit verschiedenen Elektrophilen abgesättigt werden. SETKINA veröffentlichte erstmals die Einführung von Substituenten am Cyclopentadienylring.^[49]

Aus der Überlegung, das lithiierte Halbsandwichfragment mit Substraten umzusetzen, die eine Synthese von Acceptor-substituierten Cyclopentadienylderivaten in einem

Schritt ermöglichen, resultierte die Synthese homo- und heterobimetallischer Carbenkomplexe des FISCHER-Typs. BEHRENDT und PFEIFER setzten **34** mit *s*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit diversen einkernigen Metallcarbonylen in THF um und erhielten nach Alkylierung mit MEERWEIN-Salz die entsprechenden Alkoxy-carbenkomplexe. Gemäß dieser Syntheseroute konnten ausgehend von am Cyclopentadienylring unsubstituierten Eisen(II)-Halbsandwichkomplexen eine Vielzahl homo- und heterobimetallischer Carbenkomplexe **31**, **55** - **57** in guten Ausbeuten synthetisiert werden.^[32,33]



Zur Darstellung von Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonyleisen(II)- η^5 -cyclopentadienyl]-ethoxycarben}chrom(0)^[33] (**58**) wurde Benzyldicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**33**) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit *s*-Butyllithium am Cyclopentadienylring deprotoniert und anschließend mit der äquimolaren Menge Hexacarbonylchrom versetzt. Man erhält nach Alkylierung mit MEERWEIN-Salz in DCM **58** in einer Ausbeute von 60%. Der dunkelrote Feststoff besitzt einen Schmelzpunkt von $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ist mehrere Monate ohne merkliche Zersetzung unter Luftausschluss stabil.



Im IR-Spektrum liegen drei starke Carbonylbanden vor. Eine sehr intensive scharfe Bande bei 2059 cm^{-1} kann eindeutig einer Chrom-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine weitere CO-Absorptionsbande kann bei 1985 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine Fe-CO-Bande, die im Edukt **33** bei 1940 cm^{-1} liegt. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen weist auf den starken Acceptoreinfluss des Pentacarbonylchromrestes hin.^[33]

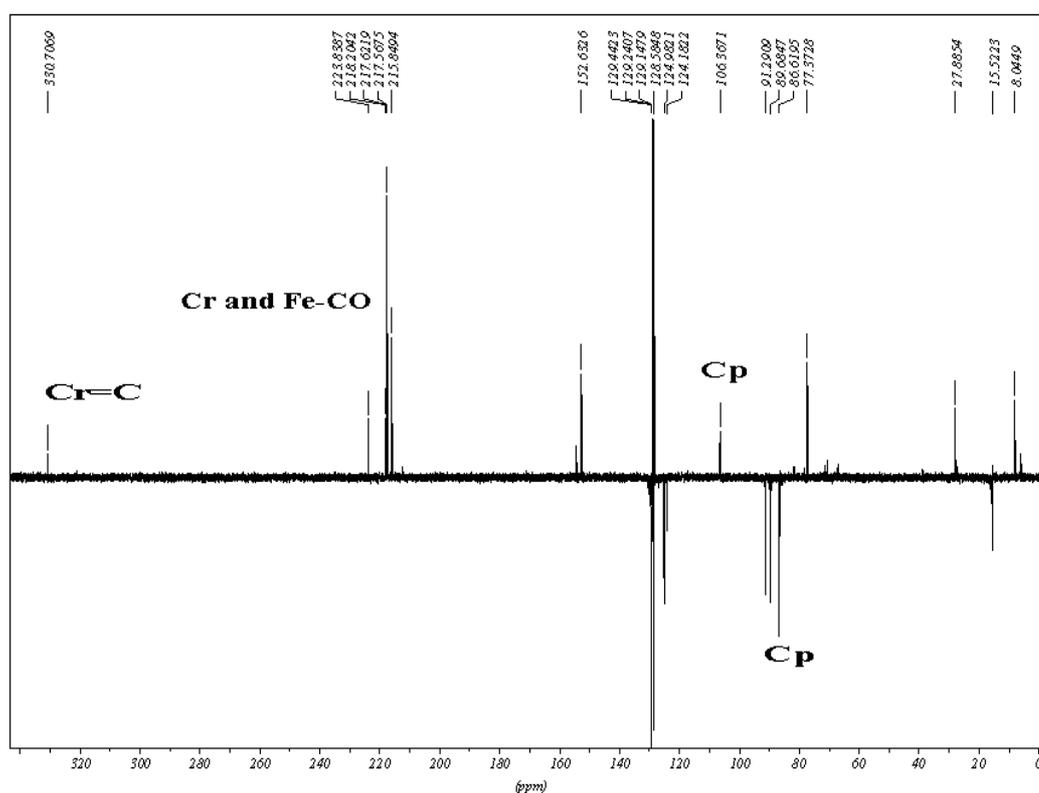


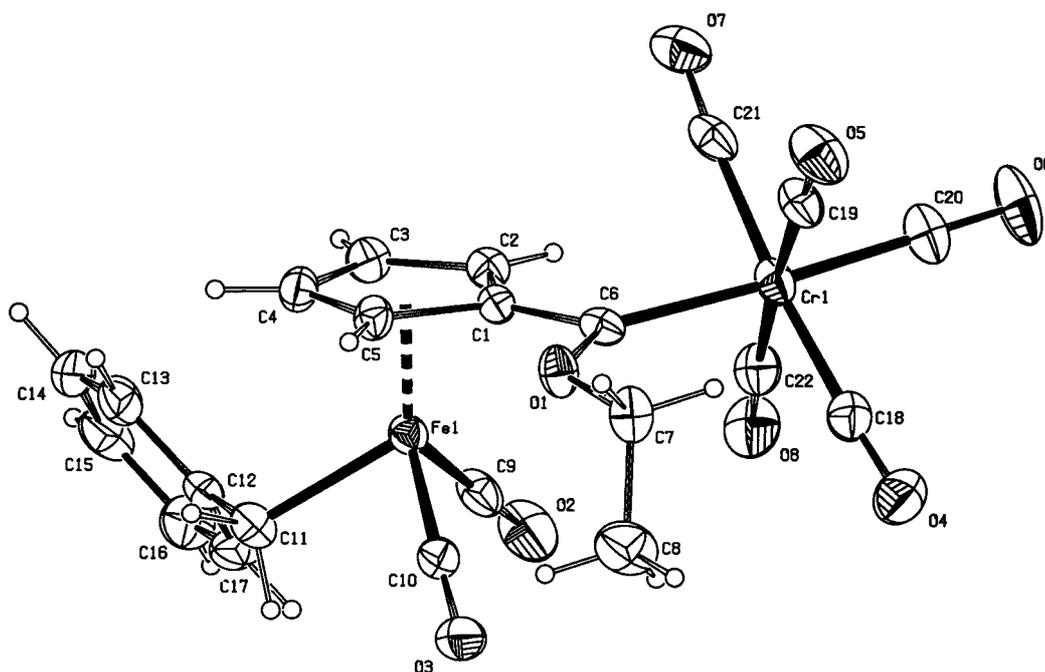
Abb. 1: ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) von **58**.

Das ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Peaks des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 5.17$ und $\delta = 4.14$ als $\text{AA}'\text{BB}'$ -System in Resonanz, die benzyliischen Protonen werden bei $\delta = 2.84$ registriert. Die phenylischen Ring-Protonen zeigen wie erwartet ein Multiplett bei $\delta = 7.18$. Für die Signale der Ethoxygruppe erhält man ein Triplet bei $\delta = 1.27$ und ein Quartett bei $\delta = 4.86$ mit jeweils einer 3J -Kopplung von 7.0 Hz .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) (s. Abb. 1) erhält man für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings typische Verschiebungen für die monosubstituierten Cyclo-

pentadienylringe bei $\delta = 89.9$ bzw. $\delta = 88.3$. Das benzyliche Kohlenstoffatom ist aufgrund der Fe-C- σ -Bindung stark hochfeldverschoben und absorbiert bei $\delta = 6.7$. Die phenylischen Kohlenstoffatome weisen mehrere Signale zwischen $\delta = 123.6$ und $\delta = 127.2$ auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist es leicht möglich die verschiedenen Carbonyl-Kohlenstoffatome zu unterscheiden. Die beiden Eisencarbonyl-Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 214.5$ in Resonanz. Die fünf Chromcarbonyl-Kohlenstoffatome sind nicht identisch. Die vier CrCO_{cis} -Liganden treten bei $\delta = 216.2$ in Resonanz, während das CrCO_{trans} bei $\delta = 222.4$ ein Signal zeigt. Die CrCO_{cis} -Signale können von den FeCO -Signalen aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der Signale unterschieden werden. Das Carben-Kohlenstoffatom zeigt eine für ähnlich substituierte Chrom-Carbenkomplexe typische chemische Verschiebung bei $\delta = 329.3$. Die Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe ergeben schließlich ein Signal bei $\delta = 76.0$ bzw. bei $\delta = 14.1$.

Nach mehreren Tagen konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Mischung Pentan und Diethylether geeignete Kristalle erhalten werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 2 und Tab. 3 bzw. 4) angefertigt wurde. Die Verbindung **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 21/n. Der Bindungsabstand der Metallcarbenkohlenstoff-Bindung beträgt hier $2.044(3)\text{ \AA}$ und unterscheidet sich nur kaum von Verbindung **31** ($2.038(7)\text{ \AA}$). Die Struktur von **58** zeigt eindeutig die oktaedrische Koordination der Liganden um das Chromatom.


Abb. 2: Struktur von **58** im Kristall.

C1-C2	1.410(4)	C11-C12	1.470(5)	Fe-C5	2.097(3)
C2-C3	1.401(4)	C12-C17	1.368(5)	Fe-C11	2.096(3)
C3-C4	1.404(4)	Cr-C6	2.044(3)	Fe-C9	1.737(4)
C7-C8	1.503(5)	Cr-C20	1.864(4)	Fe-C10	1.738(4)
C4-C5	1.374(4)	O1-C6	2.044(3)	Fe-C22	2.086(3)

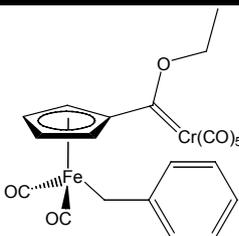
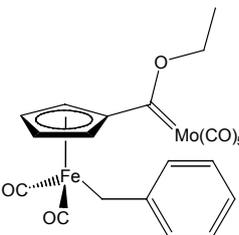
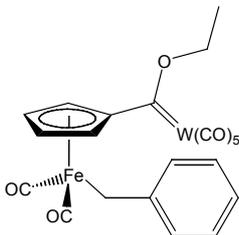
Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **58** im Kristall.

C20-Cr-C6	173.9(2)	C9-Fe-C10	93.4(2)	C1-C6-Cr	125.7(2)
C19-Cr-C6	93.06(14)	C12-C11-Fe	115.6(2)	O1-C6-Cr	129.9(3)
C2-C1-C6	129.8(3)				

Tab. 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **58** im Kristall.

Gemäß der Reaktionsfolge aus Deprotonierung mit *s*-Butyllithium am Cyclopentadienylring, Umsetzung mit Metallcarbonyl und Alkylierung mit MEERWEIN-Salz, konnten die Verbindungen, Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)- η^5 -cyclopentadienyl]-ethoxycarben}molybdän(0) (**59**) und Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)- η^5 -

cyclopentadienyl]ethoxycarben} wolfram(0) (**60**), erhalten werden. Um einige spektroskopische Unterschiede der strukturell analogen Verbindungen zu diskutieren, zeigt Tabelle 5 die charakteristischen Werte der ^{13}C -NMR-Carben-Signale und der Wellenzahlen der CO-Valenzschwingung (M-CO).

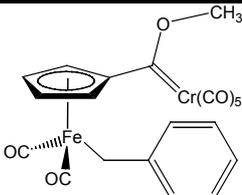
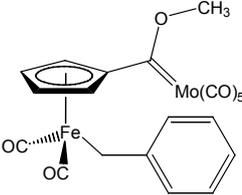
Struktur	Verbindung	^{13}C -NMR δ in [ppm] ^{a)}	$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}] M-CO	Ausbeute in [%]
	58	329.3	2059	60
	59	320.2	2067	40
	60	303.3	2066	46

Tab. 5: Spektroskopische Daten und Ausbeuten für **58** - **60**.

a) Cabenkohlenstoffatom

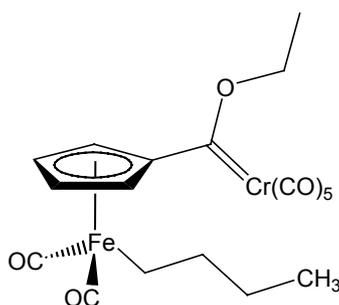
Man erkennt bei der Betrachtung der ^{13}C -Carben-Signale, dass sich in der 6. Nebengruppe vom Chrom zum Wolfram die Signale deutlich zum höherem Feld verschieben. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen der analogen ferrocenylsubstituierten Carbenkomplexe (Chrom, Molybdän und Wolfram) nach FISCHER.^[30] Im Infrarotspektrum zeigt sich im Bereich der Carbonylbanden eine Zunahme der Wellenzahl vom Chrom- **58** (2059 cm^{-1}) zum Molybdänkomplex **59** (2067 cm^{-1}). Die Wellenzahl des Wolframkomplexes **60** liegt mit 2066 cm^{-1} im gleichen Bereich wie der Molybdänkomplex **59**. Die von BEHRENDT synthetisierten methylsubstituierten Halbsandwichkomplexe zeigen für die jeweiligen Metalle sehr ähnliche spektroskopische Daten. Dies bedeu-

tet, dass der Substituent am Eisen keinen großen Einfluss auf die Lage der Signale bzw. Wellenzahlen und damit verbunden elektronischen Eigenschaften der Komplexe hat. Dies konnte auch bei dem Vergleich der jeweiligen cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Komplexe gezeigt werden (s.u.). Die Variation des MEERWEIN-Salzes Triethyl- bzw. Trimethyloxonioiumtetrafluoroborat bei der Synthese und die daraus resultierenden Metallkomplexe zeigen hinsichtlich der NMR- und IR-Daten keine signifikanten Unterschiede (s. Tab. 6). Sie zeigen auch keine großen Abweichungen von den gemessenen Werten der ferrocenylsubstituierten Carbenkomplexe nach FISCHER.^[30] Die Ausbeuten der methylierten Verbindungen sind im Allgemeinen deutlich niedriger als die der ethylierten Verbindungen.

Struktur	Verbindung	¹³ C-NMR δ in [ppm] ^{a)}	$\tilde{\nu}$ in [cm ⁻¹] M-CO	Ausbeute in [%]
	61	332.4	2060	32
	62	nicht detektiert	1988	7

Tab. 6: Spektroskopische Daten und Ausbeuten für **61** bzw. **62**.
 a) Carbenkohlenstoffatom

Gemäß der allgemeinen Syntheseroute nach BEHRENDT wurde ausgehend von *n*-Butyldicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)eisen(II) (**35**) Pentacarbonyl{[(*n*-butyldicarbonyl)eisen(II)-η⁵-cyclopentadienyl]ethoxycarben}chrom(0) (**63**) erfolgreich synthetisiert.

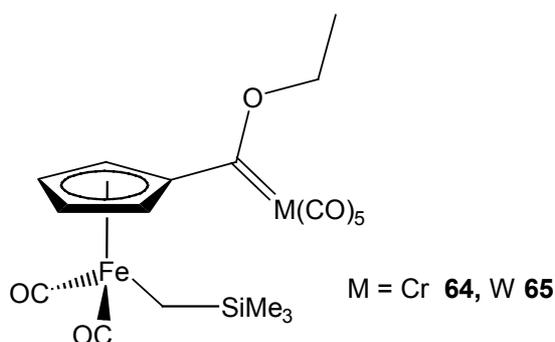

63

Die blutrote Verbindung fällt als viskoses Öl an und konnte in einer Ausbeute von 48% erhalten werden. Die vorliegenden analytischen Daten (s.Tab. 7) stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution. Ein signifikanter Unterschied zu den methyl- bzw. benzylsubstituierten bimetallichen Carbenkomplexen liegt nicht vor. Die Verbindung ist nicht literaturbekannt.

Verbindung	$^{13}\text{C-NMR}$ δ in [ppm] ^{a)}	$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}] M-CO	Ausbeute in [%]
63	329.3	2054	48

Tab. 7: Spektroskopische Daten und Ausbeute für **63**.
a) Carbenkohlenstoffatom

Ausgehend von Dicarboxyltrimethylsilylmethyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**39**)^[39], das bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit *s*-BuLi in THF deprotoniert, mit Chrom- bzw. Wolframhexacarbonyl umgesetzt und mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in DCM alkyliert wurde, konnten zwei weitere neue bimetalliche FISCHER-Carbenkomplexe in 12% bzw. 20% Ausbeute als blutrote Öle synthetisiert werden.



Verbindung	$^{13}\text{C-NMR}$ δ in [ppm] ^{a)}	$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}] M-CO	Ausbeute in [%]
64	330.7	2058	12
65	303.8	2067	20

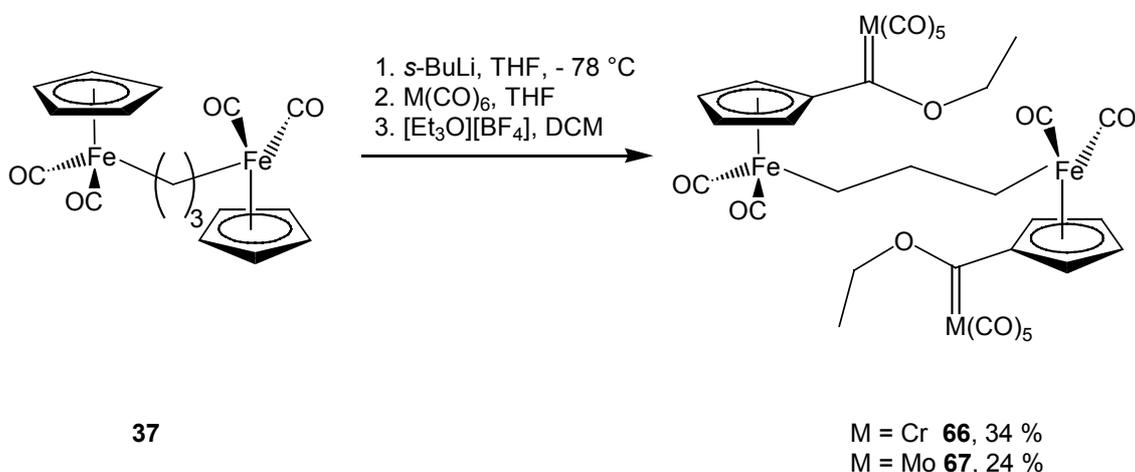
Tab. 8: Spektroskopische Daten und Ausbeuten für die bimetalischen Carbenkomplexe **64** bzw. **65**.

a) Carbenkohlenstoffatom

Die vorliegenden analytischen Daten (s. Tab. 8) stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution. Ein signifikanter Unterschied zu den literaturbekannten bimetalischen Carbenkomplexen nach BEHRENDT^[32] liegt nicht vor. Die synthetisierten trimethylsilylmethylsubstituierten Halbsandwichkomplexe zeigen für die jeweiligen Metalle charakteristische spektroskopische Werte. Die Lage der Signale bzw. Wellenzahlen und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften der Komplexe sind einander sehr ähnlich. Cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden ebenfalls durchgeführt und werden später in Kapitel 3 diskutiert.

2.4 Darstellung von Bis(pentacarbonyl{1,3-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]propan}ethoxycarben)metall(0) **66** und **67**

Ausgehend von 1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio(II)]propan (**37**)^[39] und der bekannten Syntheseroute wurden erstmalig tetrametallische Biscarbenkomplexe dargestellt und charakterisiert. Die jeweiligen Komplexe von Chrom **66** und Molybdän **67** zeigen sich in Lösung als blutrot und im festen Zustand als orange amorphe Feststoffe.



Im IR-Spektrum des Chromcarbenkomplexes **66** liegen drei starke Carbonylbanden vor. Eine sehr intensive, scharfe Bande bei 2057 cm⁻¹ kann eindeutig einer Chrom-CO-Bindung (s. Tab. 9) zugeordnet werden. Eine weitere CO-Absorptionsbande kann bei 1993 cm⁻¹ detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine Fe-CO-Bande. Die intensivste Bande liegt bei 1924 cm⁻¹. Die Unterscheidung zwischen Fe- und Cr-CO-Banden erfolgte durch Literaturvergleich.^[32,33] Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Signale des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 5.08$ und $\delta = 4.15$ als AA'BB'-System in Resonanz. Für die Signale der Ethoxygruppe erhält man ein Triplett bei $\delta = 1.09$ und ein Quartett bei $\delta = 4.71$. Bei $\delta = 0.40$ zeigt sich ein breites Singulett im Spektrum. Es ist der mittleren CH₂-Gruppe der intermetallischen Brücke des Moleküls zuzuordnen. Bei $\delta = 1.58$ liegt ein Singulett der beiden direkt an die Eisenatome gebundenen CH₂-Gruppen. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) erhält man für die Kohlenstoffatome der beiden chemisch und elektronisch

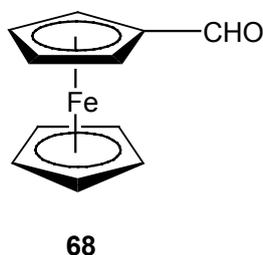
äquivalenten monosubstituierten Cyclopentadienylringe typische Verschiebungen $\delta = 88.6$ bzw. $\delta = 88.8$. Die *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe zeigen sich im Spektrum bei $\delta = 107.4$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist es leicht möglich, die verschiedenen Carbonyl-Kohlenstoffatome zu unterscheiden. Die vier Eisencarbonyl-Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 216.1$ in Resonanz. Die zehn Chromcarbonyl-Kohlenstoffatome sind nicht identisch. Die acht CrCO_{cis} -Liganden treten bei $\delta = 217.0$ in Resonanz, während die beiden CrCO_{trans} -Liganden bei $\delta = 223.1$ ein Signal liefern. Das Carben-Kohlenstoffatom zeigt eine für ähnlich substituierte Chrom-Carbenkomplexe typische chemische Verschiebung bei $\delta = 330.2$. Die Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe ergeben schließlich jeweils ein Signal bei $\delta = 76.6$ bzw. bei $\delta = 14.8$. Die Signale der drei CH_2 -Gruppen der intermetallischen Brücke des Moleküls liegen bei $\delta = 1.2$ und $\delta = 9.2$. Der Molybdänkomplex **67** soll an dieser Stelle aufgrund ähnlicher spektroskopischer Daten nicht im Detail diskutiert werden. Tabelle 9 zeigt wichtige analytische Daten der Komplexe **66** und **67** sowie deren Ausbeuten.

Verbindung	^{13}C -NMR δ in [ppm] ^{a)}	$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}] M-CO	Ausbeute in [%]
66	330.2	2057	34
67	320.6	2065	24

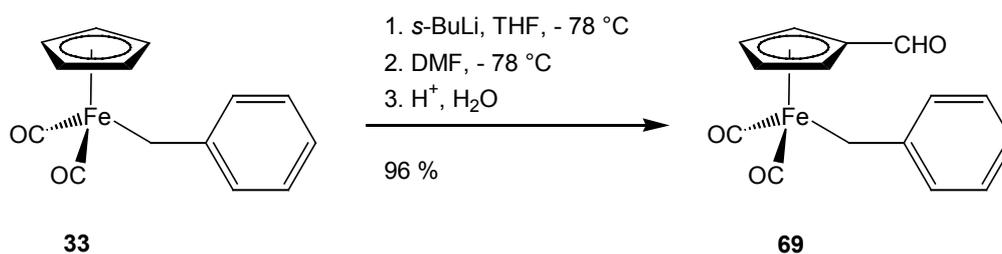
Tab. 9: Spektroskopische Daten und Ausbeuten für **66** bzw. **67**.
a) Carbenkohlenstoffatom

2.5 Formylierung substituierter Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen

Ferrocencarbaldehyd (**68**) wurde erstmals 1957 durch eine klassische und in der organischen Chemie häufig angewandte VILSMEIER-Formylierung^[50] aus Ferrocen dargestellt. MUELLER-WESTERHOFF zeigte am Beispiel des Ferrocens eine weitere Darstellungsmethode. Er deprotonierte Ferrocen mit einer starken Lithium-Base (*t*-Butyllithium) und setzte das entstandene Lithioferrocen mit *N,N*-Dimethylformamid bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ um. Die anschließende wässrige Aufarbeitung lieferte den Ferrocencarbaldehyd (**68**).^[51]



Mit Hilfe dieser literaturbekannten Synthesevorschrift stellte BEHRENDT formylierte Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexe her.^[32] Dieser Weg zur Darstellung formylierter Halbsandwichkomplexe wurde in dieser Arbeit ebenfalls angewendet. **69** konnte in fast quantitativer Ausbeute als ein braun-oranger Feststoff erhalten werden. Die vorliegenden analytischen Daten der neuen Verbindung stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution.

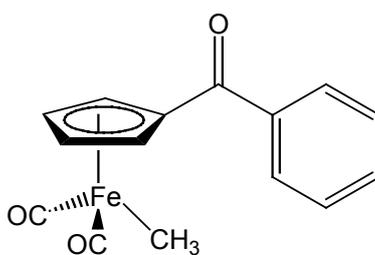


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Signale des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 3.81$ und $\delta = 4.54$ als AA'BB'-System in Resonanz. Die Signale erscheinen im Spektrum sehr breit. Bei $\delta = 2.67$ zeigt sich ein Singulett im Spektrum, das der benzyllischen CH_2 -Gruppe am Eisenatom zuzuordnen ist. Im Bereich zwischen $\delta = 6.91$ bis 7.10 erkennt man die aromatischen Protonen als ein Multipllett. Bei $\delta = 8.93$ liegt das Singulett des aldehydischen Protons. Diese

$^1\text{H-NMR}$ -Daten stehen in Einklang mit den bekannten Erkenntnissen nach BEHRENDT.^[32] Mit dem Komplex **69** steht eine Komplexverbindung mit einem großen synthetischen Potential zur Verfügung. Durch chemische Transformationen vor allem an der Aldehydfunktion sind viele neue Verbindungen zugänglich. BEHRENDT untersuchte in seinen Arbeiten u.a. bereits photochemische Ligandenaustauschreaktionen am Zentralmetall.^[32] Im Verlauf dieser Arbeit wird auf die weitere Verwendung der Verbindung **69** als synthetisches Startmaterial eingegangen.

2.6 Acylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-Verbindungen

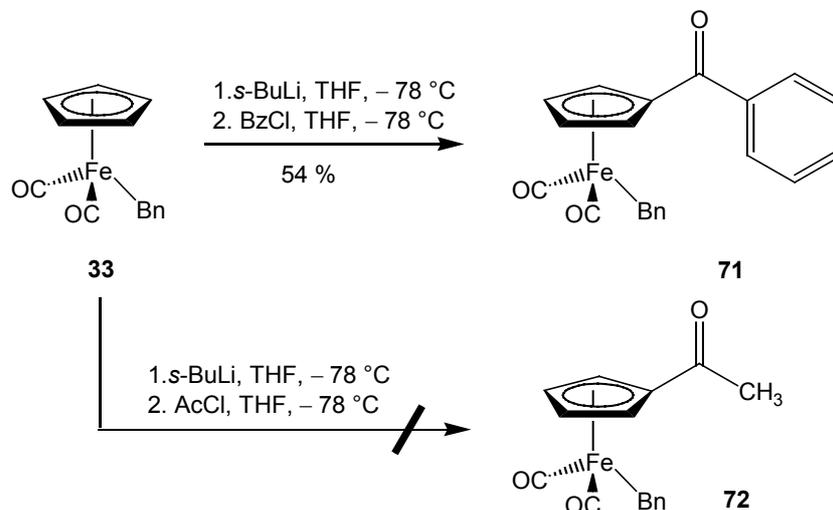
Die organische Chemie bedient sich häufig der Acylierung nach FRIEDEL-CRAFTS.^[52] Diese Methode zur Funktionalisierung konnte auch auf die Chemie des Ferrocens übertragen werden. Bei der Umsetzung von Ferrocen mit Säurechloriden erhält man mono- und diacyliertes (an beiden Cp-Liganden) Ferrocen.^[53] In dieser Arbeit wurde ein anderer Weg zu Acylierung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen eingeschlagen. HOSSAIN berichtete 2002 über die Synthese eines benzoilylierten Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexes **70**.^[54]



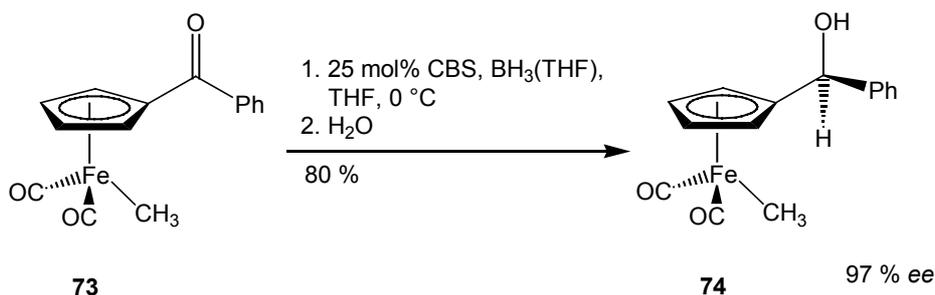
70

Gemäß dieser Vorschrift^[54] wurde **33** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit einer 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Lösung verfärbte sich sofort tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Acylhalogenid langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach der Zugabe verfärbte sich die Lösung von schwarz nach gelb-braun. Die Lösung wurde langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel

gereinigt. Es resultierte ein wachsartiger gelb-oranger Feststoff in einer Ausbeute von 54%.

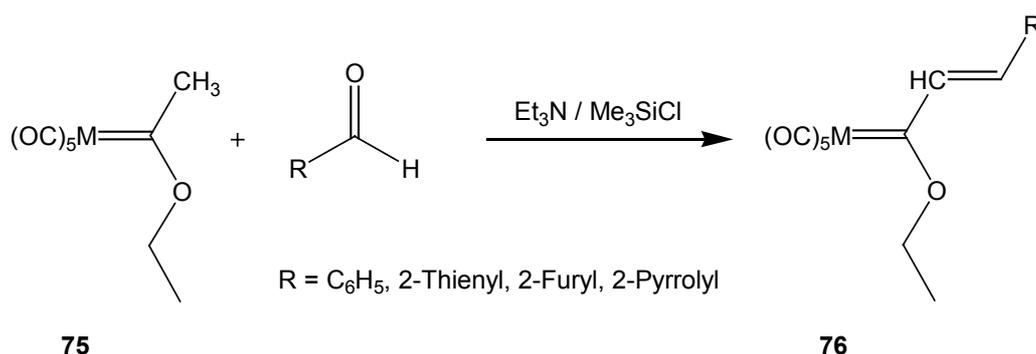


Die vorliegenden analytischen Daten von **71** stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution. Die Verbindung ist luftstabil und kann unter Argon mehrere Monate ohne merkliche Zersetzung gelagert werden. Die Umsetzung von **33** mit Acetylchlorid zeigte keinen Erfolg. Es konnte keine Substitution am Cyclopentadienylring nachgewiesen werden. Diese Beobachtung wurde in der Veröffentlichung von HOSSAIN ebenfalls diskutiert.^[54] Ausgehend von dieser acylierten Komplexverbindung **71** sind eine Vielzahl synthetischer Transformationen denkbar. So konnte HOSSAIN die Ketofunktion von **73** enantioselektiv nach COREY^[55] (CBS-Katalysator) zu **74** reduzieren.^[54]

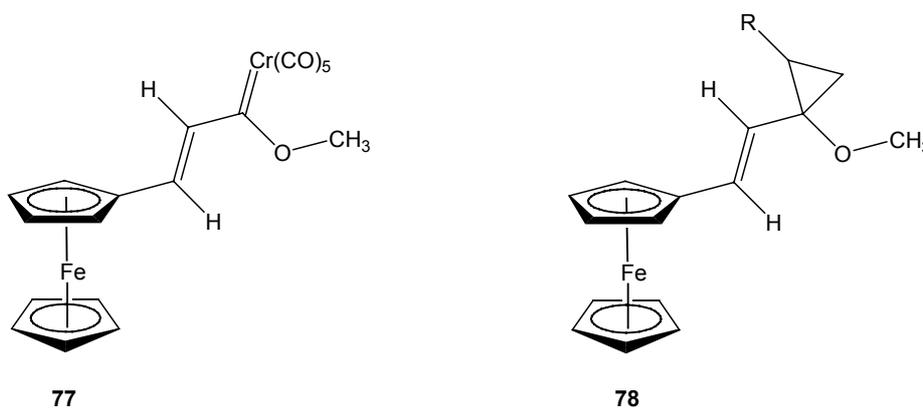


2.7 Carbonyl-Olefinierung von 69

1987 veröffentlichte AUMANN die Synthese der als Synthesebausteine sehr nützlichen Vinylcarben-Komplexe **76**.^[56] Sie lassen sich aus reaktiven Aldehyden (z. B. Benzaldehyd, 2-Thienylaldehyd, 2-Furylaldehyd oder 2-Pyrrolylaldehyd) und dem FISCHER-Carbenkomplex **75** durch Kondensation mit einer 1:1-Mischung Triethylamin/Trimethylsilylchlorid leicht darstellen.

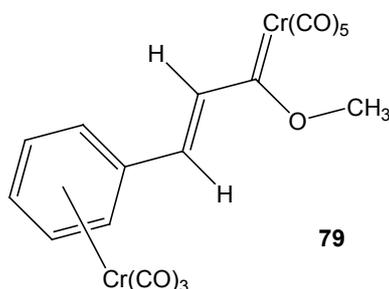


Die entsprechende Umsetzung mit Ferrocencarbaldehyd (**68**) konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.^[56] Sie liefert den bimetallischen α,β -ungesättigten Carbenkomplex **77**, der 1997 von der Arbeitsgruppe um BARLUENGA in der Synthese von Cyclopropanen eingesetzt wurde. Bei der Umsetzung mit einfachen terminalen ($R = Bu$) und cyclischen Alkenen erhielt er die Cyclopropanierungsprodukte **78** in sehr guten Diastereoselektivitäten (97% *de*).^[57]

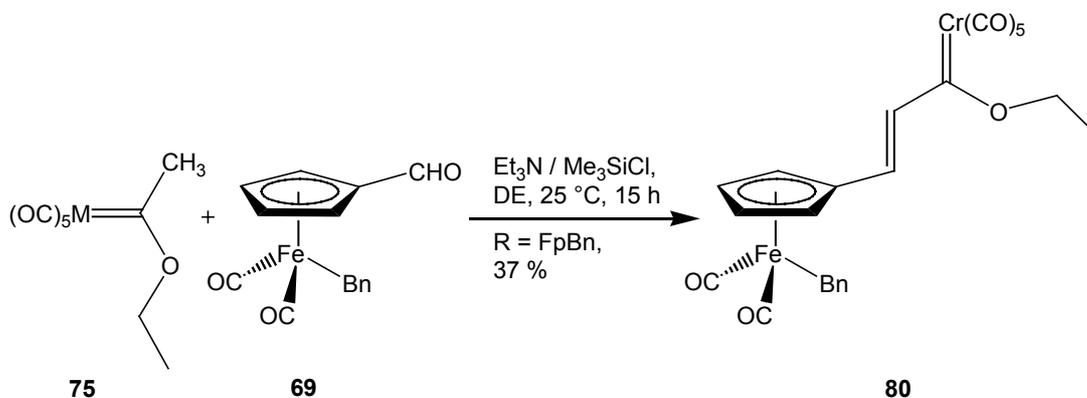


GOMEZ-GALLEGRO berichtete von der Synthese bimetallischer α,β -ungesättigter Tricarbonylchromarenkomplexe **79**.^[58] Er setzte (Benzaldehyd)tricarbonylchrom mit Triethylamin/Trimethylsilylchlorid und [Methoxy(methyl)carben]pentacarbonylchrom(0) um

und erhielt in 25% Ausbeute den α,β -ungesättigten homobimetallischen Chromarencarbenkomplex **79**.



Gemäß der Synthesevorschrift nach AUMANN^[56] wurde der in dieser vorliegenden Arbeit erstmalig synthetisierte Eisenkomplex **69** in wasserfreiem Diethylether bei 25 °C mit einer äquimolaren Mischung aus Triethylamin/Trimethylsilylchlorid und **75** umgesetzt. Die Lösung wurde 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel wurde **80** als brauner Feststoff in 37% Ausbeute und Smp. 89 °C erhalten. Die vorliegenden analytischen Daten stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution.

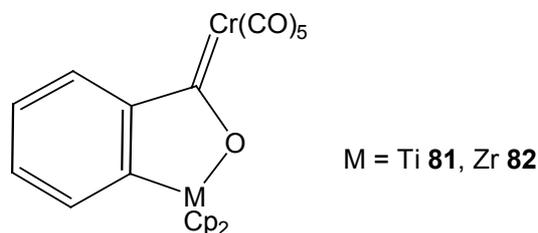


Im IR-Spektrum des Chromcarbenkomplexes **80** liegen drei starke Carbonylbanden vor. Eine sehr intensive scharfe Bande bei einer Wellenzahl von 2052 cm^{-1} kann einer Chrom-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine weitere CO-Absorptionsbande kann bei 2002 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine Fe-CO-Bande. Das ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Bei $\delta = 1.17$ zeigt sich das Triplett für die Methylgruppe mit einer Kopplungskonstante von 7.0 Hz. Die Protonen des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 4.02$ und $\delta = 4.34$ als

AA'BB'-System in Resonanz. Bei $\delta = 2.82$ zeigt sich ein Singulett im Spektrum, das der benzyllischen CH₂-Gruppe am Eisenatom zuzuordnen ist. Die CH₂-Gruppe der Ethoxyfunktion geht bei $\delta = 4.72$ als Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 7.1 Hz in Resonanz. Im Bereich zwischen $\delta = 6.23$ und 7.68 erkennt man das Signal des einen olefinischen Protons als Dublett und das der aromatischen Protonen als Multiplett. Bei $\delta = 7.60$ liegt das weitere Dublett eines olefinischen Protons. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) erhält man für das Kohlenstoffatom des Carbenliganden die typische Verschiebung von $\delta = 328.7$. Die Lage dieses Signals steht in Einklang mit literaturbekannten Verbindungen dieses Strukturtyps.^[56] Da die beiden Metalle des Komplexes **80** über ein π -System (Vinylogieprinzip) verbunden sind, sollten sie miteinander elektrochemisch „kommunizieren“ können. Cyclische Voltammetrie dieser Verbindung **80** sollte Aufschluss über dieses Verhalten liefern. Untersuchungen hinsichtlich dieses Sachverhaltes stehen zurzeit noch aus.

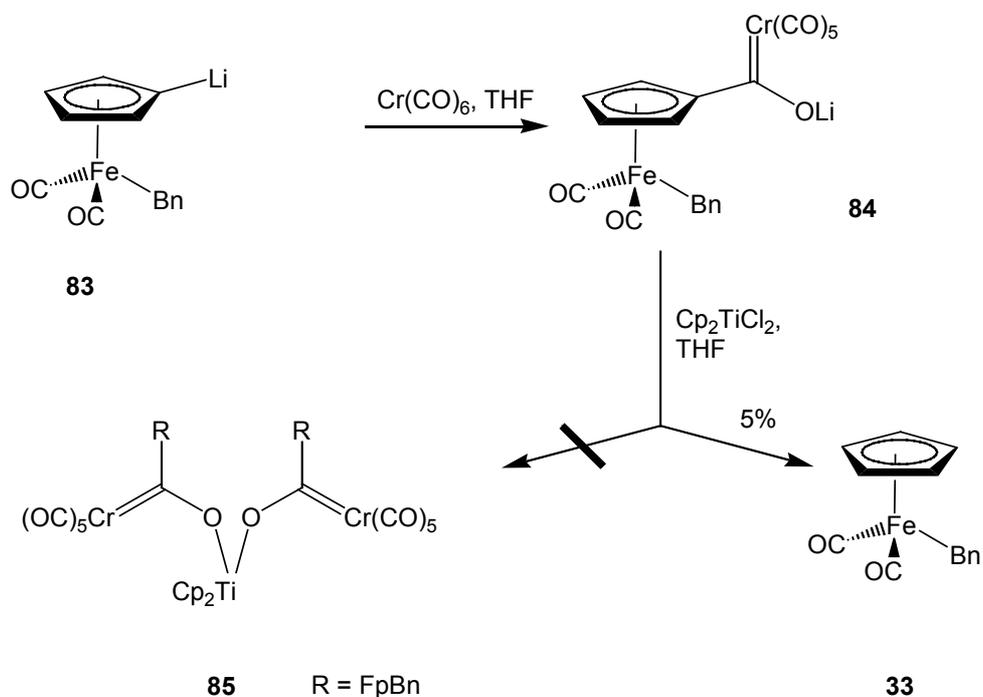
2.8 Versuche zur Darstellung heterobimetallischer Carbenkomplexe des Titans

FISCHER publizierte Anfang der Siebziger Jahre die Synthese heterobimetallischer Carbenkomplexe bestehend aus Metallocenen der 4. Nebengruppe und Metallcarbenkomplexen der 6. Nebengruppe.^[59] Er setzte sehr reaktive η^2 -Olefinkomplexe und Aarenkomplexe des Titanocens, Zirconocens und Hafnocens mit Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe zu den Komplexen **81** und **82** um.



Die Überlegung zur Darstellung von heterobimetallischen Carbenkomplexen, eine Kombination von Metallen der 4. und 6. Nebengruppe, führte zu folgender Syntheseroute: Lithiiertes Benzylidicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**83**), wurde bei -78 °C in THF mit Chromhexacarbonyl zum Zwischenprodukt **84** umgesetzt. Ohne Isolierung

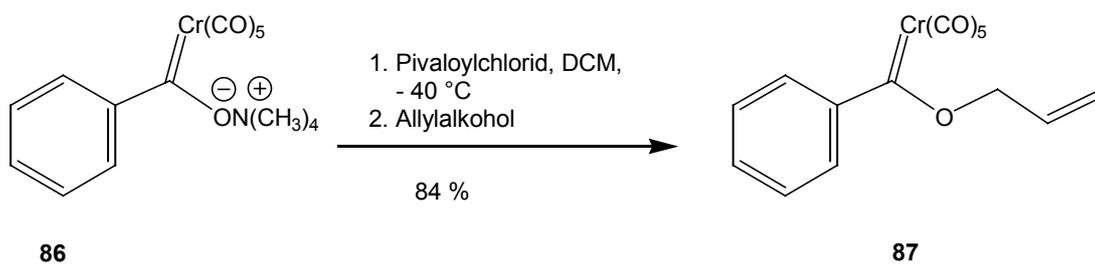
rung und Charakterisierung wurde anschließend eine Lösung von Titanocendichlorid in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Danach wurde aufgearbeitet, indem das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in wasserfreiem Hexan aufgenommen und eine kurze Filtration über Kieselgur durchgeführt wurde.



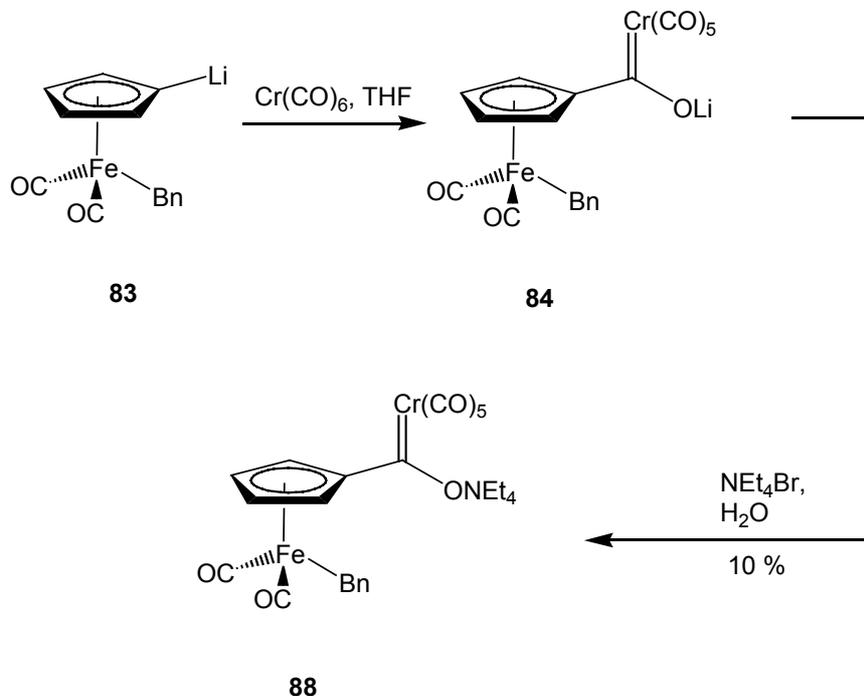
Es resultierte ein gelbes Produkt, das ohne säulenchromatographische Reinigung (Zersetzung) analytisch untersucht wurde. Die vorliegenden analytischen Daten bestätigen nicht die vorgeschlagene Konstitution der Verbindung **85**. Das IR-Spektrum zeigt die Verbindung **33**, d.h. es konnte nur Edukt zurück gewonnen werden. Eine Verwendung von $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$ bei der Synthese könnte zu einer Stabilisierung des entstehenden Metallkomplexes führen. Synthetische Untersuchungen hinsichtlich dieser heterotrimetallischen Komplexe stehen zurzeit noch aus.

2.9 Darstellung von Tetraalkylammoniumsalzen der Acylcarbenkomplexe

In der Literatur sind Pentacarbonyl[(tetraalkylammonium)(aryl)acyloxy]chrom(0)-Verbindungen wie **86** als Synthesereagenz funktionalisierter Carbenkomplexe seit langem bekannt.^[60] Die Arbeitsgruppe um CASEY nutzte diese Komplexverbindung **86** zur Darstellung von Pentacarbonyl[(allyloxy)(phenyl)methylen]chrom(0) (**87**) in 84% Ausbeute.^[61]



In dieser Arbeit wurde **33** bei -78 °C in THF tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Anschließend wurde das Metallcarbonyl portionsweise hinzugegeben.



Dann wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in argonisiertem Wasser aufgenommen und durch Kieselgur unter Argon durch eine P3-Fritte filtriert. Nach Zugabe einer gesättigten wässr. Lösung von NEt_4Br , wurde das Rohprodukt in DCM umkristallisiert und das Lösungsmittel entfernt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnten nicht umgesetztes **33** und NEt_4Br nicht vollständig abgetrennt werden. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel oder Aluminiumoxid ist aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung **88** nicht möglich. Die analytischen Daten geben Hinweise auf eine erfolgreiche Darstellung von **88** als gelben Feststoff. Im IR-Spektrum des Chromcarbenkomplexes liegen starke Carbonylbanden vor. Die Banden liegen im Spektrum bei einer Wellenzahl von 1992 cm^{-1} und 1945 cm^{-1} . Eine eindeutige Zuordnung zu einer Chrom- oder Eisen-CO-Bindung kann nicht vorgenommen werden. Die NMR-Daten (^1H und ^{13}C) bestätigen die vorgeschlagene Konstitution der Verbindung **88**, die in einer Ausbeute von 10% dargestellt werden konnte. Ausgehend von dieser Verbindung sollte es in Zukunft möglich sein, weitere funktionalisierte bimetallische Alkoxy-carbenkomplexe darzustellen. Abbildung 3 veranschaulicht einige interessante zukünftige Zielcarbenkomplexe. Die Verbindung **90** könnte hinsichtlich einer intramolekularen DÖTZ-Reaktion untersucht werden. Der chirale Carbenkomplex **89** beansprucht hinsichtlich asymmetrischer Cyclopropanierungen erhebliches Interesse.

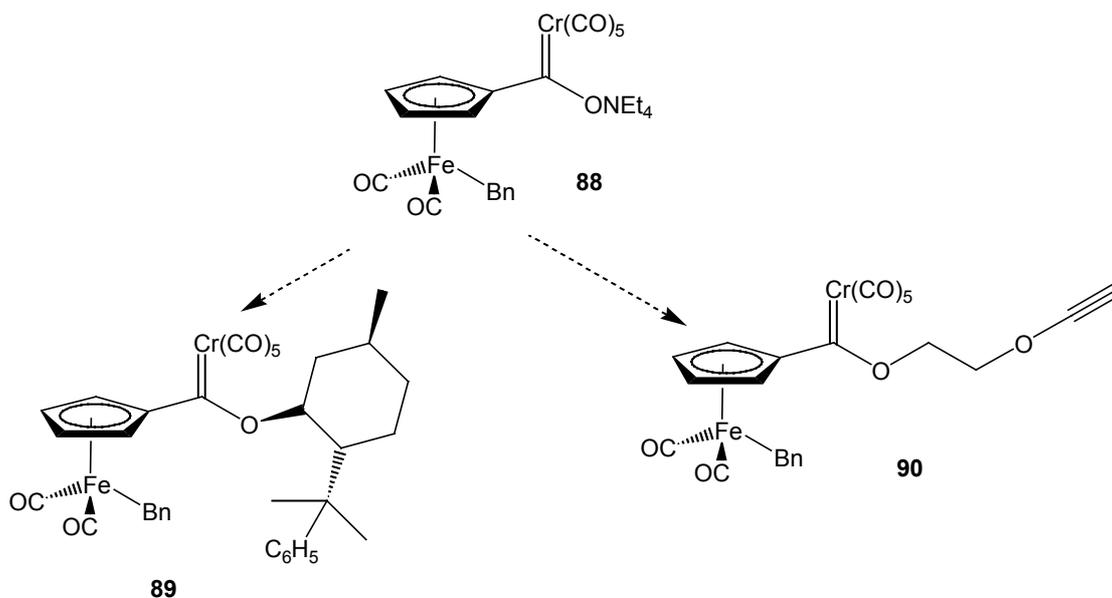
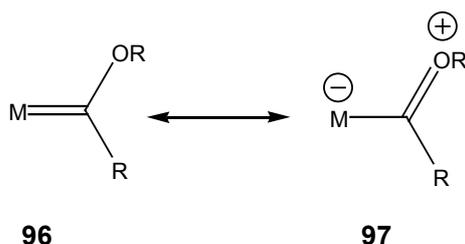


Abb. 3: Carbenkomplex-Targets des FISCHER-Typs.

keine Ringdeprotonierung erzielt werden. Es erfolgte keine Rückgewinnung des Startmaterials, nur eine Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten.

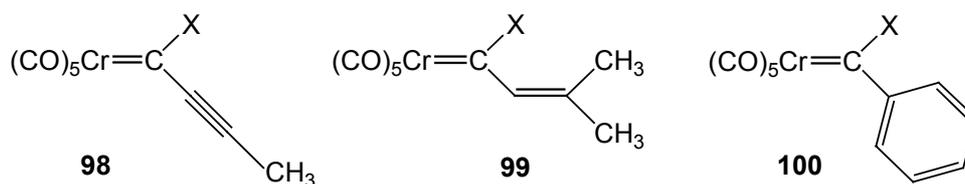
2.11 Reaktionsmöglichkeiten heterobimetallischer FISCHER-Carbenkomplexe

Bei FISCHER-Carbenkomplexen handelt es sich um koordinativ gesättigte Metall(0)- d^6 -Komplexe. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt, dass neben dem Carben noch Liganden mit guten π -Akzeptoreigenschaften vorhanden sind und dass am Carbenkohlenstoffatom Substituenten mit π -Donoreigenschaften gebunden sind. In Reaktionen verhält sich das Carbenkohlenstoffatom als ein Elektrophil. Bei diesen Carbenkomplexen gibt das gefüllte sp^2 -Orbital des Carbens Elektronen an das Metall ab und bildet eine σ -Bindung. Gleichzeitig werden Elektronen vom Metall an das leere p-Orbital unter Bildung einer Rückbindung abgegeben. Es entsteht eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung. Elektronen aus den freien Elektronenpaaren des Heterosubstituenten können in das p-Orbital des Carbenkohlenstoffs übernommen werden, und es entsteht eine Heteroatom-Kohlenstoff-Doppelbindung. Der Bindungsgrad der Metall-Kohlenstoff-Bindung liegt im Mittel der beiden Resonanzformeln **96** und **97**.



Wegen des stark elektronenziehenden Charakters der CO-Liganden, der eine Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung bewirkt, können FISCHER-Carbenkomplexe je nach Heteroatom am Carbenzentrum als Analoga von Carbonsäureestern, Thioestern oder Amiden angesehen werden. Einige der typisch esteranalogen Merkmale sind die ausgeprägte α -CH-Acidität und die nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus verlaufenden nucleophilen Substitutionen am Carbenkohlenstoff durch Amide, Thiole, Alkohole und Alkyllithium-Verbindungen.

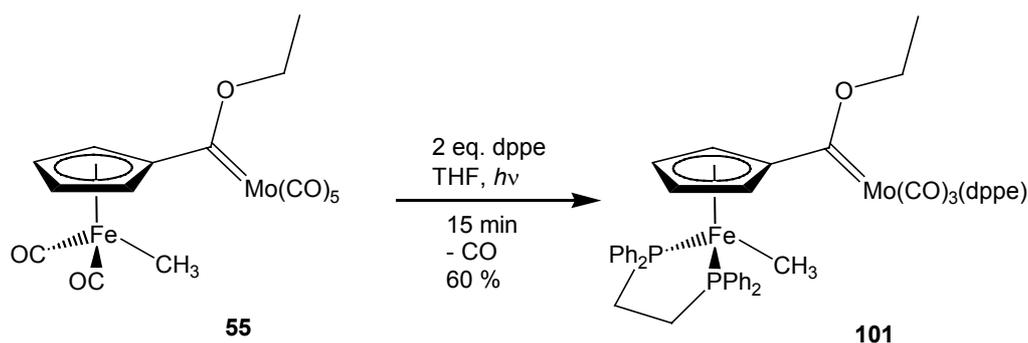
Dementsprechend werden auch dem Carbenzentrum benachbarte Mehrfachbindungen wie in den Komplexen **98**, **99** und **100** für den Angriff von Nucleophilen aktiviert.^[63]



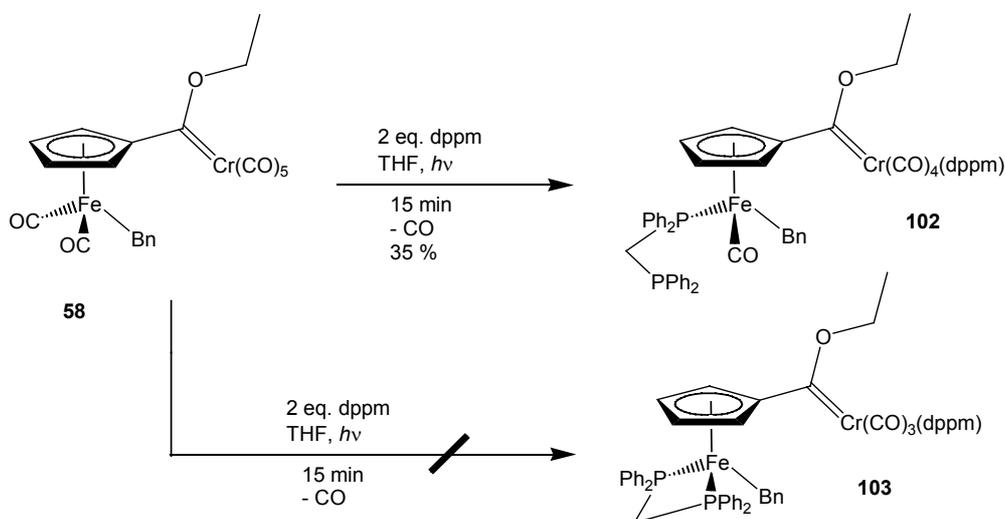
Besonders vielseitig sind die nucleophilen Additionen an die Dreifachbindung von Alkynylcarbenkomplexen^[63] **98**, bei denen α -Alkenylcarbenkomplexe **99** entstehen. Im Gegensatz zu Komplexen **98**, deren Reaktionen von der starken Polarisierung der Dreifachbindung dominiert werden, spielt bei den Komplexen **99** und den analogen Arylcarbenkomplexen **100** immer auch das Metallzentrum eine Rolle, das künftige Reaktionspartner koordinieren oder reaktive Intermediate durch Koordination stabilisieren kann. Im Falle eines heterobimetallischen FISCHER-Carbenkomplexes weist dieser weitere besondere Eigenschaften aufgrund der Beteiligung eines weiteren Metalls und dessen Liganden auf. Diese Reaktivität ermöglicht eine Vielzahl von Transformationen, die für die bimetallichen Carbenkomplexe in dieser Arbeit untersucht wurden.

2.12 Reaktionen an den Metallen: Ligandenaustausch

Der Austausch eines CO-Liganden gegen ein tertiäres Phosphin führt zu einem neuen Typ von Carbenkomplex mit veränderten elektronischen und chemischen Eigenschaften. Ein solcher Austausch kann entweder thermisch oder photochemisch durchgeführt werden. Im Falle der bimetallichen Carbenkomplexe sind beide Metalle zu diesem Ligandenaustausch befähigt. BEHRENDT zeigte den Ligandenaustausch an beiden Metallen, als er **55** mit zwei Äquivalenten Diphenylphosphinoethan (dppe) in THF in einer Tauschschichtapparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe und einem Quarzfilter 15 Minuten bestrahlte.^[32]



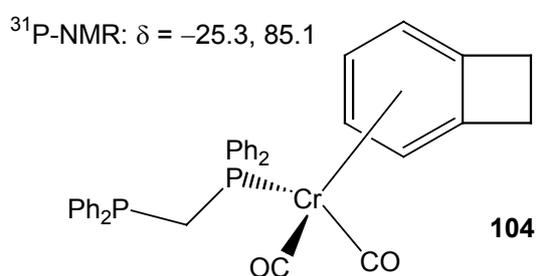
Mit dieser Reaktion konnte gezeigt werden, dass beide Metalle in der Lage sind ihre CO-Liganden gegen zweizählige Diphosphine zu **101** auszutauschen. Im Falle des Austausches am Carbenmetall geht man davon aus, dass in einem geschwindigkeitsbestimmenden vorgelagerten Schritt die Dissoziation eines *cis*-ständigen CO-Liganden des Molybdäns erfolgt. Dies steht in Einklang mit entsprechenden Aussagen aus der IR-Spektroskopie und Dipolmessungen, wonach der Carbenligand einen weitaus stärkeren Donor- als Acceptorcharakter besitzt, und daher die eine CO-Gruppe in *trans*-Stellung durch den höheren Rückbindungsanteil stärker als die vier übrigen *cis*-ständigen CO-Liganden an das Metallzentrum gebunden sein soll. Konsequenterweise muss eine Metall-*cis*-CO-Bindung leichter dissoziieren. Im nachfolgenden Schritt wird der durch die Dissoziation entstandene 16-Elektronenkomplex durch die Anlagerung des Phosphins elektronisch abgesättigt. Bei der Umsetzung von **58** mit zwei Äquivalenten Diphenylphosphinomethan (dppm) in THF zeigte sich die Bildung eines dunkelgrünen Produktes.



Die vorliegenden analytischen Daten stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution des Komplexes **102**. Im IR-Spektrum des Chromcarbenkomplexes liegen drei starke Carbonylbanden vor. Eine intensive, scharfe Bande bei einer Wellenzahl von 2054 cm^{-1} kann eindeutig einer Chrom-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine weitere CO-Absorptionsbande kann bei 2000 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine Fe-CO-Bande. Eine weitere breite Bande liegt bei 1911 cm^{-1} . Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in C_6D_6 zeigen für die dppm-substituierten Komplexe charakteristische Kopplungsmuster.

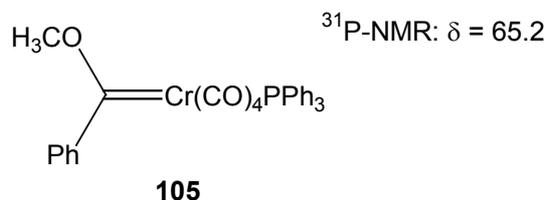
Die aufschlussreichsten Informationen über die angenommene Konstitution – beide zweizähligen Phosphorliganden sind nur über ein P-Atom an die jeweiligen Metalle koordiniert – zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum. Man erkennt in dem Spektrum vier Signale mit $\delta = -25.2$ (d, $J_{\text{P-P}} = 49.1\text{ Hz}$), -24.8 (d, $J_{\text{P-P}} = 100.9\text{ Hz}$), 49.0 (d, $J_{\text{P-P}} = 100.8\text{ Hz}$) und 71.5 (d, $J_{\text{P-P}} = 48.2\text{ Hz}$). Dies bedeutet, dass sich im Vergleich zu dem Molybdän-Komplex **101** mit dppe als Liganden am Eisenatom kein Metalladiphosphacyclus ausbildet. Es müsste sich im Falle der Verwendung von dppm als Ligand ein Metalladiphosphacyclobutan ausbilden, das auf Grund seiner Ringspannung nicht begünstigt ist. Dies beobachtet man auch am Chromcarbenzentrum. An dieser Stelle bildet sich kein cyclisches System aus, und der zweizählige Ligand ist nur einfach koordiniert. Dies geht mit der Generierung eines Chiralitätszentrums am Eisenatom einher.

Die geschilderte unbegünstigte Situation (Ringspannung) am Metallzentrum konnte auch bei $[\eta^1\text{-Bis(diphenylphosphanyl)methan}]\text{dicarbonyl}(\eta^6\text{-benzocyclobuten})\text{chrom}$ (**104**), synthetisiert in der Arbeitsgruppe BUTENSCHÖN, beobachtet werden.^[64]

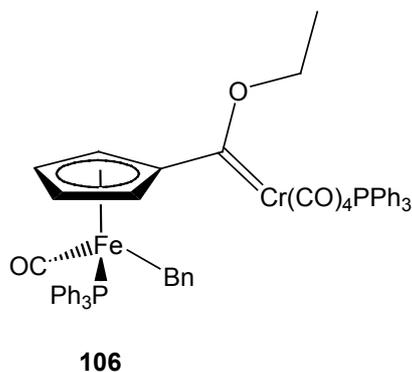


Man erkennt im ^{31}P -Spektrum (aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$) der Verbindung **104** zwei Signale mit $\delta = -25.3$ (d, $J_{\text{P-P}} = 76\text{ Hz}$) und 85.1 (d, $J_{\text{P-P}} = 76\text{ Hz}$). Die relativen Lagen

der ^{31}P -Signale spiegeln in etwa die Situation der Verbindung **102** wieder. Auch bei der literaturbekannten Verbindung Tetracarbonyl(triphenylphosphan)[(methoxy)(phenyl)methylen]chrom(0) (**105**) liegt das Phosphorligandensignal im ^{31}P -Spektrum (aufgenommen in CDCl_3) bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 65.2$ (s).^[65]



Des Weiteren wurde auch Triphenylphosphin mit **58** photochemisch zur Reaktion gebracht. An beiden Metallen findet der Austausch jeweils eines Liganden statt und man erhält demnach zentrale Chiralität am Eisenatom des Halbsandwichkomplexes. Die erhaltenen IR- und Massenspektrometrie-Daten (FAB) bestätigen die vorgeschlagene Konstitution der nicht literaturbekannten Verbindung **106**. Anhand der spektroskopischen Daten der Verbindung **106** kann keine eindeutige Aussage über die Stellung des Phosphan-Liganden (*cis* oder *trans* zum Carben-Liganden) getroffen werden. Untersuchungen bezüglich dieser Zuordnung stehen zurzeit noch aus.



2.13 Reaktionen am Carben-Komplex: DÖTZ-Reaktion

Eine für die organische Synthese wichtige thermische Reaktion ist die Umsetzung von α,β -ungesättigten Alkoxy-carben-Komplexen mit Alkinen zu Hydrochinonderivaten, die als DÖTZ -Reaktion bezeichnet wird.

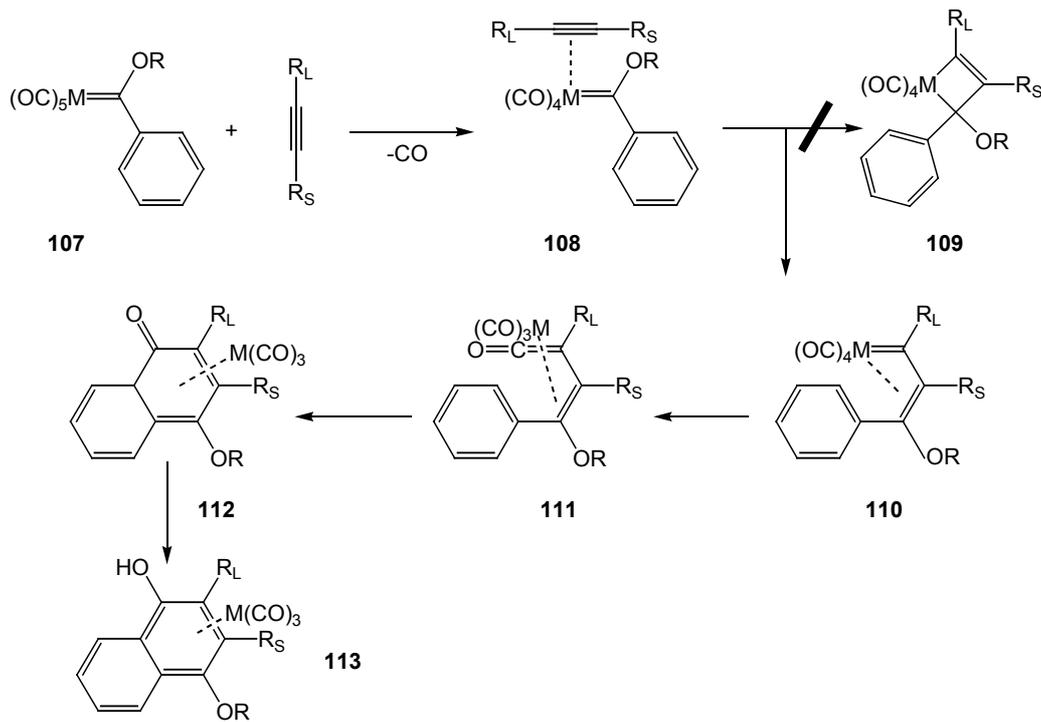
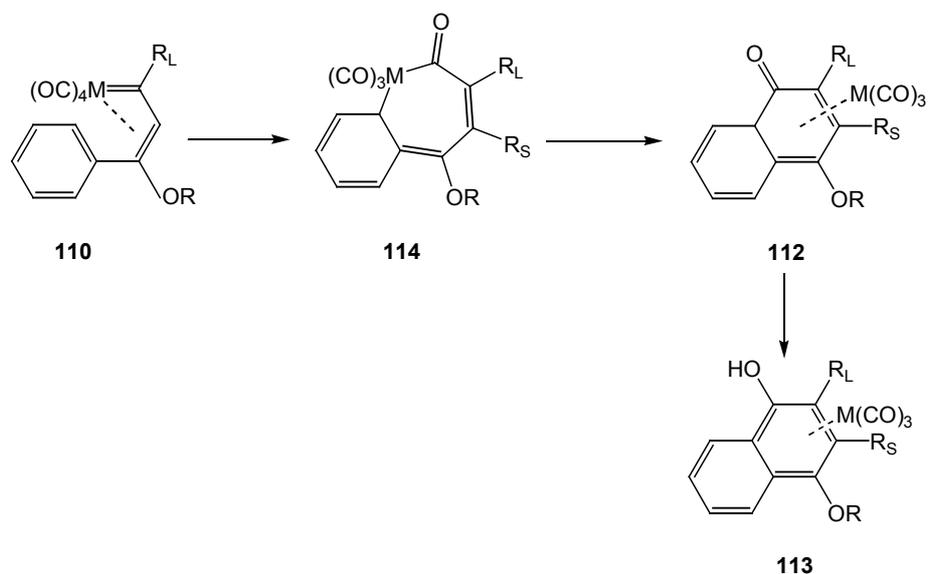


Abb. 4: Mechanismus der DÖTZ-Reaktion (Substituent R_L größer als R_S).

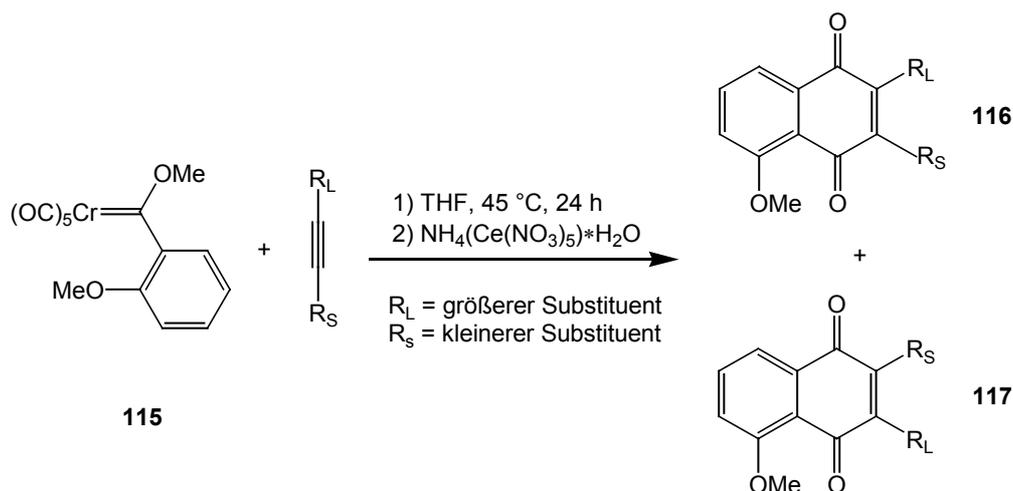
Das Prinzip der klassischen DÖTZ-Reaktion wird in Abbildung 4 dargestellt.^[66,69] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Dissoziation eines zum Carbenrest *cis*-ständigen Carbonylliganden. Ein Alkin kann nun an den ungesättigten Metallkomplex zu **108** koordinieren und in die Metall-Kohlenstoff-Bindung insertieren. Auf die Insertion folgt die Bildung des Komplexes **111**. Aus diesem entsteht ein komplexiertes Cyclohexadienon **112**, das zu einem *para*-Alkoxyphenol **113** tautomerisiert. Der ursprünglich angenommene Weg über das Metallacyclobuten **109** wurde von HOFMANN anhand von Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen als ungünstig erkannt.^[67] CASEY dagegen nahm an, dass **110** zu einem Metallacycloheptadienon cyclisiert und durch Carbonyl-Insertion das 7-Metallacycloheptadienon **114** bildet, welches nach reduktiver Eliminierung zu **112** führt.^[68] Für den Reaktionsverlauf nach DÖTZ

spricht die Isolierung der Alkenyl-Keten-Komplexe **111** und **112** bei bestimmten Reaktionen von FISCHER-Carbenkomplexen mit Alkinen. Gegen den Vorschlag von CASEY spricht die Tatsache, dass 5-Metalla-1,3-cyclohexadiene ohne CO-Insertion das Metallkomplexfragment durch reduktive Eliminierung abspalten und Cyclopentadien liefern.



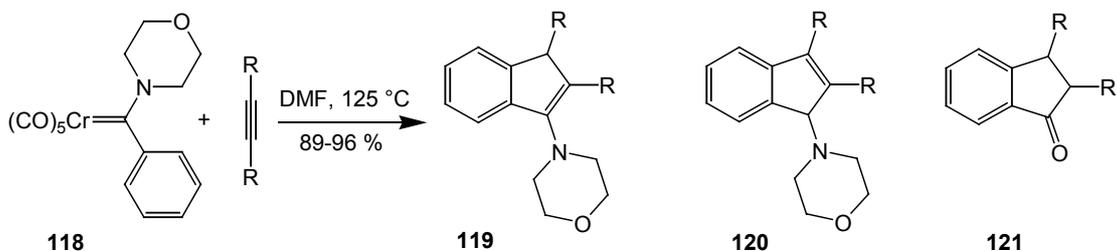
Die DÖTZ-Reaktion toleriert eine Reihe von Substituenten am Arylrest und auch Heteroarylcarben-Komplexe mit Furan-, Thiophen- oder Pyrrolresten gehen diese Reaktion ein.^[69] Sie hat sich bei der Synthese von Naturstoffen, die Phenole und Chinone als Strukturelemente enthalten, bewährt. So publizierte BOGER 1995 die Synthese des Fredericamycin A, indem er das Hauptgerüst dieses Naturstoffes mit Hilfe einer DÖTZ-Reaktion aufbaute.^[70] Diese Synthese zeigt eindrucksvoll die hohe Toleranz der DÖTZ-Reaktion gegenüber funktionellen Gruppen und die Effektivität hinsichtlich der C-C-Bindungsknüpfung.

Auch die Regioselektivität der DÖTZ-Reaktion wurde ausführlich untersucht. Während bei der Cocyclisierung mit terminalen Alkinen fast ausschließlich das Regioisomer gebildet wird, bei dem der größte Rest dem C-Atom des inserierten Carbonylliganden benachbart ist, wird bei Reaktionen mit internen Alkinen von **115** eines der beiden denkbaren Regioisomere **116** bzw. **117** allenfalls mit mäßiger Selektivität bevorzugt gebildet.^[69,71]

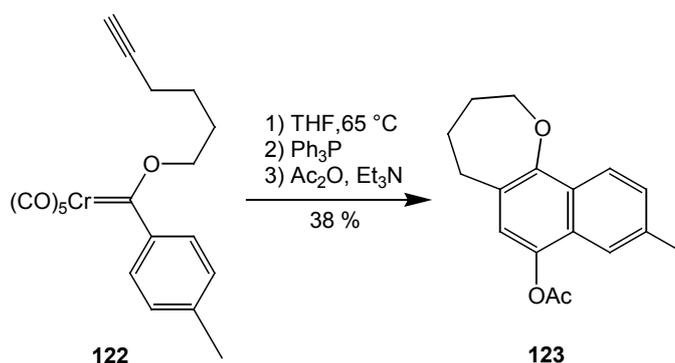


Heteroatom- und donorsubstituierte Alkenylcarben-Komplexe weichen in ihren Reaktionen mit Alkinen stark von der DÖTZ-Reaktion ab. Während aus Alkenylcarben-Komplexen Hydrochinonderivate entstehen, sind die Aminosubstituierten-Zwischenstufen nicht in der Lage, CO zu insertieren.

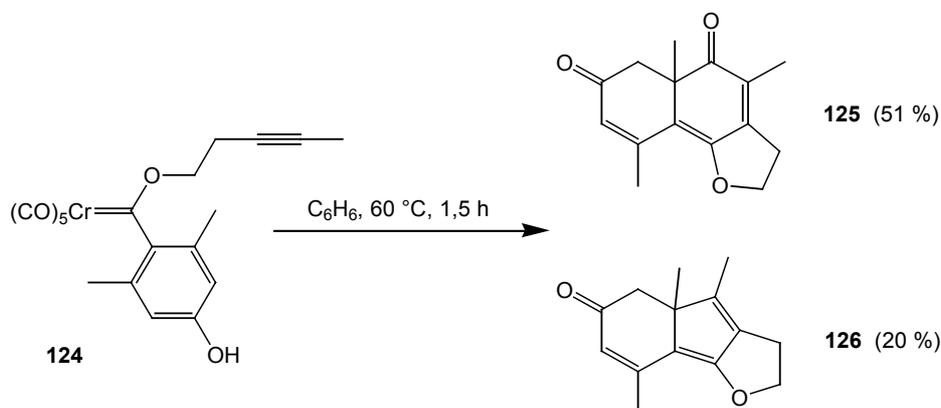
YAMASHITA zeigte, dass der Morpholino(phenyl)carben-Komplex **118** mit symmetrisch substituierten Alkinen in sehr guten Gesamtausbeuten ausschließlich die Indenderivate **119** und **120** sowie **121** ergibt.^[72]



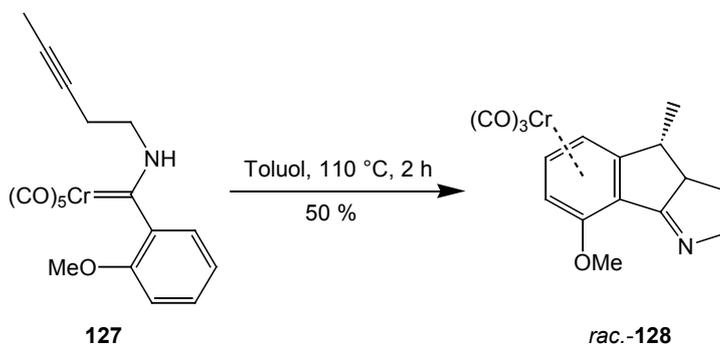
Die intramolekulare Variante der DÖTZ-Reaktion wurde bisher nur wenig untersucht. Der Komplex **122** mit einem über den Alkoxy substituenten gebundenen 5-Hexinyl-Rest bildet **123** in 38% Ausbeute. Weder zugesetztes 1-Hexin noch Diphenylacetylen konnten die intramolekulare Reaktion verhindern oder beeinflussen.^[73]



Eine deutlich bessere Ausbeute ergibt die intramolekulare Cycloaddition des Komplexes **124**.^[96] Dabei wird neben der formalen DÖTZ-Reaktion **125** auch das Indenderivat **126**, resultierend aus einer formalen [3+2]-Cycloaddition, erhalten.

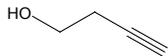
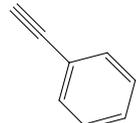
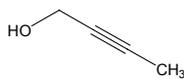
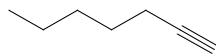


Analog dazu wurde die intramolekulare Überführung des (Alkinylamino)carben-Komplexes **127** in das Benzotetrahydroazapentalen-Derivat **128** durch Erhitzen auf 110 °C durchgeführt.^[96]



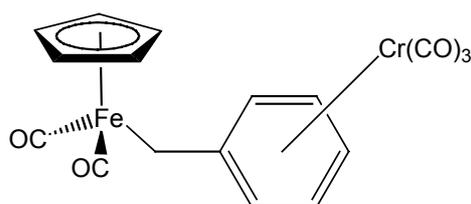
Um zu überprüfen, ob die dargestellten bimetalischen Carbenkomplexe eine zur DÖTZ-Reaktion analoge Reaktion eingehen, wurde der Chromcarbenkomplex **58** mit verschie-

denen Alkinen umgesetzt. Eine erfolgreiche Synthese würde den Zugang zu bimetallic Indenylkomplexen ermöglichen. In Vorversuchen konnte BEHRENDT bei der Umsetzung von **31** mit 3-Hexin ein neues Produkt dünn-schichtchromatographisch detektieren. Eine Isolierung und Charakterisierung gelang jedoch nicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden weitere Bemühungen unternommen, die DÖTZ-Reaktion für diese bimetallic Komplexe zu realisieren (s. Tab. 10). Grundsätzlich wurde für die Reaktionen zur Standardisierung **58** als Metallcarbenkomplex eingesetzt.

Alkin	Lösungsmittel	Temperatur [°C]
Tolan	Bu ₂ O	80
	THF	66-67
	THF	66-67
	THF	66-67
	THF	66-67
	THF	66-67

Tab. 10: DÖTZ-Reaktion mit verschiedenen Alkinen.

In allen durchgeführten Reaktionen konnte keine Produktbildung erzielt werden. Es erfolgte entweder eine Zersetzung des eingesetzten Eduktes oder der vollständige Verlust der Carbenfunktionalität unter Spaltung der C-C-Bindung. Dieser Bindungsbruch konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur nicht beobachtet werden. Aussagen über den Mechanismus dieser Bindungsspaltung (z. B. Radikalmechanismus) sind aber rein spekulativ. Bei keinen der oben gezeigten Reaktionen konnte **58** zurückgewonnen werden. Nur in einem Fall konnte ein unerwartetes Reaktionsprodukt erhalten werden. Bei der Umsetzung mit Phenylacetylen wurden der bimetallic gelbe Komplex **129** in Spuren und **33** isoliert.



129

Aufgrund der geringen Menge und der Empfindlichkeit der Substanz konnten die spektroskopischen Untersuchungen nicht vollständig durchgeführt werden. Die vorliegenden analytischen Daten stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution. Im IR-Spektrum des Komplexes liegen starke Carbonylbanden vor. Eine intensive, scharfe Bande bei einer Wellenzahl von 2001 cm^{-1} kann eindeutig einer Eisen-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine weitere sehr breite CO-Absorptionsbande kann bei 1951 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine weitere Fe-CO-Bande. Zwei weitere Banden liegen bei 1867 cm^{-1} und 1867 cm^{-1} , die Cr-CO-Banden zugeordnet werden können. Im Massenspektrum erkennt man den $[M^+]$ -Peak 404 und das Fragmentierungsmuster mit $[M^+-2CO]$, $[M^+-3CO]$, $[M^+-4CO]$, $[M^+-5CO]$, $[Fe^+]$ und $[Cr^+]$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in $[D_6]$ -Aceton zeigt bei $\delta = 3.7$ die FeCH_2 -Gruppe, bei $\delta = 86.1$ die identischen Cyclopentadienylkohlenstoffe und zwischen $\delta = 89.3$ und $\delta = 95.8$ die aromatischen komplexierten Kohlenstoffe. Eine Zuordnung des *ipso*-Kohlenstoffs des Aromaten ist nicht eindeutig möglich. Bei $\delta = 216.7$ erkennt man die identischen FeCO s, bei $\delta = 234.9$ die CrCO s. Ihre Lagen entsprechen denjenigen bei strukturell analogen Arentricarbonylchromkomplexen. Im ^1H -NMR-Spektrum in $[D_6]$ -Aceton erkennt man die typischen Hochfeldverschiebungen für Protonen eines komplexierten Aromaten. Die Verbindung erweist sich als sehr instabil und kann nicht über längere Zeit gelagert werden.

Es stellt sich nun die Frage, wie es aus mechanistischer Betrachtung zu dieser Produktbildung kommen konnte. Abbildung 5 zeigt zwei mögliche Wege zur Darstellung von **129**. Einerseits könnte eine thermische Zersetzung von **58** in Gegenwart von THF als Lösungsmittel zur Bildung von $\text{THFCr}(\text{CO})_5$ führen, das seinerseits ein gutes Komplexierungsreagenz darstellt. Dieses THF-Adukt entsteht auch bei der Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit einer THF/ Bu_2O -Mischung (1:10) und findet so bei vielen

Komplexierungen Anwendung.^[76] Andererseits besteht die Möglichkeit, dass in einem ersten Schritt eine Präkoordination des Aromaten an den Carbenliganden zu **130** stattfindet. Eine anschließende Zersetzung könnte dann zu dem diesem Produkt führen.

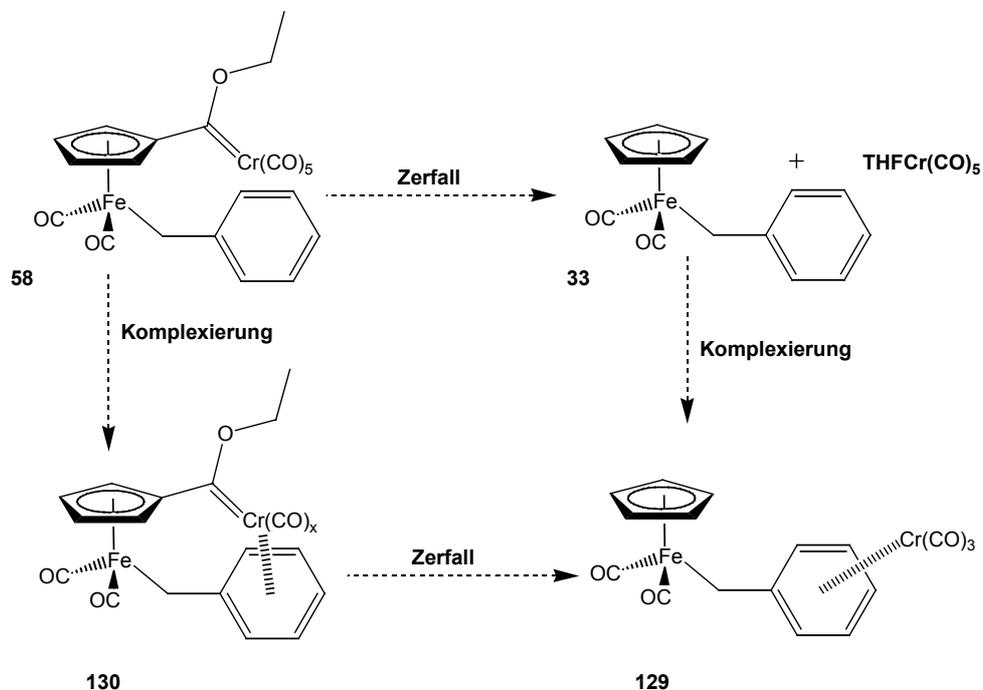
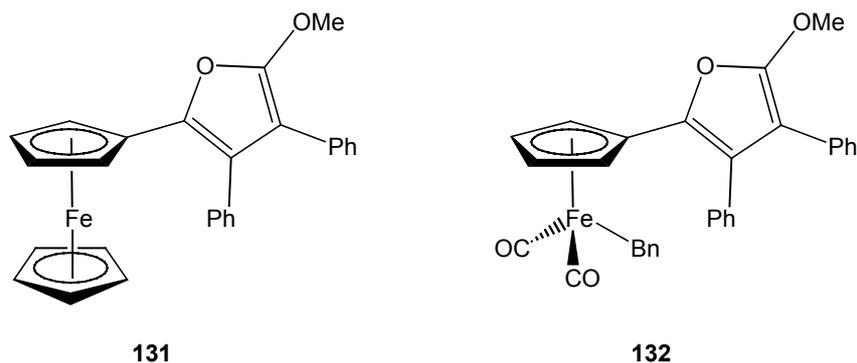


Abb. 5: Mechanistische Betrachtungen.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass es nicht möglich war, die typischen DÖTZ-Produkte oder Intermediate zu erhalten.

Auch die Resultate aus der Ferrocencarbenchemie konnten nicht transferiert werden. Wenn man unter Standardbedingungen Ferrocenylcarben-Komplex mit Tolan umsetzt, stößt die Benzoannellierung an ihre Grenzen.^[77] DÖTZ isolierte dabei ausschließlich das Furanderivat **131** in 45% Ausbeute. Furane dieses Typs wurden zum Teil auch bei anderen DÖTZ-Reaktionen als Haupt- und Nebenprodukte beobachtet.



Markierungsversuche von WULFF mit einem $(^{13}\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragment zeigen, dass das alkoxy-substituierte C-Atom im Furan aus einem Carbonylliganden stammt.^[78] Das strukturell analoge Produkt **132**, resultierend aus einer Reaktion von **58** mit Tolan, konnte bei den durchgeführten Transformationen nicht isoliert werden.

2.14 Reaktionen am Carben-Komplex: Cyclopropanierung

Eine der ältesten synthetisch genutzten Reaktionen von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Carbenkomplexen ist die Cyclopropanierung elektrophiler Alkene.^[69,79] Die Reaktion wird durch einfaches Erwärmen eines Gemisches des Carbenkomplexes und des Olefins durchgeführt. Es wird der in Abbildung 6 und 7 gezeigte Mechanismus angenommen.

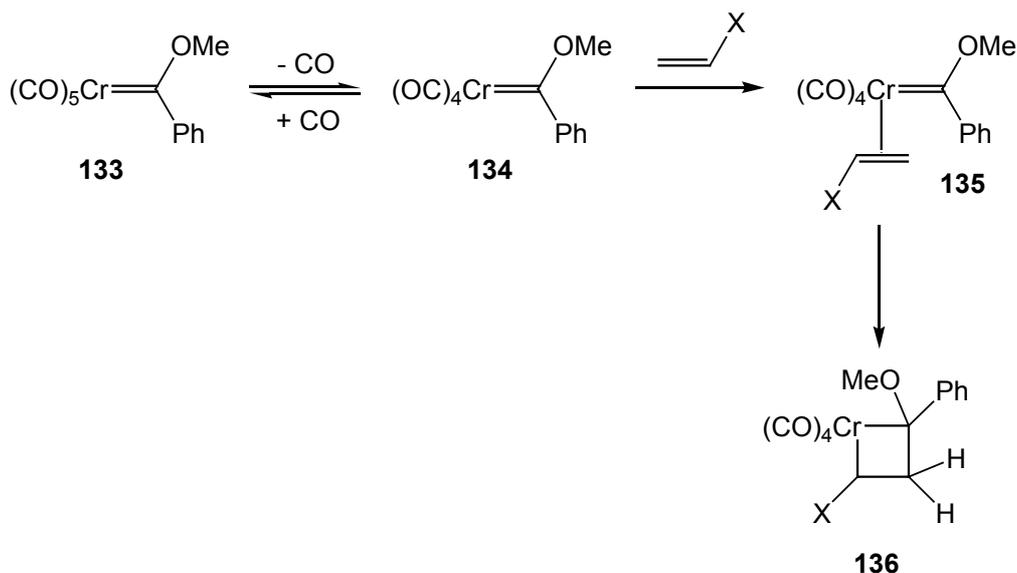


Abb. 6: Cyclopropanierung ($X = \text{CN}$ bzw. OR).

Der einleitende Schritt dieser Reaktion ist die Dissoziation eines zum Carbenrest *cis*-ständigen Carbonylliganden des Komplexes **133**. Dadurch kann an den koordinativ ungesättigten Komplex **134** ein Alken zu **135** koordiniert werden. Die nachfolgende formale [2+2]-Cycloaddition an die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung liefert ein Metallacyclobutan **136**, wobei der Substituent X (s.u.) in α - oder β -Stellung zum Metall eingeführt wird.

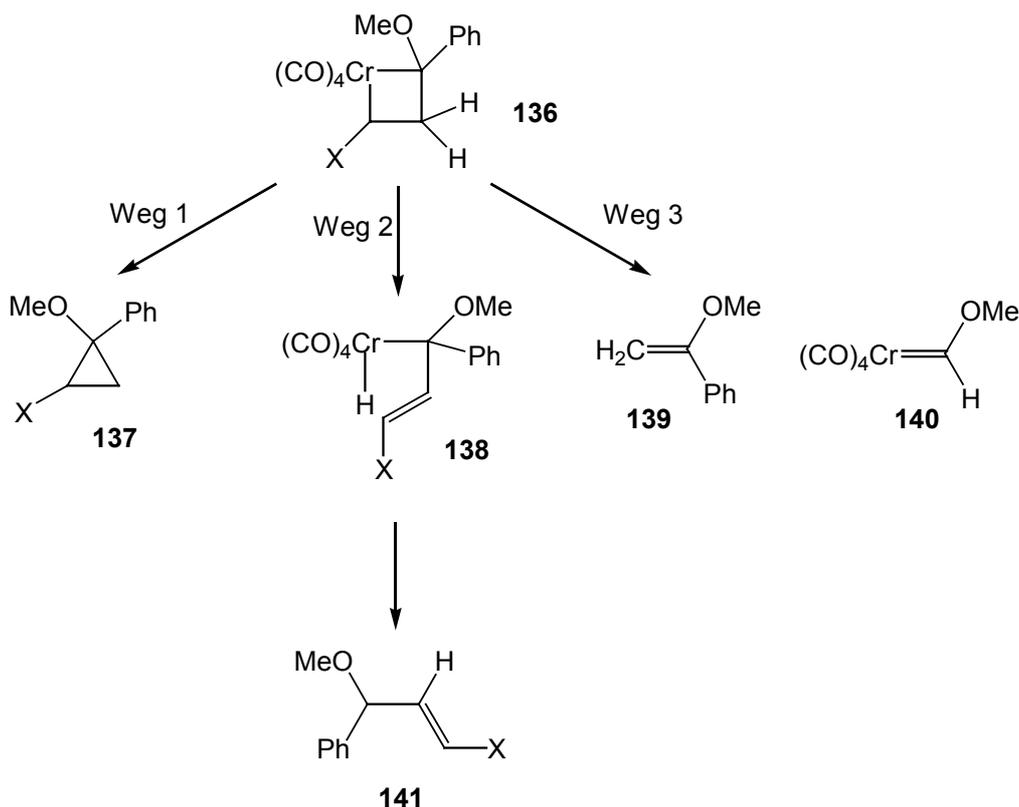


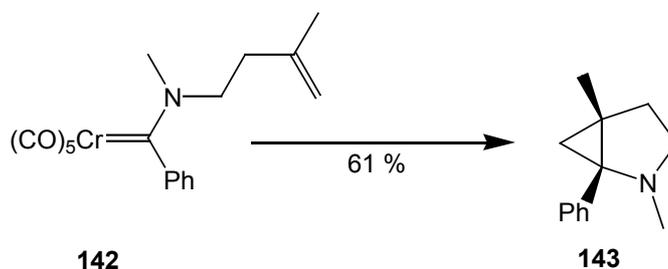
Abb. 7: Cyclopropanierung (X = CN bzw. OR).

Durch reduktive Eliminierung (Weg 1) gelangt man schließlich zum Cyclopropan **137**. Die Entstehung der beobachteten Nebenprodukte **139**, **140** und **141** lässt sich, ausgehend vom Metallacyclobutan-Intermediat, durch eine β -Hydrid-Eliminierung mit anschließender reduktiver Eliminierung (Weg 2) oder eine Olefin-Metathese (Weg 3) erklären. Im Gegensatz zur Cyclopropanierung, die nur mit elektronenarmen Alkenen abläuft, wird die Metathese nur bei der Umsetzung elektronenreicher Olefine bevorzugt, da dabei heteroatomstabilisierte Carbenkomplexe **140** gebildet werden.^[79]

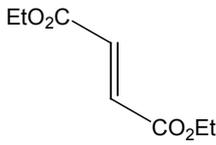
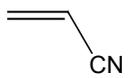
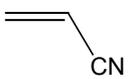
Die Reaktion von FISCHER-Carbenkomplexen mit elektronenarmen Olefinen ist metallspezifisch und verläuft unter Beteiligung der reaktiven Molybdän-Carbenkomplexe, wobei in der Regel nur Cyclopropane gebildet werden. Carbenkomplexe des Chroms liefern außer den Cyclopropanen geringe Mengen des β -Eliminierungsproduktes. Die Produktbildung lässt sich in diesem Fall durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. In polaren Donorlösungsmitteln wie Acetonitril und THF findet überwiegend die Cyclopropanierung statt, unpolare Lösungsmittel wie *n*-Hexan fördern die β -Eliminierung. Die sehr stabilen Wolfram-Carbenkomplexe erweisen sich als verhältnismäßig reaktionsträge und gehen überwiegend Metathesereaktionen ein.^[69,79]

Bei der Verwendung 1,2-disubstituierter Alkene spiegelt sich die Konfiguration des Alkens im Produkt der Cyclopropanierung wieder. Die Diastereoselektivitäten sind jedoch fast immer schlecht. Meistens entstehen Diastereoisomerengemische im Verhältnis 1:1, in seltenen Fällen im Verhältnis 3:1 zugunsten der *trans*-Verbindung. Besonders bei den reaktiven Molybdän-Carbenkomplexen ist keinerlei Selektivität zu beobachten, so dass man die *cis*- und *trans*-Verbindungen im Verhältnis 1:1 erhält.

Im Gegensatz zu elektronenreichen und elektronenarmen Alkenen findet mit einfachen aliphatischen Alkenen keine intermolekulare Cyclopropanierung statt. Ist das Alken jedoch ein Bestandteil der Alkoxygruppe benachbart zum Carbenkohlenstoffatom, so kann die Reaktion auch mit nichtaktivierten Carbenen verlaufen, in diesem Fall jedoch intramolekular.^[80] Diese Tatsache wird nicht nur zur Synthese cyclopropanierter Tetrahydrofurane, sondern auch zur Herstellung von Pyrrolidinderivaten **143** aus **142** genutzt.^[69,81]



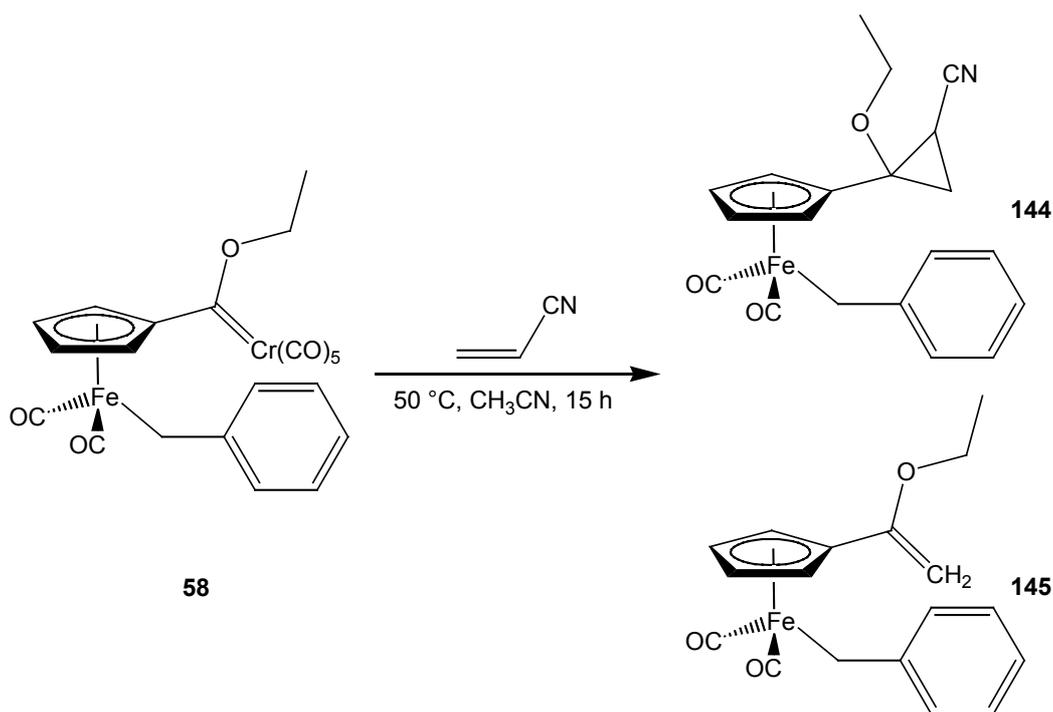
Um zu überprüfen, ob die dargestellten bimetalischen Carbenkomplexe eine Cyclopropanierungsreaktion eingehen, wurde **58** mit verschiedenen Alkenen umgesetzt, die in Tabelle 11 aufgeführt sind.

Alken	Lösungsmittel	T [°C]
	--	110
	THF	50
	CH ₃ CN	50

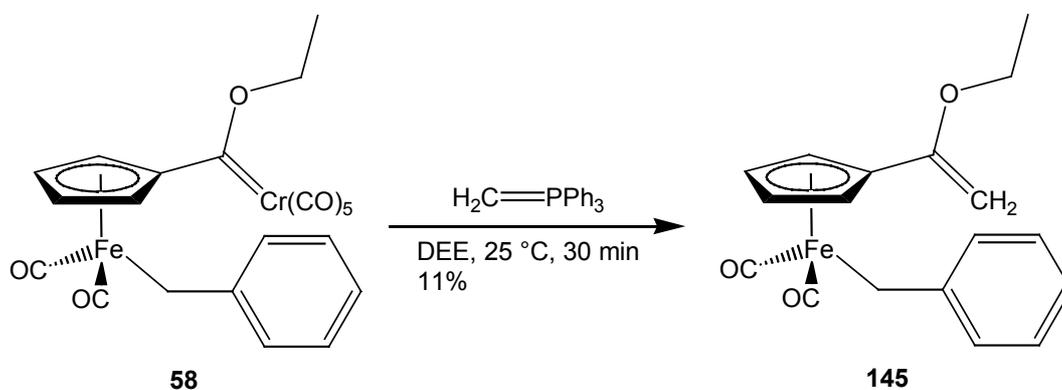
Tab. 11: Umsetzung **58** mit verschiedenen Alkenen.

Dabei wurde **58** z. B. ohne Lösungsmittel mit Fumarsäurediethylester bei 110 °C umgesetzt. Während der Reaktion wurde beobachtet, dass sich Chromhexacarbonyl abschied. Das überschüssige Diethylfumarat wurde abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Es konnten zwei Fraktionen erhalten werden, die spektroskopisch untersucht wurden. In der ersten Fraktion konnte **33** eindeutig als Zersetzungsprodukt der Reaktion nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Untersuchungen der zweiten Fraktion, die mit Essigester eluiert wurde, brachten keinen Erfolg. Es konnte kein Aufschluss über die Konstitution der Substanz erhalten werden. In einem weiteren Versuch wurde **58** mit Acrylnitril in THF als Lösungsmittel unter Argonatmosphäre versetzt und über Nacht unter Normaldruck bei 50 °C im Ölbad erwärmt. Da nach der säulenchromatographischen Reinigung keine Cyclopropanierung festgestellt werden konnte, wurde die Reaktion ein weiteres Mal durchgeführt, jedoch in einem Druck-Schlenkkolben, d.h. feiwerdendes Kohlenmonoxid oder Lösungsmittel-Dampf konnten nicht entweichen. Alle anderen Reaktionsbedingungen blieben dabei unverändert. Aber auch diese Reaktion brachte kein erfolgreiches Ergebnis. Nach diesen Versuchen zur Darstellung eines Cyclopropanes aus Acrylnitril als Alkenkomponente wurde das Lösungsmittel auf Acetonitril gewechselt, das die gebildete Zwischenstufe besser als THF koordinieren sollte. Die Umsetzung mit Acrylnitril erfolgte ebenfalls in einem Druck-Schlenkkolben bei 50 °C. Es wurde jedoch nur ein Produktgemisch erhalten, das durch

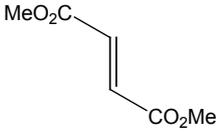
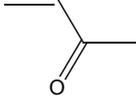
Säulenchromatographie nicht getrennt werden konnte. Analytische Daten ($^1\text{H-NMR}$ und IR) deuten auf Produkt **144** und **145** hin. In diesem Zusammenhang konnten auch selektive TOCSY-NMR-Experimente keine genauen Hinweise auf die Konstitution der Produkte des Gemisches liefern. Die Verbindung **145** konnte aus der Produktmischung durch Spektrenvergleich charakterisiert werden.



PFEIFER erhielt **145** bei der Umsetzung von **58** mit Methyltriphenylphosphoran in Diethylether bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ als Produkt einer WITTIG-Olefinierung.^[32] Carbenkomplexe können mit WITTIG-Reagenzien auf diese Weise zu Vinylethern, wie z. B. **145**, umgesetzt werden.



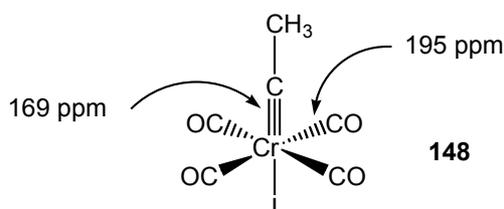
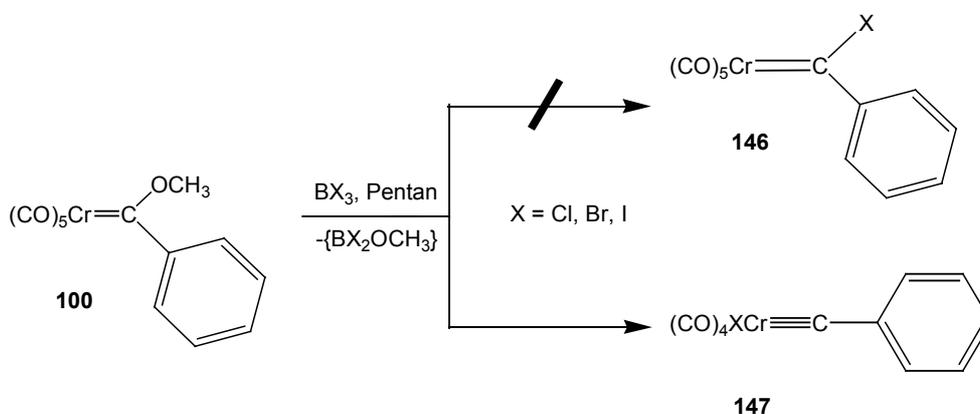
Des Weiteren wurde auch der Chromcarbenkomplex **61** mit verschiedenen Alkenen umgesetzt. Tabelle 12 veranschaulicht die durchgeführten Transformationen mit den jeweiligen funktionalisierten Alkenen, Lösungsmitteln und Versuchsparametern. In beiden Fällen konnte keine Produktbildung erreicht werden. Es erfolgte in diesen Fällen eine Zersetzung zu **33** und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ **32**. Diese Verbindungen konnten mit Hilfe der Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie eindeutig nachgewiesen werden.

Verbindung	Lösungsmittel	Temperatur
	THP	87-89 °C
	Et ₂ O	35 °C

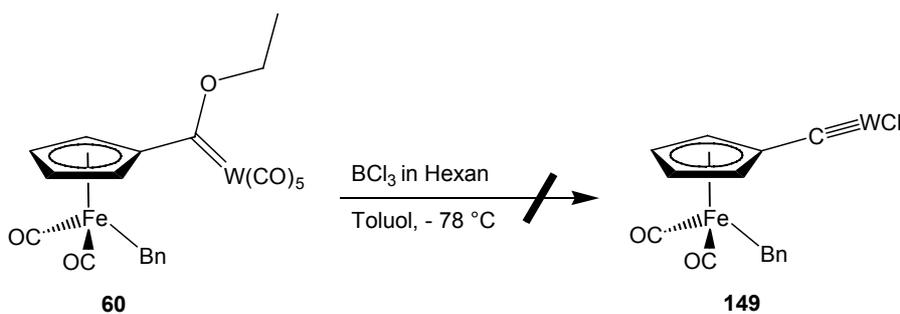
Tab. 12: Umsetzung **61** mit verschiedenen Alkenen.

2.15 Versuche zur Darstellung bimetallischer Carbinkomplexe

FISCHER synthetisierte 1973 den ersten Carbinkomplex, indem er einen Alkoxy-carbenkomplex in Pentan mit Bortrihalogeniden umsetzte. Er konnte mit Hilfe spektroskopischer Methoden eindeutig das Produkt **147** nachweisen. Die Bildung von **146** wurde nicht beobachtet. Gemäß der Analogie von Alken zu Carben nannte er diese neue Verbindung Carbin analog zu Alkin. Zudem konnte er durch Röntgenstrukturanalysen die Bindungslängen, Bindungswinkel und Struktur des Carbinkomplexes **148** aufklären.^[69,82]



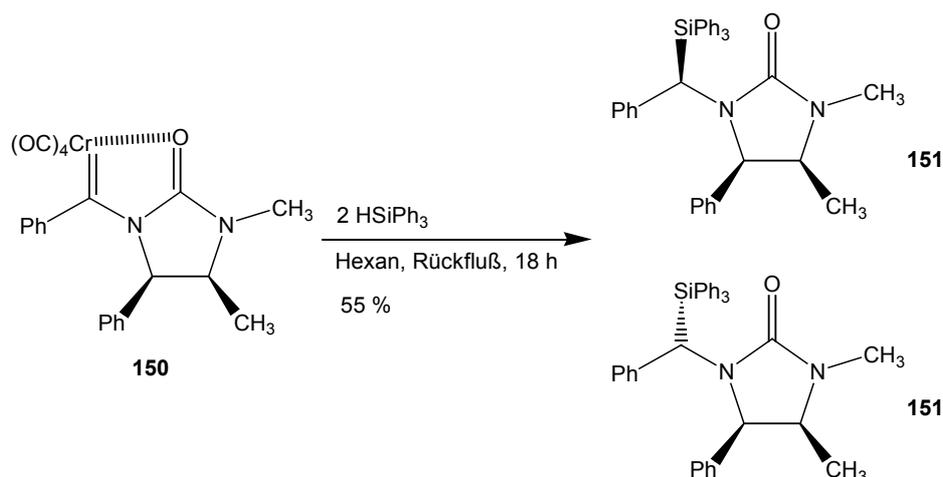
Des Weiteren gelang ihm die Synthese bimetallischer Carbinkomplexe, indem er Pentacarbonyl{[(ferrocenyl)methoxycarben}chrom(0) mit Elektronenmangel-Verbindungen wie BX_3 oder Al_2Br_6 umsetzte.^[83]



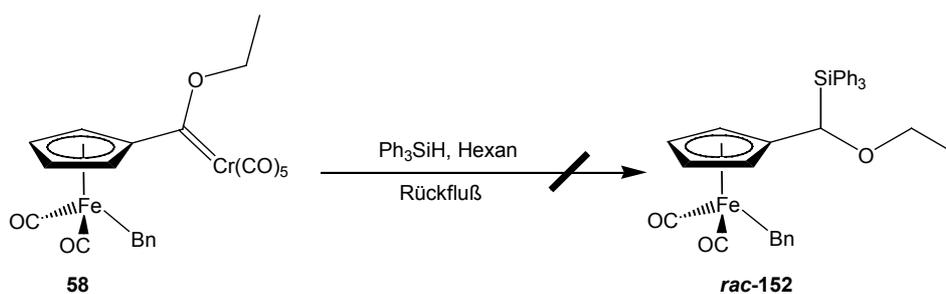
Gemäß obiger Syntheseroute wurde in dieser Arbeit **60** mit BCl_3 umgesetzt. Bei der Zugabe des BCl_3 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ verfärbte sich die Lösung schlagartig von orange rot nach schwarz. Das Rohprodukt wurde durch eine Fritte (G-3) gefüllt mit Kieselgur unter Luftausschluß filtriert und nach Trocknung spektroskopisch analysiert. Es konnte kein Zielprodukt **149**, weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch detektiert werden. Während der Reaktion hatte sich der Eduktkomplex **60** unter Einwirkung des Bortrichlorids vollständig zu nicht identifizierbaren Produkten zersetzt.

2.16 Umsetzung bimetallischer Carbenkomplexe mit Silanen

1998 veröffentlichte WULFF die asymmetrische Synthese von Stannanen und Silanen **151** bzw. **152** durch die Umsetzung chiraler Imidazolidinon-Carbenkomplexe wie z. B. **150** mit Hydriden der 4. Hauptgruppe.^[84]



Dementsprechend wurde in dieser Arbeit versucht, den bimetallischen Carbenkomplex **58** mit Triphenylsilan umzusetzen. Deshalb wurde **58** in Hexan mit 2 Äquivalenten Triphenylsilan erst bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h gerührt.



Es konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie kein neues Produkt detektiert werden. Deshalb wurde für weitere 8 h unter Rückfluss erhitzt, bis kein Edukt per DC mehr nachgewiesen werden konnte. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Es wurde lediglich der Zerfall des Eduktes unter Verlust der Carbenfunktion zu **33** nachgewiesen. Eine Produktbildung zu dem racemischen Komplex **152** konnte bei der durchgeführten Transformation nicht beobachtet werden.

2.17 Darstellung bimetallischer Aminocarbenkomplexe

Es gibt zwei gängige literaturbekannte Methoden zur Darstellung von Aminocarbenkomplexen: Syntheseweg 1 in Abbildung 8 beschreibt einen Zweistufen-Prozess, der von einer Generation eines Lithiumalkoholats **153** ausgeht, das durch die Umsetzung mit einem Tetraalkylammoniumhalogenid in einen Carbenkomplex umgesetzt wird. Dieses Ammoniumsalz wird mit Acetylhalogeniden zum reaktiven Acetylalkoholatkomplex **154** umgesetzt, welcher in situ mit einem Amin zum Aminocarbenkomplex **156** reagiert.^[85] Der Syntheseweg 2 zeigt die Aminolyse eines Alkoxy-carbenkomplexes **155** zu Aminocarbenkomplex **156**.

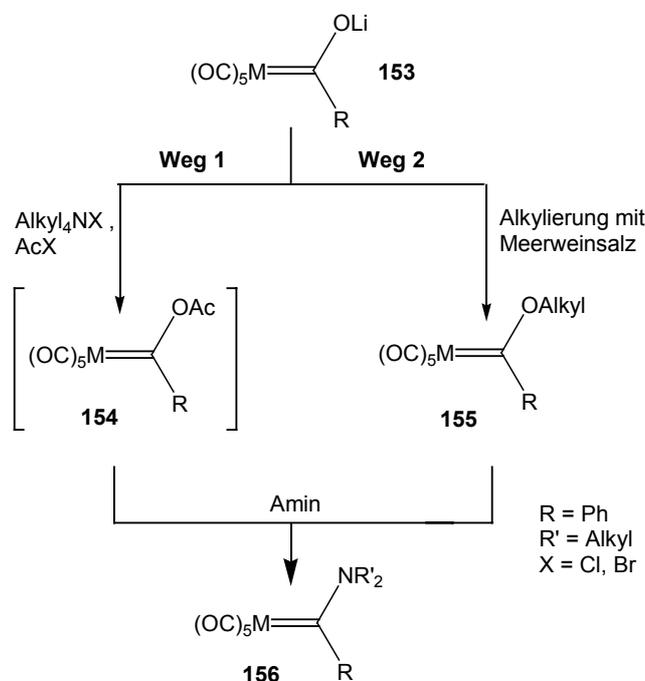
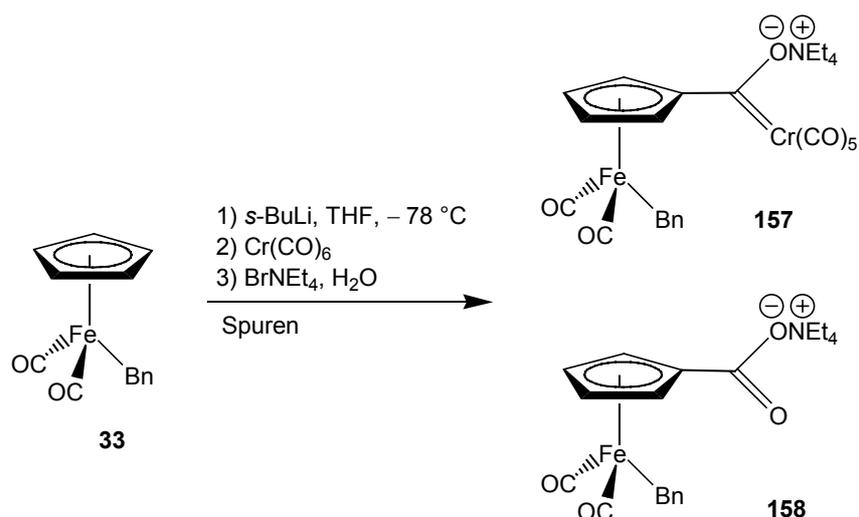


Abb. 8: Synthese von Aminocarbenkomplexen.

2.18 Darstellung bimetallischer Ammoniumsalze von FISCHER-Carbenkomplexen (Weg 1):

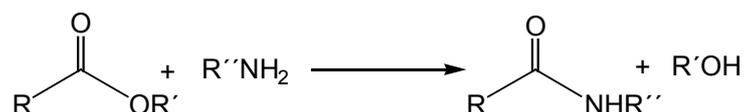
Der Komplex **33** wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Metallcarbonyl portionsweise hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt man die Lösung langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen und rührt noch weitere 30 min. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert, der Rückstand in argonisiertem Wasser aufgenommen und durch Kieselgur unter Argon mit Hilfe einer Fritte (G-3) filtriert. Nach Zugabe einer gesättigten wässr. Lösung von NEt_4Br und einstündigem Rühren wird das Wasser im Ölpumpenvakuum abkondensiert.



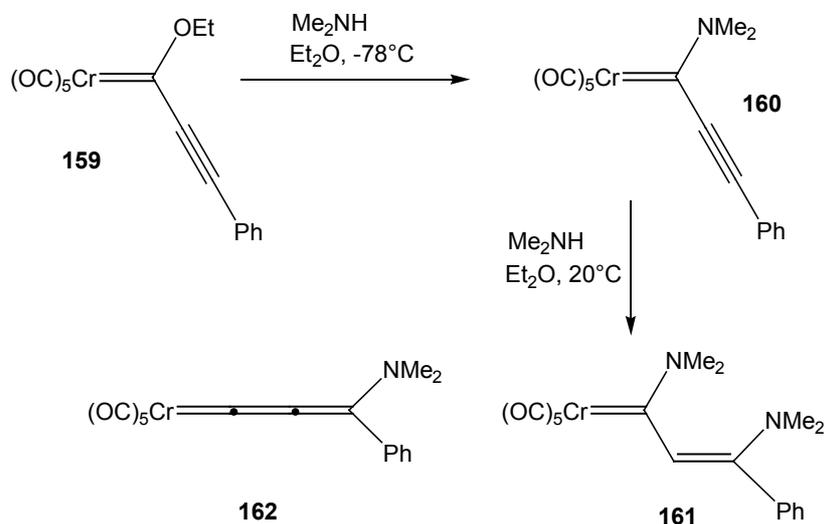
Das Rohprodukt wird in DCM in der Wärme umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte nicht umgesetztes **33** nicht abgetrennt werden. Zudem erwies sich die Verbindung **157** als sehr oxidationsempfindlich, so dass leicht **158** gebildet wurde. Die analytischen Daten deuten auf ein Gemisch aus **33**, **157** und **158** hin. Im Massenspektrum erkennt man den $[\text{M}^+]$ -Peak für die Eduktverbindung **33**. Aufgrund der mangelnden Reinheit und der Oxidationsempfindlichkeit wurde die geplante Umsetzung zum Aminocarbenkomplex über die acylierte Zwischenstufe nicht weiter verfolgt.

2.19 Darstellung von Aminocarbenkomplexen

In der klassischen Organischen Chemie können Carbonsäureester durch Aminolyse in Carbonsäureamide überführt werden.^[69,86] Das Nucleophil addiert an die Carbonylgruppe, und ein Alkohol wird eliminiert.



Analog zu dieser klassischen Bildung von Carbonsäureamiden durch *N*-Acylierung kann die Bildung von Aminocarbenkomplexen beobachtet werden. Carbenkomplexe des FISCHER-Typs besitzen am Carbenkohlenstoffatom einen elektrophilen Charakter. Einige der typisch esteranalogen Merkmale sind die ausgeprägte α -CH-Acidität und die per Additions-Eliminierungs-Mechanismus verlaufenden nucleophilen Substitutionen am Carbenkohlenstoffatom durch Amide, Thiole, Alkohole und Alkylolithium-Verbindungen. Die Umsetzung von **159** mit Diethylamin bei -78°C führt ausschließlich zum Additionsprodukt **160**.^[69,87]



Bei höheren Temperaturen reagiert der Aminoalkynylcarbenkomplex **160** zu den Reaktionsprodukten **161** und **162**. Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten über eine Iminiumylid-Zwischenstufe. Das Reaktionsprodukt **162** ist ein Allenyliden-Komplex, der durch Behandlung des Alkoxyalkynylkomplex mit Lithiumamiden bei tiefen Temperaturen ebenfalls entsteht. Die Umsetzung der Alkoxy-carbenkomplexe mit Aminen zeigt,

dass die Nucleophilie der Amine sowie die sterischen Eigenschaften großen Einfluss auf die Reaktion und die Ausbeute haben. Amine sind wie Alkohole amphoter. Das freie Elektronenpaar ist in der Lage ein Proton zu binden, und mit Hilfe starken Basen ist eine Deprotonierung möglich. Die Basizität nimmt vom sekundären Amin, über ein primäres Amin zum tertiären Amin hin ab. Zudem wird sie von der Größe des Alkylrestes oder der Möglichkeit der Delokalisierung (z. B. bei Pyridin und Anilin) beeinflusst.

Aminocarbenkomplexe liegen als Isomerengemisch vor. FISCHER gelang die Trennung der *cis/trans*-Isomere (s. Abb. 9) durch Kristallisation.

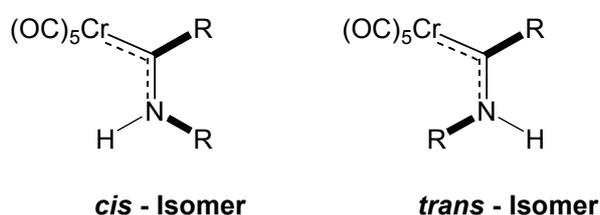
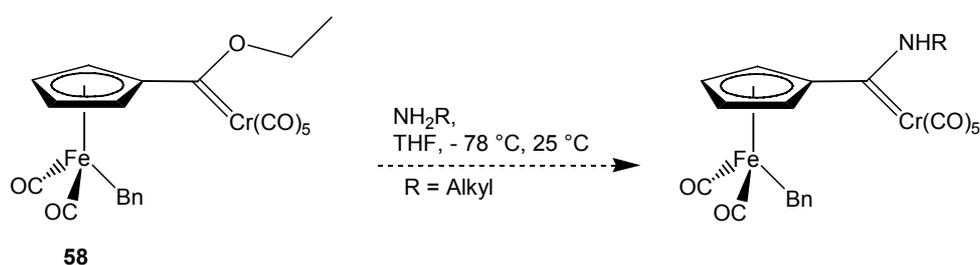


Abb. 9: *Cis/Trans*-Isomerie bei Carbenkomplexen.

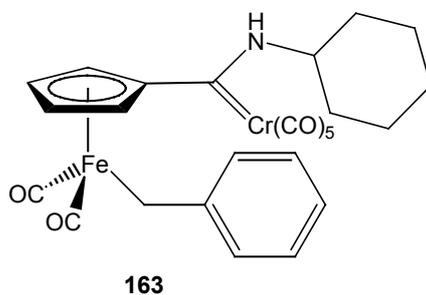
Er erhielt zwei kristalline Fraktionen mit übereinstimmenden IR- und Massenspektren. Die Isomere unterschieden sich jedoch in Schmelzpunkt und Löslichkeit.

Gemäß klassischer Aminolyse wurde eine Vielzahl funktionalisierter bimetallischer Aminocarbenkomplexe synthetisiert, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden.



Zur Durchführung der Aminolyse wird **58** in THF bei -78°C mit Cyclohexylamin versetzt. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel in 23% Ausbeute [Cyclohexylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**163**) als ein gelbes Öl. Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution des nicht literaturbekannten Carbenkomplexes **163**. Man erhält in diesem

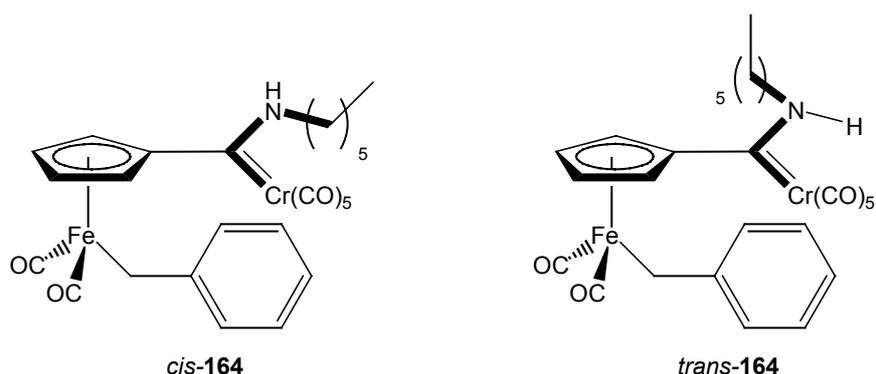
Fall nur ein Isomer, bei dem es sich aus sterischen Gründen um das *trans*-Isomer handelt.



Im IR-Spektrum des Komplexes **163** liegen mittelstarke Carbonylbanden vor. Man erkennt bei 2051 cm^{-1} eine CrCO-Absorptionsbande. Eine weitere Bande bei einer Wellenzahl von 1999 cm^{-1} kann eindeutig einer Eisen-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine sehr breite CO-Absorptionsbande kann bei 1898 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um Fe-CO und Cr-CO-Banden. Im Massenspektrum erkennt man den Molekionenpeak $m/z = 569$ und das typische Fragmentierungsmuster mit dem Verlust von Carbonylliganden.

Man erkennt im ^{13}C -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol bei $\delta = 6.7$ die FeCH_2 -Gruppe, bei $\delta = 84.4$ und $\delta = 86.2$ die Cyclopentadienylkohlenstoffatome (AA'BB'-System) und bei $\delta = 262.7$ das Signal für das Carbenkohlenstoffatom. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol sind stark verbreitert. Man detektiert bei $\delta = 8.54$ das Singulett für das Aminwasserstoffatom. Die Verbindung ist unter Argonatmosphäre im Kühlschrank ohne merkliche Zersetzung über einen mehrmonatigen Zeitraum lagerfähig.

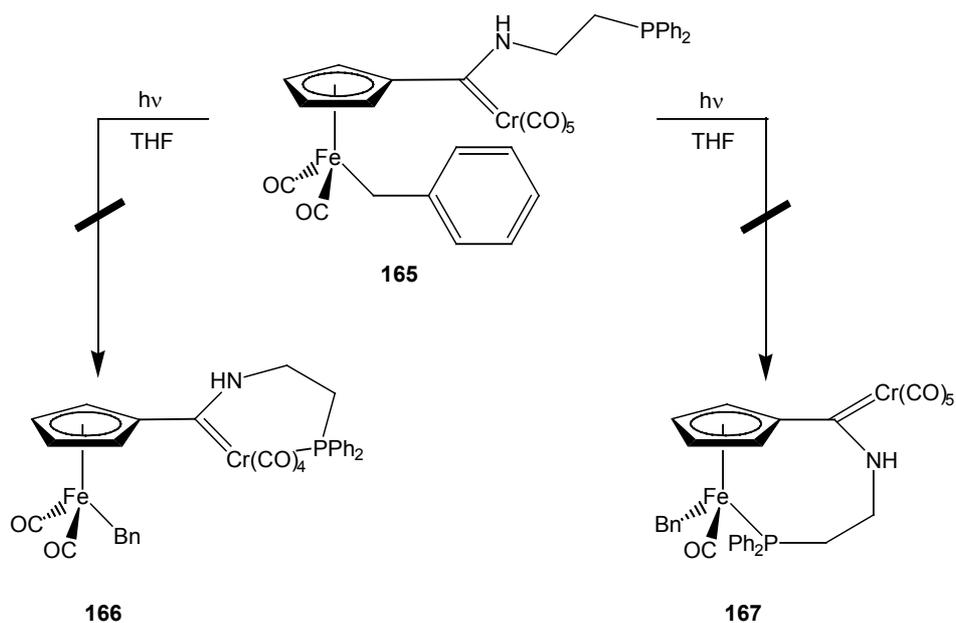
Des Weiteren wurde durch Aminolyse und nach säulenchromatischer Reinigung [*n*-Hexylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**164**) als ein gelbes Öl in 28% Ausbeute synthetisiert. Man erhält in diesem Fall beide Isomere. Aus sterischen Gründen liegt das *trans*-Isomer im Überschuss (7:1) vor. Im Falle eines *cis*-Produktes wäre die Abstoßung zwischen der „CO-Wand“ des Carbenliganden und der sterisch sehr anspruchsvollen Alkylkette des Amines zu groß. Die Isomere konnten nicht getrennt werden.



Sämtliche spektroskopische Daten bestätigen die Konstitution des nicht literaturbekannten Aminocarbenkomplexes **164**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 3.82$ bzw. $\delta = 3.91$ (4 Protonen) und $\delta = 4.07$ als jeweilige AA'BB'-System in Resonanz, die benzyllischen Wasserstoffatome werden bei $\delta = 2.51$ bzw. $\delta = 2.68$ registriert. Die phenylischen Ring-Wasserstoffatome zeigen wie erwartet ein Multiplett bei $\delta = 6.87$ bis 7.23 . Das Signal des Wasserstoffatoms am Stickstoff des *trans*-Isomers tritt bei $\delta = 8.21$ in Resonanz. Das Signal des *cis*-Produktes konnte nicht detektiert werden. Die genaue Zuordnung erfolgt in diesem Fall durch CH-Korrelationspektren. Im Spektrum zeigen sich leichte Verunreinigungen durch **33**, die auch durch mehrmaliges säulenchromatographisches Reinigen nicht abtrennen ließen, da das Laufverhalten auf Kieselgel identisch ist.

Im Massenspektrum erkennt man das typische Fragmentierungsmuster mit $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, $[\text{M}^+ - 7\text{CO}]$ und $[\text{Cp}^+]$. Der Molekülionenpeak $m/z = 571$ wird mit einer rel. Intensität von 1% detektiert.

Durch die etablierte Syntheseroute wurde [2-Diphenylphosphanylethylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**165**) in einer Ausbeute von 41% als ein gelber Feststoff isoliert. Es wurde nur ein Isomer mit einem Schmelzpunkt von $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

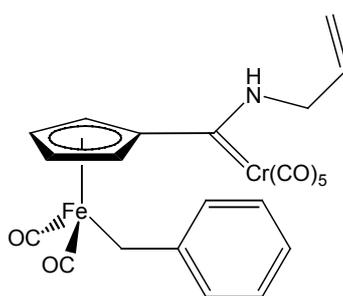


Die Auswertung sämtlicher Spektren bestätigt die angenommene Konstitution der Verbindung **165**. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6) zeigt ein Singulett für das Phosphoratom bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 28.9$. Im IR-Spektrum des Komplexes **165** liegen starke Carbonylbanden vor. Man erkennt bei 2052 cm^{-1} eine CrCO-Absorptionsbande. Eine weitere Bande bei einer Wellenzahl von 2007 cm^{-1} kann eindeutig einer Eisen-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine sehr breite CO-Absorptionsbande kann bei 1899 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um Fe-CO und Cr-CO-Banden. Die Lagen der Banden stehen in Einklang mit den Beobachtungen strukturell analoger Systeme dieser Arbeit.

Ausgehend von diesem Carbenkomplex **165** sind einige interessante Transformationen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, die CO-Liganden der Metalle photochemisch auszutauschen. Diese Transformation sollte im Falle eines Austausches am Eisenatom einen verbrückten bimetallicen Aminocarbenkomplex **167** bilden. Koordiniert der Phosphorligand hingegen unter Ligandenaustausch an das Metallcarben, so würde sich ein Metalla-Sechsring **166** ausbilden. Beide Formen der Transformation an Carbenkomplexen sind in der Literatur nicht bekannt. Versuche, d.h. Bestrahlung des Komplexes **165** in THF in einer Tauschschichtapparatur (Pyrexfilter), wurden unternommen, zeigten aber keinen Erfolg. Man erhält unter diesen Bedingungen die vollständige Zersetzung des eingesetzten Komplexes **165**. Eine Variation

der Versuchparameter steht zu diesem Zeitpunkt noch aus, beansprucht aber hinsichtlich der Synthese neuartiger verbrückter Metallkomplexe erhebliches Interesse.

Die Aminolyse von **58** mit Allylamin lieferte in 30% Ausbeute den bimetalischen Aminocarbenkomplex [Allylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**168**) mit einem Schmelzpunkt von 85 °C (Zers.) als einen gelben Feststoff. Es wurde nur ein Isomer (*trans*) erhalten.

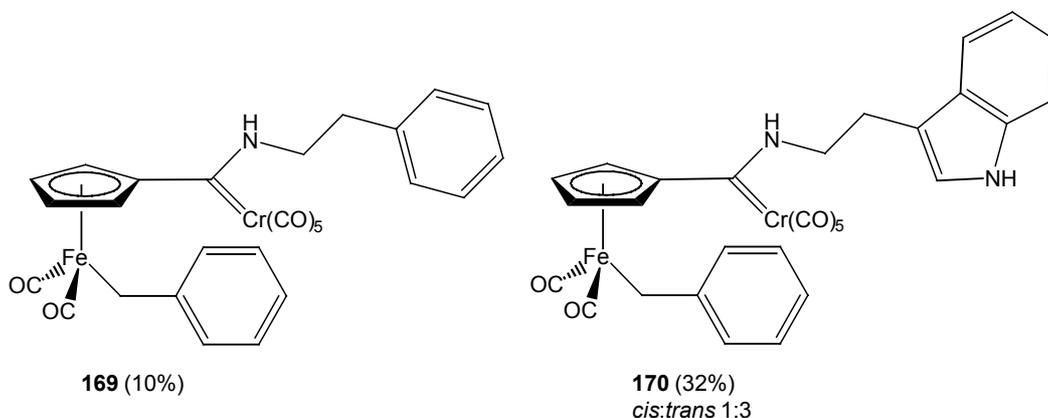


168 (30%)

Das ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Man erkennt in dem Spektrum die ^1H -NMR-Signale der FeCH_2 -Gruppe bei $\delta = 2.60$ als ein Singulett. Bei $\delta = 3.55$ gehen die Wasserstoffatome der NCH_2 -Gruppe als ein breites Singulett in Resonanz. Die Signale der Wasserstoffatome des Cyclopentadienylliganden beobachtet man als ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System bei $\delta = 3.89$ und 5.09 . Im Spektrum erscheinen weitere Signale bei $\delta = 4.76$, 4.85 und 5.09 für die Wasserstoffatome an der allylischen Doppelbindung des Liganden. Die Signale sind stark verbreitert, so dass keine Kopplungskonstanten ermittelt werden können. Im Bereich von $\delta = 6.96$ bis 7.36 zeigen sich im Spektrum die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des Benzylliganden. Das Signal des Aminwasserstoffatoms wird als ein breites Singulett bei $\delta = 8.41$ detektiert.

Die Komplexe [Phenethylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**169**) und [Tryptamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**170**) stellen zwei weitere Vertreter der erstmalig synthetisierten Substanzklasse der bimetalischen Aminocarben-Halbsandwichkomplexe des FISCHER-Typs dar. Sie wurden in angegebenen Ausbeuten (s. Kapitel 5) als gelbe bis gelb grüne wachsartige Öle durch Aminolyse erhalten. Die beiden Isomere der Verbindung **170** konnten nicht getrennt werden. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-

Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren. Im Falle der Verbindung **169** konnte nur ein Isomer (*trans*) nachgewiesen werden. Die Auswertung sämtlicher Spektren bestätigt die angenommenen Konstitutionen der Verbindungen **169** und **170**.

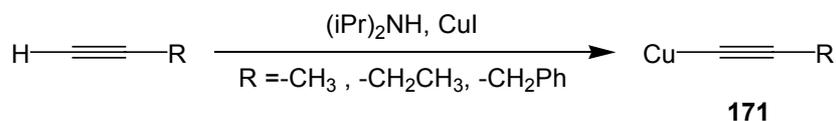


2.20 Darstellung funktionalisierter primärer Aminoalkine

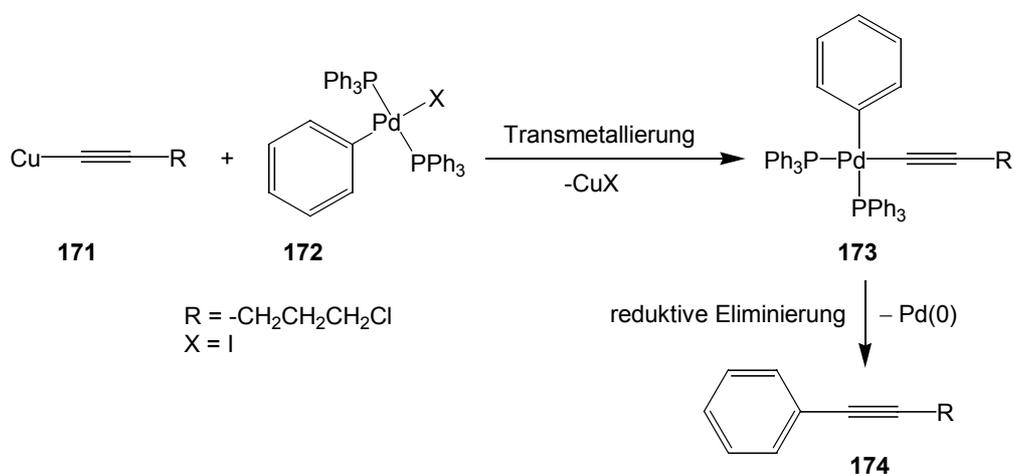
Übergangsmetall-Komplexe werden hauptsächlich zur Katalyse verwendet. Das Übergangsmetall koordiniert die reaktiven Partner oder es aktiviert den Reaktionspartner. Metallkomplexe müssen zur Katalyse freie Koordinationsstellen besitzen oder sie durch einen Reaktionsschritt leicht freigeben können. Als Beispiel der metallorganischen Katalyse ist die in der HECK-Reaktion^[88] stattfindende Arylierung von Olefinen zu nennen. Die HECK-Reaktion ist anwendbar auf einfache Alkene, arylsubstituierte Alkene, Acrylester und *N*-Vinylamide. Bei der Reaktion wird ein tertiäres Triarylphosphin als Ligand zugesetzt. Eingeleitet wird die Reaktion durch die oxidative Addition des Halogenids an das aus dem Palladium(II)-Salz durch Reduktion mit dem Amin erzeugte Palladium(0). Das Arylpalladiumhalogenid insertiert in die Alken-Komponente. Die resultierende Palladium(II)-Zwischenstufe zerfällt unter β -Hydrid-Eliminierung und Regeneration des Katalysators mit Triethylamin zum Alkenylaren und Palladium(0).

Eine weitere Reaktion aus dem Gebiet der Pd-Chemie ist die SONOGASHIRA-Kupplung^[69,89], eine palladiumkatalysierte Kupplung von terminalen Alkinen mit Arylhalogeniden. Die Reaktion läuft in Anwesenheit einer Base mit Palladium(0) und Kupferiodid als Co-Katalysator ab. Durch die oxidative Kupplung von Palladium (0) mit dem Arylhalogenid entsteht eine Palladium (II)-Verbindung als Zwischenstufe. An-

schließlich wird das terminale Alkin deprotoniert und reagiert mit dem Kupferiodid zu dem Kupferorganyl **171**.

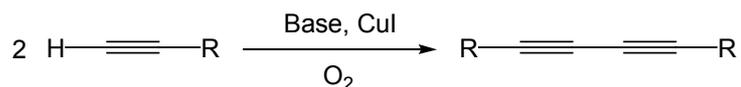


Im folgenden Schritt reagiert **171** mit dem Palladium(II)-Komplex **172** unter Transmetallierung zu **173**. Durch reduktive Eliminierung kann der Palladiumkatalysator regeneriert werden. Es entsteht das Kupplungsprodukt **174**.

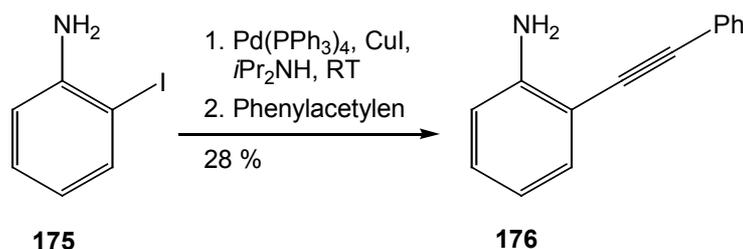


Der Palladiumkatalysator wird im letzten Schritt der Reaktion wieder zurückgebildet. Da der Co-Katalysator, das Kupferiodid, ebenfalls zurückgebildet wird, ist ein Katalysezyklus möglich. Der Mechanismus ist dem der STILLE^[90]- und SUZUKI^[91]-Kupplung ähnlich.

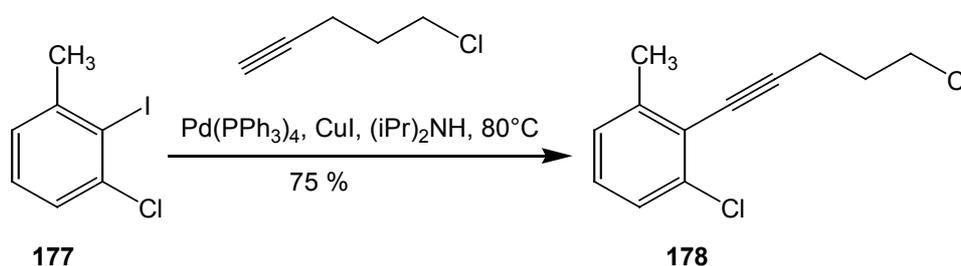
Als Nebenreaktion kann die GLASER-Kupplung^[92] ablaufen. Dies ist die Kupplung zweier terminaler Alkine, katalysiert durch Kupfer(I)-Iodid und Sauerstoff in einem basischen Medium.



Gemäß der SONOGASHIRA-Reaktion und den erweiterten Reaktionsbedingungen nach BYTSCHKOV wurde **176** aus *o*-Iodanilin (**175**) in einer Ausbeute von 28% dargestellt. Über Gaschromatographie konnte eine Reinheit von 96% nachgewiesen werden.



Mit der SONOGASHIRA-Kupplung wurden weitere Transformationen eines Arylhalogenids mit einem Alkin durchgeführt. Auch bei hochfunktionalisierten Arylhalogeniden zeigt diese Reaktion eine hohe Toleranz.

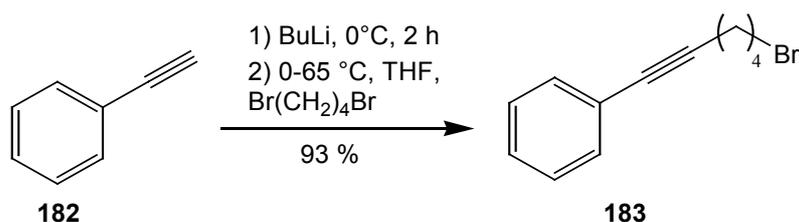


Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch PE/EE 20:1. Die Ausbeute an **178** betrug 75%. Unter Variation der Katalysatorsysteme wurden eine Reihe von Alkinen **178** - **181** (s. Tab. 13) hergestellt. Die Reinigung erfolgte hier über eine Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck. Die spektroskopischen Daten stehen mit der Literatur in Einklang.^[93]

Verbindung	Katalysatorsystem	Ausbeute in [%]
179	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂ PPh ₃ , (Et ₃)N, CuI	76
180	(PPh ₃) ₄ Pd (Et ₃)N, CuI	27
181	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂ PPh ₃ , (Et ₃)N, CuI	77
178	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂ PPh ₃ , (Et ₃)N, CuI	75

Tab. 13: Synthese einiger funktionalisierter Aminoalkine.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von funktionalisierten Alkinen ist die S_N-Reaktion eines Dibromalkans mit lithiierten Alkinen zu Monobromderiveten nach MARKS.^[94]



Nach beendeter Reaktion wurde wässrig-extraktiv aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde anschließend zu einer Reinigung einer Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck unterzogen. Die Ausbeute an **183** betrug 93%.

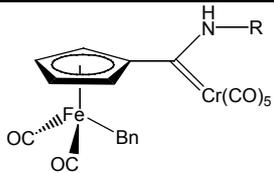
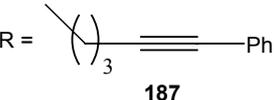
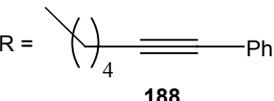
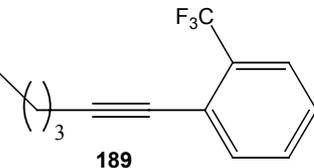
Die synthetisierten Alkine **178**, **179**, **181** und **183** wurden in einer GABRIEL-Synthese zu den Phthalimiden **237** - **240** umgesetzt, welche über die Hydrazinolyse zu den Aminen **184** - **186** und **241** reagierten.^[93,95] Das Rohprodukt der Hydrazinolyse wurde säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch von PE/EE 5:1 gereinigt. Über Gaschromatographie konnte die jeweilige Reinheit nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten von **184** - **186** und **241** stehen mit der Literatur in Einklang.^[93]

Verbindung	Ausbeute in [%]
184	46
185	64
186	60
241	98

Tab. 14: Synthese einiger Aminoalkine.

Diese hochfunktionalisierten Amine wurden einer Aminolyse mit **58** unterzogen. Die Transformation liefert eine Reihe nicht literaturbekannter Aminocarbenkomplexe (s. Tab. 14).

Sämtliche spektroskopische Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten Produkte **187**, **188** und **189** (s. Tab. 15). Man erhält in diesen drei Fällen jeweils nur ein Isomer, bei dem es sich aus sterischen Gründen um das *trans*-Isomer handelt.

	Ausbeute [%]
R =  187	64
R =  188	41
R =  189	31

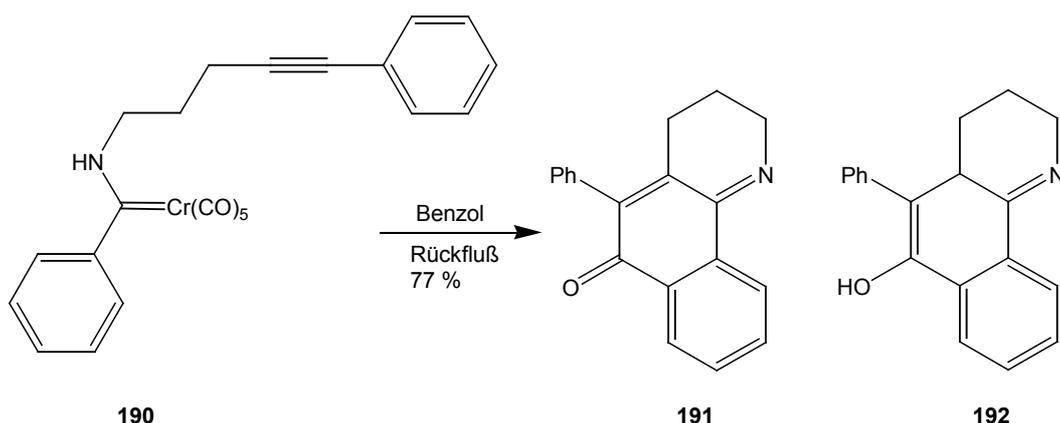
Tab. 15: Synthese funktionalisierter Aminoalkin-carben-Komplexe.

An dieser Stelle der Arbeit soll nun auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Aminocarbenkomplexe **187**, **188** und **189** eingegangen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **187** in $[\text{D}_6]$ -Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Peaks des Cyclopentadienylrings treten bei $\delta = 3.91$ und 4.49 als $\text{AA}'\text{BB}'$ -System in Resonanz, die benzyllischen Protonen am Eisenzentralatom werden bei $\delta = 2.48$ registriert. Die aromatischen Protonen beider Systeme zeigen wie erwartet ein Multiplett bei $\delta = 7.01$ bis 7.41 . Für die Signale der Methylengruppen des Aminliganden erhält man Signale bei $\delta = 1.07$, 2.03 und 3.13 . Die Signale sind in diesem Fall stark verbreitert und erscheinen als Singulettssignale. Das Proton am Stickstoffatom tritt bei $\delta = 8.52$ in Resonanz.

Die Verbindung **188** zeigt ähnliche chemische Verschiebungen aufgrund struktureller Übereinstimmungen. Das Signal des Aminprotons zeigt sich im Spektrum, aufgenommen in $[\text{D}_6]$ -Benzol, bei $\delta = 8.18$. Die Methyleneinheiten der Seitenarmkette werden bei $\delta = 1.53$, 2.17 und 3.65 detektiert. Die Methylengruppe, koordiniert an das Eisenatom, und erscheint als Singulett bei $\delta = 2.49$. Im Bereich von $\delta = 6.69$ bis 7.42 sieht man im Spektrum mehrere Multipletts für die aromatischen Protonen mit einer Integration, die einer Anzahl von neun Protonen entspricht. Die Peaks des Cyclopentadienylrings zeigen sich bei $\delta = 3.82$ und 4.05 als $\text{AA}'\text{BB}'$ -System.

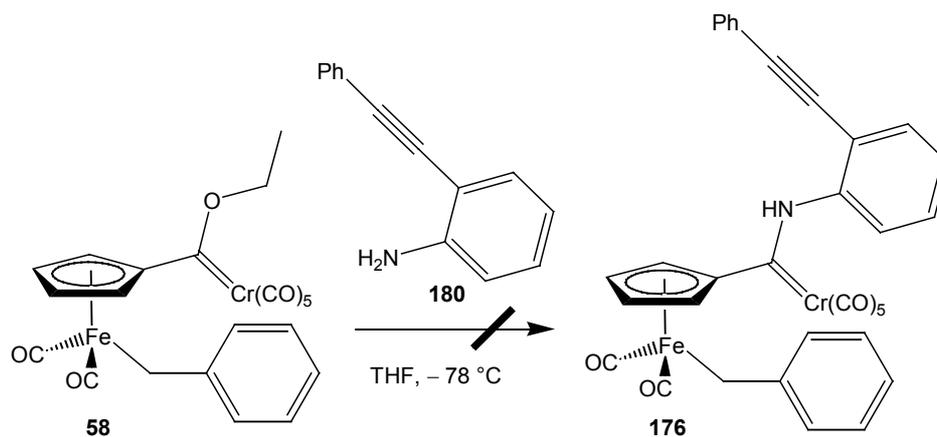
Die Verbindung **189** ($[D_6]$ -Benzol) zeigt bei $\delta = 8.12$ ein Signal für das Proton, das an das Stickstoffatom gebunden ist. Die Methylenprotonen werden bei $\delta = 1.34, 1.45, 2.17, 2.48$ ($FeCH_2$) und 3.43 detektiert. Die aromatischen Protonen zeigen sich im Bereich von $\delta = 7.00$ bis 7.54 als ein Multiplett. Als AA'BB'-System gehen die Protonen des Cyclopentadienylrings bei $\delta = 3.83$ und $\delta = 4.05$ in Resonanz. In den Massenspektren der Verbindungen **187**, **188** und **189** erkennt man die typischen Fragmentierungsmuster.

In Zukunft sollten diese Verbindungen hinsichtlich einer intramolekularen DÖTZ-Reaktion zur Reaktion gebracht werden. Diese Art der Transformation wurde schon an FISCHER-Carbenkomplexen erfolgreich durchgeführt.^[96] Die intramolekulare Reaktion von **190** in Benzol liefert ein benzanniliertes Produktgemisch aus **191** und **192**. In diesem Fall kommt es ausschließlich zur Ausbildung von Sechsringsystemen.

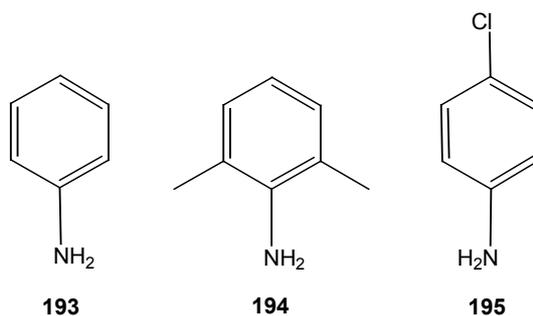


Wegen möglicher intermetallischer Wechselwirkungen beanspruchen diese Transformationen an **187** - **189** erhebliches Interesse. Die Untersuchungen an bimetallicen Carbenkomplexen stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus.

Die klassische Aminolyse von **58** mit **176** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Insgesamt muss an dieser Stelle gesagt werden, dass es nicht möglich war, Anilin (**193**) oder die Derivate **194** und **195** erfolgreich zu Aminocarben-Komplexen umzusetzen.

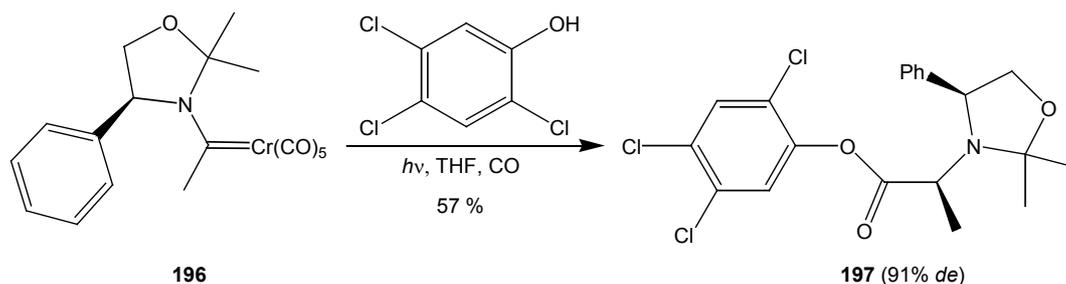


Die Anilinderivate sind nicht nucleophil genug, das Carbenkohlenstoffatom anzugreifen. Man erhält nicht reagiertes Edukt **58** quantitativ zurück. Auch eine Variation der Versuchsparameter (Lösungsmittel, Konzentration, Reaktionsdauer und Temperatur) führte nicht zu einer erfolgreichen Transformation. Eine Erhöhung der Temperatur führte nur zur Zersetzung des Eduktkomplexes **58** zu nicht identifizierbaren Produkten.

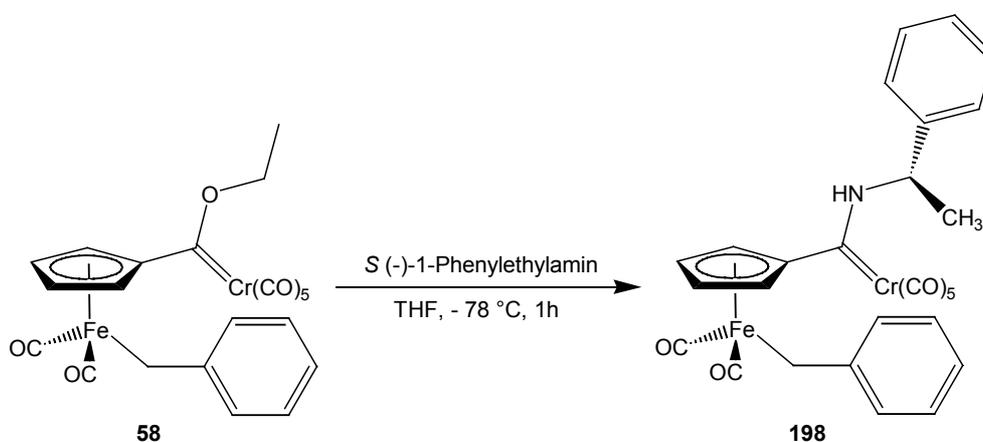


2.21 Darstellung chiraler Aminocarben-Komplexe

In der Literatur sind chirale Aminocarbenkomplexe bekannt und finden Einsatz bei der asymmetrischen Synthese. HEGEDUS berichtete 1997 über die Reaktion photochemisch aktivierter Aminocarbenkomplexe des Chroms mit diversen Nucleophilen.^[69,97] Er erhielt das Produkt **197** in guter Diastereoselektivität.



In dieser Arbeit konnten auch bimetallische Alkoxy-carbenkomplexe einer Aminolyse mit chiralen Aminen unterzogen werden. Es resultierten die erstmalig synthetisierten chiralen heterobimetallischen Aminocarbenkomplexe wie z. B. **198**.

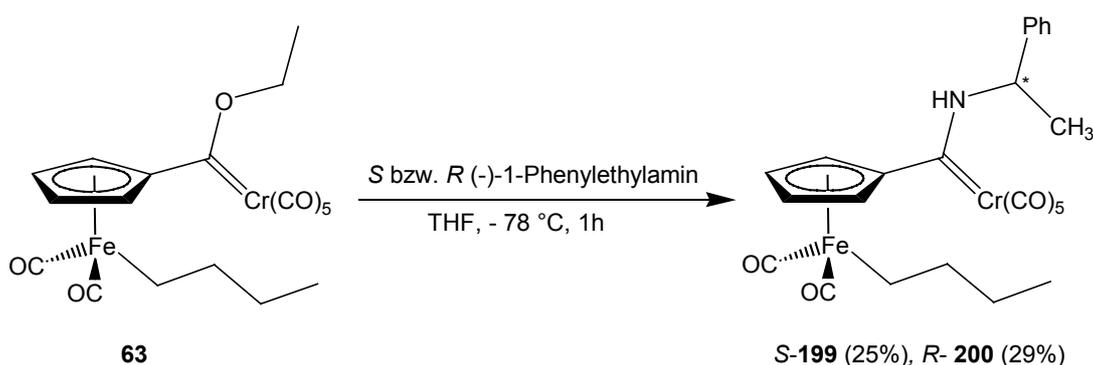


Sämtliche spektroskopische Daten bestätigen die Konstitution des nicht literaturbekannten Produktes **198**. Man erhält in diesem Fall nur ein Isomer, bei dem es sich aus sterischen Gründen um das *trans*-Isomer handelt. Im IR-Spektrum des Komplexes **198** liegen mittelstarke bis starke Carbonylbanden vor. Man erkennt bei 2055 cm^{-1} eine CrCO-Absorptionsbande. Eine weitere Bande bei 1982 cm^{-1} kann eindeutig einer Eisen-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine sehr breite CO-Absorptionsbande kann bei 1900 cm^{-1} detektiert werden. Es handelt sich dabei um Fe-CO und Cr-CO-Banden. Im Massen-

spektrum erkennt man den $[M^+]$ -Peak und das Fragmentierungsmuster mit Carbonylabspaltung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **198** in $[\text{D}_6]$ -Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Peaks des Cyclopentadienylrings sind alle verschieden und die Protonen treten bei $\delta = 3.61, 3.72, 3.79$ und 4.28 in Resonanz. Trotz der großen Entfernung zum chiralen Zentrum unterscheiden sich die Signale deutlich. Die benzylichen Protonen am Eisenzentralatom sind nicht chemisch äquivalent und werden deshalb bei $\delta = 2.55$ als Dublett registriert. Die aromatischen Protonen zeigen wie erwartet ein Multiplett bei $\delta = 7.0$ mit einer Integration von zehn Protonen. Das Signal des Protons am Stickstoffatom tritt bei $\delta = 9.12$ als Singulett in Resonanz. Die Methylgruppe am Chiralitätszentrum erscheint im Spektrum als Dublett bei einer chemischen Verschiebung $\delta = 1.42$ und mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 6.8$ Hz. Das Proton, das mit der Methylgruppe koppelt ($^3J = 6.8$ Hz), geht bei $\delta = 5.56$ als Dublett eines Quartetts in Resonanz.

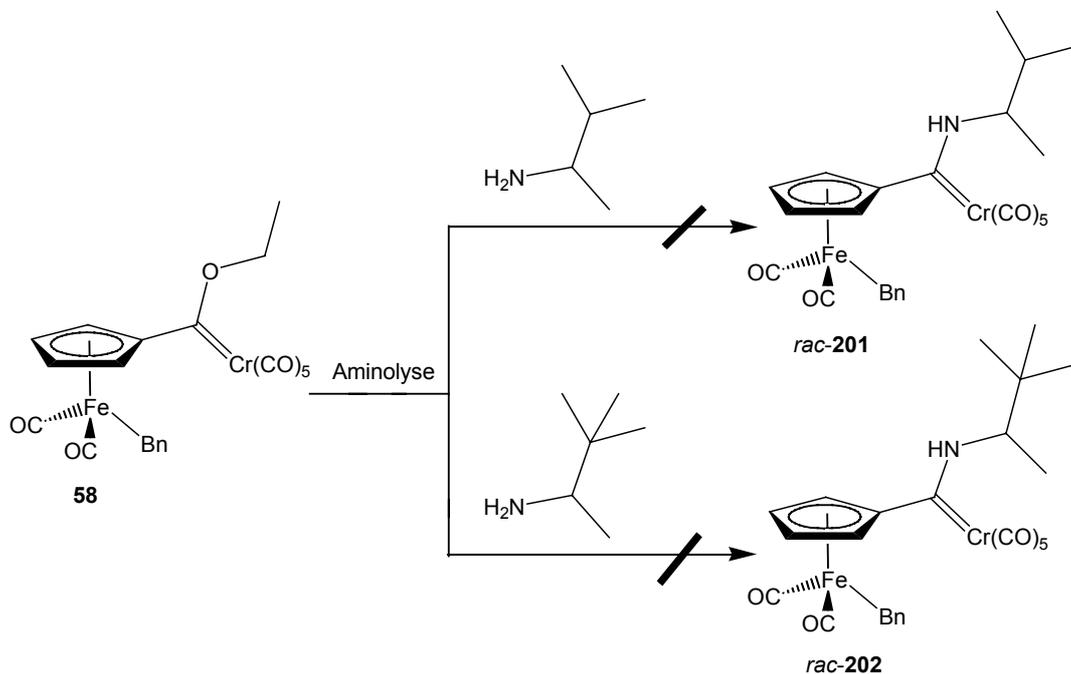
Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt die typischen chemischen Verschiebungen bimetallischer Aminocarbenkomplexe. Die Signale der Cyclopentadienylkohlenstoffatome unterscheiden sich deutlich und konnten durch CH-Korrelationsspektren eindeutig zugeordnet werden. Das Carbenkohlenstoffatom geht bei $\delta = 264.5$ in Resonanz. Die Aminolyse liefert weitere Vertreter dieser neuen Substanzklasse.



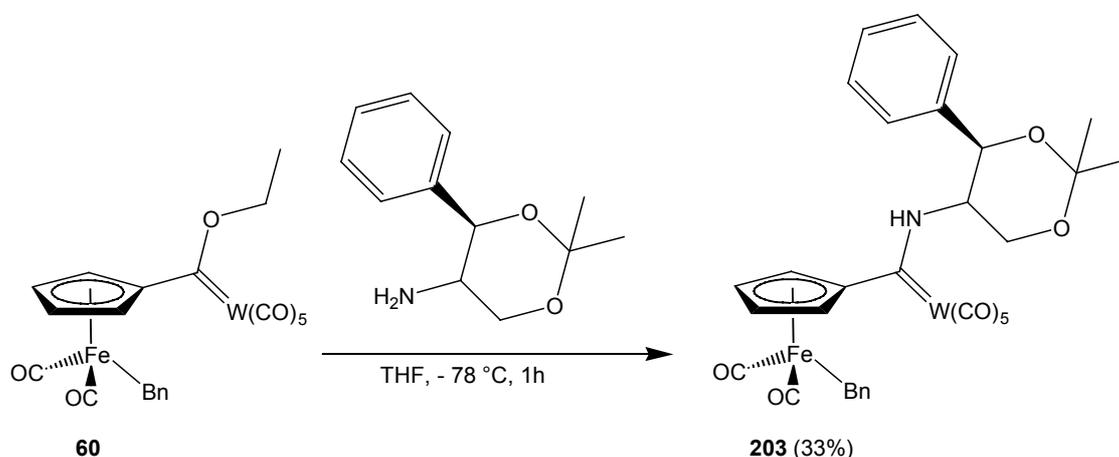
Sämtliche spektroskopische Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten Produkte **199** und **200**. Man erhält bei diesen Transformationen jeweils nur ein Isomer, bei dem es sich aus sterischen Gründen um das *trans*-Isomer handelt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt die typischen chemischen Verschiebungen bimetallischer Aminocarbenkomplexe. Im Bereich von $\delta = 0.91$ bis 1.35 erkennt man im Spektrum die Signale der CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Die Methylgruppe am Chiralitätszentrum tritt bei $\delta = 1.48$ als Dublett in Resonanz. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.74$ (2H), 3.90 und 4.34 zeigen sich die verschiedenen Cyclopentadienylprotonen. Die aromatischen Protonen gehen bei $\delta = 7.04$ bis 7.26 als Multipllett, das Proton am asymmetrischen Kohlenstoffatom bei $\delta = 5.59$ als Dublett eines Quartetts und das Aminproton bei $\delta = 7.70$ als breites Singulett in Resonanz.

Einige chirale, sterisch sehr anspruchsvolle primäre Amine konnten nicht zu den Aminocarbenkomplexen **201** und **202** umgesetzt werden. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die diversen Methylgruppen konnte bei der Aminolyse von **58** weder mit 3-Methyl-2-butylamin noch mit 3,3-Dimethyl-2-butylamin eine Produktbildung beobachtet werden. In beiden Fällen konnte nicht abreagiertes Edukt **58** quantitativ zurückgewonnen werden.



In der vorliegenden Arbeit wurden nicht nur Reaktionen an bimetallichen Chromcarbenkomplexen durchgeführt. Gemäß der Synthesevorschrift zur Darstellung chiraler Aminocarbenkomplexe wurde die Verbindung **60** einer Aminolyse unterzogen.



Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten Verbindung **203**, von der geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 10) erhalten wurden. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter der Raumgruppe $P 2_1/n$. Bei der Betrachtung der Bindungslängen des Aminocarben-Komplexes **203** (s. Tab. 16) wird deutlich, dass die Bindungslänge der Wolframcarbenbindung mit 2.20 Å in Einklang mit den für Übergangsmetall-Carbenkomplexen charakteristischen Bindungslängen steht. Die C1-C2-Bindung weist die für eine Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen charakteristische Länge von 1.54 Å auf. Insgesamt zeigen die Bindungslängen (s. Tab. 16) und Bindungswinkel (s. Tab. 17) wenig Besonderheiten auf. Die Daten stehen mit Cyclopentadienyldicarbonyl- σ -alkyleisenkomplexen und Wolframcarbenkomplexen des FISCHER-Typs in Einklang.^[32,38,40]

C1-C2	1.54(2)	C11-C12	1.29(2)	Fe-C5	2.10(2)
C2-C3	1.44(2)	C12-C13	1.41(2)	Fe-C21	2.080(14)
C3-C4	1.41(2)	W-C1	2.20(2)		
C7-C8	1.51(2)	W-C28	1.97(2)		
C4-C5	1.39(2)	O1-C18	1.42(2)		

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **203** im Kristall.

C28-W-C30	82.7(8)	C9-Fe-C10	93.4(2)
C28-W-C1	100.3(7)	C19-Fe-C4	140.6(7)
C2-Fe-C3	40.5(5)	N1-C1-W	134.3(10)

Tab. 17: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **203** im Kristall.

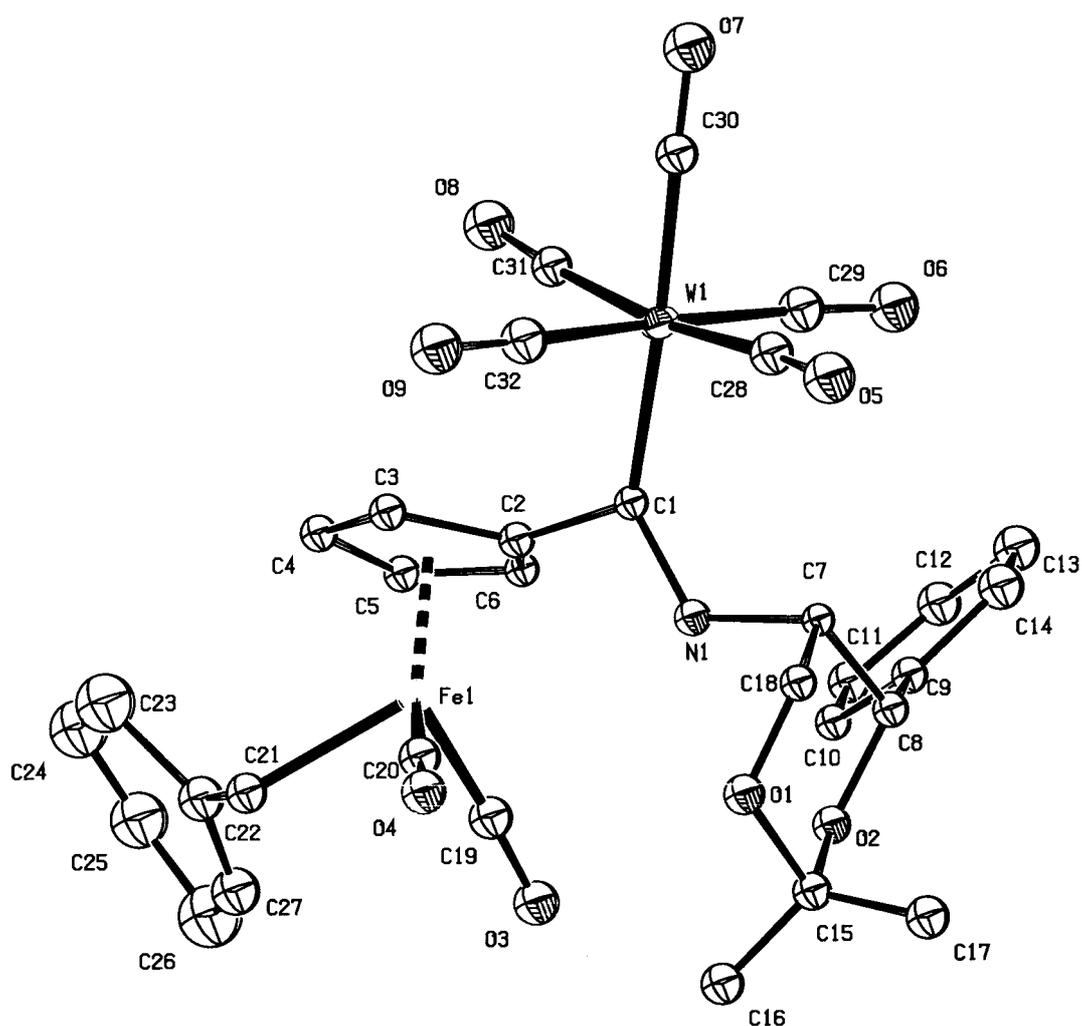
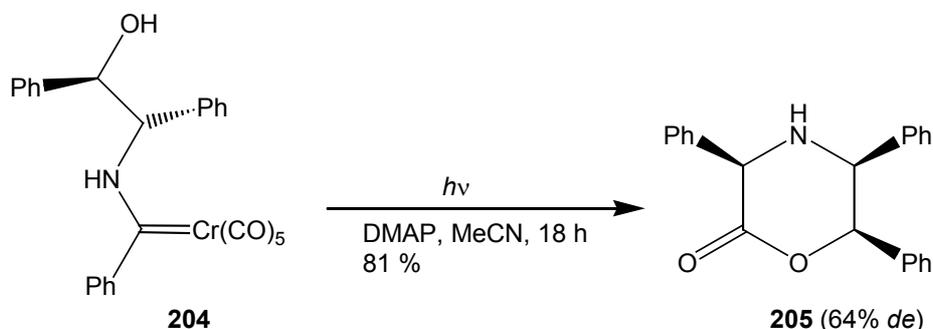
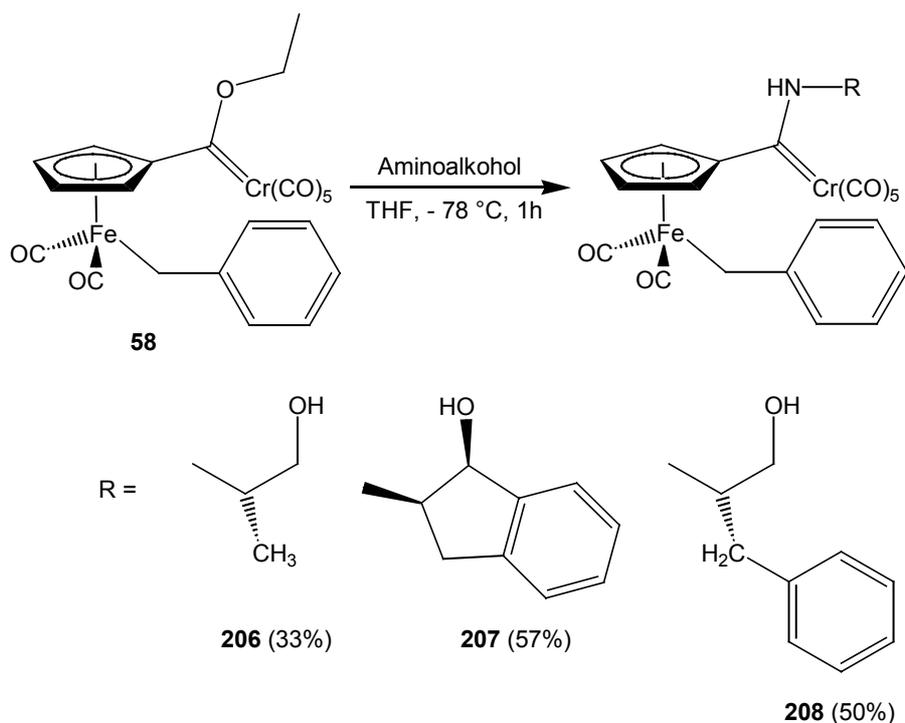


Abb. 10: Struktur von **203** im Kristall.

Chirale Aminocarbenkomplexe, die durch Aminolyse mit chiralen Aminoalkoholen dargestellt wurden, sind in der Literatur bekannt und finden Einsatz bei der asymmetrischen Synthese. HEGEDUS berichtete 1992 über photochemische Reaktionen chiraler Aminoalkohol-Carbenkomplexe des Chroms wie **204**.^[98]

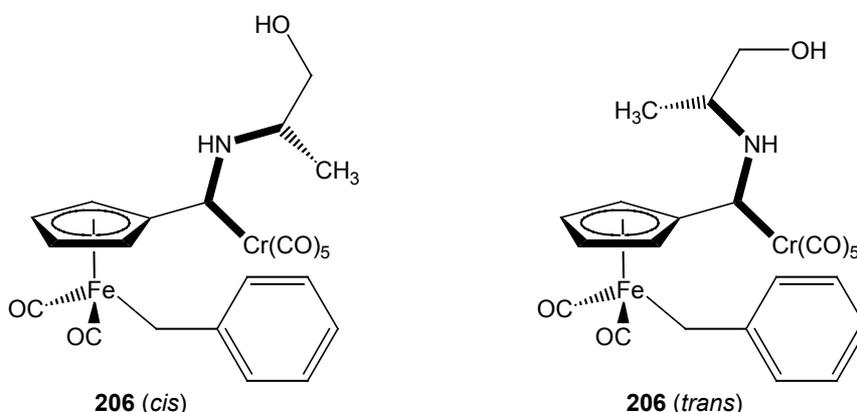


In dieser Arbeit konnten ausgehend von **58** eine Reihe weiterer chiraler Aminoalkohol-carbenkomplexe dargestellt werden. Zu einer Lösung von **58** in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der jeweilige Aminoalkohol zugegeben. Nach einiger Zeit wurde die Reaktionsmischung langsam aufgetaut und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.



Die erhaltenen Carbenkomplexe **206** - **208** sind gelbe Öle, die sich unter Kühlung lagern lassen. Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten Produkte **206**, **207** und **208**.

Exemplarisch sollen die spektroskopischen Daten der Verbindung **206** näher diskutiert werden, da in den NMR-Spektren einige interessante strukturelle Merkmale deutlich werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt die typischen chemischen Verschiebungen bimetallischer Aminocarbenkomplexe. Man erhält in diesem Fall beide Isomere, das *cis*-**206**- und das *trans*-**206**-Isomer im Verhältnis von ungefähr 1:1.



Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **206** in $[\text{D}_6]$ -Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Peaks der Cyclopentadienylringe sind alle verschieden und man erhält insgesamt acht Signale, je vier für jedes Isomer, wobei sich diese durch die Nähe zum chiralen Zentrum alle von einander unterscheiden.

Da beide Isomere aber in einem Verhältnis 1:1 als Mischung vorliegen und eine Trennung durch Säulenchromatographie nicht möglich ist, kann durch einfache Integration im ^1H -NMR-Spektrum eine eindeutige Zuordnung der Protonen nicht vorgenommen werden. Um diese Zuordnung vornehmen zu können, wurden von der Mischung beider Isomere (s. Abb. 11 und 12) diverse TOCSY-Spektren aufgenommen. Bei diesen NMR-Experimenten werden alle Protonen eines Spinsystems zueinander korreliert und ergeben Kreuzsignale im Spektrum. Diese Technik wird häufig bei der Aufklärung von Proteinstrukturen verwendet.

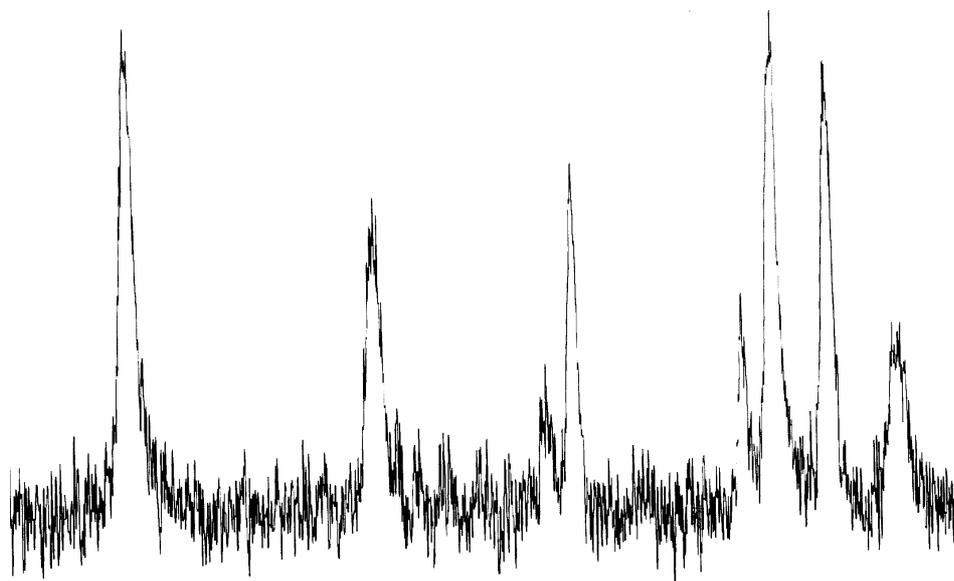


Abb. 11: TOCSY-Spektrum von **206** (Cp-Signale).

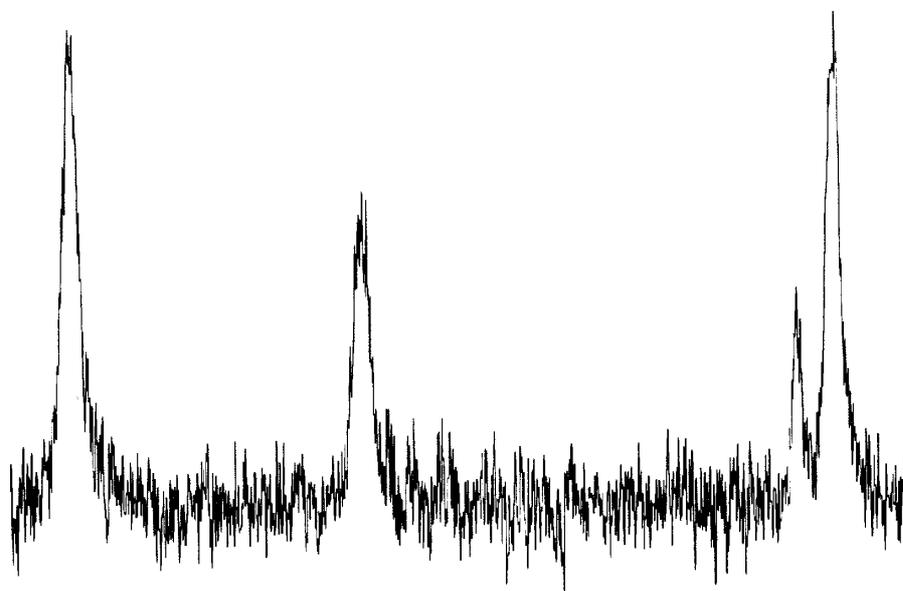
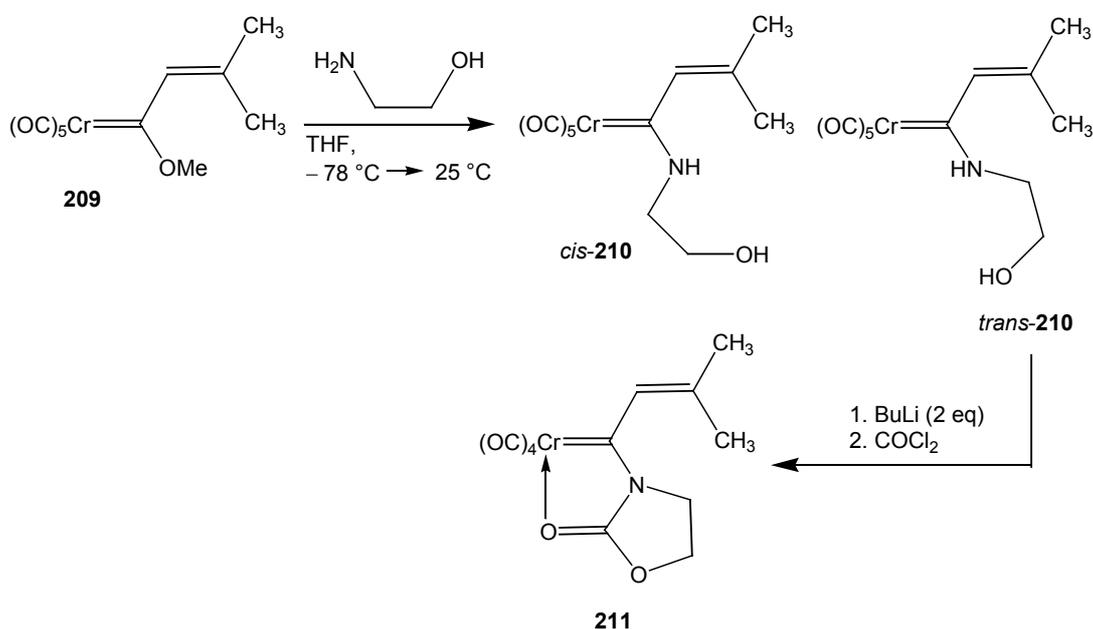


Abb. 12: Sel. TOCSY-Spektrum von **206** (Cp-Signale).

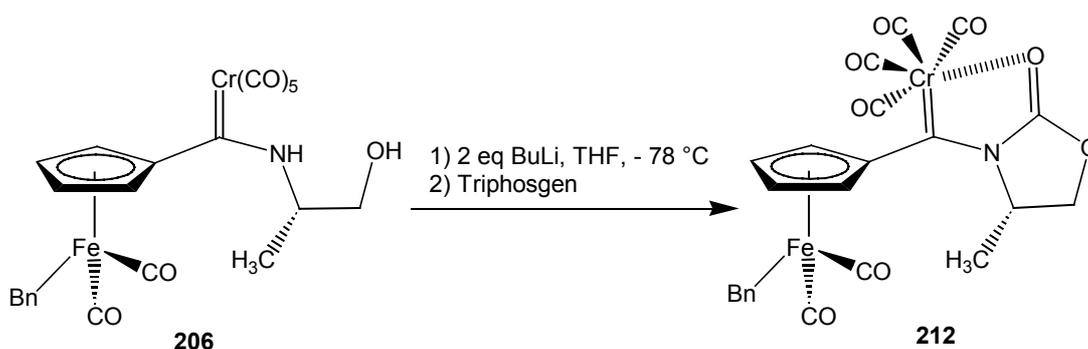
Nimmt man nun von der Mischung beider Isomere selektive TOCSY-Spektren (s. Abb. 12) auf, so erkennt man jeweils nur den Satz eines Isomeren. Auf diese Weise können die Protonen eindeutig zugeordnet werden. Durch CH-Korrelationsspektren konnten die entsprechenden ^{13}C -Signale der Cyclopentadienylkohlenstoffatome ebenfalls eindeutig

zugeordnet werden. Im Massenspektrum von **206** erkennt man das typische Fragmentierungsmuster der Aminocarbenkomplexe.

Ausgehend von dem Aminocarbenkomplex **206** wurde eine weitere Umsetzung mit Phosgen unternommen, die im Folgenden näher diskutiert wird. WULFF berichtete 2001 über die Synthese chiraler FISCHER-Carbenkomplexe, indem er Aminoalkoholcarbenkomplexe zu Imidazol- bzw. Oxazolidinon-chelatisierten Carbenkomplexen in guten Ausbeuten umsetzte.^[99]



Gemäß obiger Synthese wurde in dieser Arbeit der entsprechende bimetalliche Aminocarbenkomplex **206** zur Reaktion gebracht. [Alanol(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**206**) wurde in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Nach Zugabe von BuLi wird die Lösung mit 1/3 Äquivalenten Triphosgen versetzt und langsam aufgetaut.



Aufgrund der hohen Toxizität und der schlechten Handhabung von Phosgen, konnte bei dieser Transformation Bis(trichloromethyl)carbonat erfolgreich etabliert werden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält den dunkelvioletten Feststoff **212**, der unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt wird.

Das Produkt erweist sich sowohl in Lösung als auch als Feststoff als äußerst instabil. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von WULFF.^[99] Aus diesem Grund ist die Analytik nur teilweise vollständig und eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution des nicht literaturbekannten bimetalischen Carbenkomplexes **212**.

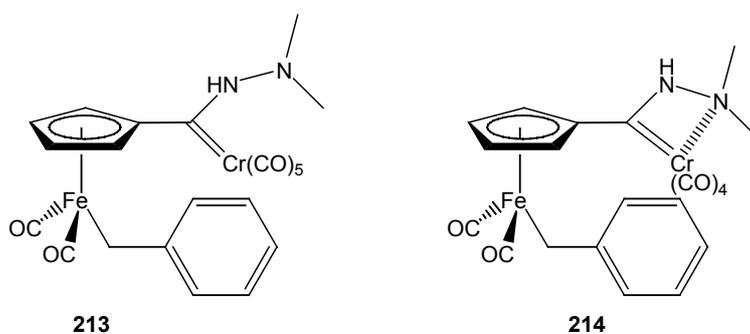
Das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]-Benzol zeigt die typischen chemischen Verschiebungen bimetalischer Aminocarbenkomplexe. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) erhält man für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings Signale bei $\delta = 82.3, 89.4, 94.5$ und 96.6 . Das *ipso*-Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrings tritt im Spektrum bei $\delta = 102.1$, die Carbonyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 211.5, 214.6$ und 215.5 in Resonanz. Der *ipso*-Kohlenstoff des aromatischen Ringes zeigt sich bei $\delta = 152.3$. Eine genaue Zuordnung der aromatischen C-Atome ist nicht möglich. Man erkennt bei $\delta = 124.3 - 133.4$ nur einen kumulierten Bereich von Signalen. Das benzyliche Kohlenstoffatom ist aufgrund der Fe-C- σ -Bindung stark hochfeldverschoben und absorbiert bei $\delta = 7.2$. Das Signal des Carbonylkohlenstoff des chiralen Liganden zeigt sich bei $\delta = 167.5$ im Spektrum. Bei $\delta = 18.7, 54.1$ und 75.2 werden die Signale der CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen detektiert. Das Carbenkohlenstoffsignal erscheint bei $\delta = 300.7$ im Spektrum.

2.22 Darstellung von Hydrazinocarbenkomplexen

Hydrazinocarbenkomplexe sind in der Literatur seit langem bekannt. Vor allem die Arbeitsgruppen um FISCHER und AUMANN haben sich um die Synthese und die Reaktionen dieser Metallcarbenkomplexe verdient gemacht.^[100]

Durch Hydrazinolyse sind diese Komplexe zugänglich. Der bimetallische FISCHER-Alkoxycarbenkomplex **58** wird in THF vorgelegt, und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt die Zugabe von *N,N*-Dimethylhydrazin. Nach 30 min. beobachtet man eine Farbänderung von rot nach gelb. Die Lösung wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

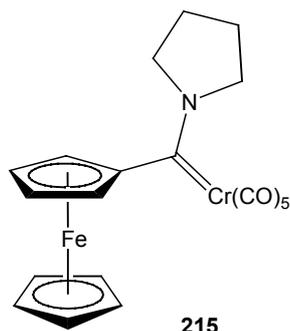
Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man in Spuren ein Produktgemisch aus [*N,N*-Dimethylhydrazino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**213**) und [*N,N*-Dimethylhydrazino(tetracarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**214**). Das Erhalten eines Produktgemisches steht in Einklang mit der Literatur.^[100]



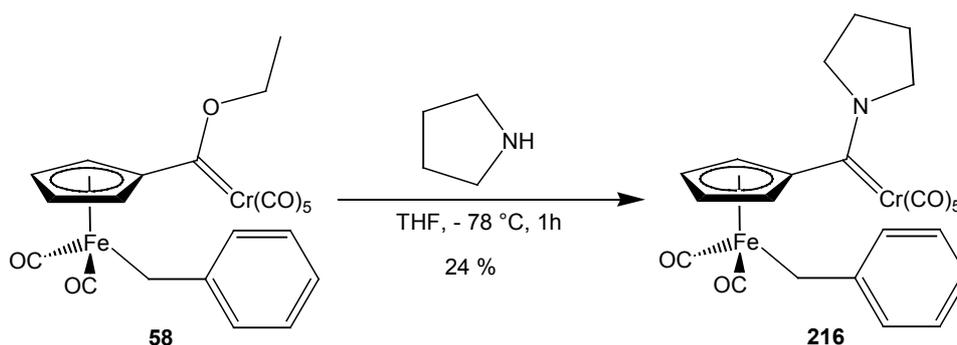
Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten bimetallischen Carbenkomplexe **213** und **214**, die als ein gelbes Öl erhalten wurden. Eine Trennung der beiden Komponenten war nicht möglich. Eine Ausbeute wurde in diesem Fall daher nicht bestimmt.

2.23 Darstellung von Aminocarben-Komplexen durch Aminolyse mit sekundären Aminen

In der Historie der Darstellung von heterobimetallischen Aminocarbenkomplexen aus sekundären Aminen und Alkoxy-carbenkomplexen stellen die Arbeiten von FISCHER wiederum eine wissenschaftliche Neuerung dar.^[101]



Neben der klassischen Aminolyse mit primären Aminen konnte FISCHER in seinen Arbeiten auch mit sekundären Aminen die korrespondierenden Aminocarbenkomplexe darstellen. Dies wurde auf die Halbsandwichkomplexe übertragen. So lieferte die Umsetzung von **58** mit Pyrrolidin in THF [Pyrrolidin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**216**) in 24% Ausbeute. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (PE/TBME 5:1) wurde **216** als ein gelber Feststoff erhalten.



Das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]-Benzol erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Peaks des Cyclopentadienylringes zeigen sich bei δ = 3.96 und 4.25 als AA'BB'-System im Spektrum, die benzyllischen Protonen werden bei δ = 2.59 registriert. Die phenylischen Ring-Protonen zeigen wie erwartet ein Multipllett bei δ = 6.97 bis 7.15.

Für die Signale der Methylengruppe am Ringstickstoff erhält man ein Triplet bei $\delta = 3.25$ und ein Multiplett bei $\delta = 1.09$. Im Massenspektrum erkennt man das Fragmentierungsmuster mit Carbonylabspaltung.

Im IR-Spektrum des Komplexes liegen mittelstarke Carbonylbanden vor. Man erkennt bei 2052 cm^{-1} eine CrCO-Absorptionsbande. Eine weitere Bande bei 2005 cm^{-1} kann eindeutig einer Eisen-CO-Bindung zugeordnet werden. Eine sehr breite CO-Absorptionsbande kann bei 1926 cm^{-1} detektiert werden.

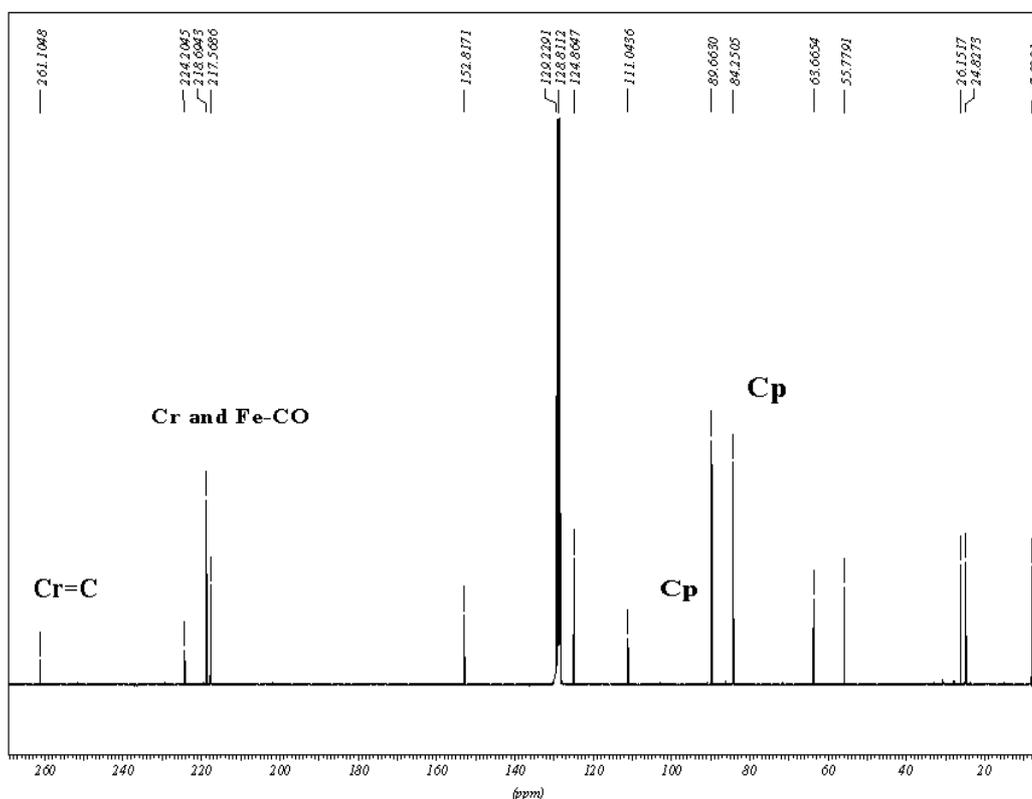


Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum von **216** in $[\text{D}_6]$ -Benzol.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 13) in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt bei $\delta = 7.9$ die FeCH_2 -Gruppe, bei $\delta = 24.1$ und 25.5 sowie bei $\delta = 55.1$ und 63.0 die Methylenprotonen des Pyrrolidinringes und bei $\delta = 83.6$ und 89.0 die Cyclopentadienylkohlenstoffatome als ein AA'BB'-System. Man detektiert bei $\delta = 110.3$ das Signal für das *ipso*-Cyclopentadienylkohlenstoffatom. Die Signale der Phenylkohlenstoffatome liegen bei $\delta = 124.2$ bis 128.6 sowie für das *ipso*-Kohlenstoffatom bei $\delta = 152.1$. Die Signale werden durch das

Lösungsmittelsignal von $[D_6]$ -Benzol verdeckt. Die Signale der verschiedenen CO-Kohlenstoffe zeigen sich im Spektrum bei $\delta = 216.9$ für die Liganden am Eisenzentralatom. Die CO-Liganden des Chromrestes erscheinen im Spektrum bei $\delta = 218.0$ für die *cis*-ständigen, bei $\delta = 223.5$ für das eine zum Carbenliganden *trans*-ständige C-Atom. Bei $\delta = 260.4$ detektiert man das Carbenkohlenstoffsignal.

Nach mehreren Tagen konnten aus einer Mischung von Pentan und Diethylether geeignete Kristalle erhalten werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 14 und Tab. 18 bzw. 19) angefertigt wurde. Es handelt sich um ein monoklines Kristallsystem der Raumgruppe P 21/c.

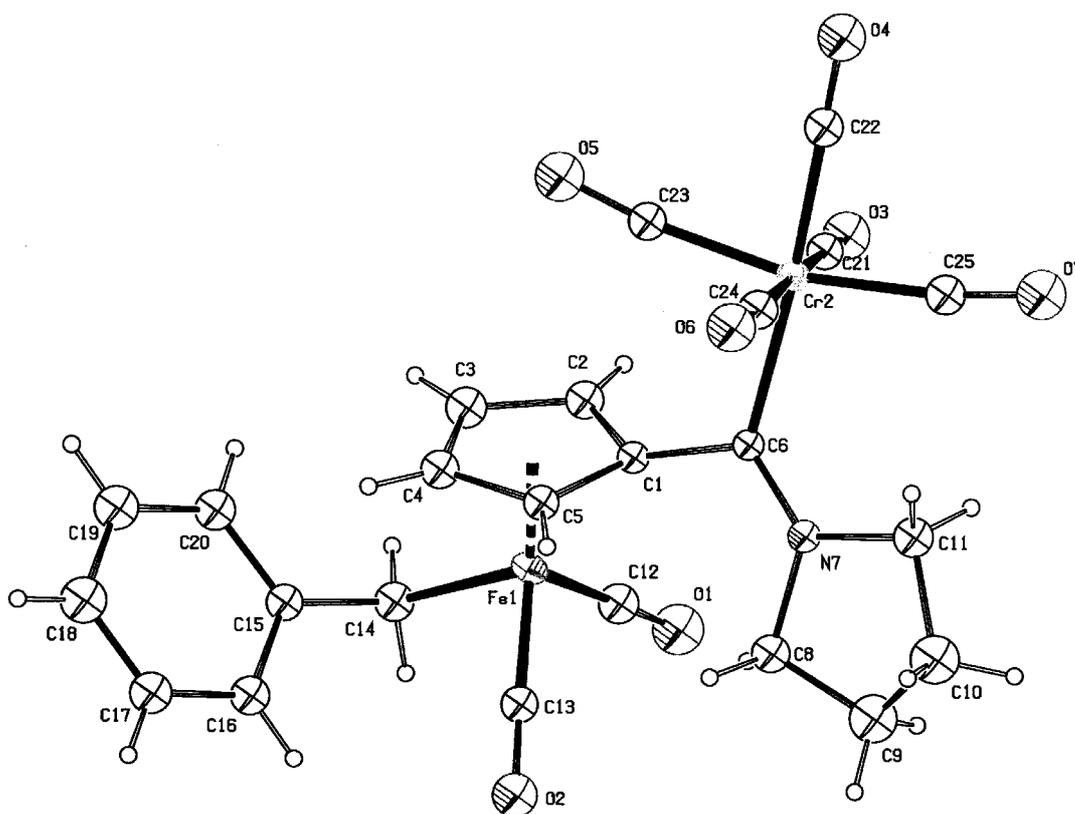


Abb. 14: Struktur von **216** im Kristall.

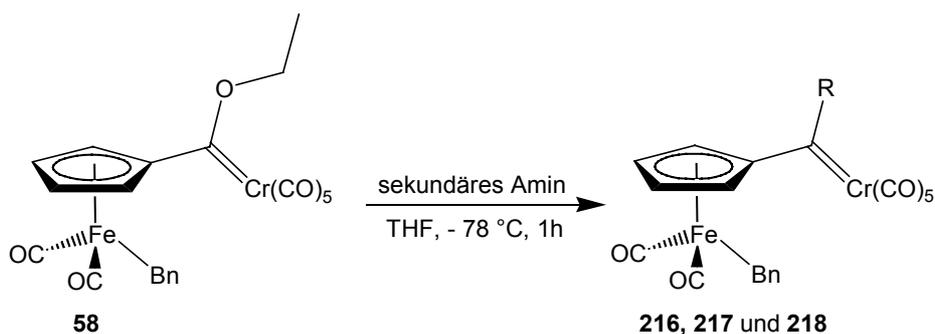
C22-Cr-C23	83.77(12)	C4-Fe-C5	39.33(10)	C11-N7-C8	108.4(2)
C21-Cr-C24	175.90(11)	C15-C14-Fe	112.7(2)	O3-C21-Cr	178.2(2)
C4-C3-C2	108.5(2)				

Tab. 18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **216** im Kristall.

C1-C2	1.430(3)	C10-C11	1.514(4)	Fe-C5	2.127(2)
C2-C3	1.411(4)	C14-C15	1.480(4)	Fe-C1	2.192(2)
C3-C4	1.399(4)	Cr-C6	2.145(2)	Fe-C3	2.088(3)
C4-C5	1.418(4)	Cr-C22	1.862(2)	Fe-C2	2.127(2)
C6-N7	1.311(3)	O1-C12	1.137(3)	Fe-C12	1.763(3)

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **216** im Kristall.

Auf entsprechende Weise konnten einige weitere heterobimetallische Aminocarbenkomplexe erstmalig synthetisiert und eindeutig charakterisiert werden. Die Konstitution der Verbindungen **217** und **218** wurde durch spektroskopische Untersuchungen (s. Kapitel 5) eindeutig belegt. An dieser Stelle soll nicht weiter auf diese experimentellen Daten eingegangen werden.



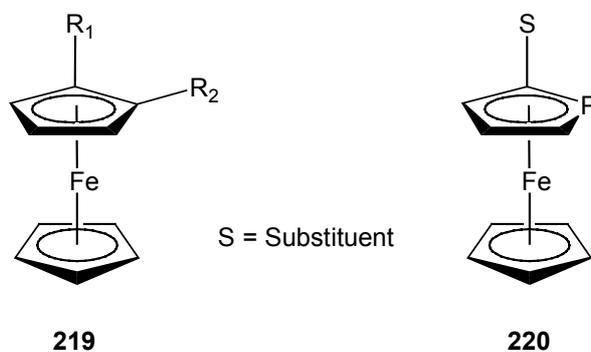
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die klassische Aminolyse mit primären gegenüber der mit sekundären Aminen begünstigt ist. Diese Tatsache kann mit den Ausbeuten (s. Tab. 20) der jeweiligen Transformationen belegt werden.

Substituent R	Ausbeute in [%]
R = NMeEt, 217	20
R = NMe ₂ , 218	Spuren
R = Pyrrolidin, 216	24

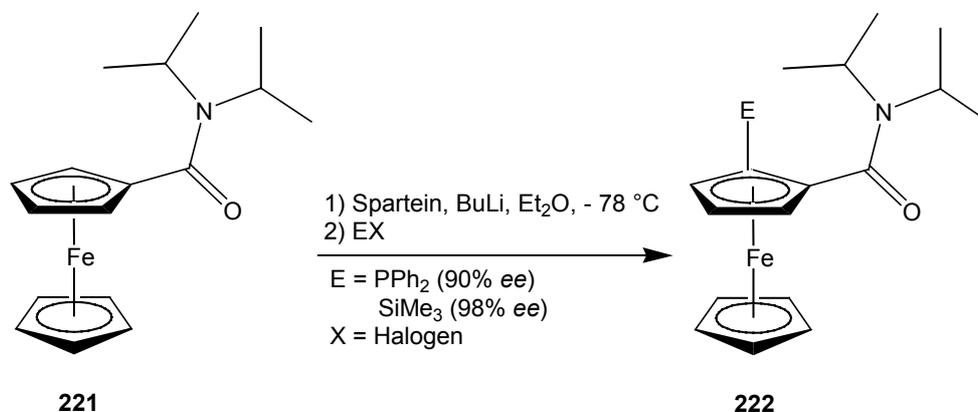
Tab. 20: Synthese einiger Aminocarbenkomplexe.

2.24 Versuche zur Darstellung planar-chiraler Halbsandwich-Carbenkomplexe

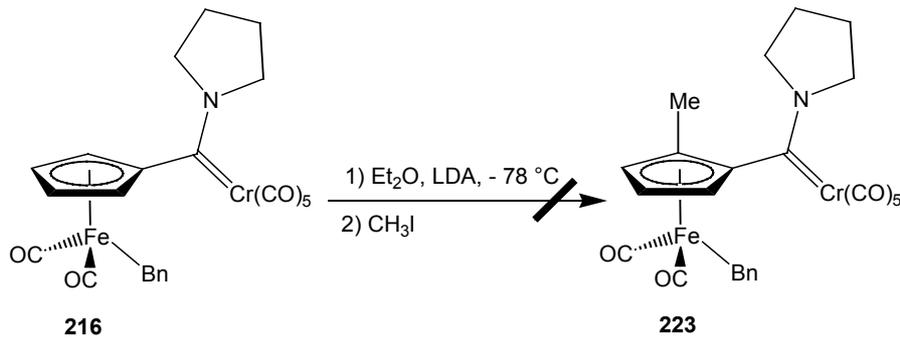
Aus der Chemie des Ferrocens sind planar-chirale Ferrocenkomplexe bekannt. Befinden sich an einem Cyclopentadienylring eines Ferrocens zwei verschiedene Substituenten ($R_1 \neq R_2 \neq H$) wie z. B. **219**, so wird diese Verbindung als asymmetrisch bezeichnet, d.h. Bild und Spiegelbild können durch keine Symmetrieoperation zur Deckung gebracht werden. SCHLÖGEL definierte den Begriff der planaren Asymmetrie.^[102] Planar-chiral sind auch Ferrocene, bei denen eine CH-Gruppe des einfach substituierten Cyclopentadienylringes durch ein Heteroatom ersetzt wurde. Hervorzuheben sind die Arbeiten von MATHEY und FU am Phosphoferrocen **220**.^[103]



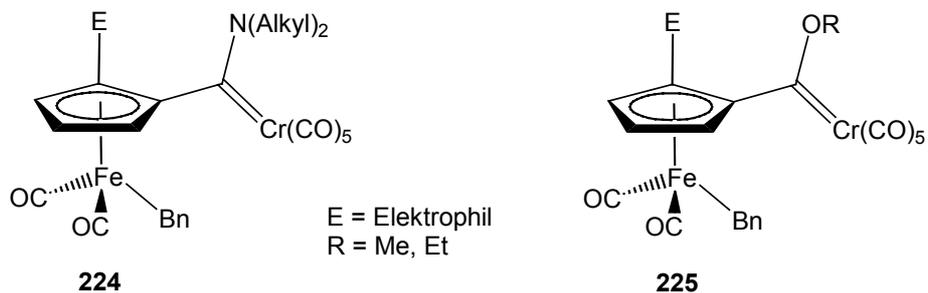
HOPPE veröffentlichte 1994 die enantioselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocenylamiden unter der Benutzung von Spartein als chirales Auxiliär. Er konnte in sehr guten optischen Reinheiten planar-chirale Ferrocenderivate synthetisieren.^[104]



Aufbauend auf den Arbeiten von HOPPE und der Annahme, dass sich bimetallische Halbsandwich-Aminocarbenkomplexe in ihrer Reaktivität analog zu Ferrocenylamiden verhalten sollten, wurde der Versuch unternommen, **216** einer *ortho*-Lithiierung zu unterziehen. Aus diesem Grund wurde **216** in Diethylether unter Aceton/Trockeneis-Kühlung mit Lithiumdiisopropylamid zur Reaktion gebracht und danach mit Methyljodid alkyliert. Jedoch konnte bei dieser Reaktion keine Produktbildung zu **223** festgestellt werden.

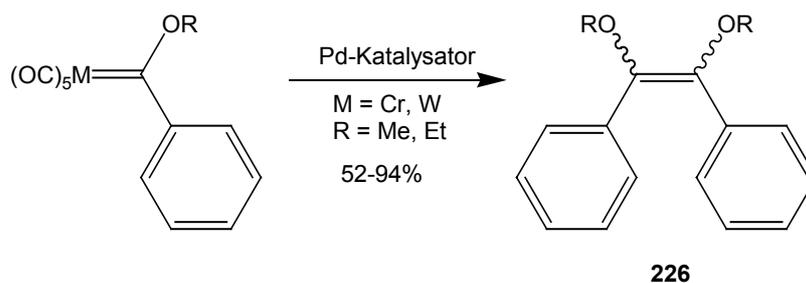


Es zeigte sich eine vollständige Zersetzung des eingesetzten Carbenkomplexes bei Betrachtung des aufgenommenen IR-Spektrums. Die Variation der Versuchsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, Art der eingesetzten Base, Dauer der Deprotonierung und Reaktionszeit) brachte nicht den gewünschten Erfolg. Auch die Verwendung des Alkoxy-carbenkomplexes **58** führte zu einer vollständigen Zersetzung des Startmaterials und nicht zu den Zielprodukten **224** oder **225**.



2.25 Palladiumkatalysierte Reaktionen an FISCHER-Carbenkomplexen

Diverse palladiumkatalysierte Kupplungen wurden schon mit verschiedenen Carbenkomplexen durchgeführt. SIERRA veröffentlichte 2001 eine Carbenliganden-Dimerisierungsreaktion eines FISCHER-Carbenkomplexes.^[105]



Dabei fand SIERRA heraus, dass das Isomerenverhältnis aus *E* und *Z* sowie die Ausbeuten nur schwach von der Art des Katalysators, aber gar nicht von der Art des Lösungsmittels oder der Temperatur abhängen. Lediglich die Reaktionsdauer variierte. Der Mechanismus der Carbenliganden-Dimerisierung wird anhand des folgenden Katalysezyklus erklärt.

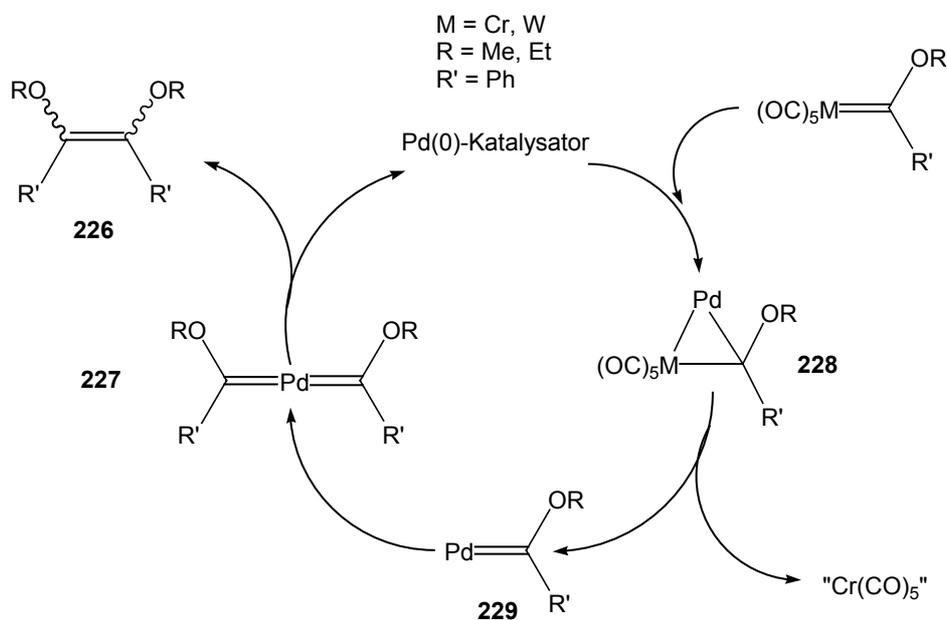
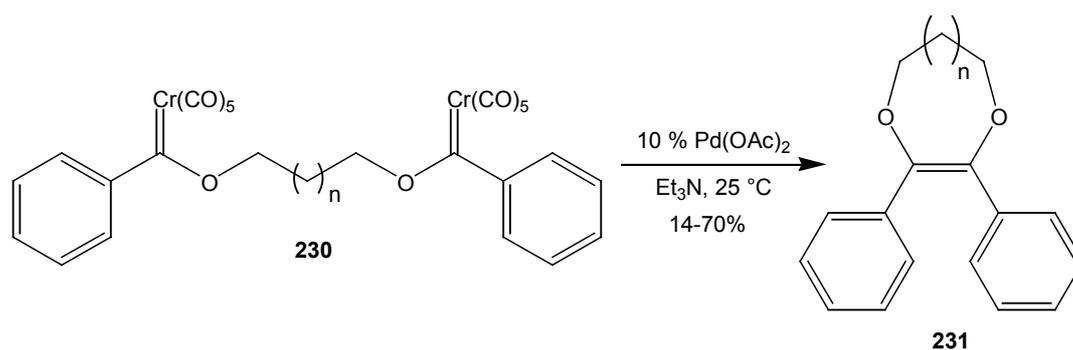


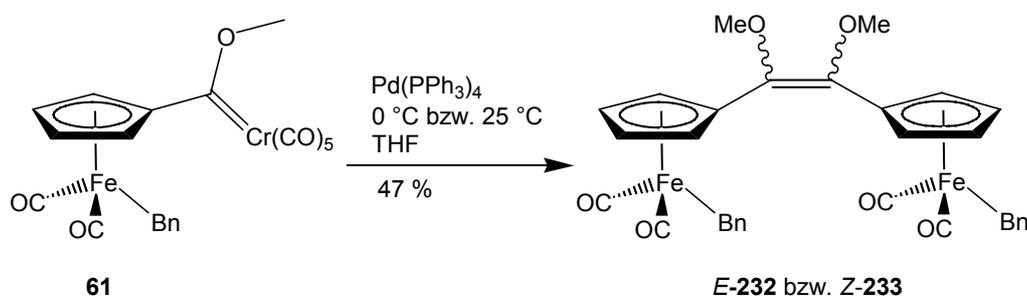
Abb. 15: Katalysezyklus für eine Carbendimerisierung.

Der Palladium(0)-Katalysator inseriert in die Metall-Carben-Doppelbindung unter Ausbildung eines Bimetallacyclopropans **228**, das solvensstabilisiertes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ eliminiert. Im folgenden Schritt bildet sich intermediär eine Palladiumcarben-Spezies **229**, die ihrerseits in der Lage ist, eine Biscarbenspezies **227** zu bilden. Bei Aryl- bzw. Vinylcarbenen bildet sich dann nach der Eliminierung von Palladium das Dimerisierungsprodukt **226**. Bei Carben-Intermediaten mit einem Wasserstoffatom in α -Stellung kommt es zu einem Hydridshift zum Palladiumkatalysator unter Ausbildung eines Palladium-Hydridokomplexes. Unter reduktiver Eliminierung entsteht zum einen ein Vinyl ether, zum anderen wird der Katalysator regeneriert, so dass der Katalysezyclus wieder durchlaufen werden kann. Des Weiteren versuchte SIERRA, homobimetallische Biscarbenkomplexe in analoger Weise in einer palladiumkatalysierten Dimerisierungsreaktion umzusetzen, um über eine intramolekulare Reaktion zu cyclischen Komponenten **231** zu gelangen.



SIERRA beobachtete, dass sich mit Zunahme von n (Anzahl der Methylengruppen) die Ausbeuten drastisch verringern, da die entstehende Ringgröße nicht begünstigt ist. Generell muss an dieser Stelle gesagt werden, dass in der organischen Synthese nur wenige etablierte Methoden zur Ausbildung definierter Ringgrößen zur Verfügung stehen. Auch die Ringschlussmetathese mit modernen GRUBBS-Katalysatoren stößt in diesem Bereich an ihre Grenzen. Ausgehend von diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, ob diese palladiumkatalysierte Carbendimerisierungsreaktion auch auf die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten bimetalischen Halbsandwichcarbenkomplexe übertragen werden kann. Zu diesem Zweck wurde der Carbenkomplex **61** unter Rühren in THF bei 0°C mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt und nach 2.5 h auf 25°C erwärmt. Bei der Reaktion tritt ein Farbwechsel von rot nach schwarz-gelb auf. Mit Hilfe einer P3-Fritte gefüllt mit Celite wurden in einem ersten Schritt Katalysatorreste und entstandene Chromsalze abge-

trennt. Anschließend konnten die beiden Isomere *E* und *Z* (Verhältnis ungefähr 2:1) getrennt werden und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Die Zuordnung von *E* und *Z* erfolgte durch Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **232** und **233** mit literaturbekannten Verbindungen.^[105]



Vergleicht man die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Isomere, so erkennt man dass die Signale des *Z*-Isomers im Vergleich zum *E*-Isomer um 0.1-0.2 ppm hochfeldverschoben sind, was durch die veränderte chemische Umgebung (Abschirmung) der jeweiligen Protonen zu erklären ist. Die Ausbeute der Reaktion betrug 47%. Im IR-Spektrum werden die charakteristischen Eisencarbonyl-Valenzschwingungen detektiert. Anhand von $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, die vom *E*-Isomer aufgenommen wurden, konnten die quartären C-Atome der neu gebildeten Doppelbindung eindeutig nachgewiesen werden. Ihre chemische Verschiebung steht in Einklang mit den veröffentlichten Daten von SIERRA.^[105]

Weiter wurde der Versuch unternommen, den tetrametallischen Biscarbenkomplex **66** gemäß obiger Syntheseroute intramolekular zu verbrücken. Die Verbindung **66** wurde zu diesem Zweck unter Rühren in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Katalysator $\text{Pd(PPh}_3)_4$ versetzt und nach 2.5 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei der Reaktion tritt ein Farbwechsel von rot nach schwarz-braun ein. Säulenchromatographisch konnte die Reaktionsmischung nicht getrennt werden, so dass nur das erhaltene schwarz-braune Öl untersucht wurde. Die IR-Messung zeigt, dass keine CO-Valenzschwingungen zu erkennen sind. Aus diesem Grund konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden. Es erfolgte bei dieser Reaktion eine Zersetzung des bimetallichen Biscarbenkomplexes zu nicht identifizierbaren Produkten. Weitere Untersuchungen zur erfolgreichen intramolekularen Dimerisierung stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus.

3 Cyclovoltammetrie

3.1 Theoretische Grundlagen

Die Cyclovoltammetrie oder auch cyclische Voltammetrie (CV) geht aus der Polarographie hervor. Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Polarographie gehen auf HEYROWSKY in den 20er Jahren zurück und wurden 1959 mit dem Nobelpreis bedacht. Der Vorteil der CV gegenüber der Polarographie besteht darin, dass es sich hierbei um eine relativ leicht zugängliche Messtechnik handelt, mit der man eine große Anzahl von elektrochemischen Informationen erhält. Es werden nicht nur thermodynamische, sondern auch kinetische Daten heterogener Elektronentransferprozesse (oder damit gekoppelter Reaktionen) erhalten. Jedes Cyclovoltammogramm kann daher als eine Art *fingerprint* der elektrochemischen Eigenschaften eines Systems betrachtet werden.^[106]

Die übliche CV-Apparatur besteht aus drei Elektroden: Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode. An die Arbeitselektrode wird ein Startpotential E_a angelegt, welches sich dann linear zeitlich erhöht [$E(t)$], bis es zu einem Umkehrpotential gelangt ist, um dann wieder zeitlich linear abzunehmen, bis es zu dem Startpotential zurückgekehrt ist.^[106]

Die elektrochemische Reaktion findet in dichter Nähe zur Elektrodenoberfläche statt und lässt sich in drei Teilschritte aufgliedern: 1. Transport des Analyten aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche durch Migration, Diffusion und Konvektion, 2. Durchtrittsreaktion, d.h. Übergang von Elektronen durch die Phasengrenzfläche Elektrode/Lösung und 3. Abtransport der Produkte der elektrochemischen Reaktion von der Elektrodenoberfläche.

Die Geschwindigkeit (Vorschubgeschwindigkeit [V/s]), mit der dieser „Kreis“ durchlaufen wird, ist wie folgt definiert:

$$v = \frac{dE}{dt}$$

Diese Vorschubgeschwindigkeit beträgt in den meisten Fällen zwischen 5 mV/s und 1 V/s, jedoch können auch Geschwindigkeiten bis zu 10000 V/s erreicht werden. Häufig wird diese Geschwindigkeit auch *Scan-* oder *Sweep-*Geschwindigkeit genannt. In der

Cyclovoltammetrie erfolgt der Massentransport einer elektroaktiven Form durch Diffusion. Daher wird der Elektrolytlösung zur Sicherstellung der Leitfähigkeit ein Leitsalz ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) hinzugefügt. Diese Leitsalze sind häufig Alkalimetall- oder Tetraalkylammoniumsalze, da sich diese durch eine hohe Stabilität auszeichnen (hohe Zersetzungsspannung). Liegt das Standardpotential E^0 einer elektroaktiven Spezies innerhalb des angegebenen Potentialbereichs, so fließt ein FARADAY'scher Strom. Dieser kann gegen die Spannung in einem Cyclovoltammogramm aufgetragen werden. Da es nicht möglich ist, die absoluten Potentiale der Elektroden zu messen, wird das Potential der Arbeitselektrode immer auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode bezogen (z. B. Ag/AgCl oder SCE). Fließen kleine Ströme und besitzt die Elektrolytlösung eine hohe Leitfähigkeit, so reicht diese Zweielektrodenanordnung. Bei hohen Strömen oder schlecht leitenden (aprotischen) Lösungen wird jedoch eine Dreielektrodenanordnung benötigt, da die angelegte Spannung nicht mehr dem Sollwert entspricht, welcher zwischen der Arbeitselektrode (AE) und der Referenzelektrode (RE) vorhanden sein soll. Aus dem OHM'schen Gesetz ist ersichtlich, dass sich bei dem Fließen eines Stroms ein Widerstand einstellt, der direkt von der Lösung abhängig ist. Dieser zusätzliche Potentialabfall sorgt dafür, dass das Potential $[E(t)]$ der AE genau um den Spannungsabfall gegenüber der vorgegebenen Spannung (E_{zsp}) verringert ist.^[106,107,114-116]

$$E(t) = E_{zsp} - i(t)R$$

Um bei hohen Strömen (hohen Stromdichten) die RE nicht zu zerstören, wird ein Potentiostat benutzt, und es werden drei Elektroden benötigt. Dabei wird der Strom über eine Gegenelektrode (GE) geleitet, was bei der RE aufgrund der hohen Impedanz dazu führt, dass diese fast stromlos bleibt. Die RE wird durch eine LUGGIN-Kapillare möglichst nahe an die AE geführt, um den Spannungsabfall (iR) im Elektrolyten möglichst gering zu halten.^[107] Der Potentiostat sorgt dafür, dass zwischen AE und RE immer das vorgegebene Sollpotential $E(t)$ eingestellt ist. Außerdem wird durch einen sog. Operationsverstärker an der AE ein Strom erzwungen, der zu diesem Sollpotential führt. Besonders wichtig bei der cyclovoltammetrischen Messung ist die Reinheit der Lösungsmittel, der Messzelle sowie der Elektroden, da bereits geringste Verunreinigungen (vor allem Wasser) zu nicht zufriedenstellenden Cyclovoltammogrammen führen. Um ein möglichst

supertrockenes System vorzulegen, wird hochaktives Aluminiumoxid (Super 1) mit in die Messzelle gegeben (Messanordnung nach KIESELE).^[108]

3.2 Einfacher Elektronentransfer: E-Mechanismus

Die einfachste Elektrodenreaktion ist der einfache Elektronentransfer-Mechanismus (E-Mechanismus). Hierbei wird die elektroaktive Form entweder oxidiert oder reduziert. Im Folgenden werden zur Vereinfachung zunächst nur Reduktionsvorgänge betrachtet. Die aufgenommenen Strom-Spannungskurven werden durch folgende Tatsachen geprägt: zum einen durch den heterogenen Ladungstransfer und zum andern durch den diffusionsbedingten Ladungstransport.^[106] Die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschreibt den heterogenen Ladungstransfer (Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode):

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t)k^0 e^{\left(-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)} - C_B(0,t)k^0 e^{\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)}$$

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante

α = Durchtrittsfaktor

E^0 = Standardpotential

A = Elektrodenoberfläche

F = Faraday Konstante

j = Ladungsfluss an der Elektrode

C_A bzw. C_B = Oberflächenkonzentrationen

k^0 = heterogenen Durchtrittsreaktion

Wie man aus der BUTLER-VOLMER-Gleichung erkennen kann, ist die messbare Stromdichte j abhängig von den Oberflächenkonzentrationen C_A und C_B , dem Potential E und der Standardgeschwindigkeitskonstante der heterogenen Durchtrittsreaktion k^0 . Hierbei ist E^0 der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, bei dem die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Form zu gleichen Anteilen vorliegen. Da die Oberflächenkonzentration potentialabhängig ist und unterschiedliche Konzentrationen besitzen kann, führt dies zu einem diffusionskontrollierten Massentransport. Bei der Cyclovoltammetrie werden generell drei Fälle unterschieden:

a) Reversibler Fall ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s)

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers ist so groß, dass sich an der Grenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Dadurch wird aus der BUTLER-

VOLMER-Gleichung die NERNST-Gleichung, wobei C_A und C_B nur vom Elektrodenpotential abhängen. Die Oberflächenkonzentrationen hängen also nicht mehr von heterogenen kinetischen Einflüssen ab. Solche Systeme sind reversibel, da an den Grenzflächen ständig ein thermodynamisches Gleichgewicht aufrechterhalten wird. Der fließende Strom wird nur durch den Massentransport kontrolliert, da dieser Schritt der langsamste ist (Diffusionskontrolle). Die Form der Cyclovoltammogramme ergibt sich aus den Änderungen der potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen. Mit zunehmendem Potential nimmt die Oberflächenkonzentration des Edukts (A) ab und folglich die von Produkt (B) zu. Als Folge davon wird der Gradient und somit der Ladungsfluss größer, bis das Potential E^0 überschritten wird und die Oberflächenkonzentration von A verschwindend gering ist. Der Strom erreicht ein Maximum (i_p). Die sich ausdehnende Diffusionsschicht bewirkt, dass sich der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche (fast) potentialunabhängig ändert. Aus diesem Grund nimmt der Strom ab. Analog geschieht dies bei abnehmendem Potential. Die Umwandlung von B in A führt also zu einem negativen Maximalwert des Stroms und dann durch Verarmung an B in der Diffusionsschicht zu einem Strom, der gegen Null ansteigt.^[106,114-116]

b) Quasireversibler Fall ($10^{-1} > k^0 < 10^{-5}$ cm/s)

Hier wird der Strom durch den Ladungstransfer und den Massentransport bestimmt. Daher ist die NERNST-Gleichung nur näherungsweise erfüllt. Der Ladungstransfer ist dann quasireversibel. Bei der voltammetrischen Messung sind nun nicht die Systemeigenschaften bezüglich der Prozesskontrolle entscheidend. Durch die Scangeschwindigkeit kann die Zeitskalierung im CV-Experiment verändert werden, wodurch die Elektrodenreaktionen gezielt durchtritts- oder diffusionskontrolliert stattfinden können. Die Form des Cyclovoltammogramms hängt davon ab, welche Komponente im Elektrodenprozess dominiert.^[106,107,114-116]

c) Irreversibler Fall ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s)

Bei diesem Prozess ist der Ladungstransfer sehr langsam. Abhängig vom Potential hat nur die anodische oder kathodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit. Hierbei wird der Strom also nicht durch die Diffusion kontrolliert (reversibler Fall), sondern durch den Ladungstransfer (Durchtrittskontrolle). Die Oberflächenkonzentrationen

onen hängen von der heterogenen Reaktion ab und sind außerdem von einem thermodynamischen Gleichgewicht weit entfernt, wodurch man solche Systeme auch als irreversibel bezeichnet. Dies bedeutet, dass die NERNST-Gleichung nicht mehr anwendbar ist und die gemessenen Potentiale nicht mit denen aus thermodynamischen Gleichgewichten verglichen werden können. Die meisten Cyclovoltammogramme sind reversibel oder quasireversible Prozesse.^[106,107,114-116]

3.3 Mehrfacher Elektronentransfer: EE-Mechanismus

Eine große Anzahl von Ionen wie z. B. Zn^{2+} , Pb^{2+} oder Fe^{2+} werden rein formal betrachtet in $2e^-$ -Transferprozessen reduziert. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie eines $2e^-$ -Übergangs in einem Elementarschritt sind solche Übergänge äußerst selten. Jedoch finden solche $2e^-$ -Übergänge häufig in getrennten Gleichgewichtsreaktionen statt. Nach diesen Gleichgewichtsreaktionen gilt für jeden heterogenen Ladungstransfer eine Geschwindigkeitsbeziehung, welche durch die Geschwindigkeitskonstante und das Standardpotential beschrieben wird. Man unterscheidet drei verschiedene Lagen der theoretischen Potentiale der Redoxreaktion zueinander. Im Folgenden wird der Einfachheit halber nur eine Reduktion betrachtet:

$$E_1^0 > E_2^0 :$$

Ein großer Potentialabstand der Spitzenpotentiale (> 150 mV) der beiden Redoxübergänge bewirkt im Cyclovoltammogramm zwei Elektronentransferstufen, die sich überlagern. Der exakte Elektrodenprozess ist allerdings komplizierter. Neben heterogenen Elektronentransferreaktionen an der Phasengrenzfläche (Elektrode/Elektrolyt) finden auch homogene Elektronentransferreaktionen statt, welche bei mehrstufigen Prozessen zur Dis- bzw. Komproportionierung führen. Dies bedeutet, dass man somit jeden EE-Mechanismus formal als einen EE_{Disp} -Mechanismus bezeichnen kann. Die Disproportionierungskonstante lässt sich bei den Messungen wie folgt beschreiben, da das Disproportionierungsgleichgewicht meist eingestellt ist.

$$K = \frac{[\text{Ox}][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_2]^2}$$

Aus der Differenz der Standardpotentiale kann diese Konstante, durch ein Umformen der NERNST-Gleichung berechnet werden: $-RT \ln K = nF(E_1^0 - E_2^0)$

Die Bestimmung der Standardpotentiale und der Disproportionierungskonstanten ist mittlerweile aufgrund der Probenvorbereitung (Solvens, Elektrolyt, Elektroden) sehr zufriedenstellend, so dass auch von sehr instabilen Systemen das Redoxpotential bestimmt werden kann. Die während der Elektrodenreaktion stattfindende Disproportionierungsreaktion bewirkt, dass sich die Konzentration der Redoxpartner zusätzlich zur Diffusion dem Gleichgewicht anpassen. Liegen an der Elektrode NERNST-Bedingungen vor, so wirkt sich die Disproportion nicht auf das Cyclovoltammogramm aus. Bei quasi- bzw. irreversiblen Ladungstransfer (oder Folgereaktionen) treten im Cyclovoltammogramm merkbare Veränderungen auf, welche bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden müssen.

$$E_1^0 = E_2^0 :$$

Sind die beiden Standardpotentiale der Redoxstufen weniger als 100 mV voneinander entfernt, so ist im Cyclovoltammogramm nur eine Welle sichtbar. Ist $\Delta E^0 = 0$, so verringert sich ΔE_p auf 42 mV und der Strom ist dann 2.41mal höher als bei einem einfachen Einelektronenübergang. Allerdings gibt es hier auch einen Sonderfall, wenn strukturell identische Redoxzentren in einem Molekül keine Wechselwirkung aufeinander ausüben. In diesem Fall findet der Elektronentransfer zu den Zentren nur statistisch statt. So entsprechen solche Cyclovoltammogramme denen eines E-Mechanismus (mit $\Delta E_p = 58mV$).

Solche zweistufigen Redoxprozesse kommen häufig bei Redoxzentren vor, die durch z. B. längere Alkanketten voneinander getrennt sind oder in einem Aren *meta*-ständig angeordnet sind.

$$E_1^0 < E_2^0 :$$

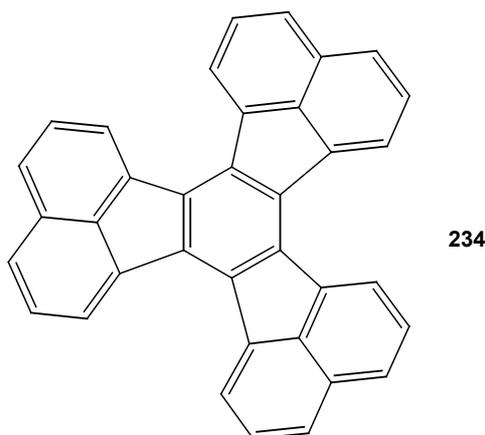
Die Energie, die für den zweiten Elektronentransfer benötigt wird, ist kleiner als die für den ersten. Im Cyclovoltammogramm sinkt die Aufspaltung bis auf 28.5 mV (25 °C) und der messbare Strom erhöht sich auf das 2.82fache, bezogen auf einen einfachen ein

Elektronentransfer. Das formal messbare Halbstufenpotential wird wie folgt beschrieben: $E_{1/2} = (E_1^0 + E_2^0)/2$

Die Bestimmung der Einzelstandardpotentiale ist nicht einfach, weil dieses Halbstufenpotential dem Mittelwert der Standardpotentiale entspricht. Solche Prozesse aus der anorganischen Chemie oder Metallorganik können nur dann charakterisiert werden, wenn ein schneller heterogener Ladungstransfer vorliegt. Analog gibt es bei organischen Molekülen ein anderes „Bild“, da die Durchtrittsreaktion langsam abläuft.^[106,107,114-116]

3.4 EEEE....-Mechanismus

Es können auch mehr als zwei reversible Ladungstransferschritte stattfinden. Allerdings ist dieses selten. Ein Beispiel hierfür ist das Decacylen **234**. An dieser Stelle soll nicht näher auf solche Multitransferreaktionen eingegangen werden.^[109]



3.5 EC-Mechanismus

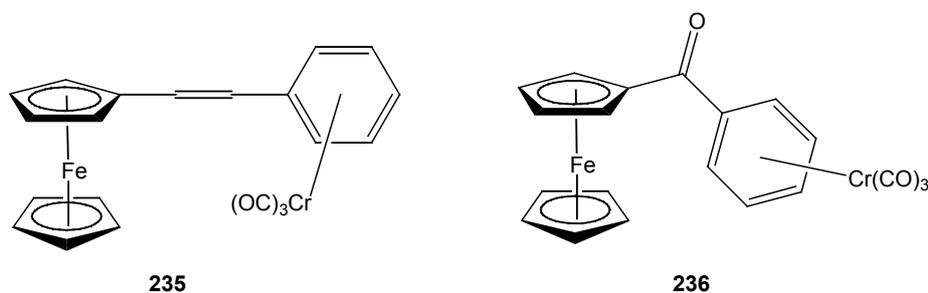
Häufig finden nach einem Ladungstransfer reversible oder irreversible homogene chemische Reaktionen statt. Beispiele für diese EC-Mechanismen sind u.a. monomolekulare Zerfälle, bimolekulare Reaktionen sowie Solvolyse- oder Hydrolysevorgänge. Ein entscheidender Punkt bei solchen Prozessen ist, dass solche Vorgänge die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche verringern. In den Cyclovoltammogrammen wird dies durch das Verschwinden des anodischen Peaks und die Verschiebung des kathodischen Peaks zu positiveren Potentialen deutlich.^[106,107,114-116]

3.6 CE-Mechanismus

Hierbei spricht man von einer vorgelagerten Reaktion. Hierunter fallen u.a. Ligandenaustauschprozesse. Ist die vorgelagerte Reaktion schnell, so ähnelt der Reduktionspeak im Cyclovoltammogramm dem eines reversiblen Elektronentransfers. Ist die Reaktion hingegen langsam, so hat dies zur Folge, dass sich in der Nähe der Elektrodenoberfläche nur sehr wenig der oxidierten Form befindet, wodurch der Reduktionspeak sehr schwach bis nicht sichtbar ist.^[106,107,114-116]

3.7 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an bimetallichen Komplexen

Eine Vielzahl bimetallicher Komplexe sind in der Literatur elektrochemisch untersucht worden.^[110] Die Arbeitsgruppen um KHANDKAROVA und RADECKI-SUDRE beschäftigten sich ausgiebig mit cyclovoltammetrischen Untersuchungen (s. Tab. 21) an Ferrocenyl-Benzoltricarbonsylchrom(I)-Komplexe in Acetonitril und DMF als Lösungsmittel.^[111]

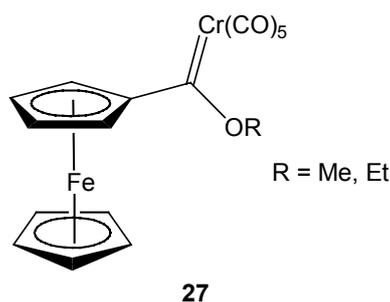


Verbindung	$E_{1/2}(0/+)$ [V]	$E_{1/2}(+/2+)$ [V]
235 ^[111]	+ 0.42	+ 0.77
236 ^[111]	+ 0.63	+ 0.95

Tab. 21: CV-Daten der Verbindungen **235** und **236**.

Es zeigt sich, dass diese Komplexe **235** und **236** zwei voneinander unabhängige Oxidationsprozesse eingehen. Der erste Oxidationsprozess findet am Ferrocenyl-Fragment statt, der zweite am Tricarbonsylchrom-Fragment. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass die beiden Oxidationsprozesse in sich selbst Multielektronentransferprozesse

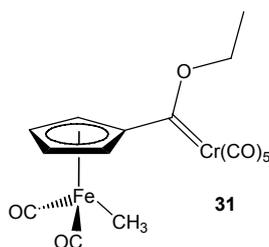
darstellen. Die elektrochemisch generierte Ferrocinium-Spezies oxidiert den Chroman-
 renkomplex intramolekular, so dass das Ferrocenfragment zurückgebildet wird.
 Anschließend findet an der Elektrode eine Reoxidation statt. Dieser Prozess läuft nur
 dann ab, wenn die beiden Metalle über ein π -System miteinander kommunizieren
 können. Werden beide Systeme durch eine aliphatische Brücke von einander separiert,
 so sind beide elektrochemischen Prozesse reversibel.^[112] FISCHER untersuchte Ende der
 Siebziger Jahre seine bimetalischen Carbenkomplexe **27**.^[113]



Diese ferrocenyl-substituierten Carbenkomplexe stellen die ersten oktaedrisch koordinierten Chromkomplexe dar, die elektrochemisch untersucht wurden. Trotz Anwesenheit zweier redoxaktiver Metalle zeigt sich in den Cyclovoltammogrammen nur eine reversible Einelektronen-Oxidation. Die Metalle besitzen ein gemeinsames HOMO, von dem das Elektron abgegeben wird. Die formalen Elektrodenpotentiale für diese reversible Einelektronen-Oxidation liegen im Falle des ferrocenyl-substituierten Carbenkomplexes mit R = Me bei + 0.69 V (Lösungsmittel DCM) und mit R = Et bei + 0.70 V (in DCM) bzw. bei + 0.68 V (in DME).^[113]

3.8 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **31**

Um durch elektrochemische Analyseverfahren neue Erkenntnisse über diese besondere Form von FISCHER-Carbenkomplexen zu erhalten, führte PETERS erste cyclovoltammetrische Untersuchungen an analogen Halbsandwich-Komplexen durch.^[114]



Auffällig an der Hysterese (s. Abb. 16) von **31** ist zunächst, dass in dem gewählten Redoxfenster nur ein Einelektronentransfer stattfindet. Der anodischen Peak bei 0.640 V verdeutlicht diesen Prozess. Dieses Elektrodenpotential für die Einelektronen-Oxidation liegt in demselben Bereich wie das der von FISCHER bearbeiteten ferrocenyl-substituierten Carbenkomplexe^[113], d.h. auch hier zeigt sich trotz Anwesenheit zweier redoxaktive Metalle (Eisen und Chrom) nur eine einzige gemeinsame Einelektronen-Oxidation in den Cyclovoltammogrammen. Im restlichen Bereich des Redoxfensters finden aus elektrochemischer Sicht keine Prozesse statt.

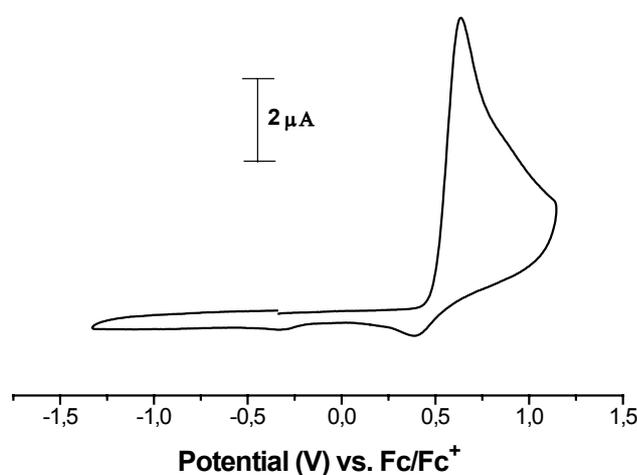


Abb. 16: CV von **31** mit 100 mV/s, $T = -20\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, DCM.

Generell sind die ablaufenden elektrochemischen Prozesse, die durch die Hysterese abgebildet werden, temperaturabhängig (s.o.). Aus diesem Grund wurde die Temperatur bei den cyclovoltametrischen Untersuchungen variiert. Der anodische Peak der Hysterese von **31** (s. Abb. 17) bei 0.645 V verdeutlicht eine Einelektronen-Oxidation bei einer Temperatur von 0 °C. In diesem speziellen Fall hat die Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage dieses Potentials. Es handelt sich um einen irreversiblen Prozess, da im kathodischen Bereich der Hysterese keine korrespondierende Reduktion stattfindet. Ein weiterer irreversibler Oxidationsschritt erfolgt bei ca. 1.8 V. Im gesamten kathodischen Bereich findet keine elektrochemische Reaktion statt, d.h. die ablaufenden Prozesse sind entweder irreversibel oder das elektrochemische Fenster ist nicht weit genug geöffnet (Wahl der sog. Umkehrpotentiale). DCM als Solvens eröffnet dem Elektrochemiker einen Potentialbereich von -2.7 bis 2.3 V bei der Verwendung von

Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz. Der Potentialbereich in Acetonitril liegt bei -2.6 bis 3.3 V.^[115]

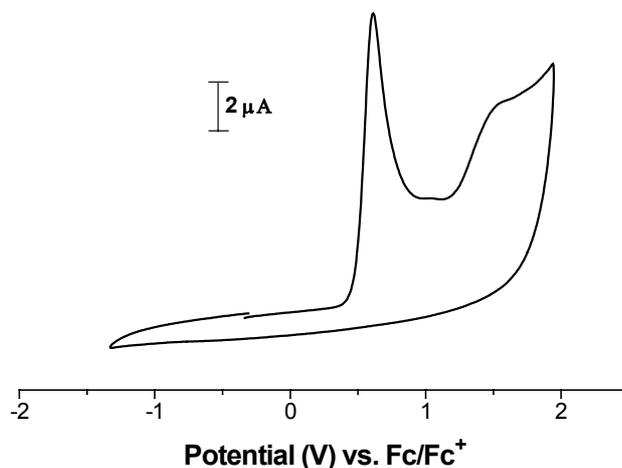
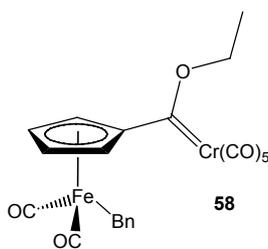


Abb. 17: CV von **31** mit 100 mV/s, $T = 0$ °C, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, DCM.

3.9 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **58**

Auch an der abgebildeten Hysterese (s. Abb. 18) von **58** in DCM wird deutlich, dass in dem gewählten Redoxfenster nur ein Einelektronentransfer bei 0.625 V stattfindet.



PFEIFER und PETERS interpretieren dieses Cyclovoltammogramm bei einer Messtemperatur von -20 °C als einen irreversiblen Oxidationsprozess, der bei weiterer Temperaturerniedrigung quasireversibel wird. Im kathodischen Bereich findet kein signifikanter Reduktionsprozess statt.

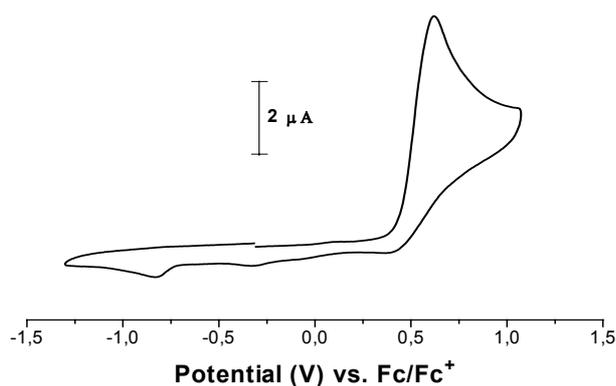


Abb. 18: CV von **58** mit 100 mV/s, $T = -20\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, DCM.

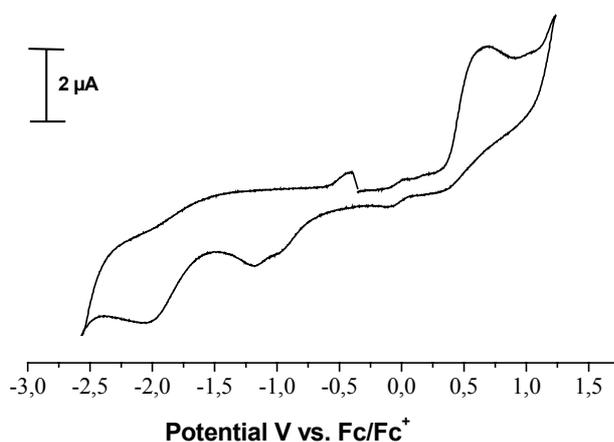


Abb. 19: CV von **58** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Die Hysterese (s. Abb. 19) zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **58** in Acetonitril. Es wird sichtbar, dass in dem gewählten Redoxfenster ein Einelektronentransfer bei 0.696 V stattfindet. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, die PFEIFER und PETERS bei tieferen Temperaturen (für **31** und **58** bei $T = 0$ und -20 °C) in DCM gewinnen konnten. Im kathodischen Bereich findet bei höheren Scangeschwindigkeiten $\nu = 1\text{ V/s}$ (bzw. $\nu = 2\text{ V/s}$) ein Reduktionsprozess statt. Hiermit ist diese elektrochemische Reaktion (Redoxreaktion) unter den gegebenen Versuchsbedingungen reversibel. Das entstandene Folgeprodukt wird erst bei -2.088 V (bzw. -2.054 V für $\nu = 2\text{ V/s}$) reduziert, was auf die große Stabilität dieses Produktes hinweist. Die Werte der Tabelle 22 verdeutlichen diesen Prozess durch die Angabe der oxidativen und reductiven Peaks

E_K und E_A , das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, die Scangeschwindigkeit und die charakteristischen Größen i_a/i_k bzw. den Quotient $i_k/v^{1/2}$. Man erkennt an den Werten von i_a/i_k für die jeweiligen Scangeschwindigkeiten, dass die Zahlenwerte nicht stark von 1 verschieden sind. Für reversible und quasireversible Ladungstransferreaktionen ohne folgende chemische Reaktionen gilt unabhängig von der Scangeschwindigkeit: $i_{pa}/i_{pc}=1$.

Folgende theoretische Analysen wurden bereits durchgeführt: Unter der Bedingung, dass der vorgeschlagene Prozess nur durch den Ladungstransfer (bzw. Massentransport) bestimmt wird, wurde die Diffusionsgleichung (2. FICK'sches Gesetz) in eine Integralform transformiert, welche dann numerisch oder durch Reihenentwicklung gelöst wurde. Hierzu sind die Untersuchungen von NICKOLSON und SHAIN zu zählen, deren Nomenklatur sich weitestgehend durchgesetzt hat.^[116] Aus den theoretisch bestimmten Stromfunktionen $\pi^{1/2}\chi(at)$ können bei Kenntnis der zugeordneten experimentellen Daten die Cyclovoltammogramme berechnet werden. Diese und alle weiteren Transformationen werden von dem angewendeten Computerprogramm vorgenommen.^[114] Für die Untersuchung einfacher Elektronentransferreaktionen genügt die Anwendung einfacher diagnostischer Kriterien, mit denen sowohl qualitative als auch quantitative thermodynamische und kinetische Aussagen bezüglich des Systems gemacht werden können. Die wichtigsten Größen sind die Spitzenpotentiale (E_{pc} und E_{pa}) und die Spitzenströme (i_{pc} und i_{pa}). Allerdings ist die Festlegung der Strom-Basislinie zur weiteren Charakterisierung nicht einfach.

NICKOLSON entwickelte eine empirische Formel, die lediglich voraussetzt, dass das Umkehrpotential E_λ etwa $60 \text{ mV}/n$ ($n = \text{Anzahl der Elektronen}$) unterhalb des Spitzenpotentials liegt.^[106,114,116]

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{i_{a0}}{i_{pc}} + \frac{0.485i_{\lambda 0}}{i_{pc}} + 0.086$$

Ebenfalls wichtig für die Interpretation reiner Einelektronentransferprozesse ist der Abstand der Spitzenpotentiale: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$.

Aus dieser Gleichung kann das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der Redoxreaktion bestimmt werden.

$$E_{1/2} = E_{pa} - \Delta E_{p/2} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2}$$

$E_{1/2}$ ist in folgender Gleichung mit dem thermodynamischen Redoxpotential E^0 verknüpft, da die Diffusionskonstanten der oxidierten und reduzierten Form weitestgehend gleich sind. Daher entspricht $E_{1/2}$ in etwa dem thermodynamischen Redoxpotential des Redoxpaares.^[106,114,116]

$$E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{D_R}{D_0}\right)^{1/2}$$

ΔE_p beschreibt auch die Reversibilität eines Ladungstransfers, d.h. bei schnellen Ladungstransfers unter NERNST-Bedingungen [$-RT \ln K = nF(E_1^0 - E_2^0)$ besitzt Gültigkeit] folgt:

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{56.5}{n} mV(25^\circ C)$$

Verringert sich die Durchtrittsgeschwindigkeit, so vergrößert sich ΔE_p . Die Aufspaltung des Spitzenpotentials kann mit dem kinetischen Parameter ψ (nach NICKOLSON) eindeutig mit der Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 in Bezug gesetzt werden.

$$\psi = \frac{\frac{D_0^{\alpha/2}}{D_R^{\alpha/2}} k^0}{\left(D_0 \pi \frac{nF}{RT} \nu\right)^{1/2}} \approx \frac{k^0}{\left(D_0 \pi \frac{nF}{RT} \nu\right)^{1/2}} \quad \text{mit } \Delta E_p = f(\psi)$$

Nach Auswertung dieser Parameter bedeutet dies für den Mechanismus, dass es sich bei der elektrochemischen Untersuchung von **58** um einen ungehemmten Ladungsaustausch handelt. Der Quotient $i_k/\nu^{1/2}$ ist für die beiden Scangeschwindigkeiten konstant. Diese Tatsache unterstreicht den vorgeschlagenen Mechanismus. Die ablaufende elektrochemische Reaktion ist nur durch die Diffusion in der Elektrodennähe bestimmt. Die Breite

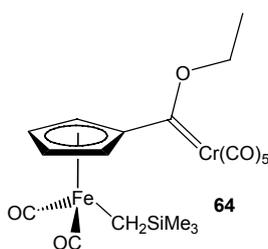
des kathodischen Peaks kann u.a. durch geringe Mengen von O_2 zustande gekommen sein oder zeigt die beginnende Zersetzung des Lösungsmittels Acetonitril. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf die jeweiligen theoretischen Analysen und Annahmen zur Berechnung der angegebenen Parameter nicht im Detail eingegangen. Die oben dargestellten Betrachtungen sollen einen beispielhaften Überblick über den komplexen theoretischen Hintergrund der cyclischen Voltammetrie vermitteln. Angegebene Literaturstellen ermöglichen ein intensiveres Studium dieser Analysetechnik. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Cyclovoltammogramme, erhalten aus computergestützten Berechnungen, interpretierend dargestellt.

v [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	$i_k/v^{1/2}$
1	0.696	-2.088	1.392	1.07	0.085
2	0.683	-2.054	1.369	1.05	0.085

Tab. 22: Elektrochemische Daten von **58** mit $T = 25$ °C, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

3.10 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **64**

Das Cyclovoltammogramm von **64** in Acetonitril (s. Abb. 20) zeigt einen Einelektronen-Oxidationsprozess.



Man erkennt bei der Integration des Stroms über die Zeit bzw. Spannung (proportional), dass $I = 0$ ist. Dies bedeutet, dass annähernd die gleiche Stoffmenge oxidiert bzw. reduziert wird. Das System scheint diesbezüglich reversibel zu sein.

Im Potentialbereich zwischen ca. -1.4 V und 0 V passiert aus elektrochemischer Sicht nichts. Der Strom müsste hierbei durch die Umladung der Doppelschichtkapazität an der Elektrode fließen. Der Strom in positiver Richtung müsste vom Betrag genauso groß

sein wie der in negativer Richtung und zudem proportional zur Scangeschwindigkeit, da gilt: $I = \text{Scangeschwindigkeit} \times \text{Doppelschichtkapazität}$.^[106,114,116]

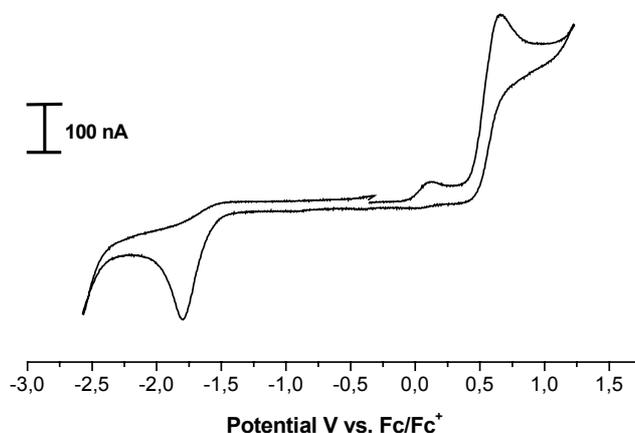


Abb. 20: CV von **64** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Unter der Annahme, dass der kathodische Peak bei -1.798 V (s. Tab. 23) dem anodischen Peak bei 0.653 V entspricht, kann man hier von einem reversiblen Prozess ausgehen. Der weitere Peak im anodischen Bereich bei ca. 0.2 V besitzt im kathodischen Bereich keinen entsprechenden Peak und beschreibt somit einen irreversiblen Prozess. Bei der Betrachtung der gegebenen Werte i_a/i_k zeigt sich, dass dieser Quotient mit zunehmender Scangeschwindigkeit abnimmt.

$v\text{ [V/s]}$	$E_A\text{ [V]}$	$E_K\text{ [V]}$	$E_{1/2}\text{ [V]}$	i_a/i_k	$i_k/v^{1/2}$
1	0.653	-1.798	0.5725	1.54	0.082
2	0.693	-1.862	0.5844	1.38	0.085

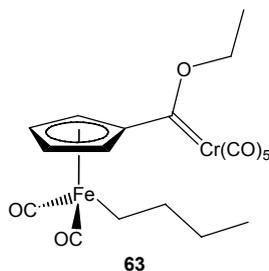
Tab. 23: Elektrochemische Daten von **64** $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Hingegen beobachtet man eine leichte Zunahme für $i_k/v^{1/2}$. Es handelt sich bei dieser elektrochemischen Reaktion um einen Ladungsdurchtritt, dem ein umkehrbarer chemischer Schritt nachgelagert ist. Für diese Reaktion wird an dieser Stelle ein EC-Mechanismus vorgeschlagen. Der entscheidende Punkt bei solchen Vorgängen ist, dass sich die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche verringert.

Es könnte bei der Reaktion zu einer Zersetzung oder Solvolyse des Komplexes **63** gekommen sein.

3.11 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **63**

Die untere Hysterese (s. Abb. 21) beschreibt das elektrochemische Verhalten von **63**.



Auffällig ist auch hier zunächst, dass ungefähr die gleiche Stoffmenge oxidiert bzw. reduziert wird.

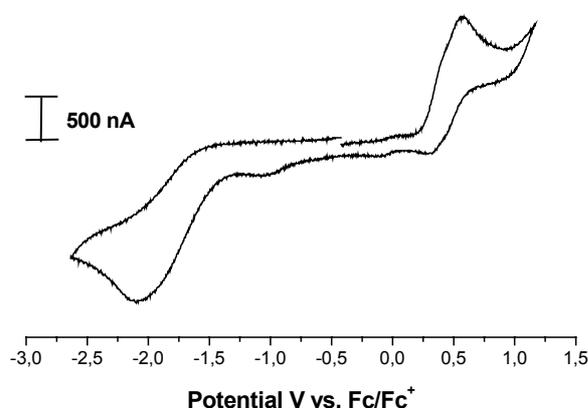


Abb. 21: CV von **63** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Der kathodische Peak bei -1.988 V (bzw. -2.097 V) (s. Tab. 24) entspricht dem anodischen Peak bei 0.566 V (bzw. 0.553 V), d.h. dieser Prozess ist reversibel. Betrachtet man die Form des kathodischen Astes der Hysterese, so lässt sich vermuten, dass bei negativeren Potentialen ein weiterer Prozess stattfinden könnte. Die Breite des kathodischen Peaks bei -1.988 V (bzw. -2.097 V) kann auch hier durch geringe Mengen von O_2 zustande gekommen sein oder zeigt die beginnende Zersetzung des Lösungsmittels. Betrachtet man die Tabellenwerte i_a/i_k , so stellt man fest, dass für $\nu = 1\text{ V/s}$ der Quotient

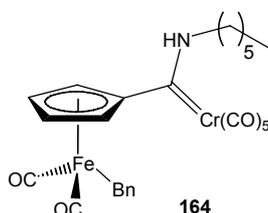
kleiner als 1 ist, aber mit zunehmender Scangeschwindigkeit größer als 1 wird. Hingegen nimmt $i_k/v^{1/2}$ mit zunehmender Scangeschwindigkeit ab. Dies bedeutet, dass dem Ladungsdurchtritt noch ein umkehrbarer chemischer Schritt nachgelagert ist. Es handelt sich bei der elektrochemischen Analyse von **63** auch um einen EC-Mechanismus.

v [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	$i_k/v^{1/2}$
1	0.566	-1.988	-0.711	0.84	0.050
2	0.553	-2.097	-0.772	1.36	0.034

Tab. 24: Elektrochemische Daten von **63** T = 25 °C, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

3.12 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **164**

Von der Verbindung **164** konnte erfolgreich ein Cyclovoltammogramm erhalten werden. Der unten abgebildete Graph (s. Abb. 22) zeigt das Cyclovoltammogramm von **164**. Die Messung wurde in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt.



Auffällig an der abgebildeten Hysterese (s. Abb. 22) ist zunächst, dass in dem gewählten Redoxfenster nur ein Einelektronentransfer stattfindet. Der anodische Peak bei 0.697 V (s. Tab. 25) verdeutlicht diesen Prozess. Dieses Elektrodenpotential für die Einelektronen-Oxidation liegt im analogen Bereich zu den von FISCHER bearbeiteten ferrocenyl-substituierten Aminocarbenkomplexen^[113], d.h. auch hier zeigt sich trotz Anwesenheit zweier redoxaktiver Metalle (Eisen und Chrom) in den Cyclovoltammogrammen nur eine einzige gemeinsame Einelektronen-Oxidation. Im restlichen Bereich des Redoxfensters finden aus elektrochemischer Sicht keine Prozesse statt. Ab ungefähr - 2.1 V beobachtet man die Zersetzung des Lösungsmittels.

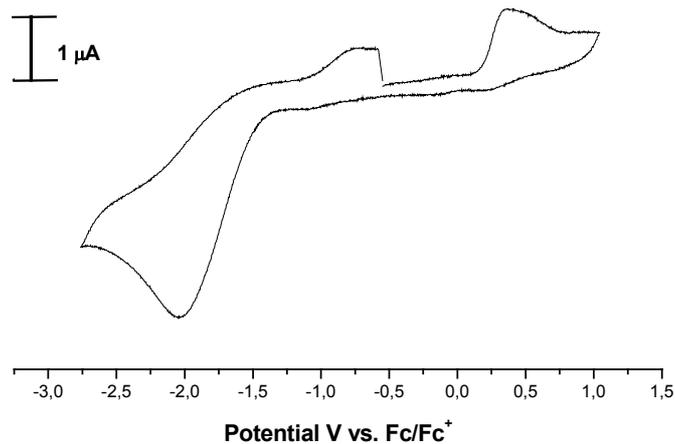


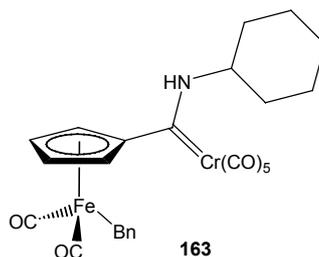
Abb. 22: CV von **164** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

ν [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	$i_k/\nu^{1/2}$
2	0.504	-2.029	0.763	0.49	0.102

Tab. 25: Elektrochemische Daten von **164** $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

3.13 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **163**

Der unten abgebildete Graph (s. Abb. 23) zeigt das Cyclovoltammogramm von **163**. Die Messung wurde in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt.



Es findet auch bei dieser elektrochemischen Analyse (s. Tab. 26) ein Einelektronen-transfer statt, der reversibel scheint. Die Beobachtungen stehen in Einklang zu Verbindung **164** und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

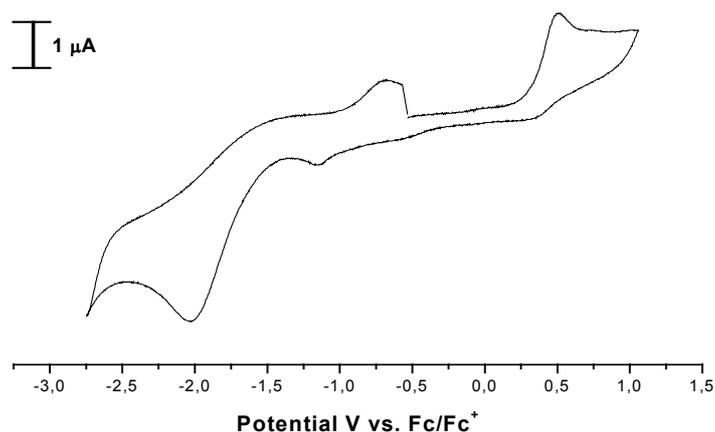


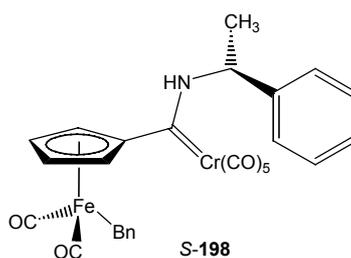
Abb. 23: CV von **163** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

v [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	$i_k/v^{1/2}$
2	0.361	-2.03	0.834	3.30	0.025

Tab. 26: Elektrochemische Daten von **163** $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

3.14 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **198**

Die unten abgebildeten Hysteresen (s. Abb. 24 und 25) zeigen die Cyclovoltammogramme von **198** in Acetonitril.



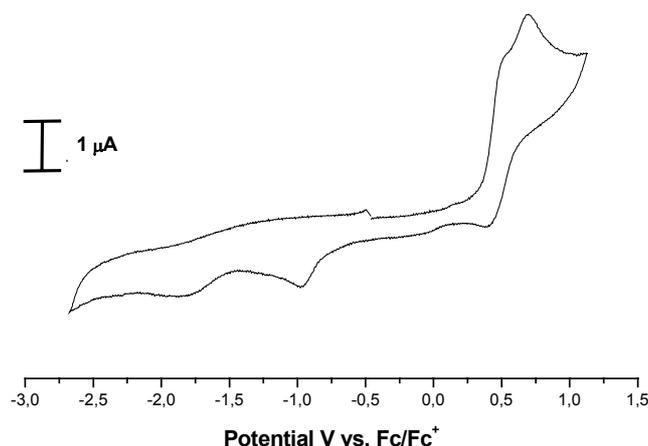


Abb. 24: CV von **198** mit 2 V/s, $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Die Tabelle 27 verdeutlicht einige Parameter, wie u.a. Scangeschwindigkeiten, anodische bzw. kathodische Potentiale und Halbstufenpotentiale der beiden Messungen bei 1 und 2 V.

ν [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	$i_k/\nu^{1/2}$
1	0.697	-1.872	0.588	2.47	1.75
2	0.745	-1.922	0.589	2.37	1.64

Tab. 27: Elektrochemische Daten von **198** $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.1$ mol/L, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Die Daten spiegeln das elektrochemische Verhalten des Carbenkomplexes **198** wider. Mit der Substanz **198** wurde auch ein sog. Multisweep-Cyclovoltammogramm (s. Abb. 25) aufgenommen, d.h. der Potentialbereich wurde mehrmals hintereinander mit gleicher Scangeschwindigkeit durchfahren.

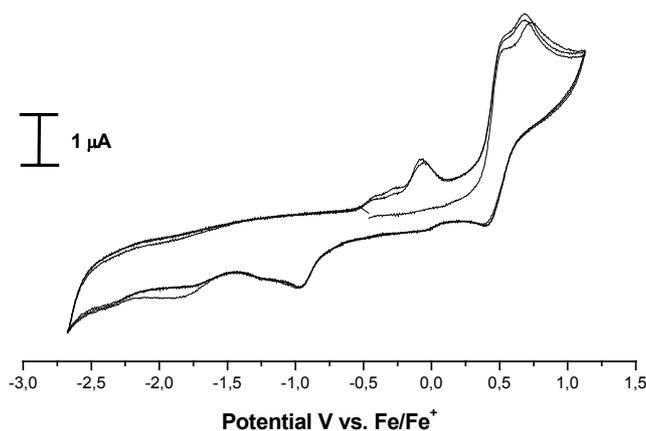


Abb. 25: Multisweep-CV von **198** mit $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

v [V/s]	E_A [V]	E_K [V]	$E_{1/2}$ [V]	i_a/i_k	Anmerkung
1	0.739	-1.906	0.584	2.24	1. Cyclus
1	0.683	-1.928	0.623	2.66	2. Cyclus

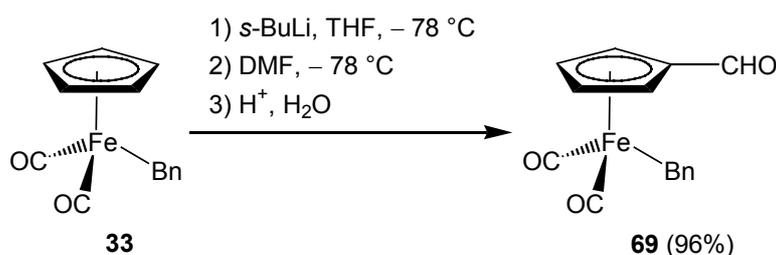
Tab. 28: Elektrochemische Daten von **198** $T = 25\text{ °C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{TBAHFP} = 0.1\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1, Acetonitril.

Man erkennt bei der Betrachtung des Multisweep-Cyclovoltammogramms (s. Abb. 25 und Tab. 28), dass die jeweiligen Cyclen fast identisch erscheinen. Da die Elektrode sich aber von Scan zu Scan durch Abscheidungen verändert, ändert sich auch die Größe der Überspannung. Dies wiederum führt zu einer abfallenden Stromstärke E_a von 0.739 V zu 0.683 V. Mit Sicherheit kann gesagt werden, dass sich durch Oxidation in Acetonitril unlösliche Folgeprodukte gebildet haben, die zu einer Passivierung der Elektrodenoberfläche führen. Dies führt zu einem beobachteten Drift des Peakpotentials. Ähnliche Beobachtungen konnten PFEIFER und PETERS bei der Untersuchung von **31** und **58** in DCM auch zeigen.

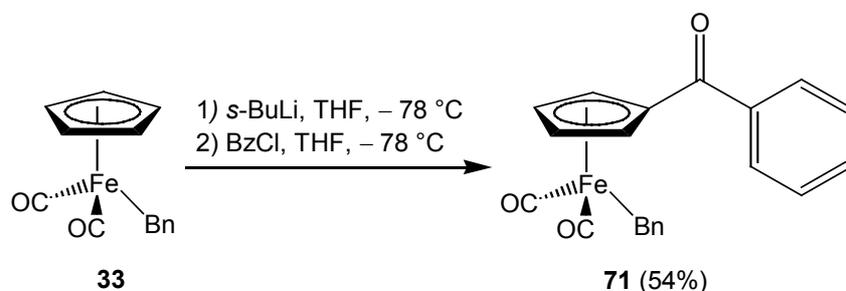
4 Zusammenfassung und Ausblick

Umsetzungen, die den Cyclopentadienylring von Eisenhalbsandwichkomplexen mit einbeziehen, sind in der Literatur bislang in sehr geringem Umfang publiziert.^[49] Die Chemie dieser Eisenkomplexe bezieht sich im Wesentlichen auf die Liganden am Zentralmetall und deren Reaktionen, wie z. B. photochemische Ligandenaustauschreaktionen.^[40]

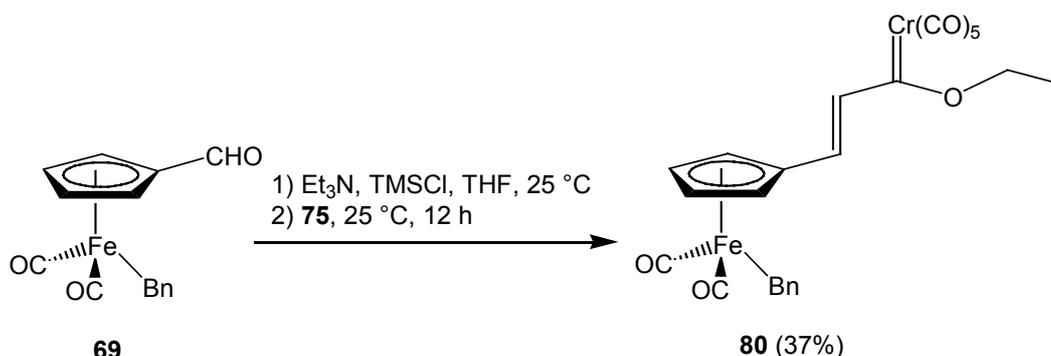
In der vorliegenden Arbeit konnte die Chemie der Cyclopentadienyleisen-Halbsandwich-Komplexe um einige interessante Gebiete erweitert werden. Ausgehend von lithiiertem $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Bn}$ (**33**) konnte **69** durch Formylierung dargestellt werden. Dieser elegante Weg zur Darstellung formylierter Halbsandwichkomplexe liefert das Produkt **69** in fast quantitativer Ausbeute als einen braun-orangen Feststoff.



In dieser Arbeit wurde ein Weg zu Acylierung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-Verbindungen nach HOSSAIN aufgezeigt. Die Umsetzung von lithiiertem $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Bn}$ (**33**) mit BzCl liefert in einer Ausbeute von 54% das acylierte Produkt **71** als ein gelb-oranges Wachs. Als Nebenprodukt erhält man zudem die nicht literaturbekannte Verbindung **244**. Die Verbindung **71** ist luftstabil und kann unter Argon mehrere Monate ohne Zersetzung gelagert werden.



Ausgehend von **69** konnte der nicht literaturbekannte Komplex **80** in 37% Ausbeute erhalten werden. Die Umsetzung von **69** in Diethylether mit einer äquimolaren Mischung aus Triethylamin/Trimethylsilylchlorid und [Ethoxy(methyl)carben]pentacarbonylchrom(0) (**75**) liefert **80** als einen braunen Feststoff.



Da die beiden Metalle des Komplexes **80** über ein π -System (Vinylogieprinzip) verbunden sind, sollten sie miteinander „elektrochemisch“ kommunizieren können. Cyclische Voltammetrie dieser Verbindung **80** sollte in der Zukunft Aufschluss über dieses Verhalten liefern. Diese Untersuchung ist hinsichtlich des geschilderten Sachverhaltes von besonderem Interesse.

Die Überlegung, **33** mit weiteren Substraten umzusetzen, die die Synthese von acceptorsubstituierten Cyclopentadienylderivaten in einem Schritt ermöglichen, resultierte in der Darstellung weiterer nicht literaturbekannter bimetallischer Alkoxy-carbenkomplexe. Unter Verwendung der bekannten Reaktionsfolge nach BEHRENDT konnten die Verbindungen **58**, **59** und **60** erhalten werden (s. Tab. 29). Die Verbindung **58** lieferte Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten.

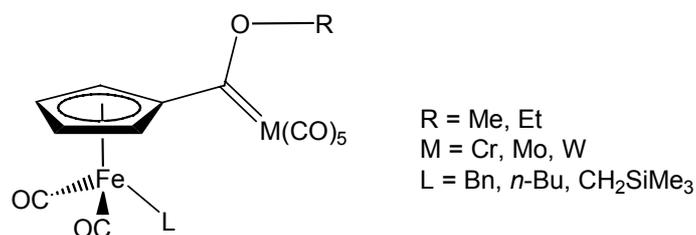
Metall	Nr.	Ausbeute [%]
Cr	58	60
Mo	59	40
W	60	46

Tab. 29: Carbenkomplexe.

Zudem liefern cyclovoltammetrische Untersuchungen an **58** weitere Informationen über die Kommunikation beider Metalle. Diese FISCHER-Carbenkomplexe zeigen trotz An-

wesenheit zweier redoxaktiver Metalle in den Cyclovoltammogrammen nur eine einzige reversible Einelektronen-Oxidation. Beide Metalle besitzen ein gemeinsames HOMO, von dem das Elektron abgegeben wird. Diese Beobachtung wurde bei allen strukturanalogen Verbindungen dieser vorliegenden Arbeit gemacht.

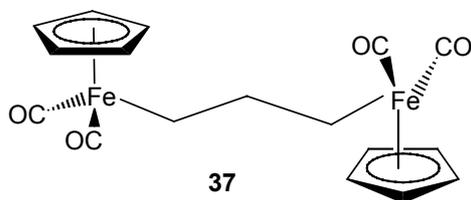
Eine Variation der Liganden am Eisenatom, die Verwendung verschiedener Metallcarbonyle und die Variation des MEERWEIN-Salzes liefert eine Vielzahl neuer vollständig charakterisierter Halbsandwich-Carbenkomplexe in moderaten Ausbeuten (s. Tab. 30).



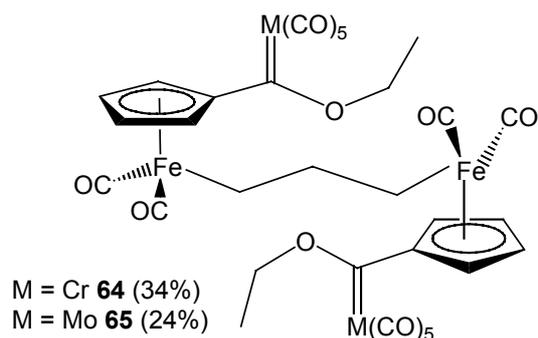
Metall	Nr.	Ausbeute [%]
Cr	61	32
Mo	62	7
Cr	63	4
Cr	64	12
W	65	20

Tab. 30: Carbenkomplexe.

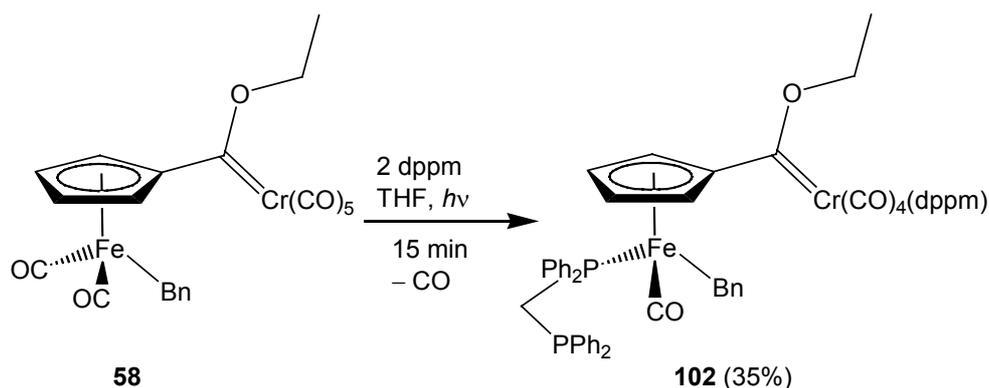
Ausgehend von **37** und der bekannten Syntheseroute wurden erstmalig tetrametallische Biscarbenkomplexe dargestellt und vollständig charakterisiert.



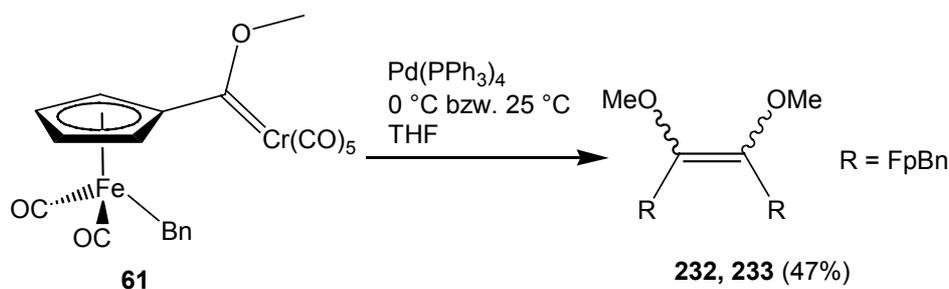
Die jeweiligen Komplexe von Chrom und Molybdän zeigen sich in Lösung als blutrot und im festen Zustand als orange amorphe Pulver.



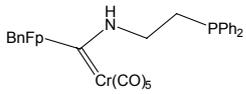
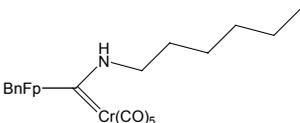
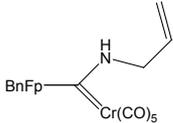
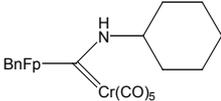
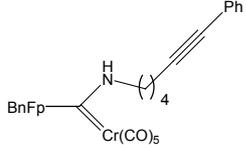
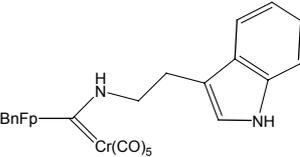
Durch die photochemische Umsetzung von **58** mit zwei Äquivalenten Diphenylphosphinomethan (dppm) in THF in einer Tauschschichtapparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe und einem Quarzfilter konnte ein neuer Carbenkomplex mit zentraler Chiralität am Eisen-Halbsandwichfragment in 35% Ausbeute generiert werden. Zudem konnte mit dieser Reaktion gezeigt werden, dass beide Metalle in der Lage sind, ihre CO-Liganden gegen zweizählige Diphosphine auszutauschen.



Die palladiumkatalysierte Carbendimerisierungsreaktion konnte auf den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Halbsandwich-Carbenkomplex **61** des FISCHER-Typs übertragen werden. Man erhält ein *E/Z*-Isomergemisch **232** und **233** in einer Ausbeute von 47%.

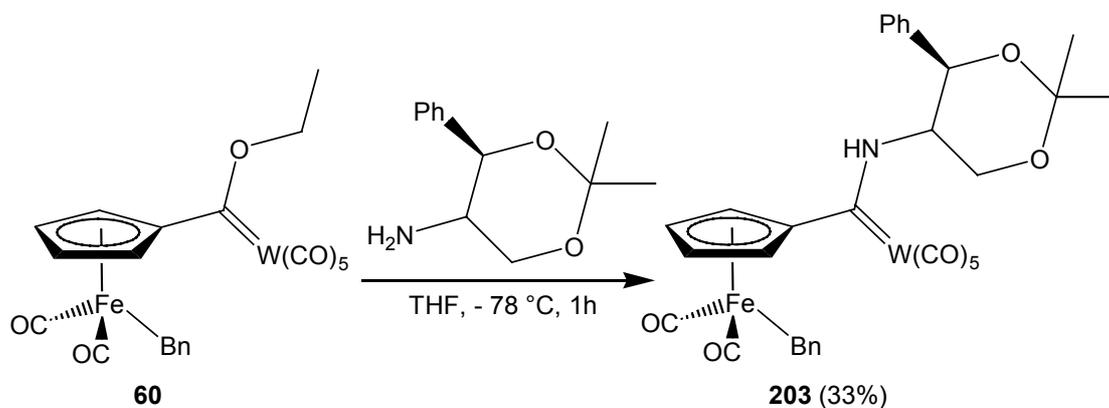


Des Weiteren konnte eine Reihe neuer Aminocarbenkomplexe durch Aminolyse von **58** mit diversen primären Aminen synthetisiert werden. Tabelle 31 zeigt einen Überblick über einige Produkte und deren Ausbeuten. Die Verbindungen zeigen alle eine benzyli-sche Substitution am Eisenzentralatom. Einige Vertreter dieser erstmalig synthetisierten Verbindungsklasse wurden elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht und belegen die intermetallische Kommunikation beider Metalle.

Verbindung	Ausbeute [%]	Verbindung	Ausbeute [%]
	41		28
	30		23
	41		32

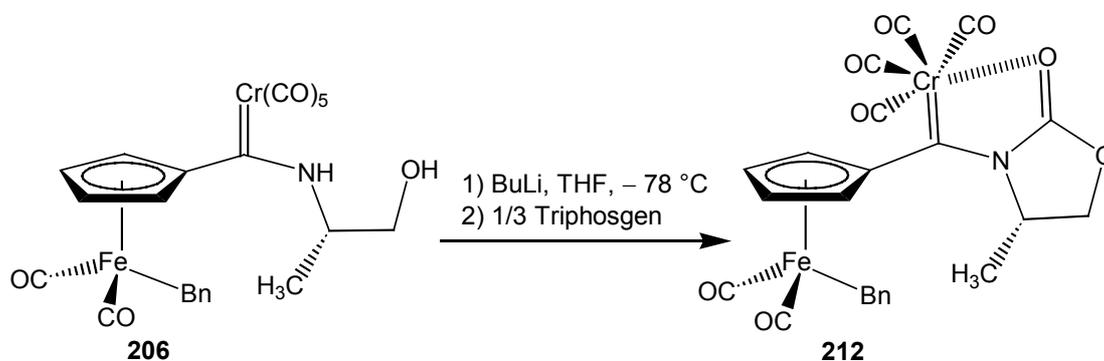
Tab. 31: Ausbeuten von bimetallicen Aminocarbenkomplexen.

In dieser Arbeit wurden nicht nur Transformationen an bimetallicen Chromcarbenkomplexen durchgeführt. Gemäß der Synthesevorschrift zur Darstellung chiraler Aminocarbenkomplexe wurde die Verbindung **60** einer Aminolyse unterzogen.

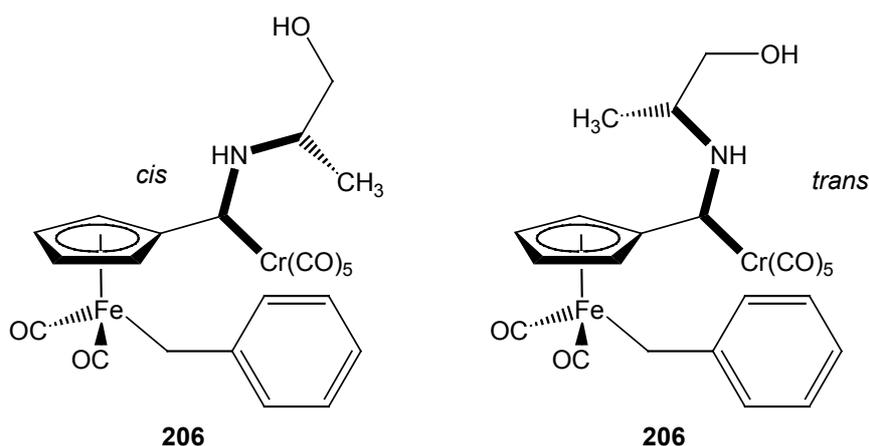


Es resultiert der chirale Wolfram-Carbenkomplex **203**, von dem geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden.

In dieser Arbeit wurde der bimetallische Aminocarbenkomplex **206** erhalten und im Folgenden zur Reaktion gebracht. **206** wurde in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Nach Zugabe von BuLi wird die Lösung mit 1/3 Äquivalenten Triphosgen umgesetzt. Es resultiert der sehr empfindliche Carbenkomplex **212**, der das in der organischen asymmetrischen Synthese etablierte EVANS-Auxiliar am Carbenkohlenstoffatom trägt. Dieser Komplex **212** bietet sich für asymmetrische Katalyse in der Zukunft an.

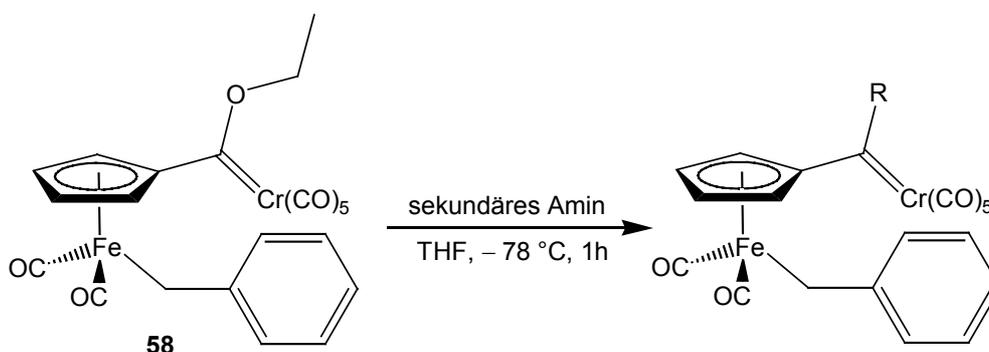


Man erhält in einigen Fällen der Aminolyse ein Gemisch von Isomeren, z. B. das *cis*-**206**- und das *trans*-**206**-Isomer im Verhältnis von ungefähr 1:1.



Um bei diesen Isomeren eine Zuordnung vornehmen zu können, wurden von der Mischung beider Isomere diverse 1D-TOCSY-Spektren aufgenommen. Aufgrund der Auswertung der NMR-Spektren ist die Signalzuordnung möglich.

Auch sekundäre Amine konnten mit **58** zur Reaktion gebracht werden (s. Tab. 32). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die klassische Aminolyse von bimetallicen Carbenkomplexen mit primären Aminen gegenüber der mit sekundären Aminen als effektiver erweist.



Substituent R	Ausbeute [%]
R = NMeEt, 217	20
R = NMe ₂ , 218	Spuren
R = Pyrrolidin, 216	24

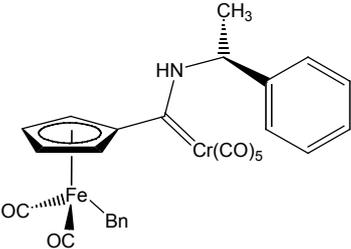
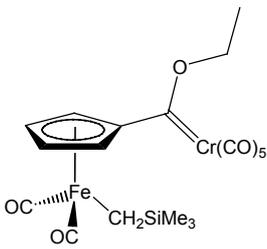
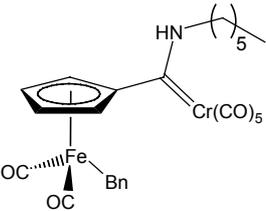
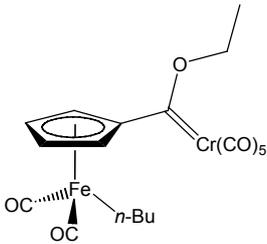
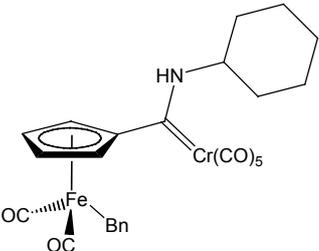
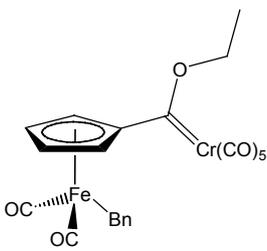
Tab. 32: Ausbeuten der Aminocarbenkomplexe.

Von der Verbindung **216** konnten geeignete Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Sie zeigt strukturelle Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse des erstmalig synthetisierten bimetallicen Halbsandwich-Aminocarbenkomplex **216**.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Chemie der Cyclopentadienyleisenkomplexe um einige interessante Aspekte erweitert wurde. Vor allem die erstmalig synthetisierten verschiedenen bimetallicen Alkoxy-, Hydrazino- und Aminocarbenkomplexe des FISCHER-Typs und deren elektrochemische Messergebnisse erweitern deutlich den Bereich der Forschung im Hinblick auf intermetallische Wechselwirkungen.

Die Ergebnisse der cyclischen Voltammetrie belegen, dass beide Metalle über das sie verbindende π -System miteinander „kommunizieren“ können. Die erhaltenen elektro-

chemischen Daten zeigen, dass bei allen vorliegenden bimetalischen Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen nur ein Redoxprozess beobachtet wird. Dies steht in Einklang mit den Erkenntnissen der ferrocenylsubstituierten Carbenkomplexe, die von der Arbeitsgruppe um FISCHER synthetisiert und elektrochemisch analysiert wurden. Die Messdaten sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Verbindung	Nr.	E_A [mV]	Verbindung	Nr.	E_A [mV]
	S-198	745 ^{a)}		64	693 ^{a)}
	164	504 ^{a)}		63	553 ^{a)}
	163	361 ^{a)}		58	683 ^{a)}

Tab. 33: CV-Daten bimetallicher Alkoxy- und Aminocarbenkomplexe: a) Scangeschwindigkeit 2 [V/s].

Die neuen bimetalischen Carbenkomplexe des FISCHER-Typs geben Anlass für weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet der metallorganischen Chemie. Die vorliegenden Ergebnisse bieten sich sowohl dem Synthetiker als auch dem elektrochemischen Analytiker als Grundlage für weitere interessante Untersuchungen an.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Vorbereitungen

Bei allen Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde mit der Schlenk-Technik unter Argon gearbeitet. Die verwendeten Apparaturen wurden im Ölpumpenvakuum durch Ausheizen mit einem Bunsenbrenner oder Heißluftfön von Wasserspuren befreit. Ausgangsverbindungen wurden nach angegebenen Literaturzitate hergestellt oder käuflich erworben. Die gekauften Ausgangsverbindungen wurden nicht weiter gereinigt, sondern lediglich unter Argon gesetzt. Wasserfreie Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Diethylether) wurden von Natrium/Kalium-Legierung, von Natrium (Toluol) oder Calciumhydrid (Methylenchlorid) unter Argon abdestilliert. Zur *Flash-Chromatographie*^[117] wurde Kieselgel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 µm verwendet, das zuvor 24 h im Ölpumpenvakuum bei 200 °C ausgeheizt und unter Argon gesetzt wurde. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel (TBME, PE) wurden nach einer Destillation von Calciumchlorid mittels eines 30 min durchgeleiteten Argonstroms von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt.

5.1.1 Analytische Methoden

Infrarot-Spektren wurden als kapillarer Film, KBr-Preßling, in Chloroform gelöst oder als ATR-Spektren mit den Spektrometern ISS 25 der Firma Bruker, FT 580 und FT 1710 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Wellenzahl der charakteristischer Absorptionen ist in cm^{-1} angegeben und die Signale gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

¹H-NMR-Spektren und *¹³C-NMR-Spektren* wurden mit Geräten AVS 400 und AVS 200 der Firma Bruker aufgenommen (400.1 und 200.1 MHz bzw. 100.6 und 50.3 MHz). Verschiebungen beziehen sich auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm. Zur Eichung wurden Lösungsmittelsignale als innerer Standard verwendet ($\delta = 7.15$ bzw. $\delta = 128.0$ ppm für C_6D_6 und $\delta = 7.24$ bzw. $\delta = 77.0$ ppm für CDCl_3).^[118] Signalmultiplizitäten der ¹H-NMR-Signale werden wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Quintett = qui, Multiplett = m. Verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet. Die

Signalmultiplizitäten der ^{13}C -NMR- Spektren wurden durch APT-Experimente bestimmt. Signale mit positiver Phase sind mit +, Signale mit negativer Phase mit – gekennzeichnet. Desweiteren wurden Breitband-, TOCSY- und CH-Korrelationsexperimente durchgeführt. Zur Zuordnung der Signale sind die Verbindungen nummeriert angegeben. Diese Nummerierung wurde willkürlich durchgeführt. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden aufgrund der Löslichkeit der Verbindungen in C_6D_6 aufgenommen. Die aromatischen Signale sind vom Lösungsmittelsignal überlagert. Es kann in diesem Fall keine eindeutige Signalzuordnung vorgenommen werden. Signalbereiche kennzeichnen die Lage der jeweiligen aromatischen Peaks im Spektrum. ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (161.9 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85%ige wässrige Phosphorsäure. $[\text{D}_6]$ -Benzol wurde über Na/K-Legierung getrocknet, $[\text{D}_6]$ -Aceton, CDCl_3 über Molekularsieb (3\AA). Alle Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert.

Massenspektren wurden mit den Spektrometern MAT 112 und MAT 312 und der Firma Finnegan unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei einem Ionisationspotential von 70 eV und der jeweils angegebenen Meßtemperatur aufgenommen. FAB-Massenspektren wurden mit dem Gerät Autospec der Firma VG mit *ortho*-Nitrobenzylalkohohl als Matrix und Cäsium als Ionenquelle aufgenommen. Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden an den Geräten MAT 312 und VG Autospec nach der Peak-Matching-Methode mit Perfluorkerosen (PFK) als Standard aufgenommen.

Elementaranalysen (EA) wurden mit den Geräten CHN-Rapid der Firma Haraeus und Elementar Vario EL der Firma Analysensysteme GmbH mit Acetanilid als Standard gemessen.

Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi-Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit Fertigfolien vom Typ 60F-254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und mit Vanilin- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Tauchreagenz.

CV-Messungen wurden wie folgt durchgeführt: Als Solvens wurde Acetonitril für HPLC (Reinheit >99.9%) der Firma Alpha verwendet. Um auch die letzten Spuren Wasser zu entfernen, wurde das Acetonitril mit Calciumhydrid für 3 h refluxiert und dann unter Argonatmosphäre abdestilliert. Zum Einfüllen in die Messapparatur wurde immer eine neue getrocknete Spritze benutzt. Das Solvens wurde in der Messzelle auf eine kleine in der Messzelle befindlichen Säule, welche mit superaktiven basischem Aluminiumoxid der Firma Aldrich (Stufe 1) gefüllt wurde, gegeben, um restliche Spuren von Wasser und anderen Verunreinigungen zu entfernen. Diese Technik ermöglicht ein Arbeiten unter „supertrockenen“ Bedingungen. Aufgrund der höheren Löslichkeit des AgCl in Acetonitril wurde als Referenzelektrode nicht eine Silber/Silberchloridelektrode, sondern ein 1 mm starker Silberdraht der Firma Alpha (1 mm dia hard) verwendet. Als Bezugs- und Arbeitselektrode wurden sowohl ein 0.25 mm als auch ein 0.1 mm starker Platin Draht gewählt. Nachdem eine Substanz vollständig vermessen (Messung der Substanz und anschließender Eichmessung an Ferrocen) war, wurden die Elektroden zunächst mit einer Diamantpaste (Korngröße 3 μm) anschließend mit einer Diamantpaste (Korngröße 0.25 μm) und zum Schluss im Ultraschallbad (niedrige Intensität) gereinigt. Vor jeder Messung wurde die Messzelle für 12 h bei 160°C ausgeheizt und dann während einer Spülung mit Argon auf RT gebracht. Nach den Messungen wurde die Zelle gründlich mit Aceton gereinigt. Das verwendete Argon als Inertgas wurde durch eine Trockenpatrone vorgetrocknet, um somit evtl. Verunreinigungen (wie z. B. Restwasser oder Sauerstoffspuren) zu entfernen. Die untersuchten Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum so weit wie möglich getrocknet, unter Argon gesetzt und um eine mögliche Zersetzung zu vermeiden, bei – 20 °C bis zur Messung aufbewahrt. Das zur Eichung verwendete Ferrocen wurde bei der Fa. Fluka käuflich erworben und nicht weiter aufgereinigt. Alle erhaltenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ geeicht ($E_0 = 0.35 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$).

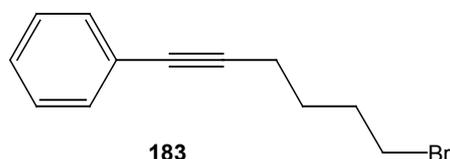
Die *Kristallstrukturdaten* und *Atomkoordinaten* für die Verbindungen dieser vorliegenden Arbeit sind in Tabellen im Anhang aufgeführt. Die übrigen Strukturdaten können unter der Angabe der Verbindungsnamen (identification code), der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. Rudolf Wartchow, Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Callinstrasse 9, D-30167 Hannover angefordert werden

5.2 Experimentelle Durchführung und Daten

5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

Zu einer Lösung eines terminalen Alkins in Tetrahydrofuran wird bei 0 °C eine 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan langsam zugetropft. Danach wird die Mischung 2 h bei 25 °C gerührt. Dann wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und eine Mischung des Dibromalkans und Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung zunächst auf 25 °C erwärmt und dann 12 h bei 65 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung auf Eiswasser gegossen und dreimal mit *t*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die schwach-gelbe Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wird anschließend einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Das erhaltene Produkt wird ohne weitere Aufreinigung nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle eingesetzt.

6-(Bromhex-1-ynyl)benzol (**183**)^[93,94]



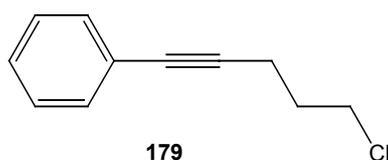
AAV 1: 6.7 mL (6.2 g, 60 mmol) Phenylethin (**182**) in 70 mL THF, 41.4 mL (66.3 mmol) 1.6 M BuLi in Hexan, 7.2 mL (13.0 g, 60 mmol) 1,4-Dibrombutan in 10 mL THF. 13.3 g (56.3 mmol, 93%) **183** als ein braunes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2, SONOGASHIRA-Kupplung (AAV 2)

Zu einer Mischung aus Kupfer(I)iodid (10 mol%), $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (5 mol%), Triphenylphosphin (10 mol%) und Triethylamin wird bei 25 °C das Arylhalogenid gegeben und etwa 1 h gerührt. Danach wird zu diesem Gemisch eine Lösung aus dem terminalen Alkin und Triethylamin langsam zugetropft. Das Gemisch wird 18 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wird zu der Lösung Wasser und *t*-Butylmethylether zugefügt und 30 min

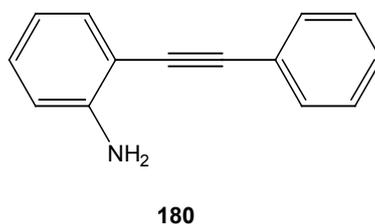
gerührt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden noch einmal mit *t*-Butylmethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Kugelrohrdestillation gereinigt.

5-(Chlorpent-1-ynyl)benzol (**179**)^[89,93]



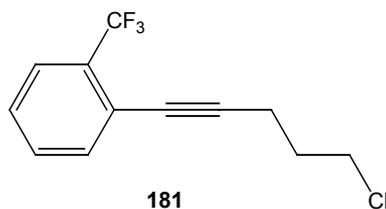
AAV 2: CuI (380 mg, 2 mmol), $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (702 mg, 1 mmol), PPh_3 (524 mg, 2 mmol) und Et_3N (50 mL), Iodbenzol (4.1 g, 20 mmol) und 5-Chlorpent-1-in (2.2 g, 22 mmol) in (5 mL) Et_3N . **179** (2.7 g, 15 mmol, 76%) als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

2-Phenylethynylphenylamin (**180**)^[89,93]



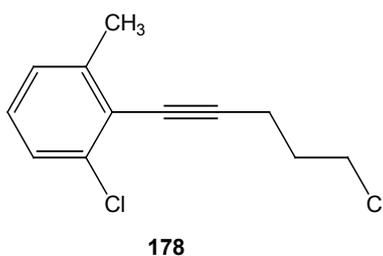
AAV 2: CuI (32 mg, 0.16 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (92.4 mg, 0.08 mmol) anstelle von $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$, $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (15 mL) anstelle von Et_3N , *o*-Iodanilin (0.9 g, 4 mmol), Phenylethin (**182**) (0.66 mL, 6 mmol). **180** (210 mg, 1.1 mmol, 27.2%) als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

1-(5-Chlorpent-1-ynyl)2-trifluoromethylbenzol (**181**)^[89,93]



AAV 2: CuI (380 mg, 2 mmol), $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (0.7 g, 1 mmol), PPh_3 (524 mg, 2 mmol), Et_3N (50 mL), Iodtrifluormethylbenzol (5.4 g, 20 mmol), 5-Chlorpent-1-in (2.2 g, 22 mmol) in 5 mL Et_3N . **181** (3.4 g, 14 mmol, 77%) als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

1-Chlor-2-(5-Chlorpent-1-ynyl)-3-methylbenzol (**178**)^[89,93]

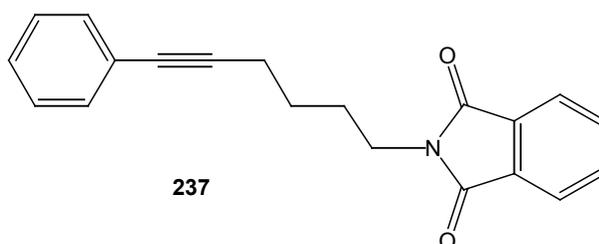


AAV 2: CuI (200 mg), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (577 mg, 0.5 mmol), $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (30 mL), 1-Chlor-2-iod-3-methylbenzol (2.52 g, 10 mmol), 5-Chlorpent-1-in (12 mmol). **178** (1.69 g, 7.3 mmol, 75%) als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3, GABRIEL-Synthese (AAV 3)

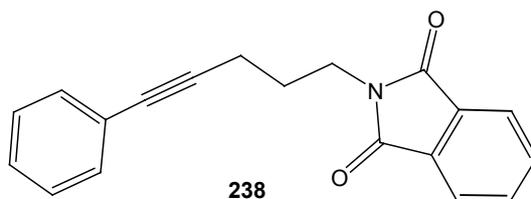
Eine Mischung aus Monohalogenid, Kaliumphthalimid und Dimethylformamid wird über 15 h bei 130 – 140 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Gemisch auf 25 °C abgekühlt, mit *t*-Butylmethylether verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch mit einem Petrolether/*t*-Butylmethylether-Gemisch als Laufmittel gereinigt.

N-(6-Phenylhex-5-ynyl)phthalimid (**237**)^[93]



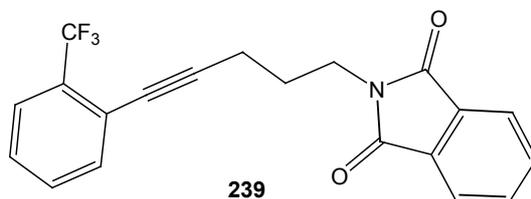
AAV 3: 13.3 g (56.4 mmol) **179**, 11.4 g (62 mmol) Kaliumphthalimid, 15 mL DMF. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 6:1) liefert 4.4 g (13.4 mmol, 26%) **237** weißen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

N-(5-Phenylpent-4-ynyl)phthalimid (**238**)^[93]



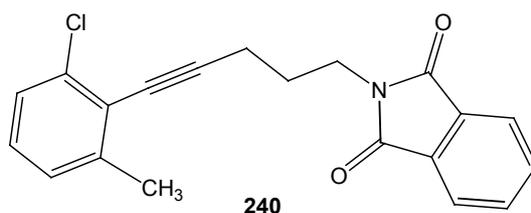
AAV 3: 3.7 g (20 mmol) **179**, 5.6 g (31 mmol) Kaliumphthalimid, 15 mL DMF. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 6:1) liefert 5.2 g (18 mmol, 90%) **238** weißen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

N-[5-(*o*-Trifluormethyl)phenyl]pent-4-ynyl]phthalimid (**239**)^[93]



AAV 3: 2.5 g (10.2 mmol) **181**, 2.8 g (15 mmol) Kaliumphthalimid, 15 mL DMF. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 6:1) liefert 2.2 g (6.2 mmol, 60%) **239** weißen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

N-[5-(2-Chloro-6-methylphenyl)-pent-4-ynyl]phthalimid (**240**)^[93]

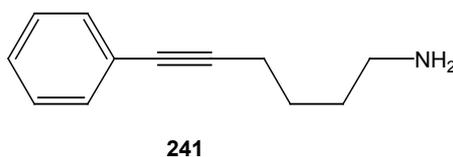


AAV 3: 1.7 g (7.3 mmol) **178**, 2 g (11 mmol) Kaliumphthalimid, 30 mL DMF. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether/Essigester 5:1) liefert 1.3 g (4.3 mmol, 59%) **240** weißen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4, Hydrazinolyse (AAV 4)

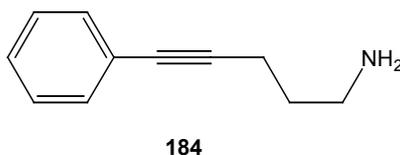
Die Mischung aus Phthalimid, Hydrazin-Monohydrat (51% Hydrazin) und Methanol wird 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die auf 25 °C gekühlte Lösung wird danach im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vorsichtig eingengt. Der Rückstand wird in 15 mL Wasser und 10 mL *t*-Butylmethylether gegeben. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 10 mL *t*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2.0 M wässriger HCl-Lösung extrahiert. Danach wird die wässrige Phase mit 2.0 M wässriger KOH-Lösung auf pH = 12 gebracht und dreimal mit *t*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt.

6-Phenylhex-5-ynylamin (**241**)^[93]



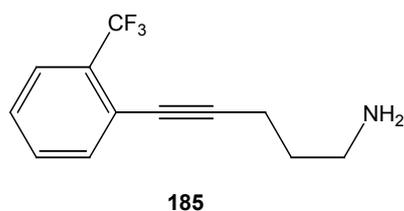
AAV 4: 4.4 g (14.3 mmol) **237**, 17 mL (28 mmol) einer 51%igen Hydrazinlösung, 60 mL MeOH. 3.4 g (19.7 mmol, 98%) **241** klares, farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5-Phenylpent-4-ynylamin (**184**)^[93]



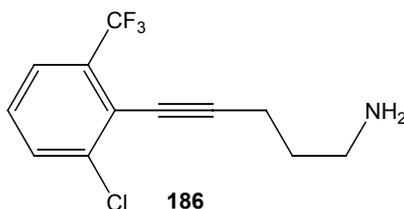
AAV 4: 5.2 g (18 mmol) **238**, 21.9 mL (36 mmol) einer 51%igen Hydrazinlösung, 60 mL MeOH. 1.3 g (8.2 mmol, 46%) **184** klares, farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5-(2-Trifluormethylphenyl)pent-4-ynylamin (**185**)^[93]



AAV 4: 2.2 g (7.6 mmol) **239**, 9.2 mL (15.2 mmol) einer 51%igen Hydrazinlösung, 60 mL MeOH. 1.1 g (4.8 mmol, 64%) **185** klares, farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5-[2-Chlor-(6-trifluoromethylphenyl)]pent-4-ynylamin (**186**)^[93]



AAV 4: 2.9 g (9.8 mmol) **240**, 1.2 mL (20 mmol) einer 51%igen Hydrazinlösung, 70 mL MeOH. 1.2 g (4.8 mmol, 60%) **186** klares, farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[93]

5.2.5 Darstellung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexe (AAV 5)

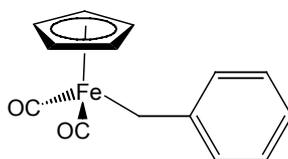
Natriumamalgam, 14 mL Quecksilber und 1.8 g Natrium, wird in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dann werden 10 g (28.5 mol) Bis(cyclopentadienyl)tetracarbonyldieisen(II) (**32**) [bzw. Bis(indenyl)tetracarbonyldieisen(II) (**242**)] in 100 mL Tetrahydrofuran vorsichtig mit einer Spritze hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 25 °C 3 h gerührt. Zu dem abgetrennten Reaktionsprodukt wird das Aryl- bzw. Alkylhalogenid mit einer Spritze unter Eiskühlung gegeben. Nach Rühren

über 3 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zur weiteren Verwendung werden die erhaltenen Verbindungen unter Schutzgas im Kühlschrank gelagert.

5.2.6 Darstellung substituierter Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexe (AAV 6)

In einem Schlenk Kolben mit Rührer und Argonüberleiter wird unter Argonatmosphäre Iododicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**38**)^[38] vorgelegt. Es wird eine äquimolare Menge Alkyl-Lithium-Verbindung in Tetrahydrofuran unter Eiskühlung mittels einer Spritze hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erst unter Eiskühlung 1 h und dann bei 25 °C 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zur weiteren Verwendung wird das Produkt im Kühlschrank gelagert.

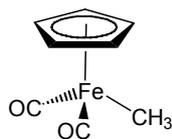
Benzyl-dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**33**)^[38]



33

AAV 5: Na-Hg, 10 g (28.5 mmol) **32**, 100 mL THF, 3.95 mL (28.5 mmol) Benzylchlorid. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert 5.4 g (20 mmol, 71%) **33** gelben Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 79 °C).^[38]

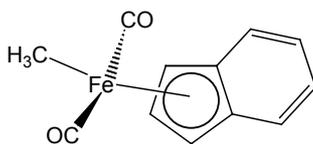
Methyl-dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**34**)^[38]



34

AAV 6: 3 g (9.8 mmol) **38**, 220 mg (10 mmol) MeLi. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert **34** quantitativ als einen gelb-orangen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

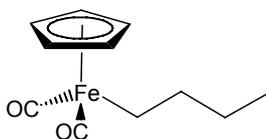
Methyldicarbonyl(η^5 -indenyl)eisen(II) (**243**)^[38]



243

AAV 5: Na-Hg, 10 g (28.5 mmol) **242**, 100 mL THF, 4.3 g (30 mmol) MeI in THF. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert gelb-orangen Feststoff **243**, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

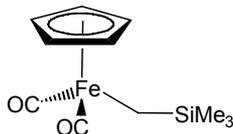
n-Butyldicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**35**)^[38]



35

AAV 5: Na-Hg, 10 g (28.5 mmol) **32**, 100 mL THF, 1.5 mL (95 mmol) 1-Brombutan. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert 4.9 g (21 mmol, 73%) gelben Feststoff **35**, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)trimethylsilylmethyleisen(II) (**39**)^[38]

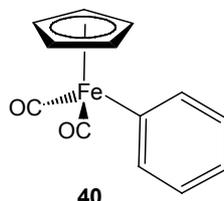


39

AAV 6: 3 g (9.8 mmol) **38**, (10 mmol) Me₃SiCH₂MgCl, hergestellt aus 480 mg (20 mmol) Mg und 1.2 g (10 mmol) Me₃SiCH₂Cl. Säulenchromatographische Reinigung an

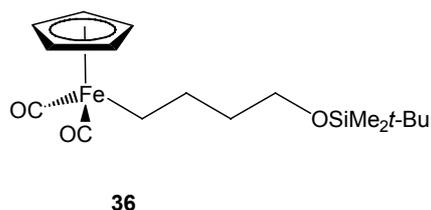
Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert 1.2 g (4.5 mmol, 47%) leuchtend gelbes, leicht kondensierbares Öl **39**, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)phenyleisen(II) (**40**)^[38]



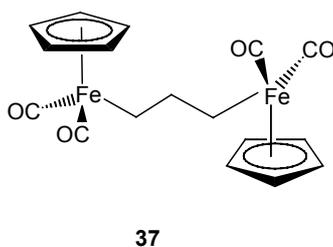
AAV 6: 3 g (9.8 mmol) **38**, (10 mmol) PhMgBr. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert Spuren eines leuchtend gelben Feststoffes **40**, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)butoxy(*t*-butyldimethylsilaneisen(II) (**36**)



AAV 5: Natriumdicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) 1.9 g (9.5 mmol), 2.11 g (10 mmol), *t*-Butyl(4-chlorobutoxy)dimethylsilan. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert 0.2 g (0.55 mmol, 6%) gelben Feststoff **36**, der rasch vollständig dekomplexierte, so dass keine Analytik vorgenommen werden kann.

1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]propan (**37**)^[38]

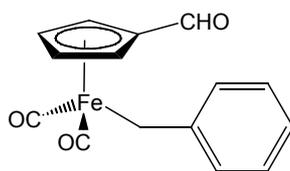


AAV 5: Na-Hg, 10 g (28.5 mmol) **32**, 100 mL THF, 1.6 mL (14.3 mmol) 1,3-Dibrompropan. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether) liefert 3.5 g (8.8 mmol, 62%) gelben Feststoff **37**, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

5.2.7 Formylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-Komplexe (AAV 7)

Der Komplex wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird Dimethylformamid langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach wenigen Minuten ist kein Edukt mehr nachweisbar. Nach weiteren 30 min wird mit 4 M Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Es wird mit Diethylether und Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel unter Argon abfiltriert. Die orange klare Lösung wird im Vakuum abkondensiert und der erhaltene feste Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Benzyldicarbonyl(formylcyclopentadienyl)eisen(II) (**69**)



69

AAV 7: 1 g (3.7 mmol) **33**, 50 mL THF, 3.2 mL einer 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan, 410 mg (5.6 mmol) DMF, 10 mL 2M HCl, 20 mL Wasser, 30 mL Diethylether. 0.8 g (2.7 mmol, 73%) **69**, braun-schwarzer wachsartiger Feststoff.

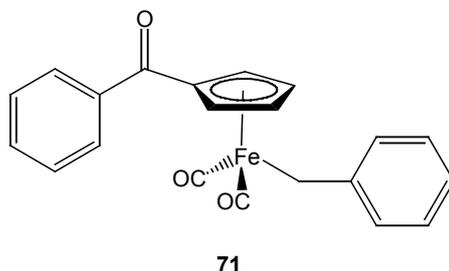
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2841\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2066 (w), 1998 (s, FeC=O), 1940 (s, br, FeC=O), 1689 (m, CHO), 1593 (m), 1487 (m), 1257 (m), 1215 (m), 1032 (m), 851 (w), 762 (m), 700 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.67$ (s, 2H, FeCH₂), 3.81 (s br, 2H, Cp), 4.54 (s br, 2H, Cp), 6.91 - 7.10 (m, 5H, arom.-H), 8.93 (s, 1H CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 5.2$ (FeCH₂), 85.0 (Cp), 88.3 (Cp), 89.4 (*ipso* Cp), 122.2 - 127.3

(5C, arom.C), 150.2 (*ipso* Bn), 184.8 (CHO), 213.1 (FeCO). - MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 268 (11) [M^{+1} -CHO], 240 (21) [M^{+1} -CHO-CO], 212 (98) [M^{+1} -CHO-2CO], 186 (6), 168 (4), 149 (14), 121 (100), 91 (78) [$C_7H_7^+$], 65 (28). - HRMS $C_{14}H_{12}FeO_2$: ber. 268.0184, gef. 268.0187.

5.2.8 Acylierung substituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexe (AAV 8)

Der Komplex wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Acylhalogenid langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach der Zugabe verfärbt sich die Lösung von schwarz nach gelb-braun. Die Lösung wird auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es resultiert nach Trocknung am Vakuum ein wachsartiger Feststoff.

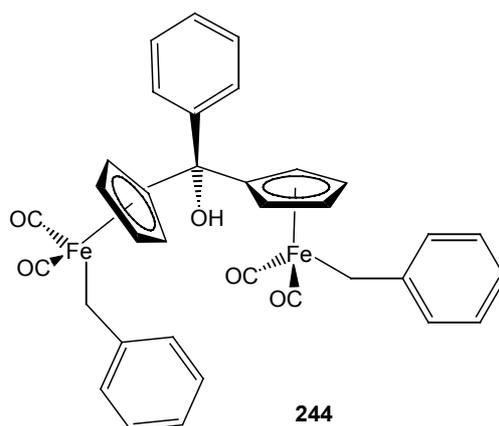
Benzoyldicarbonyl(benzoylcyclopentadienyl)eisen (II) (**71**)



AAV 8: 0.4 g (1.5 mmol) **33**, 30 mL THF, 1.5 mL einer 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan, (280 mg, 2 mmol) Benzoylchlorid. 0.3 g (0.8 mmol, 53.8%,) **71** als rot-oranger wachsartiger Feststoff, Smp. $151\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 1999 (s, FeC=O), 1943 (s, FeC=O), 1787 (m), 1651 (m), 1595 (m), 1489 (m), 1450 (m), 1289 (w) 1212 (m), 1040 (w), 856 (w), 744 (w), 700 (m). - ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.81$ (s, 2H, FeCH₂), 4.01 (s, 2H, Cp), 4.91 (s, 2H, Cp), 6.92 - 7.96 (m, 10H, arom.-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 5.8$ (FeCH₂), 86.4 (Cp), 91.4 (Cp), 91.6 (*ipso* Cp), 123.2 - 133.8 (arom.-C), 138.3 (*ipso*

arom.-C), 151.8 (*ipso* Bn), 162.2 (CO), 215.1 (FeCO). - HRMS $C_{21}H_{16}FeO_3$: ber. 372.1180, gef. 372.0448. - $C_{21}H_{16}FeO_3$ (372.1180): ber. C 67.74, H 4.30; gef. C 67.02, H 4.93. Als Nebenprodukt konnte zudem **244** isoliert werden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die Verbindung zeigt sich als gelb-oranges wachsartiges Öl. Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.



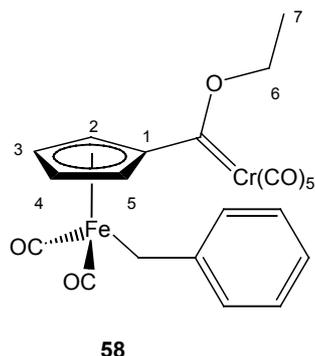
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2004 (s, FeC=O), 1949 (s, FeC=O), 1646 (m), 1595 (m), 1488 (m), 1452 (m), 1287 (w), 1261 (m), 1026 (w), 856 (w), 799 (w), 728 (m). - 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.56$ (q, 2H, FeCH₂), 3.02 (s br, 1H, OH), 3.83 (s, 2H, Cp), 3.90 (s, 2H, Cp), 4.07 (s, 2H, Cp), 4.56 (s, 2H, Cp), 6.92 - 7.96 (m, 15H, arom.-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 7.5$ (FeCH₂), 72.6 (COH), 84.5 (2Cp), 86.0 (2Cp), 87.0 (2Cp), 87.3 (2Cp), 110.5 (*ipso* 2Cp), 123.2 - 133.8 (arom.-15C), 144.4 (*ipso* arom.-2C), 152.7 (*ipso* 2Bn), 216.7 (FeCO), 216.8 (FeCO). - HRMS $C_{35}H_{28}FeO_5$: ber. 640.1256, gef. 640.0636. - $C_{35}H_{28}FeO_5$ (640.1256): ber. C 65.62, H 4.37; gef. C 59.73, H 4.77.

5.2.9 Bimetallische FISCHER-Alkoxycarbenkomplexe (AAV 9)

Der Komplex wird in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Metallcarbonyl portionsweise mit einem Spatel hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lässt man die Lösung langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ auftauen und rührt noch weitere 30 min. Dann wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit $[R_3O][BF_4]$ (Meerweinsalz, R = Me oder Et) in Dich-

lormethan versetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zur weiteren Verwendung wird das Produkt im Kühlschrank gelagert.

Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}-chrom(0) (**58**)^[32,33]



AAV 9: 2.3 g (8.6 mmol) **33**, 30 mL THF, 10 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (12.9 mol) in Cyclohexan, 1.9 g (8.6 mmol) Hexacarbonylchrom, 1.96 g (10.3 mmol) [Et₃O][BF₄] in 10 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, *t*-Butylmethylether) liefert 2.66 g (5.1 mmol, 60%) **58** als einen tiefroten Feststoff (Smp. 95 °C).^[33] Eine Kristallisation aus Pentan liefert bei – 20 °C tiefrote nadelförmige Kristalle.

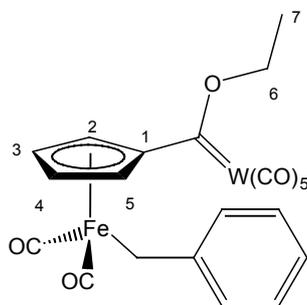
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm⁻¹ (w, CH), 2932 (w, CH), 2872 (w), 2059 (m, CrC=O), 1985 (m, FeC=O), 1924 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1774 (s), 1598 (m), 1452 (m), 1224 (m), 1202 (m), 1109 (m), 832 (m), 765 (m), 698 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.27 (t, ³J_{6,7} = 7.0 Hz, 3H, 7-H), 2.84 (s, 2H, FeCH₂), 4.14 (s, 2H, Cp), 4.86 (q, ³J_{6,7} = 7.0 Hz, 2H, 6-H), 5.17 (s, 2H, Cp), 7.18 (m, 5H, arom.-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, C₆D₆): δ = 6.7 (+, FeCH₂), 14.1 (–, C-7), 76.0 (+, C-6), 85.2 (–, Cp), 88.3 (–, Cp), 89.9 (–, Cp), 105.0 (+, *ipso* Cp), 123.6 - 127.2 (–, arom.-5C), 151.2 (+, *ipso* Bn), 214.5 (+, FeCO), 216.2 (+, CrCO_{*cis*}), 222.4 (+, CrCO_{*trans*}), 329.3 (+, Cr=C). - MS (70 eV, 120 °C): *m/z* (%) = 516 [M⁺], 488 (17) [M⁺–CO], 432 (13) [M⁺–3CO], 404 (9) [M⁺–4CO], 376 (21) [M⁺–5CO], 348 (21) [M⁺–6CO], 320 [M⁺–7CO], 263 (100), 212 (8), 148 (6), 121 (9), 91 (42) [C₇H₇⁺], 65 (12), 56 (7) [Fe⁺], 52 (24) [Cr⁺]. - HRMS C₂₂H₁₆O₈FeCr: ber. 515.9600, gef. 515.9599. - Elektrochemische Daten (CV) **58** mit *T* = 25 °C, *c* = 0.1

mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.3 \text{ mol/L}$, Scananzahl = 1: $E_A = 0.696 \text{ [V]}$ bei $v = 1 \text{ [V/s]}$ bzw. $E_A = 0.683 \text{ [V]}$ bei $v = 2 \text{ [V/s]}$.

Kristallstrukturanalyse von **58**

$C_{22}H_{16}CrFeO_8$, Molekulargewicht 516.20, Temperatur 303(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem monoklinisch, Raumgruppe P 21/n, $a = 7.276(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$, $b = 10.132(2) \text{ Å}$ $\beta = 91.02(3)^\circ$, $c = 29.882(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$, Volumen 2202.6(9) Å³ $Z = 4$, $d_{\text{kal.}} = 1.557 \text{ g/m}^3$, Absorptionskoeffizient 1.197 mm^{-1} , $F(000) = 1048$, Kristallgröße = 0.37 x 0.17 x 0.06 mm, θ -range = 2.12° bis 24.13°, Index-Bereiche $-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-34 \leq l \leq 34$, Reflections collected / unique 19564 / 3415 [$R(\text{int}) = 0.0749$], Vollständigkeit der Daten ($\theta = 24.13$) 96.9%, Absorptionkorrektur semiempirisch, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate F^2 , Qualität $F^2 = 0.939$, R-Indices: [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0330$, $wR_2 = 0.0463$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0724$, $wR_2 = 0.0493$, Rasterelektronendichte: -0.196 e \AA^3 .

Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben} wolfram (0) (**60**)



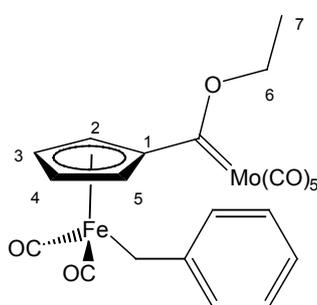
60

AAV 9: 1 g (3.7 mmol) **33**, 30 mL THF, 3.2 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung in Cyclohexan, 1.3 g (3.7 mmol) Hexacarbonylwolfram, 0.7 g (3.8 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 50 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) liefert 1.1 g (1.7 mmol, 46%) **60** als einen tiefroten Feststoff, Smp. 89 °C (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2066 (m, WC=O), 2004 (m, FeC=O), 1916 (s, br, WC=O und FeC=O), 1487 (w), 1443 (w), 1257 (m) 1223 (m), 1188 (w), 799 (w), 761

(w) 700 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ (t, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 3H, 7-H), 2.71 (s, 2H, FeCH_2), 4.01 (s, 2H, Cp), 4.55 (q, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 2H, 6-H), 5.02 (s, 2H, Cp), 7.0 - 7.28 (m, 5H, arom.-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 7.6$ (+, FeCH_2), 14.6 (-, C-7), 79.1 (+, C-6), 86.0 (-, Cp), 86.01 (-, Cp), 90.2 (-, Cp), 90.3 (-, Cp), 107.1 (+, *ipso* Cp), 123.5 - 128.7 (-, arom.-5C), 151.9 (+, *ipso* Bn), 197.5 (+, WCO_{cis}), 202.2 (+, WCO_{trans}), 215.0 (+, FeCO), 303.3 (+, $\text{W}=\text{C}$). - HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeO}_8\text{W}$: ber. 647.9600, gef. 647.9704. - $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeO}_8\text{W}$ (647.9600): ber. C 40.74, H 2.47; gef. C 44.73, H 2.29.

Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}-molybdän (0) (**59**)



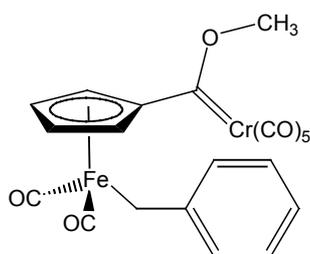
59

AAV 9: 250 mg (0.9 mmol) **33**, 30 mL THF, 1.4 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (12.9 mol) in Cyclohexan, 86.4 mg (0.9 mmol) Hexacarbonylmolybdän, 210 mg (0.9 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 10 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 0.2 g (0.36 mmol, 40%) **69** als einen schwarzroten Feststoff, Smp. 93 °C (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2965$ cm^{-1} (w, CH), 2932 (w, CH), 2875 (w), 2067 (m, $\text{MoC}=\text{O}$), 2010 (m, $\text{FeC}=\text{O}$), 1930 (s, br, $\text{MoC}=\text{O}$ und $\text{FeC}=\text{O}$), 1775 (w), 1595 (w), 1449 (w), 1230 (w) 1204 (m), 1145 (w), 802 (w), 761 (w) 698 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05$ (t, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 3H, 7-H), 2.65 (s, 2H, FeCH_2), 3.93 (s, 2H, Cp), 4.57 (q, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 2H, 6-H), 4.98 (s, 2H, Cp), 6.96 - 7.18 (m, 5H, arom.-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 7.5$ (+, FeCH_2), 14.8 (-, C-7), 78.3 (+, C-6), 90.0 (-, Cp), 90.6 (-, Cp), 105.5 (+, *ipso* Cp), 124.3 - 129.6 (-, arom.-5C), 151.9 (+, *ipso* Bn), 206.0 (+, FeCO), 212.6 (+, MoCO_{trans}), 215.0 (+, MoCO_{cis}), 320.2 (+, $\text{Mo}=\text{C}$). - MS (70 eV, 130 °C): m/z (%) = 532 (3) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 448 (5) $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$, 416 (10) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 388 (11) $[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$,

360 (10) $[M^+-7CO]$, 267 (68), 239(42) 212 (40), 148 (20), 121 (46), 94 (7) $[Mo]$, 91 (100) $[C_7H_7^+]$, 65 (31) $[Cp]$. - HRMS $C_{21}H_{16}O_7FeMo$: ber. 533.9368, gef. 533.9299.

Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]methoxycarben}chrom
(0) (**61**)

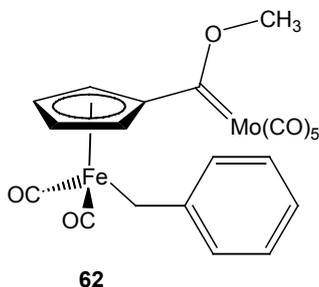


61

AAV 9: 3.93 g (14.6 mmol) **33**, in 30 mL THF, 13.5 mL 1.3 M *s*-BuLi- Lösung in Cyclohexan, 3.2 g (14.6 mmol) Hexacarbonylchrom, 2.6 g (17.6 mmol) $[Me_3O][BF_4]$ in 10 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrol-ether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 2.3 g (4.6 mmol, 32%) **61** als ein tiefrotes Öl.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2931 (w, CH), 2875 (w), 2060 (m, CrC=O), 1999 (s, FeC=O), 1931 (s, br, CrC=O und FeC=O), 1773 (m), 1594 (m), 1450 (m), 1236 (w), 1148 (m), 830 (m), 765 (m) 696 (m). - 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.64$ (s, 2H, FeCH₂), 3.93 (s, 2H, Cp), 4.05 (s, 3H, CH₃), 4.94 (s, 2H, Cp), 7.11- 6.96 (m, 5H, arom.-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 7.5$ (+, FeCH₂), 65.9 (-, CH₃), 88.8 (-, Cp), 90.5 (-, Cp), 105.9 (+, *ipso* Cp), 126.0, 126.1, 127.9, 128.7, 129.8 (-, arom.-5C), 151.9 (+, *ipso* Bn), 215.1 (+, FeCO), 216.8 (+, CrCO_{*cis*}), 223.0 (+, CrCO_{*trans*}), 332.4 (+, Cr=C). - MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 502 (2) $[M^+]$, 474 (4) $[M^+-CO]$, 418 (3) $[M^+-3CO]$, 390 (2) $[M^+-4CO]$, 362 (6) $[M^+-5CO]$, 334 (5) $[M^+-6CO]$, 306 (9) $[M^+-7CO]$, 263 (18), 212 (100), 148 (17), 121 (91), 91 (88) $[C_7H_7^+]$, 65 (39) $[Cp]$. - HRMS $C_{20}H_{14}O_7FeCr$: ber. 473.9668, gef. 473.9494.

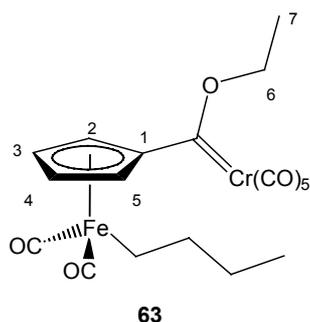
Pentacarbonyl{[(benzyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]methoxycarben}-molybdän (0) (**62**)



AAV 9: 0.5 g (1.8 mmol) **33**, 100 mL THF, 1.7 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (2.2 mol) in Cyclohexan, 475 mg (1.8 mmol) Hexacarbonylmolybdän, 0.3 g (2 mmol) [Me₃O][BF₄] in 7 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrol-ether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 70 mg (0.13 mmol, 7%) **62** als einen tiefroten amorphen Feststoff, Smp. 92 °C (Zers.). Die Verbindung erweist sich in Lösung als instabil.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2931 (w, CH), 1988 (s, FeC=O), 1944 (s, br, MoC=O und FeC=O), 1772 (s), 1595 (w), 1454 (m), 1261 (w), 1059 (w), 831 (w), 755 (w) 699 (w). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.70$ (s, 2H, FeCH₂), 3.90 (s, 2H, Cp), 4.05 (s, 3H, CH₃), 4.45 (s, 2H, Cp), 6.96- 7.20 (m, 5H, arom.-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, C₆D₆): $\delta = 4.7$ (+, FeCH₂), 46.2 (–, CH₃), 85.1 (–, Cp), 87.8 (–, Cp), 126.3, 128.1, 129.1 - 134.0 (–, arom.-6C), 152.9 (+, *ipso* Bn), 214.2 (+, FeCO), 216.8 (+, MoCO_{*cis*}), 219.0 (+, MoCO_{*trans*}). Die Signale (+, *ipso* Cp) und (+, Mo=C) können im Spektrum nicht detektiert werden.

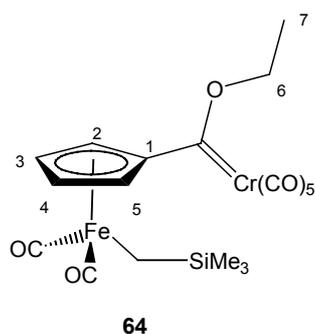
Pentacarbonyl{[(*n*-butyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxycarben}chrom (0) (**63**)



AAV 9: 1.2 g (5 mmol) **35**, 50 mL THF, 1.7 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (6.4 mmol) in Cyclohexan, 1.1 g (5 mmol) Hexacarbonylchrom, 950 mg (5 mmol) [Et₃O][BF₄] in 15 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 1.15 g (2.4 mmol, 48%) **63** als tiefrotes Öl.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2935 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH), 2054 (m, CrC=O), 1986 (s, FeC=O), 1944 u. 1927 (s, br, CrC=O und FeC=O), 1771 (s), 1584 (m), 1453 (m), 1262 (w), 1055 (w), 824 (w), 752 (w), 697 (s). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.70 - 1.01$ (m, 9H, CH₂ o. CH₃), 1.09 (t, ³J_{6,7} = 7.0 Hz, 3H, 7-H), 4.11 (s, 2H, Cp), 4.71 (q, ³J_{6,7} = 7.0 Hz, 2H, 6-H), 5.05 (s, 2H, Cp). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT und BB, C₆D₆): $\delta = 5.2$ (+, FeCH₂), 13.3 (+, CH₂), 14.1 (-, C-7), 27.3 (+, CH₂), 40.0 (+, CH₂), 66.5 (-, CH₃), 75.9 (+, C-6), 88.0 (-, Cp), 88.4 (-, Cp), 106.7 (+, *ipso* Cp), 215.2 (+, FeCO), 217.5 (+, CrCO_{trans}), 222.5 (+, CrCO_{cis}), 329.3 (+, Cr=C). - HRMS C₁₉H₁₈O₈CrFe: ber. 481.9713, gef. 481.9756. - C₁₉H₁₈CrFeO₈ (481.9713): ber. C 47.30, H 3.73; gef. C 53.80, H 5.23. - Elektrochemische Daten (CV) **63** *T* = 25 °C, *c* = 0.1 mmol/L, *c*_{TBAHFP} = 0.3 mol/L, Scananzahl = 1: *E*_A = 0.566 [V] bei *v* = 1 [V/s] bzw. *E*_A = 0.553 [V] bei *v* = 2 [V/s].

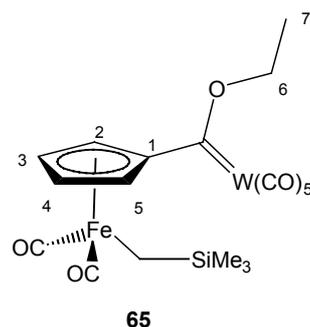
Pentacarbonyl{[(trimethylsilylmethyldicarbonylisen(II))η⁵-cyclopentadienyl]ethoxy-carben}chrom(0) (**64**)



AAV 9: 0.9 g (3.4 mmol) **39**, 30 mL THF, 2.9 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (3.7 mmol) in Cyclohexan, 750 mg (3.4 mmol) Hexacarbonylchrom, 0.7 g (3.7 mmol) [Et₃O][BF₄] in 10 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 0.2 g (0.4 mmol, 12%) **64** als tiefrotes Öl. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2875 (w), 2058 (m, CrC=O), 1998 (s, FeC=O), 1935 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1777 (m), 1596 (m), 1454 (m), 1239 (w), 835 (m), 765 (m), 690 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.21$ (s, 2H, FeCH₂), 0.16 (s, 9H, CH₃), 1.08 (t, $^3J_{6,7} = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, 7-H), 4.40 (s, 2H, Cp), 4.75 (q, $^3J_{6,7} = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, 6-H), 5.07 (s, 2H, Cp). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = -18.8$ (FeCH₂), 2.0 (SiCH₃), 14.8 (C-7), 76.7 (C-6), 87.6 (Cp), 89.0 (Cp), 106.2 (*ipso* Cp), 215.7 (FeCO), 216.9 (CrCO_{cis}), 223.1 (CrCO_{trans}), 330.7 (Cr=C). - HRMS $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrFeSiO}_8$: ber. 511.9628, gef. 511.9682. - $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrFeSiO}_8$ (511.9628): ber. C 44.53, H 3.90; gef. C 44.57, H 4.41. - Elektrochemische Daten (CV) **64** mit $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c = 0.1 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.3 \text{ mol/L}$, Scananzahl = 1: $E_A = 0.653 \text{ [V]}$ bei $\nu = 1 \text{ [V/s]}$ bzw. $E_A = 0.693 \text{ [V]}$ bei $\nu = 2 \text{ [V/s]}$.

Pentacarbonyl{[(trimethylsilylmethyldicarbonylisen(II)) η^5 -cyclopentadienyl]ethoxy-carben} wolfram(0) (**65**)

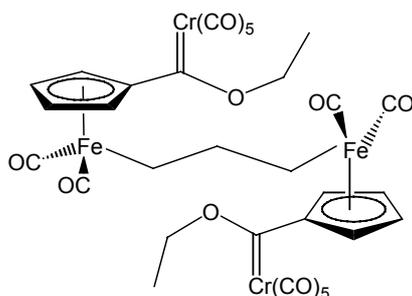


AAV 9: 0.9 g (3.4 mmol) **39**, 30 mL THF, 2.9 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (3.7 mmol) in Cyclohexan, 1.2 g (3.4 mmol) Hexacarbonylwolfram, 0.7 g (3.7 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 10 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrol-ether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 0.43 g (0.7 mmol, 20%) **65** als schwarzrotes Öl.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2067 (s, WC=O), 2012 (s, CO), 1909 (s, br, W=CO, FeC=O), 1721 (w), 1442 (w), 1256 (m), 1056 (w), 822 (m), 764 (m) 679 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, APT, BB, C_6D_6): $\delta = -0.23$ (s, 2H, FeCH₂), 0.12 (s, 9H, CH₃), 1.09 (t, $^3J_{6,7} = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, 7-H), 4.26 (s, 2H, Cp), 4.53 (q, $^3J_{6,7} = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, 6-H), 5.07 (s, 2H, Cp). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = -18.5$ (+, FeCH₂), 2.0 (-, SiCH₃), 14.7 (-, C-7), 79.2 (+, C-6), 84.8 (-, Cp), 87.6 (-, Cp), 108.3 (+, *ipso* Cp), 197.5 (+, WCO_{cis}),

202.3 (+, WCO_{trans}), 303.8(+, $W=C$). - HRMS keine Ionisation. - $C_{19}H_{20}CrFeO_8Si$ (644.3432): ber. C 36.50, H 3.37; gef. C 36.68, H 3.67.

Bis(pentacarbonyl{1,3-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]propan}ethoxycarben)chrom(0) (**66**)

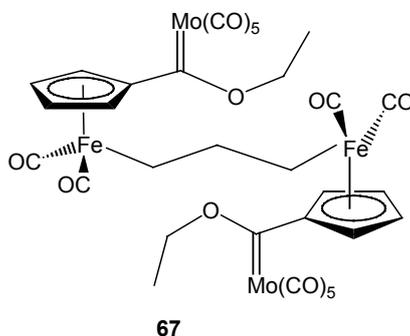


66

AAV 9: 1.2 g (3 mmol) **37**, 50 mL THF, 5.2 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (6.8 mmol) in Cyclohexan, 1.2 g (6 mmol) Hexacarbonylchrom, 1.6 g (6.4 mmol) $[Et_3O][BF_4]$ in 20 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 0.93 g (1.04 mmol, 34%) **66** als rot-orangenem Feststoff, Smp. 98 °C (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2943\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2905 (w, CH), 2057 (s, CrC=O), 1993 (s, FeC=O), 1905 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1772 (s), 1467 (m), 1446 (m), 1223 (s) 1203 (s), 1142 (m), 840 (m), 766 (m) 697 (m). - 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s br, 2H, FeCH₂ o. CH₂), 1.09 (t, 6H, CH₃), 1.58 (s, 4H, FeCH₂ o. CH₂), 4.15 (s, 2H, Cp), 4.71 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, OCH₂), 5.08 (s, 2H, Cp). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 1.2$ (FeCH₂), 9.2 (CH₂), 14.8 (CH₃), 76.6 (CH₂), 88.6 (Cp), 88.8 (Cp), 107.4 (*ipso* Cp), 216.1 (FeCO), 217.0 (CrCO_{*cis*}), 223.1 (CrCO_{*trans*}), 330.2 (Cr=C). - MS (70 eV, 140 °C): m/z (%) = 468 (2), 437 (2), 411 (7) [$M^+ - 14CO - 2OEt$], 384 (2), 354 (13), 326 (7), 242 (21), 220 (100), 186 (44), 149 (24), 121 (93), 99 (4), 52 (25) [Cr^+]. - $C_{33}H_{24}Cr_2Fe_2O_{16}$ (892.2287): ber. C 44.39, H 2.69; gef. C 44.78, H 3.95.

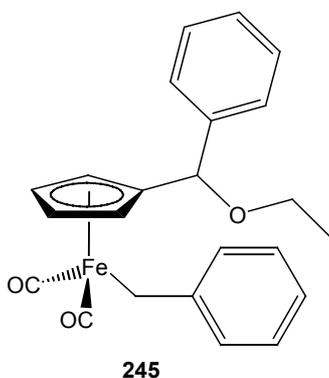
Bis(pentacarbonyl{1,3-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]propan}ethoxycarben)molybdän (0) (**67**)



AAV 9: 1.2 g (3 mmol) **37**, 30 mL THF, 5.2 mL 1.3 M *s*-BuLi-Lösung (6.8 mmol) in Cyclohexan, 1.6 g (6 mmol) Hexacarbonylmolybdän, 1.6 g (6.4 mmol) [Et₃O][BF₄] in 25 mL DCM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrol-ether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 710 mg (0.71 mmol, 24%) **67** als rot-orangenem Feststoff, Smp. 93 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942 cm⁻¹ (w, CH), 2905 (w, CH), 2065 (s, MoC=O), 1990 (s, FeC=O), 1929 (s, br, MoC=O, FeC=O), 1771 (s), 1227 (s) 1209 (s), 1139 (m), 839 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s br, 2H, FeCH₂ o. CH₂), 1.08 (t, 6H, CH₃), 1.59 (s, 4H, FeCH₂ o. CH₂), 4.17 (s, 2H, Cp), 4.62 (q, 4H, OCH₂), 5.09 (s, 2H, Cp). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, C₆D₆): δ = 1.2 (FeCH₂) 9.2 (CH₂), 14.8 (CH₃), 77.3 (CH₂), 88.9 (Cp), 89.6 (Cp), 107.2 (*ipso* Cp), 206.2 (MoCO_{*cis*}), 212.7 (MoCO_{*trans*}), 216.2 (FeCO), 320.6 (Mo=C). - C₃₃H₂₄O₁₆Fe₂Mo₂ (972.6754): ber. C 40.74, H 2.47; gef. C 40.50, H 2.11.

5.2.10 Umsetzung von **58**^[33] mit Phenyllithium

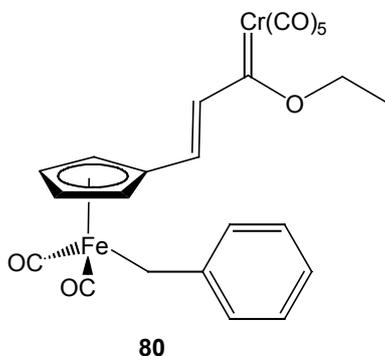


434 mg (0.84 mmol) **33** wird in 25 mL THF vorgelegt und unter Rühren auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe 0.5 mL 1.3 M PhLi-Lösung in Cyclohexan wird 1 h gerührt. Nach wenigen Minuten beobachtet man eine Farbänderung von rot nach braun-schwarz. Die Lösung wird mit 1.3 mL (1.3 mmol) HCl in Diethylether versetzt, aufgetaut, mit Wasser gewaschen, die organische Phase extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, einer Schutzgasfiltration über Kieselgur unterzogen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) gereinigt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man 60 mg (0.15 mmol, 18%) **245** als orange-gelben Feststoff [Smp. $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)], der zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert wird. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2058 (w), 1997 (m, FeC=O), 1933 (s, br, FeC=O), 1681 (m), 1595 (m), 1488 (m), 1260 (m), 1202 (m), 1017 (m), 870 (w), 799 (w), 698 (m). - ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ (t, $^3J = 6.9\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 2.78 (s, 2H, FeCH_2), 3.18 (m, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 3.77 (t, $^3J = 2.1\text{ Hz}$, 1H, Cp), 3.81 (s, 1H, CH), 4.31 (m, $^3J = 2.1\text{ Hz}$, 1H, Cp), 4.64 (s br, 1H, Cp), 4.67 (m, 1H, Cp), 7.03 - 7.27 (m, 10H, arom.-H). - ^1H -NMR (200 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 1.23$ (t, 3H, CH_3), 2.78 (s, 2H, FeCH_2), 3.61 (dt, 2H, OCH_2), 4.42 (s, 1H, CH), 4.77 (m, 1H, Cp), 4.93 (m, 1H, Cp), 5.07 (m, 1H, Cp), 5.12 (s, 1H, Cp), 7.11 - 7.61 (m, 10H, arom.-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, D_6 -Aceton): $\delta = 6.5$ (FeCH_2), 15.5 (CH_3), 45.8 (CH_2), 84.9 (Cp), 85.4 (Cp), 86.4 (Cp), 91.8 (Cp), 100.7 (*ipso* Cp), 123.6 - 130.8 (arom.-C), 154.3 (*ipso* Bn), 214.5 (FeCO). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 4.9$ (FeCH_2), 13.8 (CH_3), 48.3 (CH_2), 83.9 (Cp), 84.5 (Cp), 85.4 (Cp), 86.4 (Cp), 123.0 - 129.6 (arom.-C), 153.0 (*ipso* Bn), 214.5 (FeCO). Das Signal (*ipso* Cp) kann im Spektrum nicht detektiert werden. - MS (70 eV, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 402 (1) [M^+], 375 (39) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 346 (55) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 325 (2), 283 (50), 211 (46), 105 (100), 91 (61) [C_7H_7^+], 65 (36) [Cp].

5.2.11 Umsetzung von 69 zu 80

Eine Mischung aus 0.9 g (3 mmol) **69**, 1.4 mL Triethylamin und 1.4 mL Trimethylsilylchlorid wird in 30 mL THF bei 25 °C 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 0.84 g (3.2 mmol) Pentacarbonyl(ethoxyethyliden)chrom(0) versetzt. Die Lösung verfärbt sich nach einiger Zeit (insgesamt 12 h) langsam von orange-gelb nach rot. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (20x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 0.6 g (1.1 mmol, 37%, Smp. 89 °C) **80** als schwarzroten Feststoff. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

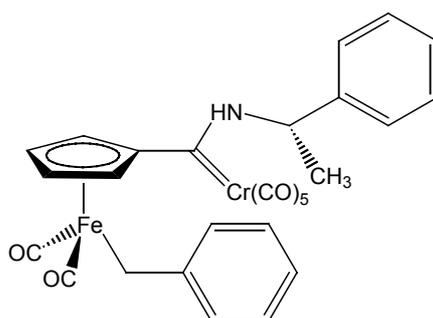


IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2052 (s, C=O), 2002 (s, C=O), 1906 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1586 (m), 1488 (w), 1258 (s), 1011 (m), 939 (w), 701 (w), 666 (w). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.17$ (t, 3H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 2.82 (s, 2H, FeCH₂), 4.02 (t, 2H, Cp), 4.34 (t, 2H, Cp), 4.72 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 6.23 (d, ³J = 15.3 Hz, 1H, CH), 6.89 - 7.68 (m, 5H, arom.-H), 7.60 (d, 1H, CH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, BB, C₆D₆): $\delta = 5.8$ (FeCH₂), 12.7 (CH₃), 74.3 (CH₂), 84.0 (Cp), 88.0 (Cp), 90.8 (*ipso* Cp), 121.9 (arom.-C), 122.7 (CH), 125.9 - 126.8 (arom.-C), 137.9 (CH), 150.6 (*ipso* Bn), 211.1 (FeCO), 215.4 (CrCO_{cis}), 223.2 (CrCO_{trans}), 328.7 (Cr=C). - HRMS C₂₄H₁₈O₈CrFe: ber. 541.9643, gef. 541.9756. - C₂₄H₁₈CrFeO₈ (541.9643): ber. C 53.14, H 3.32; gef. C 53.53, H 3.54.

5.2.12 Darstellung bimetallicher FISCHER-Aminoarbenkomplexe (AAV 10)

Der bimetalliche Fischer-Alkoxyarbenkomplex wird in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem primären oder sekundären Amin versetzt. Es wird 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung über einen Zeitraum von 1 h auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der gelb-braune Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Nach wenig Vorlauf des Eduktes folgt das Produkt als gelbe Fraktion. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man das Produkt, das zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert wird.

(*S*)-[Phenylethylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**198**)



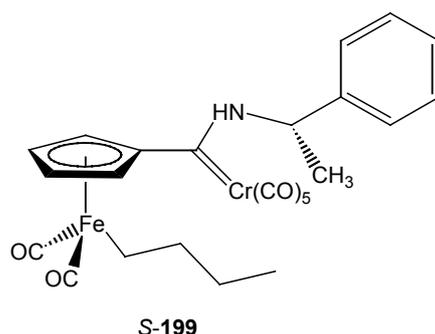
S-198

AAV 10: 0.2 g (0.4 mmol) **58**, 100 mL THF, 142 mg (1.2 mmol) (*S*)-1-Phenylethylamin. Säulenchromatische Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1 bis 2:1) liefert 35 mg (0.059 mmol, 15%) **S-198** als gelbes Öl. Es wird nur ein Isomer isoliert. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963\text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2115 (w), 2055 (s, CrC=O), 2005 (m), 1982 (m, FeC=O), 1900 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1773 (m), 1488 (m), 1449 (m), 1260 (m) 1200 (m), 1183 (m), 841 (m), 799 (m) 663 (s). - ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.42$ (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.55 (d, 2H, FeCH_2), 3.61 (s, 1H, Cp), 3.72 (s, 1H, Cp), 3.79 (s, 1H, Cp), 4.28 (s, 1H, Cp), 5.56 (dq, $^3J = 9.4, 6.8$ Hz, 1H, NCH), 7.00 (m, 10H, arom.-H), 9.12 (s, 1H, NH). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.9$ (FeCH_2), 21.8 (CH_3), 62.8

(CH), 83.9 (Cp), 84.1 (Cp), 85.2 (Cp), 88.5 (Cp), 117.8 (*ipso* Cp), 124.2 – 129.6 (arom.-C), 139.3 (*ipso* arom.-C), 152.0 (*ipso* Bn), 216.1 (FeCO), 216.3 (FeCO), 217.3 (CrCO-*cis*), 223.1 (CrCO-*trans*), 264.5 (Cr=C). - MS (70 eV, 120 °C): m/z (%) = 591 (5) [M⁺], 563 (3) [M⁺-CO], 507 (8) [M⁺-3CO], 451 (5) [M⁺-5CO], 423 (3) [M⁺-6CO], 395 (12) [M⁺-7CO], 360 (12), 332 (5), 238 (20), 212 (24), 177 (10), 147 (18) [FeBn⁺], 119 (51) [C₈H₇O⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 52 (10) [Cr⁺]. - HRMS C₂₈H₂₁CrFeNO₇: ber. 590.9656, gef. 591.0072. - C₂₈H₂₁CrFeNO₇ (590.9656): ber. C 56.85, H 3.55, N 2.37; gef. C 57.14, H 3.95, N 2.01. - Elektrochemische Daten (CV) **S-198** mit $T = 25$ °C, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.3$ mol/L, Scananzahl = 1: $E_A = 0.697$ [V] bei $v = 1$ [V/s] bzw. $E_A = 0.745$ [V] bei $v = 2$ [V/s]. Multisweep-CV **S-198** mit $T = 25$ °C, $c = 0.1$ mmol/L, $c_{TBAHFP} = 0.3$ mol/L, Scananzahl = 2: $E_A = 0.739$ [V] bei $v = 1$ [V/s] und $E_A = 0.683$ [V] bei $v = 1$ [V/s].

(*S*)-[Phenylethylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonyl-*n*-butyleisen(II) (**S-199**)

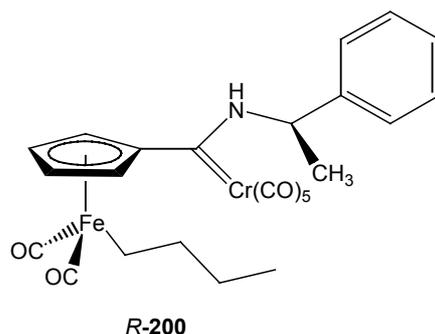


AAV: 10: 0.4 g (0.8 mmol) **63**, 50 mL THF, 0.2 g (1.6 mmol) (*S*)-1-Phenylethylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 35 mg (0.2 mmol, 25%) (**S-199**) als gelbes Öl. Es wird nur ein Isomer isoliert.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963$ cm⁻¹ (w, CH), 2053 (s, CrC=O), 2005 (m), 1987 (m, FeC=O), 1902 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1776 (m), 1450 (m), 1263 (m) 1198 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.72 - 1.34$ (kB, CH₂ o. CH₃), 1.49 (d, 3H, CH₃), 3.77 (s, 1H, Cp), 3.93 (s, 1H, Cp), 4.06 (s, 1H, Cp), 4.36 (s, 1H, Cp), 5.59 (dq, 1H, CH), 7.05 - 7.24 (m, 5H, arom.-H), 7.69 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.0$ (FeCH₂), 14.0 (CH₃), 22.2 (CH₃ o. CH), 28.3 (CH₂), 41.0 (CH₂), 62.8 (CH₃ o. CH), 82.2 (Cp), 83.3

(Cp), 85.3 (Cp), 86.7 (Cp), 117.8 (*ipso* Cp), 126.4 (arom.-C), 128.9 - 129.6 (arom.-C), 139.3 (*ipso* arom.-C), 216.8 (FeCO), 217.0 (CrCO_{cis}), 223.2 (CrCO_{trans}), 264.4 (Cr=C). - HRMS C₂₅H₂₃CrFeNO₇: ber. 556.9818, gef. 557.0229.

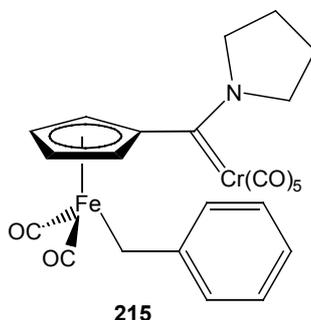
(*R*)-[Phenylethylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonyl-*n*-butyleisen(II) (***R*-200**)



AAV 10: 0.4 g (0.8 mmol) **63**, 50 mL THF, 0.2 g (1.6 mmol) (*R*)-1-Phenylethylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 35 mg (0.23 mmol, 29%) (***R*-200**) als gelbes Öl. Es wird nur ein Isomer isoliert.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹ (w, CH), 2053 (s, CrC=O), 1999 (m), 1987 (m, FeC=O), 1901 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1775 (m), 1459 (m), 1260 (m) 1199 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 - 1.35 (kB, CH₂ o. CH₃), 1.48 (d, 6H, CH₃), 3.74 (s, 2H, Cp), 3.90 (s, 1H, Cp), 4.34 (s, 1H, Cp), 5.59 (dq, 1H, CH), 7.04 - 7.26 (m, 8H, arom.-H), 7.70 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 5.0 (FeCH₂), 14.0 (CH o. CH₃), 22.2 (CH₃), 28.1 (CH₂), 40.8 (CH₂), 62.8 (CH o. CH₃), 82.2 (Cp), 83.3 (Cp), 85.4 (Cp), 86.7 (Cp), 119.0 (*ipso* Cp), 126.4 (arom.-C), 128.9 (arom.-C), 129.6 - 133.8 (arom.-C), 139.5 (*ipso* arom.-C), 216.8 (FeCO), 217.0 (CrCO_{cis}), 223.2 (CrCO_{trans}), 264.4 (Cr=C). - HRMS C₂₅H₂₃CrFeNO₇: ber. 556.9818, gef. 557.0011.

[Pyrrolidin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II)
(**215**)



AAV 10: 0.28 g (0.5 mmol) **58**, 110 mL THF, 0.14 mL (1.6 mmol) Pyrrolidin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 70 mg (0.13 mmol, 24%) **215** als gelben Feststoff, Smp. 86 °C. Es konnten gelbe prismatische, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete, Kristalle erhalten werden.

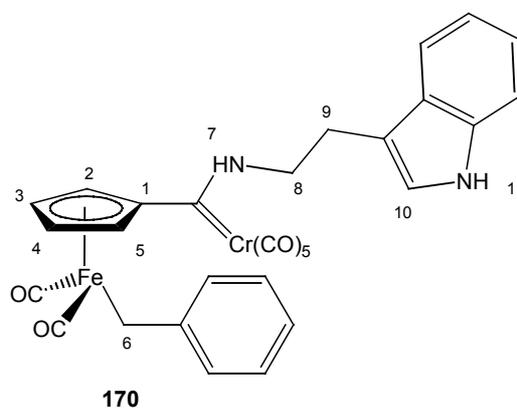
IR (CH₃Cl): $\tilde{\nu}$ = 3747 cm⁻¹ (w), 3688 (w, NH), 3612 (w, NH), 3041 (w), 2052 (m, CrC=O), 2005 (m, FeC=O), 1926 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1602 (w), 1489 (w), 1446 (w), 1260 (w), 1091 (w), 931 (w), 810 (w), 631 (w), 590 (w). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (m, 4H, CH₂), 2.59 (s, 2H, FeCH₂), 3.25 (t, 2H, CH₂), 3.70 (t, 2H, CH₂), 3.96 (s, 2H, Cp), 4.25 (s, 2H, Cp), 6.97 - 7.15 (m, 5H, arom.-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 7.2 (FeCH₂), 24.1 (CH₂), 25.5 (CH₂), 55.1 (CH₂), 63.0 (CH₂), 83.6 (Cp), 89.0 (Cp), 110.3 (*ipso* Cp), 124.2 – 128.6 (arom.-C), 152.1 (*ipso* Bn), 216.9 (Fe-CO), 218.0 (CrCO_{*cis*}), 223.5 (CrCO_{*trans*}), 260.4 (Cr=C). - MS (70 eV, 240 °C): *m/z* (%) = 483 (18) [M⁺-2CO], 459 (10) [M⁺-3CO], 429 [M⁺-4CO], 400 (10) [M⁺-5CO], 373 (16) [M⁺-6CO], 345 (12) [M⁺-7CO], 292 (100), 259 (12), 223 (30), 202 (18), 167 (22), 118 (26), 91 (31) [C₇H₇⁺], 70 (22) [C₄H₈N⁺], 52 (20) [Cr⁺]. - HRMS C₁₇H₁₉NFeCr: ber. 344.9921, gef. 345.0272.

Kristallstrukturanalyse von **215**

C₂₄H₁₉CrFeNO₇, Molekulargewicht 541.25, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem monoklinisch, Raumgruppe P 21/c, a = 8.753(2) Å α = 90°, b = 10.782(2) Å β = 94.16(3)°, c = 25.378(5) Å γ = 90°, Volumen 2388.7(8) Å³ Z = 4,

kalkulierte Dichte = 1.505 Mg/m³, Absorptionskoeffizient 1.106 mm⁻¹, F(000) = 1104, Kristallgröße = 0.63 x 0.56 x 0.04 mm, Diffraktometer Stoe IPDS area detector diffraktometer, θ -range for data collection = 2.05° bis 25.96°, Index ranges -10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31, Reflections collected / unique 32303 / 4626 [R(int) = 0.0622], Vollständigkeit der Daten ($\theta = 26.0$) 99.2%, Absorptionkorrektur semiempirisch, Korrektur der Extinktion: keine, Verfeinerungs-methode: kleinste Fehlerquadrate F^2 , Qualität $F^2 = 1.223$, R-Indices: [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0638$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0549$, $wR_2 = 0.0658$, Rasterelektronendichte: - 0.235 e Å⁻³

[Tryptamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**170**)

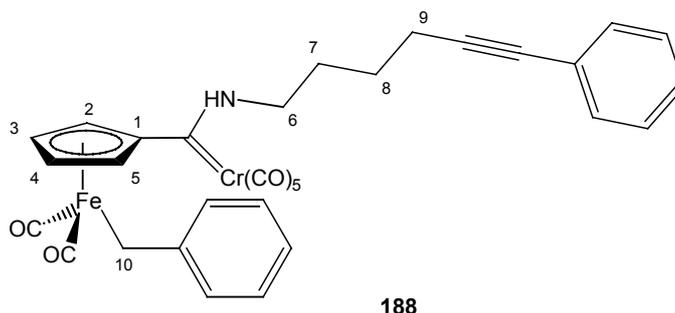


AAV 10: 240 mg (0.47 mmol) **58**, 100 mL THF, 0.22 mg (1.4 mmol) Tryptamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 92 mg (0.15 mmol, 32%) **170** als gelb-grünes Öl. Man erhält ein Isomerengemisch 1:3 (¹H-NMR), das nicht getrennt werden konnten. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3222$ cm⁻¹(w), 3022 (w), 2930 (w), 2054 (m, CrC=O), 2004 (m, FeC=O), 1899 (s, br, FeC=O, CrC=O), 1773 (m), 1715 (m), 1594 (m, arom. C=C), 1542 (m, arom. C=C), 1489 (m, arom. C=C), 1450 (m), 1398 (m), 1068 (w), 1028 (w), 756 (m), 659 (m), 641 (m) 585 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Isomer I: $\delta = 2.38$ (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.80 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, 9-H), 3.72 (s, 2H, Cp), 3.99 (s, 2H, Cp), 4.03 (dt, 2H, 8-H), 6.79 (s br, 1H, NH o. 10-H), 6.96 - 7.20 (k B, 9H, arom.-H), 7.49 (d, 1H, NH o. 10-H), 8.45 (s, 1H, NH). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Isomer II: $\delta = 2.56$ (t br, 2H, 9-

H), 2.63 (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.62 (dt, 2H, H-8), 3.89 (s, 2H, Cp), 4.34 (s, 2H, Cp), 6.96- 7.20 (m, arom.-H), 6.97 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, NH o. 10-H), 7.42 (d, 1H, NH o. 10-H), 8.71 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, C₆D₆) Isomer I: δ = 4.4 (C-6), 23.0 (CH₂), 51.0 (C-8), 82.3 (Cp), 84.0 (Cp), 108.3 (*ipso* Cp), 109.8 (CH), 116.7 (CH o. arom.-H), 118.2 (CH o. arom.-C), 120.8 (CH o. arom.-C), 120.9 - 135.0 (arom.-C), 150.5 (*ipso* Bn), 214.2 (FeCO), 215.6 (CrCO_{cis}), 221.3 (CrCO_{trans}), 264.3 (Cr=C). - ¹³C-NMR (400 MHz, C₆D₆) Isomer II: δ = 5.0 (C-6), 23.0 (CH₂), 51.0 (C-8), 83.8 (Cp), 89.3 (Cp), 107.4 (*ipso* Cp), 109.8 (CH), 116.7 (CH o. arom.-H), 118.2 (CH o. arom.-C), 120.9 (CH o. arom.-C), 120.9 - 135.0 (arom.-C), 150.1 (*ipso* Bn), 214.2 (FeCO), 215.6 (CrCO_{cis}), 221.3 (CrCO_{trans}), 266.9 (Cr=C). - HRMS C₃₀H₂₂CrFeN₂O₇: ber. 629.9748, gef. 630.0182. - C₃₀H₂₂CrFeN₂O₇ (629.9748): ber. C 59.14, H 3.66, N 2.23; gef. C 53.04, H 4.38, N 2.52.

[6-Phenylhex-5-ynylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**188**)

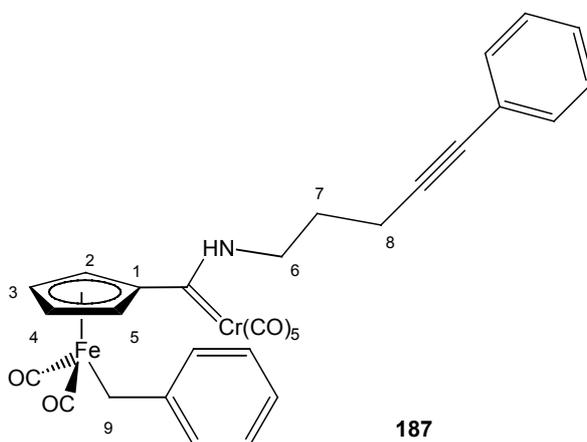


AAV 10: 240 mg (0.47 mmol) **58**, 100 mL THF, 0.22 g (1.4 mmol) **241**. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 120 mg (0.19 mmol, 41%) **188** als gelben Feststoff, Smp. 97 °C. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3468 cm⁻¹ (w, NH), 3413 (w, NH), 3021 (w, CH₂), 2927 (w, CH₂), 2054 (m, CrC=O), 2003 (m, FeC=O), 1889 (s, br, FeC=O, CrC=O), 1593 (m, arom.C=C), 1530 (m, arom.C=C), 1488 (m, arom.C=C), 1454 (m), 1260 (m), 1227 (m), 1086 (m), 1028 (m), 740 (s), 656 (s), 640 (s). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.34 (dt, 2H, CH₂), 1.45 (dt, 2H, CH₂), 2.17 (t, 2H, CH₂), 2.48 (s, 2H, 10-H, FeCH₂), 3.43 (q, 2H, 6-H,

CH₂), 3.83 (s, 2H, Cp), 4.05 (s, 2H, Cp), 7.00 - 7.54 (m, 10H, arom.-H), 8.12 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 6.0 (C-10, FeCH₂), 19.9 (CH₂), 26.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 53.8 (CH₂), 83.0 (Cp), 84.2 (C≡C), 86.5 (Cp), 89.2 (C≡C), 118.2 (*ipso* Cp), 124.3 (arom.-C), 127.9 (arom.-C), 129.1 - 131.9 (arom.-C), 153.3 (*ipso* Bn), 216.5 (FeCO), 217.4 (CrCO_{cis}), 223.3 (CrCO_{trans}), 266.2 (Cr=C). - MS (70 eV, 130 °C): *m/z* (%) = 451 (2) [M⁺-7CO, +4], 423 (6), 395 (14), 360 (4), 331 (10), 304 (36), 220 (84), 212 (33), 108 (73), 91 (100) [C₇H₇⁺], 52 (80) [Cr⁺]. - HRMS C₃₂H₂₅CrFeNO₇: ber. 642.9598, gef. 643.0386.

[5-Phenyl]pent-4-ynylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**187**)

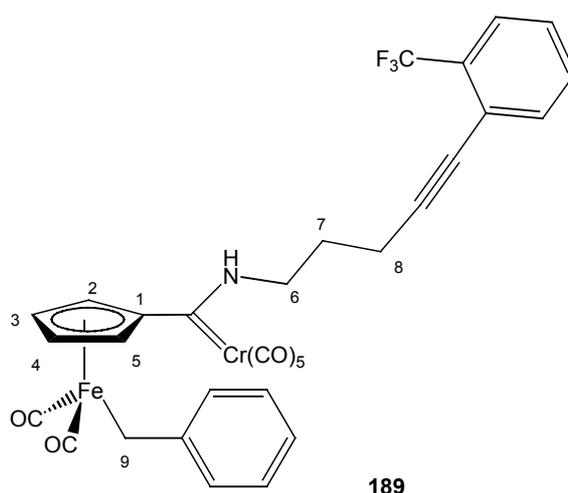


AAV 10: 0.36 g (0.7 mmol) **58**, 100 mL THF, 110 mg (0.7 mmol) **184**. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 280 mg (0.45 mmol, 64%) **187** als gelbes Öl. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3224 cm⁻¹ (w), 2930 (w, CH₂), 2055 (m, CrC=O), 2003 (m, FeC=O), 1899 (s, br, FeC=O, CrC=O), 1597 (m, arom.C=C), 1455 (m), 1260 (m), 1170 (m) 1095 (m), 1032 (s), 769 (s, monosubst. Aromat). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (s br, 2H, CH₂), 2.03 (s br, 2H, CH₂), 2.48 (s, 2H, 9-H, FeCH₂), 3.13 (s br, 2H, CH₂), 3.91 (s, 2H, Cp), 4.49 (s, 2H, Cp), 7.01 - 7.47 (m, 10H, arom.-H), 8.52 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, C₆D₆): δ = 6.4 (C-9, FeCH₂), 16.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 49.4 (C-6, NCH₂), 82.4 (C≡C), 84.8 (Cp), 86.8 (C≡C), 90.9 (Cp), 101.2 (*ipso* Cp), 123.0 (arom.-C), 123.6 - 128.0 (arom.-C), 131.3 (*ipso* arom.-C), 151.0 (*ipso* Bn), 215.3 (FeCO),

217.2 (CrCO_{cis}), 221.8 (CrCO_{trans}), 270.8 ($\text{Cr}=\text{C}$). - HRMS $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{CrFeNO}_7$: ber. 628.9634, gef. 629.0229.

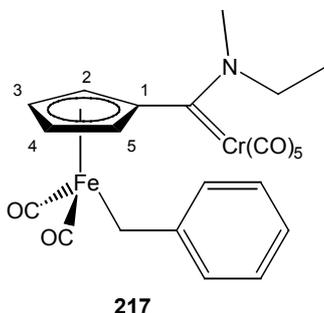
[5-*o*-Trifluormethylphenylpent-4-ynylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**189**)



AAV 10: 360 mg (0.7 mmol) **58**, 100 mL THF, 160 mg (0.7 mmol) **185**. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 150 mg (0.2 mmol, 31%) **189** als gelbes Öl.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3222 \text{ cm}^{-1}$ (w, NH), 2962 (w), 2929 (w, CH_2), 2056 (m, $\text{CrC}=\text{O}$), 2006 (m, $\text{FeC}=\text{O}$), 1902 (s, br, $\text{FeC}=\text{O}$, $\text{CrC}=\text{O}$), 1593 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1541 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1489 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1450 (m), 1259 (m), 1168 (m), 1095 (s), 1032 (s), 764 (s, mono-subst. Aromat), 660 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.53$ (qui, 2H, 7-H, CH_2), 2.17 (t, 2H, 8-H, CH_2), 2.49 (s, 2H, 9-H, FeCH_2), 3.65 (q, 2H, 6-H, NCH_2), 3.82 (s, 2H, Cp), 4.05 (s, 2H, Cp), 7.42 - 6.69 (m, 9H, arom.H), 8.18 (s, 1H, NH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.3$ (C-9, FeCH_2), 16.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 51.7 (C-6, NCH_2), 78.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 83.1 (Cp), 85.0 (Cp), 93.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 117.3 (*ipso* Cp), 123.6 (arom.-C), 125.3 - 130.8 (arom.-C), 133.4 (*ipso* arom.-C), 152.5 (*ipso* Bn), 215.7 (FeCO), 216.6 (CrCO_{cis}), 222.6 (CrCO_{trans}), 267.0 ($\text{Cr}=\text{C}$). - MS (70 eV, 160 °C): m/z (%) = 614 (22) [$\text{M}^+ + 1 - 3\text{CO}$], 502 (100) [$\text{M}^+ + 1 - 7\text{CO}$], 450 (34), 392 (91), 353 (34), 328 (18), 251 (48), 191 (32), 149 (39), 121 (16), 91 (29) [C_7H_7^+], 67 (18), 56 (23) [Fe^+]. - HRMS $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{CrFeF}_3\text{NO}_6$: ber. 668.9691, gef. 669.0154. - $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CrFeF}_3\text{NO}_6$ (697.9656): ber. C 55.09, H 3.16, N 2.01; gef. C 52.15, H 3.40, N 2.44.

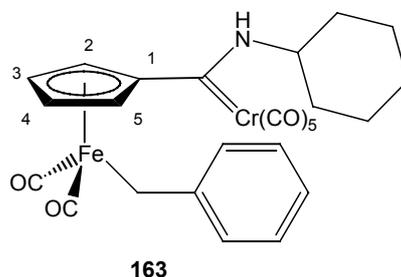
[Methylethylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**217**)



AAV 10: 2 g (3.9 mmol) **58**, 130 mL THF, 700 mg (11.7 mmol) Methylethylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 402 mg (0.76 mmol, 20%) **217** als gelben Feststoff, Smp. 87 °C (Zers.). Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3735 cm⁻¹ (w), 3630 (w), 3368 (w, NH), 2963 (m, CH₂), 2905 (w, CH₂), 2054 (m, CrC=O), 2010 (m, FeC=O), 1955 (CrC=O, FeC=O), 1595 (m), 1489 (m), 1261 (s), 1093 (s), 1020 (s), 799 (s), 669 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Isomeren-gemisch (~2:1) : δ = 1.00 (t, 3H, CH₃), 1.05 (t, 3H, CH₃), 2.90 (s, 2H, FeCH₂), 2.75 (s, 2H, FeCH₂), 3.31 (s br, 2H, CH₃), 3.53 (s b, 2H, CH₃), 3.83 (t, 2H, Cp), 3.90 (s, 2H, Cp), 4.02 (q, 2H, CH₂), 4.04 (q, 2H, CH₂), 4.20 (t, 2H, Cp), 4.91 (t, 2H, Cp), 6.96 - 7.30 (m, 10H, arom.-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, C₆D₆): δ = 6.3 (FeCH₂), 7.5 (FeCH₂), 14.3 (CH₃), 15.2 (CH₃), 49.0 (2CH₃), 61.0 (NCH₂), 65.5 (NCH₂), 83.6 (Cp), 84.7 (Cp), 85.4 (Cp), 85.6 (Cp), 85.7 (Cp), 87.0 (Cp), 91.4 (2Cp), 101.0 (*ipso* Cp), 118.5 (*ipso* Cp), 123.9 (arom.-C), 124.0 (arom.-C), 125.3 - 127.0 (arom.-C), 152.4 (*ipso* Bn), 153.3 (*ipso* Bn), 215.8 (FeCO), 216.5 (FeCO), 217.4 (CrCO_{cis}), 217.5 (CrCO_{cis/trans}), 223.3 (CrCO_{trans}), 265.8 (Cr=C), 267.3 (Cr=C). - MS (70 eV, 120 °C): *m/z* (%) = 529 (4) [M⁺], 501 (3) [M⁺-CO], 473 (1) [M⁺-2CO], 445 (3) [M⁺-3CO], 417 (2) [M⁺-4CO], 389 (8) [M⁺-5CO], 361 (12) [M⁺-6CO], 333 (26) [M⁺-7CO], 268 (14), 212 (33), 147 (9), 121 (34), 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (36) [Cp], 56 (29) [Fe⁺], 52 (33) [Cr⁺].

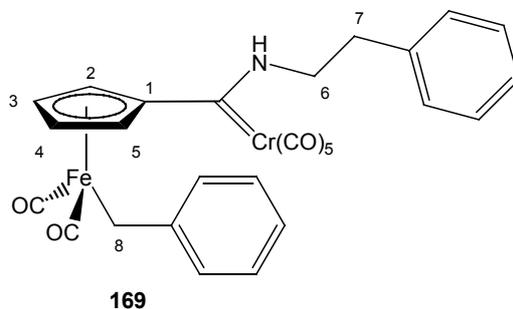
[Cyclohexylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**163**)



AAV 10: 350 mg (0.7 mmol) **58**, 130 mL THF, 200 mg (2 mmol) Cyclohexylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1 bzw. 3:1) 90 mg (0.16 mmol, 23.4%) **163** als gelbes Öl. Es wurde nur ein Isomer erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3303 \text{ cm}^{-1}$ (w, NH), 3021 (w, CH), 2934 (w, CH), 2858 (w, CH), 2051 (m, CrC=O), 1999 (m, FeC=O), 1970 (m), 1898 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1536 (m), 1450 (m), 1220 (w), 1065 (m), 760 (m), 660 (s), 640 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.04$ (m, 2H, CH_2), 1.15 (m, 2H, CH_2), 1.32 (d br, 2H, CH_2), 1.47 (d br, 2H, CH_2), 1.78 (d br, 2H, CH_2), 2.60 (s, 2H, FeCH_2), 3.35 (m, 1H, CH), 3.78 (s br, 2H, Cp), 4.09 (s br, 2H, Cp), 6.09 - 7.11 (m, 5H, arom.-H), 8.54 (s, 1H, NH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, APT, BB, C_6D_6): $\delta = 6.7$ (+, FeCH_2), 24.3 (+, 2 CH_2), 24.7 (+, 2 CH_2), 32.5 (+, 2 CH_2), 62.5 (-, CH), 84.4 (-, Cp), 86.2 (-, Cp), 117.8 (+, *ipso* Cp), 124.3 - 129.8 (-, arom.-C), 152.4 (+, *ipso* Bn), 216.4 (+, FeCO), 217.5 (+, CrCO_{cis}), 223.3 (+, CrCO_{trans}), 262.7 (+, Cr=C). - MS (70 eV, 140 °C): m/z (%) = 569 (9) [M^+], 541 (9) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 513 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 484 (8) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 455 (4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 427 (22) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 399 (31) [$\text{M}^+ - 6\text{CO}$], 371 (86) [$\text{M}^+ - 7\text{CO}$], 336 (35), 238 (32), 212 (16), 148, 121 (16) [FeCp^+], 91 (100) [C_7H_7^+], 65 (23) [Cp], 56 (10) [Fe^+], 51 (22). - HRMS $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CrFeNO}_7$: ber. 567.9708 gef. 568.0151. - $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CrFeNO}_7$ (567.9708): ber. C 54.83, H 4.04, N 2.46; gef. C 50.20, H 3.84, N 2.63. - Elektrochemische Daten (CV) **163** mit $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c = 0.1 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.3 \text{ mol/L}$, Scananzahl = 1: $E_A = 0.361 \text{ [V]}$ bei $v = 2 \text{ [V/s]}$.

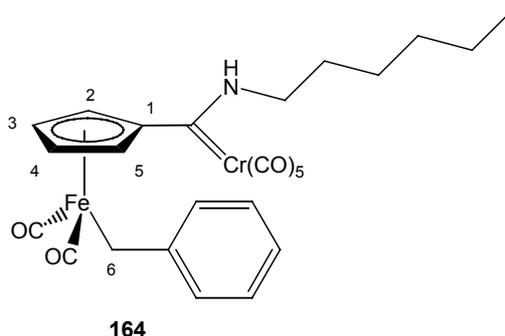
[Phenethylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-
eisen(II) (**169**)



AAV 10: 350 mg (0.7 mmol) **58**, 100 mL THF, 250 mg (2 mmol) Phenethylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 40 mg (0.07 mmol, 10%) **169** als gelbes Öl. Es wurde nur ein Isomer erhalten.

IR (CH₃Cl): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm⁻¹ (w, NH), 3027 (w, CH), 2929 (w, CH), 2054 (m, CrC=O), 2005 (m, FeC=O), 1895 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1712 (w), 1538 (m), 1488 (w), 1453 (w), 1396 (w), 1088 (w), 1029 (w), 698 (m), 657 (s), 639 (s). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.45 (s, 2H, 8-H, FeCH₂), 2.51 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, 7-H, CH₂), 3.76 (s, 2H, Cp), 3.77 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, H-6, CH₂), 4.03 (s, 2H, Cp), 6.87 - 7.16 (m, 10H, arom.-H), 8.20 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, BB, C₆D₆): δ = 6.2 (+, C-8, FeCH₂), 35.0 (+, C-7, CH₂), 54.2 (+, C-6, CH₂), 84.88 (-, Cp), 84.93 (-, Cp), 117.3 (+, *ipso* Cp), 124.3 - 139.4 (-, arom.-C), 136.6 (+, *ipso* arom.-C), 152.9 (+, *ipso* Bn), 216.2 (+, FeCO), 217.4 (+, CrCO_{*cis*}), 223.2 (+, CrCO_{*trans*}), 267.3 (+, Cr=C). - MS (70 eV, 140 °C): *m/z* (%) = 591 (12) [M⁺-CO], 563 (11) [M⁺-2CO], 535 (4) [M⁺-3CO], 507 (15) [M⁺-4CO], 478 (17) [M⁺-5CO], 449 (24) [M⁺-6CO], 421 (11) [M⁺-7CO], 393 (87), 302 (59), 275 (87), 251 (71), 212 (41), 148 (22) [FeBn⁺], 121 (29) [FeCp⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (29) [Cp], 56 (14) [Fe⁺], 52 (38) [Cr⁺]. - C₂₈H₂₁CrFeNO₇ (590.9693): ber. C 56.85, H 3.55, N 2.37; gef. C 56.32, H 3.89, N 0.97. - HRMS C₂₈H₂₁CrFeNO₇: ber. 590.9693, gef. 591.0073.

[*n*-Hexylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**164**)

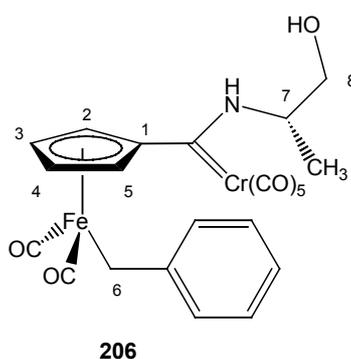


AAV 10: 350 mg (0.7 mmol) **58**, 100 mL THF, 150 mg (1.5 mmol) *n*-Hexylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 110 mg (0.2 mmol, 28%) **164** als gelbes Öl. Es wurden beide Isomere (~ 7:1) erhalten, die nicht getrennt werden konnten. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (CH₃Cl): $\tilde{\nu}$ = 3223 cm⁻¹(w,), 3060 (w, CH), 2930 (m, CH), 2873 (w, CH), 2054 (s, CrC=O), 2004 (s, FeC=O), 1929 (s br, CrC=O, FeC=O), 1545 (m), 1452 (m), 1262 (m), 1084 (m), 758 (m), 672 (m), 633 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) beider Isomere : δ = 0.63 (m, 3H, CH₃), 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.14 - 1.31 (m, 4H, CH₂), 1.65 (m, 4H, CH₂), 2.06 (m, 4H, CH₂), 2.51 (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.68 (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 3.35 (m, 8H, CH₂), 3.82 (s, 2H, Cp), 3.91 (s, 4H, Cp), 4.07 (s, 2H, Cp), 6.87 - 7.23 (m, arom.-H), 8.21 (s, 1H, NH). Das Signal (s, 1H, NH) konnte nicht detektiert werden. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, BB, C₆D₆): δ = 5.4 (+, C-6, FeCH₂), 6.0 (+, C-6, FeCH₂), 12.0 (-, CH₃), 24.3 (-, CH₃), 22.7 (+, CH₂), 25.8 (+, CH₂), 26.4 (+, CH₂), 29.3 (+, CH₂), 31.5 (+, CH₂), 48.9 (+, 2CH₂), 53.6 (+, 2CH₂), 59.9 (+, CH₂), 85.630 (-, Cp), 85.635 (-, Cp), 85.638 (-, Cp), 85.9 (-, Cp), 118.5 (+, *ipso* Cp), 123.5 - 134.9 (-, arom.-C), 153.2 (+, *ipso* Bn), 153.6 (+, *ipso* Bn), 216.5 (+, FeCO), 217.5 (+, CrCO_{cis}), 223.3 (+, CrCO_{trans}), 265.6 (+, Cr=C). Die Signale (+, *ipso* Cp) und (+, Cr=C) konnten nicht detektiert werden. - MS (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 571 (1) [M⁺], 431 (1) [M⁺-5CO], 375 (1) [M⁺-7CO], 360 (4), 212 (59) [CpFeBn⁺], 148 (12) [FeBn⁺], 121 (49) [CpFe⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (30) [Cp]. - C₂₆H₂₅CrFeNO₇ (571.0015): ber. C 54.64, H 4.38, N 2.45; gef. C 56.91, H 4.84, N 1.92. - HRMS C₂₆H₂₅CrFeNO₇: ber. 571.0015, gef. 571.0386. - Elektrochemische

Daten (CV) **164** mit $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c = 0.1\text{ mmol/L}$, $c_{\text{TBAHFP}} = 0.3\text{ mol/L}$, Scananzahl = 1:
 $E_A = 0.504\text{ [V]}$ bei $v = 2\text{ [V/s]}$.

(*S*)-[Alaninol(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-
 eisen(II) (**206**)

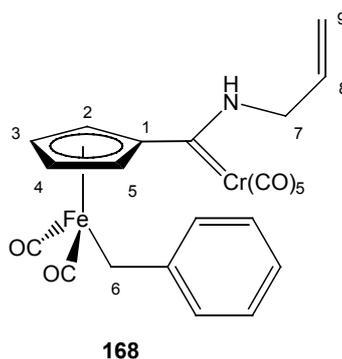


AAV 10: 0.3 g (0.6 mmol) **58**, 100 mL THF, 90 mg (1.2 mmol) (*S*)-Alaninol. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 105 mg (0.2 mmol, 33%) **206** als gelbes Öl. Es wurden beide Isomere (~ 5:1) erhalten, die nicht getrennt werden konnten. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren und 1D-TOCSY-Experimente.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2965\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$ 2054 (s, CrC=O), 2001 (s, FeC=O), 1889 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1450 (m), 1260 (m), 1048 (m), 1009 (s), 700 (m), 677 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.68$ (d, 3H, CH₃), 1.05 (s, 3H, CH₃) 2.62 (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.66 (d, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.90 (d, 2H, CH₂), 3.04 (s, 1H, OH), 3.23 (d, 2H, CH₂), 3.73 (s, 1H, Cp), 3.82 (s, 1H, Cp), 3.90 (s, 1H, Cp), 3.95 (s, 1H, Cp), 4.18 (s, 1H, Cp), 4.22 (s, 1H, Cp), 4.32 (m, 1H, CH), 4.47 (s, 1H, Cp), 4.52 (m, 1H, CH), 4.81 (s, 1H, Cp), 6.94 - 7.26 (m, 10H, arom.-H), 8.96 (s, 1H, NH), 9.23 (s, 1H, NH). - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, TOCSY, C_6D_6) der Cp-Signale: $\delta = 3.82$ (s, 1H, Cp), 3.90 (s, 1H, Cp), 4.22 (s, 1H, Cp), 4.47 (s, 1H, Cp). - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, TOCSY, C_6D_6) der Cp'-Signale: $\delta = 3.73$ (s, 1H, Cp), 3.95 (s, 1H, Cp), 4.18 (s, 1H, Cp), 4.81 (s, 1H, Cp). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 6.8$ (FeCH₂), 7.1 (FeCH₂), 16.8 (CH₃), 17.0 (CH₃), 56.1 (C-7, CH), 59.5 (C-7, CH), 64.4 (CH₂), 64.6 (CH₂), 83.8 (Cp), 84.2 (Cp), 84.8 (Cp), 85.5 (Cp), 86.2 (Cp), 87.7 (Cp), 90.2 (Cp), 92.4 (Cp), 102.7 (*ipso* Cp), 116.7 (*ipso* Cp), 124.1 - 130.3 (arom.-C), 151.9 (*ipso* Bn), 152.3 (*ipso* Bn), 211.5 FeCO), 216.15 (FeCO), 216.2 (Fe-

CO), 216.4 (FeCO), 217.6 (CrCO_{cis}), 217.9 (CrCO_{cis}), 222.8 (CrCO_{trans}), 223.3 (CrCO_{trans}), 263.8 (Cr=C), 269.8 (Cr=C). - C₂₃H₁₉CrFeNO₈ (544.9725): ber. C 50.64, H 3.49, N 2.57; gef. C 48.55, H 4.21, N 3.11. - HRMS C₂₃H₁₉CrFeNO₈: ber. 544.9725, gef. 544.9865.

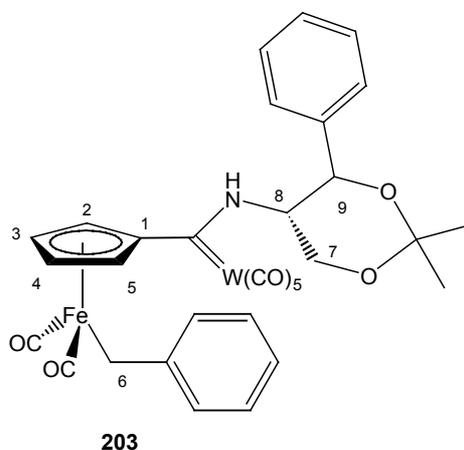
[Allylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**168**)



AAV 10: 0.37 g (0.7 mmol) **58**, 100 mL THF, 0.3 mL (0.7 mmol) Allylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 120 mg (0.23 mmol, 30%) **168** als gelben Feststoff, Smp. 85 °C (Zers.). Es wurde nur ein Isomer erhalten. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w) cm⁻¹ 2054 (s, CrC=O), 2004 (s, FeC=O), 1885 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1594 (m), 1450 (m), 1259 (m), 1094 (m), 1011 (s), 865 (w), 797 (s), 700 (m), 670 (s) 656 (s), 626 (m), 537 (w). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.60 (s, 2H, FeCH₂), 3.55 (s br, 2H, CH₂), 3.89 (s, 2H, Cp), 4.76 (d br, 1H, CH), 4.85 (d br, 1H, CH), 5.09 (m br, 1H, CH), 6.96 - 7.36 (m, 5H, arom.-H), 8.41 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, C₆D₆): δ = 6.4 (FeCH₂), 29.5 (CH), 51.5 (CH₂), 84.6 (Cp), 90.6 (Cp), 101.2 (*ipso* Cp), 123.7 - 130.7 (arom.-C), 150.9 (*ipso* Bn), 215.1 (FeCO), 217.1 (CrCO_{cis}), 221.7 (CrCO_{trans}), 272.5 (Cr=C). - MS (70 eV, 140 °C): m/z (%) = 527 (12) [M⁺], 499 (16) [M⁺-CO], 471 (3) [M⁺-2CO], 445 (3) [M⁺-3CO], 415 (18) [M⁺-4CO], 387 (34) [M⁺-5CO], 359 (20) [M⁺-6CO], 331 (47) [M⁺-7CO], 263 (34), 239 (74), 212 (16), 149 (21), 119 (32), 91 (100) [C₇H₇⁺], 57 (26) [Fe⁺] 52 (22), [Cr⁺]. - HRMS C₂₃H₁₇NO₇CrFe: ber. 526.9761 gef. 526.9760.

[2,2-Dimethyl-4-phenyl-[1,3]dioxan-5-ylamin(pentacarbonylwolfram(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**203**)



AAV 10: 1.3 g (2 mmol) **60**, 100 mL THF, 0.83 g (4 mmol) 2,2-Dimethyl-4-phenyl-[1,3]dioxan-5-ylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 520 mg (0.64 mmol, 33%) **203** als gelbes Öl. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren. Es wurden beide Isomere erhalten, die säulenchromatographisch getrennt wurden. Es konnten orange prismatische, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete, Kristalle erhalten werden.

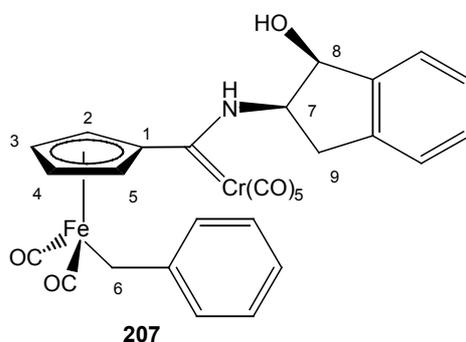
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2927$ (w) cm^{-1} 2062 (s, CrC=O), 2003 (s, FeC=O), 1889 (ss, br, CrC=O, FeC=O), 1594 (m), 1451 (m), 1261 (m), 1095 (m), 1029 (m), 845 (m), 757 (m), 737 (m), 689 (s), 628 (s), 578 (s). Isomer I: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ (s, 3H, CH_3), 1.54 (s, 3H, CH_3), 2.56 (d, 2H, H-6, FeCH_2), 3.23 (s br, 1H, Cp), 3.63 (d, 1H, CH_2), 3.70 (s br, 1H, Cp), 3.76 (d, 1H, CH_2), 3.89 (s br, 1H, Cp), 4.45 (d, 1H, NCH), 4.48 (s br, 1H, Cp), 4.78 (s, 1H, CH), 6.97 - 7.33 (m, 10H, arom.-H), 10.03 (d br, 1H, NH). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, APT, C_6D_6): $\delta = 7.3$ (+, C-6, FeCH_2), 18.1 (-, CH_3), 29.5 (-, CH_3), 58.2 (-, CH_3), 64.9 (+, CH_2), 73.4 (-, CH), 83.79 (-, Cp), 84.8 (-, Cp), 85.0 (-, Cp), 97.1 (-, Cp), 101.0 (+, *ipso* C), 104.8 (+, *ipso* Cp), 124.4 - 129.2 (-, Ph), 137.5 (+, *ipso* arom.-C), 151.6 (+, *ipso* Bn), 199.0 (+, WCO_{cis}), 204.4 (+, WCO_{trans}), 216.4 (+, FeCO), 216.6 (+, FeCO), 246.9 (W=C). Isomer II: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ (s, 3H, CH_3), 1.58 (s, 3H, CH_3), 2.68 (s, 2H, FeCH_2), 3.42 (d br, $^3J = 1.5$ Hz, 1H, Cp), 3.74 (s br, 1H, Cp), 3.88 (m, 2H, CH_2), 3.92 (s br, 1H, Cp), 4.01 (dt br,

¹H, Cp), 4.47 (m, 1H, NCH), 4.76 (s br, 1H, Cp), 6.96 - 7.38 (m, 10H, arom.-H), 9.42 (d br, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, APT, C₆D₆): δ = 5.4 (+, FeCH₂), 18.4 (-, CH₃), 29.4 (-, CH₃), 62.2 (-, CH₃), 65.0 (+, CH₂), 71.0 (-, CH), 81.7 (-, Cp), 83.3 (-, Cp), 86.1 (-, Cp), 94.0 (-, Cp), 100.3 (+, *ipso* C), 117.4 (+, *ipso* Cp), 123.5 - 128.8 (-, arom.-C), 137.4 (+, *ipso* arom.-C), 152.0 (+, *ipso* Bn), 198.0 (+, WCO_{cis}), 215.6 (+, WCO_{trans}), 217.5 (+, FeCO), 246.9 (W=C). - C₃₂H₂₇FeNO₉W (809): ber. C 47.46, H 3.33 N 1.73; gef. C 47.90, H 3.53 N 1.99. - HRMS C₃₂H₂₇FeNO₉W: ber. 809.2123, gef. 809.2330.

Kristallstrukturanalyse von **203**

C₃₂H₂₇FeO₉W, Molekulargewicht 809.25, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem monoklinisch, Raumgruppe P 21/n, a = 9.896(3) Å α = 90°, b = 25.842(5) Å β = 91.00(3)°, c = 12.700(3) Å γ = 90°, Volumen 3247.3(14) Å³ Z = 4, *d*_{kal} = 1.655 g/m⁻³, Absorptionskoeffizient 4.039 mm⁻¹, F(000) = 1592, Kristallgröße = 0.15 x 0.07 x 0.04 mm, θ-range = 2.06° bis 26.05°, Index-Bereiche -12 ≤ h ≤ 12, -31 ≤ k ≤ 31, -15 ≤ l ≤ 15, Reflections collected / unique 47011 / 12124 [R(int) = 0.1856], Vollständigkeit der Daten (θ = 26.05) 94.3%, Absorptionkorrektur semiempirisch, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate *F*², Qualität *F*² = 0.463, R-Indices: [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0351, wR₂ = 0.0550, R-Indices (alle Daten): R₁ = 0.1795, wR₂ = 0.0885, Raster-elektronendichte: -0.734 e Å⁻³

[2-Aminoindan-1-ol-(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**207**)

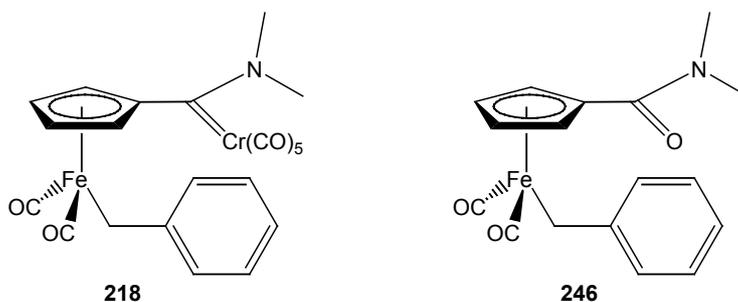


AAV 10: 1.0 g (2 mmol) **58**, 100 mL THF, 0.6 g (4 mmol) 2-Aminoindan-1-ol. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-

Butylmethylether 5:1) 710 mg (0.11 mmol, 57%) **207** als gelbes Öl. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren. Es wurden beide Isomere (~ 2:1) erhalten.

IR (CH_3Cl): $\tilde{\nu} = 2928$ (w) cm^{-1} 2054 (s, $\text{CrC}=\text{O}$), 2005 (ss, $\text{FeC}=\text{O}$), 1894 (s, br, $\text{CrC}=\text{O}$, $\text{FeC}=\text{O}$), 1594 (m), 1449 (m), 1267 (m), 1199 (w), 1021 (m), 943 (w), 846 (w), 802 (w), 771 (w), 741 (w), 699 (w). - ^1H -NMR (400 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 2.35$ (d br, 2H, CH_2), 2.60 (d br, 2H, CH_2), 2.64 (s, 2H, FeCH_2), 2.67 (d, 2H, FeCH_2), 3.76 (s br, 2H, Cp), 3.93 (s br, 1H, Cp), 4.11 (s br, 1H, CH), 4.32 (s br, 1H, CH), 4.44 (s br, 2H, Cp), 4.51 (s br, 2H, Cp), 5.12 (s, 1H, Cp), 5.84 (dd, 1H, NCH), 5.90 (dd, 1H, NCH), 6.90 - 7.38 (m, 18H, arom.-H), 9.54 (s br, 1H, NH), 9.80 (s br, 1H, NH). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz C_6D_6 , APT): $\delta = 6.7$ (+, C-6, FeCH_2), 7.3 (+, C-6, FeCH_2), 40.3 (+, CH_2), 40.7 (+, CH_2), 66.8 (-, C-7 o. C-8, CH), 70.3 (-, C-7 o. C-8, CH), 73.9 (-, C-7 o. C-8, CH), 74.4 (-, C-7 o. C-8, CH), 84.24 (-, Cp), 84.26 (-, Cp), 85.5 (-, Cp), 85.8 (-, Cp), 86.4 (-, Cp), 86.7 (-, Cp), 89.1 (-, Cp), 97.5 (-, Cp), 102.0 (+, *ipso* Cp), 114.4 (+, *ipso* Cp), 124.0 - 129.4 (-, arom.-C), 138.0 (+, *ipso* arom.-2C), 140.5 (+, *ipso* arom.-C), 141.0 (+, *ipso* arom.-C), 151.6 (+, *ipso* Bn), 152.2 (+, *ipso* Bn), 215.4 (+, FeCO), 215.9 (+, FeCO), 217.7 (+, CrCO_{cis}), 218.0 (+, CrCO_{cis}), 222.9 (+, CrCO_{trans}), 223.7 (+, CrCO_{trans}), 266.4 ($\text{Cr}=\text{C}$), 270.6 ($\text{Cr}=\text{C}$). - MS (70 eV, 170 °C): m/z (%) = 535 (12) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 436 (14), 369 (20), 331 (14), 277 (17), 249 (12), 220 (21), 191 (19), 162 (17), 91 (100) [C_7H_7^+], 73 (42), 65 (23). - HRMS $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{CrFeNO}_8$: ber. 618.9700, gef. 619.0022.

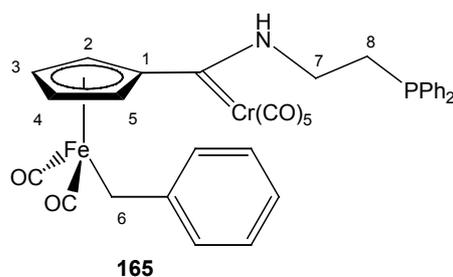
[*N,N*-Dimethylamino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**218**) und *N,N*-Dimethyl[benzyl dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]amid (**246**)



AAV 10: 91.5 mg (0.18 mmol) **58**, 12.5 mL THF, 0.01 mL (0.2 mmol) Dimethylamin in Toluol. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) eine Mischung von **218** und **246** im Verhältnis 2:1 in Spuren eines gelben Öles. Eine Auftrennung war nicht möglich. Die Verbindung erweist sich als empfindlich.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962$ (w) cm^{-1} 2052 (s, CrC=O), 2001 (ss, FeC=O), 1895 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1593 (m), 1450 (m), 1258 (m), 1179 (w), 1027 (m), 843 (w), 738 (w), 699 (w), 671 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 2.56$ (s br, CH_2 o. CH_3), 2.68 (s br, CH_2 o. CH_3), 2.96 (s br, CH_2 o. CH_3CH_2), 3.80 (s, 2H, Cp), 3.94 (s, 2H, Cp), 4.09 (s, 2H, Cp), 4.53 (s, 2H, Cp), 6.96 - 7.20 (m, 10H, arom.-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz C_6D_6 , BB): $\delta = 7.3$ (CH_2), 7.4 (CH_2), 43.9 (2 CH_3), 48.6 (CH_3), 53.4 (CH_3), 83.0 (Cp), 87.1 (Cp), 88.7 (Cp), 90.4 (Cp), keine Signalzuordnung (*ipso* Cp), 110.6 (*ipso* Cp), 124.2 - 128.7 (arom.-12C), 152.0 (*ipso* Bn), 152.3 (*ipso* Bn), 186.9 (C=O), 215.2 (FeCO o. CrCO), 216.7 (FeCO o. CrCO), 217.4 (FeCO o. CrCO), 223.4 (FeCO o. CrCO), 265.2 (Cr=C). - HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{CrFeNO}_7$: ber. 514.9696 gef. 514.9760.

[2-Diphenylphosphanylethylamin(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**165**)

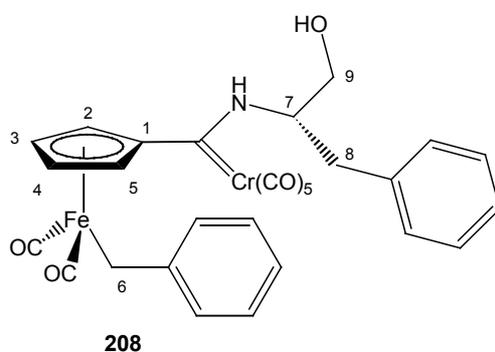


AAV 10: 370 mg (0.7 mmol) **58**, 30 mL THF, 340 mg (1.5 mmol) 2-Diphenylphosphanyl-ethylamin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 200 mg (0.3 mmol, 41%) **165** als gelben Feststoff, Smp. 90 °C. Es wurde nur ein Isomer erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2927$ cm^{-1} 2052 (s, CrC=O), 2007 (s, FeC=O), 1899 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1553 (m), 1437 (m), 1260 (m), 1171 (w), 1026 (m), 800 (w), 719 (w), 695 (w), 672 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.95$ (s, 2H, 8-H, CH_2) 2.85 (s, H, 6-H,

FeCH₂), 3.98 (s, 2H, Cp), 4.10 (m, 2H, 7-H, NCH₂), 5.37 (s, 2H, Cp), 6.98 - 7.54 (m, 15H, arom.-H), 11.05 (s, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, C₆D₆): δ = 7.3 (C-6, FeCH₂), 28.2 (C-8, PCH₂), 48.8 (C-7, PCH₂CH₂), 85.9 (Cp), 89.4 (Cp), 107.9 (ipso Cp), 123.9 - 132.4 (arom.-C), 152.4 (ipso Bn), 216.2 (FeCO), 218.2 (CrCO_{cis}), 223.1 (CrCO_{trans}), 262.3 (Cr=C). - ³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 28.9 (s). - HRMS C₃₄H₂₆CrFeNO₇P: ber. 698.9620, gef. 699.0201.

[Phenylalaninol(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyl-eisen(II) (**208**)



AAV 10: 103 mg (0.2 mmol) **58**, 15 mL THF, 70 mg (0.4 mmol) Phenylalaninol. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) 70 mg (0.1 mmol, 50%) **208** als gelbes Öl. Es wurden beide Isomere (~ 3:1) erhalten, die nicht durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten.

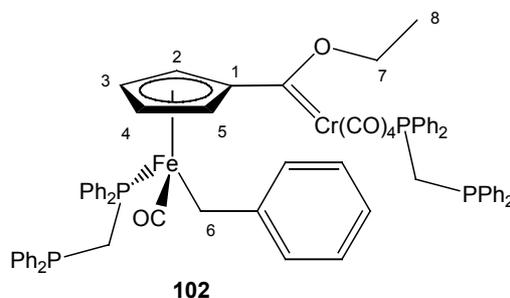
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3338 (w) cm⁻¹, 3024 (w), 2929 (w), 2054 (s, CrC=O), 2002 (s, FeC=O), 1896 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1594 (m), 1450 (m), 1260 (m), 1180 (w), 1028 (m), 800 (m), 741 (w), 699 (w), 666 (w), 646 (m), 583 (m), 540 (w). - ¹H-NMR (400 MHz C₆D₆): δ = 1.06 (s, 2H, CH₂), 1.40 (s, 2H, CH₂), 2.52 (d br, 2H, CH₂), 2.59 (s, 1H, OH), 2.69 (s, 2H, 6-H, FeCH₂), 2.96 (d, 2H, 6-H, FeCH₂), 3.03 (s, 1H, OH), 3.22 (m, 2H, CH₂), 3.74 (s br, 1H, Cp), 3.77 (s br, 1H, Cp), 3.81 (s br, 2H, Cp), 3.91 (s br, 1H, Cp), 4.13 (s br, 1H, Cp), 4.31 (s br, 1H, Cp), 4.57 (m, 1H, 7-H, CH), 4.61 (m, 1H, 7-H, CH), 4.80 (s, 1H, Cp), 6.96 - 7.21 (m, 20H, arom.-H), 9.20 (s br, 1H, NH), 9.33 (s br, 1H, NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, C₆D₆): δ = 6.9 (C-6, FeCH₂), 7.2 (C-6, FeCH₂), 36.4 (CH₂), 37.5 (CH₂), 61.5 (CH₂ o. CH), 61.7 (CH₂ o. CH), 63.1 (CH₂ o. CH), 64.5 (CH₂ o. CH), 83.8 (Cp), 84.1 (Cp), 84.2 (Cp), 84.6 (Cp), 86.0 (Cp), 87.2 (Cp), 95.3 (Cp), 102.9

(Cp), 117.0 (Cp), 124.2 - 136.1 (arom.-C), 151.6 (*ipso* Bn), 152.1 (*ipso* Bn), 216.2 (FeCO), 216.3 (FeCO), 216.5 (FeCO), 216.8 (FeCO), 217.5 (CrCO_{cis}), 217.8 (CrCO_{cis}), 222.8 (CrCO_{trans}), 223.1 (CrCO_{trans}), 265.3 (Cr=C), 271.7 (Cr=C). - HRMS C₂₉H₂₃CrFe NO₈: ber. 620.9694, gef. 621.0178.

5.2.13 Ligandenaustauschreaktionen an FISCHER-Alkoxy-carbenkomplexen (AAV 11)

Der bimetallische FISCHER-Alkoxy-carbenkomplex wird in Tetrahydrofuran bei 25 °C in einer Tauchschacht-Photolyseapparatur mit einem Quarzfilter vorgelegt und unter einem permanentem Argonstrom nach Zugabe des entsprechenden Phosphins über eine Dauer von 20 min bestrahlt. Nach kurzer Zeit beobachtet man eine Farbänderung von rot nach grün-braun. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man das Produkt, das zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert wird.

[Ethoxy(tetracarbonyl(bis(diphenylphosphino)methan)chrom(0))carbenylcyclopentadienyl]bis(diphenylphosphino)methancarbenylbenzyleisen(II) (**102**)

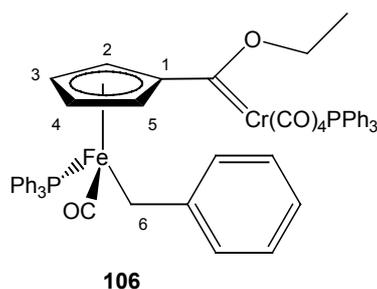


AAV 11: 600 mg (1.2 mmol) **58**, 150 mL DE, 445 mg (1.2 mmol) DPPM. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) liefert 220 mg (0.18 mmol, 15%) **102** als schwarz-grünes Öl. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2970 (w) cm⁻¹ 2054 (m, CrC=O), 2000 (s, FeC=O), 1981 (w), 1911 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1772 (m), 1592 (m), 1434 (m), 1260 (m), 1083 (m), 1016 (m), 801 (w), 728 (w), 693 (s). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 (m, ³J = 7.0 Hz, 3H, 8-H,

CH_3) 2.23 (t, 1H, 6-H, FeCH_2), 2.64 (dt, 1H, FeCH_2), 3.06 (m, 2H, CH_2), 3.10 (m, 2H, CH_2), 3.88 (s, 1H, Cp), 4.14 (s, 1H, Cp), 4.22 (m, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, 7-H, OCH_2), 4.59 (m, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, 7-H, OCH_2), 5.00 (d, 2H, Cp), 6.91 - 7.44 (m, 25H, Ph). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, APT, C_6D_6): $\delta = 5.2$ (+, d, FeCH_2), 12.4 (-, CH_3), 27.4 (+, d, PCH_2), 27.9 (+, d, PCH_2), 74.3 (+, C-7, OCH_2), 86.0 (-, Cp), 87.6 (-, Cp), 88.6 (-, Cp), 88.7 (-, Cp), 102.5 (+, *ipso* Cp), 123.9 - 133.4 (-, arom.-C), 153.4 (+, d, *ipso* Bn), 215.5 (+, CrCO o. FeCO), 219.6 (+, CrCO o. FeCO), 221.6 (+, CrCO o. FeCO). Das Signal (Cr=C) konnte nicht detektiert werden. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -25.2$ (d, $J_{\text{P-P}} = 49.1$ Hz), -24.8 (d, $J_{\text{P-P}} = 100.9$ Hz), 49.0 (d, $J_{\text{P-P}} = 100.8$ Hz), 71.5 (d, $J_{\text{P-P}} = 48.2$ Hz). - FAB: 1228 ($\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{CrFeO}_6\text{P}_4$).

[Ethoxy(tetracarbonyl(triphenylphosphino)chrom(0))carbenylcyclopentadienyl](triphenylphosphino)carbonylbenzyleisen(II) (**106**)



AAV 11: 300 mg (0.6 mmol) **58**, 150 mL DE, 260 mg (1 mmol) Triphenylphosphin. Man erhält nach säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) **106** in Spuren als schwarz-grünes Öl.

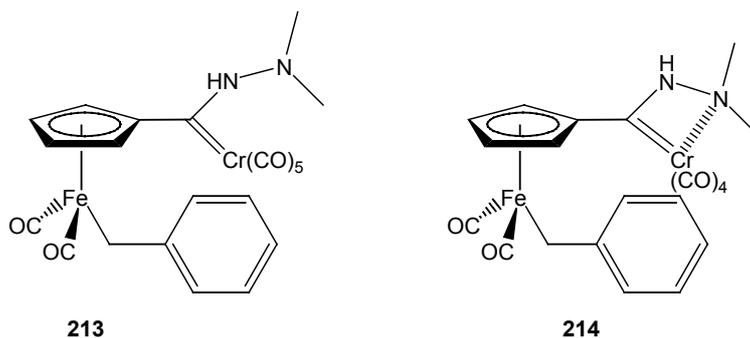
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2926$ (w) cm^{-1} 2054 (m, CrC=O), 1987 (s, FeC=O), 1913 (s, CrC=O, FeC=O), 1877 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1769 (m), 1591 (m), 1434 (m), 1261 (m), 1090 (s), 1028 (m), 827 (w), 744 (m), 694 (s). - FAB: 984 ($\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{CrFeO}_6\text{P}_2$).

5.2.14 Darstellung von FISCHER-Hydrazinocarbenkomplexen (AAV 12)

Der bimetallische FISCHER-Alkoxy-carbenkomplex wird in Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe der *N,N*-Dialkylhydrazin-Verbindung wird 3 h gerührt. Nach 30 min beobachtet man eine Farbänderung von rot nach gelb. Die Lösung wird aufgetaut und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab-

kondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man das Produkt, das zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert wird.

[*N,N*-Dimethylhydrazino(pentacarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**213**) und [*N,N*-Dimethylhydrazino(tetracarbonylchrom(0))carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**214**)



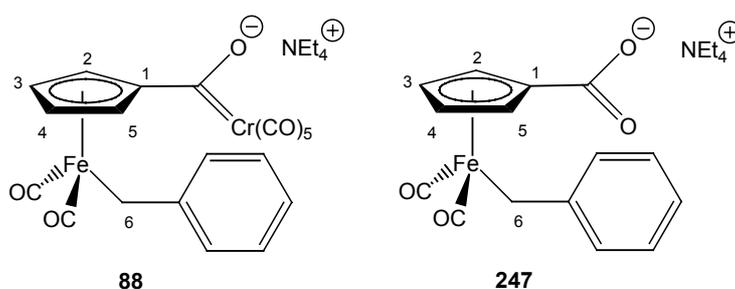
AAV 12: 103 mg (0.2 mmol) **58**, 15 mL THF, 120 mg (2 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) **213** und **214** als Mischung eines gelben Öles in Spuren. Eine Trennung der beiden Komponenten war nicht möglich.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2929$ (w) cm^{-1} 2073 (m, CrC=O), 2009 (s, FeC=O), 1901 (s, br, CrC=O, FeC=O), 1716 (w), 1594 (m), 1450 (m), 1259 (m), 1082 (m), 1014 (m), 800 (m), 758 (w), 698 (m), 650 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 2.67 (FeCH₂), 2.80 (FeCH₂), 3.47 (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, Cp), 3.73 (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, Cp), 3.47 (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, Cp), 4.37 (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, Cp), 7.00 - 7.37 (m, 12H, arom.-H o. NH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 7.8$ (FeCH₂), 8.4 (FeCH₂), 38.2 (CH_3), 40.7 (CH_3), 48.8 (2 CH_3), 84.9 (Cp), 85.3 (Cp), 88.0 (Cp), 92.5 (Cp), 123.9 - 133.7 (arom.-C), 150.6 (*ipso* Bn), 152.6 (*ipso* Bn), 213.7 (FeCO o. CrCO), 214.3 (FeCO o. CrCO), 214.4 (FeCO o. CrCO), 216.3 (FeCO o. CrCO), 218.9 (FeCO o. CrCO), 261.3 (Cr=C). Die Signale (*ipso* 2Cp) konnten nicht detektiert werden. - HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CrFeN}_2\text{O}_7$: ber. 529.9752 gef. 529.9869.

5.2.15 Darstellung bimetallischer Ammonium-Salze von FISCHER-Alkoxycarbenkomplexen (AAV 13)

Der Dicarbyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplex wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer 1.3 M *s*-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Metallcarbonyl portionsweise hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lässt man die Lösung langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ auftauen und rührt noch weitere 30 min. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert, der Rückstand in argonisiertem Wasser aufgenommen und durch Kieselgur unter Argon mittel einer Fritte (P-3) filtriert. Nach Zugabe einer gesättigten Lösung von NEt_4Br in argonisiertem Wasser und einstündigem Rühren wird das Wasser im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan in der Wärme umkristallisiert, und das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Nach Trocknung im Vakuum erhält man das Produkt, das zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert wird.

[Tetraethylammonium(pentacarbonylchrom(0)carbenylcyclopentadienyl]dicarbonylbenzyleisen(II) (**88**) und das Oxidationsprodukt (**247**)

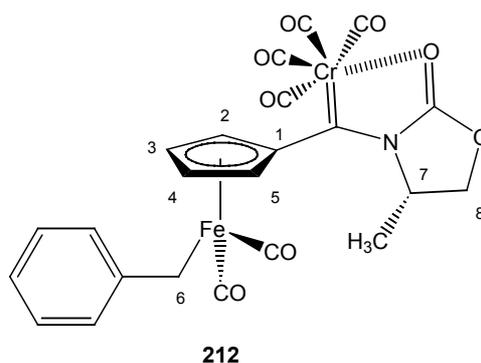


AAV 13: 540 mg (2.0 mmol) **33**, 30 mL THF, 2 mL 1.3 M *s*-BuLi- Lösung (2.2 mmol) in Cyclohexan, 440 mg (2.0 mmol) Hexacarbonylchrom, 10 mL einer gesättigten Lösung von NEt_4Br in Wasser. Das Rohprodukt wird in DCM in der Wärme umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte **33** nicht abgetrennt werden. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3387$ (ss) cm^{-1} , 2986 (m) 1992 (w, C=O), 1945 (w, C=O), 1886 (w), 1869 (w), 1630 (w), 1487 (m), 1440 (m), 1261 (w), 1070 (w), 1002 (s), 787 (s), 675

(w). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, 12H, CH_3), 1.29 (s br, 12H, CH_3), 2.67 (s, 2H, 6-H, FeCH_2), 2.69 (s, 2H, 6-H, FeCH_2), 3.15 (s br, 8H, NCH_2), 3.22 (s, 8H, NCH_2), 4.44 (s br, 2H, Cp), 4.53 (s br, 2H, Cp), 4.58 (s br, 2H, Cp), 5.04 (s br, 2H, Cp), 6.79 - 7.25 (m, 10H, arom.-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz CDCl_3 , BB): $\delta = 5.2$ (FeCH_2), 5.8 (FeCH_2), 8.3 (br, CH_3), 53.2 (br, NCH_2), 85.5 (Cp), 86.2 (Cp), 86.9 (Cp), 88.5 (Cp), 112.2 (*ipso* Cp), 118.3 (*ipso* Cp), 121.7, 122.9 (arom.-C), 123.2 (arom.-C), 127.4 - 128.3 (arom.-C), 153.9 (*ipso* Bn), 156.4 (*ipso* Bn), 216.9 (FeCO o. CrCO), 215.0 (FeCO o. CrCO), 217.3 (FeCO o. CrCO), 217.7 (FeCO o. CrCO), 221.2 (FeCO o. CrCO), 222.6 (FeCO o. CrCO), 226.3 (FeCO o. CrCO), 227.4 (FeCO o. CrCO), 285.4 ($\text{Cr}=\text{C}$). - HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{CrFeNO}_8$: ber. 540.9720, gef. 541.04912.

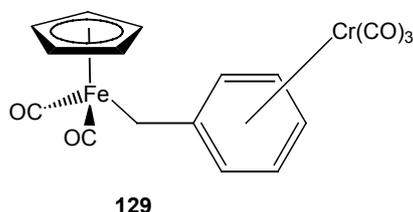
5.2.16 Umsetzung von 206 mit Triphosgen



105 mg (0.2 mmol) **206** wird in 30 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von 0.4 mL (0.5 mmol) 1.3 M Butyllithium in Cyclohexan wird 1h gerührt. Die Lösung wird mit 1/3 Äquivalenten, 21 mg (0.07 mmol), Triphosgen spatel-weise versetzt, 1 h gerührt und langsam aufgetaut. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) gereinigt. Man erhält einen dunkel-violetten Feststoff, der unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt wird. Das Produkt **212** erweist sich sowohl in Lösung als auch als Feststoff als äußerst instabil (Zers.). Aus diesem Grund ist die Analytik nur teilweise vollständig. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationspektren.

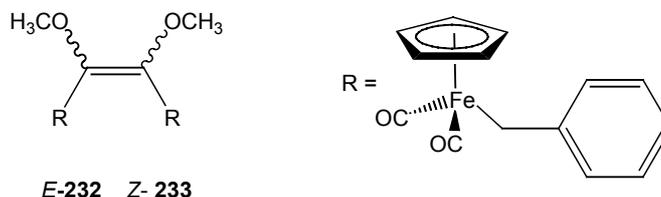
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.25$ (d br, 3H, CH_3), 2.73 (m, 2H, H-6, FeCH_2), 2.96 (d, 1H, CH_2), 3.05 (s, 1H, CH), 3.30 (m, 1H, CH_2), 4.11 (s br, 1H, Cp), 4.15 (s br, 1H, Cp), 4.21 (s br, 2H, Cp), 6.12 (s br, 2H, Cp), 6.92 - 7.65 (m, 5H, arom.-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, C_6D_6): $\delta = 7.2$ (FeCH_2), 18.7 (CH_3), 54.1 (NCH), 75.2 (br, CH_2), 82.3 (Cp), 89.4 (Cp), 94.5 (Cp), 96.6 (Cp), 102.1 (*ipso* Cp), 124.3 - 133.4 (arom.-C), 152.3 (*ipso* Bn), 167.5 (C=O), 211.5 (FeCO), 214.6 (CrCO), 215.5 (CrCO), 300.7 (Cr=C).

5.2.17 Umsetzung von **58** zu Benzyl- η^6 -tricarbonylchrom- η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonylisen(II) (**129**)



0.2 g (0.39 mmol) **58** werden in 30 mL THF bei 25 °C mit 320 mg (0.39 mmol) 3-Hexin versetzt. Es wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 10:1). Nach wenig Vorlauf an **33** in Petrolether folgt eine weitere nicht identifizierbare braune Fraktion. Schließlich wird das Produkt **129** mit Petrolether/*t*-Butylmethylether im Verhältnis 5:1 als gelbe Lösung eluiert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt **129** in Spuren als ein gelbes Pulver. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch CH-Korrelationsspektren.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (s) cm^{-1} , 2962 (w, CH), 2001 (s, C=O), 1951 (s, br, C=O), 1867 (m), 1844 (m), 1773 (w), 1752 (m), 1726 (m), 1456 (w), 1261 (w), 1055 (w), 803 (w), 716 (w), 631 (w). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 3.7$ (FeCH_2), 86.1 (Cp), 89.3 (arom.-C), 91.7 (arom.-2C), 95.8 (arom.-C), 216.7 (FeCO), 234.9 (CrCO). Das Signal (*ipso* Bn) konnte nicht detektiert werden. - MS (70 eV, 140 °C): m/z (%) = 404 (60) [M^+], 348 (23) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 320 (51) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 292 (23) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 264 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 212 (36) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Cr}$], 208 (66), 147 (60), 121 (41), 91 (88) [C_7H_7^+], 65 (8) [Cp], 56 (4) [Fe^+], 52 (59) [Cr^+].

5.2.18 Palladiumkatalysierte Umsetzung von **61**

170 mg (0.3 mmol) **61** wird in 30 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 13 mg (3%, 0.011 mmol) Pd(PPh₃)₄ wird 12 h gerührt. Die Lösung zeigt einen Farbwechsel von rot nach schwarz-gelb. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (30 x 5 cm, Petrolether/*t*-Butylmethylether 5:1) gereinigt. Man erhält ein gelbes Wachs, das unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt wird. Wegen der geringen Mengen ist die Analytik nur teilweise vollständig. Es konnten beide Isomere getrennt werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2977 (m) cm⁻¹, 2870 (m), 2324 (ss), 2164 (s), 2051 (s, C=O), 1981 (s, C=O), 1660 (m), 1445 (w), 1119 (m), 749 (w), 696 (w). - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Isomer I: δ = 2.86 (s, 2H, FeCH₂), 3.36 (s, 6H, CH₃), 3.82 (s, 2H, Cp), 4.89 (t, 2H, Cp), 6.95 - 7.27 (m, 10H, arom.-H). - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆) Isomer II: δ = 3.00 (s, 2H, FeCH₂), 3.48 (s, 6H, CH₃), 3.93 (t, 2H, Cp), 5.01 (t, 2H, Cp), 7.07 - 7.18 (m, 10H, arom.-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, APT, C₆D₆) Isomer II: δ = 7.4 (FeCH₂), 51.6 (CH₃), 85.9 (Cp), 91.3 (Cp), 102.9 (*ipso* Cp), 115.2 - 134.3 (C=C o. arom.-C), 152.3 (*ipso* Bn), 215.7 (FeCO). - HRMS C₃₂H₂₈Fe₂O₆: ber. 619.9778, gef. 620.0585.

6 Literatur und Bemerkungen

- [1] a) J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1-45. b) W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1827**, *9*, 632. c) W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1831**, *21*, 497-541.
- [2] R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.
- [3] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Forman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 977-981.
- [4] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976. b) K. B. Sharpless, *Chemtech.* **1985**, *15*, 692-700.
- [5] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545-553. b) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *DPB* 793626, **1953**.
- [6] a) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenzeitschrift), **1982**. b) A. J. Berger, *US Pat* 3726938, **1973**. c) P. A. Verbrugge, G. J. Heiszwolf, *US Pat* 3776975, **1973**. d) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Eng. Progr.* **1979**, *75*, 73. e) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1978**, *17*, 466.
- [7] a) T. L. Gilchrist, C. W. Rees: *Carbene, Nitrene und Dihydroaromaten*, Hüthig-Verlag, Heidelberg **1972**.
- [8] a) Carey, Sundberg, *Organische Chemie* (korr. Nachdruck), VCH **1995**, 1268. b) P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. überarbeitete Auflage, VCH **1988**.
- [9] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [10] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [11] a) Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363 zit. Lit. b) G. Huttner, W. Garzke, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2714-2725.

[12] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

[13] E. O. Fischer, *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1989**, 1.

[14] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.

[15] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456. b) W. D. Wulff, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 5, Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1065-1113. c) O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc.* **1968**, 642-647. d) T. F. Block, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 235-269. e) W. B. Perry, T. F. Schaaf, W. L. Jolly, L. J. Todd, D. L. Cronin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2038-2039.

[16] E. O. Fischer, H. J. Beck, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101-3107.

[17] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, St. Olaf College, Northfield, Minnesota, Prentice-Hall, Inc. **1997**.

[18] a) G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57. b) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry* **1979**, Academic Press, New York.

[19] A. W. Anderson, N. G. Merckling, *US Pat* 2721189, **1955**.

[20] H. S. Eleuterio, *US Pat* 3074918, **1957**.

[21] a) J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161. b) R. F. Ohm, *Chemtech.* **1980**, 183-187.

[22] a) J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373. b) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169. c) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899. d) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104. e) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771-2773.

[23] J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7491.

- [24] a) G. C. Fu, S-B. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857. b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2125-2145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036-2055. c) J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153-2164 zit. Lit. d) S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062-4065. e) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *25*, 5314-5318. f) J. Cossy, C. Taillier, V. Bellosta, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7263-7266.
- [25] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [26a] J. J. van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *18*, 4954-4955.
- [26b] T. K. Maishal, A. Sarkar, *Synlett* **2002**, *11*, 1925-1927 und zit. Lit.
- [27] M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2002**, *14*, 2905-2911.
- [28] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Rabbe, *Organometallics*, **2002**, *4*, 707-710.
- [29] a) A. Kakoschke, *Dissertation*, Universität Hannover **2000**. b) J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 412-422.
- [30] Beispiele für heterobimetallische Komplexe: a) G. A. Moser, E. O. Fischer, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 379-382. b) J. A. Connor, J. P. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1972**, 1470-1476. c) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 204-206. d) C. Hartbaum, G. Roth, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 479-488. e) F. Leroux, R. Stumpf, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1225-1234.
- [31] a) C. A. Christensen, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. Becher, *Chem Commun.* **1998**, 509-510. b) S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2021-2024. c) L. Echegoyen, D. A. Gustowski, V. J. Gatto, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 220-222.

[32] a) U. Behrendt, R. M. Pfeifer, R. Wartchow, H. Butenschön, *New. J. Chem.* **1999**, 23, 891-895. und zit. Lit. b) U. Behrendt, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.

[33] R. M. Pfeifer, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1998**.

[34] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.*, **1975**, 87, 672-673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644-645. b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573. c) S. Chamberlin, W. D. Wulff, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5531.

[35] S. Chamberlin, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10667-10669.

[36] a) K. H. Dötz, F. Otto, M. Nieger, *J. Organometal. Chem.* **2001**, 621, 77-88. b) T. Laue, A. Plagens, *Namen und Schlagwortreaktionen der organischen Chemie*, **1995**, Teubner Verlag, Stuttgart, S. 103.

[37] J. Kleinberg, *Inorganic Synth.* **1963**, 7, 110-115.

[38] a) A. Segnitz in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, Band 13/9a, S.175-523. b) M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 191-218. c) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 531. d) Halbsandwich-Indenylkomplexe: H. Fischer, P. A. Schreck, *Chem. Commun.* **1999**, 11, 1031-1032. e) M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 122.

[39] J. P. Bibler, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4862-4870.

[40] Auswahl von Literaturstellen zur Chemie substituierter Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen-Komplexe: a) T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl.Chem.* **1956**, 3, 104. (b) T. S. Piper, G. Wilkinson, *Naturwiss.* **1956**, 43, 15. c) M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *J Organometal. Chem.* **1963**, 1, 58. d) R. B. King, *Organometallic Syntheses* **1965**, Vol. 1, 151, Academic Press, New York-London. e) D. L. Reger, D. J. Fauth, M. D. Dukes, *Synth. React. Inorg. Metal.-org. Chem.* **1997**, 7, 151. f) D. E. Laycock, J. Hartgerink, M. C. Baird, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 291. g) R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *J. Am. Soc.* **1973**, 91, 2927. h) C. U. Pittman, R. F. Felis, *J. Organometal. Chem.* **1974**, 72, 399. i) M. I. Bruce, *J. Organometal. Chem.* **1967**, 10, 495. j) K. H. Pannell, *Transition Met. Chem.* **1975/76**, 1, 36. k) R. B. King, K. H. Pannell, C. R. Bennett, M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.* **1969**, 19, 327. l) J. E. Bulkowski, N. D. Miro, D. Sepelak, C. H.

van Dyke, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *101*, 267. m) C. Windus, S. Sujishi, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1951. n) L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K. Hindson, J. R. Moss, *J. Organometal. Chem.* **1976**, *112*, 309. o) T. C. Forschner, A. R. Cutler, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 113. p) J. Kühn, K. Rück Braun, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 675-678.

[41] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, *8*, 856-857.

[42] a) M. Mikulas, S. Rust, D. Schollmeyer, K. Rück-Braun, *Synlett* **2000**, *2*, 185-188.

b) C. Möller, M. Mikulas, F. Wierschem, K. Rück-Braun, *Synlett* **2000**, *1*, 182-184.

[43] a) K. Broadley, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1743-1744. b) L. S. Liebeskind, M. E. Welker, R. W. Fengl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6328-6343.

[44] E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931.

[45] M. Schnebel, *Dissertation*, Universität Hannover **2001**.

[46] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2458-2460.

[47] R. Iyer, G.-H. Kuo, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5898-5900.

[48] J. Okuda, H. Zimmerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C1-C4.

[49] T. Y. Orlova, V. N. Setkina, D. N. Kursanow, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 201-204.

[50] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie* **1991**, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Auflage, S. 538 ff.

[51] U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163-167.

[52] G. A. Olah, *Freidel-Crafts and Related Reactions*, Wiley, New York, **1963-1964**, Bd. 1 bzw. 2.

- [53] C. Elschendroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Stuttgart **1993**, 3. Auflage, 1. korr. Nachdruck, S. 386.
- [54] M. F. Meyer, M. M. Hossain, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 202-209.
- [55] E. J. Corey, C. J. Helal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4837.
- [56] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537-540.
- [57] J. Barluenga, A. F. Acebes, A. A. Trabanco, J. Florez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7591-7592.
- [58] J. C. del Amo, M. A. Sierra, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [59] Übersichtsartikel: G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397.
- [60] C. P. Casey, *Reactive Intermediates* (Hrsg.: M. Jones Jr, R. A. Moos), Wiley Interscience, New York, **1981**, S. 135ff.
- [61] a) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2417. b) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3754-3764.
- [62] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [63] Übersichtsartikel: a) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381. b) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7141 und zit. Lit.
- [64] M Schnebel, *persönliche Mitteilung*.
- [65] a) E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 657. b) H. Fischer, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 673.
- [66] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672-673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644-645.
- [67] P. Hofmann, M Hämmerle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908-910.

- [68] C. P. Casey, *Metal-Carbene Complexes in Organic Synthesis*, Bd. 1.
- [69] a) Florencio Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis* **1999**, Wiley-VCH. b) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Volume 1, **1998**, Wiley-VCH, S. 335ff. und zit. Lit. c) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**.
- [70] D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839-11849.
- [71] K. H. Dötz, *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, New York **1989**.
- [72] a) A. Yamashita, T. A. Scahill, C. G. Chichester, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1159-1362. b) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5915-5918.
- [73] M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10921-10933.
- [74] M. E. Bos, W. D. Wulff, K. J. Wilson, *Chem. Commun.* **1996**, 1863-1864.
- [75] a) A. Rahm, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8753. b) A. Rahm, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1807.
- [76] I. Weidner, *persönliche Mitteilungen*.
- [77] K. H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1486-1490.
- [78] J. C. McCallum, F. A. Kunng, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* **1988**, *7*, 2346-2360.
- [79] Beispiele für Cyclopropanierungen: a) P. W. Jolly, R. Pettitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *88*, 5044. b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273. c) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356. d) K. M. Fernández, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1996** und zit. Lit. e) M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919. f) H.-U. Reissig, *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1989**.

- [80] C. P. Casey, A. J. Shusterman, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 1. Siehe auch [61,68].
- [81] Übersichtsartikel: H. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, Apacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503-531 und zit. Lit.
- [82] a) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 564. b) E. O. Fischer, A. Däweritz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3525-3529.
- [83] a) E. O. Fischer, M Schluge, J. O. Besenhard, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683-684. b) E. O. Fischer, M Schluge, J. O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3530-3541.
- [84] M. Parisi, A. Solo, W. D. Wulff, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3696-3700.
- [85] W. D. Wulff, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3116-3134.
- [86] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, **1995**.
- [87] Beispiele für Synthese und Reaktionen von Aminocarbenkomplexen: a) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, Jih-Ru Hwu, *Organometallics* **2001**, *20*, 485-496. b) R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, *14*, 2447-2455. c) P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, C. E. F. Rickard, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 199-220. d) P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, C. E. F. Rickard, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 206-220. e) P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, C. E. F. Rickard, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 199-220. f) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814-2819. g) L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. De Lombaert, R. Imwinkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264-2273. h) J. M. Moretó, S. Ricart, K. H. Dötz, E. Molins, *Organometallics* **2001**, *20*, 62-70. i) G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 67-81. j) M. A. Sierra, B. Soderberg, P. A. Lander, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1993**, *12*, 3769-3771. k) P. E. Baikie, E. O. Fischer, O. S. Mills, *Chem. Commun.* **1967**, 1199-1200. h)

Beispiele für Synthese und Reaktionen von Iminocarbenkomplexe: a) C. K. Murray, B. P. Warner, V. Dragisich, W. D. Wulff, *Organometallics* **1990**, *9*, 3142-3151. b) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodriguez, *Organometallics* **2000**, *19*, 3082-3084. c) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 73-75.

[88] a) R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136. b) R. F. Heck, *Org. React.* **1992**, *27*, 345-390.

[89] Beispiele für SONOGASHIRA-Kupplung: a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. b) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315. c) A. T. McPhail, R. J. Davies, Y. Wang, T. Asberom, D. Doller, J. Wong, D. Leone, S. Chackalamannil, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1932-1940. d) H. Siebeneicher, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1213-1220.

[90] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.

[91] a) A. Suzuki, N. Miyaura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867. b) A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.

[92] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.

[93] I. Bytschkov, Universität Hannover **2002** und zit. Lit.

[94] Beispiele zur Synthese substituierter Alkine: a) M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109. b) M. R. Gagné, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, *9*, 1716-1718. c) M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294. d) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003-2005. g) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-10254.

[95] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry, 4th ed.*, A Wiley-Interscience Publication, **1992**, 714. b) I. Bytschkov, *persönliche Mitteilungen*. c) Siehe auch [93].

[96] Übersichtsartikel: A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124-4162 und zit. Lit.

- [97] J. W. Zhu, C. Deur, L. S. Hegedus, *J Org. Chem.* **1997**, *62*, 7704-7710.
- [98] J.-M. Vernier, L. S. Hegedus, D. B. Miller, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6914-6920.
- [99] Beispiele für asymmetrische Synthese mit chiralen Carbenkomplexen: a) W. D. Wulff, *Organometallics* **1998**, *17*, 3116-3134. b) A. Rahm, A. L. Rheingolg, W. D. Wulff, *Organometallics* **1993**, *12*, 597-599. c) T. S. Powers, Y. Shi, K. J. Wilson, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882-6884.
- [100] Beispiele für Hydrazinocarbenkomplexe: a) E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 963-968. b) E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, D. Perdicchia, R. Manzotti, *Chem. Commun.* **1999**, 925-926. c) E. Licandro, S. Maiorana, R. Manzotti, A. Papagni, D. Perdicchia, M. Pryce, A. Tiripicchio, M. Lanfranchi, *Chem. Commun.* **1998**, 383-384. d) D. Perdicchia, E. Licandro, S. Maiorana, B. Vandoni, C. Baldoli, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 827-830. e) E. Licandro, S. Maiorana, B. Vandoni, D. Perdicchia, P. Paravidino, C. Baldoli, *Synlett* **2001**, *6*, 757-760.
- [101] M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591-3637.
- [102] a) K. Schlögel, *Monatsh. Chem.*, **1964**, *95*, 576. b) K. Schlögel, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 39.
- [103] a) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 77. b) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, C13. c) C. Glindsböckel, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, **1997**. d) M. Schwarz, *Schwerpunktarbeit*, RWTH Aachen, **1998**. e) J. C. Ruble, G. F. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7230-7231. f) C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4534-4535. g) P. I. Dosa, J. C. Ruble, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 444-445.
- [104] A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581-1583 und zit. Lit..
- [105] M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Manchino, M. Gomez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851-861.
- [106] Einführende Literatur a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-924. b) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, **1980**. c) A. A. Vlcek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*

1960, 304, 109-120. d) A. C. Sarapu, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 247-253. e) M. Tilset, J. R. Hamon, P. Hamon., *Chem. Commun.* **1998**, 765-766. f) J. Heinze, C. Willmann, P. Bäuerle, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2936-2940.

[107] C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, **1998**.

[108] H. Kiesele, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1952.

[109] A. Salmon, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2001** und zit. Lit.

[110] a) C. Amatore, A. Ceccon, S. Santi, J. N. Verpeaux, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3357-3365. b) M. Carano, M. Careri, F. Cicogna, I. D'Ambra, J. L. Houben, G. Ingrosso, M. Maracaccio, F. Paolucci, C. Pinzino, S. Roffia, *Organometallics*, **2001**, 20, 3478-3490. c) Y. Yamada, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 80-83, 637-639. d) N. Camire, U. T. Mueller-Westerhoff, W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 823-826. e) N. Camire, A. Nafady, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7260-7261. f) J. H. K. Yip, J. Wu, K. Wong, K. Yeung, J. J. Vittal, *Organometallics*, **2002**, 21, 1612-1621. g) R. Steudel, K. Hassenberg, J. Pickardt, *Organometallics*, **2002**, 21, 2604-2608. h) B. Gonzalez, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Moran, A. E. Kaifer, *Organometallics*, **2002**, 21, 3544-3551. i) L. K. Yeung, J. E. Kim, Y. K. Chung, P. H. Rieger, D. A. Sweigart, *Organometallics*, **1996**, 15, 3891-3897. j) A. Tarraga, P. Molina, D. Curiel, M. D. Velasco, *Organometallics*, **2001**, 20, 2145-2152. k) K. N. Jayaprakash, P. C. Ray, I. Marsuoka, M. M. Bhadbhade, V. G. Puranik, P. K. Das, H. Nishihara, A. Sarkar, *Organometallics*, **1999**, 18, 3851-3858. l) S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics*, **2002**, 21, 2679-2686. m) S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, M. Tiso, A. Venzo, A. Bacchi, *Organometallics*, **2002**, 21, 565-574. n) W. Kaim, S. Berger, S. Greulich, R. Reinhardt, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 582, 153-159. o) M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. T. Duarte, W. Wenseleers, G. Aerts, E. Goovaerts, M. P. Cifuentes, S. Hurst, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics*, **2002**, 21, 2107-2118. p) J. P. Bullock, M. C. Palazotto, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1284-1293.

- [111] S. P. Gubin, V. S. Khandkarova, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 449-460.
- [112] C. Degrand, A. Radecki-Sudre, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 63-72.
- [113] E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 261-282.
- [114] Halbsandwichkomplexe: a) R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King, M. Waldrop, *Organometallic Electrochemistry. IV The Transition Series*, 471. b) U. Behrendt, R.M. Pfeifer, R. Wartchow, H. Butenschön, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 891-895. c) M. Peters, *persönliche Mitteilungen*. d) S. Krebs, Universität Dortmund, *persönliche Mitteilungen*. e) N. Rohde, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**. f) M. van Hooren, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**. g) M. Peters, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1996** und zit. Lit.
- [115] J. Yang, *Dissertation*, Universität Freiburg **1994** und zit. Lit.
- [116] a) W. Buchberger, *Elektrochemische Analyseverfahren*, Spektrum Akademischer Verlag, **1998**. b) D. Astruc, *Electron Transfer And Radical Processes In Transition-Metal Chemistry*, VCH Verlag, **1995** und zit. Lit. c) D. Jaculi, *Dissertation*, **1994**. d) Siehe auch [106].
- [117] W. C. Still, M. Kahn, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-2925.
- [118] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1983**, 52.

Lebenslauf

Name	Markus Schwarz
Geburtstag/-ort	8. April 1972 / Tönisvorst
Staatsangehörigkeit	Markus Schwarz
Familienstand	ledig

Schulische Ausbildung

1978 – 1982	Katholische Grundschule St. Tönis, Tönisvorst
1982 – 1991	Arndt-Gymnasium, Krefeld (Allgemeine Hochschulreife)

Wehrdienst

Juli '91 – Sept.'92	Wehrdienst als Zeitsoldat, Rotenburg/Wümme, Lippstadt, Coesfeld
----------------------------	---

Hochschulausbildung

Okt.'92 – Sept.'99	Chemie (Diplom), Rheinisch-Westfälische-Technische Hochschule, (RWTH Aachen), mündliche Diplomprüfung in den Fächern: Anorganische, Organische, Physikalische und Makromolekulare Chemie; Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Höcker im Institut für Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen mit dem Thema: „Gruppentransferpolymerisation von Acrylaten unter metallorganischer Katalyse“
Nov. '99 – Mai'03	Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. H. Butenschön im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema: „Bimetallische FISCHER-Carbenkomplexe: Synthese, Struktur, Reaktionen und Cyclovoltammetrische Untersuchungen“ Assistent im Praktikum Organische Chemie I