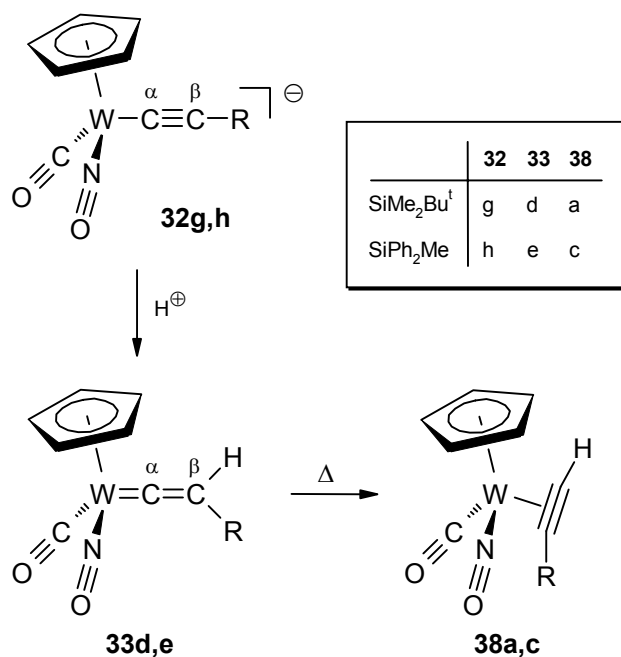


Mechanistische Studien zur η^1 -Vinylidenkomplex $\rightarrow$ η^2 -Alkin-komplex-Isomerisierung und synthetische Anwendung von Carbonylvinylidenkomplexen des Wolframs

Zusammenfassung

Teil 1: η^1 -Vinyliden $\rightarrow$ η^2 -Alkin-komplex-Isomerisierung

Im ersten Teil wird die Synthese, Charakterisierung und Isomerisierung von Vinylidenkomplexen des Wolframs, die eine Silylgruppe am β -Kohlenstoffatom tragen, beschrieben. Protonierung des Lithium-Wolframacetylids $[W(-C\equiv C-R)Cp(CO)(NO)]Li$ [$R = SiMe_2Bu^t$ (**32g**), $R = SiPh_2Me$ (**32h**)] führt zur Bildung des entsprechenden Vinylidenkomplexes $[W(=C=CHR)Cp(CO)(NO)]$ (**33d,e**). Es wurde gezeigt, daß im Gegensatz zur allgemeinen Annahme diese monosubstituierten Vinylidene thermisch in die η^2 -Alkin-komplexe $[W(\eta^2-H-C\equiv C-R)Cp(CO)(NO)]$ (**38a,c**) umlagern. Kinetische Studien der Isomerisierung von **33d** nach **38a** ergaben folgende Aktivierungsparameter: $\Delta H^\ddagger = 27.2 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -9.7 \pm 1.1 \text{ eu}$. Diese Werte, der gemessene kinetische Isotopeneffekt von **33d** $\rightarrow$ **38a** und die synthetischen Daten sind konsistent mit einem Isomerisierungsmechanismus über einen sigmatropen 1,2-Shift der Silylgruppe.



Teil 2: Nucleophile Addition an Carbonylvinylidenkomplexe

Primäre und sekundäre Amine reagieren in THF bei Raumtemperatur mit den Vinylidenkomplexen $[W(=C=CHR)Cp(CO)(NO)]$ [$R = C(CH_3)_3$ (**33a**), $R = SiMe_2Bu^t$ (**33d**)] zu den Aminocarbenderivaten $W\{=C(NR^1R^2)CH_2C(CH_3)_3\}Cp(CO)(NO)$ und $[W\{=C(NR^1R^2)CH_2SiMe_2Bu^t\}Cp(CO)(NO)]$ [$R^1 = H$, $R^2 = n-C_4H_9$ (**90a**, **91a**); $R^1 = H$, $R^2 = CH(CH_3)_2$ (**90b**, **91b**); $R^1 = H$, $R^2 = C(CH_3)_3$ (**90c**, **91c**); $R^1 = R^2 = (CH_2)_4$ (**90d**, **91d**)]. Bei einer kurzen Reaktionszeit findet die nucleophile Addition von primären und sekundären Aminen an **33a** am Carbonyl-Kohlenstoffatom statt. Dies führt stereoselektiv zu den thermodynamisch weniger stabilen η^2 -Carbamoyl-(Z)-Vinylkomplexen $[W\{\sigma-(Z)-CH=CHC(CH_3)_3\}\{\eta^2-C(O)NR^1R^2\}Cp(NO)]$ [$R^1 = H$, $R^2 = n-C_4H_9$ (**92a**); $R^1 = H$, $R^2 = CH(CH_3)_2$ (**92b**); $R^1 = H$, $R^2 = C(CH_3)_3$ (**92c**); $R^1 = R^2 = (CH_2)_4$ (**92d**)].

(**92d**)). Bei höherer Aminkonzentration und verlängerter Reaktionszeit entstehen aus **92a–d** die entsprechenden Aminocarbenkomplexe **90a–d**. Die exakte Struktur von **92b** wurde mit einer Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Das Ergebnis der Additionen hängt vom verwendeten Vinyliden ab. Bei einer kurzen Reaktionszeit werden stereoselektiv die η^2 -Carbamoyl-(Z)-Vinylkomplexe **92a–d** gebildet, wenn ein *tert*-Butyl-substituierter Vinylidenkomplex verwendet wird. Bei Anwesenheit eines Überschusses des entsprechenden Amines sind die Komplexe **92a–d** aber nicht stabil und gehen eine Eliminierungsreaktion ein, wobei die Ausgangsverbindungen zurückgebildet werden. Nach einer längeren Reaktionszeit greift das Amin am C $_{\alpha}$ des Vinylidenliganden des Komplexes **33a** an und es entstehen die Aminocarbene **90a–d**. Diese Resultate zeigen ein neues Reaktivitätsmuster in der nucleophilen Addition von Aminen an Vinylidenkomplexe mit einer Carbonylgruppe als konkurrenzfähige elektrophile Seite.

