

**Studien zur Reaktivität der Vinylcarben-Komplexe  
in der Metathese Reaktion.  
Darstellung des Wolfram-Allenylidenkomplexes**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche  
(Fachbereich Biologie und Chemie)  
der Justus-Liebig-Universität Giessen

vorgelegt von

**Parham Rooshenas**  
aus Teheran

Giessen 2005

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Mayer  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Junes Ipaktschi  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Askani  
Tag der mündlichen Prüfung: 10.Feb.2006

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ipaktschi am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen in der Zeit von April 2001 bis Oktober 2005.

Mein herzlicher Dank gilt meinem geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ipaktschi für die interessante und herausfordernde Themenstellung, für seinen wissenschaftlichen Rat, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und Vertiefung meiner chemischen Kenntnisse, die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Den analytischen Abteilungen des Institutes für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität danke ich für die prompte Erledigung der Analysen. Besonders Frau Dr. H. Hausmann und Herr Dr. H. P. Reisenhauer standen mir hier bei diversen NMR und IR-spektroskopischen Strukturaufklärungen sehr hilfreich zur Seite.

Insbesondere bin ich Herrn Dipl. Chem. A. Dülmer, Dr. M. Serafin und G. Koch, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtung des Instituts für Organische Chemie herzlich für die Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Shaghayegh für ihre immerwährende Unterstützung und ihre Hilfe im Labor, sowie bei der Korrektur dieses Textes.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Ipaktschi, Junes; Rooshenas, Parham; Duelmer, Ansgar „Synthesis of  $\eta^2$ -Allene Complexes by the Reaction of  $\eta^1$ -Vinylidene Tungsten Complexes with Diazoalkanes“ *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, xxxx.
- Ipaktschi, Junes; Rooshenas, Parham; Duelmer, Ansgar „Reaction of Tungsten Vinylcarbene Complexes with Enamines“ *Organometallics*, **2005**, 24, 6239.
- Ipaktschi, Junes; Rooshenas, Parham; Klotzbach, Thomas; Duelmer, Ansgar; Hueseynova, Elmira „Synthesis of Bridged Oxo-Tungsten Complexes“ *Organometallics* **2005**, 24, 1351.

Meinen Eltern  
und  
Shaghayegh

## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b>	
1	Organometallchemie	1
1.2	Carbenkomplexe	3
1.3	Vinylidenkomplexe	5
2	Problemstellung	10
<b>B</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	
<b>B1</b>	<b>Die Reaktion von den Vinylcarbenkomplexen des Wolframs mit Enaminen</b>	
1.1	Vormerkungen	12
1.2	Darstellung der Vinylcarben Komplexe <b>16a-b</b>	14
1.3	Die Umsetzung der Wolfram-Carben-Komplexe <b>16a-b</b> mit Enaminen <b>14a-b</b> . Darstellung der Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexe <b>18</b> , <b>19</b> und <b>20</b>	15
1.4	Darstellung von dem $\eta^2$ -Alken-Komplex <b>21</b> . Die Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>21</b>	21
1.5	Schlussfolgerung	25
<b>B2</b>	<b>Darstellung des <math>\eta^1</math>-Allenylidenkomplexes des Wolframs</b>	
2.1	Vormerkungen	26
2.1	Versuche zur Darstellung eines $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes des Wolframs	27
2.2	Die nucleophile Addition an dem Allenylidenkomplex <b>26</b>	32
2.3	Schlussfolgerung	36
<b>B3</b>	<b>Die Reaktion von Diazoalkanen mit dem <math>\eta^1</math>-Vinylidenkomplex des Wolframs: Darstellung der <math>\eta^2</math>-Allenkomplexe des Wolframs</b>	
3.1	Vormerkungen	39
3.2	Umsetzung vom Vinylidenkomplex <b>10</b> mit Diazomethan. Darstellung und Diskussion der spektroskopischen Daten des $\eta^2$ -Allenkomplexes <b>31</b>	39
3.3	Darstellung der $\eta^2$ -Allenkomplexe <b>32</b> und <b>33</b> .	46
3.4	Schlussfolgerung	49

<b>B4</b>	<b>Die Hydrolyse von Phosphorkomplexen des Wolframs</b>	
4.1	Vormerkungen	50
4.2	Darstellung von Phosphorkomplexen des Wolframs <b>11a-c</b>	50
4.3	Die Hydrolysereaktionen der Phosphorkomplexe des Wolframs <b>11a-c</b>	51
4.4	Schlussfolgerung	56
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung</b>	57
<b>D</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	62
<b>E</b>	<b>Daten der Röntgen-Kristallstrukturanalyse</b>	101
<b>F</b>	<b>Spektren</b>	133
<b>G</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	162

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
arom.	aromatisch
Ar	Aryl
ber.	berechnet
Bu	Butyl
n-BuLi	n-Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl
°C	Grad Celsius
d	Dublett
DC	Dünnschicht-Chromatographie
dd	Dublett von Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
E	Elektrophil
$\eta^X$ (X = 1 bis 8)	Haptizität
Fa.	Firma
FID	Free Induction Decay
FW	Formular Weight
gef.	gefunden
Hz	Hertz
IPDS	Image Plate Diffraction System
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
L	Ligand
Lsg.	Lösung
m	Multipllett
mm	Millimeter
mmol	Millimol
M	Metall
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
$\mu$	Absorbtionskoeffizient

$\mu_x (X = 2, 3)$	Art der Verbrückung
NMR	kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Nuc	Nucleophil
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Ph	Phenylgruppe
ppm	parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
$\rho$	Dichte
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
THF- $d_8$	Deuteriertes THF
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

## A Einleitung

### 1 Metallorganische Chemie

Metallorganische Verbindungen (Organometallverbindungen) zeichnen sich durch eine mehr oder weniger polare Bindung  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  zwischen Metall und Kohlenstoff aus. Zu den Metallen werden in diesem Fall auch die Halbmetalle und Metalle B, Si, Ge, (P), As, Se, Te) hinzu gezählt, daher spricht man auch von Elementorganischer Chemie.

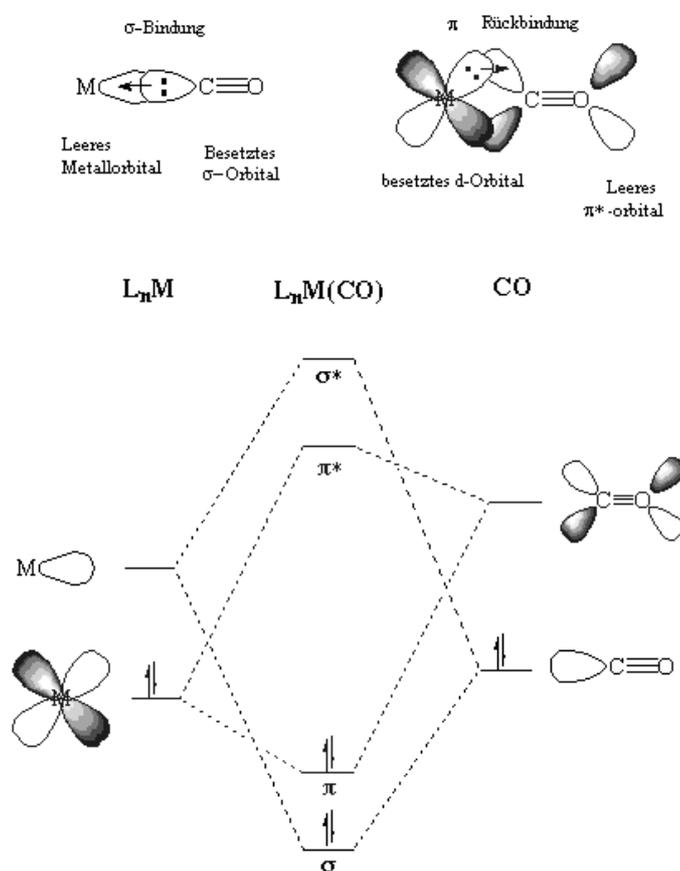
Die erste metallorganische Verbindung wurde im Jahre 1827 von dem dänischen Pharmazeuten *Zeise* entdeckt.<sup>[1]</sup> Nach 40 Jahren wurde der erste Metall-Carbonylkomplex, ein Platinium-Chlorid-Komplex dargestellt.<sup>[2]</sup> Seit dem hat sich die Metallorganik zu einem selbständigen Zweig in der Chemie entwickelt. Dieser rasche Fortschritt der Metallorganik ist vor allem auf den detaillierten Strukturinformationen zurückzuführen, die durch verbesserte und entwickelte spektroskopischen Methoden, wie Röntgenstrukturanalyse und IR- sowie NMR-Spektroskopie, erzielt wurden. Die Entdeckung des Ferrocens durch *Realy* und *Pauson* sowie *Miller* kann als ein Wendepunkt in dieser Entwicklung bezeichnet werden.<sup>[3]</sup> Die Forschungen von *Wilkinson*, *Rosenblum* und *Woodward* und *E.O.Fischer* führten zur Aufklärung der Sandwichstruktur des Ferrocens und Erläuterung der Benzolähnlichen elektrophilen Substitutionsreaktionen dieser Verbindung.<sup>[4]</sup> 1964 berichteten *E.O.Fischer* und *Massböl* die Darstellung des ersten Metall-Carbenkomplexes.<sup>[5]</sup> Die Leistungen von *E.O.Fischer* und *Wilkinson* brachte ihnen im Jahre 1973 den Nobelpreis. Die metallorganischen Verbindungen haben auch von Anfang an eine unentbehrliche Stellung in der industriellen Chemie genommen. Unter anderem kann man folgende Prozesse benennen: Das Fischer-Tropsch-Verfahren zur Herstellung von flüssigen Alkanen, Olefinen, Methanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>),<sup>[6]</sup> die Oxosynthese für die Darstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen mit Synthesegas,<sup>[7]</sup> das Ziegler-Natta-Verfahren für Polymerisation von Alkenen;<sup>[8]</sup> das Wacker-Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und Vinylacetat;<sup>[9]</sup> das Monsanto-Verfahren zur Synthese von Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol;<sup>[10]</sup> der Halcon-Prozeß zur Epoxidierung von Olefinen;<sup>[11]</sup> das Mond Verfahren zur Herstellung von hochreinem Nickel<sup>[12]</sup> und die Synthese von L-Dopa, ein Medikament gegen Parkinson Krankheit, in der Firma Monsanto.<sup>[13]</sup>

### Bindungsmodelle

Die Übergangsmetalle in ihren Komplexen weisen partiell besetzte d-Orbitale und hingegen leere s- und p-Orbitale auf. Im Gegensatz dazu besitzen die meisten Liganden besetzte  $sp^n$ -Hybridorbitale und manchmal unbesetzte antibindende  $\pi^*$ -Orbitale. Die d-Orbitale der Metalle haben oftmals die gleiche Symmetrie und eine vergleichbare Energie wie

die  $\pi^*$ -Orbitale der Liganden. Übergangsmetalle können dementsprechend zwei Arten der Bindungen eingehen:  $\sigma$ -Donor-Bindungen, und  $\pi$ -Acceptor-Bindungen.

$\sigma$ -Donor-Bindungen entstehen durch die Überlappung von besetzten  $sp^n$ -Hybridorbitalen oder bindenden  $\pi$ -Orbitalen mit dem unbesetzten  $dsp$ -Hybridorbital des Metallatoms. Liganden wie der Carbonyl-Ligand erhöhen die Elektrondichte am Metallzentrum. Allerdings der Carbonyl-Ligand ist in der Lage durch eine  $\pi$ -Rückbindung die Elektrondichte vom Metallzentrum zu entziehen (Abbildung 1). Dieser Konzept des  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Synergismus stellt einen wichtigen Ansatz zur Diskussion der Struktur- und Bindungsverhältnisse in den metallorganischen Verbindungen.



**Abbildung 1.** Die MO Darstellung der Bindungen in  $M=C=O$ .

Bezüglich der  $\pi$ -Rückbindungen können die  $\pi$ -Acceptorliganden in zwei Gruppen unterteilt werden: (a) die longitudinale (endgebundene) Acceptoren wie Kohlenmonoxid oder Vinyliden-Ligand und (b) perpendikulare (seitengebunden) Acceptoren wie Alkene und Alkine (Abbildung 2).

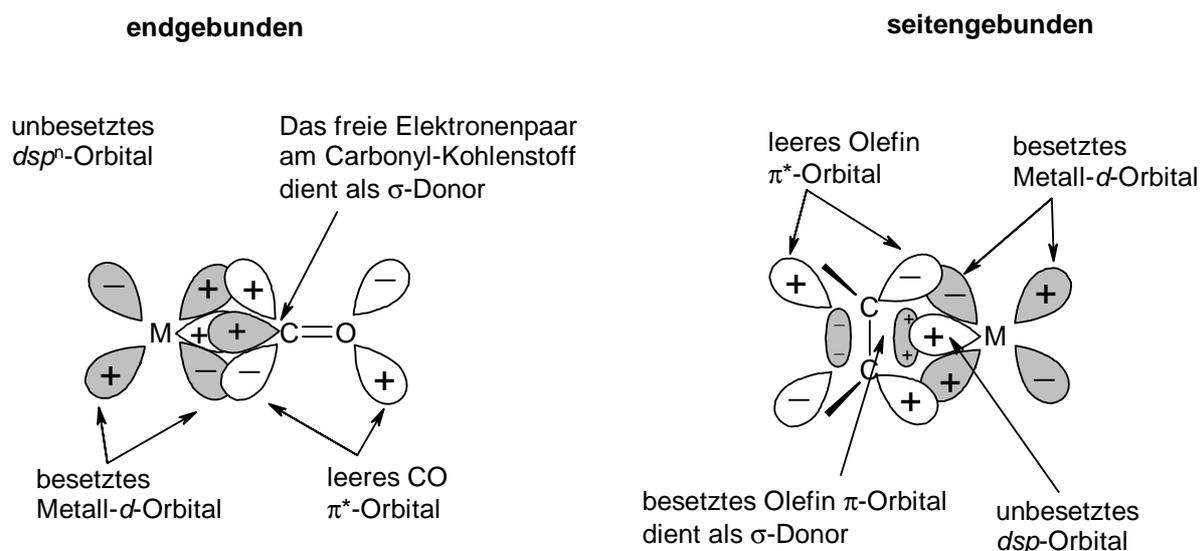


Abbildung 2. Die zwei Arten der  $\pi$ -Rückbindung bei  $\pi$ -Acceptor-Liganden.

Aufgrund der Vielzahl der metallorganischen Verbindungsarten werden im Folgenden nur die für diese Arbeit wichtige Komplexklassen, kurz besprochen.

## 1.2 Carbenkomplexe

Carbenkomplexe werden mit einer formalen Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung gekennzeichnet. Sie werden grob in zwei Gruppen unterteilt, die unterschiedliche Polarisierungen der  $M=C$  Doppelbindung aufweisen. So differenziert man zwischen den elektrophilen Heteroatom-stabilisierten Fischer-Carbenen und den nucleophilen Alkylidenkomplexen, die auch Schrock-Carbene genannt werden.

Der erste Heteroatom-stabilisierte Metall-Carben-Komplex **1** wurde durch die Umsetzung von Phenyllithium mit dem Wolframhexacarbonyl und nachfolgende Behandlung des entstandenen Acylanions mit Diazomethan dargestellt (Abbildung 3).<sup>[5]</sup> Es folgten danach Veröffentlichungen über Hunderte von Verbindungen, die einen Heteroatom-stabilisierten (gewöhnlich ein N oder O) Carben-Liganden trugen.<sup>[14]</sup>

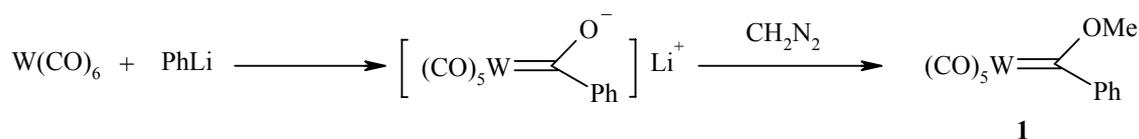
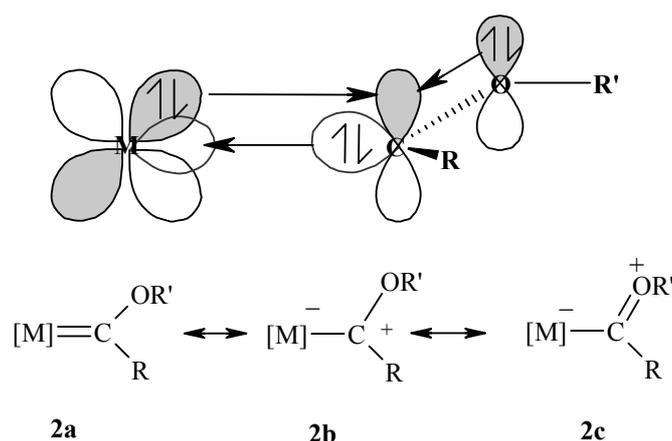


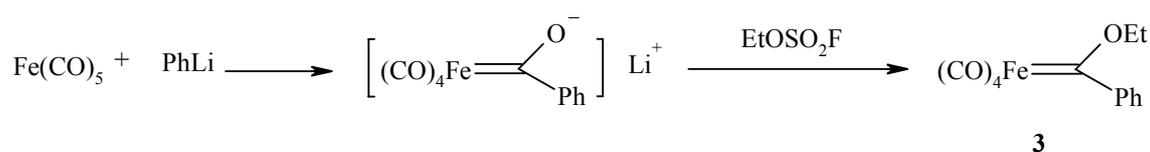
Abbildung 3. Die erste Darstellung eines Metall-Carbenkomplexes.

Die Metallatome in den Fischer-Carbenen sind normalerweise elektronreich und in niederen Oxidationsformen (mitte bis zu späten Übergangsmetalle), und enthalten  $\pi$ -Accceptor-Liganden. Es wird angenommen, dass das Heteroatom in solchen Komplexen eine positive Ladung am Carben-Kohlenstoffatom stabilisiert, weshalb sie auch als „elektrophile Carbene“ charakterisiert wurden. Die M=C Bindung ist darin mit einer negativen Teilladung ( $\delta^-$ ) am Metallzentrum und einer positive Teilladung ( $\delta^+$ ) am Carben-Kohlenstoffatom polarisiert. Es ist angemessen, ein Carben-Ligand, der eins oder zwei an das Carben-Kohlenstoffatom gebundene Heteroatome enthält, als neutral mit einer Ordnung der Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen eins und zwei anzusehen. Das MO-Bild des Carben-Liganden verdeutlicht diese Überlegung; ein freies Elektronenpaar wird vom Singulett-Carben zum leeren d-Orbital des Metallatoms gegeben und gleichzeitig wird die Ladungsdichte von einem gefüllten d-Orbital des Metalls zu dem leeren  $p_z$ -Orbital des Carben-Liganden zurückgeflossen, wobei entsprechend der Resonanzstruktur **2c**, das freie Elektronenpaar auf dem Heteroatom auch dieses leere  $p_z$ -Orbital beansprucht (Abbildung 4).<sup>[15]</sup> Die Bedeutung dieser Resonanzstruktur (**2c**) in der Beschreibung von den Bindungsverhältnissen in dem Carben-Liganden wird von den Daten der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die M=C Bindungslänge in diesen Komplexen ist länger als eine normale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung und kürzer als einfache Metall-Kohlenstoff-Bindung.<sup>[16]</sup>



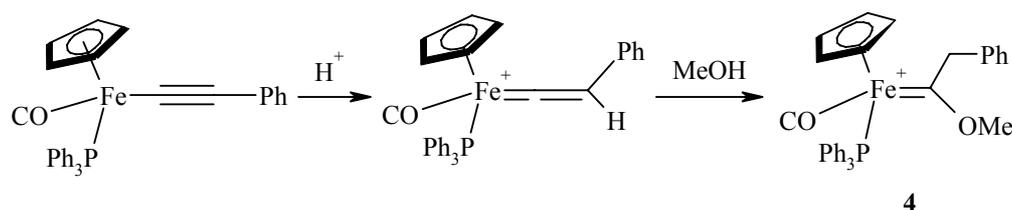
**Abbildung 4.** MO Bild und Resonanzstrukturen eines Fischer-Carbenkomplexes.

Die Carbenkomplexe werden hauptsächlich mit der vom *E.O.Fischer* entwickelten Methode dargestellt.<sup>[5]</sup> Die Umsetzung der entsprechenden Carbonylkomplexe mit lithiumorganyle oder Grignard-Reagenzien führt zu dem Acylkomplex, der dann anschließend an dem Sauerstoff alkyliert wird (Abbildung 5).<sup>[17]</sup>



**Abbildung 5.** Darstellung des Eisen-Carbenkomplexes **3**.

Eine alternative Darstellung für die Carbenkomplexe ergibt sich aus der Addition eines Alkohols an den kationischen Vinylidenkomplexen (Abbildung 6).<sup>[18]</sup>



**Abbildung 6.** Darstellung des Eisen-Carbenkomplexes **4** aus einem Alkynylkomplex.

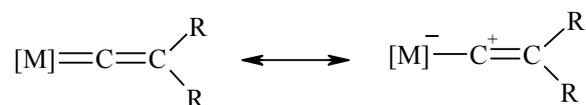
Über die Anwendungen der Fischer-Carbenen in der Synthese, sind mehrere Übersichtsartikeln erschienen.<sup>[19]</sup> Eine der ältesten, synthetisch genutzten Reaktionen dieser Komplexe ist die Cyclopropanierung elektrophiler Olefine.<sup>[20]</sup> Eine weitere thermische Reaktion der Fischer-Carbenen ist die Dötz-Reaktion, bei der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkoxy-carben-Komplexe mit Alkinen zu Hydrochinonderivaten umgesetzt werden.<sup>[21]</sup>

Die nucleophilen Carbenkomplexe wurden zum ersten Mal von *R.R.Schrock* dargestellt.<sup>[22]</sup> Das Carben-Kohlenstoffatom besitzt einen oder zwei Alkylsubstituenten. Sie werden als Carbenkomplexe des Schrock-Typs oder auch als Alkylidenkomplexe bezeichnet. Die hohe Oxidationsstufe des Metallatoms in diesen Komplexen hat die Nucleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms zur Folge. Diese Komplexe spielen eine große Rolle bei den katalytischen Metathese Reaktionen (Siehe Abschnitt B1).

### 1.3 Vinylidenkomplexe

Die Vinylidenkomplexe mit der allgemeinen Formel  $L_nM=C=CRR'$ , sind mit den Carbenkomplexen eng verwandt. Die höhere thermodynamische Stabilität dieser Komplexe ist auf ihren ausgezeichneten  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften zurückzuführen, denn außer  $\pi^*$ -Orbital der C=C-Bindung kann sich auch das freie p-Orbital am  $C_\alpha$ -Atom an der Rückbindung zu dem Metallatom beteiligen.<sup>[23]</sup> Ähnlich wie die Carbenkomplexe, weist die M=C-Bindung eine Bindungsordnung zwischen eins und zwei auf (Abbildung 7). Die C=C-Bindungslänge liegt zwischen 1.25 und 1.41 Å und entspricht einer formalen Bindungsordnung zwischen

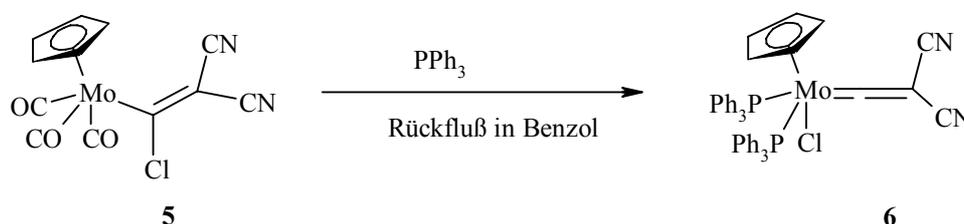
zwei und drei Die Ebene des Vinyliden-Fragmentes ist perpendicular zur Ebene des Metallkomplexes.



**Abbildung 7.** Polarisierung der M=C-Bindung in dem Vinylidenkomplex.

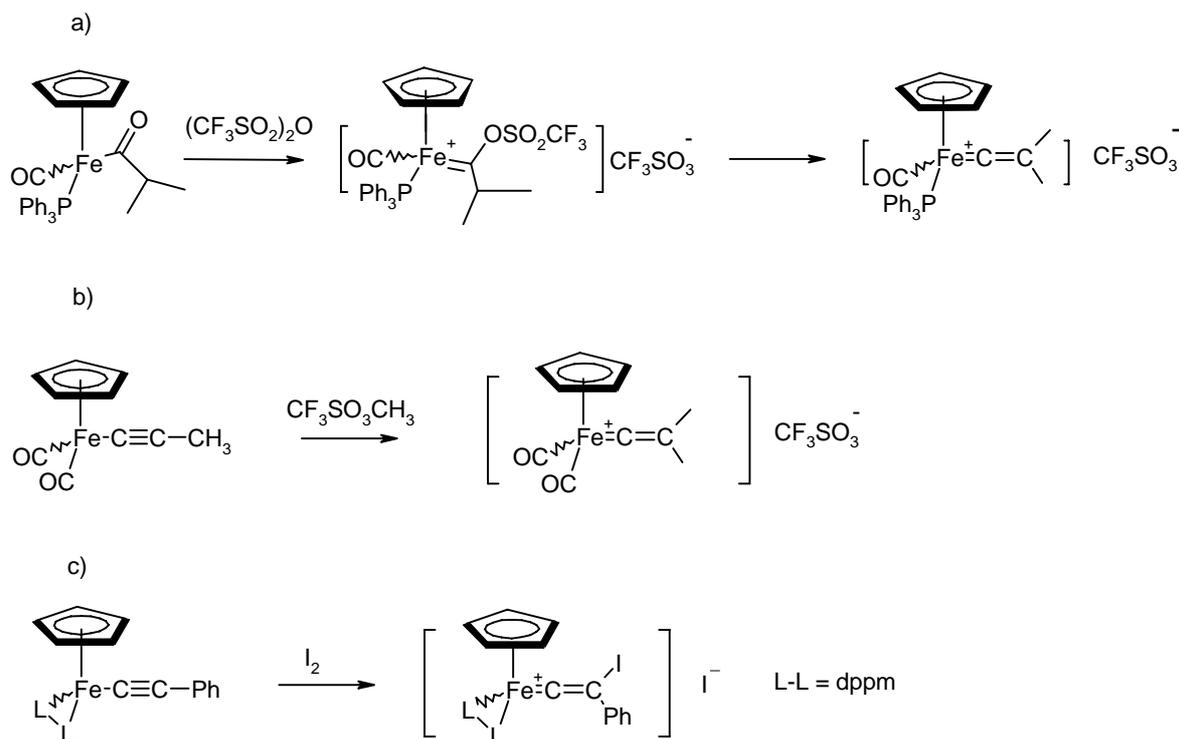
Die Berechnungen ergeben eine Rotationsbarriere für die Komplexe des Typs  $[(\eta^5-C_5H_5)(M=C=CR_2)(L_2)]$  in der Größenordnung von  $15 \text{ Kcal/mol}^{-1}$ .<sup>[24]</sup> Unterscheiden sich die beiden Substituten des Vinyliden Liganden, entstehen durch gehinderte Rotation um die M-C-Achse, zwei Rotationsisomere; beispielsweise beträgt diese Rotationsbarriere für den Komplex  $[(\eta^5-Cp)(CO)(NO)Mo=C=C(Me)(Ph)]$   $20.5 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$ .<sup>[25]</sup>

Aus fast allen Übergangsmetallen sind bis jetzt Vinylidenkomplexe dargestellt worden.<sup>[26]</sup> *King und Saran* berichteten die Darstellung des ersten Vinylidenkomplexes **6**, durch die Umlagerung des Chloratoms von einem  $\alpha$ -Chloroalkenyl-Liganden in der Verbindung **5** auf das Metallzentrum (Abbildung 8).<sup>[27]</sup>



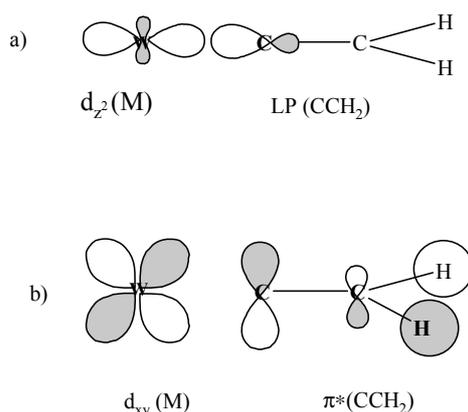
**Abbildung 8.** Darstellung des ersten Vinylidenkomplexes **6**.

Es sind mehrere Methoden für die Synthese der Vinylidenkomplexe in der Literatur vorgestellt worden. Zu ihnen gehören: (a) die Deoxygenierung von der Metall-Acylkomplexe durch das Einwirken von  $(CF_3SO_2)_2O$ ,<sup>[28]</sup> (b) Deprotonierung von Metall-Carbinkomplexen  $(L_nM \equiv C-CHR'R)$ ,<sup>[29]</sup> (c) Addition von verschiedenen Elektrophilen an dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom eines Metall-Alkynylkomplexes wie Alkylgruppen,<sup>[30]</sup> und Halogenen.<sup>[31]</sup> Mancher dieser Reaktionen sind in der Abbildung 9 präsentiert worden. Allerdings stellt die Isomerisierung eines  $\eta^2$ -Alkinkomplexes zum Vinylidenkomplexes eine wichtige Route für die Synthese dieser Verbindungen dar.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 9.** Beispiele für die Darstellung der Vinylidenkomplexe.

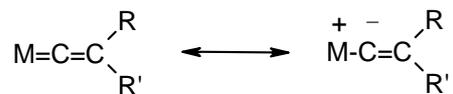
Das MO Bild des Vinylidenliganden zeigt, dass die Metall-Vinyliden-Bindung durch die Elektronabgabe von dem HOMO des Vinylidens, an dem hauptsächlich das freie Elektronenpaar von dem  $C_\alpha$  beteiligt ist, zum  $d_{z^2}$ -Atomorbital des Metalls zustande kommt, dabei wird die Elektronendichte bei der Rückbindung vom  $d_{xy}$ -Atomorbital in das  $\pi^*$ -LUMO des Vinylidenliganden zurückgeflossen (Abbildung 10).<sup>[33]</sup>



**Abbildung 10.** MO-Bild des Vinylidenkomplexes.

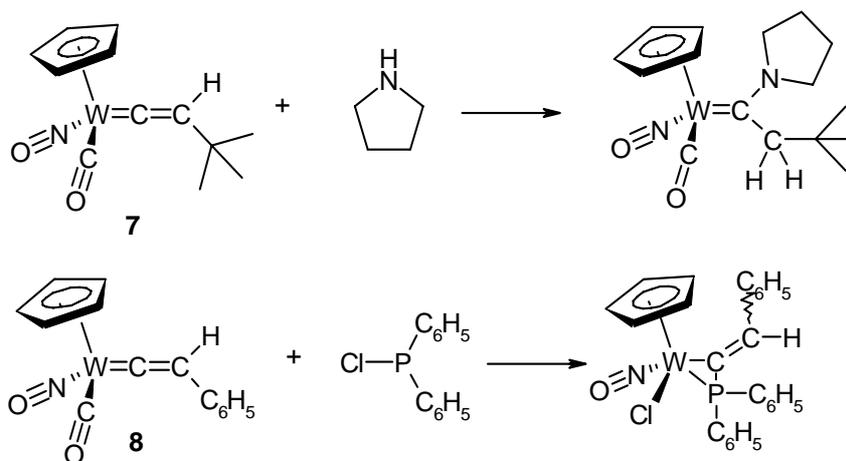
Die Reaktivität des Vinylidenkomplexes basiert auf der partielle Ladungsverteilung auf den Kohlenstoffatomen  $C_\alpha$  und  $C_\beta$ , wobei das erstere einen Elektronmangel und das letztere eine erhöhte Elektronendichte aufweist. Dieser Sachverhalt wird mit den

entsprechenden Resonanzstrukturen veranschaulicht und auch mit theoretischen Berechnungen belegt (Abbildung 11).<sup>[34]</sup>



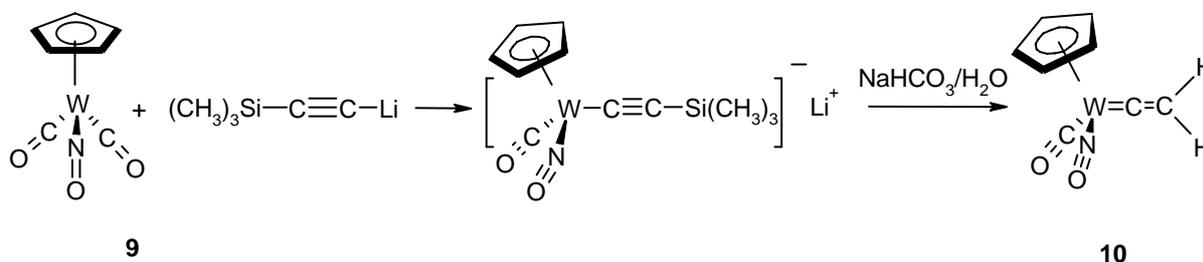
**Abbildung 11.** Mesomere Strukturen für einen Metall-Vinyliden-Komplex.

Dieses Muster widerspiegelt sich in der Reaktion des Vinylidenkomplexes mit den Nucleophilen wie Amine oder Phosphinchloride (Abbildung 12).<sup>[35, 36]</sup>



**Abbildung 12.** Reaktion der Nucleophilen mit den Vinylidenkomplexen 7, 8.

In dieser Arbeit wurden die Vinylidenkomplexe durch die Umsetzung der entsprechenden Lithiumacetylide mit dem  $[(\text{Cp})\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  (**9**) in THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu dem grünen Anion und anschließende Protonierung dargestellt. Die Darstellung des Vinylidenkomplexes **10** ist in der Abbildung 13 präsentiert.



**Abbildung 13.** Darstellung des Vinylidenkomplexes **10**.

Im Bereich von  $\bar{\nu} = 2000\text{ cm}^{-1}$  zeigen die IR-Spektren der Vinylidenkomplexe **7**, **8** und **10** die charakteristischen Valenzschwingung für CO- und im Bereich von  $1640\text{ cm}^{-1}$  die für NO-Liganden. Bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine Bande für die Vinyliden-C=C-Schwingung, sofern sie nicht durch die im nahen Bereich liegende NO-Schwingungsbande verdeckt ist. Die

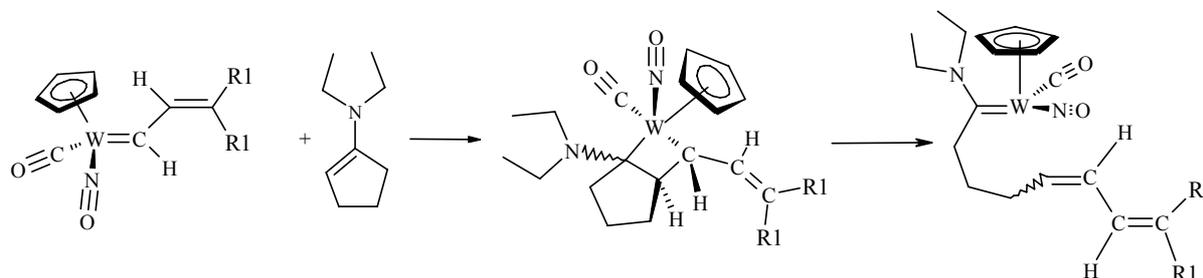
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen doppelte Signalsätze für die Vinylidenkomplexe **7** und **8** auf, das auf dem Vorhandensein von zwei Rotameren zurückzuführen ist. Das Produktverhältnis dieser Isomere lässt sich aus den Integralen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestimmen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7**, **8** und **10** sind die extreme Tieffeldverschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms charakteristisch. Sie liegen im Bereich von  $\delta$  340 ppm. Für die  $\beta$ -Kohlenstoffatome findet man die Signale um 130 ppm.

## 2 Problemstellung:

Folgende Aspekte der Chemie der Vinylidenkomplexe wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht.

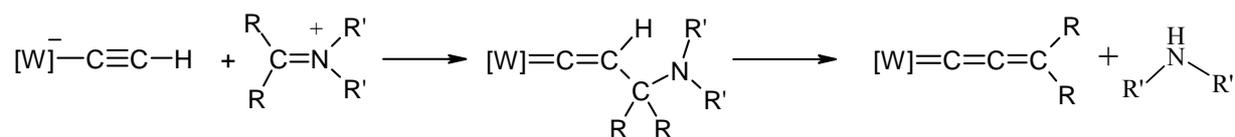
a) Auf der Suche nach neuen Katalysatoren für die Metathese Reaktion, sollte durch die Umsetzung von Vinylidenkomplexe mit Enaminen die entsprechende Vinylcarben-Komplexe hergestellt und auf potentielle Aktivität bei der Metathesereaktion studiert werden.

Die Metathese hat sich zu einer der sehr wirkungsvollen synthetischen Methoden in der organischen und metallorganischen Chemie entwickelt, so dass die Suche nach neuen Katalysatoren für diese Reaktion ein großes Interesse bei den Chemikern geweckt hat. Ein erheblicher Anteil an diesen Katalysatoren gehört den Carbenkomplexen. In der Arbeitsgruppe Ipaktschi wurde eine Methode zur Darstellung von Vinylcarben-Komplexen aus den Vinylidenkomplex **10** und Iminiums Salzen beziehungsweise Enaminen entwickelt.<sup>[37]</sup> Die Frage nach der eventuellen Reaktivität dieser Verbindungen in der Metathese Reaktion ist im ersten Abschnitt dieser Arbeit bei der Umsetzung des Vinylcarben-Komplexes mit elektronreichen Alkenen untersucht worden (Abbildung 14).



**Abbildung 14.** Die Metathesereaktion mit dem Vinylcarben-Komplex.

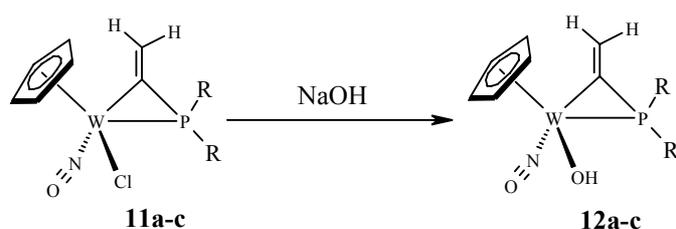
b) Weiterhin sollte ein Zugang zu dem bislang unbekanntem und vermutlich reaktiven Allenylidenkomplexe des Wolframs mit Cyclopentadienylliganden erschlossen werden. Da die Reaktion von  $\eta^1$ -Acetylidkomplexen mit den Iminiums Salzen zu den Vinylidenkomplexen der Konstitution  $[M=C=C(H)-C(NRR')R''_2]$  führt, die durch die Eliminierung eines Amins einen Allenylidenkomplex bilden können, wurde die Reaktion von  $\eta^1$ -Acetylidkomplexen mit den Iminiums Salzen zur Darstellung dieser Verbindungen in dem zweiten Abschnitt studiert (Abbildung 15).



**Abbildung 15.** Eine Synthesestrategie für die Darstellung eines Allenylidenkomplexes.

c) Weiterhin sollte die Reaktion von Vinylidenkomplexe mit Diazoalkanen studiert werden. Hier war es beabsichtigt einen Zugang zu den sonst schwer zugänglichen substituierten Vinylidenkomplexen zu eröffnen.

d) Schließlich sollte die Hydrolyse der zuvor im Arbeitskreis dargestellten Chlorhaltigen Komplexe **11a-c** studiert werden. Hier wurde erhofft Hydroxy-Wolframkomplexe des Typs **12a-c** zu erhalten (Abbildung 16).



<b>11, 12</b>	R
<b>a</b>	Ph
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-
<b>c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C

**Abbildung 16.** Darstellung der Hydroxy-substituierten Komplexe **12a-c**.

## 1 Die Reaktion von den Vinylcarben-Komplexen des Wolframs mit Enaminen

### 1.1 Vormerkungen

Seit der Entdeckung der stabilen Carbenkomplexe der Übergangsmetalle durch *E.O. Fischer*,<sup>[5]</sup> haben diese Verbindungen eine bereite Anwendung in der organischen Synthese gefunden, unter anderem bei der Synthese der kleinen organischen Moleküle, Olefin-Isomerisierung und Metathese Reaktion.<sup>[38]</sup> Die Metathese Reaktion hat sich mittlerweile zu einem der wertvollsten Methoden in der Organischen Synthese entwickelt.<sup>[39]</sup> Eine Unzahl von kleinen, mittleren und großen Carbo- und Heterocyclen sowie eine breite Auswahl an acyclischen Verbindungen sind durch diesen wichtigen Reaktionstyp leicht zugänglich.<sup>[40]</sup> Der Begriff Metathesis kommt aus dem griechischen Methatithemi und bedeutet „Dazwischenbringen“ und im Prinzip beinhaltet eine Umalkylierung der linearen Alkene (Abbildung 17).

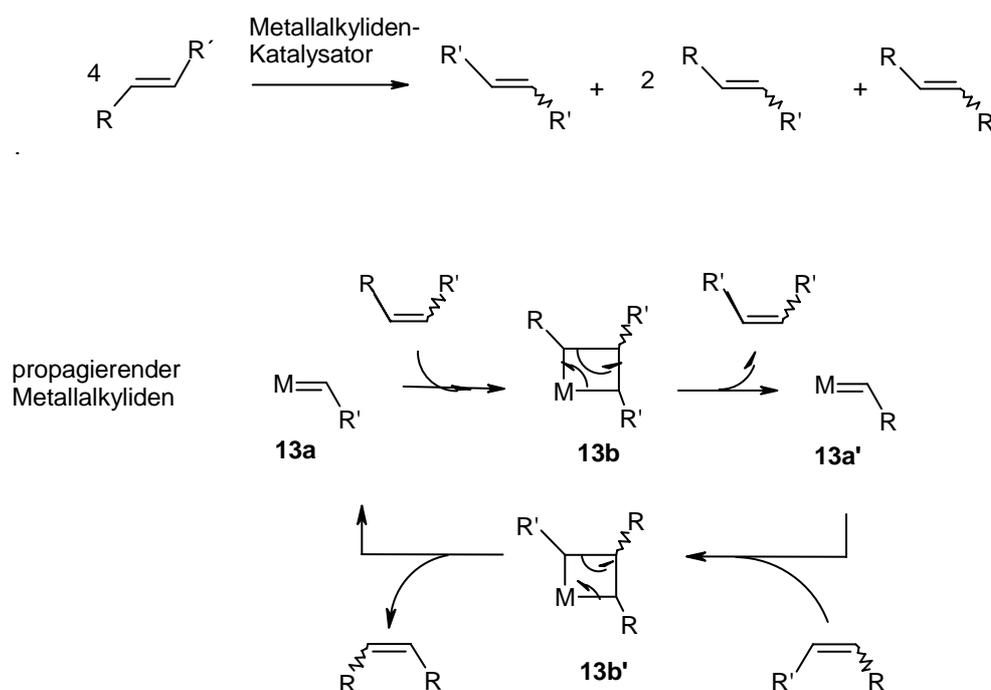
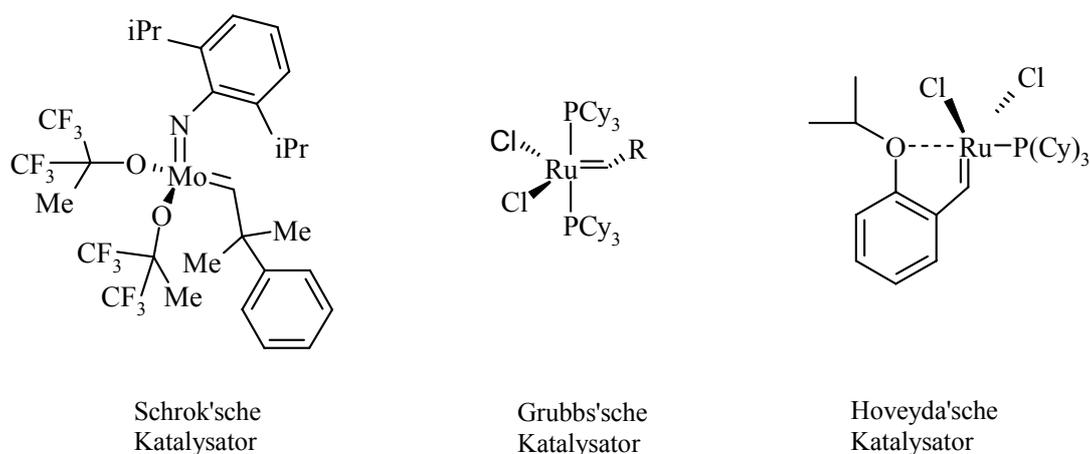


Abbildung 17. Der Metathese-Zyklus.

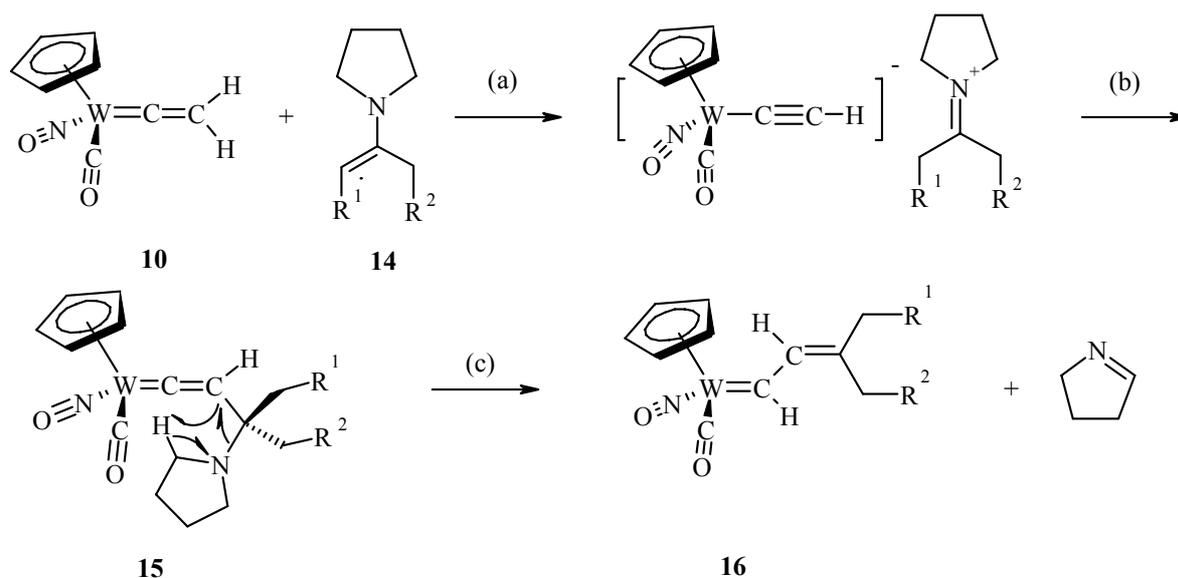
Der Schlüsselschritt der Olefinmetathese ist eine [2+2] Addition eines Olefins (z.B. RCH=CHR', Abbildung 17) an einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung (z.B. in **13a**) zu einem Metallacyclobutan (z.B. in **13b**). Das entstandene Metallacyclobutan kann in einer Retro-[2+2] wieder zu **13a** und RCH=CHR' zerfallen oder ein neues Metallalkylen **13a'** und R'CH=CHR' ergeben. Die weitere Reaktion von **13a'** mit RCH=CHR' liefert dann **13b'**, das zu **13a** und RCH=CHR zerfallen kann. Die R- und R'-Substituenten in den gebildeten Metallacyclen können sowohl eine *cis*- als auch *trans*- Stellung zueinander haben. Deshalb

wird *trans*-RCH=CHR', wie in der Abbildung 17 dargestellt, katalytisch in einer Gleichgewichtsmischung von ungefähr zwei Teilen RCH=CHR' (*cis* und *trans*) und jeweils einem Teil RCH=CHR (*cis* und *trans*) und R'CH=CHR' (*cis* und *trans*) umgewandelt. Diese Reaktion wird mit vielen Carbenkomplexen katalysiert. Die Pentacarbonylwolfram-Carben-Komplexe waren einer der ersten dieser Gruppe der Komplexe, die vom *Katz* bei der Metathese Reaktionen eingesetzt wurden.<sup>[38h]</sup> Zu den bekanntesten dieser Komplexe gehört der Schrock-Katalysator,<sup>[41]</sup> Grubbs'sche Katalysator<sup>[42]</sup> und der von *Hoveyda*<sup>[43]</sup> vorgestellter Katalysator (Abbildung 18).



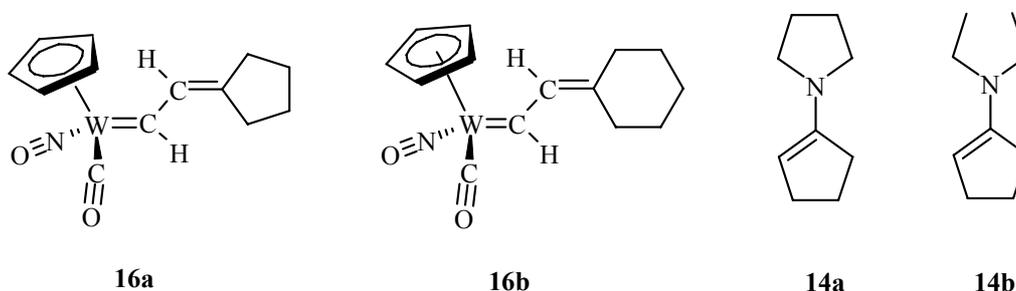
**Abbildung 18.** Die wichtigen Metathese-Katalysatoren.

In der Arbeitsgruppe Ipaktschi wurde neulich über die Umsetzung des Wolfram-Vinylidenkomplexes **10** mit einer Reihe der von Pyrrolidin hergeleiteten Enaminen zu Vinylcarben-Komplexen **16** berichtet.<sup>[37]</sup> Diese Reaktion beginnt mit einem Säure/Base-Prozess an (Reaktionsschritt a), welcher zu einem Aggregat aus dem Wolfram- $\eta^1$ -Acetylidkomplex und Iminiumion führt. Die darauf folgende Mannich-Typ Reaktion führt zu der Aminoalkylierung des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms des anionischen Wolfram- $\eta^1$ -Acetylidkomplexes (Schritt b), welche die Bildung des intermediären reaktiven Vinylidenkomplexes **15** zur Folge hat. Der letzte Schritt der Reaktion ist eine Retro-En-Reaktion, die mit dem Transfer des Wasserstoffatoms von dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Pyrrolidinringes zu dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom  $\eta^1$ -Vinylidenkomplexes anfängt und schließlich zur Fragmentierung des Komplexes zu dem Vinylcarben-Komplex **16** und 1-Pyrrolin führt (Abbildung 19).



**Abbildung 19.** Die Bildung des Vinylcarben-Komplexes durch die Retro-En-Reaktion.

Um die potentielle Reaktivität dieser Vinylcarben-Komplexe in einer Metathese Reaktion zu studieren, wurden die Vinylcarben-Komplexe **16a** und **16b** dargestellt und mit den Enaminen **14a-b** als elektronreiche Alkene umgesetzt (Abbildung 20).



**Abbildung 20.**

## 1.2 Darstellung der Vinylcarben-Komplexe 16a-b

Der grüne  $\eta^1$ -Acetylidkomplex **10a** wurde durch die Umsetzung des Komplexes **10** mit der *n*-Butyllithium Lösung in Hexan bei  $-78$  °C dargestellt. Nach dem Aufwärmen der Reaktionsmischung auf  $-30$  °C wurde das entsprechende Iminiumsalz **17a** (bzw. **17b**) in einem leichten Überschuss addiert. Nach kurzer Zeit trat eine rasche Farbänderung zum rot auf. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf die Raumtemperatur erwärmt und nach der Aufarbeitung der Vinylcarben-Komplex **16a** (bzw. **16b**) in 70% (bzw. 65%) Ausbeute erhalten (Abbildung 21).

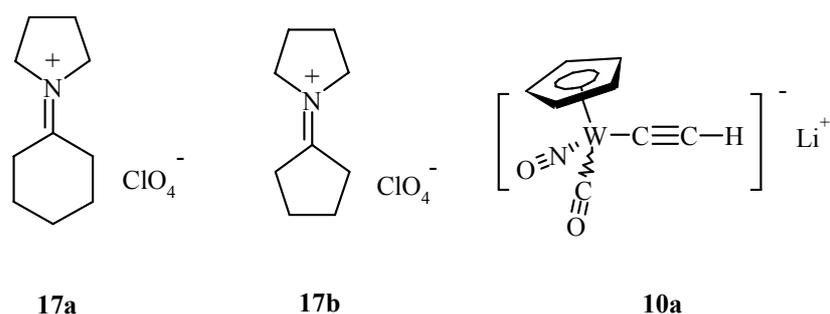
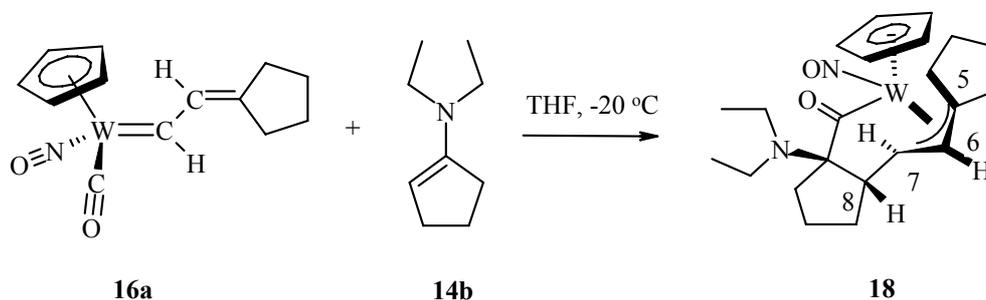


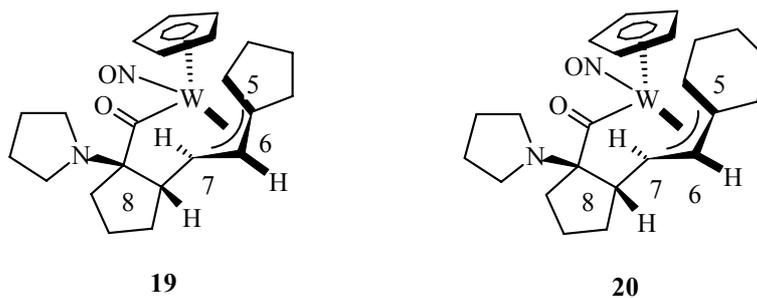
Abbildung 21.

### 1.3 Die Umsetzung der Vinylcarben-Komplexe **16a-b** mit Enaminen **14a-b**, Darstellung der Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexe **18**, **19** und **20**

Eine Lösung des Vinylcarben-Komplexes **16a** wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Überschuss an dem Enamin **14b** umgesetzt. Nach vier Stunden schlug die Farbe der Lösung von rot nach gelb um und die Carbonyl Absorption der Verbindung **16a**, bei  $1980\text{ cm}^{-1}$ , im IR-Spektrum der Reaktionsmischung verschwand. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisierung wurde das Produkt, der Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex **18**, mit einer Ausbeute von 70% isoliert (Abbildung 22).

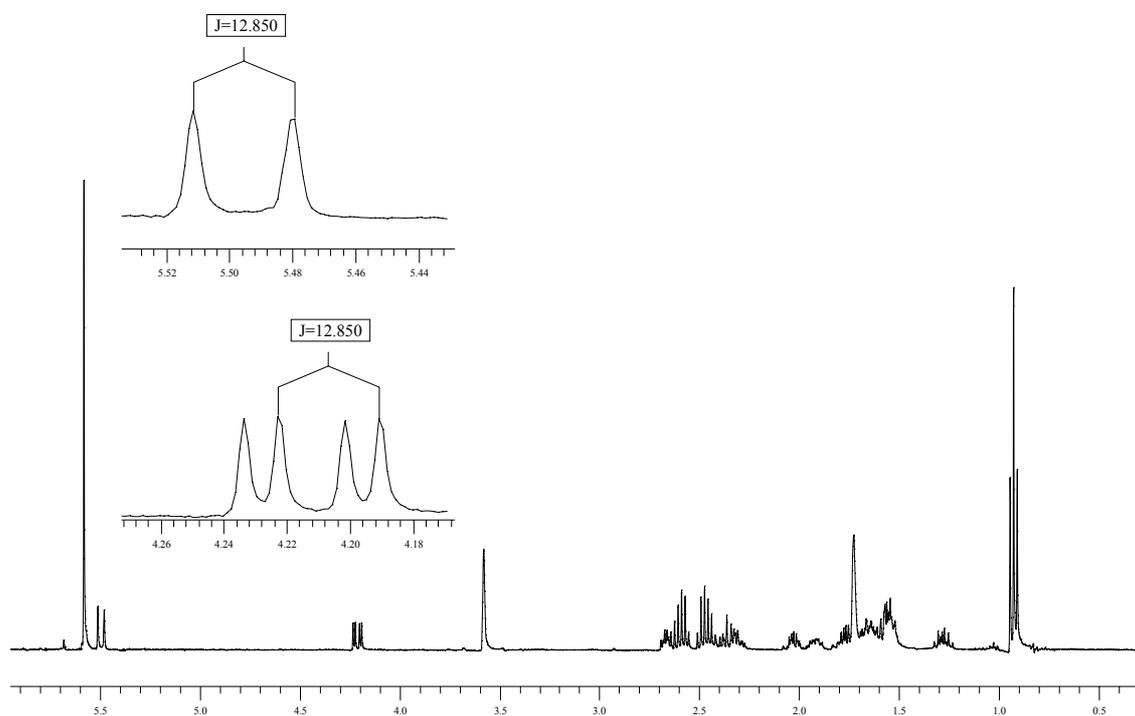
Abbildung 22. Darstellung des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes **18**.

Die Umsetzung der Wolfram-Carben-Komplexe **16a-b** mit dem Enamin **14a**, unter den gleichen Bedingungen führte entsprechend zu den Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexen **19** und **20** mit einer Ausbeute von 68% bzw. 62% (Abbildung 23).

Abbildung 23. Die Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexe **19** und **20**.

**Diskussion charakteristischer und spektroskopischer Daten der Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexe 18-20:** Die vorgeschlagene Struktur für die Verbindung **18** wurde sowohl mit den spektroskopischen Analysemethoden als auch durch die Einkristallstrukturanalyse belegt. Das IR-Spektrum des Komplexes **18** zeigt eine breite Nitrosyl Bande bei  $1577\text{ cm}^{-1}$  und eine Carbonyl Absorption bei  $1648\text{ cm}^{-1}$ , die die Absorption eines  $\eta^1$ -Acyl-Komplexes entspricht.<sup>[44]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Verbindung **18** stimmt also durch das charakteristische Muster des  $\eta^3$ -Allyl Systems mit der angegebenen Struktur überein.<sup>[45]</sup> Der Komplex **18** zeigt eine Dublett bei  $\delta\ 5.50\text{ ppm}$  für das am zentralen Kohlenstoffatom des  $\eta^3$ -Allyl-Systems (C6) gebundene Proton, und eine Dublett von Dublett bei  $\delta\ 4.20\text{ ppm}$  für das Proton am C7. Die *anti*-Orientierung der beiden erwähnten Protonen zu einander verursacht eine große Kupplungskonstante  $^3J_{\text{H6-H7}}$  von  $12.8\text{ Hz}$  (Abbildung 24).<sup>[46]</sup>

Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigt unter anderem die folgenden Signale bei  $\delta\ 91.7$ ,  $111.3$  und  $116.6\text{ ppm}$ , die dem  $\eta^3$ -Allyl-Ligand zugeordnet werden, nämlich C7, C6 und C5. Die Zuordnung wird durch C,H-COSY-NMR und DEPT-NMR Experimente belegt. Sie stimmen mit den berichteten charakteristischen Tieffeld-



**Abbildung 24.** Des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **18** (400 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ).

signalen für die an dem Übergangsmetall gebundenen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome überein.<sup>[47]</sup> Erwartungsgemäß absorbieren die endständigen Kohlenstoffatome in dem Bereich der  $\delta\ 80 - 90\text{ ppm}$  und das Zentral Kohlenstoffatom zwischen  $\delta\ 110 - 130\text{ ppm}$ . Der

Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden endständigen Kohlenstoffatome des  $\eta^3$ -Allyl-Liganden (C7 und C5) kann mit der leichten  $\eta^3 \rightarrow \sigma, \eta^2$  Verzerrung in der Koordination dieses Liganden an dem Metallzentrum interpretiert werden.<sup>[48]</sup>

Die geringe Gewichtung der mesomeren Form **18c** an der elektronischen Struktur **18**, verleiht der Metall-C7-Bindung mehr  $\sigma$  Charakter (Abbildung 25). Das Kohlenstoffatom der  $\eta^1$ -Acyl-Gruppe hat eine Verschiebung von  $\delta$  256.1 ppm, die mit den in der Literatur beschriebenen Werten vergleichbar ist.<sup>[49]</sup>

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Verbindungen **18-20** sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

**Tabelle 1.** Die spektroskopische Daten der Komplexe **18-20**.

	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<sup>1</sup> H-NMR Daten (400 MHz, THF-d <sub>8</sub> , -20 °C) (ppm)			
Cp (ppm)	5.56, s	5.59, 5.56, s	5.56, 5.53, s
C(6)-H (ppm)	5.50, d	5.34, 5.21, s	5.31, 5.19, s
<sup>3</sup> J <sub>H6-H7</sub> (Hz)	12.79	12.85, 13.88	13.38, 13.4
C(7)-H (ppm)	4.20, dd	4.35, 4.66, dd	4.67, 4.41
<sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> (Hz)	3.49	3.21, 4.28	3.20, 4.41
<sup>13</sup> C-NMR Daten (100 MHz, THF-d <sub>8</sub> , -20 °C) (ppm)			
CO	256.1	254.0	254.1, 250.2
Cp	101.5	101.5, 100.7	101.1, 100.3
C(5)	116.6	112.9	116.5, 113.5
C(6)	111.3	111.7, 113.7	111.9, 109.8
C(7)	91.7	93.3, 88.5	93.1, 88.8
IR-Daten (KBr) (cm <sup>-1</sup> )			
CO	1648	1638	1641
NO	1577	1600	1590

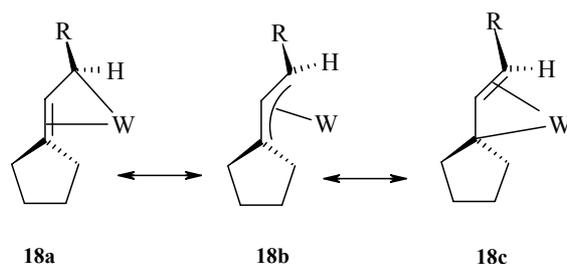


Abbildung 25. Die mesomere Strukturen für einen  $\eta^3$ -Allyl-Liganden.

**Röntgenstrukturanalyse des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes 18:** Geeignete Einkristalle wurden aus einer Pentanlösung der Verbindung **18** bei 4 °C gezüchtet. Die kristallografischen Daten sind in der Tabelle E.1.1 (Abschnitt E dieser Arbeit) zusammengefasst. Der ORTEP Plot der Verbindung **18** ist in der Abbildung 27 zusehen.

Zu den wichtigsten strukturellen Eigenschaften des Komplexes **18** gehört die Anwesenheit des  $\eta^3$ -Allyl-Liganden. Die  $\eta^3$ -Allyl-Komplexe sind in den letzten Jahren viel studiert worden.<sup>[50]</sup> Ein  $\eta^3$ -Allyl-Ligand kann als *endo*- oder *exo*-Isomere, angesichts der Orientierung des zentralen Kohlenstoffatoms des  $\eta^3$ -Allyl-Liganden zu einem vordefinierten Referenzliganden an dem Metallzentrum, vorliegen. Bei dem *exo*-Isomer schaut der C2 des Allylsystems zu dem Referenzligand (hier Cp Ligand) hin, bei dem *endo*-Liganden zeigt dieser in der Gegenrichtung an (Abbildung 26).<sup>[51]</sup>

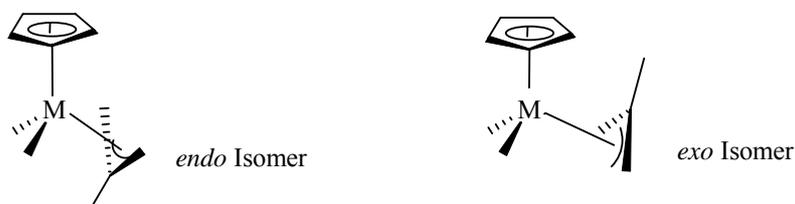
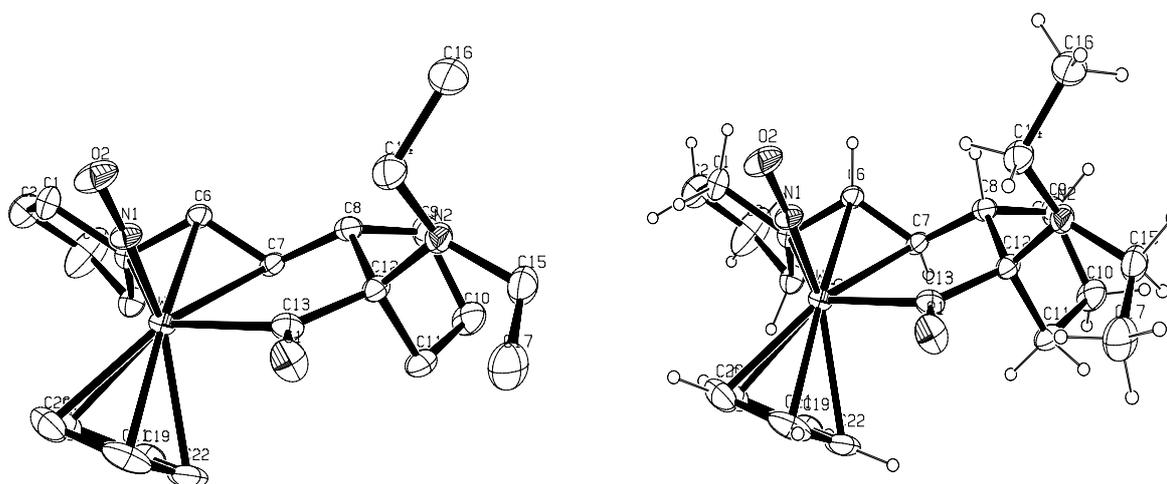


Abbildung 26. Definition der *Endo*- und *Exo*-Isomerie beim  $\eta^3$ -Allyl-Liganden.

Bei dem  $\eta^1$ -Acyl-Komplex **18** nimmt der  $\eta^3$ -Allyl-Ligand eine *endo*-Stellung zum Cyclopentadienyl-Liganden an. Der  $\eta^3$ -Allyl-Ligand setzt sich aus den Kohlenstoffatomen C7, C6 und C5 (Abbildung 23) zusammen. Die Bindungslängen C5-C6 und C6-C7 sind fast gleich (1.421 bzw. 1.427 Å). Die C-C-C Bindungswinkeln des  $\eta^3$ -Allyl Fragmentes deuten auf der  $sp^2$ -Hybridisierung dieser Kohlenstoffatomen an: C8-C7-C6, 120.39(19)°; C5-C6-C7, 119.2°; C4-C5-C6, 118.7(2)°. Die *anti*-Stellung der Protonen, sowie die *endo*-Position des  $\eta^3$ -Allyl-Liganden, lässt sich ebenfalls aus den entsprechenden Torsionswinkeln entnehmen.



**Abbildung 27.** ORTEP Plot des Komplexes **18** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt. Die Protonen wurden für Übersichtlichkeit nicht nummeriert. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen): W(1)-N(1) 1.758(6), W(1)-C(13) 2.215(4), W(1)-C(6) 2.292(4), W(1)-C(5) 2.293(4), W(1)-C(7) 2.337(4), N(2)-C(12) 1.478(9), O(1)-C(13) 1.200(7), C(7)-C(6) 1.421, C(7)-C(8) 1.484(5), C(6)-C(5) 1.427, C(13)-C(12) 1.562(8), N(1)-W(1)-C(13)-85.7(2), C(6)-W(1)-C(5) 36.27(6), C(6)-C(7)-C(8) 120.39(19), C(7)-C(6)-C(5) 119.2, C(6)-C(5)-C(4) 120.6(2), C(6)-C(5)-C(1) 116.8(2), O(1)-C(13)-C(12) 118.2(5), O(1)-C(13)-W(1) 119.2(4).

Die W-C5 und W-C6 Bindungen sind gleich lang, nämlich 2.297(2) Å, die mit den in der Literatur berichteten Werten für  $\eta^3$ -Allyl Komplexe übereinstimmen.<sup>[52]</sup> Dabei ist die Bindung des anderen  $\eta^3$ -Allyl Terminus zum Wolframatom leicht länger [2.337(4) Å] und verdeutlicht nochmals die leichte  $\eta^3 \rightarrow \sigma, \eta^2$  Verzerrung des  $\eta^3$ -Allyl-Fragmentes. Die relativ lange Bindungslänge des W-C(O) von 2.215(4) Å deutet auf einer W-C-Einfachbindung hin und der Winkel C12-C13-W (122.5°) beweist zusätzlich die Existenz des  $\eta^1$ -Acyl-Liganden.

**Ein Vorschlag zur Entstehung des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes 18:** Der nucleophile Angriff des  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Enamins **14b** an dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Vinylcarben-Komplexes **16a** führt zur Bildung des intermediären Zwitterions **18a**. An der Stelle der erwarteten Ringbildung zu einem Metallacyclobutan-Derivativen und seine anschließende Cycloreversion zum Metatheseprodukt, dem Aminocarben-Komplex **18c**,<sup>[53]</sup> führt der nucleophile Angriff des Kohlenstoffatoms der Carbonyl Gruppe an dem Kohlenstoffatom der Iminum-Funktionalität zum beobachteten  $\eta^1$ -Acyl-Komplex **18** (Abbildung 28).

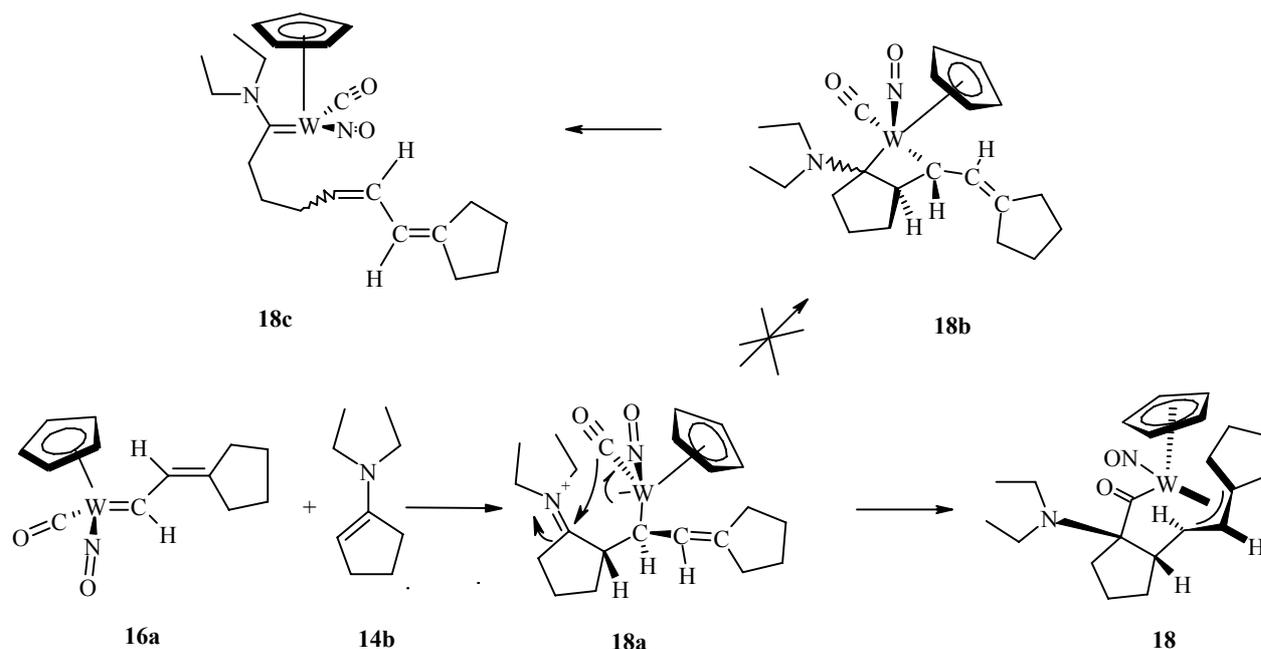


Abbildung 28. Der postulierte Reaktionsweg für die Bildung des Komplexes **18**.

Da der Vinylcarben-Komplex **16a** selbst aus der Reaktion von dem Vinylidenkomplexes **10** mit dem Enamin **14a** dargestellt wird, erschien es sinnvoll die Möglichkeit einer direkten Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit einem Überschuss vom Enamin **14a** zu prüfen, um somit den Aufwand der Isolierung und Reinigung des Vinylcarben-Komplexes **16a** zu vermeiden.

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass tatsächlich die Ein-Topf-Reaktion des Vinylidenkomplexes **10** mit Enamin **14a** in THF bei Raumtemperatur eine saubere und einfachere Methode für die Synthese des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexen **19** (83%) darstellt (Abbildung 29).

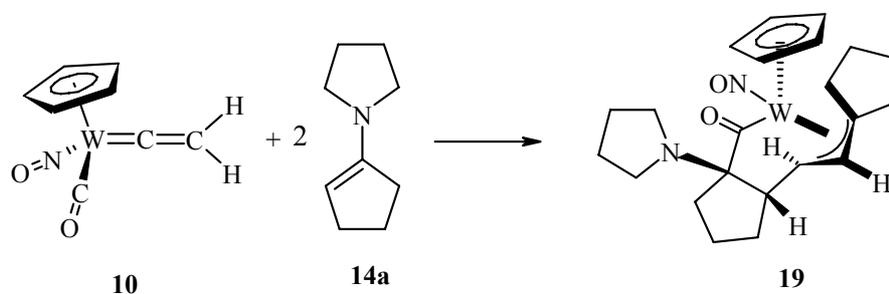


Abbildung 29. Die Ein-Topf-Reaktion zur Darstellung der Verbindung **19**.

#### 1.4 Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit dem Enamin **14b**

Analog zur Darstellung der Verbindung **19**, wurde für eine Ein-Topf-Synthese der Verbindung **18**, das Enamin **14b** mit dem Vinyliden Komplex **10** in THF umgesetzt. Nach 40 Minuten trat die vollständige Farbänderung zum hellrot auf. Überraschenderweise zeigte die chemische Analyse des Rohproduktes, dass der erwartete Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex **18** nur als ein Nebenprodukt entstanden war. Das Hauptprodukt der Reaktion wurde auf der Grundlage der analytischen und spektroskopischen Standardmethoden als der  $\eta^2$ -Alkenkomplex **21** identifiziert. Die Zuordnung der postulierten Struktur wurde auch mittels der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Das Verhältnis der Verbindungen **18** und **21** in dem Rohprodukt war 1:7 (Abbildung 30).

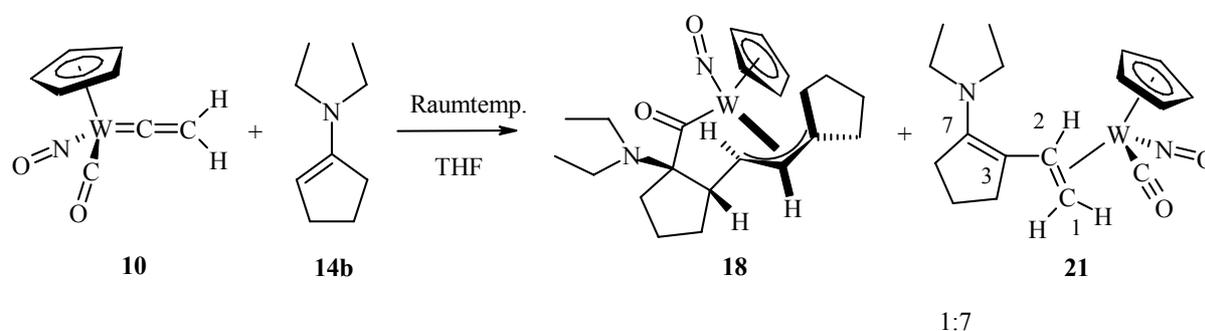
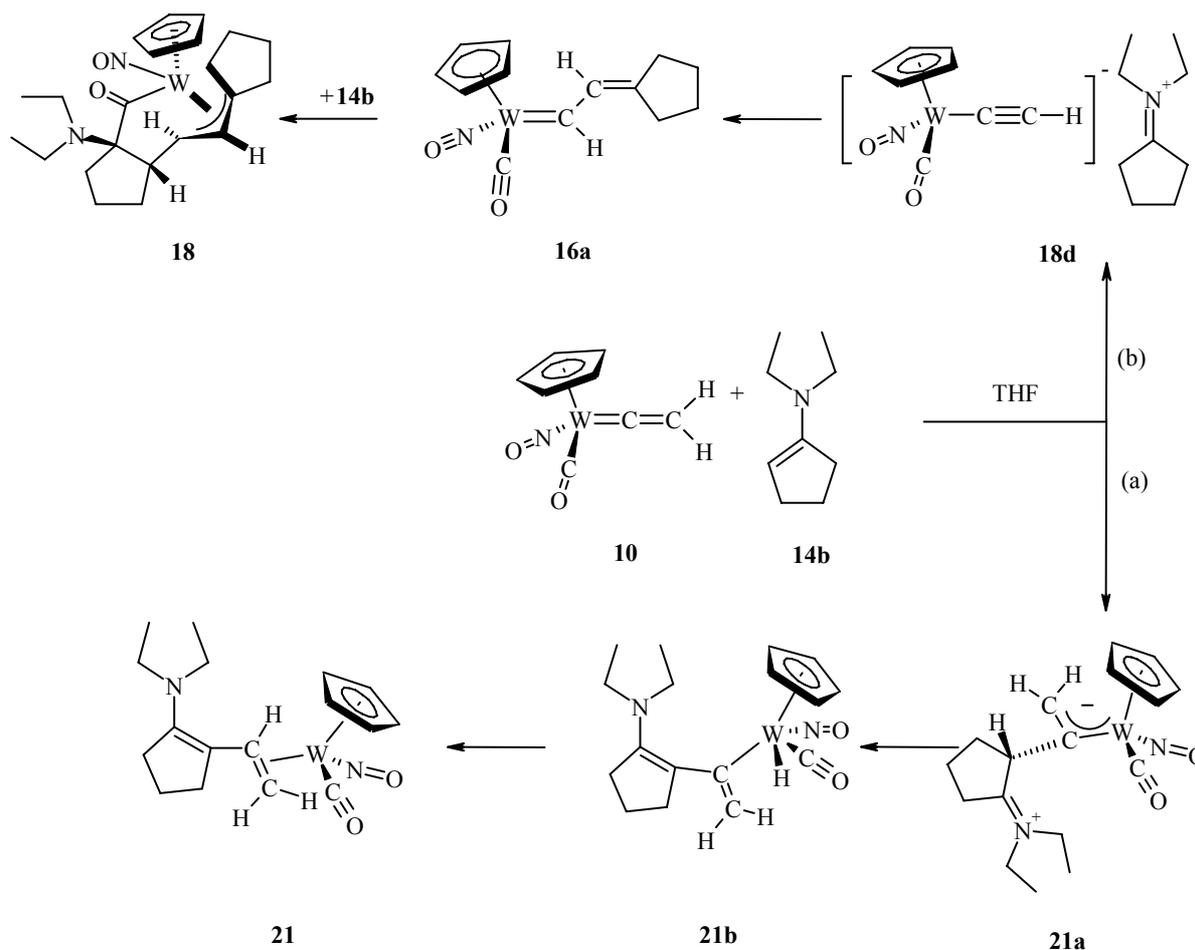


Abbildung 30. Die Reaktion von der Verbindung **10** mit dem Enamin **14b** in THF.

Das IR-Spektrum der Verbindung **21** zeigt eine Carbonyl Bande bei  $1952\text{ cm}^{-1}$  und eine bereite Nitrosyl Bande bei  $1571\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Daten der Verbindung **21** stimmen mit den Daten der in der Literatur beschriebenen  $\eta^2$ -Olefin-Komplexe überein.<sup>[54]</sup> Bei dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur) der Verbindung **21** erscheint das Cp-Signal bei  $\delta$  5.66 ppm und das Methinproton (C2) zeigt eine Dublett von Dublett bei  $\delta$  4.36 ppm. Dabei wird dieses Proton durch die Methylenprotonen des C1 mit Kupplungskonstanten  $^3J_{\text{H-Hcis}} = 9.1$  und  $^3J_{\text{H-Htrans}} = 12.3$  Hz gespalten. Die Methylenprotonen der Diethylamino-Gruppe sind chemisch verschieden und erscheinen als zwei Multipletts bei  $\delta$  2.85 und 2.87 ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum erscheinen die Signale für die Carbonylgruppe bei  $\delta$  223.5 ppm, die Signale für C7 und C3 bei  $\delta$  143.1 und 139.3 ppm und das Cp Signal bei 95.6 ppm. Die Signale für C1 und C2 liegen bei  $\delta$  30.1 und 39.9 ppm, wobei die Zuordnung des Letzteren mit der Hilfe des deuterierten Derivaten der Verbindung **21** geschieht, wie es später beschrieben wird.

**Eine mechanistische Betrachtung der Entstehung des Komplexes 21:** Im Gegensatz zu den Enaminen mit einem Pyrrolidin Ring, zeigt das Enamin **14b** in der Reaktion mit dem Vinylidenkomplex **10** ein anderes Reaktivitätsmuster (Abbildung 31). Das Enamin **14b** reagiert einmal als ein C-Nucleophil, was zu der Bildung der Verbindung **21** führt (Reaktionsweg a, Abbildung 31). Der nucleophile Angriff des Enamins **14b** an dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Vinylidenkomplexes **10** bildet das Zwitterion **21a**. Die Migration des Protons an dem C3-Kohlenstoffatom zum elektronreichen und basischen Metallzentrum führt zur Bildung des Metallhydrids **21b**. Durch die anschließende reduktive Eliminierung entsteht der  $\eta^2$ -Alkenkomplex **21**. Der zweite Reaktionsweg basiert auf der basischen Eigenschaft des Enamins **14b**, welcher den Anlass zur Bildung des Nebenprodukts **18** gibt (Reaktionsweg b, Abbildung 31). Die Säure-Base Reaktion führt über das Ionenpaar-Aggregat **18d**, zur Bildung des Vinylcarben-Komplexes **16a**. Dieser reagiert dann mit dem noch vorhandenen Enamin **14b** zum Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex **18**.



**Abbildung 31.** Der vorgeschlagene Mechanismus für die Reaktion des Enamins **14b** mit dem Komplex **10** in THF.

Um die Bildung der Verbindung **18** zu unterdrücken, kann die Polarität der Reaktionslösung herabgesetzt werden, denn dadurch wird die Aggregatbildung **18d** ungünstig. Das Durchführen der Reaktion in Diethylether ergibt quantitativ die Verbindung **21**.

Als weiterer Hinweis zur Strukturbestätigung wurde der deuterierte Vinylidenkomplex **10b** dargestellt und mit dem Enamin **14b** in Diethylether zum Wolframkomplex **22** umgesetzt (Abbildung 32).

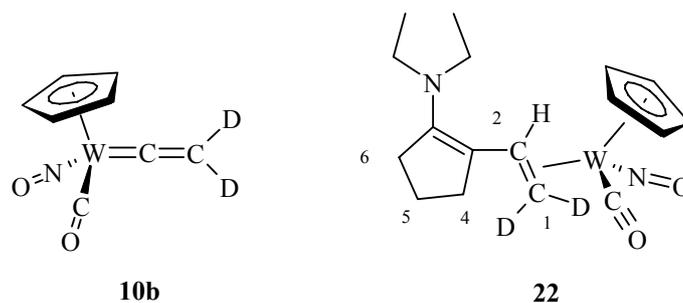
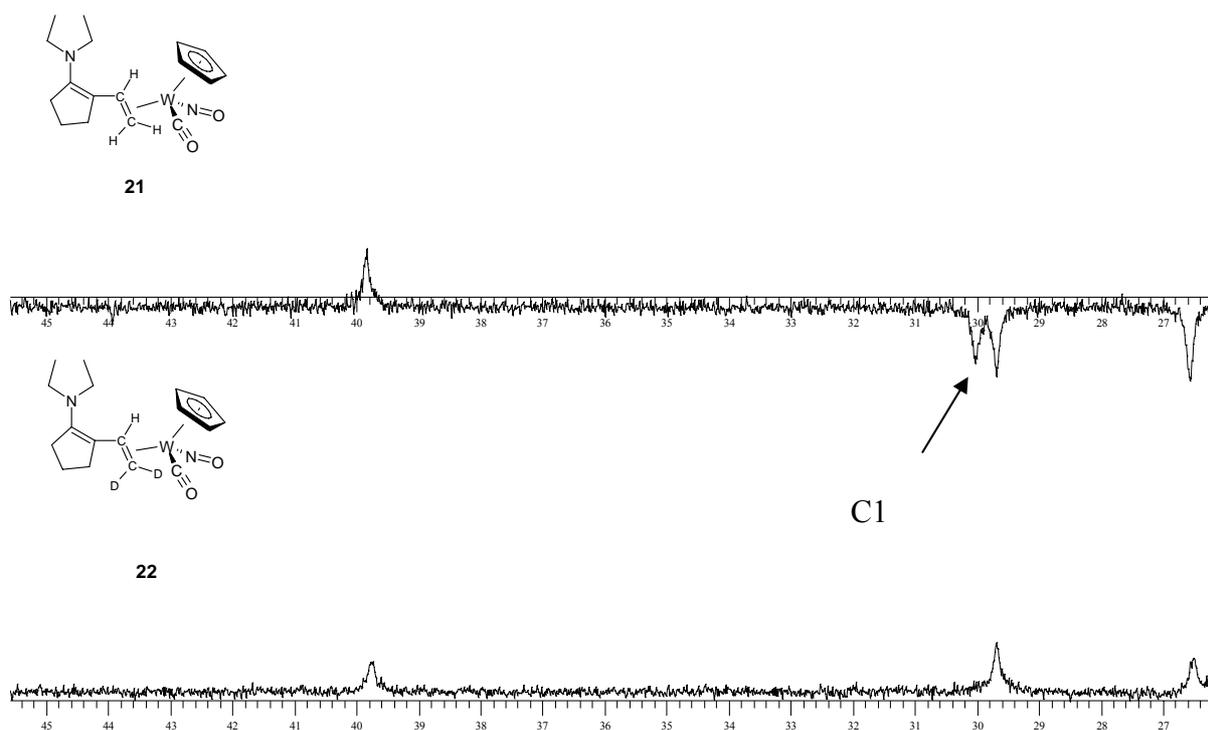


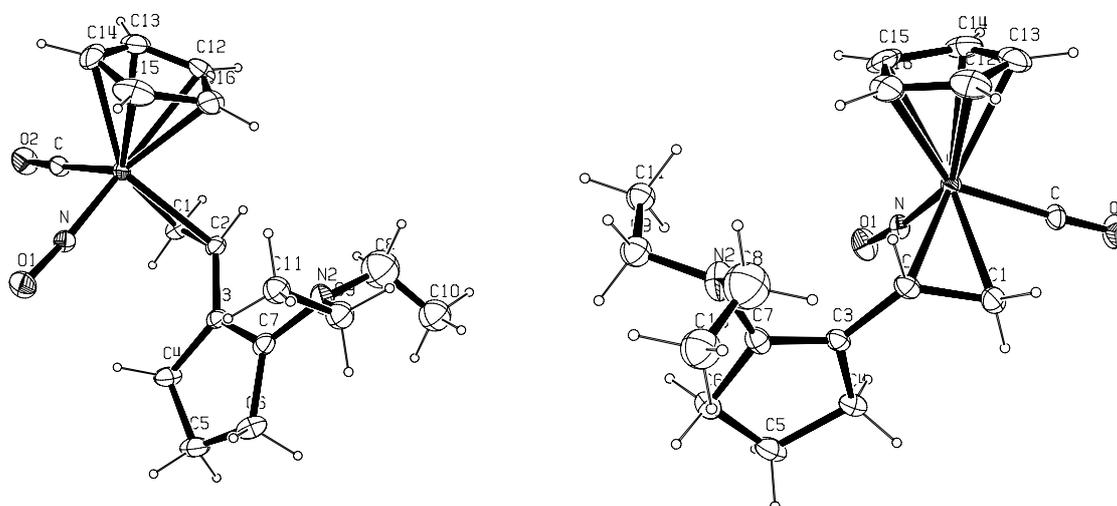
Abbildung 32.

In dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **22** wird das, dem Methinproton am Kohlenstoffatom C2 zugeordnete Dublett von Dublett, zu einem Singulett reduziert. In dem DEPT Spektrum der Verbindung **21** werden die vier Methylenkohlenstoffatome- C1, C4, C5 und C6- bei  $\delta$  30.1, 29.8, 26.7 und 21.2 ppm beobachtet. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum des deuterierten Komplexes **22** weist in diesem Bereich jedoch nur drei Signale bei  $\delta$  29.8, 26.7 und 21.2 ppm auf. Daher kann die Absorption bei  $\delta$  30.1 ppm dem C1 zugeordnet werden, denn diese wird durch die beiden Deuteriumatome zu einem Quintett aufgespaltet und wird wegen geringer Intensität nicht mehr detektiert (Abbildung 33).

**Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 21:** Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalyse wurden aus Ether bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gezüchtet. Die kristallografische Daten sind in der Tabelle E 2.2 zusammengefasst. Der ORTEP Plot der Verbindung **21** ist in der Abbildung 34 wiedergegeben.



**Abbildung 33.** Hochfeld-Ausschnitt des DEPT-Spektrums der Verbindung **21** (oben) und des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums der Verbindung **22** (unten).



**Abbildung 34.** ORTEP Plot von dem Komplex **21** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen): W-N 1.786(7), W-C 1.972(6), W-C(1) 2.270(7), W-C(2) 2.286(6), W-C(14) 2.298(8), C(16)-C(12) 1.327(18), C(1)-C(2) 1.393(11), C(2)-C(3) 1.467(10), C(3)-C(7) 1.3069(10), C(7)-N(2) 1.449(11), C(7)-C(6) 1.515(12), C-W-C(1) 74.1(3), C(1)-W-C(2) 35.6(3), C(2)-C(1)-W 72.8(4), C(1)-C(2)-C(3) 124.5(7), C(1)-C(2)-W 71.6(4), C(3)-C(2)-W 117.1(4), C(7)-C(3)-C(2) 126.2(7), C(7)-C(3)-C(4) 111.1(7), C(2)-C(3)-C(4) 122.5(7), C(3)-C(7)-N(2) 124.3(8).

### 1.5 Schlussfolgerung

In diesem Abschnitt wurde die Reaktion der Vinylcarben Komplexe **16a-b** mit dem Enamin **14a** untersucht. Es wurde anstelle der erwarteten Metathese Reaktion, eine Addition des Enamins an dem Vinylcarben-Komplex zu den Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexen **18-20** beobachtet (Abbildung 23 und 28). Eine Ein-Topf-Reaktion des Vinylidenkomplexes **10** mit einem Überschuss an dem Enamin **14a** in THF führt ebenso zur Bildung der Verbindung **19**. Anderes verhält sich das Enamin **14b** bei der Reaktion mit der Verbindung **10**. Dieses Enamin zeigt zwei verschiedene Reaktivitätsmuster (Abbildung 31):

(a) Es reagiert als eine Base und bildet das Ionenpaar **18d**, das nach einer Mannich-Typ-Alkylierung und anschließenden Retro-En-Reaktion zur Bildung des Vinylcarben-Komplexes **16a**, mit dem Überschuss vom Enamin zum Nebenprodukt dieser Reaktion, nämlich der Verbindung **18** führt,

(b) Hauptsächlich reagiert das Enamins **14b** als ein Nucleophil mit dem Vinylidenkomplex **10** zur Alkylierung der Verbindung **10** an dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Die nachfolgende Protonumlagerung und reduktive Eliminierung führt zu dem  $\eta^2$ -Alken-Komplex **21**.

## 2 Darstellung des $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes des Wolframs

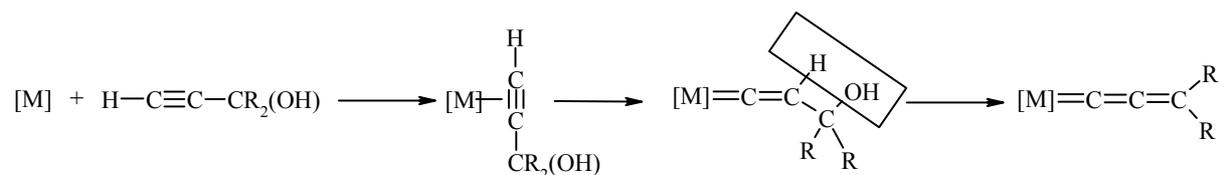
### 2.1 Vormerkungen

Die Allenylidenkomplexe  $[L_nM]=C=C=CR^1R^2$  gehören als nicht gesättigte Carben-Derivaten, zu der Gruppe der Kummulenkumplexe  $\{[ML_n]=C(=C)_n=CR^1R^2, n>0\}$ . Das Interesse an diesen Verbindungen ist in vergangenen Jahren gewachsen.<sup>[55]</sup> Die Forschungen beschränken sich in zwei Bereichen der Materialwissenschaften und der organischen Synthese.

Im Bereich der neuen Materialien sind die Allenylidenkomplexe von Interesse, weil sie eine mit einem Metall verbundenen sp-hybridisierten Kohlenstoffkette enthalten. Diese strukturelle Eigenschaft weist sie als interessante Stoffe unter anderem für die molekulare Drähte der allgemeinen Konstitution  $M=C(=C)_n=C=M$  auf.<sup>[56]</sup>

Die Anwendung der Allenylidenkomplexe in der Synthese beruht auf der alternierenden Anordnung der elektrophilen und nucleophilen Zentren in diesen Systemen. In den Allenylidenkomplexen sind  $C_\alpha$  und  $C_\gamma$  elektrophil und  $C_\beta$  nucleophil. Diese Reaktivitätsmuster ermöglichte in den letzten Jahren die Einsetzung der Allenylidenkomplexe als Wertvolle "Building-Blocks" für verschiedene Synthesen. Beispielsweise die Umsetzung von *in situ* hergestelltem Ruthenium-Allenylidenkomplex mit Phenolen führt zu 1H-Benzopyrane.<sup>[57]</sup> Andere Variationen dieser Reaktion sind für die Synthese von anderen Heterocyclen benutzt worden.<sup>[58]</sup> Manche Allenylidenkomplexe sind ebenfalls als Vorstufe für Ringschlussmetathese-Katalysatoren eingesetzt worden.<sup>[59]</sup>

Die Darstellung der ersten Allenylidenkomplexe wurden von *E.O.Fischer*<sup>[60]</sup> und *Berke*<sup>[61]</sup> berichtet. Die allgemeine Methode zur Darstellung dieser Verbindungen, beruht inzwischen auf den Arbeiten von *J.P.Selegue*,<sup>[62]</sup> der durch Aktivierung von Propargylalkoholen erstmals einen direkten und einfachen Zugang zu diesen Verbindungen vorstellte. Dabei wird durch die Koordination eines geeigneten Propargylalkohols zunächst ein  $\eta^2$ -Alkinkomplex gebildet, der dann zu einem Vinylidenkomplex sich umlagert. Dieser Komplex wird anschließend – spontan oder im Gegenwart von Lewis-Säuren – unter Bildung von einem Allenylidenkomplex dehydratisiert (Abbildung 35).<sup>[63]</sup>



**Abbildung 35.** Allgemeine Methode zur Darstellung eines Allenylidenkomplexes.

Als eine andere Variante wird ein  $\eta^2$ -Alkinkomplex, der eine Estergruppe enthält, in einem  $\eta^1$ -Acetylidkomplex überführt. Addition von Lithiumorganylen und anschließende Protonierung und Dehydratisierung führt zum gewünschten Produkt (Abbildung 36).<sup>[64]</sup>

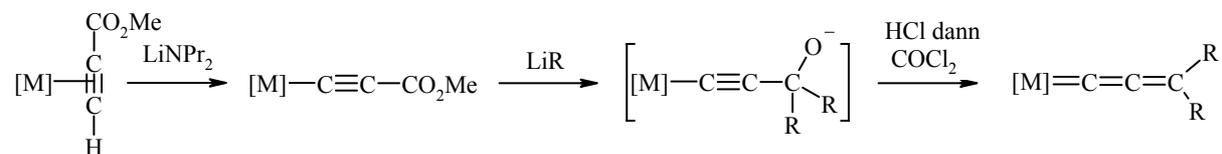


Abbildung 36.

## 2.2 Versuche zur Darstellung eines $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes des Wolframs

Wie es im ersten Abschnitt beschrieben wurde, kommt es im Laufe der Reaktion eines Iminiumsals mit dem  $\eta^1$ -Acetylidkomplex **10a** zur Bildung eines intermediären Vinylidenkomplexes **15**, der eine Retro-En-Reaktion eingeht. Gelingt es die Retro-En-Reaktion zu unterbinden, dürfte das Abspalten eines Amins aus diesem Intermediat zur Bildung eines Allenylidenkomplexes führen (Abbildung 37, Reaktionsweg b).

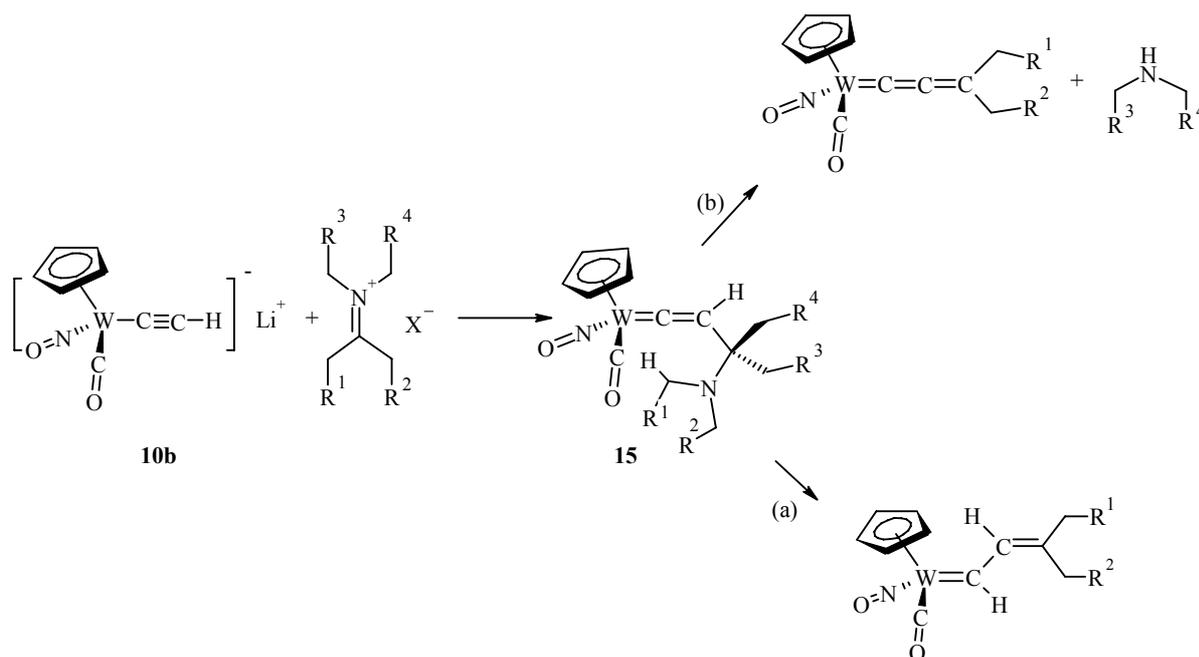


Abbildung 37. Mögliche Synthese-Strategie für die Darstellung eines Allenylidenkomplexes des Wolframs.

Im Rahmen dieser Untersuchungen zur Darstellung eines Allenylidenkomplexes wurden folgende Versuche durchgeführt.

**Reaktion des  $\eta^1$ -Acetylidkomplexes **10a** mit dem Iminiumsals **23a**:** Die Umsetzung des Iminiumsals **23a** mit einer Lösung von dem Acetylidkomplex **10a** in THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$

ergab nach der Aufarbeitung und Umkristallisierung des Rohproduktes lediglich die Verbindung **24** mit 53% Ausbeute (Abbildung 38).

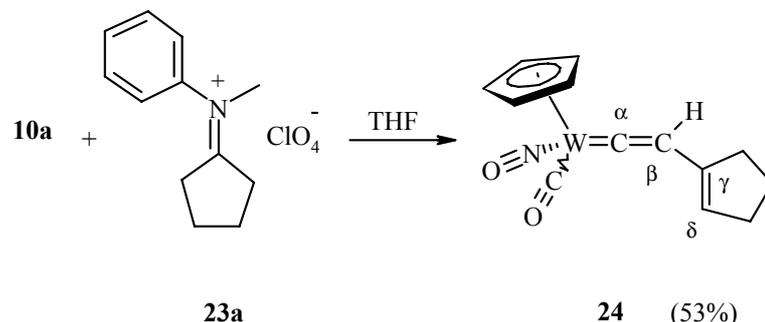


Abbildung 38. Darstellung des Vinylidenkomplexes **24**.

Der Vinylidenkomplex **24** besteht wie alle anderen Vinylidenkomplexe aus zwei Diastereomeren, die ein Verhältnis von 4:5 zu einander haben. Das IR Spektrum dieser Verbindung zeigt eine Carbonyl Absorption bei  $2007\text{ cm}^{-1}$ . In dem  $^1\text{H-NMR}$  erscheint das Proton an dem  $\text{C}_\beta$  als eine Singulett bei  $\delta\ 6.6\text{ ppm}$ . Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigt die Absorptionen bei  $\delta\ 346.9$  und  $346.5\text{ ppm}$  für  $\text{C}_\alpha$  und  $128.5$  und  $128.2\text{ ppm}$  für  $\text{C}_\beta$ . Die Zuordnung der Absorption wurden auch durch  $\text{C}_\beta\text{H-COSY}$  und DEPT Spektren belegt. Diese Spektraldaten stimmen mit den spektroskopischen Eigenschaften der schon vorher beschriebenen Vinylidenkomplexe des Wolframs überein.

### Ein Vorschlag zum mechanistischen Ablauf der Bildung vom Vinylidenkomplex

**24a**: Der entstandene Vinylidenkomplex **24a** eliminiert, wie erhofft, zuerst ein Amin Molekül und bildet den Allenylidenkomplex **24b** (Abbildung 39).

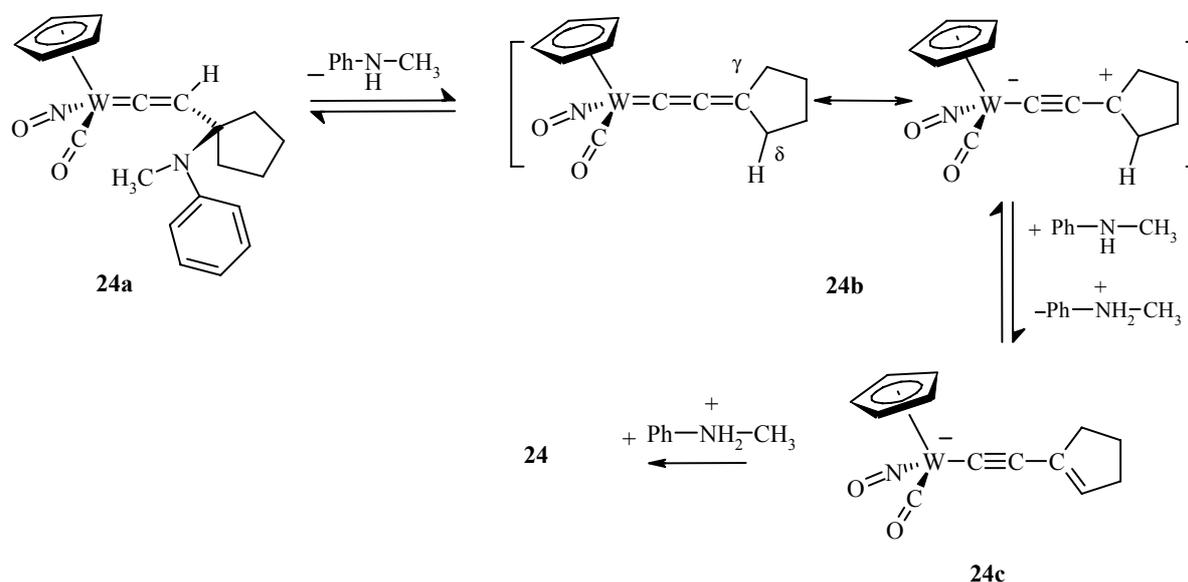
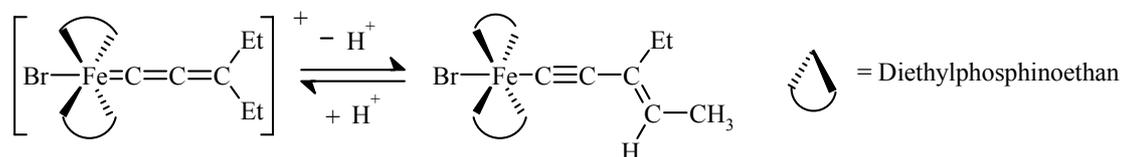


Abbildung 39. Der postulierte Mechanismus für die Bildung der Verbindung **24**.

Das Proton an dem  $C_\delta$  ist aufgrund der abgebildeten mesomeren Struktur acide. Deswegen kann die anwesende Base das Proton abspalten und den  $\eta^1$ -Acetylidkomplex **24c** bilden, der noch mal an  $C_\beta$  unter Bildung der Verbindung **24** protoniert wird.

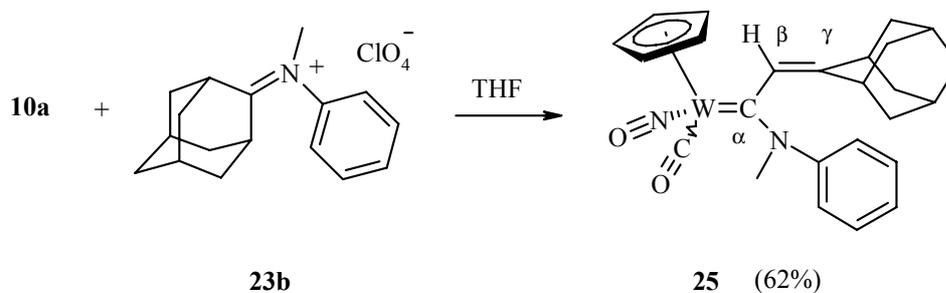
Der saure Charakter der  $C_\delta$ -H ist schon für andere Allenylidenkomplexe, wie z.B. der unten stehenden Eisenderivat, in der Literatur beschrieben worden (Abbildung 40).<sup>[65]</sup>



**Abbildung 40.** Isomerisierung von dem Allenylidenkomplex zum Vinylvinyliden-Komplex.

Um die Isomerisierung des Allenylidenkomplexes in einem Vinylidenkomplex zu unterbinden, wurde das Iminiumsalz **23b** mit einem Adamantanrest dargestellt.

**Die Reaktion des  $\eta^1$ -Acetylidkomplexes **10a** mit dem Iminiumsalz **23b**:** Zu der grünen Lösung des  $\eta^1$ -Acetylidkomplexes **10a** wurde das Iminiumsalz **23b** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  addiert. Nach dem die grüne Farbe verschwunden war, wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Die Umkristallisierung des Rohprodukts ergab die orangen Kristalle des Aminocarben-Komplexes **25** mit einer Ausbeute von 62% (Abbildung 41).

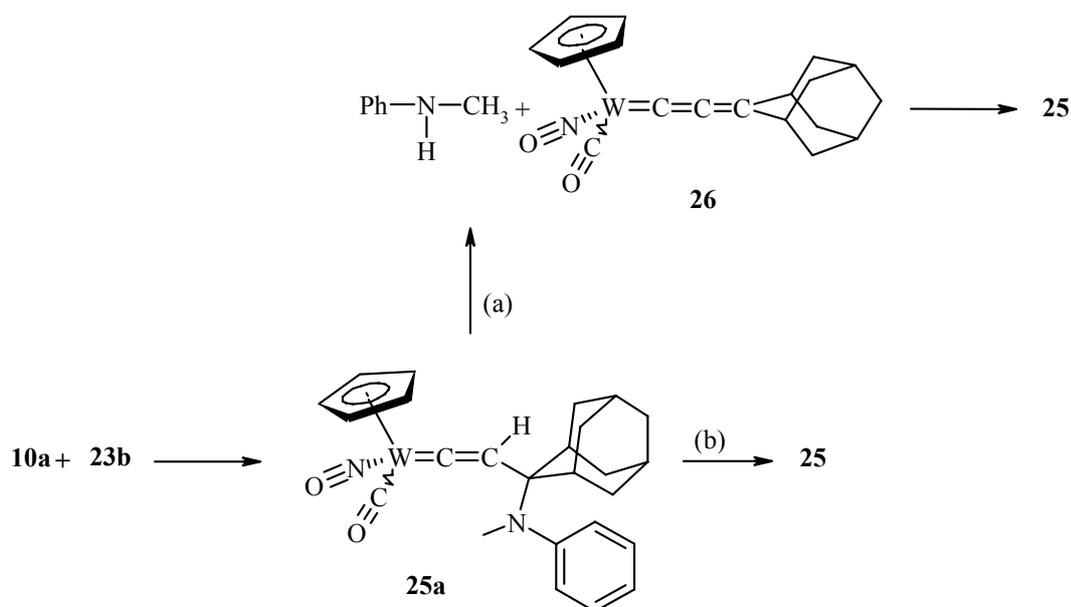


**Abbildung 41.** Darstellung des Aminocarben-Komplexes **25**.

Das IR-Spektrum der Verbindung **25** zeigt eine NO-Absorption bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  und eine Carbonyl-Absorption bei  $1903\text{ cm}^{-1}$ , die für die Aminocarben-Komplexe charakteristisch ist.<sup>[35]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **25** zeigt unter anderem das Proton an dem  $C_\beta$  bei  $\delta\ 6.0\text{ ppm}$ . Die charakteristischen Signale im  $^{13}\text{C-NMR}$  sind die Absorptionen für  $C_\alpha$  ( $\delta\ 263.8\text{ ppm}$ ), CO ( $\delta\ 231.9\text{ ppm}$ ).

**Eine mechanistische Betrachtung für die Bildung des Aminocarben-Komplexes **25**:** Die Reaktion von **10a** mit dem Iminiumsalz **23b** führt zur Bildung des intermediären

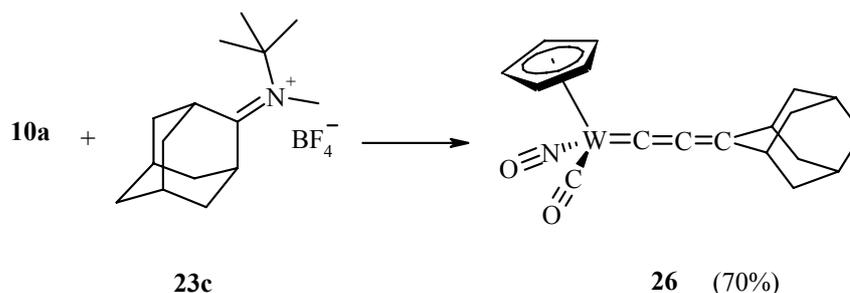
Vinylidenkomplexes **25a**. Für die Bildung der Verbindung **25** aus dem Komplex **25a** sind zwei Reaktionswege möglich. Entweder eliminiert **25a** ein N-Methylanilin Molekül und bildet den Allenylidenkomplex **26**. Die nachfolgende nucleophile Addition des Amins an dem Allenylidenkomplex **26** führt zur Bildung des Aminocarben-Komplexes **25** (Abbildung 42, Reaktionsweg a).



**Abbildung 42.** Möglicher mechanistischer Verlauf für die Bildung der Verbindung **25**.

Die andere Möglichkeit ist eine [1,3] Verschiebung des Stickstoffes in dem Vinylidenkomplex **25a**, die dann direkt zum Produkt führt (Abbildung 42, Reaktionsweg b). Die weiteren Untersuchungen, wie es später beschrieben wird, belegen den zweiten Reaktionsweg.

**Reaktion des  $\eta^1$ -Acetylidkomplexes 10a mit dem Iminiumsalz 23c:** Zu einer Lösung des Vinylidenkomplexes **10** wurde *n*-Butyllithium Lösung in Hexan in einem leichten Überschuss addiert. Nach dem sich der grüne  $\eta^1$ -Acetylidkomplex **10a** gebildet hatte, wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  das Iminiumsalz **23c** addiert. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich sofort zum rot. Danach wurde die Reaktionsmischung auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  aufgewärmt, die Reaktionsfarbe änderte sich langsam wieder zum grün. Nach drei Stunden war die Reaktion vollständig (Abbildung 43). Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographiert. Die Ausbeute der grünen Kristalle des Allenylidenkomplexes **26** betrug 70%.



**Abbildung 43.** Darstellung des Allenylidenkomplexes **26**.

Die Struktur der Verbindung **26** wird sowohl durch spektroskopische Methoden und Elementaranalyse, als auch durch die Reaktionen dieser Verbindung, so wie es später beschrieben wird, belegt. Das IR Spektrum der Verbindung **26** zeigt unter anderen die folgende Absorptionen,  $1960 \text{ cm}^{-1}$  für die Carbonyl Gruppe,  $1901 \text{ cm}^{-1}$  für die  $C=C=C$  Schwingung und  $1595 \text{ cm}^{-1}$  für die Nitrosyl Gruppe. In dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum erscheinen die für den Allenyliden-Ligand charakteristischen Absorptionen bei  $\delta$  274.4 ( $C_\alpha$ ), 149.0 ( $C_\beta$ ) und 183.4 ( $C_\gamma$ ) ppm. Zum Vergleich sind die physikalischen Daten von ähnlichen in der Literatur beschriebenen Allenylidenkomplexen in der Tabelle 2 zusammengefasst worden.

**Tabelle 2.** Mononukleare Allenylidenkomplexe,  $\{[\text{LnM}] = C_\alpha = C_\beta = C_\gamma R^1 R^2\}$  (a: Die Schwingung von  $C=C=C$ ).

MLn	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	IR <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )	<sup>13</sup> CNMR (ppm)			Ref <sup>[66]</sup>
				C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>	
Mn(CO) <sub>2</sub> Cp	Cy	Cy	1925	323.4	169.5	202.3	a
Mn(CO) <sub>2</sub> Cp	Ph	Ph	1909	304.5	139.8	223.3	a
W(CO) <sub>5</sub>	Tol	Tol	1927	295.0	142.9	157.6	c
Cr(CO) <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O		1938	290.6	135.1	169.3	b
Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	NEtPh	1977	240.0	150.9	129.3	d
WCp(CO)(NO) <b>(26)</b>	Adamantanyl		1906	274.4	149	183.4	

### 2.3 Die nucleophile Addition an dem Allenylidenkomplex 26.

Die mesomeren Strukturen der Verbindung 26 ordnen eine positive Ladungsdichte den Kohlenstoffatomen  $C_\alpha$  und  $C_\gamma$  zu.<sup>[67]</sup> Dementsprechend führt die Addition eines Nucleophils an dieser Verbindung entweder zur Bildung eines Carbenkomplexes (26c), oder eines Vinylidenkomplexes (26d) (Abbildung 44). Im weiteren Verlauf wurde die Reaktion der Verbindung 26 mit verschiedenen Nucleophilen untersucht.

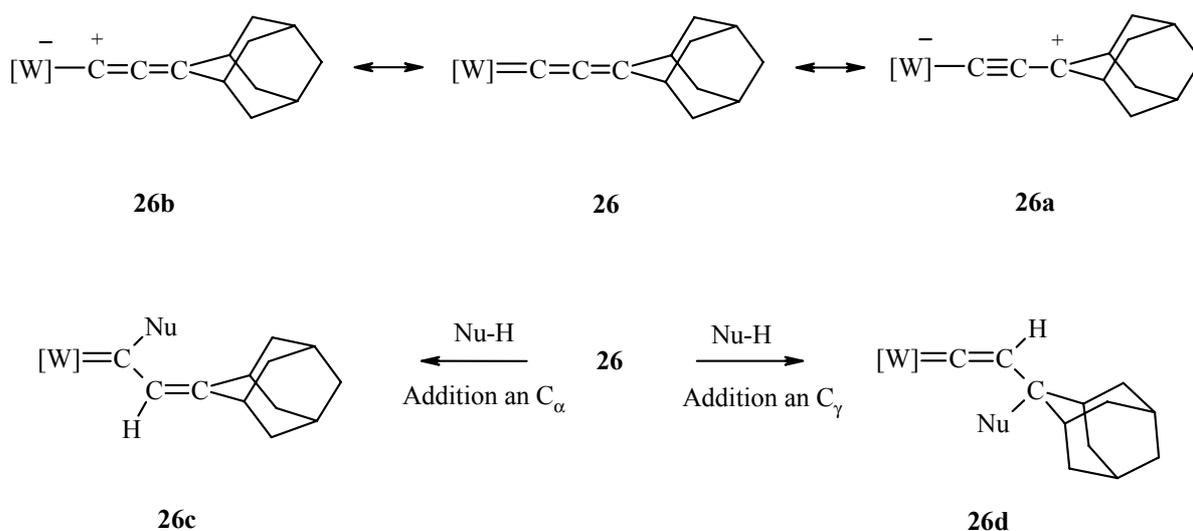
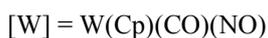


Abbildung 44. Die nucleophile Addition an dem Allenylidenkomplex.

**Umsetzung des Allenylidenkomplexes 26 mit Methanol:** Die Verbindung 26 wurde in Methanol gelöst. Nach 3 Tagen war die Reaktion vollständig und die Reaktionsmischung wurde aufgearbeitet. Die Umkristallisierung des Rohprodukts ergab die gelben Kristalle des Vinylidenkomplexes 27 mit einer Ausbeute von 53%. Wie alle andere substituierte Vinylidenkomplexe besteht die Verbindung 27 auch aus zwei Diastereomeren. Sie stehen in dem Verhältnis 4:5 zu einander (Abbildung 45).

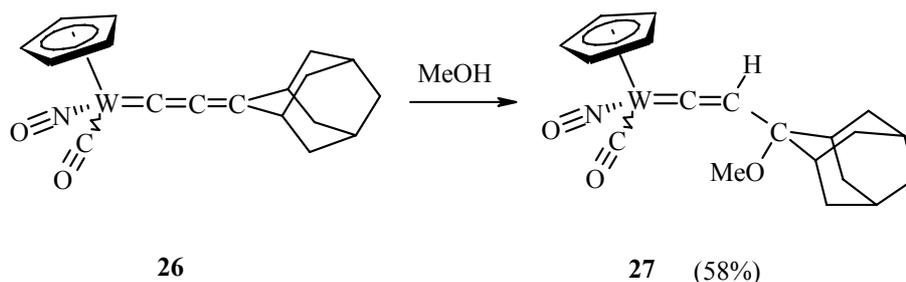


Abbildung 45. Die Reaktion vom Allenylidenkomplex 26 mit Methanol.

Die vorgeschlagene Vinylidenstruktur für die Verbindung **27** wird durch die Spektral-Daten und Elementaranalyse bestätigt. Das IR Spektrum zeigt die Absorptionen für den Carbonyl-Liganden bei 2007 und 1996  $\text{cm}^{-1}$  und für Nitrosyl-Liganden bei 1641 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ . In dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum erscheinen die Signale für  $\text{C}_\alpha$  bei 340.9 und 333.5 ppm und die Signale für  $\text{C}_\beta$  bei 131.1 und 131.2 ppm. Diese Daten stimmen mit den spektroskopischen Daten anderer Vinylidenkomplexe überein (s. Tabelle 3).

**Tabelle 3.** Vergleich der Spektroskopischen Daten der  $\eta^1$ -Vinyliden-Komplexe, **7**, **24** und **27**.

	<b>7</b>	<b>24</b>	<b>27</b>
$^1\text{H-NMR}$ , $\text{CDCl}_3$ (ppm)			
$\text{C}_\beta\text{H}$	s, 5.73, 5.69	s, 6.66, 6.60	s, 5.37, 5.34
$^{13}\text{CNMR}$ , $\text{CDCl}_3$ (ppm)			
$\text{C}_\alpha$	338.7, 338.4	346.9, 346.5	340.9, 333.5
$\text{C}_\beta$	149.0, 139.5	128.5, 128.2	131.2, 131.1
IR( KBr, $\text{cm}^{-1}$ )			
CO	1994	2007	2007, 1996

Es wurde auch versucht die Struktur der Verbindung **27** durch eine Kristallstrukturanalyse zu belegen. Leider ergaben die Kristallisationsversuche nur Zwillinge anstelle der Einkristalle. Daher ergab die Bewertung der Daten hohe R-Werte und des Weiteren könnte die Raumgruppe nicht vermittelt werden. Der ORTEP Plot der Verbindung **27** ist in der Abbildung 46 zusehen.

Die Reaktion der Verbindung **27** mit Methanol zeigte, dass die Reaktion mit dem Nucleophilen an dem  $\text{C}_\gamma$  Kohlenstoffatom des Allenylidenkomplexes stattfindet.

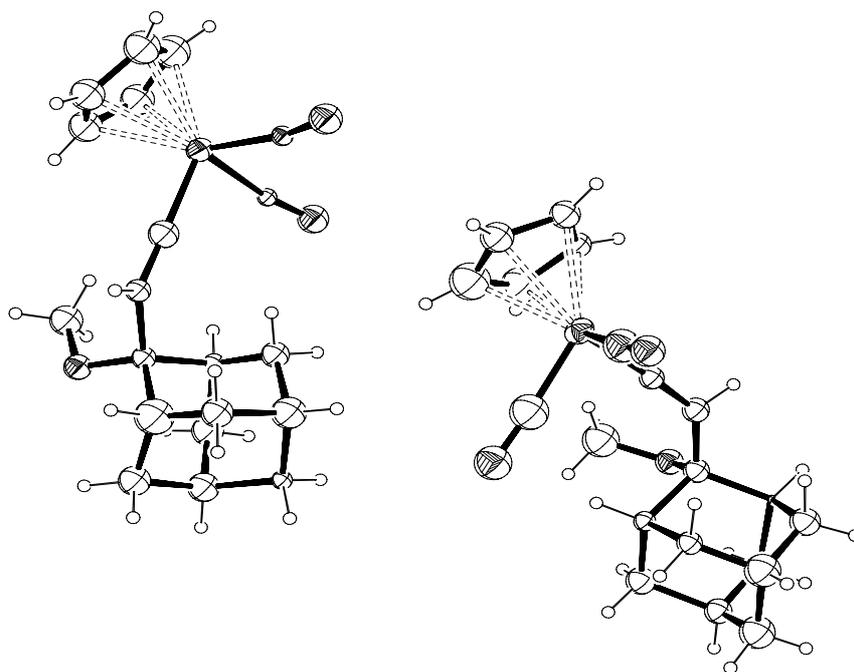


Abbildung 46. ORTEP Plot der Verbindung **27**.

**Umsetzung des Allenylidenkomplexes **26** mit Aminen:** Eine Lösung vom Pyrrolidin in THF wurde einer Lösung der Verbindung **26** in THF bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach einer kurzen Zeit änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung zum Rot. Nach der Aufarbeitung ergab die Chromatographie des Rohproduktes den Carbenkomplex **28** mit einer Ausbeute von 35%. Die anderen potentiellen Nebenprodukte konnten leider nicht identifiziert werden. Die Verbindung **28** besteht aus zwei Diastereomeren mit dem Verhältnis 8:1. Die spektroskopischen Methoden, besonderes NMR Daten, bestätigen die eindeutige Zuordnung der vorgeschlagenen Struktur der Verbindung **28** und stimmen mit den ähnlichen in der Literatur beschriebenen Strukturen.<sup>[68]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Carbenkomplexes **28** zeigt zwei Dubletten bei  $\delta$  14.20 und 8.03 ppm, mit einer Kopplungskonstante  $^3J_{\text{H-H}} = 13.29\text{ Hz}$ . Die erste Absorption gehört dem Carbenproton an dem  $\text{C}_\alpha$  und die zweite wird dem  $\text{C}_\beta$ -Proton zugeordnet. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum der Verbindung **28** zeigt auch die charakteristische Signale für Carbenkomplexe unter anderem die Absorptionen bei  $\delta$  274 ppm für  $\text{C}_\alpha$ , 138.0 und 138.6 ppm für  $\text{C}_\beta$  und 153.5 ppm für  $\text{C}_\gamma$ .

Aus mechanistischer Sicht führt die nucleophile Addition des Pyrrolidins an dem  $\text{C}_\gamma$  der Verbindung **26** zur Bildung des intermediären Vinyliden Komplexes **28b**. Dieser Komplex bildet in Folge einer Retro-En-Reaktion die Verbindung **28** (Abbildung 47).

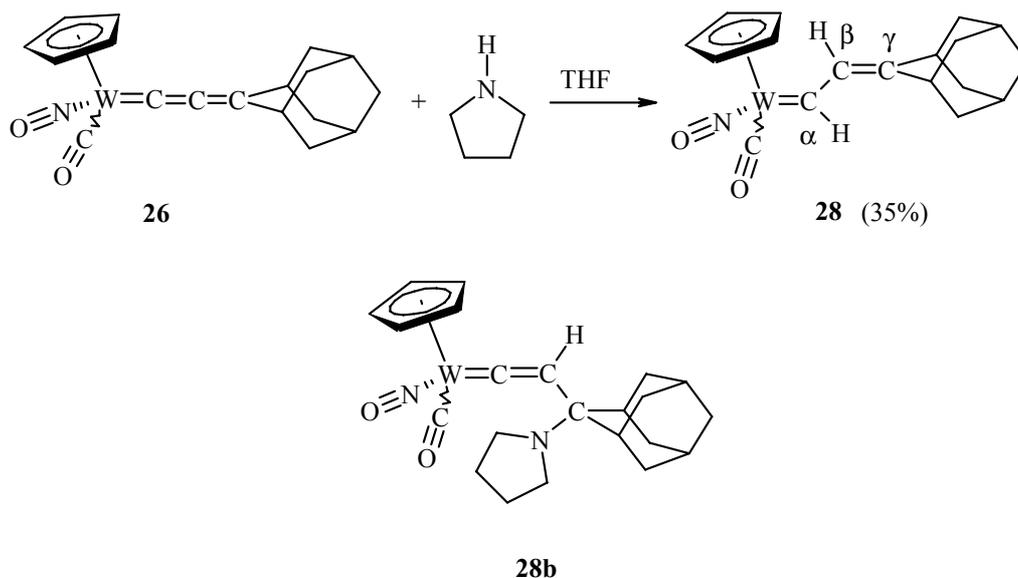


Abbildung 47. Die Reaktion des Allenylidenkomplexes mit Pyrrolidin.

Um diesen Mechanismus zu prüfen, wurde das Iminiumsalz **23d** dargestellt und mit der grünen Lösung des Acetylidkomplex **10a** umgesetzt, was eine rasche Farbänderung zum Rot zur Folge hatte. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisierung erwies sich das Produkt als Carbenkomplex **28** (61%) (Abbildung 48).

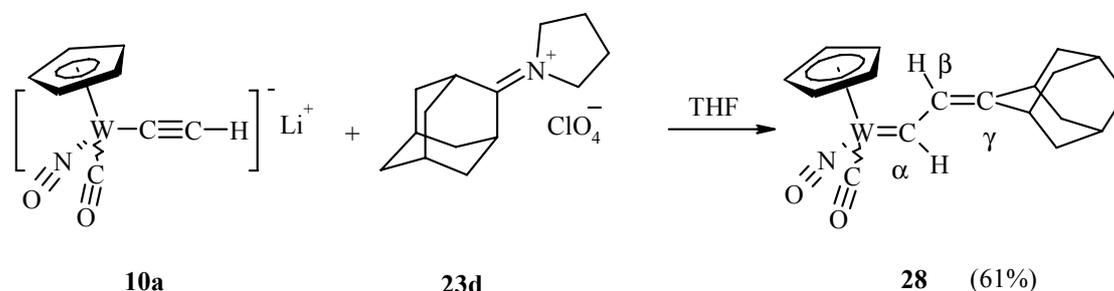


Abbildung 48. Darstellung des Carbenkomplexes **28**.

Als nächstes wurde die Reaktion der Allenylidenkomplex **26** mit N-Methylanilin untersucht. Diese Reaktion war besonders interessant. Denn es konnte den Mechanismus der Bildung des Aminocarben-Komplexes **25** aus der Reaktion vom Acetylidkomplex **10a** und das Iminiumsalz **23c** erleuchten (Abbildung 42). Da wurde postuliert, dass es entweder die Verbindung **25** durch die Reaktion des Amins mit dem gebildeten Allenylidenkomplex zustande kommt, oder durch eine direkte [1,3] Verschiebung des Amins aus dem intermediären Vinylidenkomplex **25a**.

Die Reaktion von N-Methylanilin mit einer Lösung des Allenylidenkomplexes **26** in THF zeigte keinen Umsatz. Nach zwei Tagen wurde der unreaktierte Allenylidenkomplex

quantitativ isoliert. Dieses Ergebnis zeigte, dass die Nucleophilie des N-Methylanilins für die Reaktion mit der Verbindung **26** nicht ausreicht. Daher kann die [1,3] Verschiebung des Stickstoffes in dem intermediären Vinyliden Komplex **25a** der einzige plausible Mechanismus für die Bildung der Verbindung **25** sein (Abbildung 42 Reaktionsweg b).

Die Umsetzung einer Lösung der Verbindung **26** in THF mit Diethylamin führte zu einer schnellen Änderung der Farbe der Reaktionslösung zum rot. Die Aufarbeitung des Rohproduktes und die anschließende Umkristallisierung ergab die rote Kristalle des Aminocarben-Komplexes **29** mit einer Ausbeute von 65% (Abbildung 49).

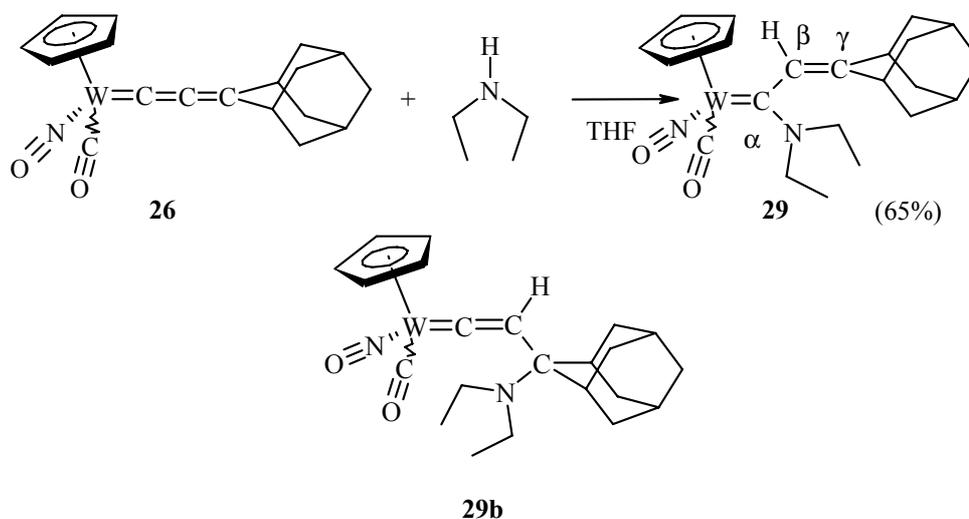


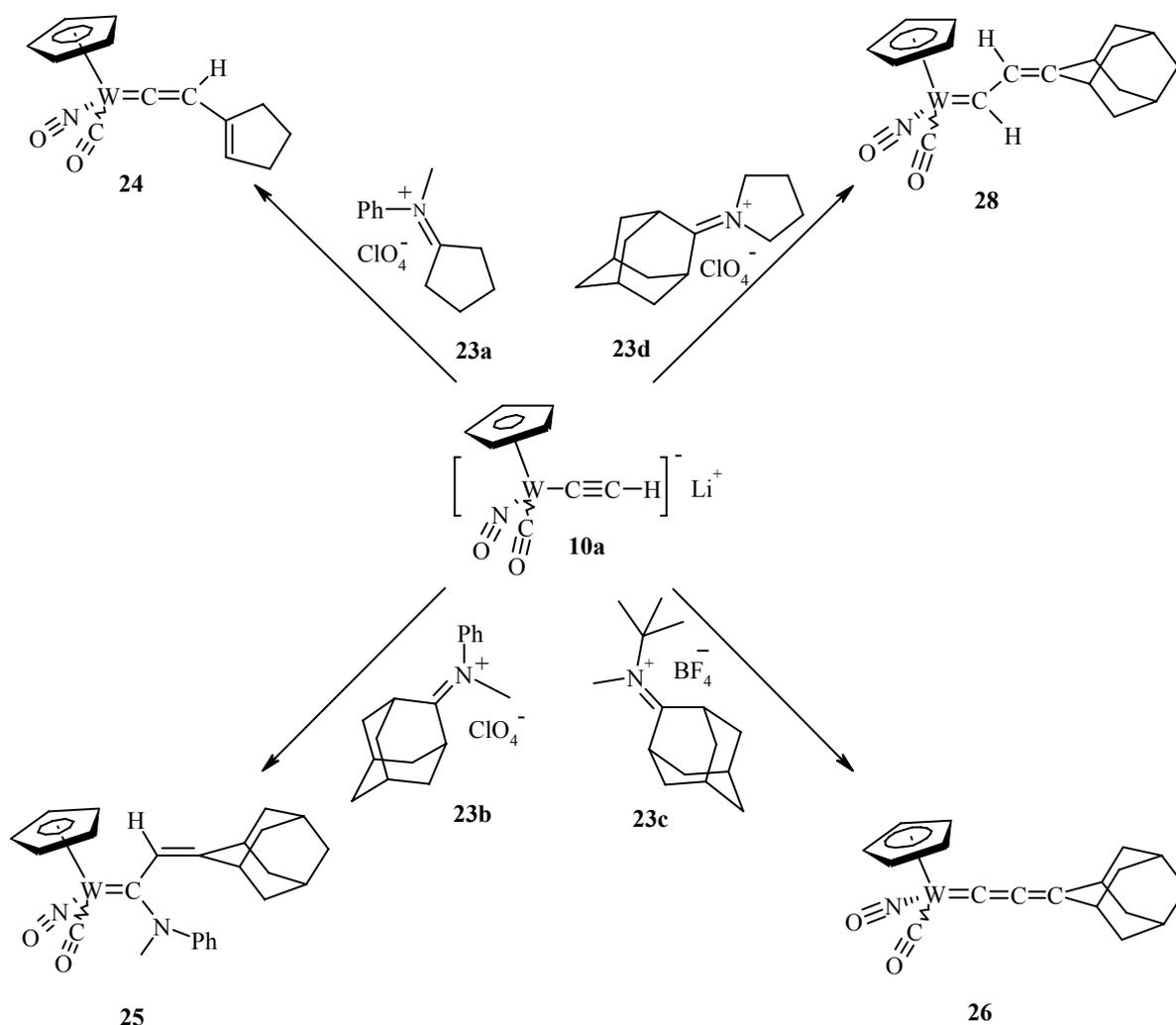
Abbildung 49. Die Reaktion der Verbindung **26** mit Diethylamin.

Die Struktur der Verbindung **29** ist eindeutig durch die spektroskopischen Daten belegt worden. Das IR-Spektrum der Verbindung **29** zeigt das charakteristische Signal der Carbonyl Gruppe bei  $1895\text{ cm}^{-1}$ . In dem  $^{13}\text{C}$ -NMR erscheinen die Signale für  $\text{C}_\alpha$  bei 255.4, für  $\text{C}_\beta$  bei 122.8 und für  $\text{C}_\gamma$  bei 141.6 ppm. Auch hier, analog zu den vorhin beschriebenen nucleophilen Additionen an dem Allenylidenkomplex **26**, dürfte das Amin erst an dem  $\text{C}_\gamma$  angreifen, um den intermediären  $\eta^1$ -Vinylidenkomplex **29b** zu bilden. Dann die [1,3] Verschiebung des Stickstoffs führt zum Produkt.

## 2.4 Schlussfolgerung

Die Reaktion des  $\eta^1$ -Acetylidenkomplexes **10a** mit dem Iminiumsalz bildet den intermediären Vinylidenkomplex **15** (Abbildung 37). Ziel dieser Untersuchungen war es durch die Wahl geeignet substituierter Iminiumsalze, die Retro-En-Reaktion zu unterdrücken, damit eine Amineliminierung zum entsprechenden Allenylidenkomplex führt. Dabei hat es

sich herausgestellt, dass die Retro-En-Reaktion gegenüber Änderung des Aminfragmentes sehr empfindlich beeinflusst wird.



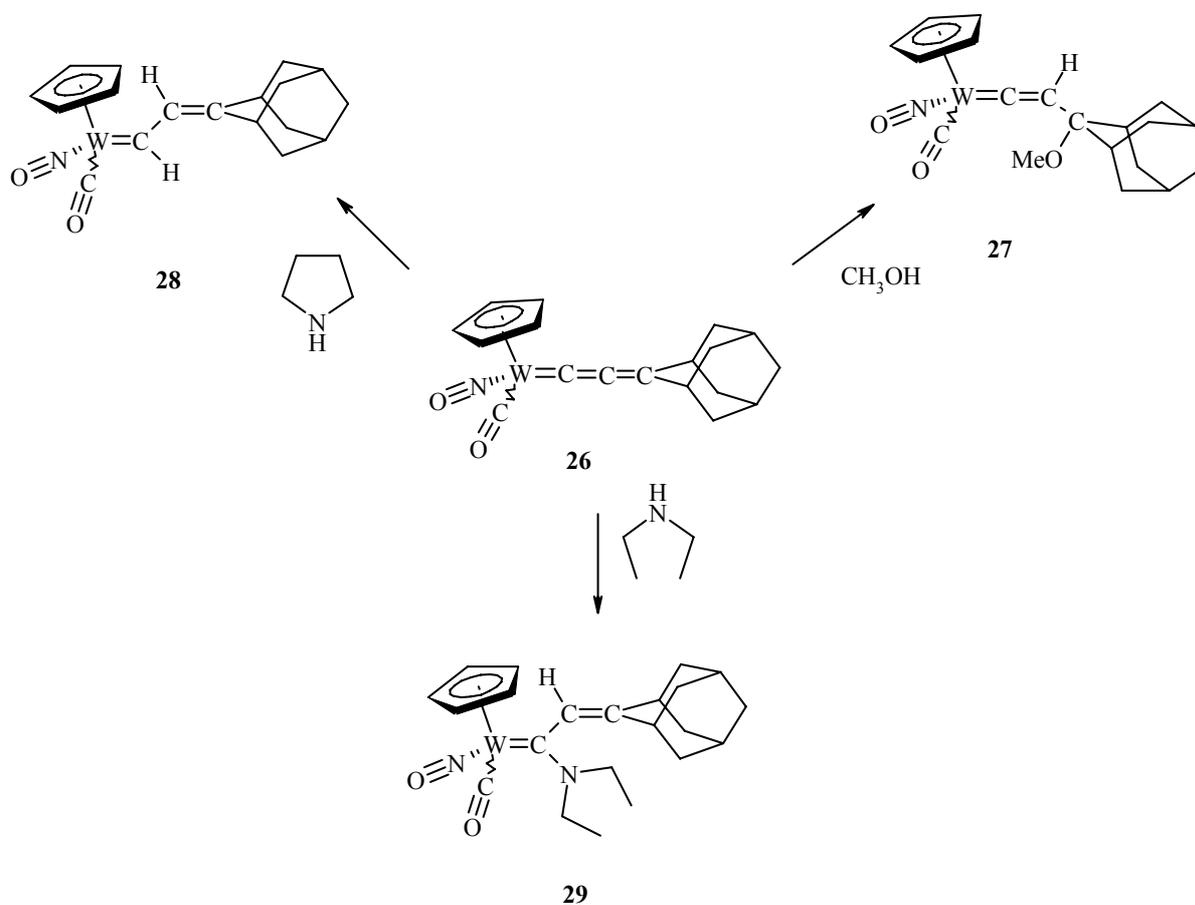
**Abbildung 50.** Die Zusammenfassung der in dieser Arbeit berichteten Reaktionen von **10a** und Iminiumsalzen.

Somit wurden bei der Umsetzung der Verbindung **10a** mit den Iminiumsalzen **23a**, **23b** oder **23c** keine Carbenkomplexe gebildet. Allerdings geht die Reaktion von **23b** mit **10a** eine [1,3] Amin-Verschiebung zum Aminocarben-Komplex **25** ein. Die Umsetzung des Iminiumsalzes **23a** mit **10a** führt zu einem Allenylidenkomplex, der auf Grund des aciden  $C_\delta$  Protons zu dem Vinylidenkomplex **24** umlagert. Nur das Iminiumsalz **23c** reagiert mit der Verbindung **10a** zur Bildung eines stabilen Allenylidenkomplexes **26**. Diese Ergebnisse sind in der Abbildung 50 zusammengefasst.

Des Weiteren wurde die Addition verschiedener Nucleophilen an dem Allenylidenkomplex **26** untersucht (Abbildung 51). Das Nucleophil greift die Verbindung **26** an dem  $C_\gamma$  an und es entsteht ein substituierter Vinylidenkomplex, dessen weitere Entwicklung von den chemischen Eigenschaften des agierenden Nucleophils abhängt. Wenn

Methanol als Nucleophil eingesetzt wird, ist der entstandene Vinylidenkomplex stabil und lässt sich isolieren (die Verbindung **27**). Die Umsetzungen der Verbindung **26** mit dem Diethylamin beziehungsweise Pyrrolidin, widerspiegelt das bekannte Reaktionsmuster des intermediär entstandenen  $\eta^1$ -Vinylidenkomplexes:

- Das mit Pyrrolidin substituierte Zwischenprodukt geht eine Retro-En-Reaktion zum Carbenkomplex **28**.
- Für das mit Diethylamin substituierte Intermediat ist eine Retro-En-Reaktion nicht günstig (Abschnitt 2.4), daher lagert es mit einer [1,3] Verschiebung des Amins zum Aminocarbenkomplex **29** um.



**Abbildung 51.** Die nucleophile Addition des Amins an dem Allenylidenkomplex.

### 3 Die Reaktion von Diazoalkanen mit dem $\eta^1$ -Vinylidenkomplex des Wolframs; Darstellung der $\eta^2$ -Allenkomplexe des Wolframs

#### 3.1 Vormerkungen

Die Vinylidenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CHR}]$  können durch die Umsetzung des entsprechenden Lithiumacetylid mit dem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{W}]$  (**9**) hergestellt werden.<sup>[69]</sup> Um die Probleme mit der Handhabung des Propins für die Herstellung des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)]$  (**30**) zu vermeiden, wurde das Lithiumpropinylid durch die Dehydrobrominierung des 2-Brompropen und anschließende Lithierung des entstandene Propins *in situ* hergestellt und mit dem Wolframkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})]$  (**9**) umgesetzt und den entstandenen  $\eta^1$ -Acetylidkomplex protoniert.<sup>[36]</sup> Allerdings ist die Ausbeute dieser Reaktion ist gering.

Der acide Charakter des Protons in den Vinylidenkomplexen der Konstitution  $\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$  ist belegt und ergiebig studiert.<sup>[70]</sup> Der nach der Deprotonierung entstandene  $\eta^1$ -Acetylidkomplex kann dann mit den Elektrophilen reagieren.<sup>[70c,d]</sup> Als eine einfachere Methode für die Darstellung der Vinylidenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CHCH}_3]$  wurde die Reaktion des Vinylidenkomplexes **10** mit Diazomethan näher studiert.

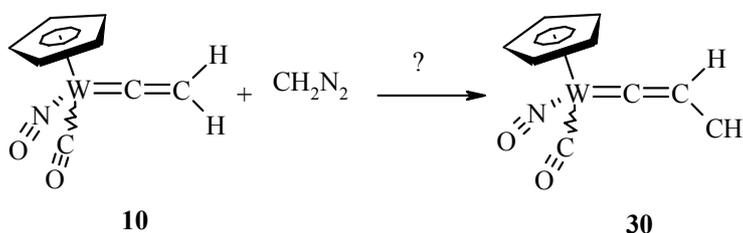


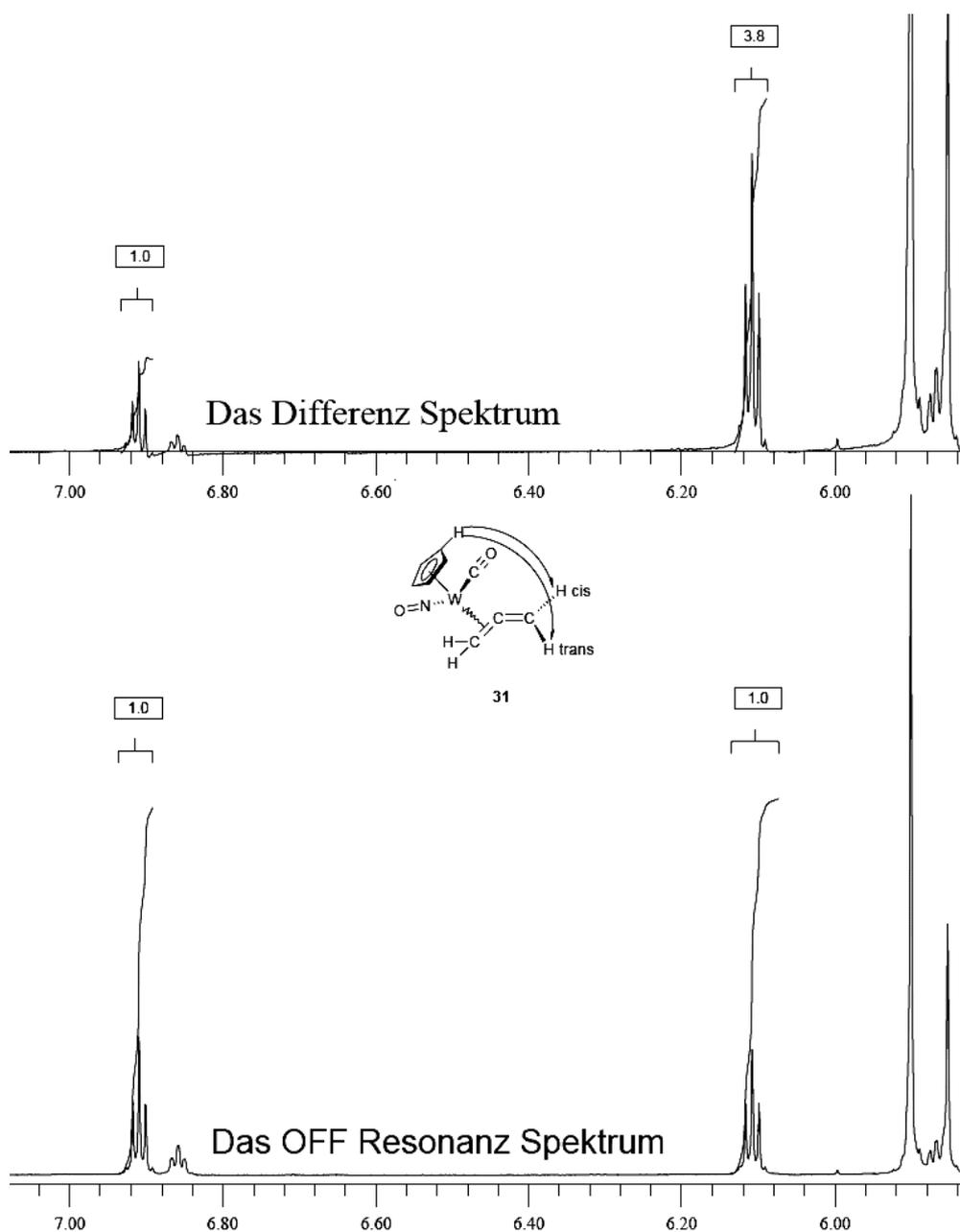
Abbildung 52. Die Reaktion von der Verbindung **10** mit Diazomethan.

#### 3.2 Umsetzung von Vinylidenkomplex **10** mit Diazomethan: Darstellung und die Diskussion der spektroskopischen Daten des $\eta^2$ -Allenkomplexes **31**

Die Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit einer etherischen Lösung von Diazomethan erfolgte bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Verlauf der Reaktion wurde mit der IR-Spektroskopie verfolgt. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisierung wurden die hellgelben Kristalle des  $\eta^2$ -Allenkomplexes **31** mit einer Ausbeute von 61% isoliert. Diese Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und wurde eindeutig mit den gängigen Spektroskopischen Methoden als auch Elementaranalyse charakterisiert. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **31** stimmen mit den Spektraldaten der

anderen in der Literatur beschriebenen  $\eta^2$ -Allen-Metall-Komplexe überein.<sup>[71]</sup> Die Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse bestätigt des Weiteren die vorgeschlagene Struktur der Verbindung **31**. Das IR Spektrum dieser Verbindung zeigt unter anderem eine Carbonylabsorption bei  $1988\text{ cm}^{-1}$  und eine breite NO-Absorption bei  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$  Daten besteht die Verbindung **31** aus zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 2:1. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $400\text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt für Hauptdiastereomer unter anderen drei Signalsätze bei  $\delta$  1.86, 6.09 und 6.91 ppm. Entsprechende Signale wurden auch in den Spektraldaten anderer  $\eta^2$ -Allenkomplexe, wie z.B.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)]$ <sup>[71c]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)]^+\text{BF}_4^-$ <sup>[71d]</sup> beobachtet. Verglichen mit der Absorption des freien Allens,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  ( $\delta$  4.45,  $\text{CCl}_4$ ) erscheint das erste Triplet im Hochfeld,<sup>[72]</sup> deswegen wird der an dem Metal koordinierten Doppelbindung zugeordnet. Die beiden ins Tieffeld verschobenen Triplets bei  $\delta$  6.09 und 6.91 ppm werden den beiden geminalen Protonen an der freien Doppelbindung des  $\eta^2$ -Allenkomplexes zugeordnet. Die Differenz-Kern-Overhauser-NMR Versuche zeigen, dass die Absorption bei  $\delta$  6.09 ppm dem Proton in der *cis* Stellung zum Metal Zentrum und die Absorption bei  $\delta$  6.91 ppm zu dem *trans* positionierten Proton angehören. Durch die Sättigung der Cyclopentadienyl-Protonen ist die Intensitätszunahme in der Absorption für das dem Cyclopentadienyl-Ligand näher gelegene *cis* Proton größer. Das OFF-Resonanz und Differenz-Spektrum sind in der Abbildung 54 wiedergegeben.

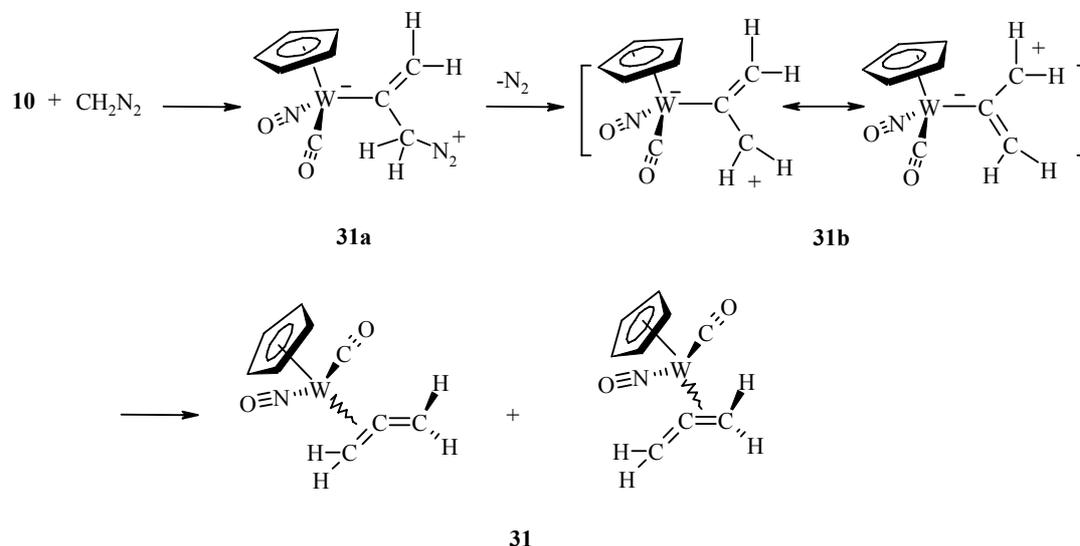
Die Protonen an der freien C=C-Doppelbindung zeigen eine long-range Kupplung mit einer Kupplungskonstante von  $^4J_{\text{H-H}} = 3.5\text{ Hz}$ . Der zweite Diastereomer zeigt vier Gruppen von Signalen für die Protonen des Allen-Liganden. Dabei weisen die Protonen an der koordinierten Doppelbindung des Allen-Liganden eine geminale Kupplung von  $^2J_{\text{H-H}} = 11\text{ Hz}$ . Eine ähnliche geminale Kupplung für das Hochfeld-Signal des Hauptdiastereomers wird nicht beobachtet.



**Abbildung 54.** Das NOE Experiment in THF- $d_8$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung **31** (Diastereomerenmischung) zeigt für den Allen-Liganden drei Gruppen von Signalen: das zentrale Kohlenstoffatom erscheint bei  $\delta$  161.3, 160.2 ppm; beim 110.3 bzw. 107.01 ppm erscheint das freie Methylen-Kohlenstoffatom und bei 7.2, -4.2 ppm das koordinierte Methylen-Kohlenstoffatom.

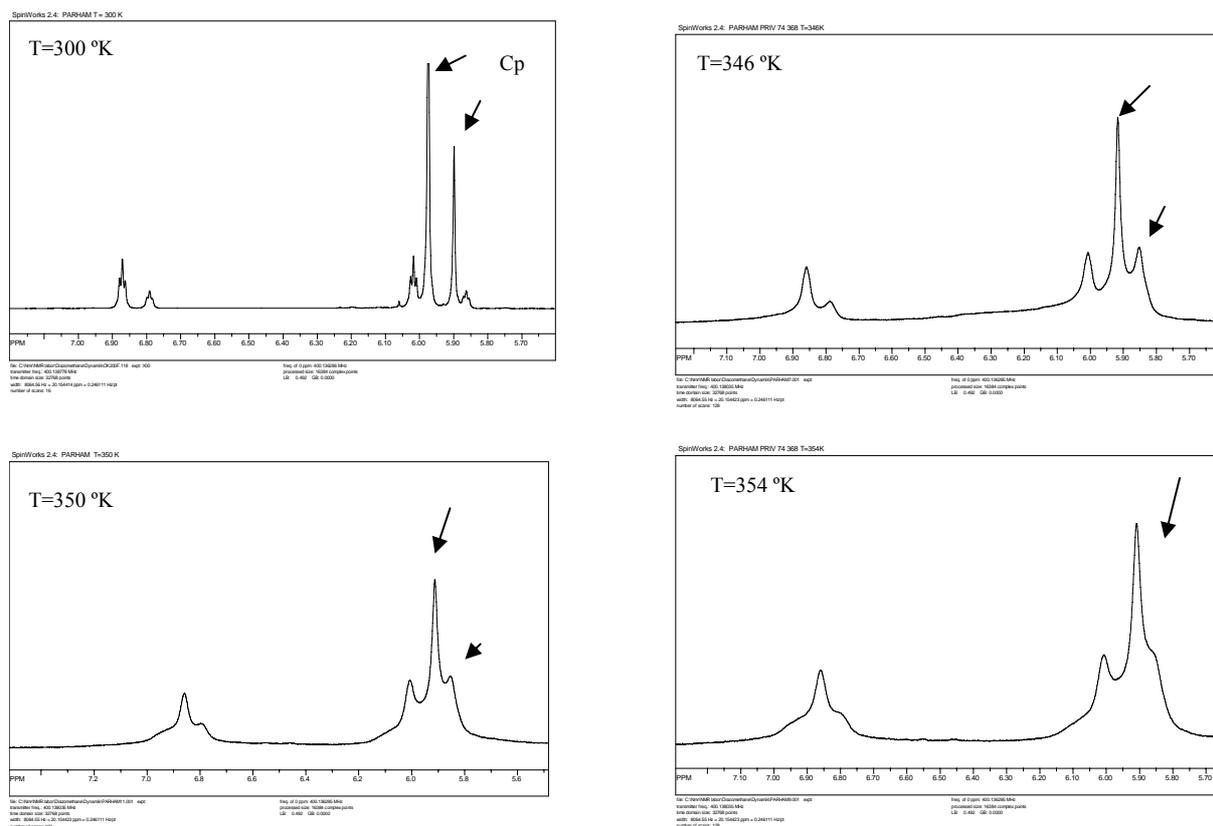
Die Bildung des  $\eta^2$ -Allenkomplexes **31** wird durch einen nucleophilen Angriff des Diazomethans auf dem C $\alpha$  des Vinylidenkomplexes **10** ausgelöst der dann über die Betaine **31a** bzw. **31b** zum Produkt führt (Abbildung 55).



**Abbildung 55.** Der postulierte Mechanismus für die Bildung der Verbindung **31**.

**Dynamisches Verhalten des  $\eta^2$ -Allenkomplexes **31**:** Wie bereits erwähnt wurde, besteht die Verbindung **31** aus zwei Diastereomerenpaare, die sich in der relativen Anordnung des Allen-Liganden zum Carbonyl- und Nitrosyl-liganden am Wolframatom unterscheiden (Abbildung 55). Da die Trennungsversuche der beiden Isomerenpaare, sowohl durch die Säulenchromatographie als auch mit der HPLC erfolglos blieben, erschien es sinnvoll anzunehmen, dass die beiden Isomerenpaare in einem Gleichgewicht zu einander stehen, und die Energiebarriere für diese Reaktion soweit niedrig ist, dass es die Trennung bei Raumtemperatur nicht gestattet.

Für die Bestimmung der Freien Enthalpie dieses Prozesses wurden  $^1\text{H}$ -NMR von der Verbindung **31** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.



**Abbildung 56.** Dynamische  $^1\text{H}$ -NMR Versuche für die Verbindung **31** (die Cp-Signale sind gekennzeichnet).

In der Abbildung 56 wird die Veränderung der Cp-Signale in den entsprechenden Spektrumausschnitten bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Mit steigender Temperatur verbreiten sich die Signale und rücken näher zusammen. Die Koaleszenztemperatur liegt bei 354 K, wobei die Cp-Signale NMR-spektroskopisch nicht mehr unterscheidbar sind. Diese wird auch als Austausch der chemischen Gruppen bezeichnet. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  dieses Austausches bei der Koaleszenztemperatur gilt die folgende Gleichung:

$$k_c = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \times \Delta\nu \quad (\text{Gl.1})$$

$\Delta\nu$  = Linienabstand

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der freien Enthalpie ist mit der Eyring Gleichung (Gl. 2) beschrieben:

$$k = x \cdot \frac{k_B \cdot T_C}{h} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_C}\right)} \quad (\text{Gl. 2})$$

$k_B$  = Boltzmann-Faktor,

$x$  = Transmissionkoeffizient

(in der Regel  $x=1$ ),

$T_c$  = Koaleszenztemperatur,

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum.

Daraus resultiert die folgende Gleichung:

$$\Delta G_c^\ddagger = 19.14 T_c \left( 10.32 + \log \frac{T_c}{k_c} \right) \text{ J. mol}^{-1} \quad (\text{Gl. 3})$$

Bei der Koaleszenztemperatur von  $T_c = 354 \text{ K}$  und  $k_c = 44.66 \text{ s}^{-1}$ , ist die freie Enthalpie  $77 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

Die Kombination der Gleichung 3 mit der klassischen Gleichung der freien Enthalpie (Gl. 4), setzt das Wertepaar ( $T_C$ ,  $k_C$ ) mit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  in einer Beziehung (Gl.5):

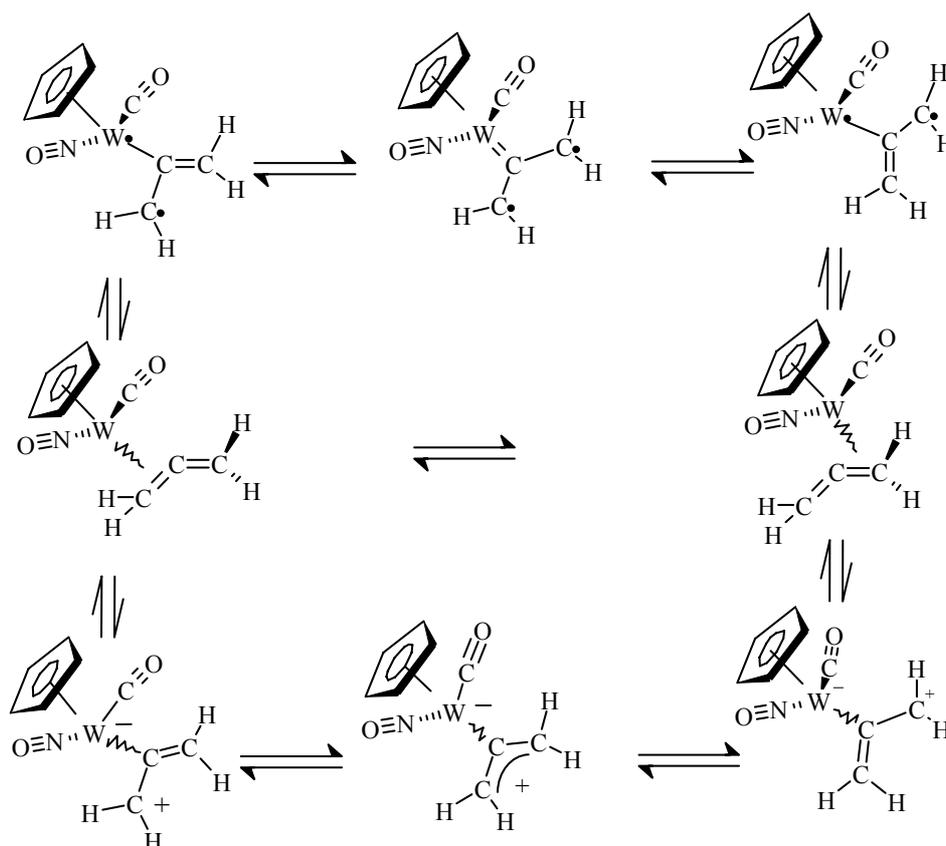
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{Gl. 4}),$$

$$\log \frac{k}{T} = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{19.14 T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{19.4} \quad (\text{Gl. 5}).$$

Durch das Auftragen von  $\log(k/T)$  gegen  $(1/T)$  können die  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  grafisch ermittelt werden. Mit einer Linearregression ergeben sich die entsprechenden Werte:

$\Delta H^\ddagger$	$-272.51 \text{ J.mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	$-212.8 \text{ J.mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger$	$77 \text{ KJ.mol}^{-1}$

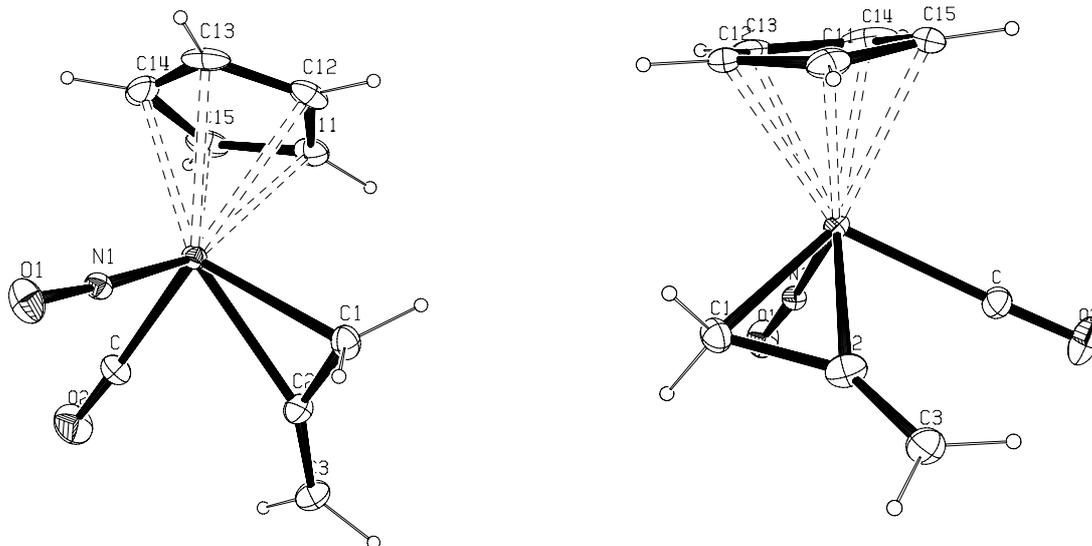
Die Größenordnung des berechneten Werts für die freie Enthalpie verdeutlicht es, dass eine Trennung der Isomere bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Die beiden Diastereomere können mit einem ionischen oder einem radikalischen Prozess in einander überführt werden (Abbildung 61).



**Abbildung 57.** Die mögliche Reaktionswege, die die beiden Diastereomerenpaare der Verbindung **31** ineinander überführen.

### Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **31**

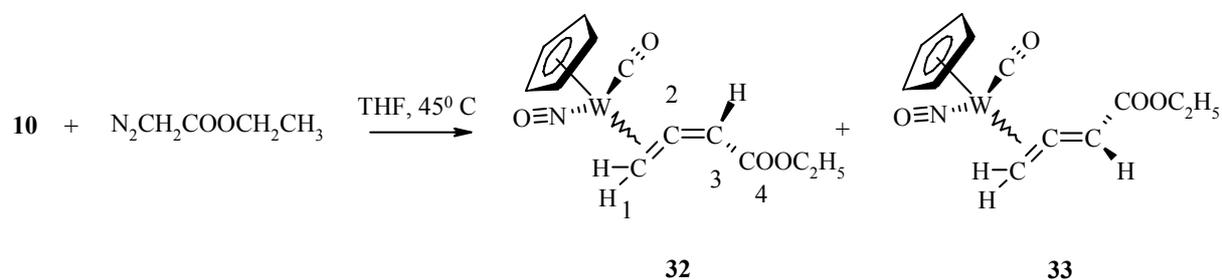
Die geeignete Einkristalle wurde von einer Pentanlösung der Verbindung **31** bei 4 °C gezüchtet. Die kristallografische Daten sind in der Tabelle E 4.1 zusammengefasst. Der ORTEP Plot der Verbindung **31** ist in der Abbildung 58 zusehen. Die molekulare Struktur des  $\eta^2$ -Allenkomplexes **31** ist ähnlich wie andere  $\eta^2$ -Allenkomplexe.<sup>[71]</sup> Der Allen-Ligand ist gebogen, der C1-C2-C3 Winkel beträgt 144.9(15)°. Dieser Wert für C=C=C Winkel fällt in der berichtete Grenze für Allenkomplexe von 134.5° bis 160°.<sup>[73]</sup> Die Bindungslänge der koordinierten Doppelbindung des Allens (C1=C2) ist mit 1.46(2) Å länger als die freie Doppelbindung (C2=C3) mit 1.330(7) Å. Der Allen-Ligand ist fast symmetrisch an das Wolframzentrum koordiniert, der Unterschied in der Bindungslänge von W-C1 und W-C2 beträgt nur 0.03 Å.



**Abbildung 58.** ORTEP Plot von dem Komplex **31** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen): W1 N1 1.767(10), W1 C 2.027(14), W1 C2 2.185(14), W1 C1 2.188(14), W1 C11 2.310(13), C11 C12 1.36(2), C11 C15 1.44(3), C1 C2 1.46(2), C2 C3 1.31(2), O1 N1 1.234(13), N1 W1 C 91.3(5), N1 W1 C2 103.8(5), C W1 C2 70.6(6), N1 W1 C1 93.1(5), C W1 C1 108.1(6), C2 W1 C1 38.9(6).

### 3.3 Darstellung der $\eta^2$ -Allenkomplexe **32** und **33**.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureethylester mit einer Lösung des Vinylidenkomplexes **10** erfolgte in THF bei 45 °C. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergab eine Mischung von zwei Diastereomeren  $\eta^2$ -Allenkomplexe **32** und **33** in einem Verhältnis von 5:1 mit einer Ausbeute von 87% (Abbildung 59).



**Abbildung 59.** Darstellung der Verbindungen **32** und **33**.

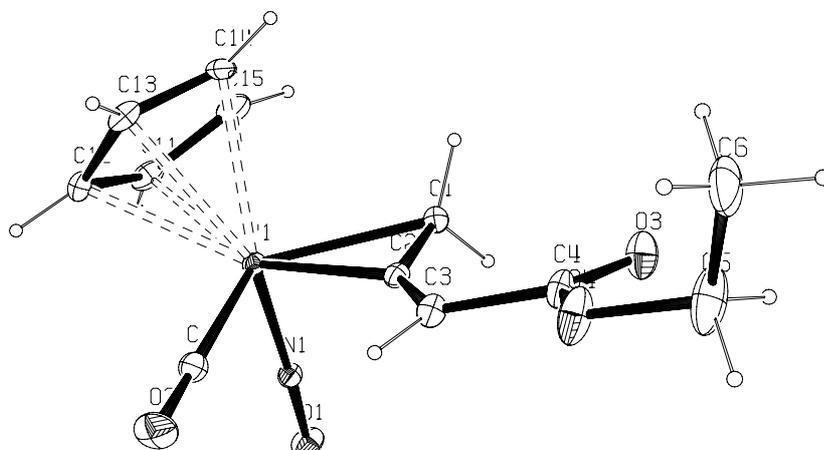
Die Verbindungen **32** und **33** wurden mit Hilfe der HPLC getrennt. Die Zuordnung der angegebenen Strukturen **32** und **33** sind durch die spektroskopischen Daten als auch mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegt. Der wichtigste strukturelle Unterschied der beiden Verbindungen liegt in der relativen Anordnung der Estergruppe zum Wolframatom.

Dementsprechend ist die Verbindung **32** *E* und die Verbindung **33** *Z* konfiguriert. Die Verbindung **32** selbst besteht aus zwei Diastereomeren mit einem Verhältnis 3:5. Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Verbindungen **31-33** sind in der Tabelle 4 aufgelistet worden:

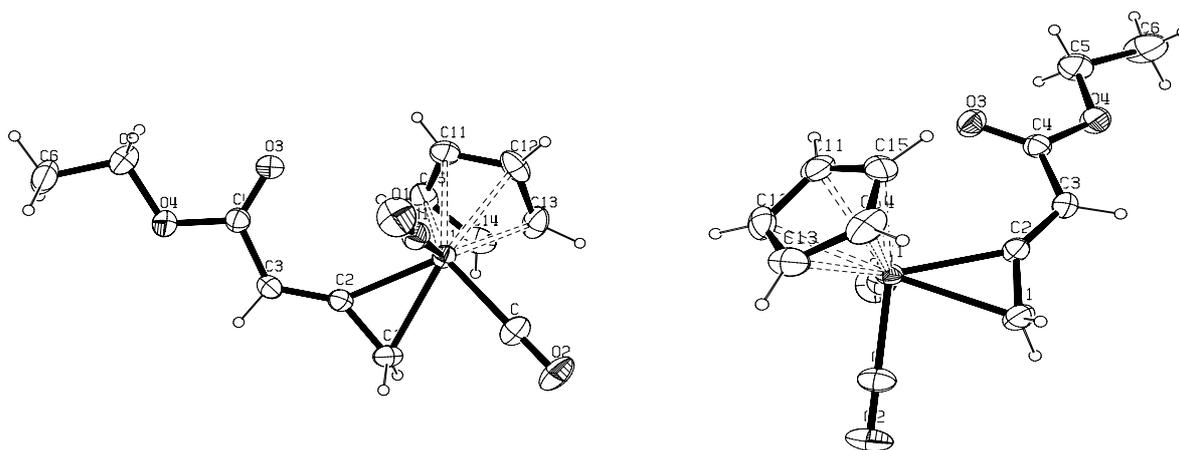
**Tabelle 4.** Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **31-33**.

	<b>31</b> <sup>[74]</sup>	<b>32</b> <sup>[76]</sup>	<b>33</b>
<sup>1</sup> H-NMR Daten (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) (ppm)			
Cp	5.66, s	5.72, s	5.80, s
C(3)-H	6.91, 6.86, t	6.67, 6.47, t	7.43, t
C(1)-H	1.77, t	2.58, 2.24, dd	1.77, 1.33, dd
<sup>13</sup> C-NMR Daten (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) (ppm)			
CO	213.7, 215	213.0, 210.8	212.9
Cp	95.9, 95.5	96.0, 95.6	96.7
C(1)	110.3, 107.1	10.4, -0.2	3.9
C(2)	161.3, 160.2	165.9, 164.9	167.8
C(3)	7.2, -4.2	118.9, 115.7	117.0
C(4)	-	179.1, 176.4	180.0
IR-Daten (KBr-Prsling) (cm <sup>-1</sup> )			
CO	1988	2006	2030b
NO	1599	1681, 1598	1671, 1625
CO (Ester)	-	1717	1703

**Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 32 und 33:** Die passenden Einkristalle der Verbindungen **32** und **33** sind aus ihrer Pentanlösung bei 4 °C gezüchtet worden. Die kristallografische Daten sind in der Tabelle E 5.1 sowie E 6.1 zusammengefasst. Der ORTEP Plot der Verbindung **32** ist in der Abbildung 60 und der von Verbindung **33** in der Abbildung 61 zusehen.



**Abbildung 60.** ORTEP Plot von dem Komplex **32** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen: W1-N1 1.795(5), W1-C 2.009(5), W1-C2 2.112(5), W1-C1 2.250(6), N1-O1 1.188(6), C-O2 1.121(6), C1-C2 1.402(7), C2-C3 1.330b(7), C3-C4 1.454(7), C4-O3 1.203(6), N1-W1-C 90.7(2), N1-W1-C2 90.0(2), C-W1-C2 108.9(2), N1-W1-C1 102.2(2), C-W1-C1 73.6(2), C2-W1-C1 37.3(2), O1-N1-W1 176.7(5), O2-C-W1 179.4(5), C2-C1-W1 66.0(3), C3-C2-C1 139.7(5), C3-C2-W1 143.0(4), C1-C2-W1 76.7(3), C2-C3-C4 124.2(5).



**Abbildung 61.** ORTEP Plot von dem Komplex **33** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen: W1-N1-1.783(5), W1-C 1.964(7), W1-C2 2.175(5), W1-C1 2.220(6), C1-C2 1.393(8), C2-C3 1.314(8), C3-C4 1.478(9), N1-O1 1.212(6), N1-W1-C 92.6(3), N1-W1-C2 99.5(2), C-W1-C2 74.9(3), N1-W1-C1 92.0(2), C-W1-C1 111.4(3), C2-W1-C1 37.0(2), C2-C1-W1 69.8(3), C3-C2-C1 142.1(6), C3-C2-W1 144.5(5), C1-C2-W1 73.3(3), C2-C3-C4 122.4(7), O1-N1-W1 173.8(4), O2-C-W1 178.1(7).

### 3.4 Schlussfolgerung

Der Vinylidenkomplex **10** reagiert mit Diazomethan und Diazoessigsäureethylester, zu den entsprechenden  $\eta^2$ -Allenkomplexen. Wobei Diazomethan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  schon die Umsetzung zur Verbindung **31** eingeht, reagiert der weniger reaktive Diazoessigsäureethylester mit dem Vinylidenkomplex **10** bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  zu **32** und **33**. Die Molekularstrukturen der Verbindungen **31-33** sind durch Röntgenspektroskopie gesichert. Ferner wurde die Energiebarriere für Umwandlung der beiden Diastereomer der Verbindung **31** in einander mit der Hilfe der Dynamischen NMR-Methoden bestimmt.

## 4 Die Hydrolyse von Phosphorkomplexen des Wolframs

### 4.1 Vormerkungen

Innerhalb der Arbeitsgruppe Ipaktschi wurde über die Darstellung von den chlorhaltigen  $\eta^2$ -Phosphinovinylidenkomplexe des Wolframs **11a-c** berichtet.<sup>[36]</sup> Mit der Absicht einen Zugang zu den Metallkomplexen mit einem Hydroxy-Liganden,  $L_nM-OH$ , zu eröffnen, wurden die Hydrolyse der Verbindung **11a-c** studiert (Abbildung 62).

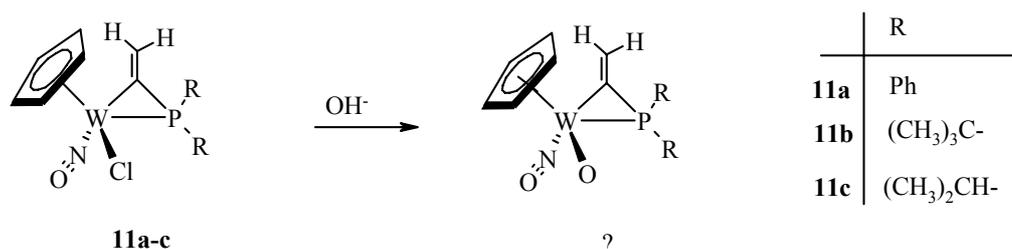


Abbildung 62.

### 4.2 Darstellung von Phosphorkomplexen des Wolframs 11a-c

Die Phosphorkomplexe des Wolframs **11a-c** wurden durch die Umsetzung des jeweiligen Chlorphosphins **34a-c** mit dem Vinylidenkomplex **10** dargestellt (Abbildung 63).

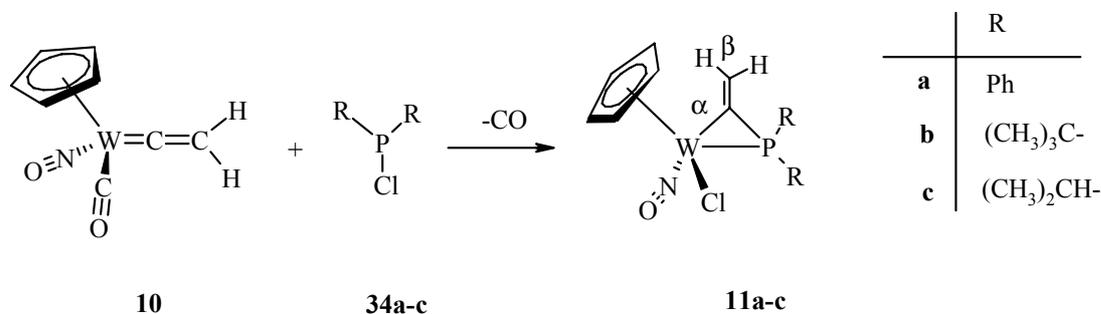


Abbildung 63. Darstellung der  $\eta^2$ -Phosphinovinylidenkomplexe des Wolframs **11a-c**.

Die Spektraldaten der Verbindungen **11a-c** sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Die wichtigsten charakteristischen Spektraldaten der Verbindung **11c** sind hier besprochen. Das IR-Spektrum (KBr) der Verbindung **11c** zeigt unter anderen zwei NO Schwingungen bei  $\bar{\nu}$  1611 und 1591  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum hat eine Absorption bei  $\delta$  -57.6 ppm, die eine W-P Kupplung von 131.0 Hz aufweist. Bei dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind die Signale der olefinischen Protonen charakteristisch für die magnetisch nicht äquivalenten Protonen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich des Jeweiligen  $^3J_{\text{P-H}}$  Kopplungskonstanten. Somit gehört das Signal bei  $\delta$  7.42 ppm ( $^3J_{\text{P-H}} = 12,6$  Hz) dem Proton

an, welches dem Phosphoratom *cis* steht, und das dem P-Atom *trans*-ständige Proton zeigt eine Verschiebung bei  $\delta$  6.43 ppm ( ${}^3J_{\text{P-H}} = 31.6$  Hz).

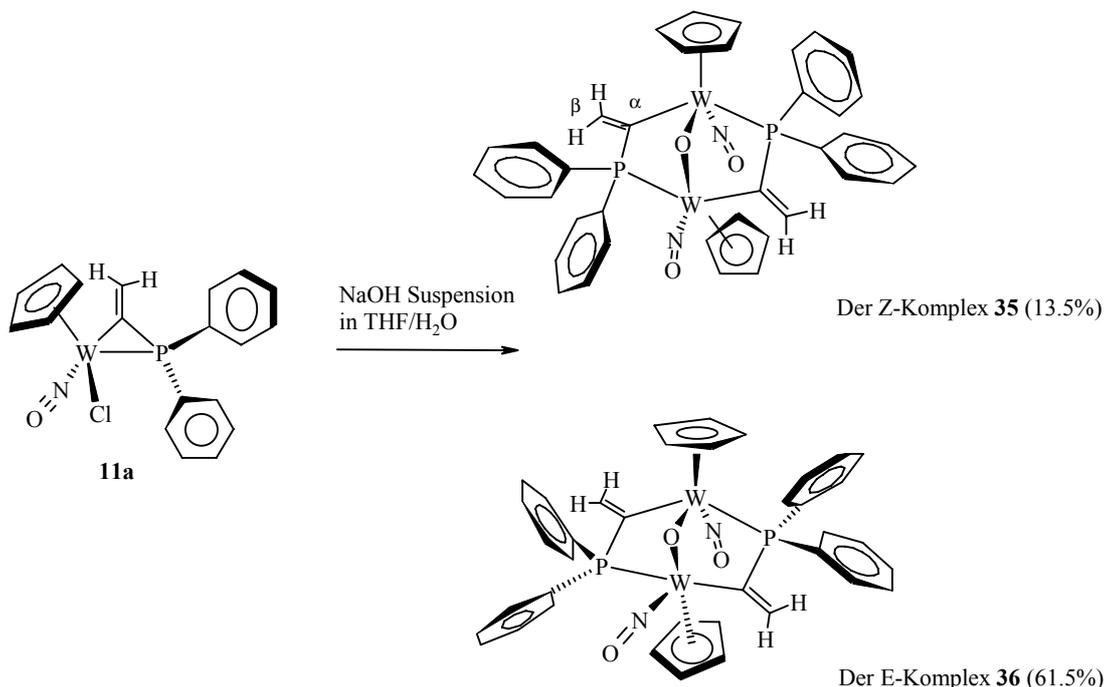
**Tabelle 5.** Wichtige spektroskopische Daten der Verbindungen **11a-c**.

	<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>
${}^1\text{H-NMR}$ Daten (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) (ppm)			
Cp (ppm)	5.85	5.82	5.83
C=CH <sub>2</sub>	7.65 (d, 1H, <i>cis</i> - ${}^3J_{\text{H-P}} = 15$ Hz) 6.55 (d, 1H, <i>trans</i> - ${}^3J_{\text{H-P}} = 35$ Hz)	7.47 (d, 1H, <i>cis</i> - ${}^3J_{\text{H-P}} = 13$ Hz) 6.49 (d, 1H, <i>trans</i> - ${}^3J_{\text{H-P}} = 32$ Hz)	7.42 (d, 1H, <i>cis</i> - ${}^3J_{\text{P-H}} = 12.6$ Hz) 6.43 (d, 1H, <i>trans</i> - ${}^3J_{\text{P-H}} = 32$ Hz).
${}^{13}\text{C-NMR}$ Daten (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) (ppm)			
W-C <sub><math>\alpha</math></sub>	163.1 (d, ${}^1J_{\text{C-P}} = 51$ Hz)	165.5 (d, ${}^1J_{\text{C-P}} = 58$ Hz)	161.9 (d, ${}^1J_{\text{P-C}} = 51.88$ Hz)
W-C=C <sub><math>\beta</math></sub>	133.5 (d, ${}^2J_{\text{C-P}} = 9$ Hz)	132.8 (d, ${}^2J_{\text{C-P}} = 9$ Hz)	132.7 (d, ${}^2J_{\text{P-C}} = 9.15$ Hz)
Cp	102.7 (d, ${}^2J_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz)	103.4 (d, ${}^2J_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz)	102.5 (d, ${}^2J_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz)
${}^{31}\text{P-NMR}$ Daten (162 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ als externer Standard, ${}^1\text{H}$ -Entkoppelt) (ppm)			
	-85.5 ( ${}^1J_{\text{P-W}} = 131$ Hz)	-46.0 ( ${}^1J_{\text{P-W}} = 118$ Hz)	-57.6 ( ${}^1J_{\text{P-W}} = 130$ Hz)
IR-Daten (KBr-Prsling) ( $\text{cm}^{-1}$ )			
NO	1610	1620 und 1528	1611 und 1591.

### 4.3 Die Hydrolysereaktionen der Phosphorkomplexe des Wolframs **11a-c**

Die Verbindung **11a** wurde in THF gelöst und mit einer Suspension von NaOH in einem Wasser/THF Gemisch umgesetzt. Nach dem Verschwinden des Edukts wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Produkt bestand aus einer Mischung der Diastereomeren **35** und **36** (18:82). Der markante strukturelle Unterschied zwischen den Komplexen **35** und **36** ist die relative Anordnung Cp-Liganden. Bei der Verbindung **35** sind die beiden Cp Ringe auf einer Seite des mit Sauerstoff verbrückten Bicyclus (Abbildung 64),

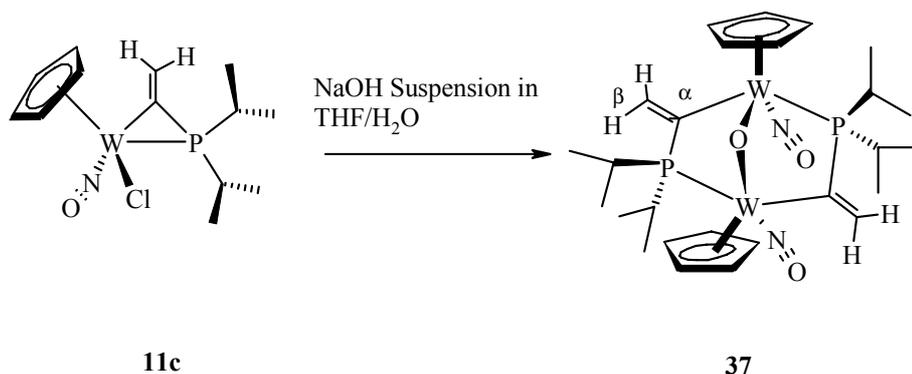
somit *Z* konfiguriert; und in der Verbindung **36** haben sie entsprechend eine *E* Konfiguration zu einander.



**Abbildung 64.** Hydrolyse der Verbindung **11a**.

Die beiden Cp-Liganden in **35** sind durch eine C<sub>2</sub> Symmetrie Operation in einander überführbar, was ein einziges <sup>1</sup>H-NMR Signal bei δ 5.29 ppm zur Folge hat. Im Gegensatz dazu, die Verbindung **36** erweist zwei differenzierbaren Signale für die beiden nicht äquivalenten Cp-Liganden, nämlich bei δ 5.70 und 5.24 ppm. Das Verhältnis der Integrale der beiden Signal(-gruppen) wurde zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen **35** und **36** benutzt.

**Umsetzung der Verbindung 11c mit NaOH.** Analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde der η<sup>2</sup>-Phosphinovinyliden-Komplex **11c** hydrolysiert. Aufarbeitung und anschließende Umkristallisierung des Rohprodukts lieferte die Verbindung **37** mit einer Ausbeute von 60% (Abbildung 65).

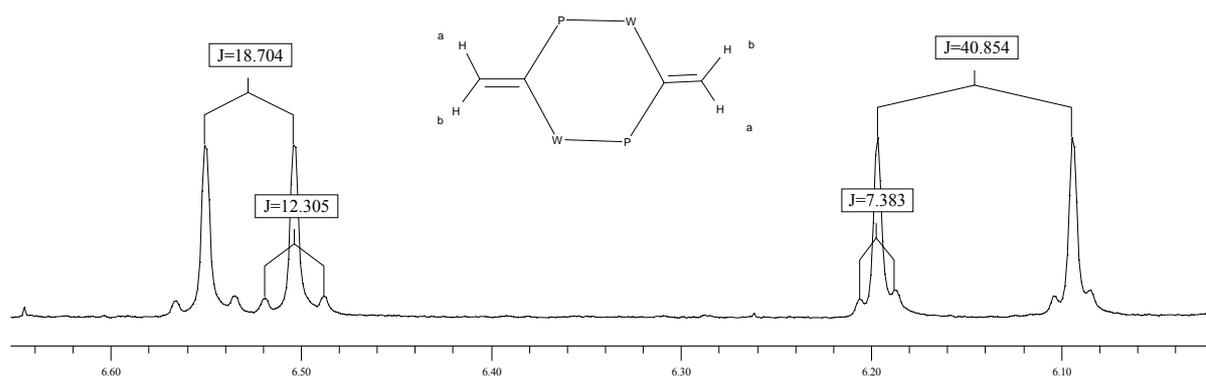


**Abbildung 65.** Darstellung der Verbindung **37**.

Alle Versuche zur Hydrolyse der Verbindung **11b** sind gescheitert und die Aufarbeitung der Reaktionsmischung führte zur qualitativen Wiedergewinnung des eingesetzten Edukts **11b**.

### Diskussion charakteristischer und spektroskopischer Daten des Komplexes **37**.

Das IR-Spektrum der Verbindung **37** zeigt eine Nitrosyl- Schwingung bei  $1585\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigt zwei Gruppen von Methylen Protonen. Sie haben sowohl Kopplung zum Wolfram als auch zum Phosphor. Allerdings aufgrund der natürlichen Häufigkeit von  $^{183}\text{W}$  von 14.4%, macht sich die Kopplung zum Wolfram nur in form der Satelliten-Signale bemerkbar. Die erste Gruppe der Methylenprotonen, *trans*-ständig zum Phosphor und *cis*-ständig zum Wolfram, erscheint als ein Dublett bei  $\delta$  6.15 ppm, mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{P-H}} = 40.8\text{ Hz}$  und  $^3J_{\text{W-H}} = 7.4\text{ Hz}$ . Die zweite Gruppe ist auch ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.53 ppm, mit  $^3J_{\text{P-H}} = 18.4\text{ Hz}$  und  $^3J_{\text{W-H}} = 12.3\text{ Hz}$  (Abbildung 66).



**Abbildung 66.** Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung **12** (Ausschnitt).

In dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum erscheint das  $\text{C}_\alpha$  als ein Dublett von Dublett bei  $\delta$  173.1 ppm. Auffallend sind hierbei die Kopplungen zum Wolfram,  $^1J_{\text{W-C}} = 18.31\text{ Hz}$ , und zum Phosphor,  $^1J_{\text{P-C}} = 59.9\text{ Hz}$ .  $\text{C}_\beta$  bei  $\delta$  134.2 ppm zeigt keine Kopplung zum Phosphor bzw. Wolfram.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Verbindung **37** zeigt nur ein Signal bei  $\delta$  31.3 ppm, welche von mehreren Satelliten begleitet ist. Die relevanten Wechselwirkungen sind zwischen Wolfram und Phosphoratomen und führen zu einem AA'X Spinsystem. Die äußeren Satelliten sind Dublett von Dublett. Sie kommen durch die Kopplung der Phosphoratome mit benachbarten Wolframatom ( $^1J_{\text{W-P}} = 214.9\text{ Hz}$ ) und die Kopplung jedes Phosphoratoms mit dem anderen magnetisch inäquivalenten Phosphoratom ( $^3J_{\text{P-P}} = 5.08\text{ Hz}$ ) zustande (Abbildung 67).

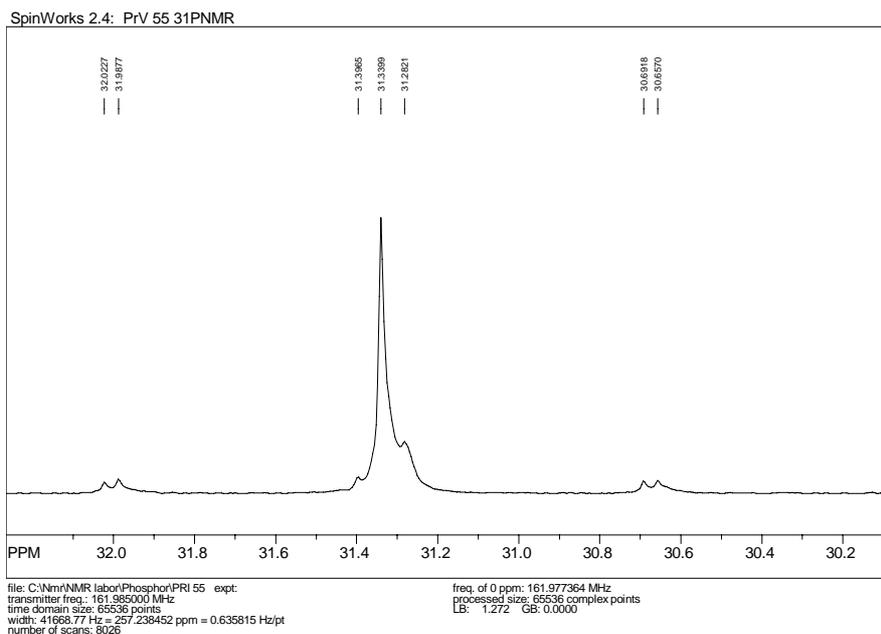


Abbildung 67: Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Verbindung 37.

Am Fuß des Hauptsignals werden auch Satelliten beobachtet. Diese Linien gehören zu einem AA'X Spinsystem und kommen durch zwei Kopplungen  $^3J_{\text{P-P}}$  und  $^2J_{\text{P-W}}$  zustande. Die Simulation mit SPINWORKS® ergibt die Größe der zweiten Kopplungskonstanten wieder:  $^2J_{\text{W-P}} = 14.7$  Hz. Die Simulation mit dem AA'X Spinsystem mit der dazugehörigen Spinanalyse ist in der Abbildung 68 präsentiert.

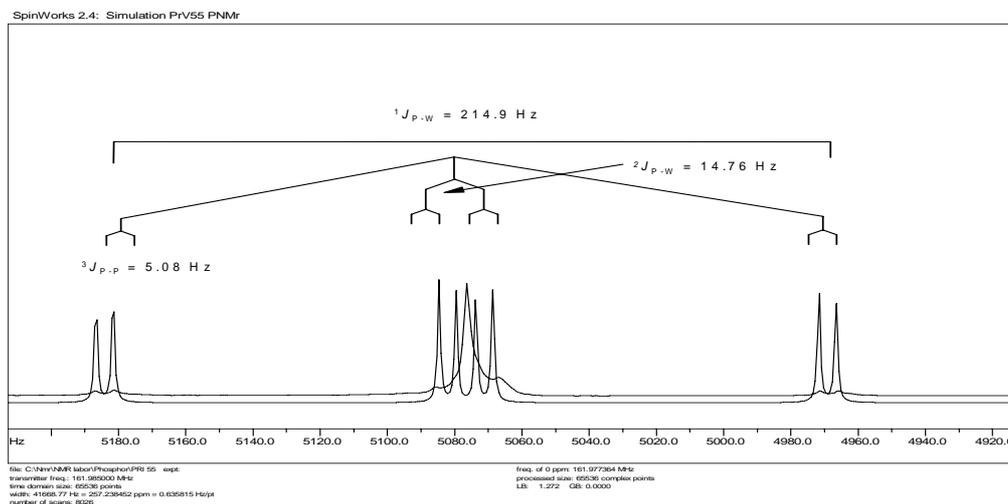
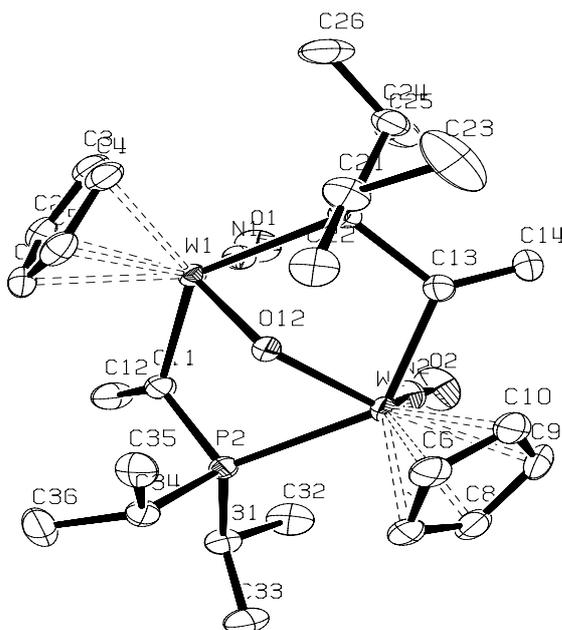


Abbildung 68.  $^{31}\text{P}$ -NMR Simulation der Verbindung 37.

**Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 37.** Die geeigneten Einkristalle wurden durch das Übersichten einer konzentrierten Lösung des Komplexes **37** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Pentan bei 4 °C gezüchtet. Die Kristallografische Daten sind in der Tabelle E 7.1 zusammengefasst. Ein ORTEP Plot von der Verbindung **37** ist in der Abbildung 69 präsentiert.

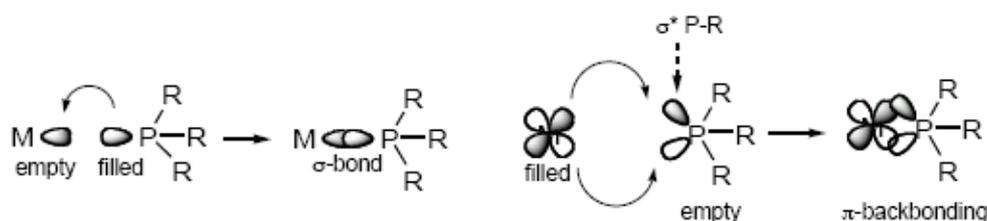


**Abbildung 69:** ORTEP Plot von dem Komplex **37** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30b% dargestellt. Die Protonen an iso-Propyl- und Cp-Liganden wurden für Übersichtlichkeit nicht angegeben. Die ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [Grade] (mit den Standardabweichungen): W(1)-W(2) 3.542, W(1)-N(1) 1.772(4), W(1)-O(12) 1.989(2), W(1)-C(11) 2.209(4), W(1)-P(1) 2.528(12), W(2)-N(2) 1.755(4), W(2)-O(12) 1.995(2), W(2)-C(13) 2.217(5), W(2)-P(2) 2.5256(11), N(1)-W(1)-O(12) 117.71(13), N(1)-W(1)-C(11) 83.76(16), O(12)-W(1)-C(11) 76.52(13), N(1)-W(1)-P(1) 89.80(12), W(2)-O(12)-W(1) 125.48(13), C(13)-P(1)-W(1) 104.27(15).

Die Verbindung **37** hat ein ähnliches Gerüst wie Norbornan. An den Brückenköpfen liegen die beiden Wolframatomen, deren Abstand (W1-W2) 3.542 Å beträgt. Der  $\mu^2$ -Oxo-Ligand bildet die Brücke zwischen den beiden Metallzentren mit einem Winkel von 125.48(13)° (W1-O12-W2). Bei der Verbindung **37** liegen die Cp-Liganden auf einer Seite und sind „Z“ zu einander orientiert. Diese Stellung verleiht dem Molekül eine  $C_2$ -Symmetrieachse. Die Beide Cp Liganden liegen auf derselben Seite wie die Sauerstoffbrücke. Der sechsgliedrige Ring nimmt eine Wannenstruktur an, bei der die vier Heteroatome auf einer Ebene liegen, und die zwei C=C Einheiten sind Endo gerichtet (bezüglich des Norbornan Gerüstes). Die W1-C11 Bindungslänge beträgt 2.209 Å und die W1-P1 Bindung

ist  $2.529 \text{ \AA}$ . Verglichen mit den Werten für die Verbindung **11a** (W1-C11:  $2.171$  und W1-P1:  $2.437 \text{ \AA}$ , Abbildung 63),<sup>[36]</sup> ist die Wolfram –Phosphorbindung in der Verbindung **37** verkürzt.

Das kann mit dem geringeren Ausmaß an Phosphan  $\pi$ -Rückbindung interpretiert werden. Die Phosphan-Liganden sind  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren. Der  $\pi$ -Acceptor-Charakter wird im Wesentlichen von dem antibindenden P-C  $\sigma^*$  Orbitale übernommen, an deren Bildung nur die p-Orbitale am Phosphor beteiligt sind. Dabei kommt auf den d-Orbitale des Phosphors eine untergeordnete Rolle zu (Abbildung 70).<sup>[75]</sup>



**Abbildung 70.** MO-Wechselwirkung zwischen dem Metall und einem Phosphan Liganden.

#### 4.4 Schlussfolgerung

Es wurde gezeigt, dass die Substitution des am Metal  $\sigma$ -gebundene Chloratoms durch einen Hydroxid-Liganden in der Verbindungen **11a** und **11c** möglich ist, jedoch anstelle der erwarteten Hydroxy-substituierten Komplexe, resultieren durch Wasserabspaltung die  $\mu$ -Oxo-Verbrücken Komplexe **35-37**.

## C Zusammenfassung

Als Modellreaktion für die homogen katalysierte Olefin-Metathese wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation die Umsetzung der Vinylcarben-Komplexe **16a** und **16b** mit Enaminen **14a** und **14b**, als Beispiele für elektronreiche Alkene, untersucht. Als Produkt der Reaktion wurden die  $\eta^1$ -Acyl-Komplexe **18-20** in hoher Ausbeute isoliert und mit Hilfe der spektroskopischen Daten identifiziert. Die Struktur der Verbindung **18** wurde zusätzlich mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse belegt. Mechanistisch betrachtet, lässt sich die Bildung der  $\eta^1$ -Acyl-Komplexe **18-20** durch einen nukleophiler Angriff des Enamins an dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Vinylcarben-Komplexes beschreiben. Dies führt, wie am Beispiel der Komplex **18** in Abbildung 71 formuliert, zur Bildung des Iminiums **18a**. Dieses Zwischenprodukt lagert sich dann unter Einschiebung der Carbonylgruppe und gleichzeitiger  $\sigma \rightarrow \eta^3$ -Umlagerung zur Verbindung **18** um.

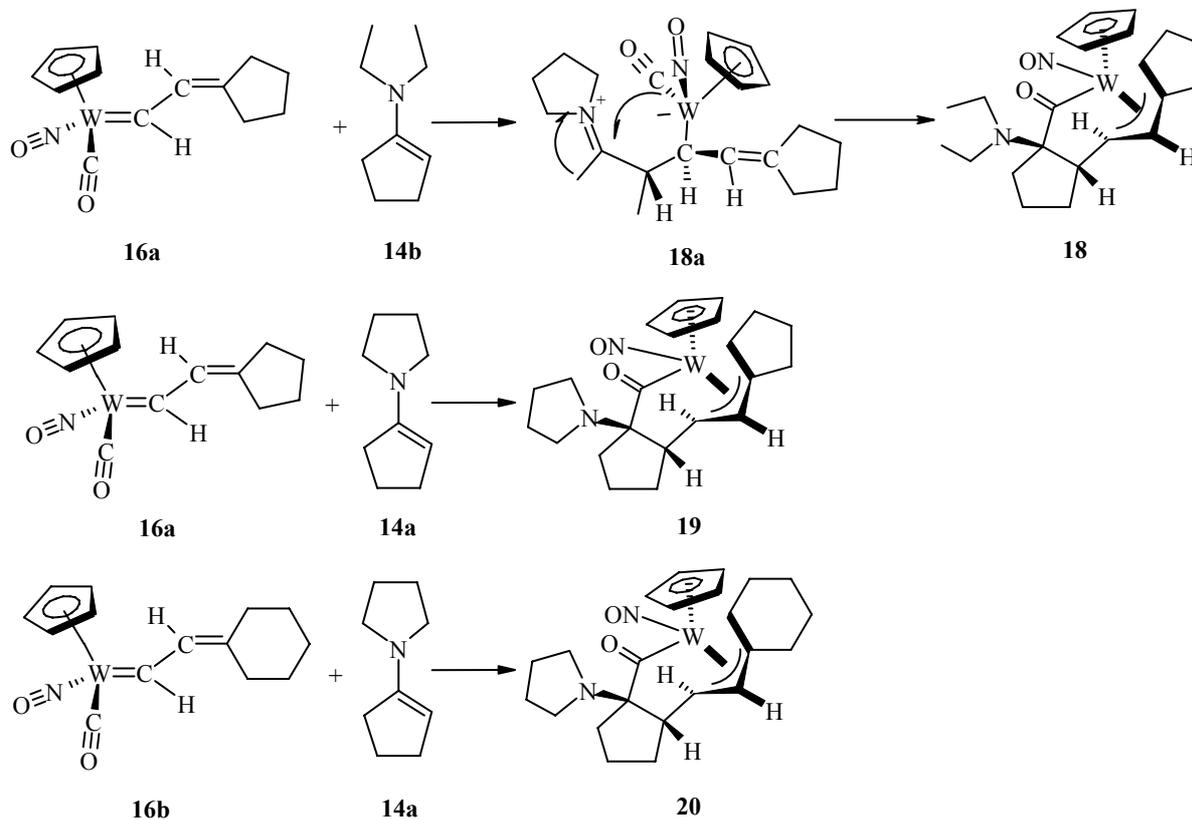


Abbildung 71. Darstellung der  $\eta^1$ -Acyl-Komplexe **18-20**.

Als nächstes wurde die Reaktion der Enamine mit dem Vinylidenkomplex **10** untersucht. Interessanterweise wird das Ergebnis dieser Reaktion sehr stark durch die Struktur des Enamins beeinflusst. Während das Enamin **14a**, ein Pyrrolidinderivat, mit dem Vinylidenkomplex **10** zum  $\eta^1$ -Acyl-Komplex **19** reagiert, wird bei der Umsetzung des Enamins **14b** ein vollständig anderes strukturiertes Produkt erhalten. Hier wird quantitativ der Enamin-substituierte  $\eta^2$ -Alkenkomplex **21** gebildet. Dieser divergierende Unterschied

zwischen den Enaminen **14a** und **14b** gegenüber Vinylidenkomplex **10**, lässt sich vermutlich auf die unterschiedliche Basizität bzw. Nucleophilie der Enamine zurückführen.

Das Enamin **14a** fungiert bei der Reaktion mit dem Vinylidenkomplex **10** als eine Base. Der nucleophile Angriff des Acetylidkomplexes auf das sich gebildete Iminium-Kation liefert den intermediären Vinylidenkomplex **15**. Dieser ergibt über eine Retro-En-Reaktion den Vinylcarben-Komplex **16a**, der dann mit dem Überschuss vom Enamin zum  $\eta^1$ -Acyl-Komplex **19** weiterreagiert.

Im Gegensatz zudem, wirkt Enamin **14b** im ersten Schritt der Reaktion als ein Nucleophil und führt über den Zwischenprodukt **21a** nach einer Protonverschiebung und anschließenden reduktiven Eliminierung zum  $\eta^2$ -Alkenkomplex **21** (Abbildung 72). Die Struktur von der Verbindung **21** wurde sowohl mit den spektroskopischen Methoden als auch Röntgenstrukturanalyse belegt.

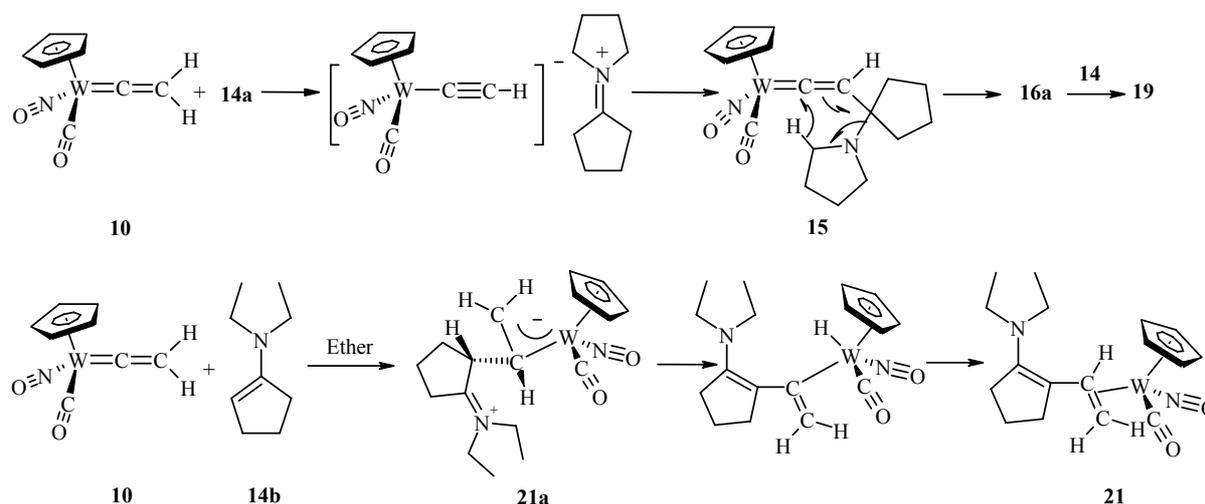
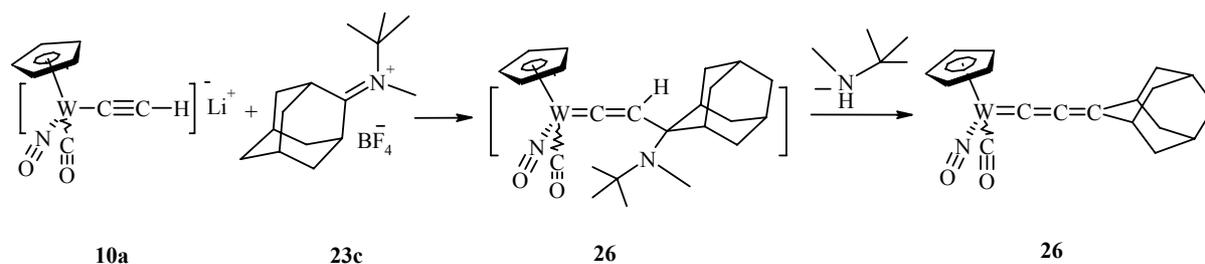


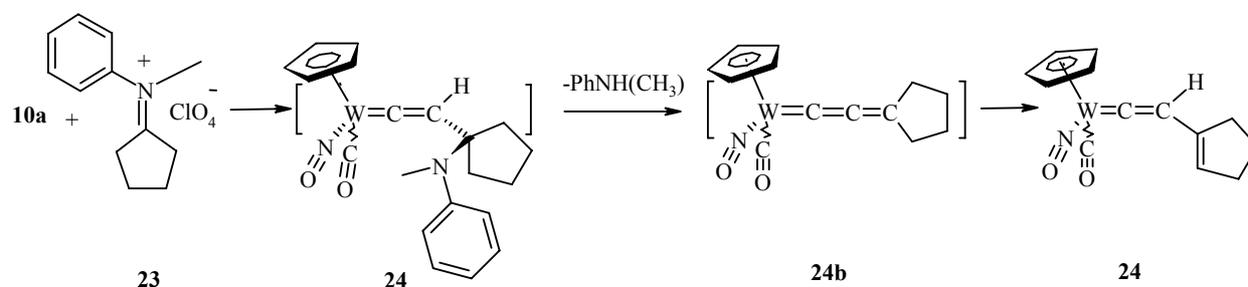
Abbildung 72. Die Umsetzung der Enaminen **14a-b** mit dem Vinylidenkomplex **10**.

In dem zweiten Abschnitt der Dissertation, wurde die Synthese des Allenylidenkomplexes **26** beschrieben. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Synthese der Allenylidenkomplexe gelang es schließlich die Verbindung **26** durch die Umsetzung vom Acetylidkomplex **10a** mit dem Iminiumsalz **23c** als grüne Kristalle zu erhalten und mit Hilfe der Spektroskopischen Methoden zu charakterisieren. Bei dieser Reaktion führt die Aminoalkylierung der Verbindung **10a** zum intermediären Bildung der Vinylidenkomplex **26a**, der nach der Eliminierung des *tert*-Butylmethylamins den Allenylidenkomplex **26** liefert. Dabei war es sehr wichtig, dass ein geringer Überschuss an *n*-Butyllithium als Base eingesetzt wurde (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Darstellung des Allenylidenkomplexes **26**.

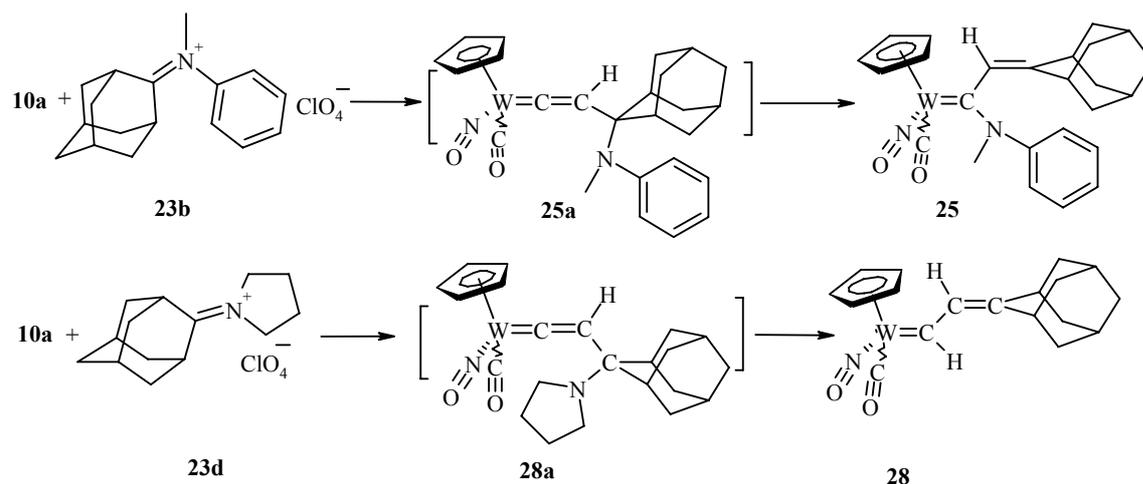
Weniger erfolgreich für die Synthese des Allenylidenkomplexes war die Reaktion von **10a** mit dem Iminiumsalz **23a**. Hier wurde zwar zuerst den erwarteten Allenylidenkomplex **24b** gebildet, dieser jedoch isomerisierte sich rasch unter der Reaktionsbedingungen durch Protonenwanderung zu dem vinylsubstituierten Vinylidenkomplex **24** um (Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Darstellung des Vinylidenkomplexes **24**.

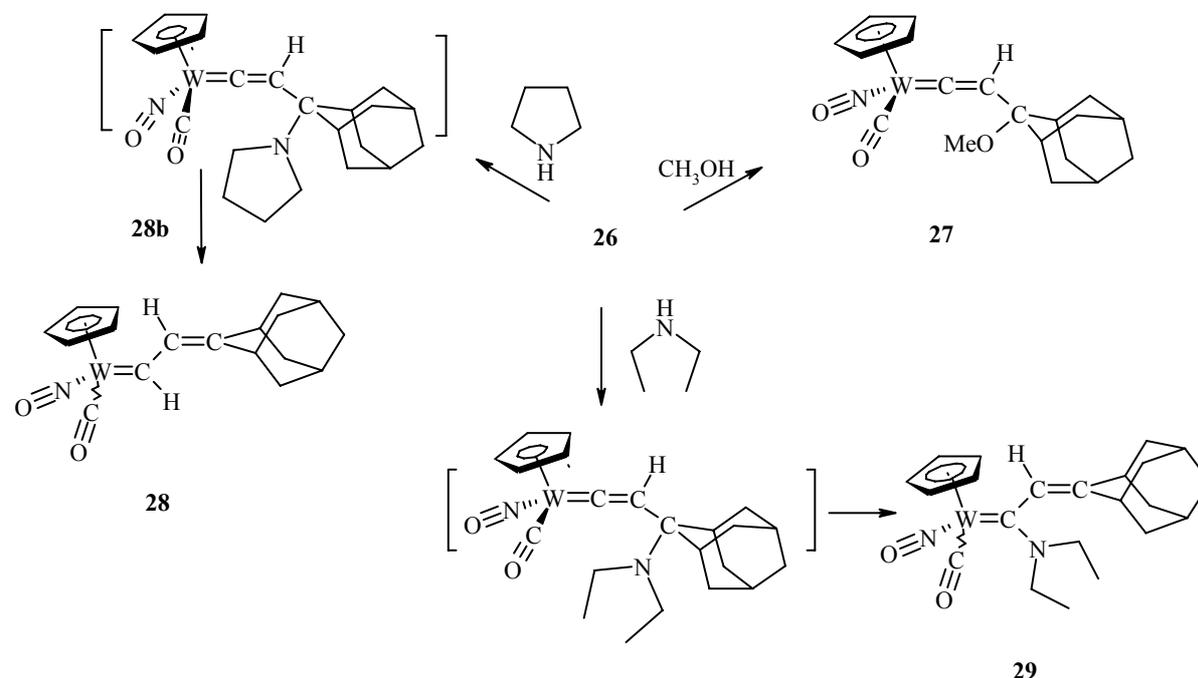
Ganz anders verlief die Umsetzung des Iminiumsalzes **23b** mit dem Acetylidkomplex **10a**. Hier erleidet der als Zwischenprodukt gebildete Vinylidenkomplex **25a** anstelle einer Eliminierung zu dem erhofften Allenylidenkomplex einen [1,3]-Verschiebung des N-Methylanilins zu dem Aminocarben-Komplex **25**. Ebenso lieferte die Umsetzung von Iminiumsalz **23d** mit **10a** anstelle eines Allenylidenkomplexes, über den intermediär gebildeten Vinylidenkomplex **28a** durch eine Retro-En-Reaktion zum Vinylcarben-Komplex **28** (Abbildung 75).

Des Weiteren wurde die Reaktivität des Allenylidenkomplexes **26** gegenüber Nucleophilen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Angriff des Nucleophils ausschließlich an dem C $\gamma$  des Allenylidenkomplexes stattfindet. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung mit Methanol, die bei der Raumtemperatur ausschließlich zu dem stabilen Vinylidenkomplex **27** führt.



**Abbildung 75.** Die Reaktionen von der Verbindung **10a** mit den Iminiumsalzen **23b** und **23d**.

Bei der Umsetzung des Pyrrolidins mit der Verbindung **26** reagiert der primär entstandene Vinylidenkomplex **28a** wie erwartet in einer Retro-En-Reaktion zu dem Vinylcarben-Komplex **28**. Schließlich liefert die Umsetzung von Diethylamin mit der Verbindung **26** über eine [1,3] Aminverschiebung zur Bildung des Aminocarben-Komplexes **29**. In diesem Fall wurde eine Retro-En-Reaktion nicht beobachtet. Diese Ergebnisse sind in der Abbildung 76 zusammengefasst worden.



**Abbildung 76.** Die Reaktionen des Allenylidenkomplexes **26** mit Nucleophilen.

In dem dritten Abschnitt dieser Arbeit wurde über die Darstellung der  $\eta^2$ -Allenkomplexe **31**, **32** und **33** durch die Umsetzung der Verbindung **10** und entsprechenden Diazoalkanen berichtet. Diese Komplexe wurden kristallographisch studiert. Die

Verbindungen **31** und **32** liegen als zwei Rotameren vor. Für den Komplex **31** wurde die Rotationsbarriere mit der Dynamischen NMR-Methoden bestimmt.

In dem letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Hydrolyse der Wolframchlorid-Komplexe **11a** und **11c** zu den  $\mu$ -Oxo-bicyclischen Komplexen **35-37** beschrieben (Abbildung 74). Die Struktur der Komplex **37** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

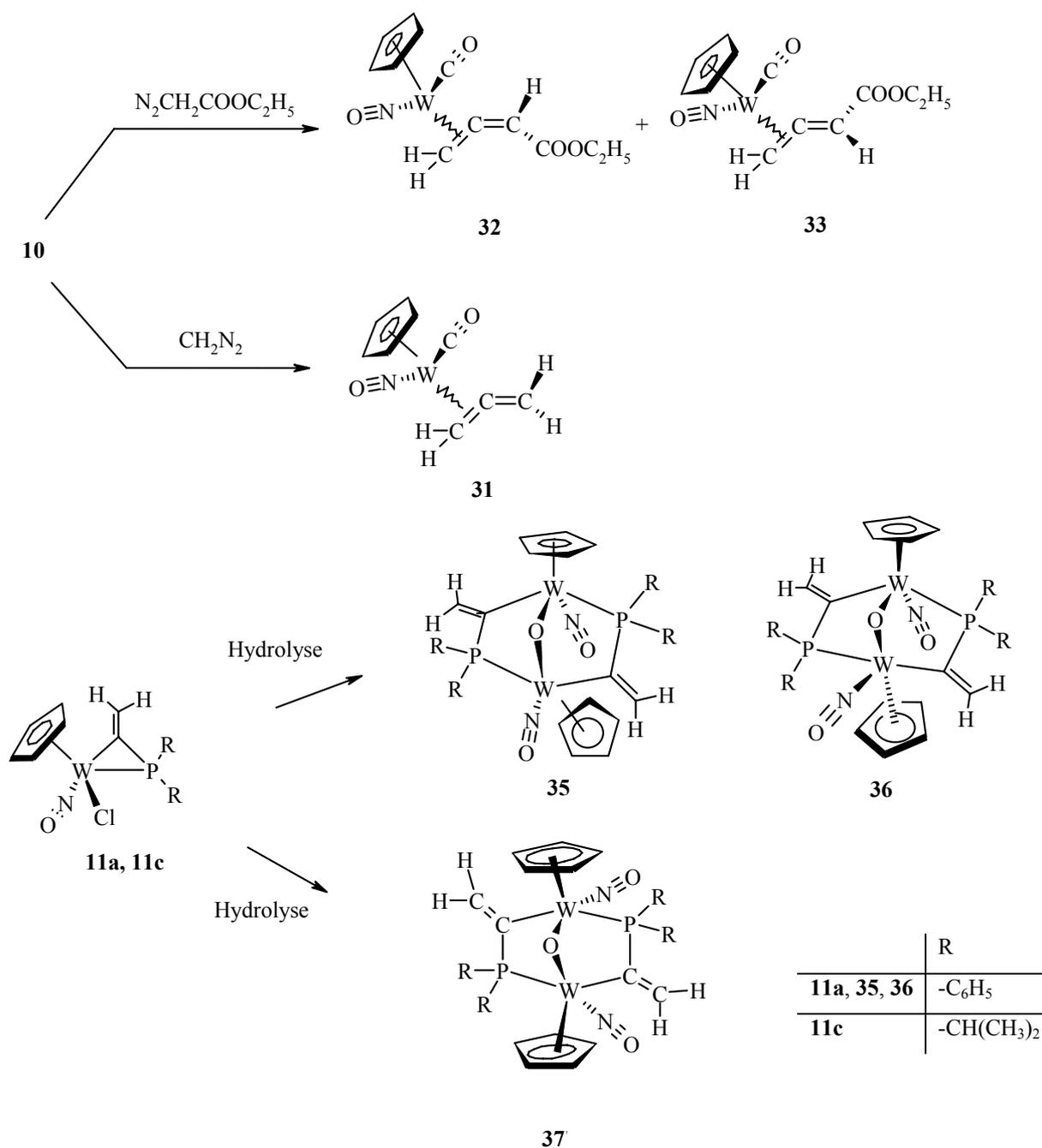


Abbildung 74. Darstellungen der Verbindungen **31-33** und **35-37**.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

**D Experimenteller Teil****1 Allgemeine Hinweise****Spektrometer**

IR	BRUKER FT-IR IFS 85
<sup>1</sup> H-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200
<sup>13</sup> C-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200 Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der NMR-Messungen sind in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard, angegeben.
<sup>31</sup> P-NMR	BRUKER AM 400 Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der NMR-Messungen sind in ppm, bezogen auf 85%ige Phosphorsäure als externer Standard, angegeben.
MS	VARIAN MAT 311-A, ITD Finnigan MAT

**Röntgenkristallstrukturanalyse**

IPDS (Image Plate STOE & CIE GmbH, D-64295 Darmstadt  
Diffraction System)

**Analysen, Schmelzpunkte**

Elementaranalysen	CARLO-ERBA-Elementaranalyse MODELL 1104
Schmelzpunkte	Apparatur nach Dr. TOTTOLI der Fa. BUECHI; MODELL SMP-20

**Chromatographiematerialien**

Säulen-Chromatographie	Kieselgel S 0.063–0.2 mm der Fa. RIEDEL-DE HÄEN, Seelze
	Neutrales Aluminiumoxid, aktiviert, 50–200 Micron FW = 101.96 $\rho = 3.9700$ Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium
	Basisches Aluminiumoxid, aktiviert, 50–200 Micron Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium
Dünnschicht-Chromatographie	POLYGRAM® ALOX N / UV <sub>254</sub> Fertigfolien für die DC (40 × 80 mm) Schicht: 0.2 mm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Fluoreszenzindikator Fa. MACHEREY-NAGEL, Macherey-Nagel GmbH & Co.KG
	POLYGRAM® Sil G / UV <sub>254</sub> Fertigfolien für die DC (40 × 80 mm) Schicht: 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator Fa. MACHEREY-NAGEL, Macherey-Nagel GmbH & Co.KG
Präparative Chromatographie	Schicht- Glasplatten (20 × 20 cm), Schicht: 2 mm, Kieselgel 60 PF <sub>254</sub> für die präparative Schicht-Chromatographie (mittlere Korngröße: 0.040–0.063 mm), Fa. MERCK EUROLAB GmbH

**Schutzgas, Lösungsmittel, Reagenzien**

Als Schutzgas diente Schweiß-Argon (99.99%) der Fa. MESSER-GRIESHEIM. Alle Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor jeder Umsetzung ausgeheizt und mit Argon gespült.

Die für die Experimente verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt und getrocknet:

Tetrahydrofuran	Destillation über KOH und Natrium
n-Pentan	Destillation über KOH
Diethylether	Destillation über KOH und Natriumdraht
Dichloromethan	Destillation über CaH <sub>2</sub>

**Reagenzien:**

2-Adamantanon	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 98%
1-Brom-1-propen (cis+trans)	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, purum
n-Butyllithium	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 96%
P-Chlordiphenyl-Phosphin	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, ~97%ig (GC)
P-Chlor-di- <i>iso</i> -propylphosphin	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, ~97%ig (GC)
P-Chlor-di- <i>tert</i> -butylphosphin	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 96%
1-Cyclopenten-pyrrolidinium Perchlorat ( <b>17a</b> )	Darstellung nach der Literatur <sup>[76]</sup> .
1-Cyclopenten-pyrrolidinium Perchlorat ( <b>17b</b> )	Darstellung nach der Literatur <sup>[76]</sup> .

---

Diazald®	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 96%
Diazomethan	Darstellung nach der Literatur <sup>[77a]</sup>
Diazoessigsäureethylester	Darstellung nach der Literatur <sup>[77b]</sup>
3,3-Dimethylbutin	LANCASTER, Mühlheim am Main, 98%
Diethylamino-1-cyclopenten <b>(14b)</b>	Darstellung nach der Literatur <sup>[78]</sup>
Glycinethylester hydrochlorid	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 98%
Phenylacetylen	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 98%
Pyrrolidino-1-cyclopenten <b>(14a)</b>	Darstellung nach der Literatur <sup>[78]</sup>
Trimethylsilylacetylen	Darstellung nach der Literatur <sup>[79]</sup>
Wolframhexacarbonyl	ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 99%

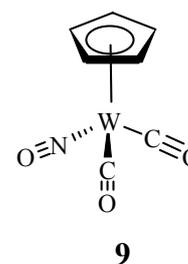
## 2 Beschreibung der Versuche zur Darstellung der organometallischen Edukten

### 2.1 Darstellung von ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-dicarbonyl-nitrosyl-wolfram (9)

Zu einer Suspension von 4.23 g (184 mmol) Natrium in 300 ml THF wurde eine Lösung von 12.33 g (186 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 40 ml THF zugetropft. Während der Zugabe wurde die Temperatur mittels Eiskühlung nahe dem Gefrierpunkt gehalten. Anschließend wurde acht Stunden bei der Raumtemperatur gerührt bis sich das Natrium fast vollständig gelöst hatte. Dann wurde 50.0 g (142 mmol) Wolframhexacarbonyl zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurde mittels eines Tropftrichters eine Lösung von 33.0 g (144 mmol) N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazald) in 80 ml THF zuaddiert. Nach 10 Stunden wurde die Lösung im Vakuum mit einem Rotationsverdampfer zur Hälfte eingengt und der Rückstand in 500 ml Ether aufgenommen. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether ergab 39.8 g (118.9 mmol) und die Elution der eingengten Mutterlösung über einer kurzen Silicagel Säule mit Pentan/Ether (10:1) lieferte zusätzlich noch 2.2 g (6.6 mmol) von dem Komplex **9**. Insgesamt wurde 42 g (Ausbeute 88%) von der Verbindung **9** erhalten.

#### ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-dicarbonyl-nitrosyl-wolfram (9)

Ausbeute: 88%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 5.68 (s, 5H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 217.2 (CO); 92.0 (Cp).

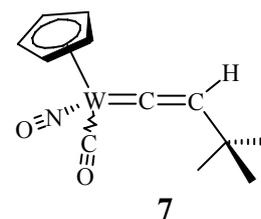
IR (KBr)  $\bar{\nu}$  = 2001 und 1901  $\text{cm}^{-1}$  (CO); 1636  $\text{cm}^{-1}$  (NO).

## 2.1 Darstellung vom *tert*-Butyl-Vinylidenkomplex 7

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 2.5 ml (1.64 g, 20 mmol) *tert*-Butylacetylen in 100 ml THF wurde 11.3 ml (18 mmol) einer *n*-Buthyllithium Lösung (1.59 M in Hexan) zugetropft. Nach einer Stunde wurde diese Lösung mit einer abgekühlten orangen Lösung des Komplexes **9** (4 g, 12 mmol) in 50 ml THF bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  versetzt. Nachdem die tiefgrüne Reaktionslösung drei Stunden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt hatte, wurde sie mit 20 ml einer HCl Lösung (1M) neutralisiert. Dabei schlug die Farbe auf hellrot um. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Volumen der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck auf 1/5 reduziert und zweimal mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$  Lösung und anschließend mit einer gesättigten NaCl Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Einengen der Lösung und anschließende Umkristallisierung des Rückstandes aus Ether/Pentan (1:3) führte zu 4.2 g (90 %) der orangen Kristalle des Vinylidenkomplexes **7**.

### *tert*-Butyl-Vinylidenkomplex 7

Ausbeute: 4.2 g (91%)



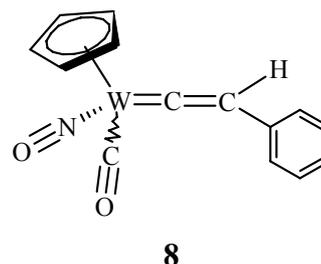
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 5.83 und 5.81 (s, 5H, Cp); 5.73 und 5.69 (s, 1H, $\text{C}_\beta\text{H}$ , 5:4); 1.10 und 1.08 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ 338.7 und 338.4 ( $\text{C}_\alpha$ ); 211.8 und 210.8 (CO); 140.0 und 139.5 ( $\text{C}_\beta$ ); 96.2 und 96.0 (Cp); 34.6 und 33.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 31.2 und 31.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1994 $\text{cm}^{-1}$ (CO), 1606 $\text{cm}^{-1}$ (NO).

## 2.2 Darstellung vom Phenyl-Vinylidenkomplex **8**

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 2.0 ml (1.83 g, 18 mmol) Phenylacetylen in 50 ml THF wurde 10.1 ml (16 mmol) einer *n*-Butyllithium Lösung (1.59 M in Hexan) zugetropft. Nach einer Stunde wurde diese Lösung mit einer abgekühlten orangen Lösung von 4 g (12 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{W}]$  (**9**) in THF bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  versetzt und vier Stunden gerührt. Dann wurde die tiefgrüne Reaktionslösung mit 17 ml einer HCl Lösung (1 M) versetzt. Dabei schlug die Farbe auf tiefrot um. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Volumen der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck auf 1/5 reduziert und zweimal mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$  Lösung und anschließend mit einer gesättigten NaCl Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde der Rückstand bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 5 ml Pentane gewaschen, und schnell filtriert. Umkristallisierung des Niederschlags aus Ether/Pentan Mischung führte zu 3.9 g (80 %) der orangen Kristalle des Vinylidenkomplexes **8**.

### Phenyl-Vinylidenkomplex des Wolframs **8**

Ausbeute: 80%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.22-7.03 (m, 5H, Ph); 6.59 und 6.54 (s, 1H,  $\text{C}_\beta\text{H}$ ); 5.84, 5.81 (s, 5H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 344.6 und 344.3 ( $\text{C}_\alpha$ ); 210.7 und 209.2 (CO); 131.3 und 130.9 ( $\text{C}_\beta$ ); 133.3, 128.7, 126.7, 126.1 und 125.9 (Ph); 96.2 und 95.9 (Cp).

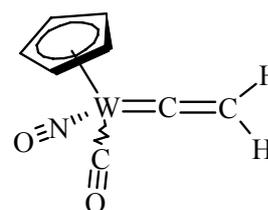
IR (KBr)  $\bar{\nu}$  = 2019  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1653  $\text{cm}^{-1}$  (NO).

### 2.3 Darstellung vom Vinylidenkomplex **10**

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 2.9 ml (1.96 g, 20 mmol) Trimethylsilylacetylen in 40 ml THF wurde 11.3 ml (18 mmol) einer *n*-Butyllithium Lösung (1.59 M in Hexan) zugetropft. Nach 45 min wurde diese Lösung mit einer abgekühlten orangen Lösung der Verbindung **9** (4 g, 12 mmol) in THF bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  versetzt. Nachdem die tiefgrüne Reaktionslösung 3h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt hatte, wurde sie mit 40 ml einer gesättigten, wässrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung desilyliert und neutralisiert. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur war dieser Vorgang abgeschlossen (DC kontrolliert). Das Volumen der Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck auf 1/5 reduziert und zweimal mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$  Lösung und anschließend dreimal mit einer gesättigten  $\text{NaCl}$  Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  Einengen der Lösung und anschließende Umkristallisierung des Rückstandes aus Ether ergab 3.5 g (87 %) von gelb-orangen Kristallen des Vinylidenkomplexes **10**.

#### Vinylidenkomplex **10**

Ausbeute: 87%



**10**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.87 (s, 5H, Cp); 5.28 ( $^3J_{\text{W-H}} = 6\text{ Hz}$ ) und 5.21 (zwei d, 2H,  $\text{C}_\beta\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 341.2 ( $\text{C}_\alpha$ ); 209.9 (CO); 112.2 ( $\text{C}_\beta$ ); 96.3 (Cp).

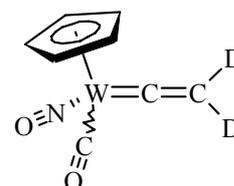
IR (KBr)  $\bar{\nu} = 1998\text{ cm}^{-1}$  (CO),  $1635\text{ cm}^{-1}$  (NO),  $1591\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

## 2.4 Darstellung des deuterierten Vinylidenkomplexes **10c**

Die Synthese erfolgte wie 2.3, allerdings wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$  Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  neutralisiert und desilyliert. Die Aufarbeitung ergab 3.7 g von der Verbindung **10c** in einer Ausbeute von 91%

### Deuterierter Vinylidenkomplex **10c**

Ausbeute: 91%



**10c**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.87 (s, 5H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 341.2 ( $\text{C}_\alpha$ ); 209.9 (CO); 112.2 ( $\text{C}_\beta$ ); 96.3 (Cp).

### 3 Die Reaktionen der Vinylcarben-Komplexe des Wolframs mit Enaminen.

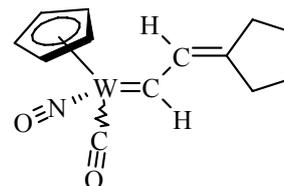
#### 3.1 Darstellung der Vinylcarben-Komplexe 16a-b

##### 3.1.1 Darstellung des Vinylcarben-Komplexes 16a

Zu einer Lösung der Verbindung **10** (1.0 g, 3 mmol) in 10 ml THF wurde 1.9 ml (3 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M, in Hexan) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und mit 1-CyclopentenpyrrolidiniumPerchlorat (**22a**, 831 mg, 3.5 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung unter heftiges Rühren zu 450 ml Pentan tropfenweise addiert. Nach zwei Stunden wurde die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde um ein Viertel des Volumens eingengt und bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehrfach auskristallisiert, um 835 mg der roten Kristalle der Verbindung **16a** mit einer Ausbeute von 70% zu ergeben.

##### Vinylcarben-Komplex 16a

Ausbeute: 70%



**16a**

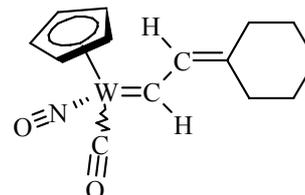
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 14.68 und 13.87 (zwei d, $\text{C}_\alpha\text{H}$ ); 8.18 und 7.35 (zwei d, 1H, $\text{C}_\beta\text{H}$ ); 5.93 und 5.92 (s, 5H, Cp); 2.12-2.03 (m, 4H); 1.76-1.64 (m, 4H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 276.3 ( $\text{C}_\alpha$ ); 214.3 (CO); 150.0 ( $\text{C}_\beta$ ); 141.7 und 141.0 ( $\text{C}_\gamma$ ); 97.3 und 97.1 (Cp); 34.7, 34.5, 31.1, 30.8, 25.9, 25.8 und 25.7 ( $-\text{CH}_2-$ ).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1965 $\text{cm}^{-1}$ (CO), 1571 und 1561 $\text{cm}^{-1}$ (NO).

### 3.1.2 Darstellung des Vinylcarben-Komplexes 16b

Wie unter 3.1.1 beschrieben, erfolgte die Umsetzung von 1-Cyclohexen-pyrrolidinium Perchlorat (**22b**, 3.5 mmol, 881 mg) mit einer *in situ* dargestellten Lösung von **10a** (3 mmol, 1g) in THF. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergab 810 mg des Vinylcarben-Komplexes **16b** mit einer Ausbeute von 65%.

#### Vinylcarben-Komplex 16b

Ausbeute: 65%



**16b**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 15.03 und 14.20 (zwei d, 1H,  $\text{C}_\alpha\text{H}$ ); 8.04 und 7.21 (zwei d, 1H,  $\text{C}_\beta\text{H}$ ); 5.91 und 5.90 (zwei s, 8:1, 5H, Cp); 2.28-1.94 (m, 4H,); 1.74-1.44 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 274.4 ( $\text{C}_\alpha$ ); 214.2 (CO); 144.5 ( $\text{C}_\beta$ ); 142.7 und 142.0 ( $\text{C}_\gamma$ ); 97.2 und 96.3 (Cp); 38.3, 37.8, 30.4, 30.2, 28.5, 28.3, 27.7 und 26.8 ( $-\text{CH}_2-$ ).

IR (KBr)  $\bar{\nu}$  = 1994  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1606  $\text{cm}^{-1}$  (NO).

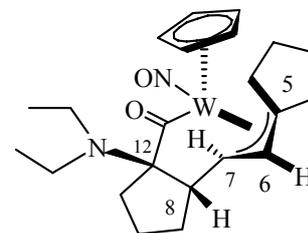
## 3.2 Umsetzung der Vinylcarben-Komplexe 16a-b mit den Enaminen 14a-b

### 3.2.1 Die Darstellung des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes 18

Zu einer hellroten Lösung von 200 mg (0.44 mmol) des Vinylcarben-Komplexes **16a** in 5 ml THF wurde eine Lösung von 139 mg (1.0 mmol) von Cyclopent-1-enyl-diethylamin (**14b**) in 1 ml THF bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  addiert. Der Reaktionsverlauf wurde mit der IR-Spektroskopie überwacht. Nach vier Stunden war das Edukt verbraucht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus einem Pentan/Ether Gemisch (3:1) bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert, um 166 mg der gelben Kristalle der Verbindung **18** mit einer Ausbeute von 70% zu erhalten.

**Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex 18**

Ausbeute: 70%

**18**

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 5.58 (s, 5H, Cp); 5.50 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.79\text{ Hz}$ , 1H, C6); 4.20 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.9\text{ Hz}$ , 1H, C7); 2.67 (m, 1H, C8); 2.55-2.62 (m, 2H); 2.38-2.55 (m, 2H); 2.30-2.41 (m, 3H); 2.0-2.06 (m, 1H); 1.76-1.96 (m, 4H); 1.52-1.69 (m, 7H); 1.32-1.24 (m, 1H); 0.92 (t,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 256.1 (CO); 116.6 (C5); 111.3 (C6); 101.5 (Cp); 91.7 (C7); 71.3 (C12); 44.2 (C8); 45.1 [ $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ]; 39.7, 37.7, 32.0, 29.2, 26.9 und 24.3 ( $-\text{CH}_2-$ ), 15.7 [ $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ].

DEPT (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 111.3 (C6), 101.5 (Cp), 91.7 (C7), 71.3 (C12), 44.2 (C8), 15.7 [ $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ].  
 $\delta$ : 45.1 [ $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ]; 39.7, 37.7, 32.0, 29.2, 26.9 und 24.3 ( $-\text{CH}_2-$ ).

IR (KBr)  $\bar{\nu} = 1648\text{ cm}^{-1}(\text{C}=\text{O}), 1577\text{ cm}^{-1}(\text{N}=\text{O})$

Elementaranalyse Berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ : C 48.90, H 5.96, N 5.18.  
 Gefunden: C 49.04, H 5.94, N 5.21.

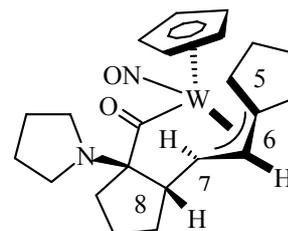
Kristallstrukturanalyse Siehe Abschnitt E

### 3.2.2 Die Darstellung des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes 19

Die Umsetzung von 200 mg (0.44 mmol) Vinylcarben-Komplex **16a** in 5 ml THF mit 137 mg (1.0 mmol) Cyclopent-1-enyl-1-pyrrolidin (**14a**) in 1 ml THF erfolgt wie unter 3.2.1 beschrieben. Die Aufarbeitung ergab 146 mg (62% Ausbeute) von den gelben Kristallen des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes des Wolframs **19**. Die Verbindung **19** besteht aus zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 10:1.

#### Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex 19.

Ausbeute: 62%



**19**

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 5.59 und 5.56 (s, 5H, Cp); 5.34 und 5.21 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.85$ Hz, 1H, C6); 4.66 und 4.35 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz Hauptdiastereomer und dd, $^3J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz der andere Diastereomer, 1H, C7); 2.33-2.60 (m, 9H), 2.05-2.11 (m, 1H); 1.76-1.90 (m, 2H); 1.45-1.67 (m, 13H), 1.19-1.12 (m, 1H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 254 (CO); 112.9 (C5); 111.7 und 113.7 (C6); 101.5 und 100.7(Cp); 93.3 (C7); 71.4 (C12); 42.24 (C8); 48.6, 48.0, 39.5, 38.0, 33.2, 29.3, 26.7, 24.7, 24.4, 24.3 und 22.0 (-CH <sub>2</sub> -).
DEPT (100 MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 111.7 und 113.7 (C6); 101.5 und 100.7(Cp); 93.3 (C7); 42.24 (C8). $\delta$ : 48.6, 48, 39.5, 38.0, 33.2, 29.3, 26.7, 24.7, 24.4, 24.3 und 22.0 (-CH <sub>2</sub> -).
IR (KBr)	$\bar{\nu} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), $1600 \text{ cm}^{-1}$ (N=O).

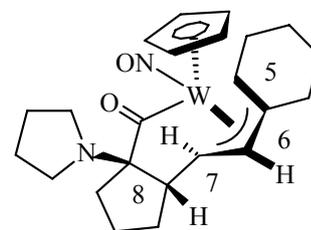
Elementaranalyse Ber. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>W: C 49.08, H 5.61, N 5.20.  
Gef.: C 48.94, H 5.29, N 5.32.

### 3.2.3 Die Darstellung der Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes **20**.

Die Umsetzung von 200 mg (0.43 mmol) Vinylcarben-Komplex **16b** in 5 ml THF mit 137 mg (1.0 mmol) Cyclopent-1-enyl-1-pyrrolidin (**14a**) in 1 ml THF erfolgt wie unter 3.2.1 beschrieben. Die Aufarbeitung ergab 167 mg (68% Ausbeute) von den gelben Kristallen des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes **20**. Die Verbindung **20** besteht aus zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 10:3.

#### Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplex des Wolframs **20**

Ausbeute: 68%



**20**

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C)  $\delta$ : 5.56 und 5.53 (s, 5H, Cp); 5.31 und 5.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.4 Hz, 1H, C6); 4.67 und 4.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2 Hz Hauptkomponente und dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.4 Hz MinorKomponente, 1H, C7); 2.69-2.11 (m, 6H), 1.53-2.08 (m, 17H); 1.15-1.4 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C)  $\delta$ : 254.1 und 250.2 (CO); 116.5 und 113.5 (C5); 111.9 und 109.8 (C6); 101.1 und 100.3 (Cp); 93.1 und 88.8 (C7); 74.0 und 73.5 (C12); 45.8 und 42.8 (C8); 48.6, 47.9, 41.4, 41.5, 39.2, 39.0, 35.4, 35.1, 33.6, 33.1, 27.9, 27.8, 27.2, 24.6, 24.5, 24.2, 23.3, 22.8 und 21.8 (-CH<sub>2</sub>-).

DEPT (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C)  $\delta$ : 111.9 und 109.8 (C6); 101.1 und 100.3 (Cp); 93.1 und 88.8 (C7); 45.8 und 42.8 (C8).  
 $\delta$ : 48.6, 47.9, 41.4, 41.5, 39.2, 39.0, 35.4, 35.1, 33.6, 33.1,

---

	27.9, 27.8, 27.2, 24.6, 24.5, 24.2, 23.3, 22.8 und 21.8 (-CH <sub>2</sub> -).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1641 cm <sup>-1</sup> (C=O), 1590 cm <sup>-1</sup> (N=O)
Elementaranalyse	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W: C 50.01, H 5.83, N 5.07. Gef.: C 50.25, H 5.90, N 4.98.

### 3.2.3 Die Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit dem Enamin **14a**, eine Eintopfreaktion zur Darstellung des Wolfram- $\eta^1$ -Acyl-Komplexes **19**.

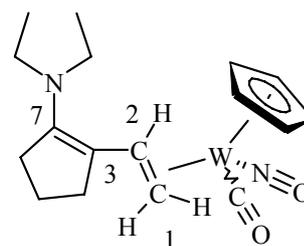
Eine Lösung von 345 mg (2.5 mmol) des Cyclopent-1-enyl-1-pyrrolidins (**14a**) in 2 ml THF wurde tropfenweise mit einer Lösung des Vinylidenkomplexes **10** (330 mg, 1 mmol) in 5 ml THF bei der Raumtemperatur versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich langsam von rot zu gelb. Der Reaktionsablauf wurde mit der IR-Spektroskopie überwacht. Nach vier Stunden war die CO Absorption des intermediär entstandenen Vinylcarben-Komplexes **16a** verschwunden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit 2 ml Pentan bei -30 °C für 15 min. gewaschen und sofort danach kalt abgefiltert. Das Rohprodukt wurde übernacht aus Pentan bei -20 °C auskristallisiert, um 375 mg von der Verbindung **19** mit einer Ausbeute von 70% zu ergeben.

### 3.2.4 Die Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit dem Enamin **14b**: Darstellung des Wolfram- $\eta^2$ -Alken-Komplexes **21**.

Ein Lösung von 306 mg (2.2 mmol) Cyclopent-1-enyldiethylamin (**14b**) in 1 ml Ether wurde tropfenweise mit einer Lösung vom Vinylidenkomplex **10** (666 mg, 2 mmol) in 40 ml Ether bei -30 °C versetzt. Dann wurde langsam die Reaktionsmischung bis zur Raumtemperatur erwärmt. Die Farbe schlug langsam von orange ins rot um. Der Reaktionsverlauf wurde mit DC überwacht. Nach dem das Edukt verschwunden war, wurde das Lösungsmittel eingeeengt und mit Pentan überschichtet. Nach einer Nacht wurden 840 mg von der Verbindung **21** in einer Ausbeute von 90% isoliert.

**Wolfram- $\eta^2$ -Alken-Komplex 21**

Ausbeute: 90%

**21**

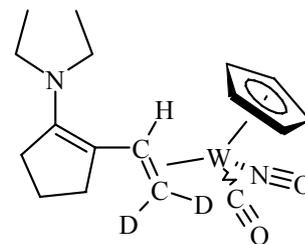
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 5.72 (s, 5H, Cp); 4.36 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz und $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz, 1H, C2); 2.8 (2m, 4H, $[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ , 2.30 – 2.52 (m, 4H); 1.75-1.90 (m, 3H); 1.63 – 1.69 (m, 1H); 1.09 (t, 6H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 223.7 (CO); 143.1 und 139.3 (C7 und C3); 95.6 (Cp); 48.5 $[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ ; 39.9 (C2); 30.1 (C1); 29.8, 26.7 und 21.2 ( $\text{CH}_2$ ); 14.2 $[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ .
DEPT (100 MHz, THF- $d_8$ , -20 °C)	$\delta$ : 95.6 (Cp); 39.9 (C2); 14.2 $[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ . $\delta$ : 48.5 $[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ ; 30.1 (C1); 29.8, 26.7 und 21.2 ( $\text{CH}_2$ ).
IR (KBr)	$\bar{\nu} = 1952 \text{ cm}^{-1}(\text{C}=\text{O}), 1571 \text{ cm}^{-1}(\text{N}=\text{O})$ .
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ : C 43.23, H 5.93, N 4.96. Gef.: C 43.54, H 5.92, N 5.12.
Kristallstruktur Daten	Siehe Abschnitt E

### 3.2.5 Die Umsetzung des deuterierten Vinylidenkomplexes 10b mit dem Enamin 14b. Darstellung des Wolfram- $\eta^2$ -Alken ( $d_2$ )-Komplexes 22.

Die Umsetzung einer Lösung von 140 mg (1 mmol) Enamin **14b** in 1 ml Ether mit einer Lösung der Verbindung **10c** (250 mg, 0.75 mmol) in 25 ml Ether erfolgte, wie unter 3.2.4 beschrieben und ergab nach der Aufarbeitung und Umkristallisierung 260 mg der Verbindung **22** (73% Ausbeute).

**Wolfram- $\eta^2$ -Alken (d<sub>2</sub>)-Komplex 22**

Ausbeute:73%

**22**

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C)      δ: 5.70 (s, 5H, Cp); 4.35 (s, 1H, C2); 2.8 (2m, 4H, [N(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>]); 2.30-2.52 (m, 2H); 1.63-1.90 (m, 4H); 1.09 (t, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C)      δ: 223.8 (CO); 143.3 und 139.6 (C7 und C3); 95.9 (Cp); 48.7 [N(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>]; 39.9 (C2); 29.9, 26.8 und 21.3 (CH<sub>2</sub>); 14.4 [N(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>].

**3.2.6 Die Reaktion des Vinylidenkomplexes 10 mit dem Enamin 14b in THF.**

Eine Lösung des Enamins **14b** (417 mg, 3 mmol) in 2 ml THF wurde bei der Raumtemperatur zu einer Lösung der Verbindung **10** (660 mg, 2 mmol) in 5 ml THF tropfenweise addiert. Die Reaktion wurde mit DC kontrolliert. Nach 45 min war das Edukt verbraucht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan bei -30 °C gewaschen und filtriert, um 740 mg eines roten Pulvers zu ergeben. Dieses Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht und bestand ausschließlich aus den Verbindungen **18** und **21**. Der Vergleich der Cp-Signale bei δ 5.67 und 5.56 ppm, die der Komplexen **18** und **21** zugeordnet werden, zeigt das Verhältnis 7:1 für **21:18**. Die Ausbeute dieser Reaktion anhand des umgesetzten Edukts **10** betrug 83%.

## 4 Darstellung des $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes des Wolfram

### 4.1 Darstellung der Iminiumsalze 23a-d

#### 4.1.1 Darstellung des Iminiumsalzes 23a, 23b und 23d

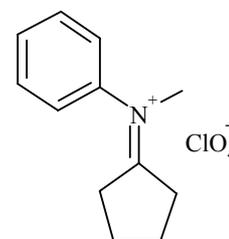
Bei der Darstellung der Iminiumsalze **23a**, **23b** und **23d**, wurde zuerst das entsprechende Aminsalz durch das Umsetzen desamins mit Perchlorsäure dargestellt.<sup>[76]</sup>

#### Cyclopentyliden-N-phenyl-methanamonium Perchlorat (**23a**)

20.6 g von N-Methylanilium Perchlorat (100 mmol) wurde mit einer Mischung von 0.1 ml N-Methylanilin und Cyclopentanon (250 mmol, 21g) versetzt. Die Suspension wurde 10 Stunden gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung eingeeengt, mit Pentan gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert, um 9 g (34%) des Iminiumsalzes **23a** zu erhalten.

Smp: 170 °C.

IR (KBr-Pressling):  $\bar{\nu} = 1671 \text{ cm}^{-1}$  (C=N).

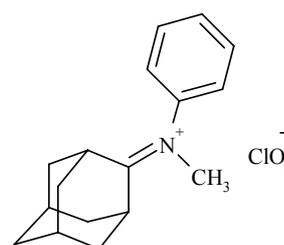


**23a**

#### Adamantanylidene-N-phenylmethanaminium Perchlorat (**23b**)

N-Methylanilium-Perchlorat (18 mmol, 3.87 g) und eine katalytische Menge an N-Methylanilin wurden zu einer Lösung von Adamantanon (22 mmol, 3.3 g) in 100 ml Toluol addiert und unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Wasser wurde mit einem Wasserabscheider entfernt. Nach 12 Stunden wurde das Volumen im Vakuum zur Hälfte reduziert, und der Rückstand filtriert und aus Isopropanol umkristallisiert, um 2 g vom Iminiumsalz **23b** mit einer Ausbeute 32% zu erhalten.

Smp: 190 °C



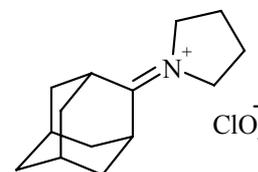
**23b**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ : 7.4-7.6 (5H, Phenylrest); 3.8 (3H, $\text{NCH}_3$ ); 3.5 und 2.6 (2H); 2.0-2.3.
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ : 204 (C=N); 131.7, 131.6 und 124.3 (Phenylring); 46.8 ( $\text{NCH}_3$ ); 40.4, 40.2, 39.9, 38.5 und 35.5 (Adamantanylidenrest)
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1641 $\text{cm}^{-1}$ (C=N).

### Adamantanyliden-pyrrolidinium Perchlorat (**23d**)

N-Pyrrolidiniumperchlorat (18 mmol, 3.1 g) und eine katalytische Menge an N-Methylanilin wurden zu einer Lösung von Adamantanon (22 mmol, 3.3 g) in 100 ml Benzol addiert und unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie für das Iminiumsalz **23b** beschrieben, und ergab 2.5 g vom Iminiumsalz **23d** mit einer Ausbeute 46%.

Smp: 205 °C



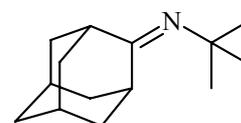
**23d**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ : 3.9 (N- $\text{CH}_2$ ); 2.2-1.9 (Adamantanylidenprotonen und N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ : 195 (C=N); 54.3 (N- $\text{CH}_2$ ); 39.8, 39.1, 35.6, 27.3 und 27.4.
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1680 $\text{cm}^{-1}$ (C=N).

#### 4.1.2 Darstellung von Adamantanyliden-*tert*-butylamin **38**<sup>[80]</sup>

Zu einer Lösung von 4.95 g (33 mmol) Adamantanon und 12 g (165 mmol) *tert*-Butylamin in 125 ml Toluol wurde bei -20 °C langsam 3.64 ml (33 mmol) von TiCl<sub>4</sub> zugetropft. Nach drei Stunden wurde dann das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt und der Rückstand im Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde dann eingeeengt um ein gelbes zehflüssiges Öl zu erhalten. Dieses Öl wurde dann durch Kugelrohr-Destillation gereinigt um 5 g von der Verbindung **38** zu ergeben (77%).

##### Adamantanyliden-*tert*-butylamin

**38**

<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 3.16 (1H); 2.4 (1H); 1.75-1.97 (12H); 1.23 (9H, <i>tert</i> -Butylgruppe).
<sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 178 (C=N); 54.3 [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]; 39.2, 38.1 und 36.5 (-CH <sub>2</sub> -); 44.9 37.1 und 27.5 (-CH-); 30.8 [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].

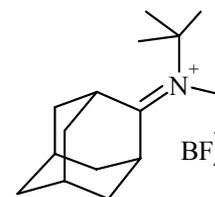
#### 4.1.3 Darstellung von Adamantanyliden-N-*tert*-butyl-methanamonium

##### Tetrafluoroborat (**23c**)

In 100 ml Dichloromethan wurde 0.735 g (5 mmol) Trimethyloxonium Tetrafluoroborat solange gerührt, bis es sich aufgelöst hatte. Dann wurde 1.12 g (5.5 mmol) Adamantanyliden-*tert*-butylamin (**38**) zu dieser Lösung versetzt. Nach einem Tag wurde die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde auf 10 ml eingeeengt und filtriert. Der Rückstand wurde dann aus Isopropanol umkristallisiert, um 0.95 g von **23c** zu ergeben (Ausbeute 62%).

**Adamantanylidene-*N*-*tert*-butyl-methanamonium Tetrafluoroborat (23c)**

Smp.: 190 °C

**23c**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 3.8(s, 1H); 3.4 (s, 1H); 3.6 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 2.1-2.4 (12H); 1.73 (9H, *tert*-Butylgruppe).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  205 (C=N); 69.9, 41.2, 41.1, 40, 39.6, 35.9, 29.6, 26.7.

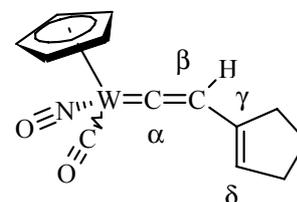
IR (KBr)  $\bar{\nu}$  = 1613  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).

**4.2 Darstellung des (1-Cyclopentenyl)-vinylidenkomplexes des Wolframs 24**

Zu einer Lösung des Vinylidenkomplexes **10** (260 mg, 0.8 mmol) in 10 ml THF wurde 0.5 ml (0.8 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) bei  $-78$  °C tropfenweise addiert. Nach einer Stunde wurde dieser grünen Lösung Cyclopentyliden-*N*-phenyl-methanamonium-Perchlorate (**23a**) (240 mg, 0.88 mmol) bei  $-30$  °C zugesetzt. Nachdem die Farbe der Lösung ins rot umgeschlagen hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Silica mit Pentan/Ether gereinigt. Die Umkristallisierung des Rohproduktes aus Pentan bei  $-20$  °C ergab 172 mg der orangen Kristalle der Verbindung **24** in einer Ausbeute von 53%. Die Verbindung **24** besteht aus zwei Diastereomeren im Verhältnis von 4:5.

**(1-Cyclopentenyl)-vinylidenkomplex des Wolframs**

Ausbeute: 53%



24

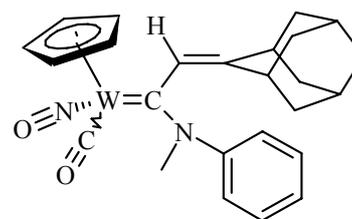
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 6.66, 6.60 (s, 1H, $\text{W}=\text{C}=\text{CH}$ ); 5.89 und 5.88 (Cp); 5.52 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ ); 2.36-2.40 und 1.90-1.94 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 346.9 und 346.5 ( $\text{C}_\alpha$ ); $\delta$ 210.5 und 209.6 (CO); 136.1 und 135.1 ( $\text{C}_\gamma$ ); 128.5 und 128.2 ( $\text{C}_\beta$ ); 127.2 und 126.9 ( $\text{C}_\delta$ ); 96.5 und 96.4 (Cp); 33.2, 33.1, 32.6, 32.5 und 23.5 ( $-\text{CH}_2-$ ).
DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 136.1 und 135.1 ( $\text{C}_\gamma$ ); 128.5 und 128.2 ( $\text{C}_\beta$ ); 96.5 und 96.4 (Cp). $\delta$ : 33.2, 33.1, 32.6, 32.5 und 23.5 ( $-\text{CH}_2-$ ).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 2007 $\text{cm}^{-1}$ (CO), 1583 $\text{cm}^{-1}$ (NO), 1603 und 1618 $\text{cm}^{-1}$ (C=C).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{W}$ : C 39.12, H 3.28, N 3.52. Gef.: C 39.05, H 3.11, N 3.53.

**Darstellung des Adamantyliden-Aminocarben-Komplexes 25**

Zu einer Lösung von 500 mg (1.5 mmol) des Vinylidenkomplexes **10** in 15 ml THF wurde 0.94 ml (1.5 mmol) *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise addiert. Nach einer Stunde wurde bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  dieser grünen Lösung 546 mg (1.6 mmol) Adamantanylid-N-phenylmethanaminium Perchlorat (**23b**) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und ihre Farbe schlug langsam in rot um. Die Reaktion wurde mit DC kontrolliert. Nach zwei Stunden war das Edukt nicht mehr zu erkennen. Die Reaktionsmischung wurde zu 450 ml gut gerührten Pentan getropft und nach einer Stunde filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Umkristallisierung des Rohproduktes aus Ether/Pentan (1:9) bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergab 532 mg der hellroten Kristalle der Verbindung **25** in einer Ausbeute von 62%.

**Adamantyliden-Aminocarben-Komplex 25**

Ausbeute 62%

**25**

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ : 7.04 – 7.40 (m, 5H, aromatische Protonen); 6.0 (s, 1H, W=CH); 5.79 (s, 5H, cp), 3.90 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.27 - 0.8 (Adamantanylid).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ : 263.8 (C <sub>$\alpha$</sub> ); 231.9 (CO); 150.8 (C <sub>$\delta$</sub> ); 139.6, 129.6, 127.5 und 127.3 (Phenylrest); 127.8 (C <sub>$\beta$</sub> ); 95.5 (Cp); 51.6 (NCH<sub>3</sub>); 40.6, 33.8, 29.6 und 29.2 (CH, Adamantanylid); 40.9, 40.1, 38.9, 38.7 und 38.1 (CH<sub>2</sub>).

DEPT (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ : 139.6, 129.6, 127.5 und 127.3 (phenyl.); 127.8 (C <sub>$\beta$</sub> ); 95.5 (Cp); 51.6 (NCH<sub>3</sub>); 40.6, 33.8, 29.6 und 29.2 (CH, Adamantanylid).  
 $\delta$ : 40.9, 40.1, 38.9, 38.7 und 38.1 (CH<sub>2</sub>, Adamantanylid).

IR (KBr)  $\bar{\nu} = 1903 \text{ cm}^{-1}$  (CO),  $1565 \text{ cm}^{-1}$ (NO).

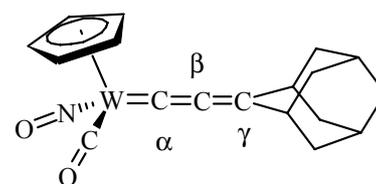
Elementaranalyse Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{W}$ : C 52.46, H 4.93, N 4.89.  
Gef.: C 52.02, H 4.69, N 4.32.

#### 4.6 Darstellung des $\eta^1$ -Allenylidenkomplex des Wolframs **26**

0.45 ml (0.625 mmol) von einer *n*-Butyllithium Lösung (1.6 M in Hexan) wurde einer Lösung von 200 mg (0.6 mmol) des Vinyliden Komplexes **10** in 5 ml THF bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach einer Stunde wurde bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  200 mg (0.65 mmol) von Adamantanyliden-*N*-*tert*-butyl-methanamonium Tetraflouorborat (**23c**) addiert. Die grüne Farbe der Lösung änderte sich in rot um, dann wurde die Reaktionsmischung auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt. Dabei änderte sich die Farbe wieder zu grün um. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Silicagel chromatographiert. Nach der Pre-Elution mit Pentan, wurde die Verbindung **26** mit 5% Ether/Pentan eluiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, um 195 mg der tiefgrünen Kristalle des  $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes **26** zu ergeben (70% Ausbeute).

#### $\eta^1$ -Allenylidenkomplex des Wolframs

Ausbeute: 70%



**26**

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 5.70 (s, Cp); 2.84, 2.64 und 1.90 - 1.99  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Adamantanylidenrest).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$ : 274.4 ( $\text{C}_\alpha$ ); 214.0 (CO); 183.4 ( $\text{C}_\gamma$ ); 149.0 ( $\text{C}_\beta$ ); 96.8 (Cp);  
(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 36.9, 39.5 und 39.7 ( $-\text{CH}_2-$ ); 43.2, 42.8 und 28.0 (CH).

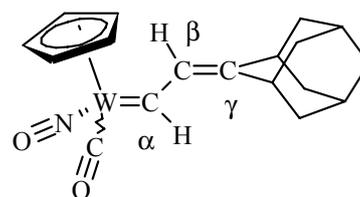
DEPT (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 96.8 (Cp); 43.2, 42.8 und 28.0 (CH). δ: 36.9, 39.5 und 39.7 (-CH <sub>2</sub> -).
Hochaufgelöste Mass- Spektroskopie	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> W (M <sup>+</sup> ) <i>m/e</i> : 463.09026. Gef.: 463.09015.
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1971 cm <sup>-1</sup> (CO), 1906 cm <sup>-1</sup> (C=C=C), 1609 cm <sup>-1</sup> (NO)
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\text{max}}$ (log ε): 340 nm (4.04) und 474 nm (4.29).
Elementaranalyse	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> W: C 46.72, H 4.20, N 3.03. Gef.: C 46.80, H 4.14, N 3.05.

#### 4.5 Umsetzung des Vinylidenkomplexes **10** mit dem Iminiumsalz **23d**

Zu einer Lösung von 333 mg (1 mmol) der Verbindung **10** in 10 ml THF wurde 0.62 ml (1 mmol) *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) bei -78 °C tropfenweise addiert. Nach einer Stunde wurde bei -50 °C dieser grünen Lösung 345 mg (1.1 mmol) Adamantanylidopyrrolidinium Perchlorat (**23d**) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf -20 °C erwärmt. Die Farbe schlug langsam in rot um. Die Reaktion wurde mit der IR-Spektroskopie überwacht; nach zwei Stunden war das Edukt vollständig verbraucht. Die Reaktionsmischung wurde zu 250 ml gut gerührten Pentan getropft und nach einer Stunde filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ether/Pentan bei -20 °C ergab 285 mg der roten Kristalle der Verbindung **28** in einer Ausbeute von 61%. Die Verbindung besteht aus zwei Diastereomeren im Verhältnis von 10:1.

#### Adamantanylid-Carbenkomplex **28**

Ausbeute 61%



**28**

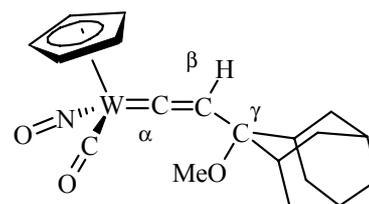
<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 14.20 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 13.29 Hz, Hauptdiastereomer, 1H, W=CH) und 15.05 (der andere Diastereomer, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 14.77 Hz); 8.03 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 13.29 Hz, Hauptdiastereomer, 1H, CH=C) und 7.21 (der andere Diastereomer <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 14.77 Hz); 5.90 (s, 5H, Cp); 3.0, 2.46, 1.86 - 1.95, 1.67 - 1.74 (s, s, m, m, Adamantanyliden, 14 H).
<sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 274 (C <sub>ω</sub> ); 214.6 (CO); 153.5 (C <sub>γ</sub> ); 138.0 und 138.6 (C <sub>β</sub> ); 97.1 und 97.4 (Cp); 46.7, 41.8, 41.2, 34.1, 33.9, 38.6, 28.2 und 27.4 (CH, Adamantanyliden); 40.2, 39.7, 39.5, 39.2, 39.0, 38.7, 37.0 und 36.2 (CH <sub>2</sub> ).
DEPT (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 274 (C <sub>α</sub> ); 138.0 und 138.6 (C <sub>β</sub> ); 97.1 und 97.4 (Cp); 46.7, 41.8, 41.2, 34.1, 33.9, 38.6, 28.2 und 27.4 (CH, Adamantanyliden). δ: 40.2, 39.7, 39.5, 39.2, 39.0, 38.7, 37.0 und 36.2 (CH <sub>2</sub> ).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1975 cm <sup>-1</sup> (CO), 1592 und 1565 cm <sup>-1</sup> (NO)
Elementaranalyse	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> W: C 46.27, H 4.53, N 3.00. Gef.: C 46.28, H 4.30, N 2.84.
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	λ <sub>max</sub> (log ε): 379.1 nm (3.16).

#### 4.7 Umsetzung des η<sup>1</sup>-Allenylidenkomplexes **26** mit Methanol: Darstellung des Vinylidenkomplexes **27**

100 mg (0.21 mmol) vom Allenylidenkomplex **26** wurde in 8 ml entgastem und mit Argon gesättigtem Methanol in einem Schleck Rohr für 3 Tagen gerührt. Die Farbe änderte sich von grün ins gelb um. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt über eine kurze Silica Säule mit Pentan filtriert. Die anschließende Umkristallisierung aus Pentan bei -20 °C ergab 59 mg von den gelben Kristallen der Verbindung **27** (Ausbeute 58%). Der Vinylidenkomplex **27** besteht aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 4:5.

**Vinylidenkomplex 27**

Ausbeute: 58%

**27**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 5.88 und 5.87 (s, 5H, cp); 5.37 und 5.34 (s, 1H, $\text{C}_\beta$ ); 3.34 und 3.29 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ); 2.22 - 1.48 (m, 14H, Adamantanylidene).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 340.9 und 333.5 ( $\text{C}_\alpha$ ); 214.3 und 213.2 (CO); 131.2 und 131.1 ( $\text{C}_\beta$ ); 97.4 und 97.3 (Cp); 83.8 und 83.2 ( $\text{C}_\delta$ ), 49.3 und 49.0 ( $\text{OCH}_3$ ); 37.0, 36.7, 29.4, 29.3, 28.7 und 28.6 (CH, Adamantanylidene); 39.2, 39.1, 36.3, 36.2, 36.1, 33.8, 33.7, 33.6 und 33.5 ( $\text{CH}_2$ , Adamantanylidene).
DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 131.2 und 131.1 ( $\text{C}_\beta$ ); 97.4 und 97.3 (Cp); 49.3 und 49.0 ( $\text{OCH}_3$ ); 37.0 und 36.7, 29.4, 29.3, 28.7 und 28.6 (CH, Adamantanylidene). $\delta$ : 39.2, 39.1, 36.3, 36.2, 36.1, 33.8, 33.7, 33.6 und 33.5 ( $\text{CH}_2$ , Adamantanylidene).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 2007 und 1996 $\text{cm}^{-1}$ (CO), 1641 und 1600 $\text{cm}^{-1}$ (NO).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{W}$ : C 45.89, H 4.66, N 2.82. Gef.: C 46.04, H 4.53, N 2.98.

#### 4.8 Umsetzung des $\eta^1$ -Allenylidenkomplexes **26** mit N-Methylanilin.

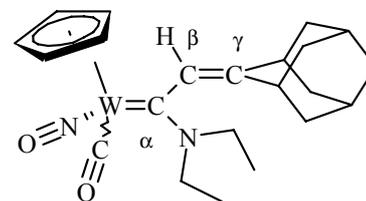
Zu einer Lösung von 100 mg (0.21 mmol) des Allenylidenkomplexes **26** in 1 ml THF wurde 1 ml (0.21 mmol) einer Lösung von N-Methylanilin in THF (0.28 M) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 2 Tagen wurde der Allenylidenkomplex **26** quantitativ isoliert.

#### 4.8 Umsetzung des Allenylidenkomplexes **26** mit Diethylamin, Darstellung des Adamantanyliden-Aminocarben-Komplexes **29**

Zu einer Lösung von 300 mg (0.64 mmol) des Allenylidenkomplexes **26** in 1 ml THF wurde 2.27 ml (0.75 mmol) einer Lösung von Diethylamin in THF (0.28 M) bei 0 °C zugetropft. Die Farbe der Reaktionsmischung schlug von grün in hellrot um. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Rohprodukt wurde aus einer Pentan/Ether Mischung (4:1) bei -20 °C umkristallisiert, um 350 mg der roten Kristalle der Verbindung **29** in einer Ausbeute von 65% zu ergeben.

#### Adamantanyliden-Aminocarben-Komplex **29**

Ausbeute: 65%



**29**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 5.65 (s, 1H, $\text{C}_\beta$ ); 5.60 (s, 5H, Cp); 4.10, 3.94, 3.79 und 3.40 (m, 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ); 2.47, 2.34 und 1.61 - 1.95 (m, 14H, Adamantanyliden); 1.37 und 1.14 (t, 6H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 255.4 ( $\text{C}_\alpha$ ); 234.7 (CO); 141.6 ( $\text{C}_\gamma$ ); 122.8 ( $\text{C}_\beta$ ); 94.5 (Cp); 52.8 und 47.1 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ); 39.7, 32.5, 28.1 und 28.0 (CH, Adamantanyliden); 39.7, 37.9, 37.8 und 36.9 ( $\text{CH}_2$ , Adamantanyliden); 14.1 und 12.8 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

---

DEPT (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	$\delta$ : 122.8 (C <sub><math>\beta</math></sub> ); 94.5 (C <sub>p</sub> ); 39.7, 32.5, 28.1 und 28.0 (CH, Adamantanyliden); 14.1 und 12.8 (N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ). $\delta$ : 52.8 und 47.1 (N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 39.7, 37.9, 37.8 und 36.9 (CH <sub>2</sub> , Adamantanyliden).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1895 cm <sup>-1</sup> (CO), 1575 cm <sup>-1</sup> (NO).
Elementaranalyse	Ber für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W: C 49.08, H 5.62, N 5.20. Gef.: C 48.68, H 5.43, N 4.66.

#### 4.9 Umsetzung des Allenylidenkomplexes **26** mit Pyrrolidin

Zu einer Lösung von 233 mg (0.5 mmol) des Allenylidenkomplexes **26** in 3 ml THF wurde eine Lösung von 35 mg (0.5 mmol) Pyrrolidin in 2 ml THF bei -10 °C zugesetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlug von grün in hellrot um. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde über eine Silica Säule mit einer Pentan/Ether Mischung (9:1) chromatographiert, um 85 mg von dem Adamantanyliden-Carben-Komplex **28** zu ergeben (34%).

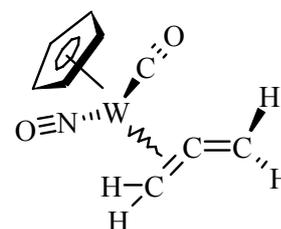
#### 4 Umsetzung des Vinylidenkomplexes des Wolframs mit Diazoalkanen.

##### 4.1 Umsetzung von dem Vinylidenkomplex **10** mit Diazomethan, Darstellung von $W(\eta^5-C_5H_5)(CO)(NO)(\eta^2-1,2-H_2C=C=CH_2)$ (**31**)

Zu einer Lösung von 990 mg des Vinylidenkomplexes **10** (3.3 mmol) in 10 ml THF wurde 230 ml (33 mmol) von einer  $CH_2N_2$  Lösung in Ether (0.14 M) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Der Reaktionsverlauf wurde mittels IR-Spektroskopie kontrolliert. Nach dem die etherische Diazomethan Lösung addiert worden war, wurde die Reaktionsmischung noch zwei Stunden gerührt, bis das Edukt vollständig abreagierte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Pentan gelöst und über eine kleine Silica Säule filtriert. Die eluierte gelbe Lösung wurde im Vakuum abgedampft und ergab 884 mg von dem Komplex **31**, was eine Ausbeute von 85% entsprach. Die Verbindung **31** bestand aus zwei Diastereomerpaaren. Das NMR spektroskopisch vermitteltes Verhältnis der beiden Diastereomeren betrug bei der Raumtemperatur 2:1.

##### Carbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-nitrosyl-( $\eta^2-1,2-H_2C=C=CH_2$ ) Wolfram (**31**)

Ausbeute: 85%



**31**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$ )	$\delta$ : 6.91 und 6.86 (t, $^4J_{H-H} = 3.5$ Hz für beide Diastereomers, 1H, C3); 6.09 und 5.81 (t, $^4J_{H-H} = 3.5$ Hz für beide Diastereomere, 1H, C3); 5.71 und 5.66 (Cp); 1.86 und 2.19 und 1.77 (2H, C1, der Hauptdiastereomer: t, $^4J_{H-H} = 3.5$ Hz; der andere Diastereomer, zwei dt, $^2J_{H-H} = 11$ Hz, $^4J_{H-H} = 3.5$ , Hz).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $CDCl_3$ )	$\delta$ : 213.7 und 215.0 (CO); 161.3 und 160.2 (C2); 110.3 und 107.1(C1); 95.9 und 95.5 (Cp); 7.2 und $-4.1$ (C3).

DEPT (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 95.9 und 95.5 (Cp), 7.2 und -4.1 (C3).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1988 cm <sup>-1</sup> (C≡O), 1599 cm <sup>-1</sup> (N≡O).
Elementaranalyse	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NW: C 31.15; H 2.61; N 4.04. Gef.: C 31.52; H 2.28; N 3.89.
Kristallstrukturanalyse	Siehe Abschnitt E

#### 4.2 Umsetzung von dem Vinylidenkomplex **4** mit Diazoessigsäureethylester, Darstellung vom η<sup>2</sup>-Allen-Komplex des Wolframs **32** und **33**

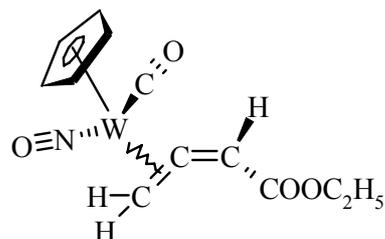
Eine Lösung von Diazoessigsäureethylester (464 mg, 4 mmol) in 10 ml THF wurde einer Lösung der Verbindung **10** (1 mmol, 333 mg) in 10 ml THF bei 45 °C in einer Rate von 1 ml in der Stunde versetzt. Der Reaktionsablauf wurde mit IR-Spektroskopie überwacht. Nach 12 Stunden war die Reaktion vollendet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Silca Säule chromatographiert. Die Elution der gelben Bande mit Dichloromethan/Pentan (1:2) ergab 182 mg von einer Mischung der zwei Diastereomeren **32** und **33** mit dem Verhältnis von 5:1 (87% Ausbeute). Die Mischung von Diastereomeren wurde mit HPLC über Diol Phase mit TBME/Hexan getrennt.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NW: C 34.39; H 3.13; N 3.34.

Gef.: C 34.34; H 3.15; N 3.31.

Die gelben Kristalle der Verbindung **32** wurden aus einer Pentan/Ether Lösung isoliert. Diese Verbindung besteht aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 3:5.

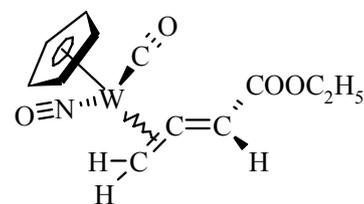
(E)-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(NO)W[η<sup>2</sup>(2,3)-H<sub>2</sub>C=C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]} (**32**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 6.67 und 6.47 (t, $^4J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, C3, X-Teil des ABX Spinsystems, 1H); 5.72 und 5.70 (s, 5H, Cp), 4.24 (m, 2H, C4); 2.58 und 2.29 (dd, AB Teil, $^2J_{\text{H-H}} = 12.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, 1H, C1); 2.24 und 2.17 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 12.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, 1H, C1); 1.31 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, C6).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 213.0 und 210.8 (CO); 179.1 und 176.4 (C4); 165.9 und 164.9 (C2); 118.9 und 115.7 (C3); 96.0 und 95.6 (Cp); 60.2 und 60.6 (C5); 14.4 und 14.3 (C6); 10.4 und -0.2 (C1).
DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 118.9 und 115.7 (C3); 96.0 und 95.6 (Cp); 14.4 und 14.3 (C6). $\delta$ : 60.2 und 60.6 (C5); 10.4 und -0.2 (C1).
IR (KBr):	$\bar{\nu} = 2006$ $\text{cm}^{-1}$ (W-C $\equiv$ O), 1717 $\text{cm}^{-1}$ (C=O ester), 1681 $\text{cm}^{-1}$ (C=C) und 1598 (N=O) $\text{cm}^{-1}$ .
Kristallstrukturanalyse	Siehe Abschnitt E

Die Kristalle der Verbindung **33** wurden aus einer Pentan Lösung gezüchtet.

(Z)- $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}[\eta^2(2,3)\text{-H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3]\}$  (**33**)



**33**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):	$\delta$ : 7.43 (t, X Teil vom ABX Spinsystem, 1H, C3); 5.80 (s, 5H, Cp); 4.24 (m, 2H, C5); 2.07 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 12.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$ Hz, B Teil vom ABX Spinsystem, 1H, C1); 1.77 (dd,
--	--

---

	${}^2J_{H-H} = 12.1 \text{ Hz}$ , ${}^4J_{H-H} = 3.2 \text{ Hz}$ , A Teil vom ABX Spinsystem, 1H, C1); 1.33 (t, 3H, C6).
${}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 212.9 (CO); 180.0 (C4); 167.8 (C2); 117.0(C3); 96.7 (Cp); 59.6 (C5); 14.5 (C6); 3.9 (C1).
DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 117.0(C3); 96.7 (Cp); 14.5 (C6). $\delta$ : 59.6 (C5); 3.9 (C1).
IR (KBr)	$\bar{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ (W-C $\equiv$ O), $1703 \text{ cm}^{-1}$ (C=O ester), $1671 \text{ cm}^{-1}$ (C=C) und $1625 \text{ cm}^{-1}$ (N=O).
Kristallstrukturanalyse	Siehe Abschnitt E

## 5 Hydrolyse der Phosphorkomplexe des Wolframs

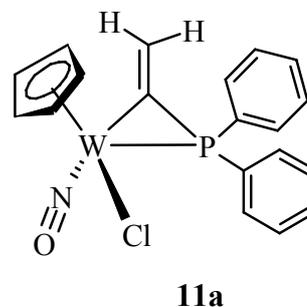
### 5.1 Darstellung der Phosphorkomplexe des Wolframs

#### 5.1.1 Darstellung von dem Diphenylphosphor-Komplex des Wolframs 11a

Bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von 0.84 ml (4.5 mmol) Chlordiphenylphosphin in 20 ml THF zu einer orangen Lösung vom Vinylidenkomplex **10** (1.5 g, 4.5 mmol) in THF (40 ml) zugetropft. Der Fortschritt der Reaktion wurde mit IR-Spektroskopie überwacht. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von Orange nach weinrot. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuumbedingungen entfernt und die Kristallisation des Rückstands aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Pentan ergab eine Ausbeute von 1.56 g (66%) an **11a** in Form orange Kristalle.

#### Diphenylphosphor-Komplex des Wolframs 11a

Ausbeute 66%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.30–7.80 (m, 10 H, Ph); 7.65 (d, 1H,  $\text{cis-}^3J_{\text{H-P}} = 15$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 6.55 (d, 1H,  $\text{trans-}^3J_{\text{H-P}} = 35$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 5.85 (s, 5H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.1 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 51$  Hz,  $^1J_{\text{C-W}} = 51$  Hz,  $\text{W-C}_\alpha$ ); 133.5 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ); 133.8 und 133.6 (zwei d,  $^2J_{\text{C-P}} = 12$  Hz, Phenyl); 131.2 und 130.8 (zwei d,  $^4J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, Phenyl); 129.0 und 128.9 (zwei d,  $^3J_{\text{C-P}} = 12$  Hz, Phenyl); 128.5 und 127.0 (zwei d,  $^1J_{\text{C-P}} = 50$  Hz, Phenyl); 102.7 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 1.5$  Hz, Cp).

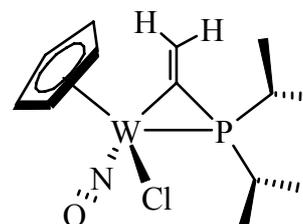
IR (KBr)  $\bar{\nu} = 1610\text{ cm}^{-1}$  (NO).

#### 3.1.2 Darstellung von Di-tert-butylphosphor-Komplex des Wolframs 11b



**Di-*iso*-propylphosphor-Komplex des Wolframs 11c**

Ausbeute: 65%

**11c**

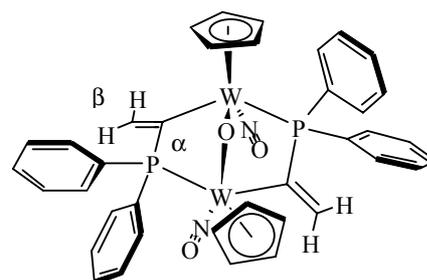
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 7.42 (d, 1H, $^3J_{\text{P-Hcis}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H-Wtrans}} = 8.95$ Hz, $\text{C}_\beta\text{H}$ ); 6.43 (d, 1H, $^3J_{\text{P-Htrans}} = 31.64$ Hz, $^3J_{\text{W-Hcis}} = 5.12$ Hz $\text{C}_\beta\text{H}$ ); 5.83 (s, 5H, Cp); 2.8 und 2.6 [m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.1-1.5 [m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 161.9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 51.88$ Hz, $\text{C}_\alpha$ ); 132.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9.15$ Hz, $\text{C}_\beta$ ); 102.5 (d, Cp); 26.9 ,26.7, 22.3 und 22.1 [ $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 20.9, 20.8, 20.7, 20.7, 19.6 [ $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ]
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ als externer Standard, $^1\text{H}$ -Entkoppelt)	$\delta$ : -57.63 (s, $^1J_{\text{P-W}} = 130.97$ Hz).
IR (KBr)	$\bar{\nu} = 1611$ und $1591$ $\text{cm}^{-1}$ (N=O).
Hochaufgel. MS	Ber. $m/z = 455.05315$ Gef. $m/z = 455.04924$
Elementaranalyse	Ber. Für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NOPCIW}$ : C 34.24; H 4.62; N 3.06. Gef.: C 34.66; H 4.65; N 2.99.

### 3.2 Hydrolyse der Phosphor komplexe des Wolframs

#### 3.2.1 Umsetzung von der Verbindung 11a mit NaOH

Zu einer Suspension von 1 g NaOH in 30 ml THF und 2 ml destilliertes Wasser wurde eine Lösung von 527 mg (1 mmol) Komplex **11a** in 30 ml THF bei 0 °C addiert. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels DC kontrolliert. Nach sechs Stunden war das Edukt auf der DC-Karte verschwunden. Das Lösungsmittel wurde dann zu ein viertel des Gesamtvolumen abgedampft und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Dann wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das einengen des Lösungsmittels ergab 490 mg von einem Feststoff der Zusammensetzung C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W mit einer Ausbeute von 95%. Das Produkt setzte sich aus zwei Isomeren **35** und **36** zusammen. Anhand des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums wurde das Verhältnis der beiden Isomeren **35** : **36** von 18 : 82 bestimmt. Die beiden Verbindungen wurden mit der präparativen Schicht-Chromatographie an Silicagel mit Ether getrennt.

#### Die Verbindung 35

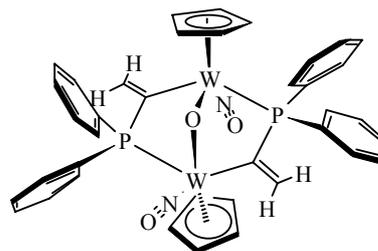


**35**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.02 (m, 2H, Phenyl); 7.75 (m, 2H, Phenyl), 7.25-7.47 (m, 18H, Phenyl), 6.60 und 6.39 (zwei d, 4H, C<sub>β</sub>H), 5.70 und 5.24 (d, 10H, Cp).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,) δ: 174.5 und 171.4 (zwei dd, 2C, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 21 Hz, C<sub>α</sub>); 139.8 und 136.3 C<sub>β</sub>; 141.1, 137.7, 133.3, 134.9, 133.9, 133.0, 132.4, 130.6, 129.2, 128.9, 128.2, 127.7 (Phenylgruppen); 103.2 und 101.9 (zwei s, Cp).

IR (KBr)  $\bar{\nu}$  = 1553 cm<sup>-1</sup> (zwei NO).

Die Verbindung **36****36**

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 7.30 – 7.62 (m, 20H, Ph); 6.70 und 6.24 [d, 4H,  $\text{C}_\beta\text{H}_b$ ]; 5.29 (s, 10H, Cp).  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$ : 176.1 (dd, 2C,  $^1J_{\text{C-P}} = 30.5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 30.5$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ );  
(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 136.6, 134.2 ( $\text{C}_\beta$ ); 133.4 132.9, 129.4, 129.15, 128.2,  
127.5 (Phenylgruppen); 99.8 (s, zwei Cp).

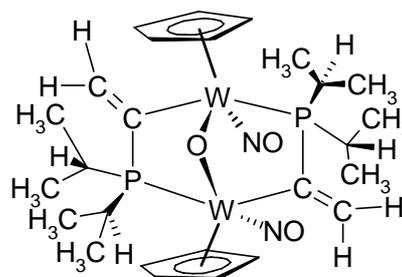
IR (KBr):  $\bar{\nu} = 1613$   $\text{cm}^{-1}$  (NO).

### 3.2.2 Umsetzung von der Verbindung **11c** mit NaOH: Darstellung der $\mu$ -Oxo-Dimer des Wolframs **37**

Die Umsetzung erfolgte wie unter **3.2.1** beschrieben, allerdings an der Stelle des Komplexes **11a** wurde 2.02 g (4.82 mmol) der Verbindung **11c** und 1.5 g NaOH eingesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergab die Verbindung **37**, die nach der Umkristallisation aus mit Pentan überschichteten Chloroform Lösung zu 498 mg (60%) der rot-orangen Kristalle der Verbindung **37** führte.

#### $\mu$ -Oxo-Dimer des Wolframs

Ausbeute: 60%

**37**

<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 6.53 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>P-H cis</sub> = 12.74 Hz, <sup>3</sup> J <sub>W-H trans</sub> = 5.91 Hz, C <sub>β</sub> H); 6.15 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>P-H trans</sub> = 40.36 Hz, <sup>3</sup> J <sub>W-H cis</sub> = 3.94 Hz, C <sub>β</sub> H); 5.73 (s, 10H, Cp); 2.62 und 2.11 [m, 8H, PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 0.93 - 1.25 [m, 24H PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].
<sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ: 173.1 (dd, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 59.9 Hz, <sup>1</sup> J <sub>W-C</sub> = 18.31 Hz, C <sub>α</sub> ), 134.2 (s, C <sub>β</sub> ); 99.8 (s, Cp); 25.26 - 25.5 [PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 18 - 19.45 [PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].
<sup>31</sup> P-NMR (162 MHz, CDCl <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> als externer Standard, <sup>1</sup> H-Entkoppelt)	δ: 31.34 (s, <sup>1</sup> J <sub>P-W</sub> = 209.81 Hz).
IR (KBr)	$\bar{\nu}$ = 1585 cm <sup>-1</sup> (zwei NO).
Hochaufgel. MS (M <sup>+</sup> , <sup>182</sup> W)	Ber. m/z = 856.1635. Gef. m/z = 856.16339.
Elementaranalyse	Ber. für (C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> W) <sub>2</sub> CHCl <sub>3</sub> : C 34.60; H 4.65; N 3.04. Gef: C 34.20; H 4.48; N 3.26.
Kristallstruktur	Siehe Abschnitt E



**Tabelle E-1.1.** Kristallografische Daten der Verbindung **18**.

Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W
Formelgewicht	540.358
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (No.14)
Zellparameter	a = 11.330b(2) Å, b = 13.6604(10) Å, c = 13.711(2) Å, β = 92.02(10)°.
Volumen	2120.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	Z = 1
Dichte (berechnet)	1.5913(4)g/cm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer System (STOE)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Grafit
Temperatur	293(2) K 2.73 ≤ θ ≤ 28.05°
Messbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	18720
Unabhängige Reflexe	4961
R <sub>int</sub>	0.0526
Parameter	190
wR <sub>2</sub>	0.0652
R <sub>1</sub>	0.1347
R <sub>1</sub> [F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )]	0.0652
Max und min in Δσ	5.007 und -2.505 e.Å <sup>-3</sup>
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Strukturberechnung und Verfeinerung	Parameter zur Positionierung von Wasserstoffatomen mit der Petterson Synthese (Programm SHELEXS-86); <sup>[81]</sup> Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model.

**Tabelle E-1.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **18**.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	433(1)	9088(1)	2053(1)	37(1)
N(1)	245(5)	10364(5)	1998(4)	43(1)
N(2)	-3530(5)	9280(5)	2370(5)	49(2)
O(1)	-1829(5)	9195(5)	866(4)	68(2)
O(2)	129(7)	11240(5)	1879(5)	71(2)
C(1)	-563(3)	8618(3)	3440(3)	40(1)
C(2)	313(3)	9324(3)	3701(3)	41(1)
C(3)	1516(3)	9129(3)	3496(3)	43(2)
C(4)	2413(4)	9975(3)	3686(3)	57(2)
C(5)	3384(4)	9530(3)	4356(3)	74(3)
C(6)	2991(4)	8556(3)	4609(3)	133(7)
C(7)	2117(4)	8178(3)	3860(3)	54(2)
C(8)	-1483(4)	9005(3)	1682(3)	46(2)
C(9)	-2413(6)	8721(6)	2446(5)	42(1)
C(10)	-1836(2)	8866(2)	3483(2)	45(2)
C(11)	-2553(2)	8162(2)	4128(2)	60(2)
C(12)	-2979(2)	7304(2)	3438(2)	69(2)
C(13)	-2592(2)	7607(2)	2408(2)	54(2)
C(14)	-3352(2)	10327(2)	2198(2)	63(2)
C(15)	-4560(2)	8863(2)	1838(2)	66(2)
C(16)	-4263(2)	10949(2)	2723(2)	78(3)
C(17)	-4511(2)	8778(2)	708(2)	85(3)
C(18)	2156(2)	8316(2)	1501(2)	58(2)
C(19)	1323(2)	7563(2)	1595(2)	56(2)
C(20)	1738(2)	8962(2)	780(2)	76(3)
C(21)	632(2)	8606(2)	439(2)	80(4)
C(22)	369(2)	7767(2)	938(2)	73(3)

**Tabelle E-1.3.** Bindungslängen (Å) für **18**.

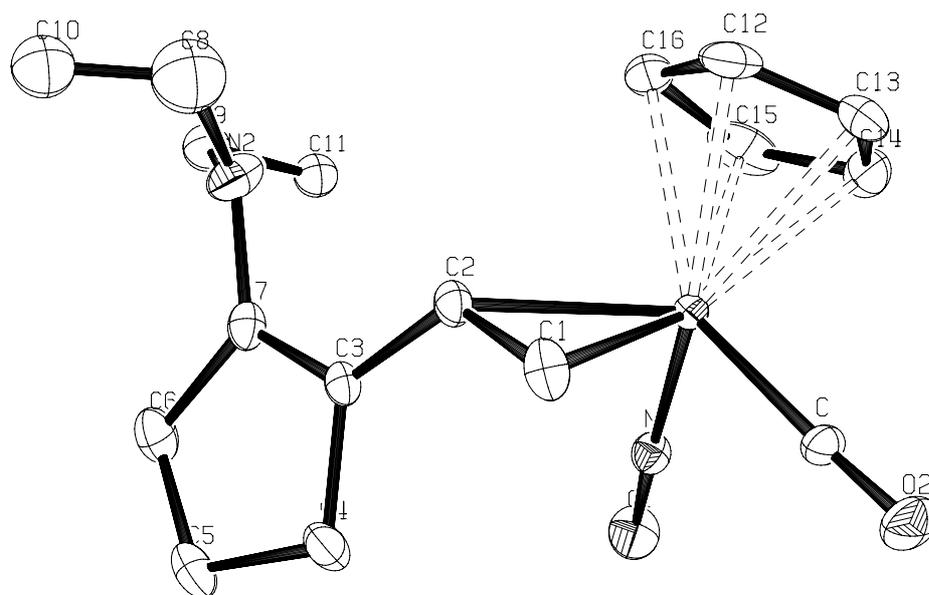
W(1)-N(1)	1.758(6)	C(3)-C(7)	1.541(6)
W(1)-C(8)	2.215(4)	C(3)-C(4)	1.555(6)
W(1)-C(3)	2.293(4)	C(4)-C(5)	15.341
W(1)-C(2)	2.292(4)	C(5)-C(6)	14.498
W(1)-C(21)	2.326(3)	C(6)-C(7)	14.932
W(1)-C(20)	2.332(3)	C(8)-C(9)	1.562(8)
W(1)-C(1)	2.337(4)	C(9)-C(13)	1.536(8)
W(1)-C(22)	2.365(3)	C(9)-C(10)	1.556(7)
W(1)-C(18)	2.367(3)	C(10)-C(11)	15.551
W(1)-C(19)	2.407(3)	C(11)-C(12)	15.708
N(1)-O(2)	1.214(10)	C(12)-C(13)	15.495
N(2)-C(14)	1.465(7)	C(14)-C(16)	15.360
N(2)-C(15)	1.470(7)	C(15)-C(17)	15.562
N(2)-C(9)	1.478(9)	C(18)-C(20)	13.960
O(1)-C(8)	1.200(7)	C(18)-C(19)	14.049
C(1)-C(2)	14.210	C(19)-C(22)	14.112
C(1)-C(10)	1.484(5)	C(20)-C(21)	14.081
C(2)-C(3)	14.270	C(21)-C(22)	13.732
W(1)-N(1)	1.758(6)	C(3)-C(7)	1.541(6)

**Tabelle E-1.4.** Bindungswinkeln (°) für **18**.

N(1)-W(1)-C(8)	85.7(2)	C(15)-N(2)-C(9)	119.9(5)
N(1)-W(1)-C(3)	94.2(2)	C(2)-C(1)-C(10)	120.39(19)
C(8)-W(1)-C(3)	133.62(17)	C(2)-C(1)-W(1)	70.41(11)
N(1)-W(1)-C(2)	83.7(2)	C(10)-C(1)-W(1)	117.8(2)
C(8)-W(1)-C(2)	98.14(18)	C(1)-C(2)-C(3)	119.2
C(3)-W(1)-C(2)	36.27(6)	C(1)-C(2)-W(1)	73.85(12)
N(1)-W(1)-C(21)	104.8(2)	C(3)-C(2)-W(1)	71.89(14)
C(8)-W(1)-C(21)	83.93(16)	C(2)-C(3)-C(7)	120.6(2)
C(3)-W(1)-C(21)	139.56(12)	C(2)-C(3)-C(4)	116.8(2)
C(2)-W(1)-C(21)	171.36(13)	C(7)-C(3)-C(4)	107.1(3)
N(1)-W(1)-C(20)	96.9(2)	C(2)-C(3)-W(1)	71.84(12)
C(8)-W(1)-C(20)	117.80(14)	C(7)-C(3)-W(1)	118.4(3)
C(3)-W(1)-C(20)	108.28(12)	C(4)-C(3)-W(1)	119.3(3)
C(2)-W(1)-C(20)	144.03(12)	C(5)-C(4)-C(3)	104.8(2)
C(21)-W(1)-C(20)	35.2	C(6)-C(5)-C(4)	106.7
N(1)-W(1)-C(1)	104.2(2)	C(5)-C(6)-C(7)	110.8
C(8)-W(1)-C(1)	71.05(16)	C(6)-C(7)-C(3)	101.9(2)
C(3)-W(1)-C(1)	64.07(10)	O(1)-C(8)-C(9)	118.2(5)
C(2)-W(1)-C(1)	35.74(6)	O(1)-C(8)-W(1)	119.2(4)
C(21)-W(1)-C(1)	139.68(13)	C(9)-C(8)-W(1)	122.5(3)
C(20)-W(1)-C(1)	157.82(13)	N(2)-C(9)-C(13)	113.4(5)
N(1)-W(1)-C(22)	136.79(19)	N(2)-C(9)-C(10)	109.3(5)
C(8)-W(1)-C(22)	78.76(15)	C(13)-C(9)-C(10)	102.0(5)

---

C(3)-W(1)-C(22)	125.46(13)	N(2)-C(9)-C(8)	114.9(6)
C(2)-W(1)-C(22)	138.03(13)	C(13)-C(9)-C(8)	108.4(5)
C(21)-W(1)-C(22)	34.0	C(10)-C(9)-C(8)	108.1(4)
C(20)-W(1)-C(22)	57.73(6)	C(1)-C(10)-C(9)	108.2(3)
C(1)-W(1)-C(22)	108.18(13)	C(1)-C(10)-C(11)	114.1(2)
N(1)-W(1)-C(18)	121.9(2)	C(9)-C(10)-C(11)	103.3(3)
C(8)-W(1)-C(18)	135.80(14)	C(10)-C(11)-C(12)	105.9
C(3)-W(1)-C(18)	82.19(13)	C(13)-C(12)-C(11)	105.0
C(2)-W(1)-C(18)	117.15(14)	C(9)-C(13)-C(12)	106.0(3)
C(21)-W(1)-C(18)	57.42(9)	N(2)-C(14)-C(16)	111.5(3)
C(20)-W(1)-C(18)	34.6	N(2)-C(15)-C(17)	117.8(3)
C(1)-W(1)-C(18)	124.42(14)	C(20)-C(18)-C(19)	108.4
C(22)-W(1)-C(18)	57.33(7)	C(20)-C(18)-W(1)	71.38(8)
N(1)-W(1)-C(19)	154.0(2)	C(19)-C(18)-W(1)	74.47(7)
C(8)-W(1)-C(19)	108.20(13)	C(18)-C(19)-C(22)	107.4
C(3)-W(1)-C(19)	91.69(13)	C(18)-C(19)-W(1)	71.31(7)
C(2)-W(1)-C(19)	114.76(13)	C(22)-C(19)-W(1)	71.16(6)
C(21)-W(1)-C(19)	56.78(7)	C(18)-C(20)-C(21)	107.0
C(20)-W(1)-C(19)	57.25(6)	C(18)-C(20)-W(1)	74.06(7)
C(1)-W(1)-C(19)	101.13(13)	C(21)-C(20)-W(1)	72.17(8)
C(22)-W(1)-C(19)	34.4	C(22)-C(21)-C(20)	109.2
C(18)-W(1)-C(19)	34.2	C(22)-C(21)-W(1)	74.52(8)
O(2)-N(1)-W(1)	174.6(5)	C(20)-C(21)-W(1)	72.64(10)
C(14)-N(2)-C(15)	114.2(5)	C(21)-C(22)-C(19)	107.9
C(14)-N(2)-C(9)	113.2(5)	C(21)-C(22)-W(1)	71.44(7)
		C(19)-C(22)-W(1)	74.45(7)

**2 Die Daten für den Wolfram- $\eta^2$ -Alken-Komplex 21**

**Abbildung E-2.** ORTEP Plot von dem Komplex **21** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt.

**Tabelle E-2.1.** Kristallografische Daten der Verbindung **21**.

Summenformel	$C_{17}H_{24}N_2O_2W$
Formelgewicht	472.24
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No.14)
Zellparameter	$a = 16.0910(18) \text{ \AA}$ , $b = 6.7543(5) \text{ \AA}$ , $c = 16.8063(18) \text{ \AA}$ , $\beta = 104.422(13)^\circ$ .
Volumen	$1769.03 \text{ \AA}^3$
Z	$Z = 1$
Dichte (berechnet)	$1.769 \text{ g/cm}^3$
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer System (STOE)
Strahlung	$MoK_\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Monochromator	Grafit
Temperatur	293(2) K
Messbereich	$3.40 \leq \theta \leq 28.04^\circ$ $-21 \leq h \leq 21$ , $-8 \leq k \leq 8$ , $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	15178
Unabhängige Reflexe	4007
$R_{int}$	0.0286
parameter	173
$wR_2$	0.0831
$R_1$	0.0477
$R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0312
Max und min in $\Delta\sigma$	1,259 und $-0.522 \text{ e.\AA}^{-3}$
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Strukturberechnung und Verfeinerung	Parameter zur Positionierung von Wasserstoffatomen mit der Peterson Synthese (Programm SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-2.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **21**.

	x	y	z	U(eq)
W	1443(1)	3703(1)	4524(1)	49(1)
N	1608(3)	6147(10)	4937(3)	62(1)
O(1)	1628(5)	7855(11)	5153(5)	102(2)
C	1409(5)	2624(12)	5605(4)	64(2)
O(2)	1356(5)	1988(12)	6210(4)	107(2)
C(11)	1004(8)	3080(30)	3118(5)	118(5)
C(12)	925(8)	1360(20)	3478(7)	120(4)
C(13)	354(7)	1450(20)	3910(7)	110(4)
C(14)	21(5)	3270(30)	3867(6)	113(5)
C(15)	371(9)	4400(20)	3371(8)	136(5)
C(1)	2734(5)	2224(14)	5027(6)	79(2)
C(2)	2804(4)	3371(11)	4358(5)	63(2)
C(21)	3321(4)	5178(11)	4418(4)	59(2)
C(22)	3531(4)	6090(13)	3809(5)	70(2)
C(23)	4106(6)	7856(17)	4102(7)	96(3)
C(24)	4299(5)	7755(17)	4995(7)	97(3)
C(25)	3735(5)	6131(16)	5222(5)	88(2)
N(2)	3235(6)	5517(13)	2954(5)	102(3)
C(31)	3046(13)	7050(30)	2388(13)	94(5)
C(32)	2298(11)	8060(30)	2434(11)	84(4)
C(41)	3507	3631	2706	195(15)
C(42)	4257	3685	2543	136(9)

**Tabelle E-2.3.** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) für **21**.

W-N	1.786(7)	W-N	1.786(7)
W-C	1.972(6)	W-C	1.972(6)
W-C(1)	2.270(7)	W-C(1)	2.270(7)
W-C(2)	2.286(6)	W-C(2)	2.286(6)
W-C(14)	2.298(8)	W-C(14)	2.298(8)
W-C(15)	2.300(8)	W-C(15)	2.300(8)
W-C(11)	2.329(8)	W-C(11)	2.329(8)
W-C(13)	2.355(9)	W-C(13)	2.355(9)
W-C(12)	2.355(9)	W-C(12)	2.355(9)
N-O(1)	1.207(8)	N-O(1)	1.207(8)
C-O(2)	1.126(8)	C-O(2)	1.126(8)
C(11)-C(12)	1.327(18)	C(11)-C(12)	1.327(18)

C(11)-C(15)	1.49(2)	C(11)-C(15)	1.49(2)
C(12)-C(13)	1.305(16)	C(12)-C(13)	1.305(16)

**Tabelle E-2.4.** Bindungswinkeln (°) für **21**.

N-W-C	91.1(3)	O(1)-N-W	172.2(6)
N-W-C(1)	103.2(3)	O(2)-C-W	177.2(7)
C-W-C(1)	74.1(3)	C(12)-C(11)-C(15)	104.1(10)
N-W-C(2)	94.8(2)	C(12)-C(11)-W	74.6(5)
C-W-C(2)	108.9(3)	C(15)-C(11)-W	70.1(5)
C(1)-W-C(2)	35.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	112.0(14)
N-W-C(14)	109.8(5)	C(13)-C(12)-W	73.9(6)
C-W-C(14)	98.2(4)	C(11)-C(12)-W	72.4(6)
C(1)-W-C(14)	146.3(6)	C(12)-C(13)-C(14)	109.9(13)
C(2)-W-C(14)	142.9(3)	C(12)-C(13)-W	73.9(6)
N-W-C(15)	98.3(4)	C(14)-C(13)-W	71.0(6)
C-W-C(15)	131.7(5)	C(13)-C(14)-C(15)	109.4(12)
C(1)-W-C(15)	146.0(6)	C(13)-C(14)-W	75.7(5)
C(2)-W-C(15)	117.2(5)	C(15)-C(14)-W	73.0(5)
C(14)-W-C(15)	34.3(5)	C(14)-C(15)-C(11)	104.6(13)
N-W-C(11)	122.7(5)	C(14)-C(15)-W	72.8(5)
C-W-C(11)	142.9(4)	C(11)-C(15)-W	72.2(5)
C(1)-W-C(11)	108.5(5)	C(2)-C(1)-W	72.8(4)
C(2)-W-C(11)	85.2(4)	C(1)-C(2)-C(21)	124.5(7)
C(14)-W-C(11)	58.4(4)	C(1)-C(2)-W	71.6(4)
C(15)-W-C(11)	37.7(5)	C(21)-C(2)-W	117.1(4)
N-W-C(13)	142.2(4)	C(22)-C(21)-C(2)	126.2(7)
C-W-C(13)	88.7(4)	C(22)-C(21)-C(25)	111.1(7)
C(1)-W-C(13)	113.0(5)	C(2)-C(21)-C(25)	122.5(7)
C(2)-W-C(13)	120.9(4)	C(21)-C(22)-N(2)	124.3(8)
C(14)-W-C(13)	33.3(5)	C(21)-C(22)-C(23)	111.8(7)
C(15)-W-C(13)	56.2(5)	N(2)-C(22)-C(23)	123.8(7)
C(11)-W-C(13)	55.5(4)	C(24)-C(23)-C(22)	104.8(7)
N-W-C(12)	154.3(4)	C(23)-C(24)-C(25)	107.6(8)
C-W-C(12)	110.7(5)	C(21)-C(25)-C(24)	104.0(7)
C(1)-W-C(12)	96.0(4)	C(31)-N(2)-C(41)	119.3(10)
C(2)-W-C(12)	90.9(4)	C(31)-N(2)-C(22)	116.3(12)
C(14)-W-C(12)	55.3(5)	C(41)-N(2)-C(22)	118.3(7)
C(15)-W-C(12)	57.2(5)	N(2)-C(31)-C(32)	111.6(16)
C(11)-W-C(12)	32.9(4)	C(42)-C(41)-N(2)	113.6(4)
C(13)-W-C(12)	32.2(4)		



**Tabelle E-3.1.** Kristallografische Daten der Verbindung **27**.

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> W
Formelgewicht	497.25
Zellparameter	a = 24.535(4) Å, b = 6.7289(11) Å, c = 24.603(7) Å, β = 119.966(15)°.
Volumen	3518(13)Å <sup>3</sup>
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.877 g/cm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer System (STOE)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Grafit
Temperatur	293(2) K
Messbereich	2.53 ≤ θ ≤ 24.05° -28 ≤ h ≤ 27, -7 ≤ k ≤ 7, -28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	20639
Unabhängige Reflexe	5453
R <sub>int</sub>	0.1483
parameter	191
wR <sub>2</sub>	0.1818
R <sub>1</sub>	0.3773
R <sub>1</sub> [F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )]	0.1623
Max und min in Δσ	21.348 und -3.713 e.Å <sup>-3</sup>
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Strukturberechnung Verfeinerung	und Parameter zur Positionierung von Wasserstoffatomen mit der Petterson Synthese (Programm SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-3.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **27**.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3320(1)	8812(3)	3729(1)	48(1)
O(11)	4619(12)	4780(40)	5643(12)	50(6)
O(12)	2287(18)	7010(60)	3940(17)	79(9)
O(13)	2863(14)	12720(50)	3871(13)	60(7)
N(1)	3070(20)	11080(60)	3850(20)	72(11)
C(1)	2700(30)	7720(100)	3880(30)	86(17)
C(11)	3047(15)	8510(50)	2653(15)	63(11)
C(12)	3034(17)	6620(50)	2868(18)	100(18)
C(13)	3639(16)	6130(50)	3326(17)	93(18)
C(14)	4026(13)	7720(40)	3393(13)	42(8)
C(15)	3660(12)	9190(40)	2978(13)	54(10)
C(101)	3908(16)	8440(50)	4579(15)	36(7)
C(102)	4350(18)	7860(60)	5176(16)	44(8)
C(103)	4339(17)	6740(60)	5644(16)	42(8)
C(104)	3671(14)	6270(40)	5535(14)	29(6)
C(105)	4787(10)	7460(30)	6319(9)	5(4)
C(106)	3456(16)	8450(50)	5701(15)	37(7)
C(107)	3700(20)	4790(70)	6011(18)	54(9)
C(108)	4467(19)	9450(70)	6400(20)	54(9)
C(109)	4730(20)	5880(60)	6790(20)	56(10)
C(110)	4118(17)	5670(60)	6693(18)	46(8)
C(111)	3870(30)	9140(80)	6330(30)	76(14)
C(112)	3910(30)	7600(80)	6830(20)	75(14)
C(113)	4340(30)	3500(90)	5120(30)	89(17)

**Tabelle E-3.3.** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) für **27**.

W(1)-N(1)	1.73(4)	C(104)-C(107)	1.51(5)
W(1)-C(101)	1.87(3)	C(104)-C(106)	1.68(4)
W(1)-C(1)	1.87(6)	C(104)-H(104)	0.9800
W(1)-C(13)	2.37(4)	C(105)-C(108)	1.62(5)
W(1)-C(14)	2.38(3)	C(105)-C(109)	1.62(4)
W(1)-C(12)	2.38(4)	C(105)-H(105)	0.9800
W(1)-C(15)	2.39(3)	C(106)-C(111)	1.44(7)
W(1)-C(11)	2.39(3)	C(106)-H(10A)	0.9700
O(11)-C(113)	1.41(6)	C(106)-H(10B)	0.9700
O(11)-C(103)	1.49(5)	C(107)-C(110)	1.58(5)

O(12)-C(1)	1.21(7)	C(107)-H(10C)	0.9700
O(13)-N(1)	1.23(5)	C(107)-H(10D)	0.9700
C(11)-C(12)	1.38(3)	C(108)-C(111)	1.40(7)
C(11)-C(15)	1.38(3)	C(108)-H(10E)	10.795
C(11)-H(11)	0.9300	C(108)-H(10F)	0.9420
C(12)-C(13)	1.38(3)	C(109)-C(110)	1.41(6)
C(12)-H(12)	0.9300	C(109)-H(10G)	0.9657
C(13)-C(14)	1.38(3)	C(109)-H(10H)	0.9735
C(13)-H(13)	0.9300	C(110)-C(112)	1.49(6)
C(14)-C(15)	1.38(3)	C(110)-H(110)	0.9800
C(14)-H(14)	0.9300	C(111)-C(112)	1.56(7)
C(15)-H(15)	0.9300	C(111)-H(111)	0.9800
C(101)-C(102)	1.38(5)	C(112)-H(11A)	0.9700
C(102)-C(103)	1.39(5)	C(112)-H(11B)	0.9700
C(102)-H(102)	0.9300	C(113)-H(12A)	0.9600
C(103)-C(105)	1.54(4)	C(113)-H(12B)	0.9600
C(103)-C(104)	1.55(5)	C(113)-H(12C)	0.9600

Tabelle E-3.4. Bindungswinkeln (°) für 27.

N(1)-W(1)-C(101)	93.6(18)	C(102)-C(103)-O(11)	106(3)
N(1)-W(1)-C(1)	85(2)	C(102)-C(103)-C(105)	115(3)
C(101)-W(1)-C(1)	89(2)	O(11)-C(103)-C(105)	101(2)
N(1)-W(1)-C(13)	165.0(17)	C(102)-C(103)-C(104)	115(3)
C(101)-W(1)-C(13)	97.7(14)	O(11)-C(103)-C(104)	105(3)
C(1)-W(1)-C(13)	105(2)	C(105)-C(103)-C(104)	112(2)
N(1)-W(1)-C(14)	135.9(17)	C(107)-C(104)-C(103)	111(3)
C(101)-W(1)-C(14)	93.3(12)	C(107)-C(104)-C(106)	107(3)
C(1)-W(1)-C(14)	138(2)	C(103)-C(104)-C(106)	102(2)
C(13)-W(1)-C(14)	33.8(6)	C(107)-C(104)-H(104)	112.1
N(1)-W(1)-C(12)	137.1(17)	C(103)-C(104)-H(104)	112.1
C(101)-W(1)-C(12)	129.1(14)	C(106)-C(104)-H(104)	112.1
C(1)-W(1)-C(12)	91(2)	C(103)-C(105)-C(108)	105(2)
C(13)-W(1)-C(12)	33.8(7)	C(103)-C(105)-C(109)	107(2)
C(14)-W(1)-C(12)	56.1(10)	C(108)-C(105)-C(109)	103(2)
N(1)-W(1)-C(15)	109.5(16)	C(103)-C(105)-H(105)	113.3
C(101)-W(1)-C(15)	120.4(12)	C(108)-C(105)-H(105)	113.3
C(1)-W(1)-C(15)	145.1(19)	C(109)-C(105)-H(105)	113.3
C(13)-W(1)-C(15)	56.0(10)	C(111)-C(106)-C(104)	114(3)
C(14)-W(1)-C(15)	33.7(6)	C(111)-C(106)-H(10A)	108.8
C(12)-W(1)-C(15)	55.9(10)	C(104)-C(106)-H(10A)	108.7
N(1)-W(1)-C(11)	110.1(17)	C(111)-C(106)-H(10B)	108.7
C(101)-W(1)-C(11)	149.1(13)	C(104)-C(106)-H(10B)	108.8
C(1)-W(1)-C(11)	112.1(19)	H(10A)-C(106)-H(10B)	107.6
C(13)-W(1)-C(11)	56.0(10)	C(104)-C(107)-C(110)	109(3)
C(14)-W(1)-C(11)	55.9(10)	C(104)-C(107)-H(10C)	109.8
C(12)-W(1)-C(11)	33.7(7)	C(110)-C(107)-H(10C)	109.8

C(15)-W(1)-C(11)	33.6(6)	C(104)-C(107)-H(10D)	109.8
C(113)-O(11)-C(103)	122(4)	C(110)-C(107)-H(10D)	109.8
O(13)-N(1)-W(1)	173(4)	H(10C)-C(107)-H(10D)	108.3
O(12)-C(1)-W(1)	177(5)	C(111)-C(108)-C(105)	114(4)
C(12)-C(11)-C(15)	108.0	C(111)-C(108)-H(10E)	103.7
C(12)-C(11)-W(1)	72.7(14)	C(105)-C(108)-H(10E)	110.0
C(15)-C(11)-W(1)	73.2(13)	C(111)-C(108)-H(10F)	107.5
C(12)-C(11)-H(11)	126.0	C(105)-C(108)-H(10F)	118.8
C(15)-C(11)-H(11)	126.0	H(10E)-C(108)-H(10F)	101.5
W(1)-C(11)-H(11)	120.0	C(110)-C(109)-C(105)	114(3)
C(13)-C(12)-C(11)	108.0	C(110)-C(109)-H(10G)	109.9
C(13)-C(12)-W(1)	72.8(12)	C(105)-C(109)-H(10G)	108.4
C(11)-C(12)-W(1)	73.7(14)	C(110)-C(109)-H(10H)	102.9
C(13)-C(12)-H(12)	126.0	C(105)-C(109)-H(10H)	103.8
C(11)-C(12)-H(12)	126.0	H(10G)-C(109)-H(10H)	117.8
W(1)-C(12)-H(12)	119.4	C(109)-C(110)-C(112)	110(4)
C(12)-C(13)-C(14)	108.0	C(109)-C(110)-C(107)	107(3)
C(12)-C(13)-W(1)	73.4(13)	C(112)-C(110)-C(107)	116(4)
C(14)-C(13)-W(1)	73.4(14)	C(109)-C(110)-H(110)	108.0
C(12)-C(13)-H(13)	126.0	C(112)-C(110)-H(110)	108.0
C(14)-C(13)-H(13)	126.0	C(107)-C(110)-H(110)	108.0
W(1)-C(13)-H(13)	119.1	C(108)-C(111)-C(106)	108(4)
C(13)-C(14)-C(15)	108.0	C(108)-C(111)-C(112)	110(5)
C(13)-C(14)-W(1)	72.8(14)	C(106)-C(111)-C(112)	111(4)
C(15)-C(14)-W(1)	73.7(13)	C(108)-C(111)-H(111)	109.0
C(13)-C(14)-H(14)	126.0	C(106)-C(111)-H(111)	109.0
C(15)-C(14)-H(14)	126.0	C(112)-C(111)-H(111)	109.0
W(1)-C(14)-H(14)	119.4	C(110)-C(112)-C(111)	107(4)
C(14)-C(15)-C(11)	108.0	C(110)-C(112)-H(11A)	110.2
C(14)-C(15)-W(1)	72.6(13)	C(111)-C(112)-H(11A)	110.2
C(11)-C(15)-W(1)	73.2(13)	C(110)-C(112)-H(11B)	110.2
C(14)-C(15)-H(15)	126.0	C(111)-C(112)-H(11B)	110.2
C(11)-C(15)-H(15)	126.0	H(11A)-C(112)-H(11B)	108.5
W(1)-C(15)-H(15)	120.0	O(11)-C(113)-H(12A)	109.5
C(102)-C(101)-W(1)	171(3)	O(11)-C(113)-H(12B)	109.5
C(101)-C(102)-C(103)	135(4)	H(12A)-C(113)-H(12B)	109.5
C(101)-C(102)-H(102)	112.5	O(11)-C(113)-H(12C)	109.5
C(103)-C(102)-H(102)	112.5	H(12A)-C(113)-H(12C)	109.5
		H(12B)-C(113)-H(12C)	109.5



**Tabelle E-4.1.** Kristallografische Daten der Verbindung **31**.

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> W
Formelgewicht	347.02
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (No.14)
Zellparameter	a = 7.3511(7) Å, b = 6.1294(6) Å, c = 21.249(3) Å, β = 97.683(13)°.
Volumen	948.85(17) Å <sup>3</sup>
Z	Z = 1
Dichte (berechnet)	2.,429 g/cm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer System (STOE)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Grafit
Tempertatur	293(2) K
Messbereich	4.29 ≤ θ ≤ 25.90° -8 ≤ h ≤ 8, -7 ≤ k ≤ 7, -25 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	6223
Unabhängige Reflexe	1712
R <sub>int</sub>	0.0210
parameter	119
wR <sub>2</sub>	0.1234
R <sub>1</sub>	0.0385
R <sub>1</sub> [F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )]	0.0343
Max und min in Δσ	1.483 und -0.925 e.Å <sup>-3</sup>
Korekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Strukturberechnung Verfeinerung	und Parameter zur Positionierung von w mit der Peterson Synthese (Program SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-4.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **31**.

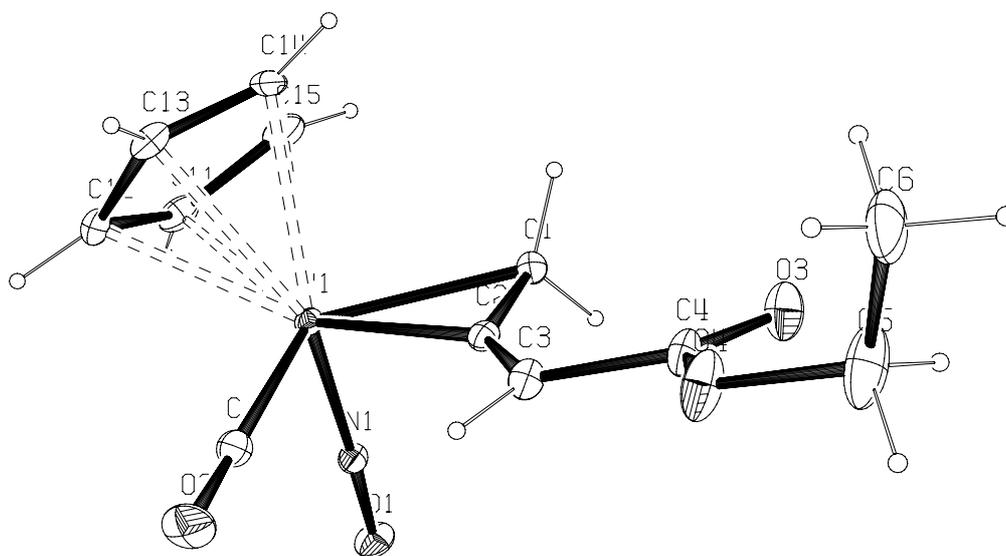
	x	y	z	U(eq)
W(1)	9144(1)	1749(1)	1181(1)	37(1)
C(11)	6800(20)	-790(30)	1068(7)	67(4)
C(12)	7560(20)	-880(30)	517(8)	65(4)
C(13)	7390(20)	960(40)	211(7)	76(6)
C(14)	6420(40)	2340(40)	538(13)	110(10)
C(15)	5880(20)	1270(40)	1087(9)	77(5)
C(1)	11130(20)	-850(20)	1456(7)	56(3)
C(2)	10640(20)	210(20)	2023(7)	63(4)
C(3)	10870(20)	190(30)	2645(7)	64(4)
O(1)	11924(16)	4571(18)	661(5)	71(3)
N(1)	10800(14)	3441(15)	897(5)	39(2)
C	9050(20)	3710(20)	1945(7)	56(3)
O(2)	8960(20)	4820(20)	2344(6)	102(5)

**Tabelle E-4.3.** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) für **31**.

W(1)-N(1)	1.767(10)	C(11)-C(12)	1.36(2)
W(1)-C	2.027(14)	C(11)-C(15)	1.44(3)
W(1)-C(2)	2.185(14)	C(12)-C(13)	1.30(3)
W(1)-C(1)	2.188(14)	C(13)-C(14)	1.36(4)
W(1)-C(14)	2.30(2)	C(14)-C(15)	1.44(3)
W(1)-C(11)	2.310(13)	C(1)-C(2)	1.46(2)
W(1)-C(13)	2.332(14)	C(2)-C(3)	1.31(2)
W(1)-C(12)	2.345(14)	O(1)-N(1)	1.234(13)
W(1)-C(15)	2.400(16)	C-O(2)	1.096(18)

**Tabelle E-4.4.** Bindungswinkeln (°) für **31**.

N(1)-W(1)-C	91.3(5)	C-W(1)-C(15)	90.0(6)
N(1)-W(1)-C(2)	103.8(5)	C(2)-W(1)-C(15)	113.9(7)
C-W(1)-C(2)	70.6(6)	C(1)-W(1)-C(15)	123.9(7)
N(1)-W(1)-C(1)	93.1(5)	C(14)-W(1)-C(15)	35.6(8)
C-W(1)-C(1)	108.1(6)	C(11)-W(1)-C(15)	35.6(7)
C(2)-W(1)-C(1)	38.9(6)	C(13)-W(1)-C(15)	58.2(6)
N(1)-W(1)-C(14)	106.8(7)	C(12)-W(1)-C(15)	57.0(6)
C-W(1)-C(14)	105.3(10)	C(12)-C(11)-C(15)	107.8(16)
C(2)-W(1)-C(14)	149.2(8)	C(12)-C(11)-W(1)	74.4(8)
C(1)-W(1)-C(14)	140.5(8)	C(15)-C(11)-W(1)	75.6(9)
N(1)-W(1)-C(11)	153.9(5)	C(13)-C(12)-C(11)	112.0(17)
C-W(1)-C(11)	112.4(6)	C(13)-C(12)-W(1)	73.3(9)
C(2)-W(1)-C(11)	94.7(6)	C(11)-C(12)-W(1)	71.6(8)
C(1)-W(1)-C(11)	89.8(7)	C(12)-C(13)-C(14)	107.8(16)
C(14)-W(1)-C(11)	57.8(7)	C(12)-C(13)-W(1)	74.5(9)
N(1)-W(1)-C(13)	98.3(5)	C(14)-C(13)-W(1)	71.6(10)
C-W(1)-C(13)	139.3(7)	C(13)-C(14)-C(15)	110.6(19)
C(2)-W(1)-C(13)	142.4(8)	C(13)-C(14)-W(1)	74.3(13)
C(1)-W(1)-C(13)	110.8(8)	C(15)-C(14)-W(1)	76.1(9)
C(14)-W(1)-C(13)	34.1(9)	C(14)-C(15)-C(11)	101.2(18)
C(11)-W(1)-C(13)	56.8(6)	C(14)-C(15)-W(1)	68.3(11)
N(1)-W(1)-C(12)	120.4(5)	C(11)-C(15)-W(1)	68.8(8)
C-W(1)-C(12)	145.3(6)	C(2)-C(1)-W(1)	70.4(8)
C(2)-W(1)-C(12)	110.6(6)	C(3)-C(2)-C(1)	144.9(15)
C(1)-W(1)-C(12)	85.4(6)	C(3)-C(2)-W(1)	144.3(14)
C(14)-W(1)-C(12)	55.1(8)	C(1)-C(2)-W(1)	70.7(8)
C(11)-W(1)-C(12)	34.0(6)	O(1)-N(1)-W(1)	176.1(9)
C(13)-W(1)-C(12)	32.2(7)	O(2)-C-W(1)	177.5(16)
N(1)-W(1)-C(15)	140.4(6)		

**5 Die Daten für den  $\eta^2$ -Allen-Komplex des Wolframs 32**

**Abbildung E-5.** ORTEP Plot des Komplexes **32** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt.

Tabelle E-5.1. Kristallografische Daten der Verbindung **32**.

<b>32</b>	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> W
Formelgewicht	419.08
Krystal system	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zellparameter	a = 11.1820(13) Å b = 10.6952(12) Å c = 11.6848(12) Å β = 111.296(12)°
Volumen	130b2.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (calc.)	2.138 g/cm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Grafit
Messbereich	2.67 ≤ θ ≤ 27.50° -14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	11083
R <sub>int</sub>	0.0396
Unabhängige Reflexe	2976
Parameter	163
WR <sub>2</sub>	0.0747
R <sub>1</sub>	0.0353
R <sub>1</sub> [F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )]	0.030b3
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Struktur Berechnung und Verfeinerung	Parameter zur Positionierung von w mit der Petterson Synthese (Program SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-5.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **32**.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	708(1)	1912(1)	2397(1)	32(1)
C(11)	801(7)	418(6)	3875(6)	57(2)
C(12)	-473(7)	606(6)	3174(6)	52(2)
C(13)	-680(7)	166(6)	1969(6)	52(2)
C(14)	481(8)	-241(6)	1972(8)	59(2)
C(15)	1418(7)	-78(6)	3154(8)	65(2)
C(1)	2040(6)	1901(6)	1378(6)	44(1)
C(2)	930(5)	2565(5)	723(5)	36(1)
C(3)	364(6)	3162(6)	-318(6)	48(1)
C(4)	956(7)	3288(7)	-1256(6)	54(2)
O(3)	2072(6)	3043(6)	-1070(5)	78(2)
O(4)	125(6)	3728(7)	-2290(5)	84(2)
C(5)	588(11)	3922(15)	-3276(9)	114(5)
C(6)	190(19)	3036(15)	-4140(15)	179(10)
N(1)	1633(5)	3071(4)	3441(4)	38(1)
O(1)	2274(5)	3778(5)	4238(4)	60(1)
O(2)	-1580(5)	3729(6)	1178(6)	81(2)
C	-732(6)	3066(6)	1648(7)	49(2)

**Tabelle E-5.3.** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) für **32**.

W(1)-N(1)	1.783(5)	C(13)-C(14)	1.368(10)
W(1)-C	1.964(7)	C(14)-C(15)	1.409(11)
W(1)-C(2)	2.175(5)	C(1)-C(2)	1.393(8)
W(1)-C(1)	2.220(6)	C(2)-C(3)	1.314(8)
W(1)-C(12)	2.321(6)	C(3)-C(4)	1.478(9)
W(1)-C(11)	2.327(6)	C(4)-O(3)	1.215(10)
W(1)-C(15)	2.331(6)	C(4)-O(4)	1.315(9)
W(1)-C(14)	2.350(6)	O(4)-C(5)	1.440(11)
W(1)-C(13)	2.362(6)	C(5)-C(6)	1.337(16)
C(11)-C(15)	1.374(11)	N(1)-O(1)	1.212(6)
C(11)-C(12)	1.376(10)	O(2)-C	1.151(8)
C(12)-C(13)	1.421(10)		

Tabelle E-5.4. Bindungswinkeln (°) für 32.

N(1)-W(1)-C	92.6(3)	C(12)-W(1)-C(13)	35.3(2)
N(1)-W(1)-C(2)	99.5(2)	C(11)-W(1)-C(13)	57.6(2)
C-W(1)-C(2)	74.9(3)	C(15)-W(1)-C(13)	57.7(2)
N(1)-W(1)-C(1)	92.0(2)	C(14)-W(1)-C(13)	33.8(3)
C-W(1)-C(1)	111.4(3)	C(15)-C(11)-C(12)	109.4(6)
C(2)-W(1)-C(1)	37.0(2)	C(15)-C(11)-W(1)	73.0(4)
N(1)-W(1)-C(12)	115.0(2)	C(12)-C(11)-W(1)	72.5(4)
C-W(1)-C(12)	93.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	107.6(7)
C(2)-W(1)-C(12)	144.3(2)	C(11)-C(12)-W(1)	73.0(4)
C(1)-W(1)-C(12)	142.6(2)	C(13)-C(12)-W(1)	73.9(4)
N(1)-W(1)-C(11)	96.4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	106.8(6)
C-W(1)-C(11)	124.8(3)	C(14)-C(13)-W(1)	72.6(4)
C(2)-W(1)-C(11)	154.1(3)	C(12)-C(13)-W(1)	70.8(3)
C(1)-W(1)-C(11)	122.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)	109.3(7)
C(12)-W(1)-C(11)	34.4(2)	C(13)-C(14)-W(1)	73.6(4)
N(1)-W(1)-C(15)	110.0(2)	C(15)-C(14)-W(1)	71.8(4)
C-W(1)-C(15)	148.7(3)	C(11)-C(15)-C(14)	106.8(6)
C(2)-W(1)-C(15)	120.0(3)	C(11)-C(15)-W(1)	72.7(4)
C(1)-W(1)-C(15)	89.8(3)	C(14)-C(15)-W(1)	73.2(4)
C(12)-W(1)-C(15)	57.7(3)	C(2)-C(1)-W(1)	69.8(3)
C(11)-W(1)-C(15)	34.3(3)	C(3)-C(2)-C(1)	142.1(6)
N(1)-W(1)-C(14)	144.8(3)	C(3)-C(2)-W(1)	144.5(5)
C-W(1)-C(14)	120.9(3)	C(1)-C(2)-W(1)	73.3(3)
C(2)-W(1)-C(14)	99.4(2)	C(2)-C(3)-C(4)	122.4(7)
C(1)-W(1)-C(14)	85.6(2)	O(3)-C(4)-O(4)	125.3(7)
C(12)-W(1)-C(14)	57.3(3)	O(3)-C(4)-C(3)	123.8(7)
C(11)-W(1)-C(14)	57.1(3)	O(4)-C(4)-C(3)	110.9(7)
C(15)-W(1)-C(14)	35.0(3)	C(4)-O(4)-C(5)	116.6(8)
N(1)-W(1)-C(13)	150.2(2)	C(6)-C(5)-O(4)	112.6(10)
C-W(1)-C(13)	91.9(3)	O(1)-N(1)-W(1)	173.8(4)
C(2)-W(1)-C(13)	110.1(2)	O(2)-C-W(1)	178.1(7)
C(1)-W(1)-C(13)	113.5(3)		



Tabelle E-6.1. Kristallografische Daten der Verbindung **33**.

<b>33</b>	
Summenformel	$C_{22}H_{32}N_2O_2W$
Formelgewicht	540.358
Krystal system	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 6.7864(5) \text{ \AA}$ , $b = 21.0383(18) \text{ \AA}$ , $c = 9.2890(8) \text{ \AA}$ , $\beta = 92.02(10)^\circ$ .
Volumen	$1314.36(19) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (calc.)	$2.118 \text{ g/cm}^3$
Diffraktometer	Image Plate Diffractometer Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Monochromator	Grafit
Messbereich	$2.21 \leq \theta \leq 25.97^\circ$ $-8 \leq h \leq 8$ , $-25 \leq k \leq 25$ , $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	9598
$R_{\text{int}}$	0.0526
Unabhängige Reflexe	4961
Parameter	163
WR <sub>2</sub>	0.0652
R <sub>1</sub>	0.030b0
R <sub>1</sub> [ $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ]	0.0235
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Struktur Berechnung und Verfeinerung	Parameter zur Positionierung von w mit der Peterson Synthese (Program SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-6.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **33**.

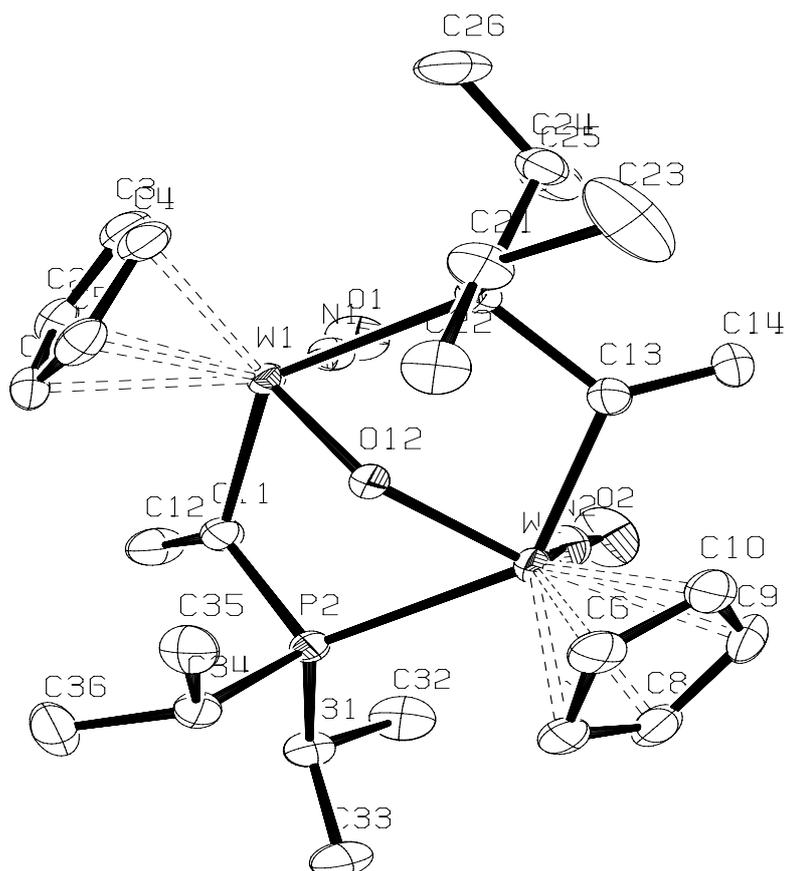
	x	y	z	U(eq)
W(1)	1181(1)	4227(1)	2134(1)	46(1)
C(11)	242(11)	3250(3)	1088(7)	75(2)
C(12)	881(12)	3622(3)	29(6)	79(2)
C(13)	2907(12)	3742(3)	418(8)	83(2)
C(14)	3471(11)	3429(3)	1741(8)	82(2)
C(15)	1824(13)	3131(3)	2124(7)	78(2)
N(1)	-1151(7)	4636(2)	2062(5)	60(1)
O(1)	-2735(8)	4884(2)	1967(6)	96(2)
C	2543(9)	5039(2)	1697(7)	64(1)
O(2)	3314(7)	5489(2)	1447(6)	90(1)
C(1)	2828(9)	4569(3)	4256(6)	66(1)
C(2)	1306(8)	4133(2)	4409(6)	53(1)
C(3)	357(8)	3886(2)	5441(5)	58(1)
C(4)	-1404(8)	3488(2)	5161(6)	55(1)
O(3)	-2119(7)	3267(2)	4014(5)	76(1)
O(4)	-2210(6)	3395(2)	6375(4)	71(1)
C(5)	-4048(11)	3035(4)	6250(8)	86(2)
C(6)	-4588(15)	2982(4)	7722(10)	119(3)

**Tabelle E-6.3.** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) für **33**.

W(1)-N(1)	1.795(5)	C(13)-C(14)	1.402(10)
W(1)-C	2.009(5)	C(14)-C(15)	1.369(10)
W(1)-C(2)	2.112(5)	N(1)-O(1)	1.188(6)
W(1)-C(1)	2.250(6)	C-O(2)	1.121(6)
W(1)-C(12)	2.319(5)	C(1)-C(2)	1.402(7)
W(1)-C(11)	2.326(5)	C(2)-C(3)	1.330(7)
W(1)-C(13)	2.335(5)	C(3)-C(4)	1.454(7)
W(1)-C(15)	2.347(5)	C(4)-O(3)	1.203(6)
W(1)-C(14)	2.349(5)	C(4)-O(4)	1.332(6)
C(11)-C(15)	1.365(10)	O(4)-C(5)	1.450(7)
C(11)-C(12)	1.373(9)	C(5)-C(6)	1.467(11)
C(12)-C(13)	1.397(10)		

**Tabelle E-6.4.** Bindungswinkeln (°) für **33**.

N(1)-W(1)-C	90.7(2)	C(12)-W(1)-C(14)	57.5(2)
N(1)-W(1)-C(2)	90.0(2)	C(11)-W(1)-C(14)	56.9(3)
C-W(1)-C(2)	108.9(2)	C(13)-W(1)-C(14)	34.8(3)
N(1)-W(1)-C(1)	102.2(2)	C(15)-W(1)-C(14)	33.9(2)
C-W(1)-C(1)	73.6(2)	C(15)-C(11)-C(12)	108.4(7)
C(2)-W(1)-C(1)	37.3(2)	C(15)-C(11)-W(1)	73.8(3)
N(1)-W(1)-C(12)	104.7(2)	C(12)-C(11)-W(1)	72.6(3)
C-W(1)-C(12)	106.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	108.1(6)
C(2)-W(1)-C(12)	141.2(2)	C(11)-C(12)-W(1)	73.1(3)
C(1)-W(1)-C(12)	153.0(3)	C(13)-C(12)-W(1)	73.2(3)
N(1)-W(1)-C(11)	102.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)	106.7(6)
C-W(1)-C(11)	140.8(2)	C(12)-C(13)-W(1)	71.9(3)
C(2)-W(1)-C(11)	107.9(2)	C(14)-C(13)-W(1)	73.1(3)
C(1)-W(1)-C(11)	136.4(2)	C(15)-C(14)-C(13)	107.8(6)
C(12)-W(1)-C(11)	34.4(2)	C(15)-C(14)-W(1)	73.0(3)
N(1)-W(1)-C(13)	134.8(3)	C(13)-C(14)-W(1)	72.1(3)
C-W(1)-C(13)	87.0(2)	C(11)-C(15)-C(14)	109.0(6)
C(2)-W(1)-C(13)	133.2(3)	C(11)-C(15)-W(1)	72.2(3)
C(1)-W(1)-C(13)	120.1(3)	C(14)-C(15)-W(1)	73.1(3)
C(12)-W(1)-C(13)	34.9(2)	O(1)-N(1)-W(1)	176.7(5)
C(11)-W(1)-C(13)	57.5(2)	O(2)-C-W(1)	179.4(5)
N(1)-W(1)-C(15)	129.4(3)	C(2)-C(1)-W(1)	66.0(3)
C-W(1)-C(15)	138.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	139.7(5)
C(2)-W(1)-C(15)	86.0(2)	C(3)-C(2)-W(1)	143.0(4)
C(1)-W(1)-C(15)	104.3(2)	C(1)-C(2)-W(1)	76.7(3)
C(12)-W(1)-C(15)	56.8(2)	C(2)-C(3)-C(4)	124.2(5)
C(11)-W(1)-C(15)	34.0(2)	O(3)-C(4)-O(4)	122.0(5)
C(13)-W(1)-C(15)	57.1(2)	O(3)-C(4)-C(3)	127.3(5)
N(1)-W(1)-C(14)	159.3(2)	O(4)-C(4)-C(3)	110.7(4)
C-W(1)-C(14)	104.1(3)	C(4)-O(4)-C(5)	117.0(5)
C(2)-W(1)-C(14)	98.6(2)	O(4)-C(5)-C(6)	106.5(6)
C(1)-W(1)-C(14)	95.9(2)		

7 Die Daten für den  $\mu$ -Oxo-Komplex des Wolframs 36

**Abbildung E-7.** ORTEP Plot von dem Komplex **36** einschließlich Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10% dargestellt.

**Tabelle E-7.1.** Kristallografische Daten der Verbindung **36**.

Summenformel	$C_{26} H_{42} N_2 O_3 P_2 W_2$
Formelgewicht	860.27 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No.14)
Zellparameter	$a = 10.1365(12) \text{ \AA}$ ; $b = 14.4120(16) \text{ \AA}$ $c = 21.374(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 109.257(14)^\circ$ .
Volumen	$2947.8(6) \text{ \AA}^3$
Z	1
Dichte (berechnet)	$1.938 \text{ Mg/m}^3$
Diffraktometer	Image Plate Diffraktometer System (STOE)
Strahlung	Mo $K\alpha$
Monochromator	Graphit
Temperatur	293(2) K
Messbereich	$4.80^\circ \leq 2\theta \leq 51.67^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ , $-17 \leq k \leq 16$ , $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	20908
Unabhängige Reflexe	5687
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4 \sigma(F_0)$	5077
$R_{int}$	0.0501
Parameter $wR_2, R_1$	316, 0.0596, 0.0274
$R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0226
Max und min in $\Delta\sigma$	1.271 und $-0.735 \text{ e.\AA}^{-3}$
Korrekturen	Lorentz und Polarisationskoeffizienten
Strukturberechnung und Verfeinerung	Parameter zur Positionierung von Wasserstoffatomen mit der Peterson Synthese (Program SHELEXS-86); Wasserstoff Positionen mit dem Ritter Model. <sup>[81]</sup>

**Tabelle E-7.2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und die äquivalente isotrope Vernetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für **36**.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	-102(1)	2723(1)	4375(1)	27(1)
N(1)	2(4)	3860(3)	4081(2)	36(1)
O(1)	-96(4)	4660(2)	3887(2)	56(1)
C(1)	-1984(5)	2150(4)	4694(3)	47(1)
C(2)	-1852(5)	3120(4)	4800(2)	47(1)
C(3)	-573(6)	3275(4)	5304(2)	49(1)
C(4)	65(6)	2412(4)	5499(2)	49(1)
C(5)	-827(6)	1714(4)	5128(2)	49(1)
P(1)	2537(1)	2641(1)	4819(1)	34(1)
C(13)	3042(5)	2505(3)	4085(2)	38(1)
C(14)	4195(6)	2900(5)	4063(3)	70(2)
C(21)	3310(6)	1621(4)	5363(3)	52(1)
C(22)	2728(6)	697(4)	5086(3)	57(1)
C(23)	4897(7)	1612(6)	5556(5)	115(3)
C(24)	3553(5)	3630(4)	5296(2)	48(1)
C(25)	3113(6)	4532(4)	4922(3)	67(2)
C(26)	3413(8)	3717(6)	5986(3)	85(2)
O(12)	692(3)	1692(2)	3991(1)	28(1)
W(2)	1452(1)	1810(1)	3245(1)	28(1)
N(2)	1270(4)	2915(3)	2881(2)	44(1)
O(2)	1289(5)	3658(3)	2605(2)	76(1)
C(6)	2327(5)	227(3)	3297(3)	47(1)
C(7)	1323(5)	357(3)	2673(2)	46(1)
C(8)	1800(5)	1061(4)	2349(2)	52(1)
C(9)	3101(5)	1368(4)	2771(3)	57(1)
C(10)	3406(5)	848(4)	3363(3)	52(1)
P(2)	-1176(1)	1658(1)	2874(1)	28(1)
C(11)	-1671(4)	2519(3)	3384(2)	34(1)
C(12)	-2802(5)	3033(4)	3128(3)	54(1)
C(31)	-2235(5)	1895(3)	1996(2)	39(1)
C(32)	-1682(7)	2762(4)	1757(3)	59(2)
C(33)	-2276(6)	1085(4)	1534(2)	55(1)
C(34)	-1899(5)	522(3)	3012(2)	38(1)
C(35)	-1104(6)	40(4)	3658(2)	51(1)
C(36)	-3433(5)	580(4)	2938(3)	64(2)

**Tabelle E-7.3.** Bindungslängen (Å) für **36**.

W(1)-N(1)	1.772(4)	C(24)-C(26)	1.531(7)
W(1)-O(12)	1.989(2)	O(12)-W(2)	1.995(2)
W(1)-C(11)	2.209(4)	W(2)-N(2)	1.755(4)
W(1)-C(2)	2.315(4)	W(2)-C(9)	2.310(4)
W(1)-C(3)	2.328(4)	W(2)-C(8)	2.323(4)
W(1)-C(1)	2.377(4)	W(2)-C(10)	2.361(4)
W(1)-C(4)	2.396(5)	W(2)-C(7)	2.406(4)
W(1)-C(5)	2.456(4)	W(2)-C(6)	2.437(5)
W(1)-P(1)	2.5289(12)	W(2)-P(2)	2.5256(11)
N(1)-O(1)	1.219(5)	N(2)-O(2)	1.227(5)
C(1)-C(5)	1.383(8)	C(6)-C(10)	1.384(7)
C(1)-C(2)	1.416(7)	C(6)-C(7)	1.398(7)
C(2)-C(3)	1.404(7)	C(7)-C(8)	1.402(7)
C(3)-C(4)	1.400(7)	C(8)-C(9)	1.401(8)
C(4)-C(5)	1.409(8)	C(9)-C(10)	1.415(8)
P(1)-C(13)	1.813(4)	P(2)-C(11)	1.825(4)
P(1)-C(24)	1.855(5)	P(2)-C(34)	1.857(4)
P(1)-C(21)	1.878(5)	P(2)-C(31)	1.861(4)
C(13)-C(14)	1.315(7)	C(11)-C(12)	1.323(6)
C(13)-W(2)	2.217(5)	C(31)-C(33)	1.521(6)
C(21)-C(22)	1.498(8)	C(31)-C(32)	1.526(7)
C(21)-C(23)	1.523(8)	C(34)-C(36)	1.513(6)
C(24)-C(25)	1.515(8)	C(34)-C(35)	1.518(7)

**Tabelle E-7.4.** Bindungswinkeln (°) für **36**.

N(1)-W(1)-O(12)	117.71(13)	N(2)-W(2)-O(12)	114.92(15)
N(1)-W(1)-C(11)	83.76(16)	N(2)-W(2)-C(13)	83.76(19)
O(12)-W(1)-C(11)	76.52(13)	O(12)-W(2)-C(13)	76.17(13)
N(1)-W(1)-C(2)	93.11(17)	N(2)-W(2)-C(9)	92.3(2)
O(12)-W(1)-C(2)	144.28(15)	O(12)-W(2)-C(9)	148.50(17)
C(11)-W(1)-C(2)	90.39(17)	C(13)-W(2)-C(9)	92.33(18)
N(1)-W(1)-C(3)	92.29(17)	N(2)-W(2)-C(8)	94.5(2)
O(12)-W(1)-C(3)	146.07(15)	O(12)-W(2)-C(8)	145.36(16)
C(11)-W(1)-C(3)	125.31(17)	C(13)-W(2)-C(8)	127.53(17)
C(2)-W(1)-C(3)	35.19(18)	C(9)-W(2)-C(8)	35.21(19)
N(1)-W(1)-C(1)	124.86(17)	N(2)-W(2)-C(10)	122.79(19)
O(12)-W(1)-C(1)	109.30(15)	O(12)-W(2)-C(10)	113.26(16)
C(11)-W(1)-C(1)	80.62(17)	C(13)-W(2)-C(10)	79.51(17)
C(2)-W(1)-C(1)	35.09(18)	C(9)-W(2)-C(10)	35.24(19)
C(3)-W(1)-C(1)	57.62(18)	C(8)-W(2)-C(10)	57.73(19)
N(1)-W(1)-C(4)	122.47(17)	N(2)-W(2)-C(7)	125.73(18)
O(12)-W(1)-C(4)	111.64(15)	O(12)-W(2)-C(7)	111.14(14)
C(11)-W(1)-C(4)	136.67(17)	C(13)-W(2)-C(7)	135.02(17)
C(2)-W(1)-C(4)	57.48(19)	C(9)-W(2)-C(7)	57.60(19)

C(3)-W(1)-C(4)	34.43(18)	C(8)-W(2)-C(7)	34.43(18)
C(1)-W(1)-C(4)	56.25(18)	C(10)-W(2)-C(7)	56.41(18)
N(1)-W(1)-C(5)	147.88(15)	N(2)-W(2)-C(6)	148.55(17)
O(12)-W(1)-C(5)	94.40(13)	O(12)-W(2)-C(6)	96.48(14)
C(11)-W(1)-C(5)	105.87(18)	C(13)-W(2)-C(6)	103.23(17)
C(2)-W(1)-C(5)	56.99(18)	C(9)-W(2)-C(6)	57.18(19)
C(3)-W(1)-C(5)	56.87(17)	C(8)-W(2)-C(6)	56.76(18)
C(1)-W(1)-C(5)	33.21(18)	C(10)-W(2)-C(6)	33.48(17)
C(4)-W(1)-C(5)	33.75(18)	C(7)-W(2)-C(6)	33.56(17)
N(1)-W(1)-P(1)	89.80(12)	N(2)-W(2)-P(2)	89.71(13)
O(12)-W(1)-P(1)	66.30(8)	O(12)-W(2)-P(2)	66.28(8)
C(11)-W(1)-P(1)	133.72(10)	C(13)-W(2)-P(2)	134.71(11)
C(2)-W(1)-P(1)	135.80(14)	C(9)-W(2)-P(2)	132.78(15)
C(3)-W(1)-P(1)	100.65(14)	C(8)-W(2)-P(2)	97.60(13)
C(1)-W(1)-P(1)	136.56(14)	C(10)-W(2)-P(2)	137.96(14)
C(4)-W(1)-P(1)	84.21(13)	C(7)-W(2)-P(2)	83.67(12)
C(5)-W(1)-P(1)	103.58(14)	C(6)-W(2)-P(2)	105.23(12)
O(1)-N(1)-W(1)	171.6(3)	O(2)-N(2)-W(2)	171.9(4)
C(5)-C(1)-C(2)	109.1(5)	C(10)-C(6)-C(7)	108.1(5)
C(5)-C(1)-W(1)	76.5(3)	C(10)-C(6)-W(2)	70.3(3)
C(2)-C(1)-W(1)	70.1(2)	C(7)-C(6)-W(2)	72.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	107.1(5)	C(6)-C(7)-C(8)	107.9(5)
C(3)-C(2)-W(1)	72.9(2)	C(6)-C(7)-W(2)	74.5(3)
C(1)-C(2)-W(1)	74.8(2)	C(8)-C(7)-W(2)	69.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	107.9(5)	C(9)-C(8)-C(7)	108.4(5)
C(4)-C(3)-W(1)	75.4(3)	C(9)-C(8)-W(2)	71.9(3)
C(2)-C(3)-W(1)	71.9(2)	C(7)-C(8)-W(2)	76.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	108.6(5)	C(8)-C(9)-C(10)	106.8(5)
C(3)-C(4)-W(1)	70.1(3)	C(8)-C(9)-W(2)	72.9(2)
C(5)-C(4)-W(1)	75.5(3)	C(10)-C(9)-W(2)	74.4(2)
C(1)-C(5)-C(4)	107.4(5)	C(6)-C(10)-C(9)	108.7(5)
C(1)-C(5)-W(1)	70.3(2)	C(6)-C(10)-W(2)	76.3(3)
C(4)-C(5)-W(1)	70.8(3)	C(9)-C(10)-W(2)	70.4(3)
C(13)-P(1)-C(24)	107.1(2)	C(11)-P(2)-C(34)	107.67(19)
C(13)-P(1)-C(21)	105.9(2)	C(11)-P(2)-C(31)	107.2(2)
C(24)-P(1)-C(21)	102.6(3)	C(34)-P(2)-C(31)	101.3(2)
C(13)-P(1)-W(1)	104.27(15)	C(11)-P(2)-W(2)	102.85(14)
C(24)-P(1)-W(1)	119.82(17)	C(34)-P(2)-W(2)	117.27(15)
C(21)-P(1)-W(1)	116.26(18)	C(31)-P(2)-W(2)	119.86(15)
C(14)-C(13)-P(1)	119.6(4)	C(12)-C(11)-P(2)	120.3(4)
C(14)-C(13)-W(2)	125.7(4)	C(12)-C(11)-W(1)	125.0(3)
P(1)-C(13)-W(2)	114.2(2)	P(2)-C(11)-W(1)	114.2(2)
C(22)-C(21)-C(23)	110.0(5)	C(33)-C(31)-C(32)	110.2(4)
C(22)-C(21)-P(1)	114.9(4)	C(33)-C(31)-P(2)	113.4(3)
C(23)-C(21)-P(1)	111.2(4)	C(32)-C(31)-P(2)	109.6(3)

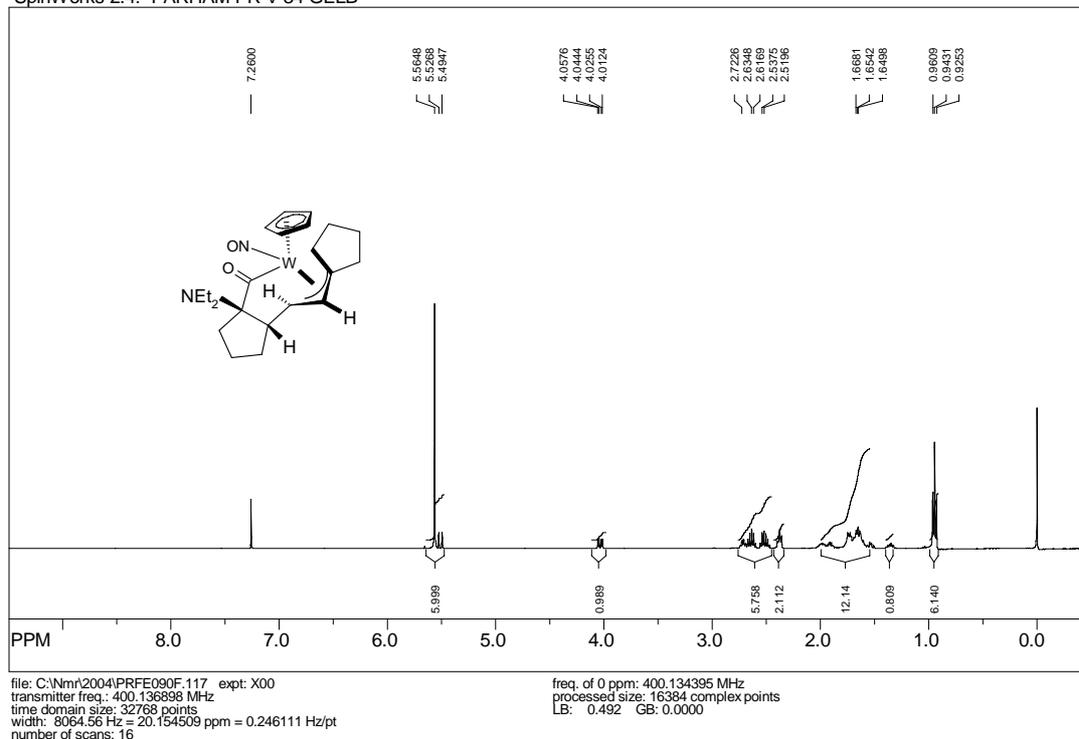
---

C(25)-C(24)-C(26)	109.5(5)	C(36)-C(34)-C(35)	109.8(4)
C(25)-C(24)-P(1)	110.8(4)	C(36)-C(34)-P(2)	112.4(4)
C(26)-C(24)-P(1)	112.4(4)	C(35)-C(34)-P(2)	115.4(3)
W(1)-O(12)-W(2)	125.48(13)		

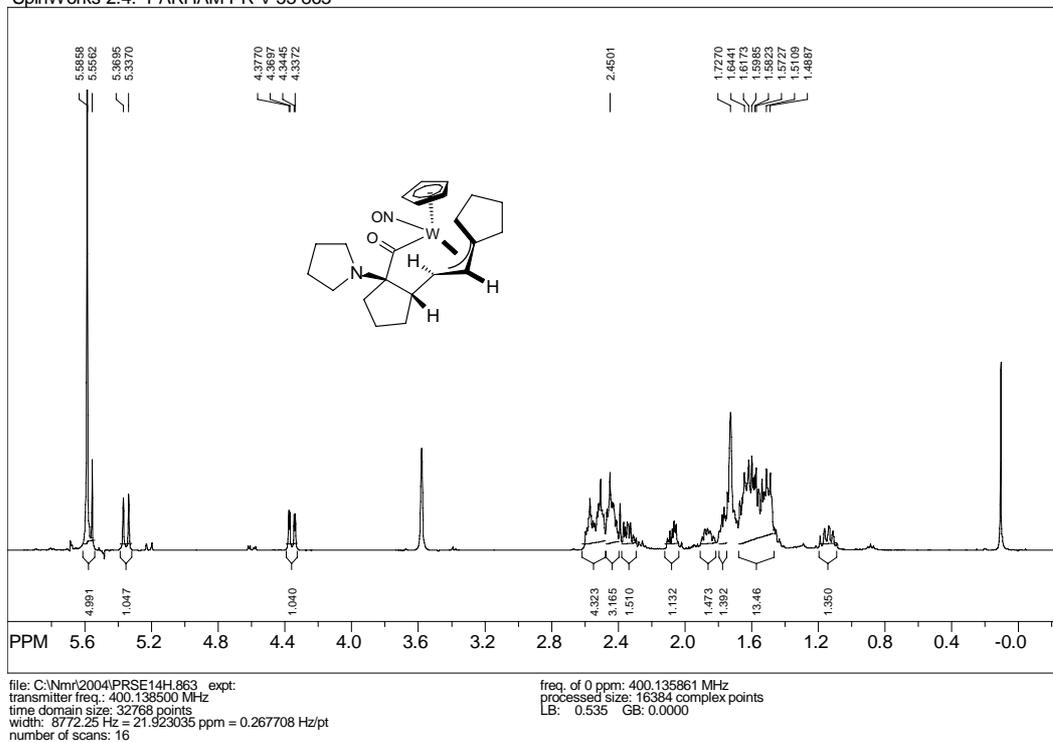
## F Spektren

1 <sup>1</sup>H-NMR Spektren

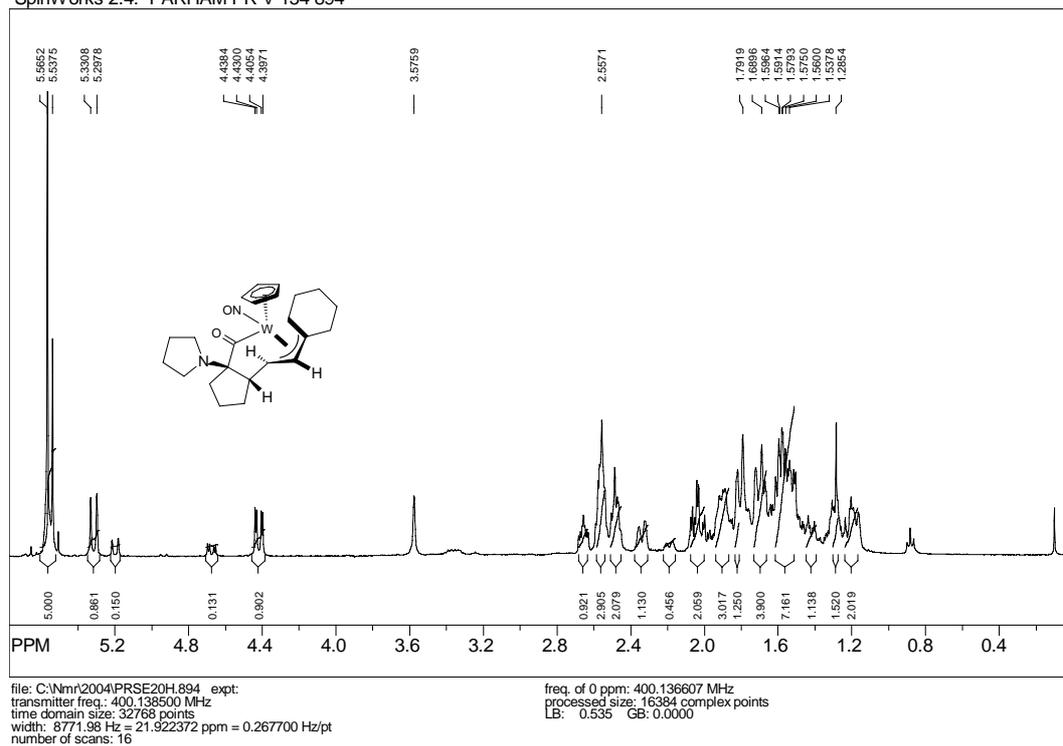
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 34 GELB

Abbildung F-1. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 18.

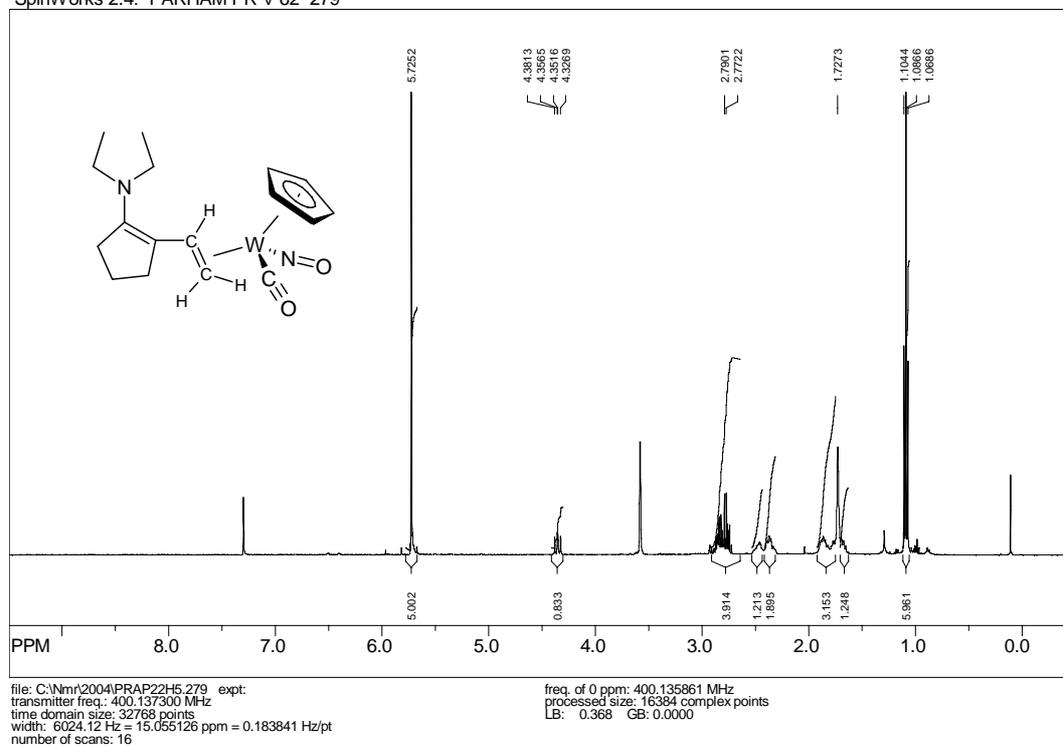
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 53 863

Abbildung F-2. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 19.

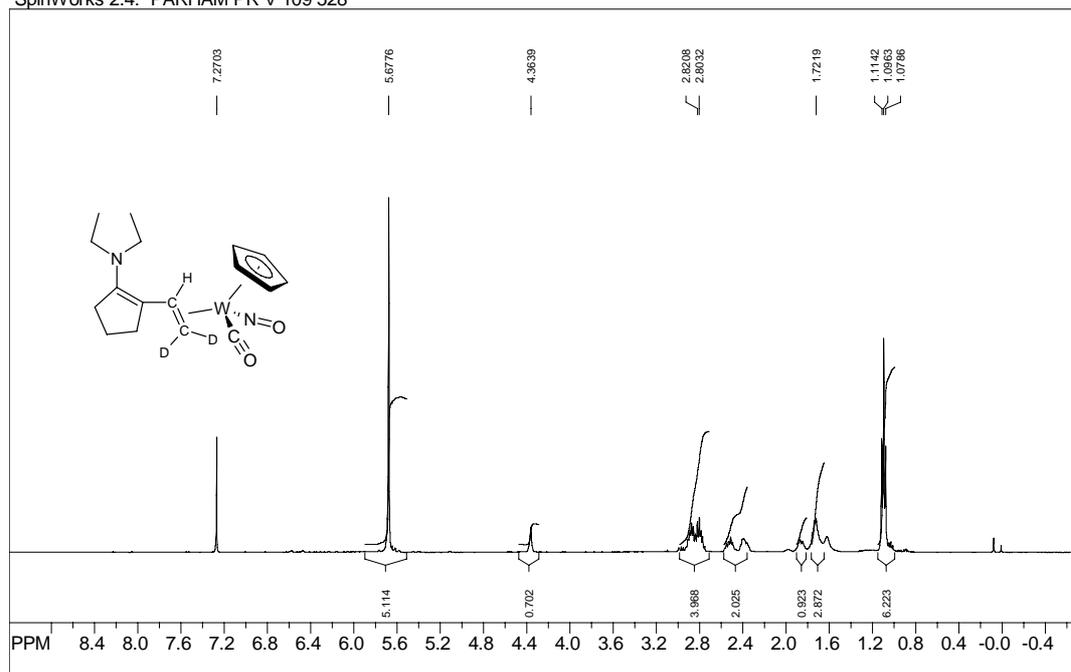
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 154 894

Abbildung F-3. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 20.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 62 279

Abbildung F-4. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 21.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 109 528

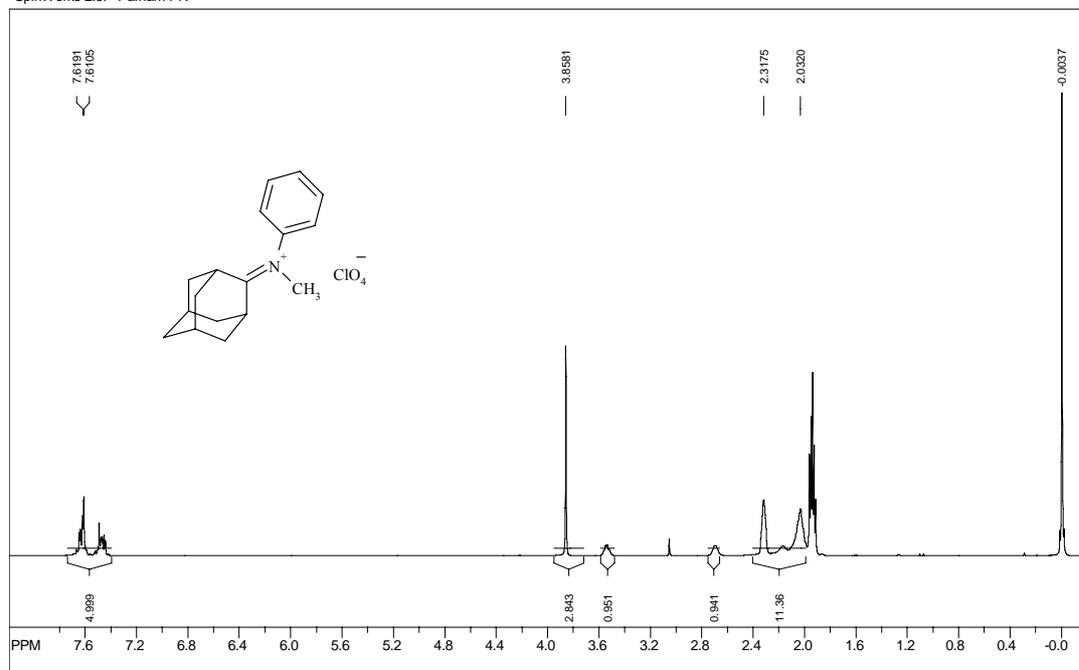


file: C:\Nmr\2004\PRJL12H.528 expt:  
 transmitter freq.: 400.136900 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 8064.57 Hz = 20.154519 ppm = 0.246111 Hz/pt  
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 400.134389 MHz  
 processed size: 16384 complex points  
 LB: 0.492 GB: 0.0000

Abbildung F-5.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung 22.

SpinWorks 2.5: Parham PR

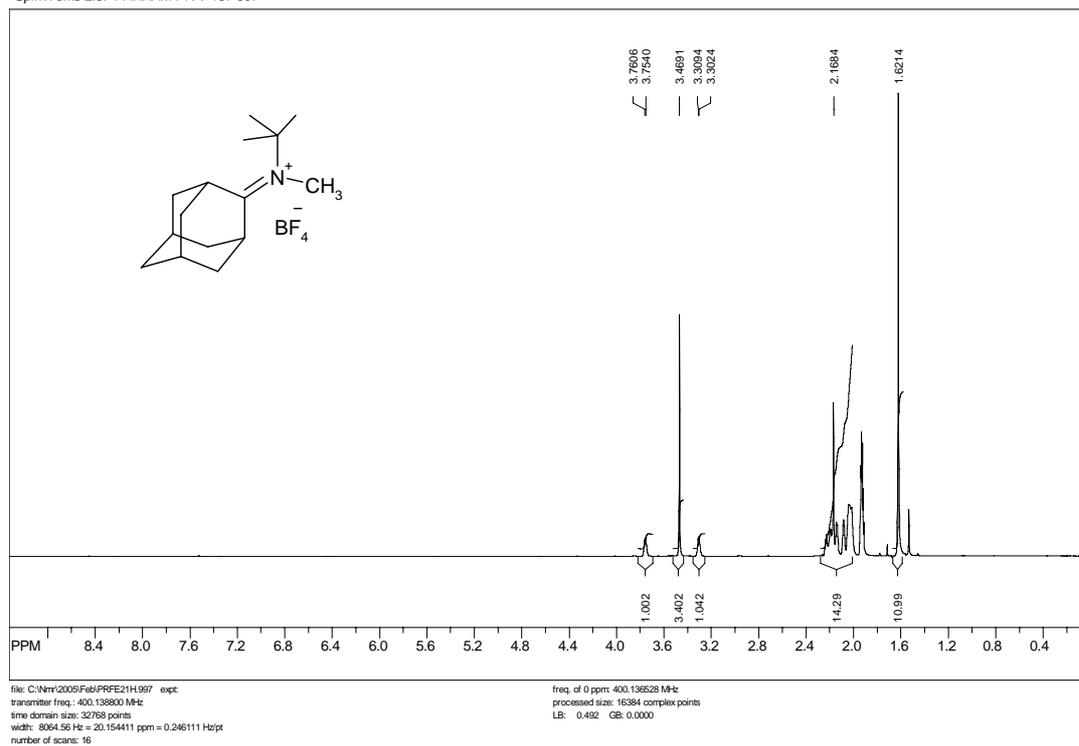


file: C:\Nmr\test\DATA\Guest\NMR\BPNov18-2009\1\fid expt: <zag30>  
 transmitter freq.: 200.131236 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 4132.23 Hz = 20.647608 ppm = 0.063053 Hz/pt  
 number of scans: 16

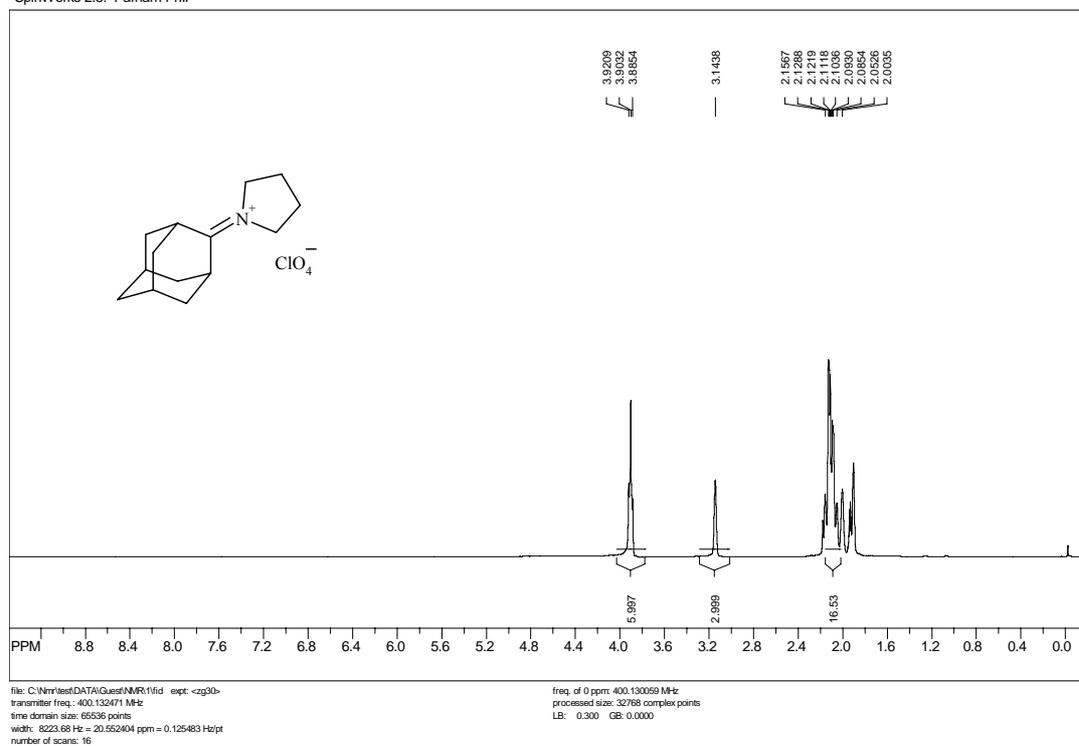
freq. of 0 ppm: 200.131066 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Abbildung F-6.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung 23b.

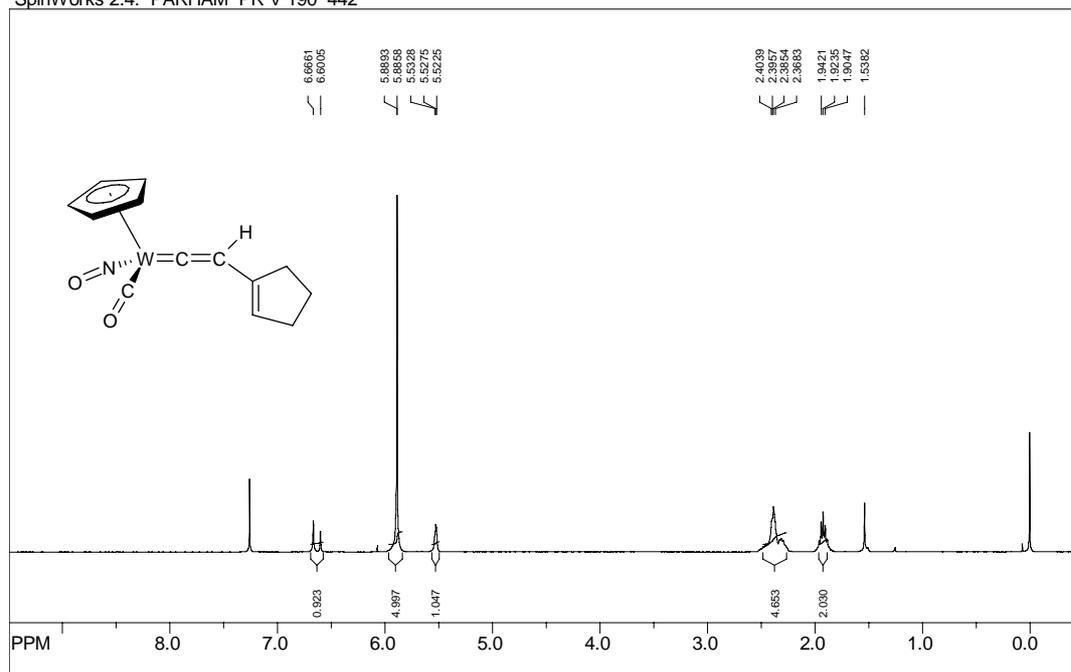
SpinWorks 2.5: PARHAM PR V 197 997

Abbildung F-7. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 23c.

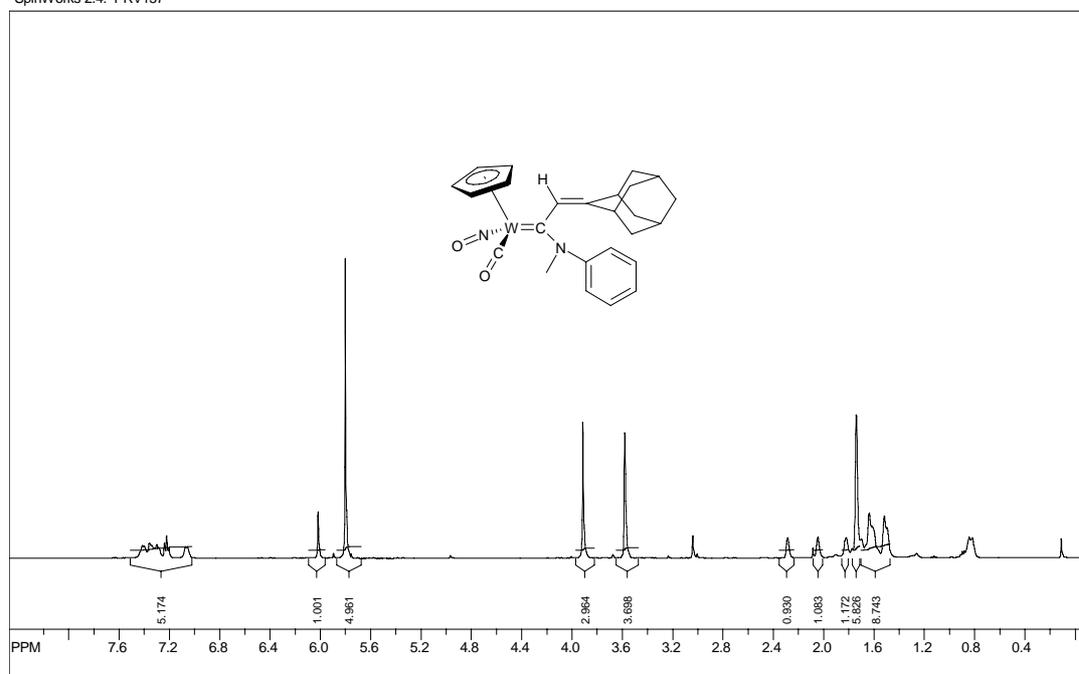
SpinWorks 2.5: Parham Prill

Abbildung F-8. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 23d.

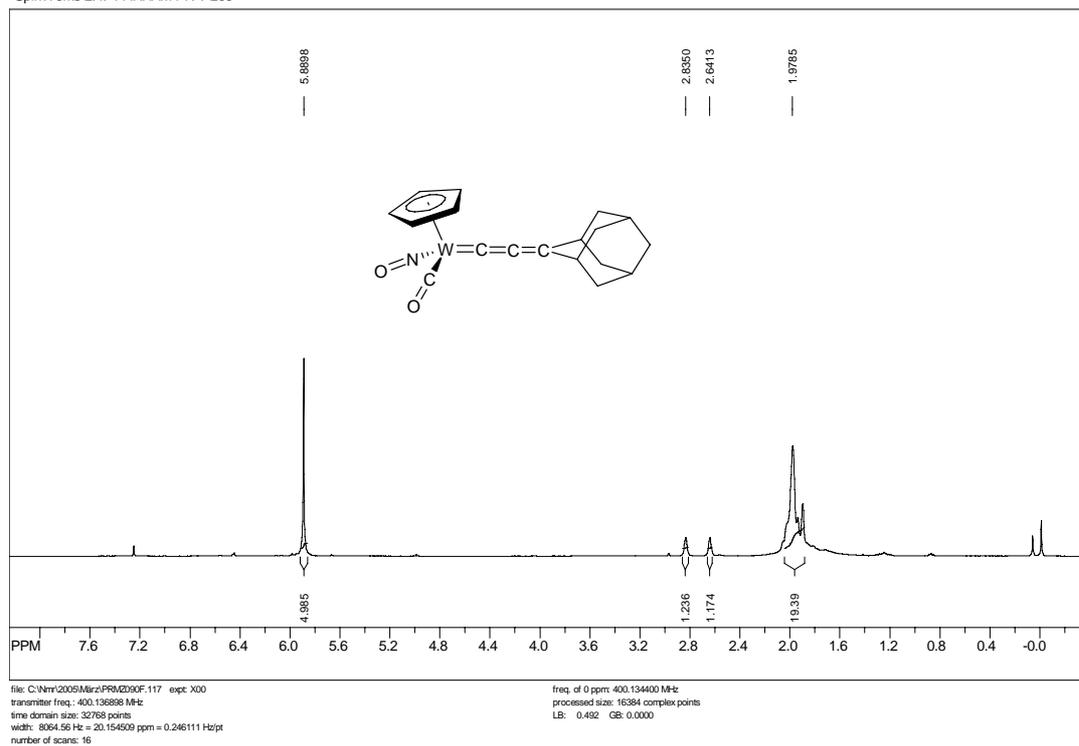
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 190 442

Abbildung F-9. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 24.

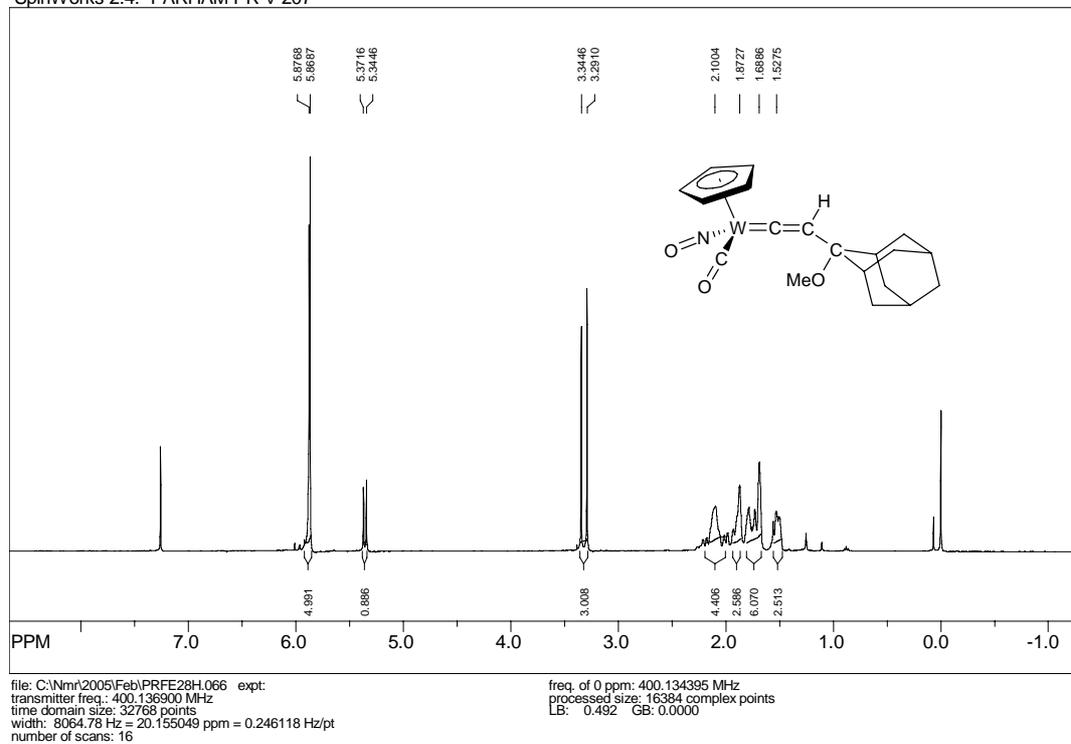
SpinWorks 2.4: PRV157

Abbildung F-10. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 25.

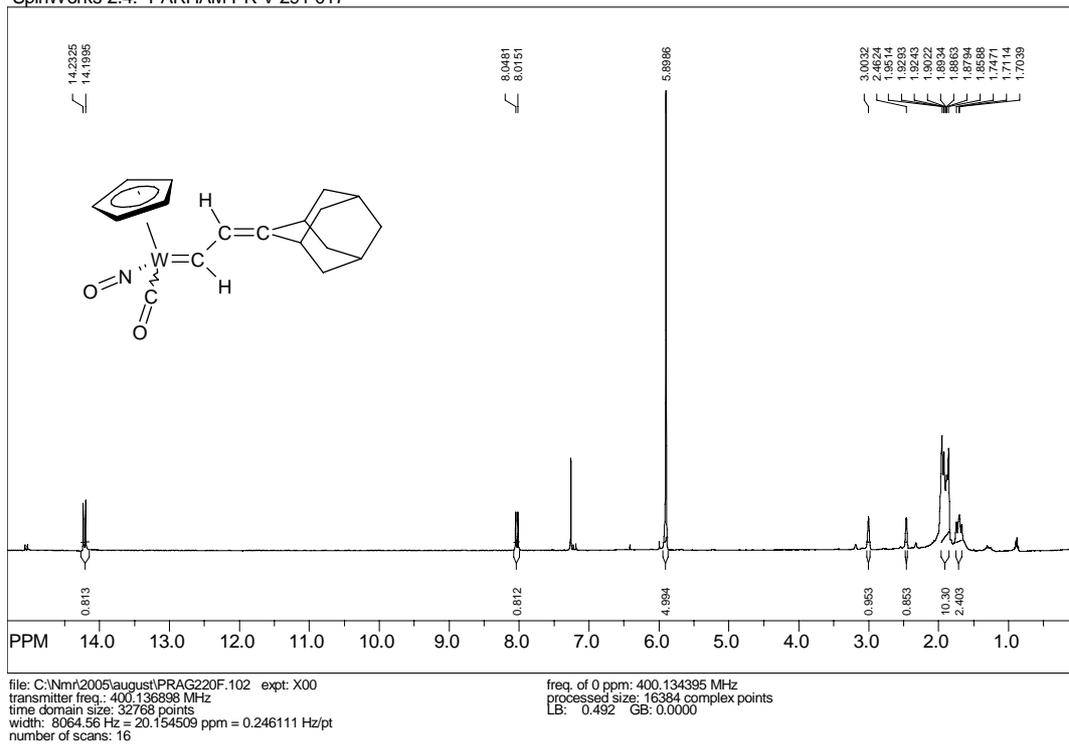
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 209

Abbildung F-11. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 26.

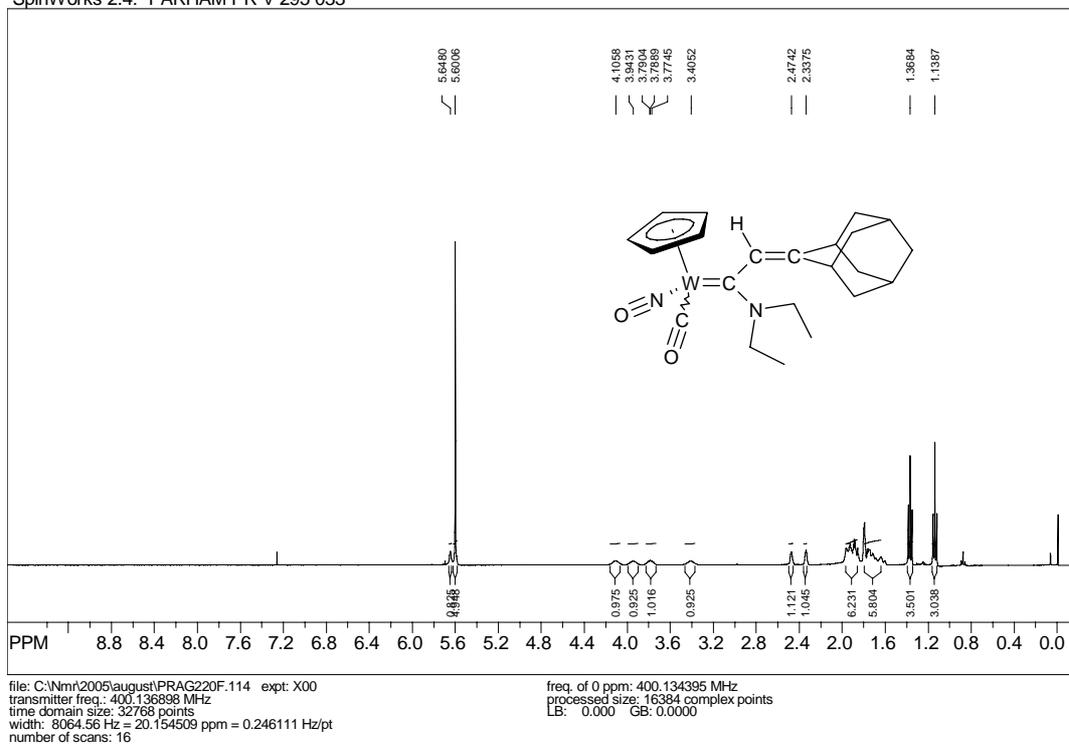
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 207

Abbildung F-12. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 27.

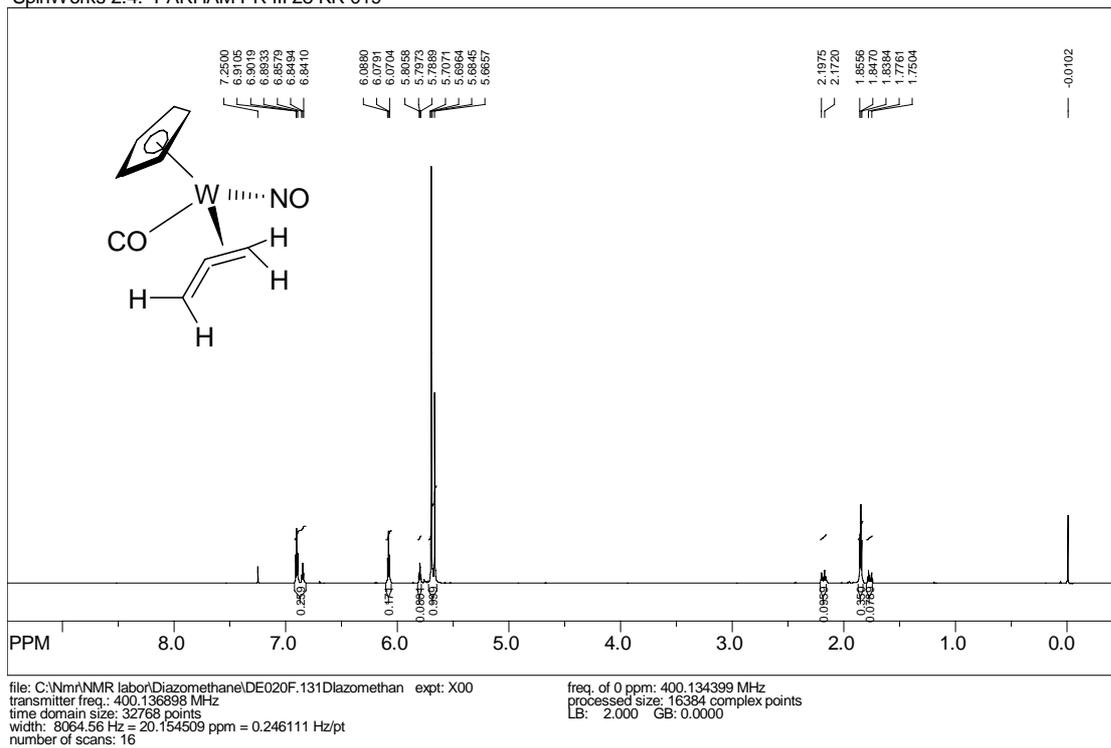
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 291 017

Abbildung F-13. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 28.

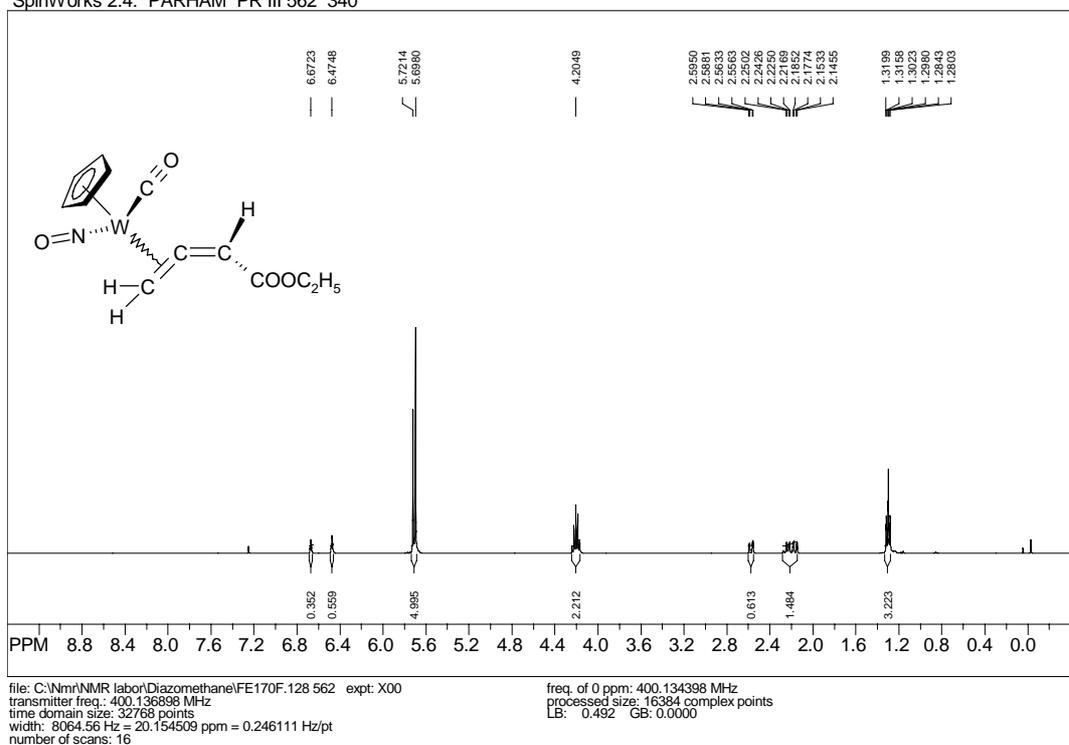
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 295 033

Abbildung F-14. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 29.

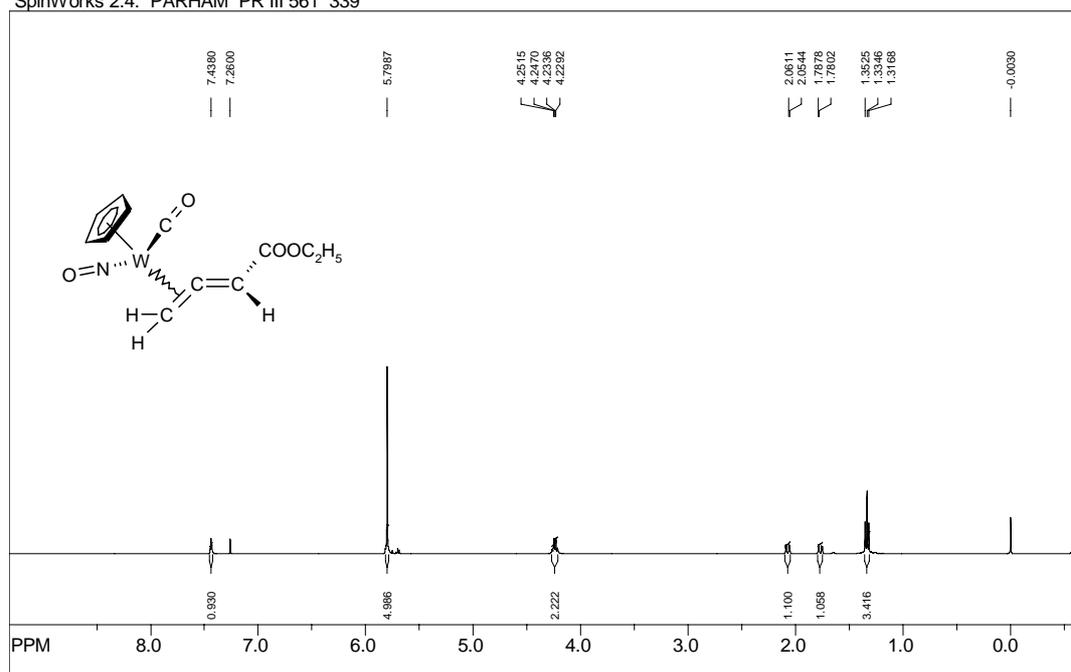
SpinWorks 2.4: PARHAM PR III 28 KR 019

Abbildung F-15. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 31.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR III 562 340

Abbildung F-16. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 32.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR III 561 339

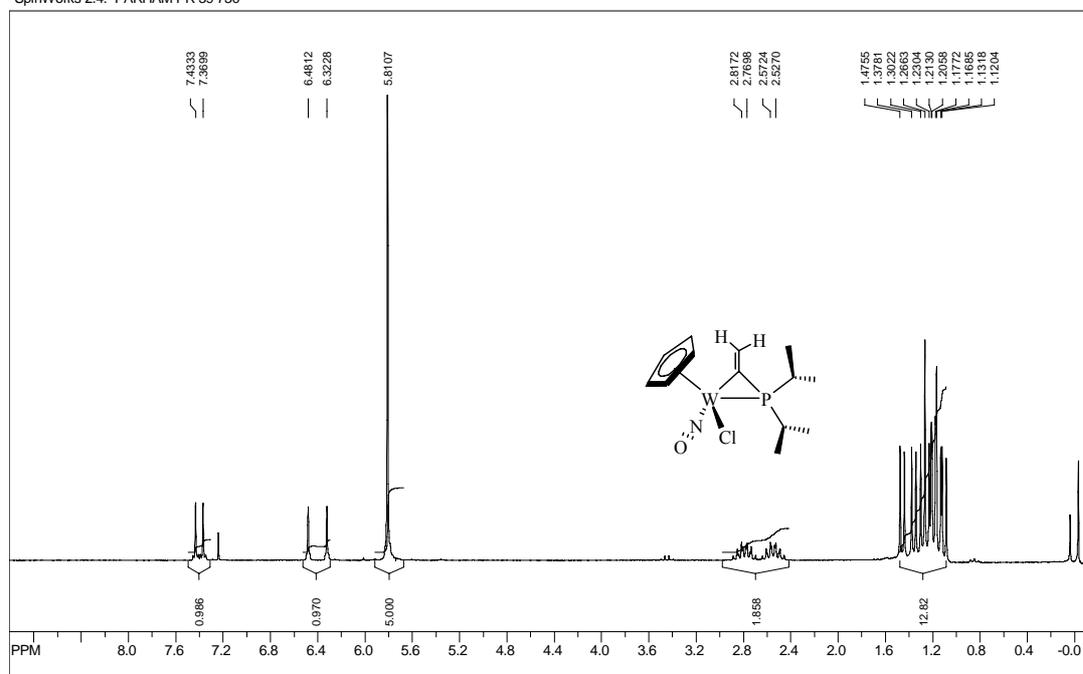


file: C:\Nmr\NMR labor\Diazomethane\FE170F.127 561 expt: X00  
 transmitter freq.: 400.136898 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 8064.56 Hz = 20.154509 ppm = 0.246111 Hz/pt  
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 400.134394 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.492 GB: 0.0000

Abbildung F-17. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 33.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR 39 730

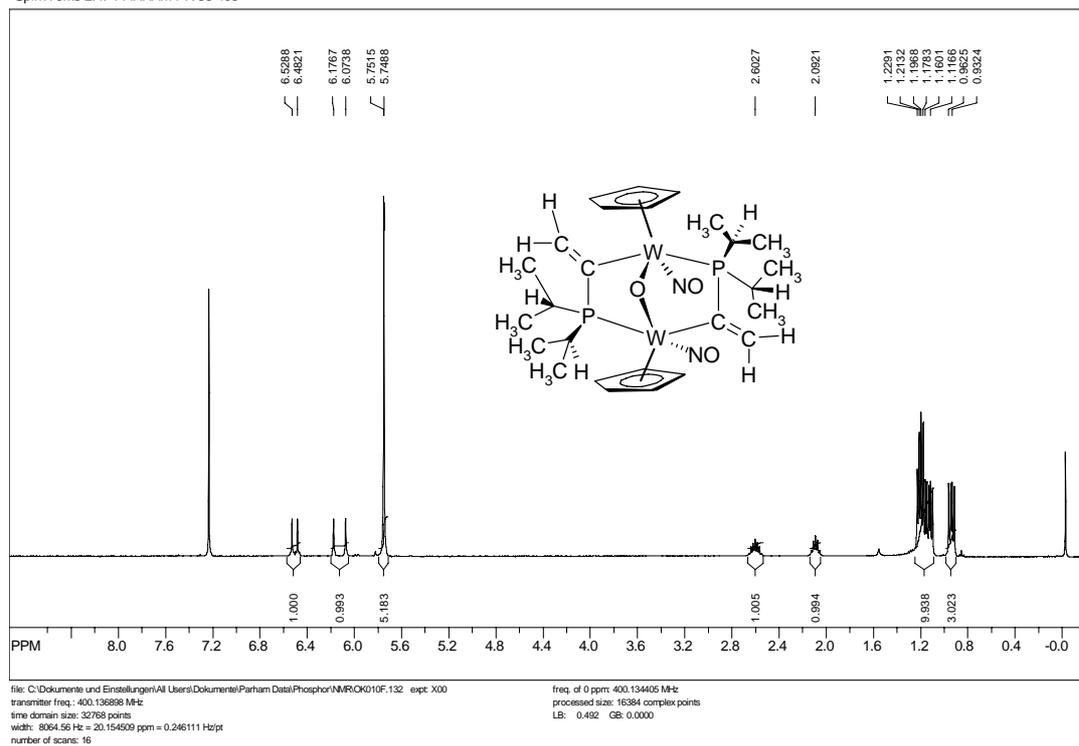


file: C:\Dokumente und Einstellungen\All Users\Dokumente\Parham Data\Phosphor\NMR\N141.730 expt: ERNA  
 transmitter freq.: 200.133500 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 2994.03 Hz = 14.960161 ppm = 0.091371 Hz/pt  
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 200.132344 MHz  
 processed size: 16384 complex points  
 LB: 0.763 GB: 0.0000

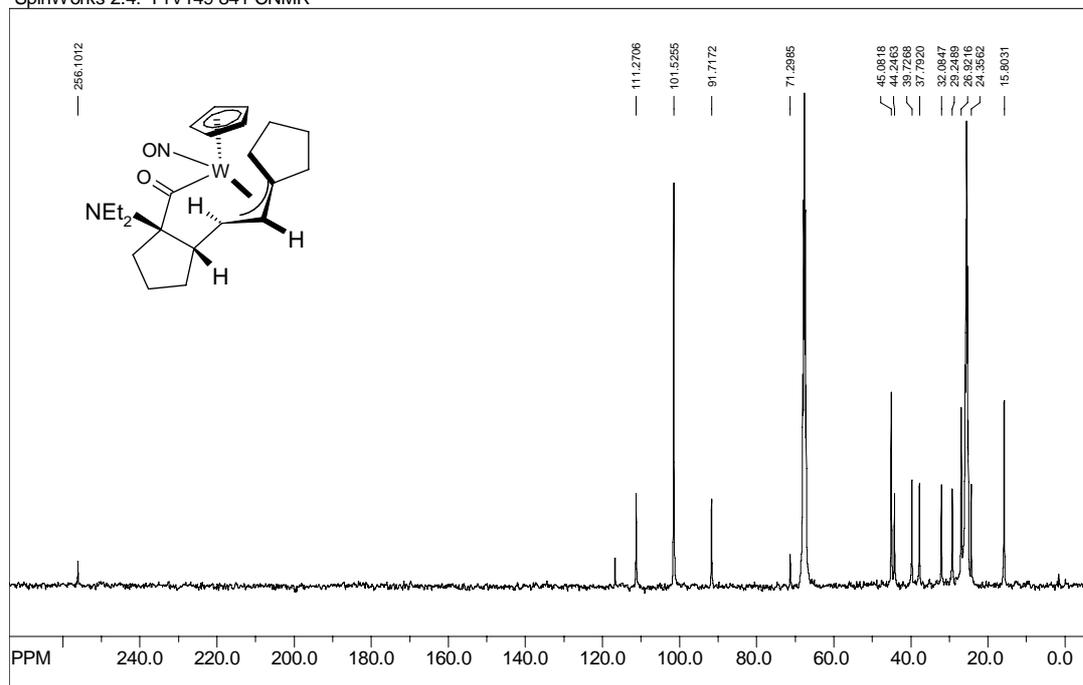
Abbildung F-18. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 11c.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR 55 403

Abbildung F-19. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Verbindung 37.

2  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren

SpinWorks 2.4: PrV149 841 CNMR

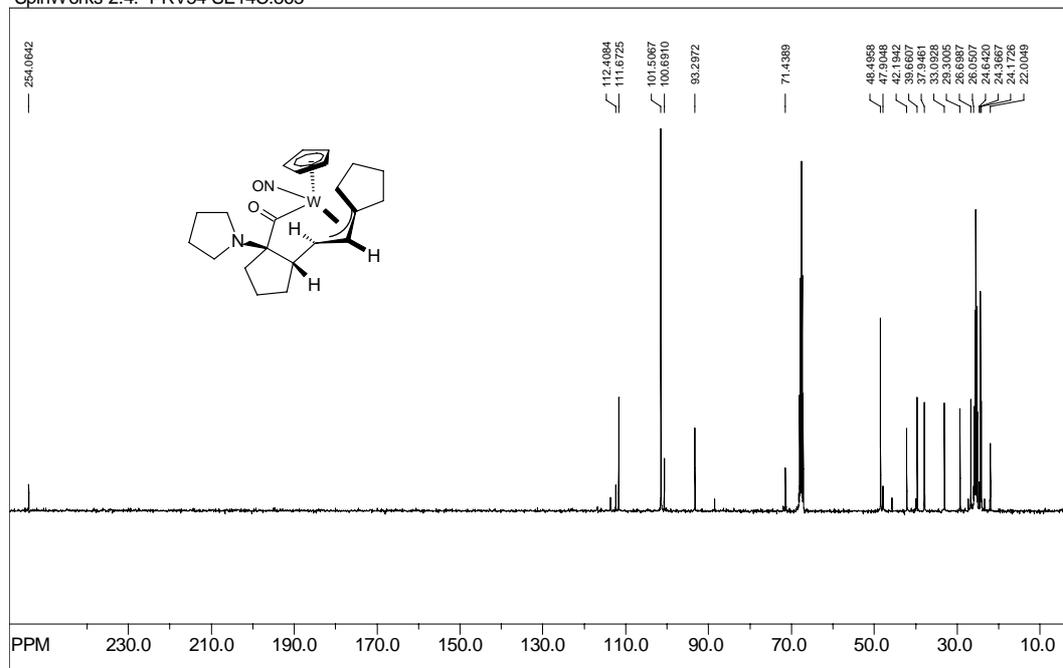


file: C:\Nmr\2004\PRSE13C.841\_expt  
 transmitter freq.: 100.634000 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 45458.89 Hz = 451.724940 ppm = 0.693648 Hz/pt  
 number of scans: 3001

freq. of 0 ppm: 100.614124 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 11.500 GB: 0.0000

Abbildung F-20.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 18.

SpinWorks 2.4: PRV54 SE14C.863

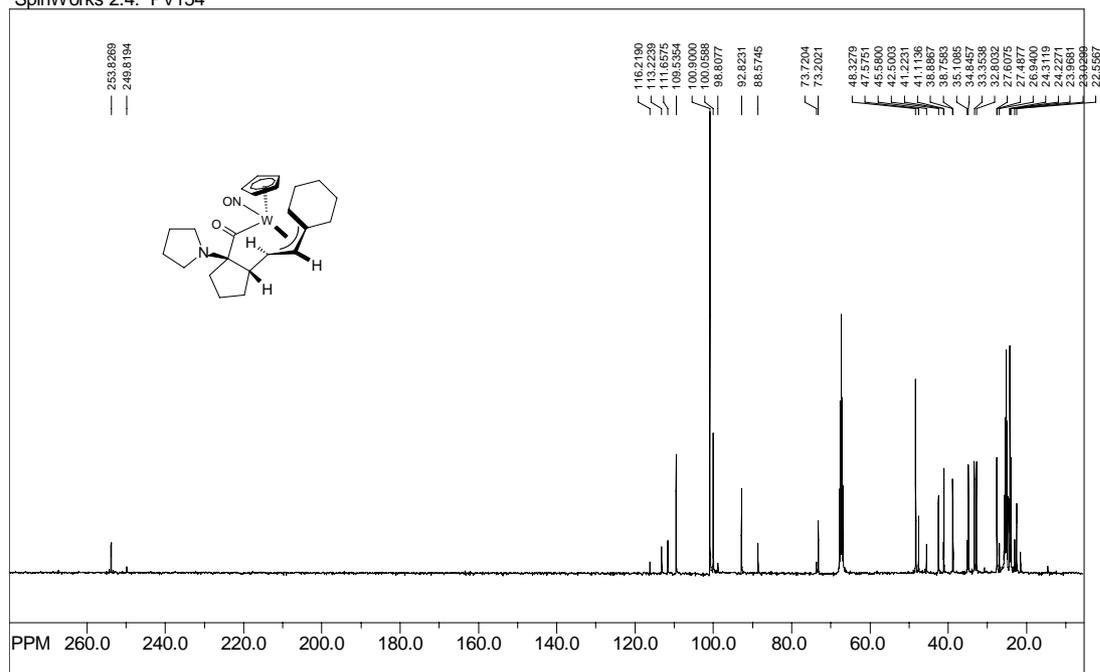


file: C:\Nmr\2004\PRSE14C.863\_expt  
 transmitter freq.: 100.634000 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 45458.89 Hz = 451.724940 ppm = 0.693648 Hz/pt  
 number of scans: 3990

freq. of 0 ppm: 100.614123 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 1.500 GB: 0.0000

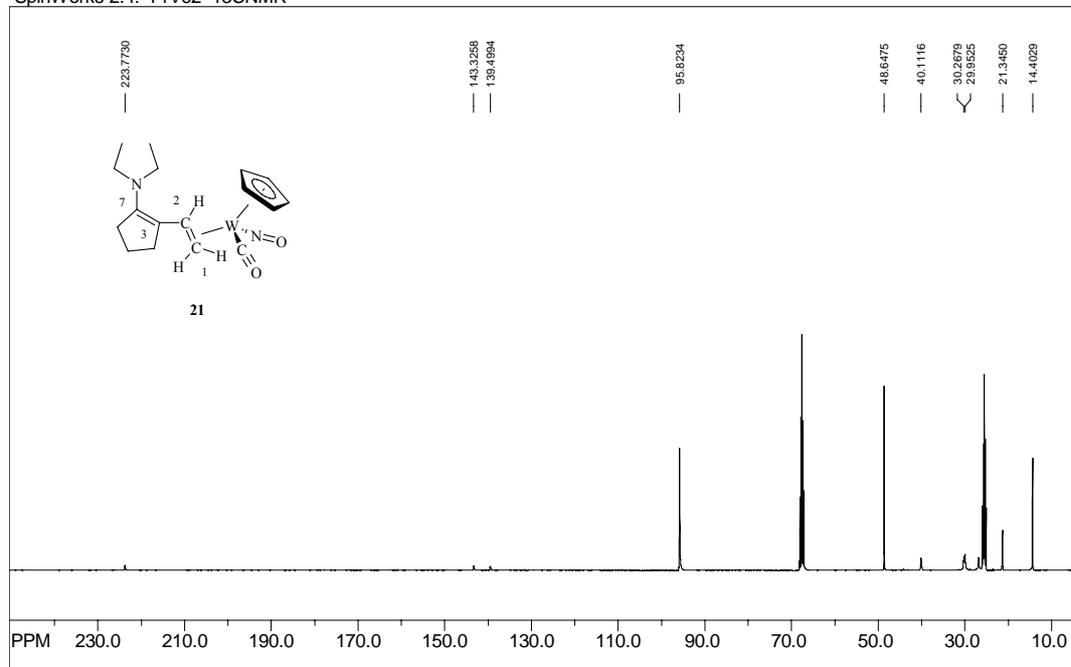
Abbildung F-21.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 19.

SpinWorks 2.4: PV154



file: C:\Nmr\2004\PRSE20C.894 exp: transmitter freq.: 100.634000 MHz time domain size: 65536 points width: 45457.20 Hz = 451.708213 ppm = 0.693622 Hz/pt number of scans: 6388

freq. of 0 ppm: 100.614149 MHz processed size: 32768 complex points LB: 2.000 GB: 0.0000

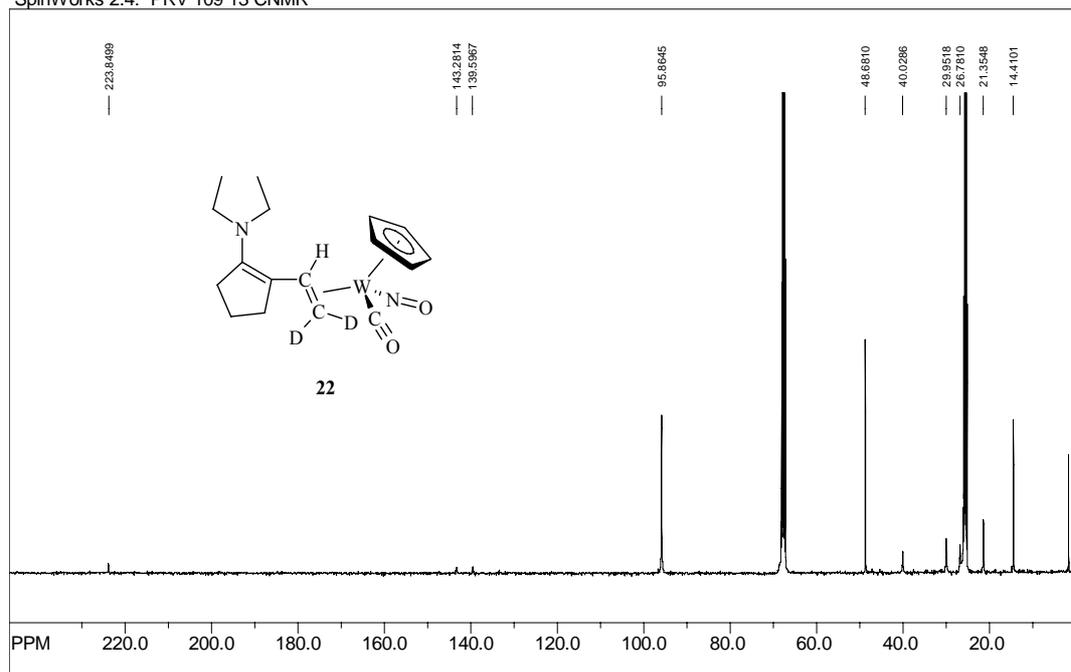
Abbildung F-22.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 20.SpinWorks 2.4: PrV62  $^{13}\text{C}$ NMR

file: C:\Nmr\2004\PRSE06C.813 exp: transmitter freq.: 100.634000 MHz time domain size: 65536 points width: 41669.11 Hz = 414.065957 ppm = 0.635820 Hz/pt number of scans: 14656

freq. of 0 ppm: 100.614127 MHz processed size: 32768 complex points LB: 1.272 GB: 0.0000

Abbildung F-23.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 21.

SpinWorks 2.4: PRV 109 13 CNMR

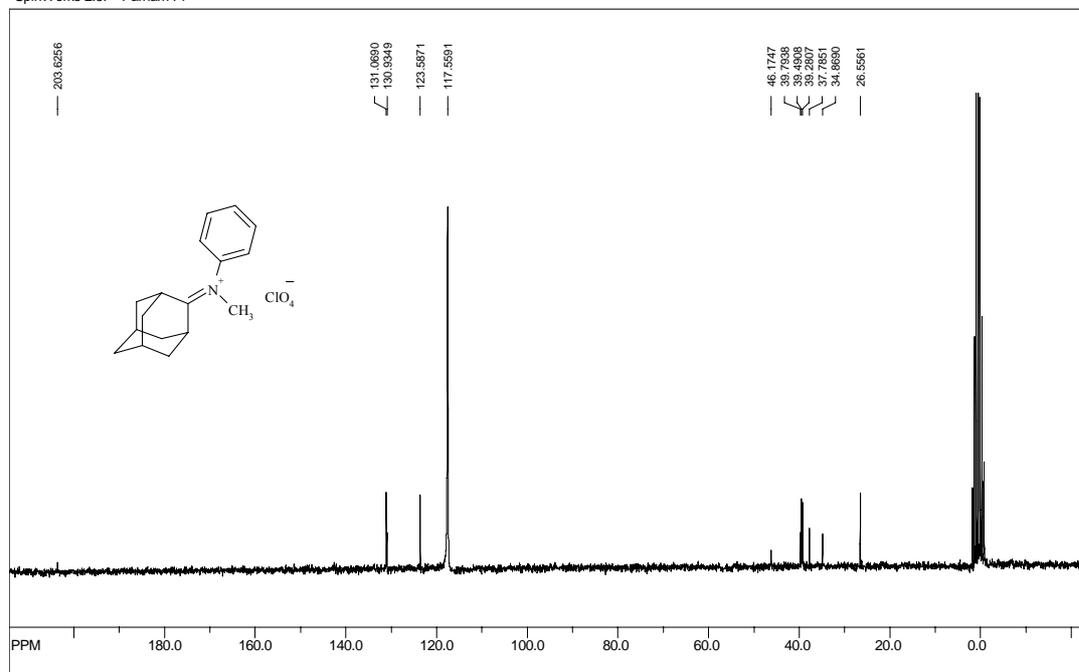


file: C:\Nmr\2004\PRSE06C4.826 exp: transmitter freq.: 100.634000 MHz time domain size: 65536 points width: 41669.11 Hz = 414.065957 ppm = 0.635820 Hz/pt number of scans: 29109

freq. of 0 ppm: 100.614125 MHz processed size: 32768 complex points LB: 1.272 GB: 0.0000

Abbildung F-24.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 22.

SpinWorks 2.5: Parham Pr

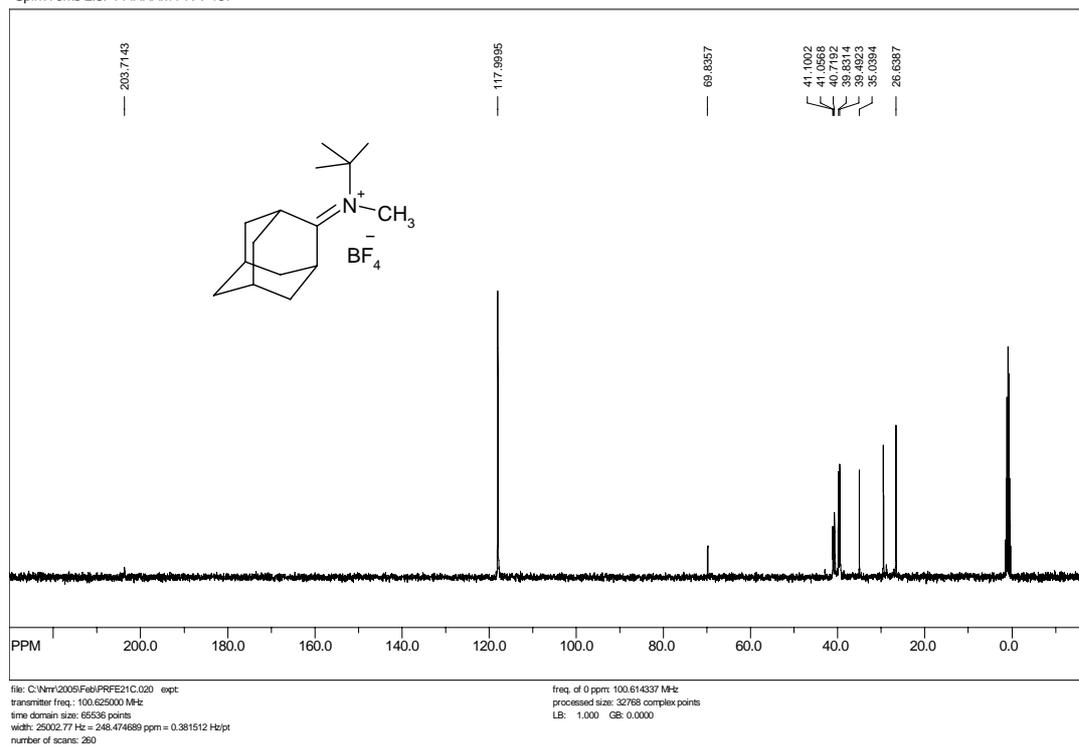


file: C:\Nmr\test\DATA\Guest\NMR\PRNv18-2005a\2\fid exp: <zggg90> transmitter freq.: 50.327761 MHz time domain size: 65536 points width: 12019.23 Hz = 238.819105 ppm = 0.183389 Hz/pt number of scans: 512

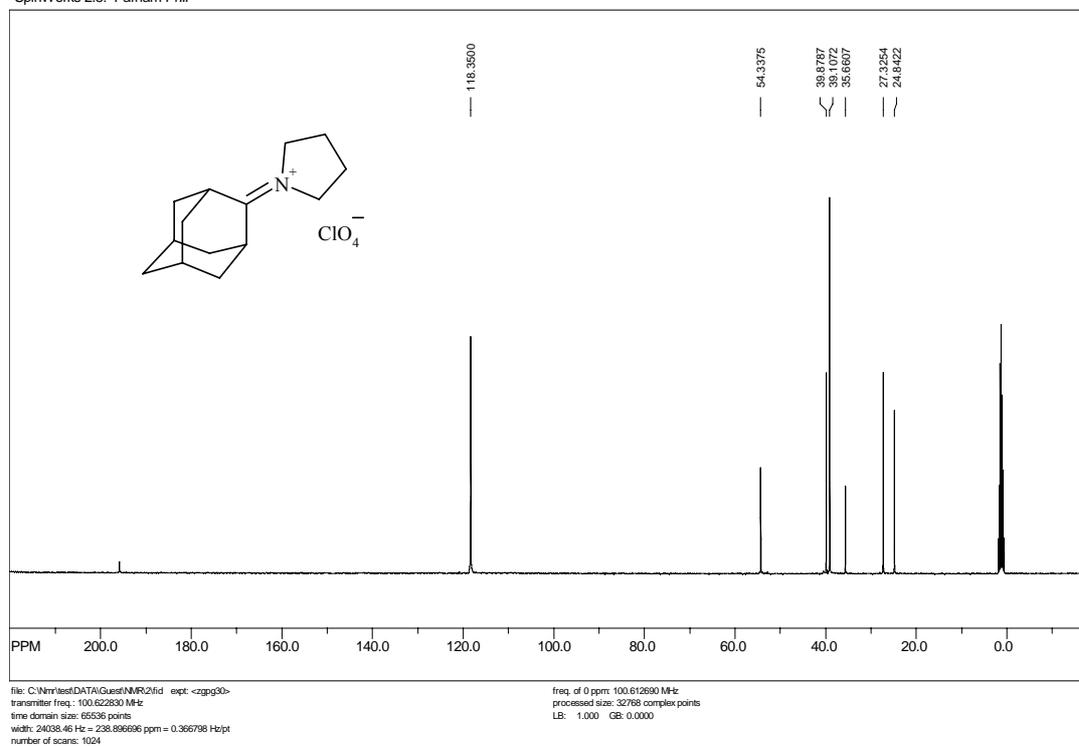
freq. of 0 ppm: 50.322984 MHz processed size: 32768 complex points LB: 0.000 GB: 0.0000

Abbildung F-25.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 23b.

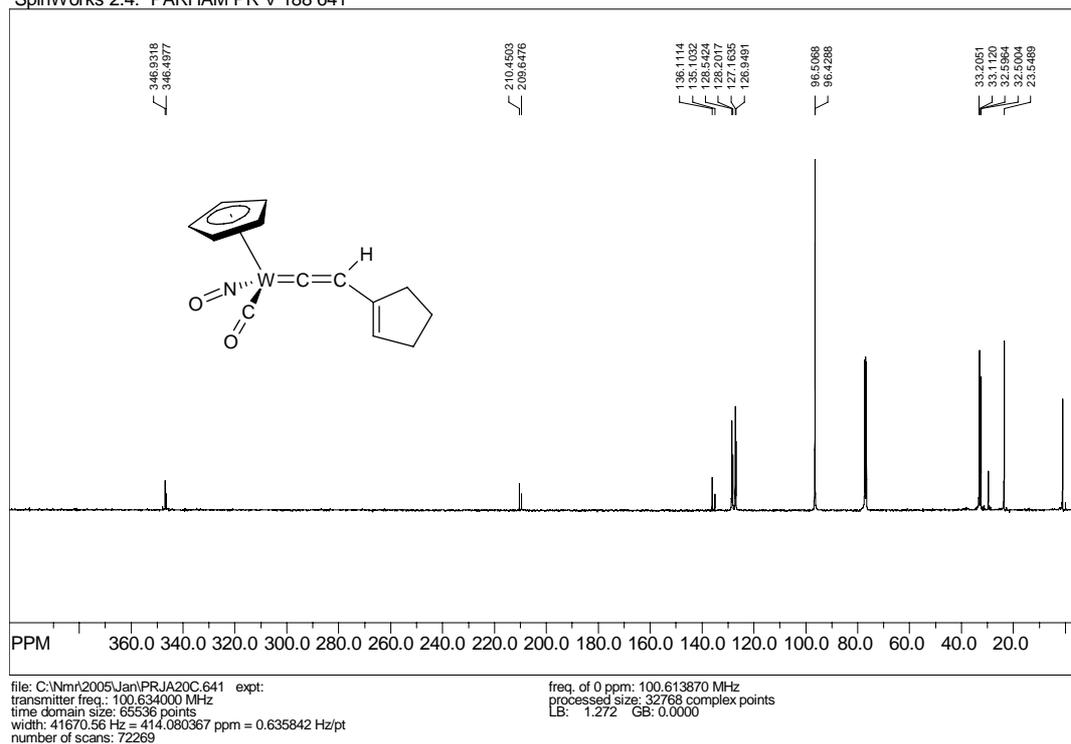
SpinWorks 2.5: PARHAM PR V 197

Abbildung F-26. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum der Verbindung 23c.

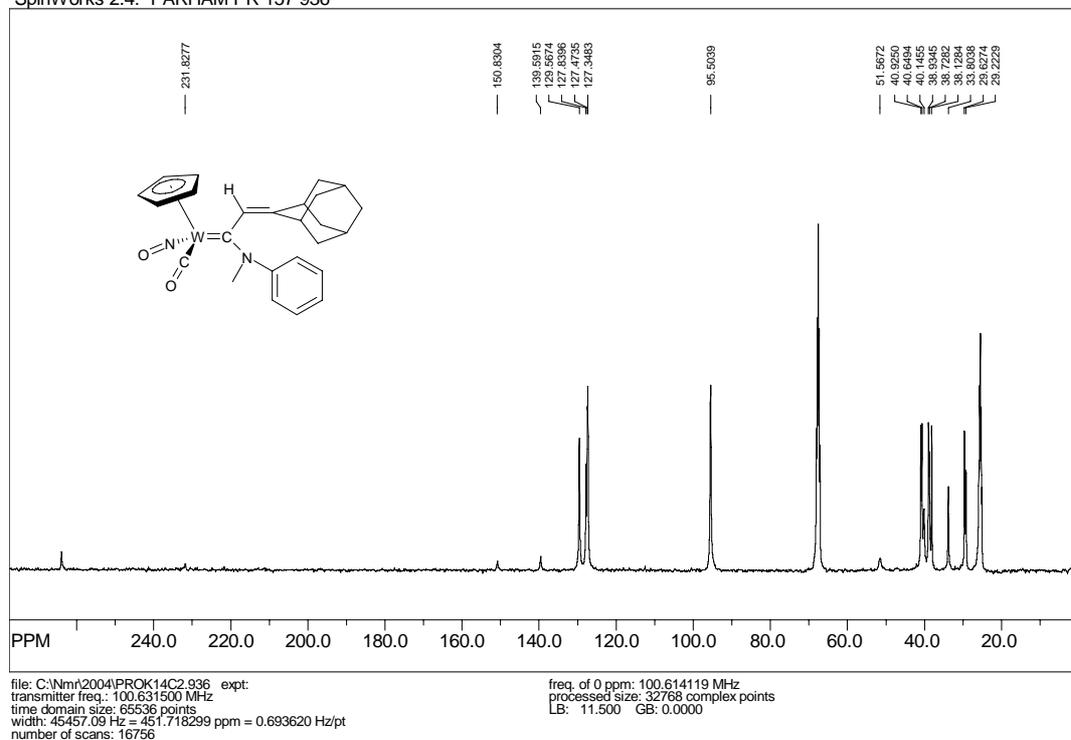
SpinWorks 2.5: Parham Prill

Abbildung F-27. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum der Verbindung 23d.

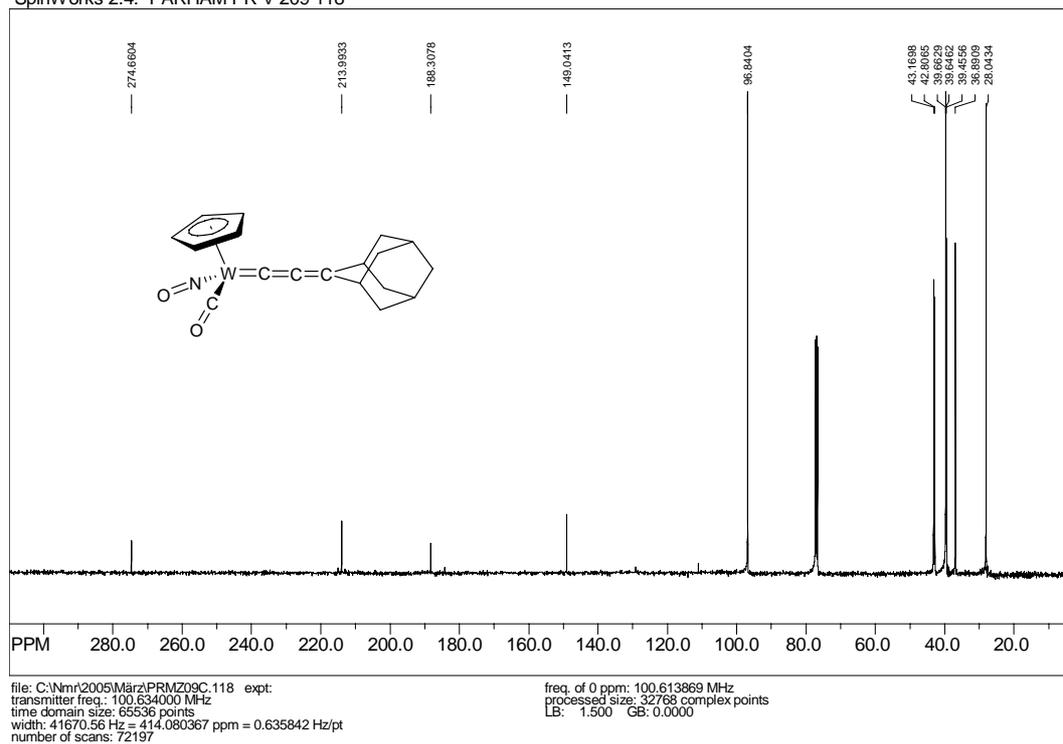
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 188 641

Abbildung F-28. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum der Verbindung 24.

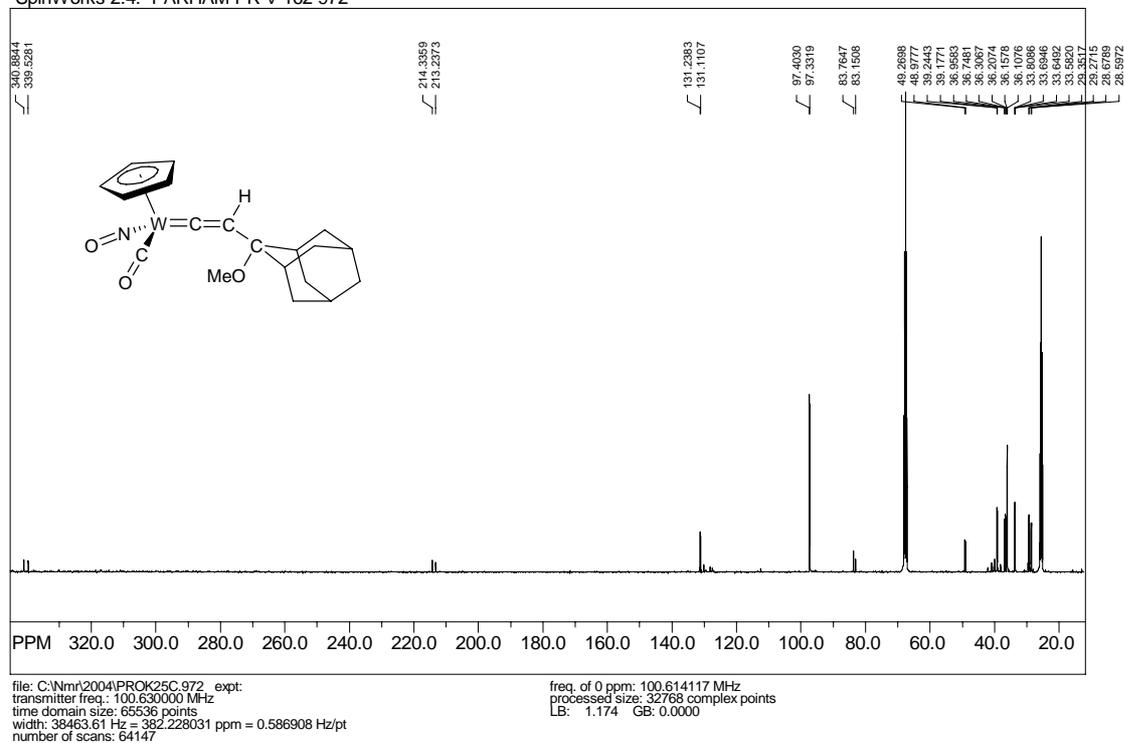
SpinWorks 2.4: PARHAM PR 157 936

Abbildung F-29. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum der Verbindung 25.

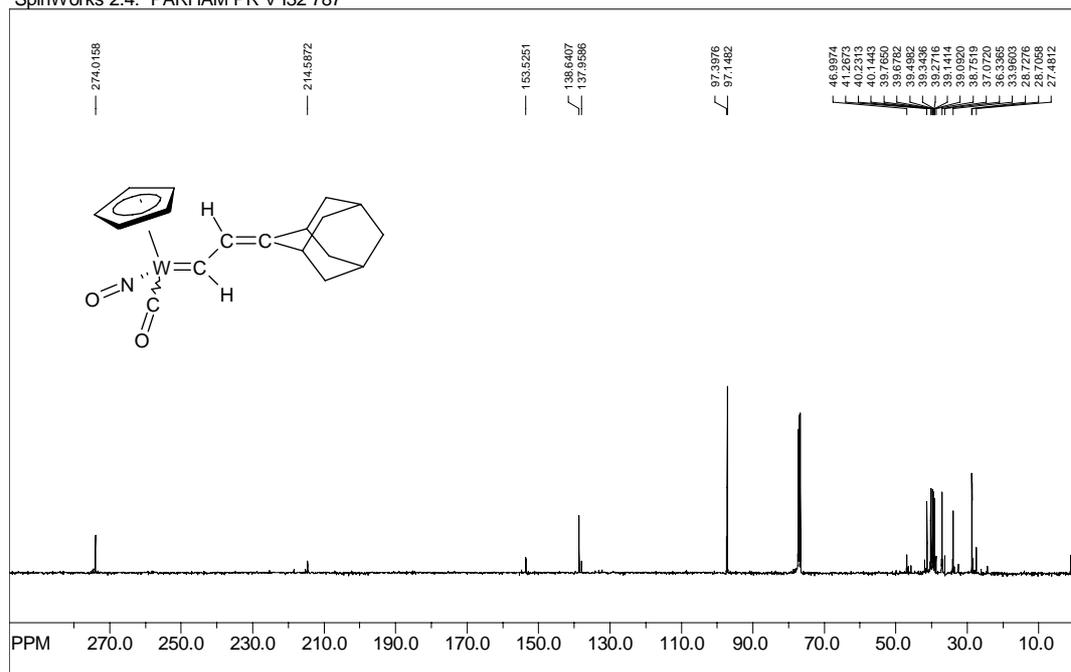
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 209 118

Abbildung F-30.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 26.

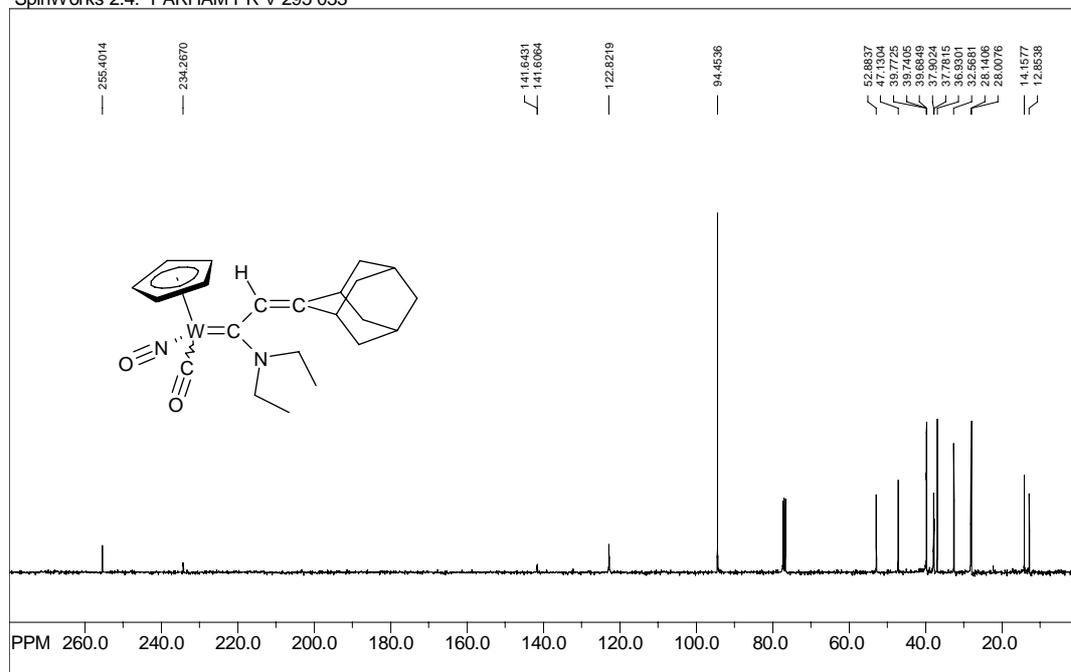
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 162 972

Abbildung F-31.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 27.

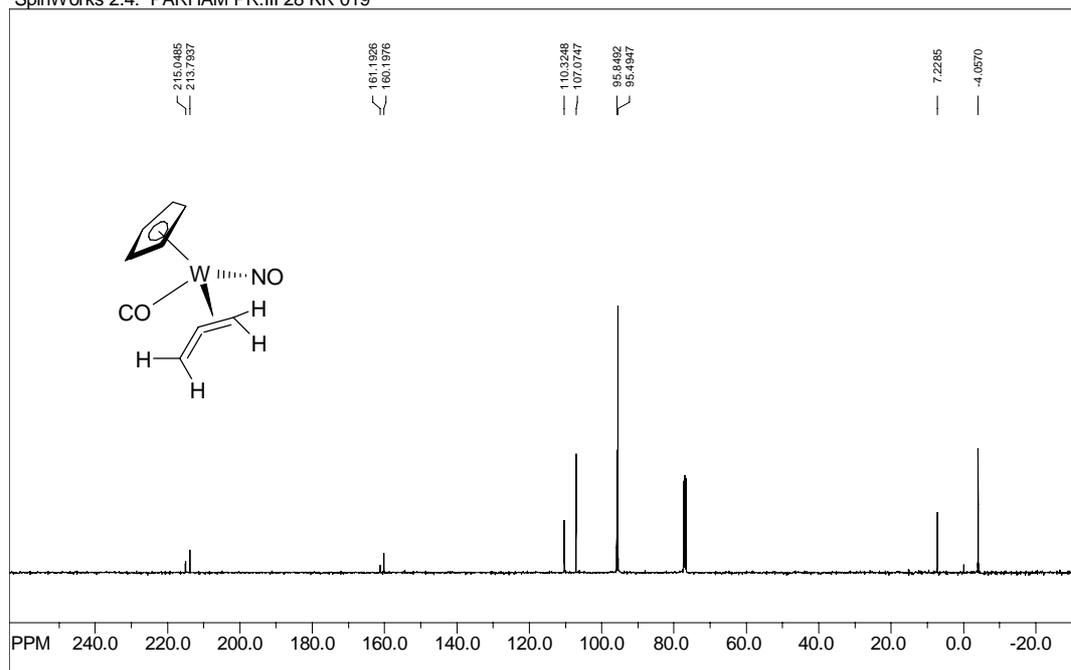
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V I32 787

Abbildung F-32.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 28.

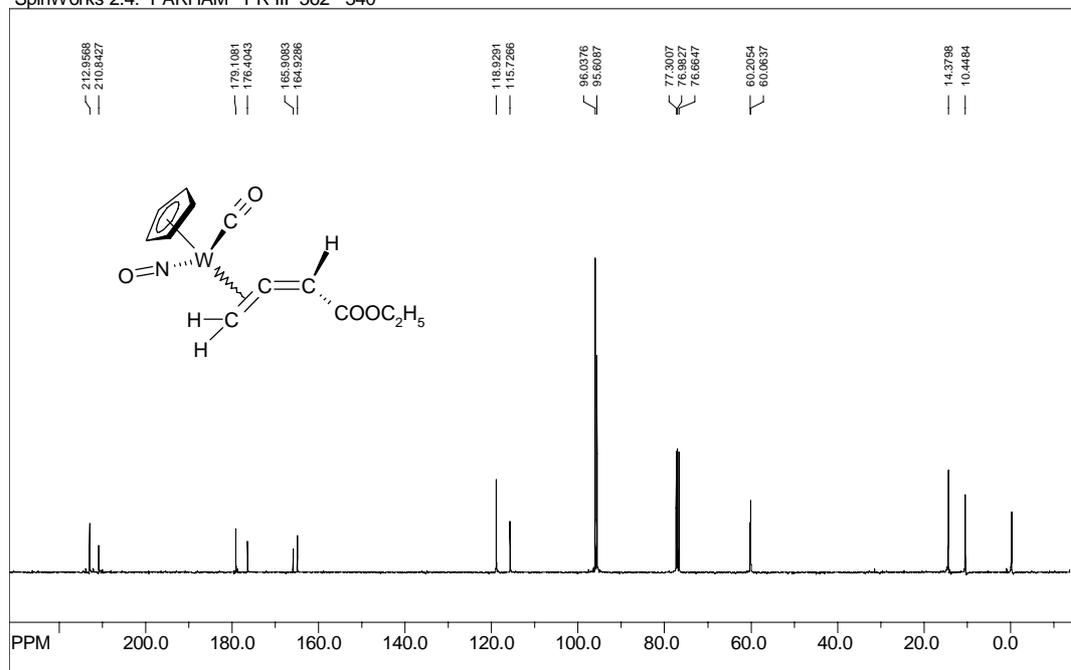
SpinWorks 2.4: PARHAM PR V 295 033

Abbildung F-33.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 29.

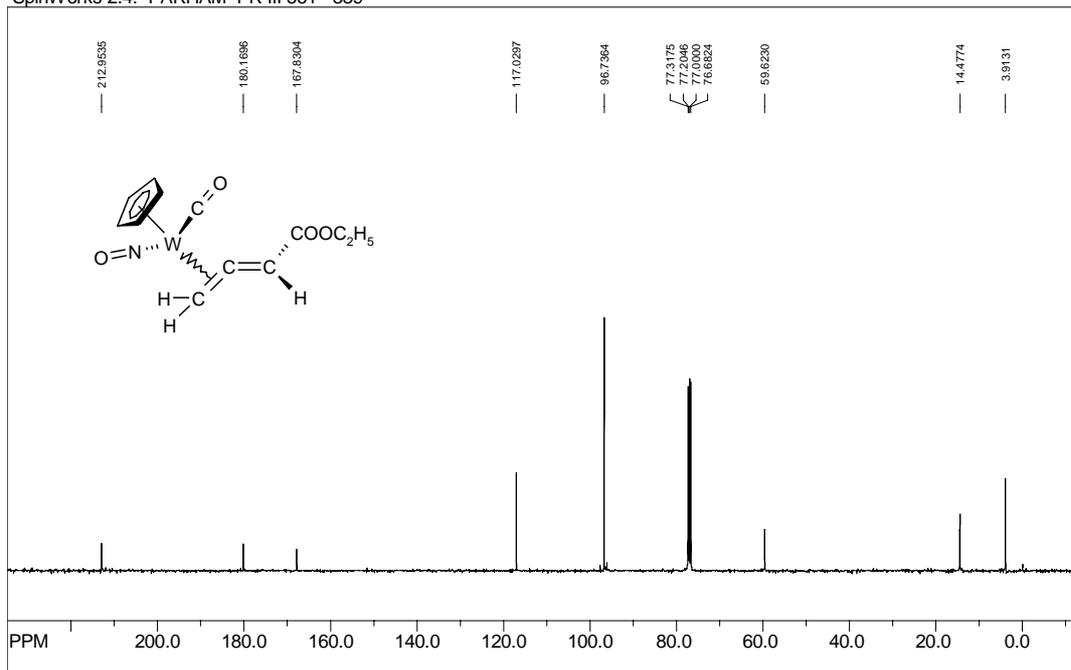
SpinWorks 2.4: PARHAM PR.III 28 KR 019

Abbildung F-34.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 31.

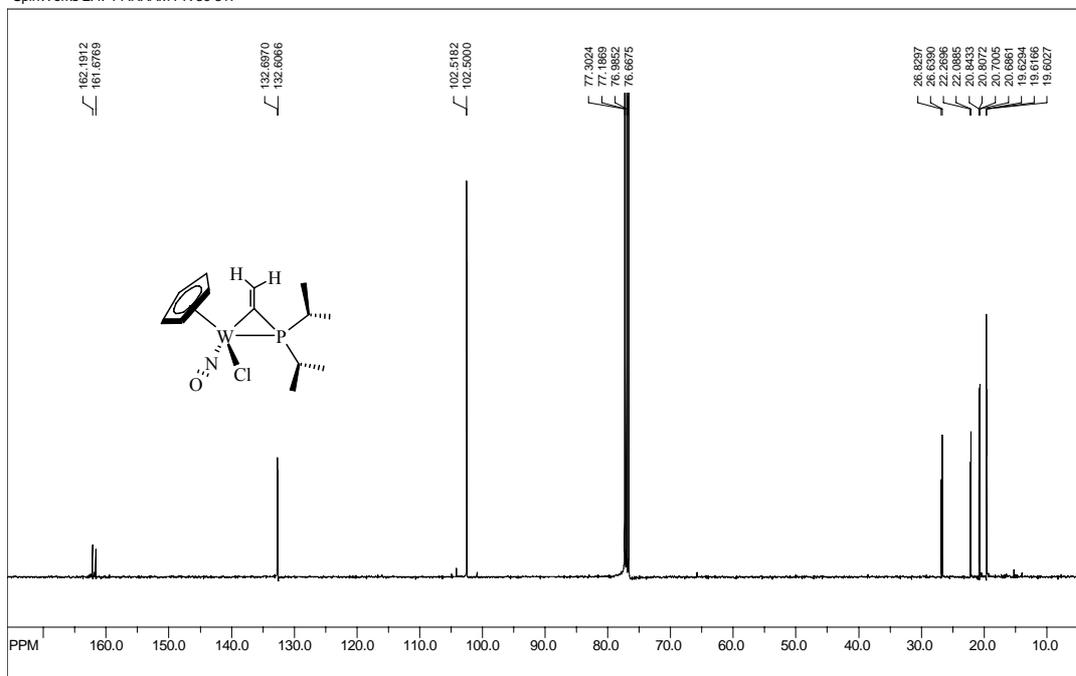
SpinWorks 2.4: PARHAM PR III 562 340

Abbildung F-35.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 32.

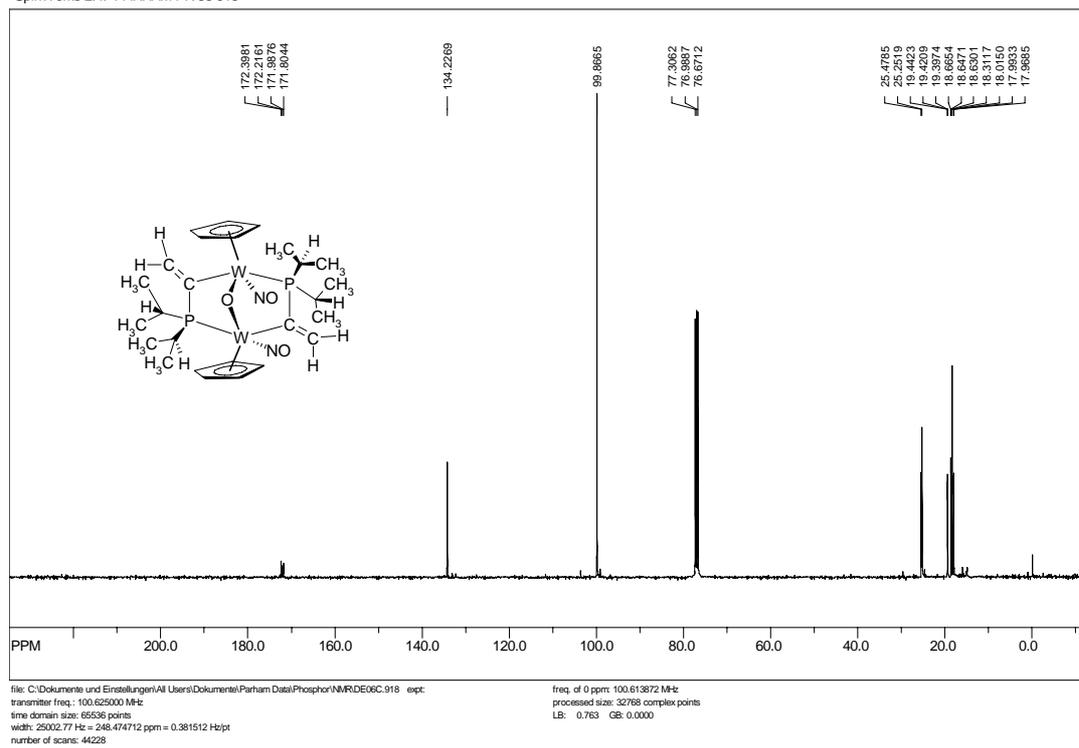
SpinWorks 2.4: PARHAM PR III 561 339

Abbildung F-36.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 33.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR 39 817

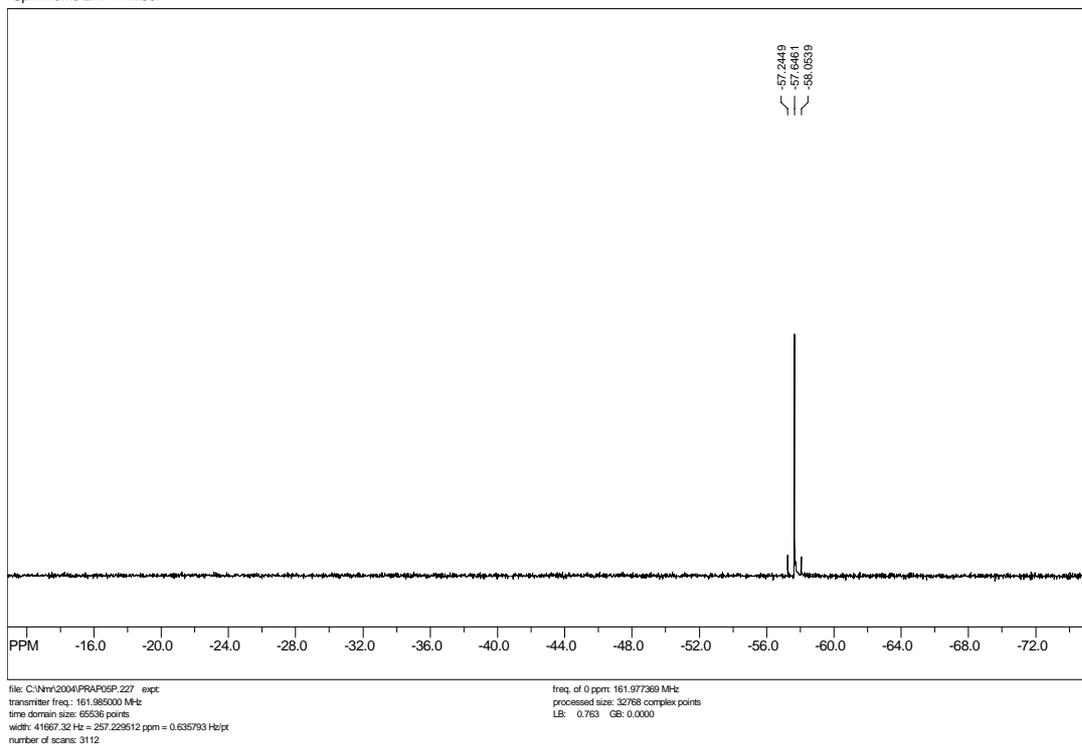
Abbildung F-37.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung 11c.

SpinWorks 2.4: PARHAM PR 55 918

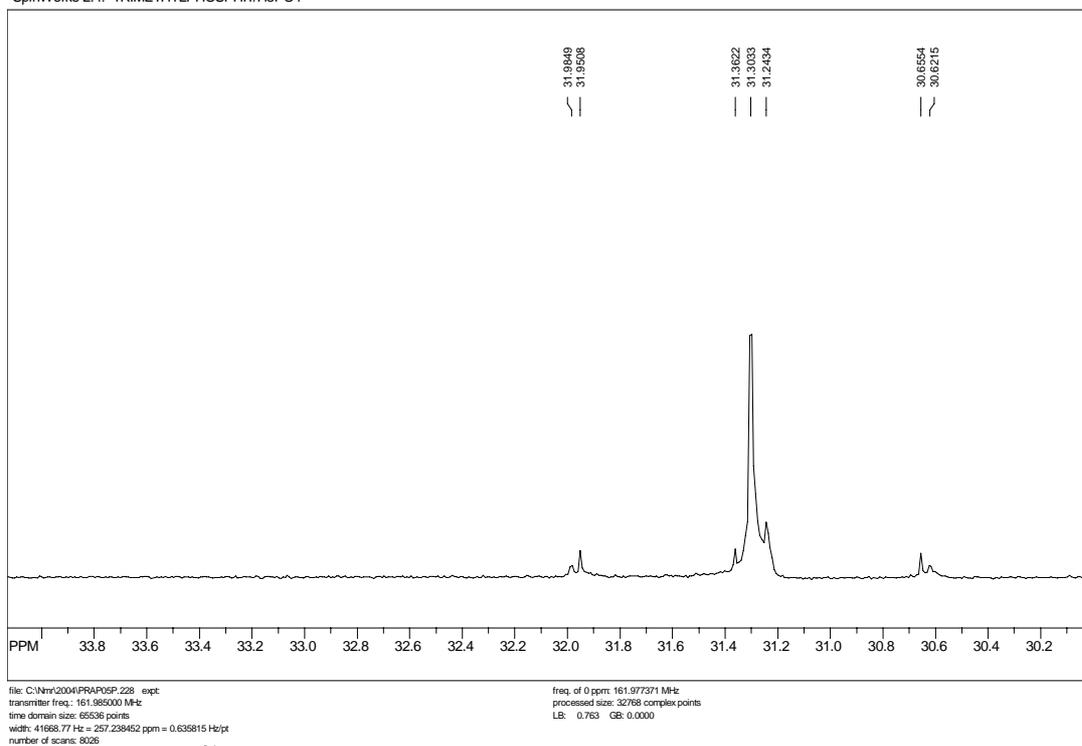
Abbildung F-38. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum der Verbindung 37.

3  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren

SpinWorks 2.4: PR1139H

Abbildung F-39.  $^{31}\text{P}$ -NMR der Verbindung 11c.

SpinWorks 2.4: TRIMETHYLPHOSPHIT/H3PO4

Abbildung F-40.  $^{31}\text{P}$ -NMR der Verbindung 37.

## 4 IR-Spektren

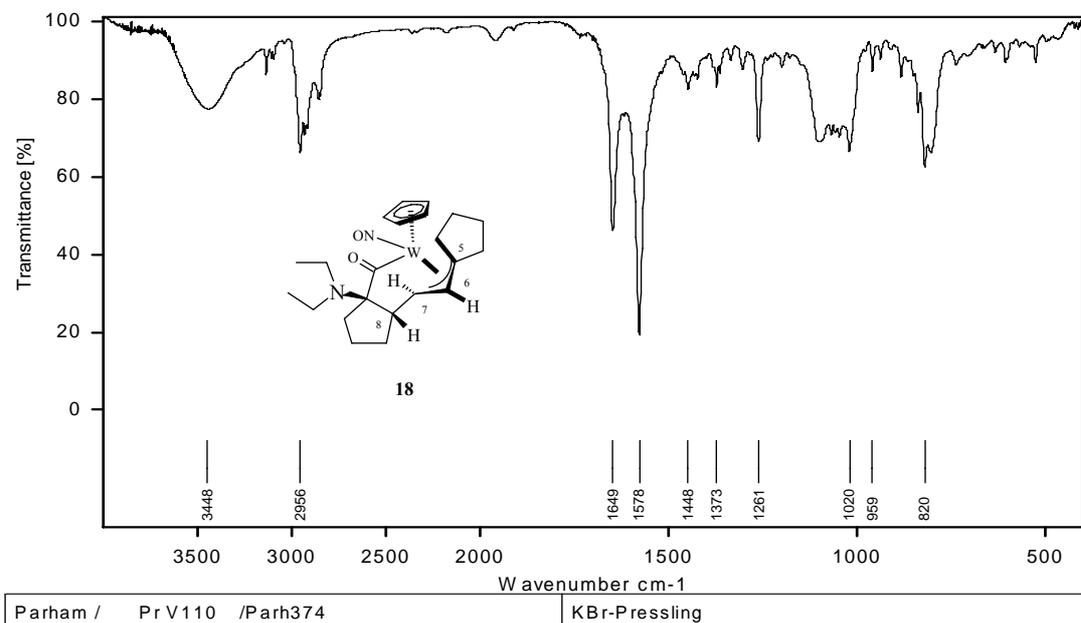


Abbildung F-41. IR-Spektrum der Verbindung 18.

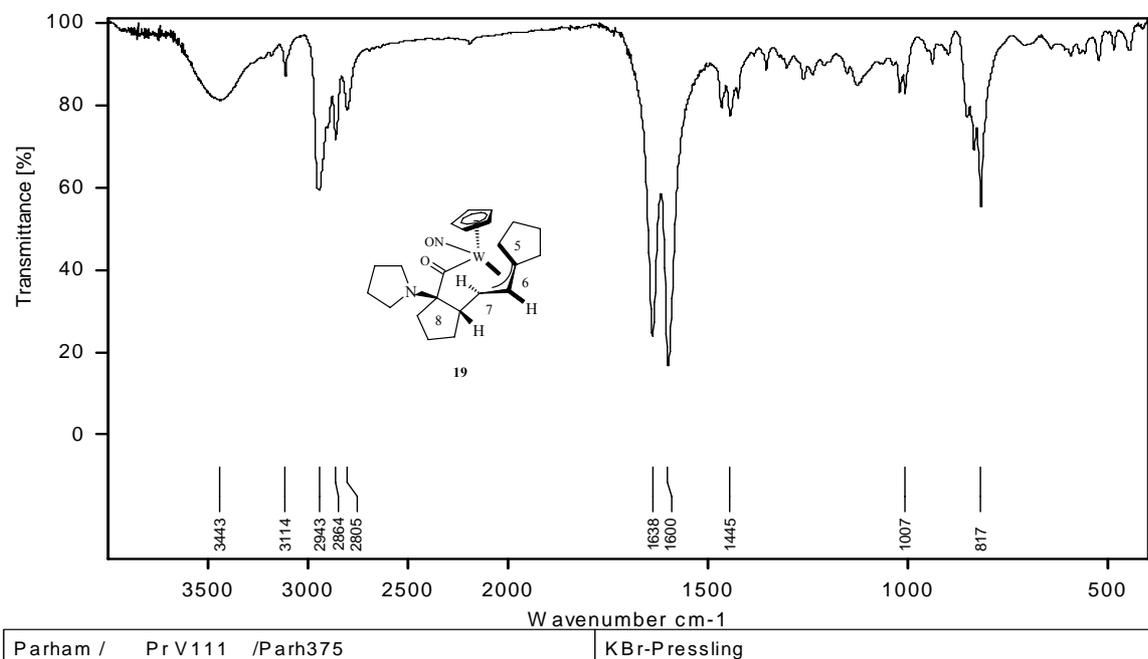


Abbildung F-42. IR-Spektrum der Verbindung 19.

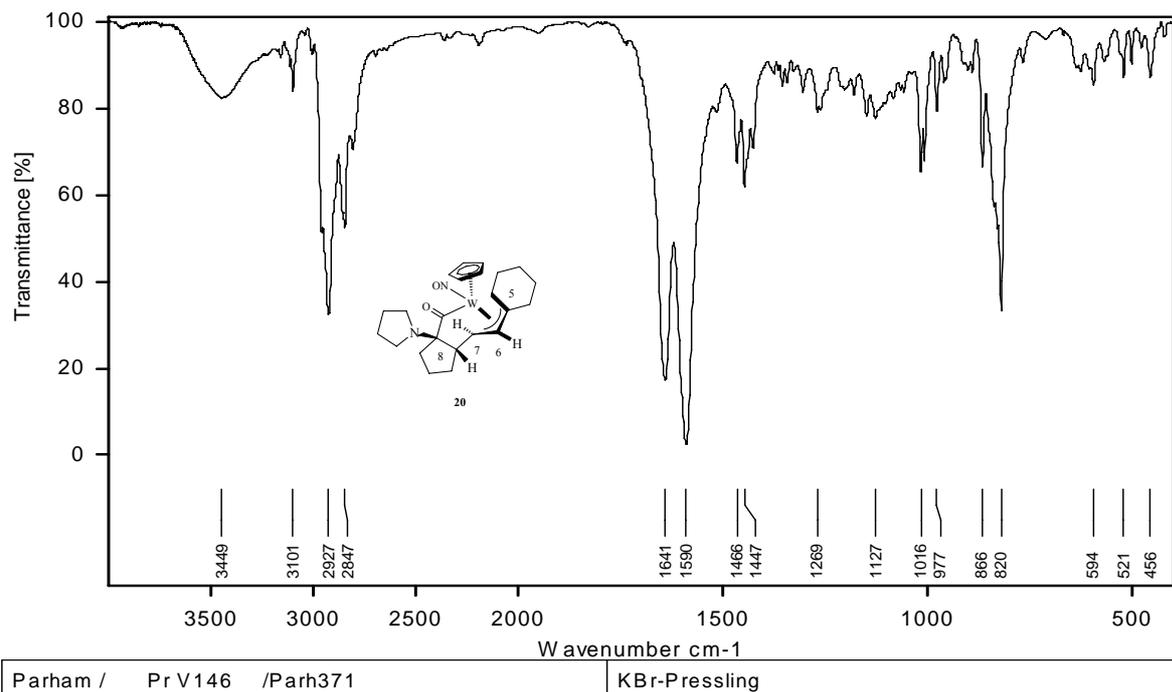


Abbildung F-43. IR-Spektrum der Verbindung 20.

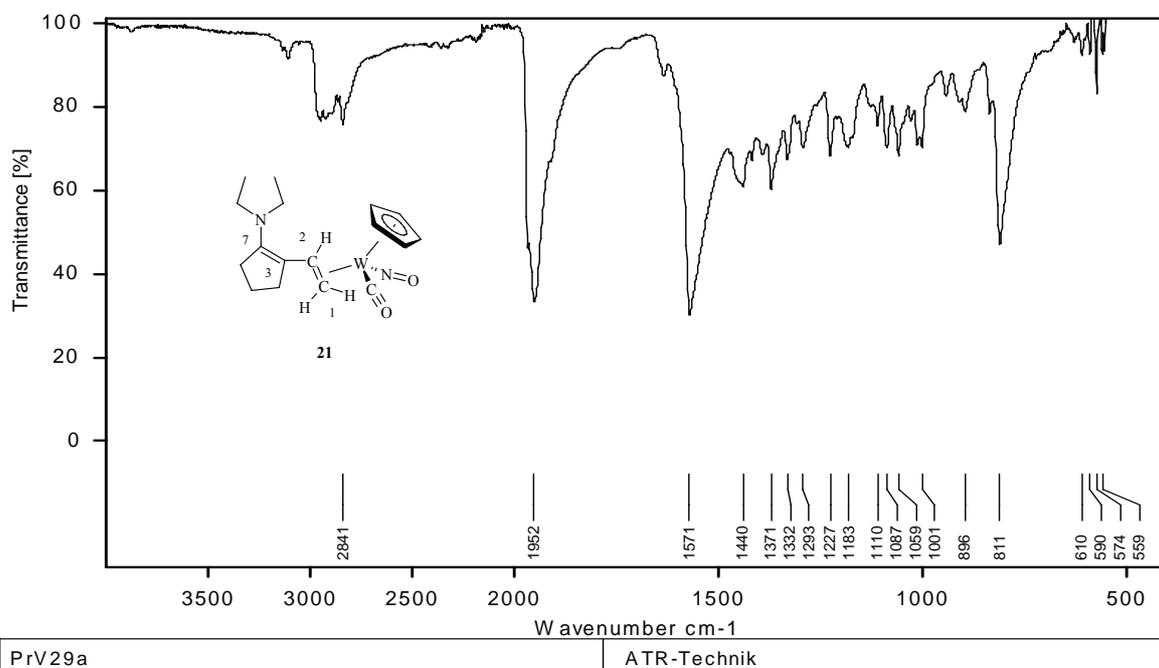


Abbildung F-44. IR-Spektrum der Verbindung 21.

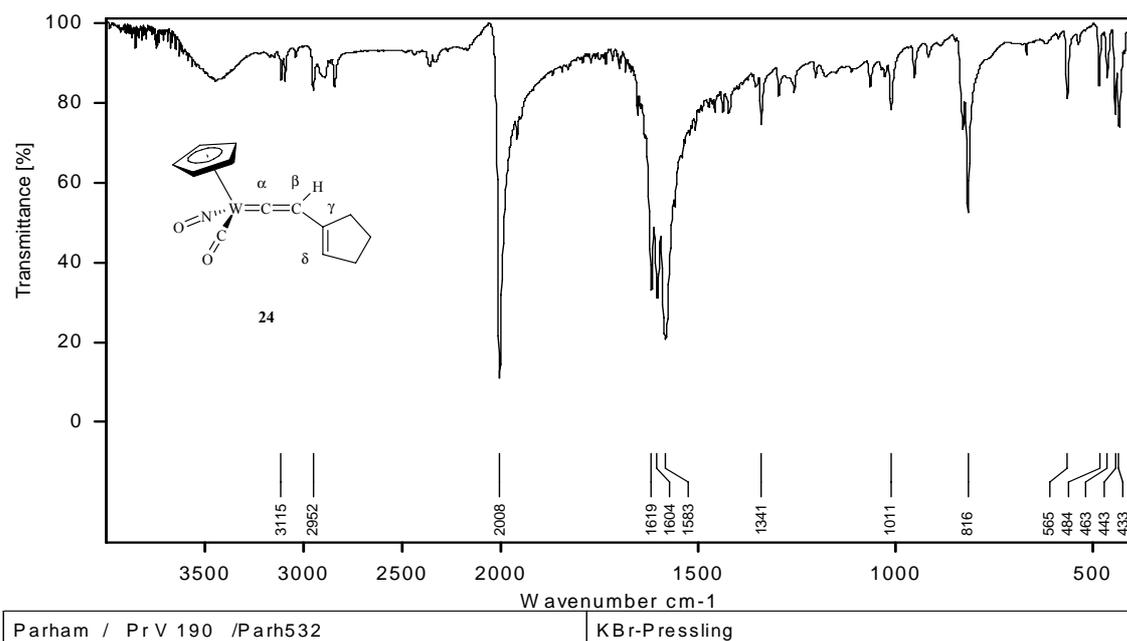


Abbildung F-45. IR-Spektrum der Verbindung 24.

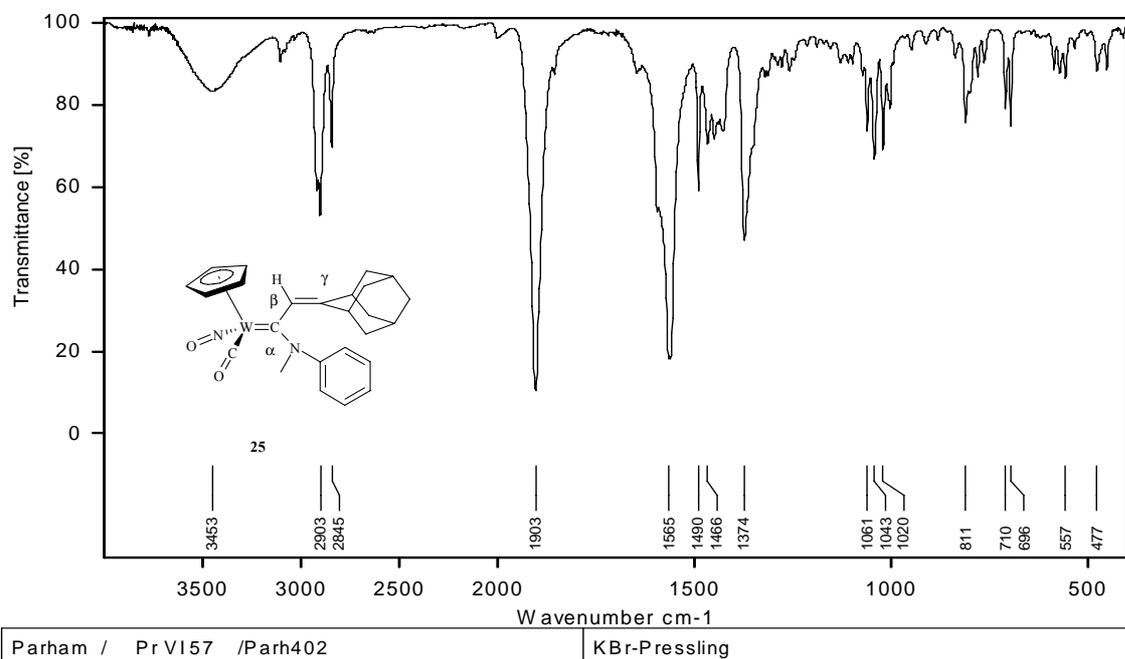


Abbildung F-46. IR-Spektrum der Verbindung 25.

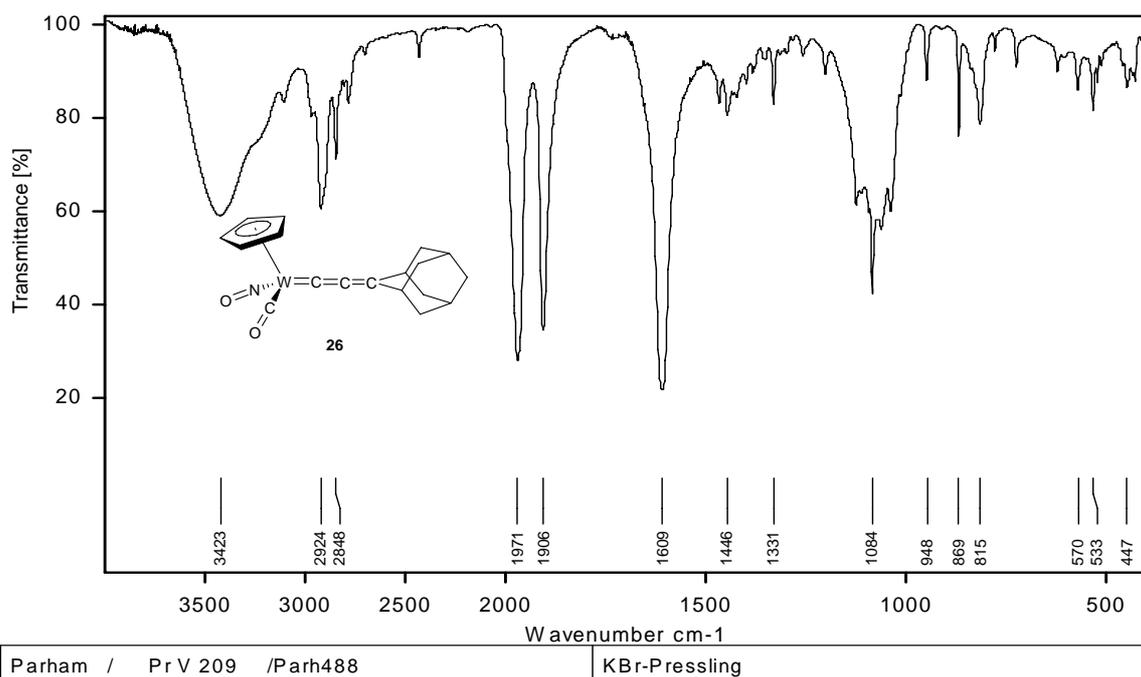


Abbildung F-47. IR-Spektrum der Verbindung 26.

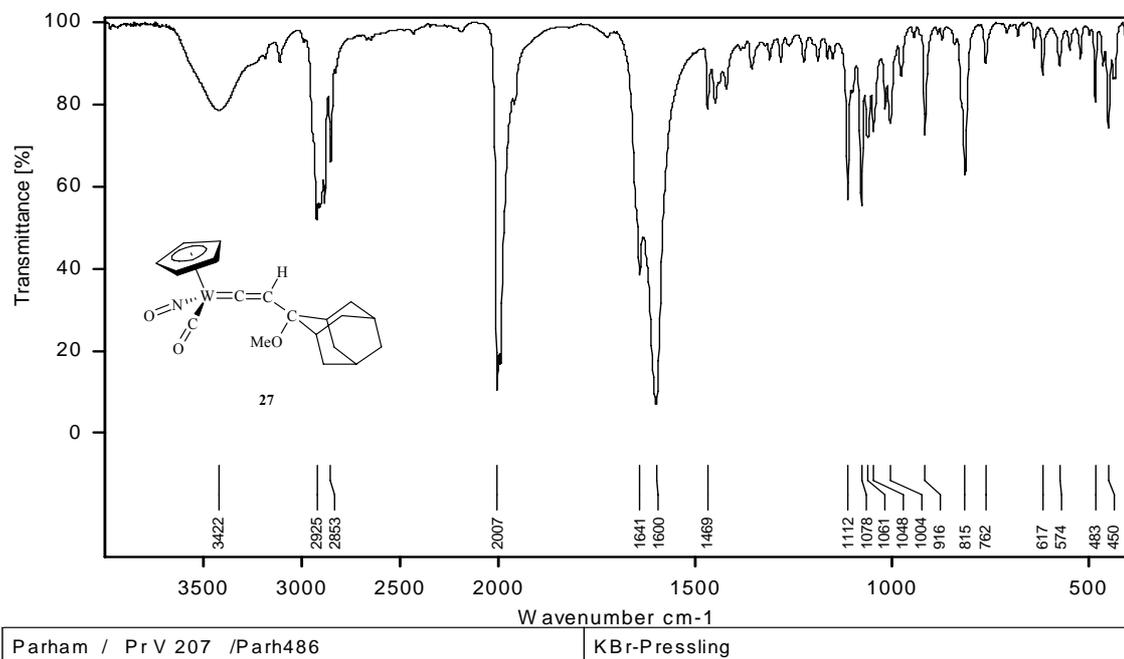


Abbildung F-48. IR-Spektrum der Verbindung 27.

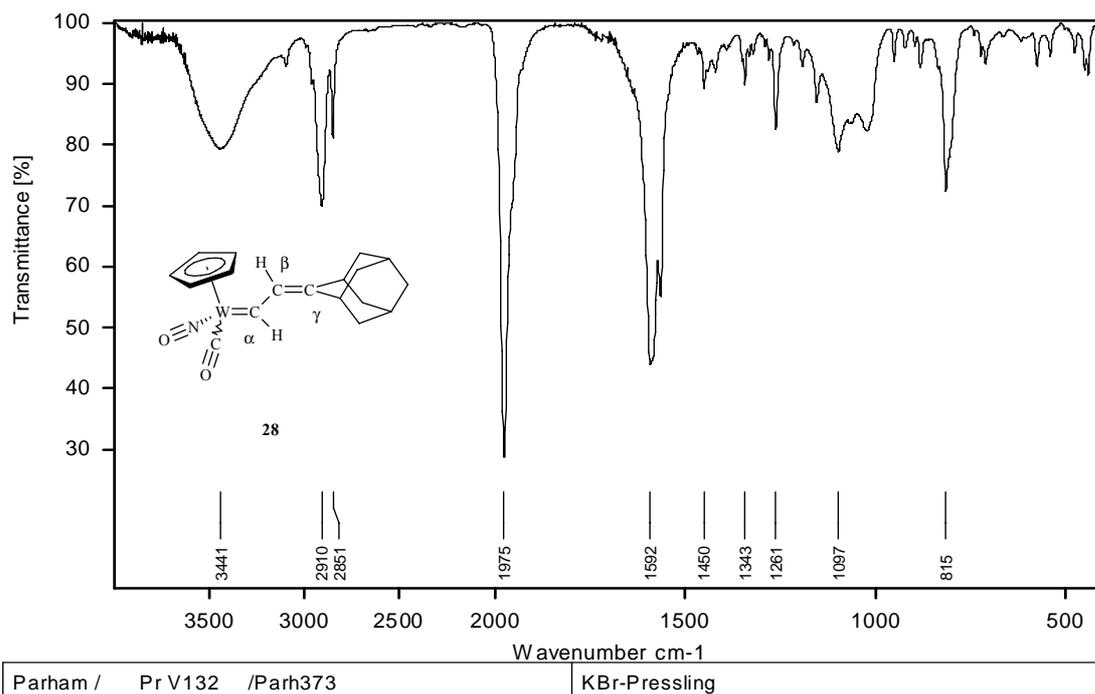


Abbildung F-49. IR-Spektrum der Verbindung 28.

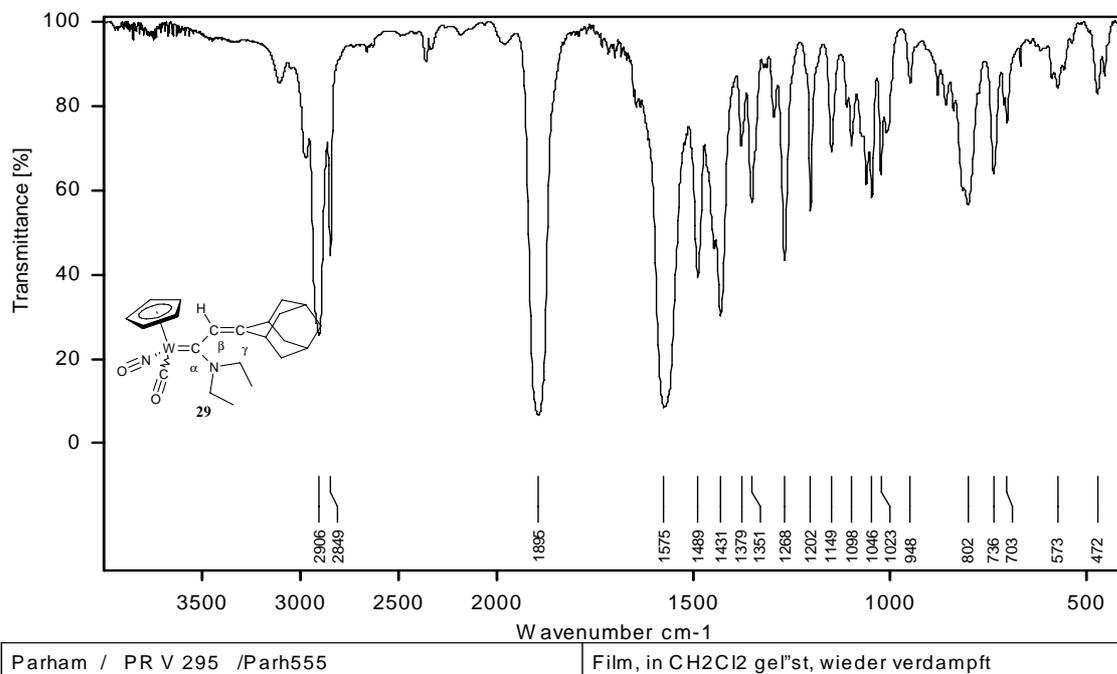
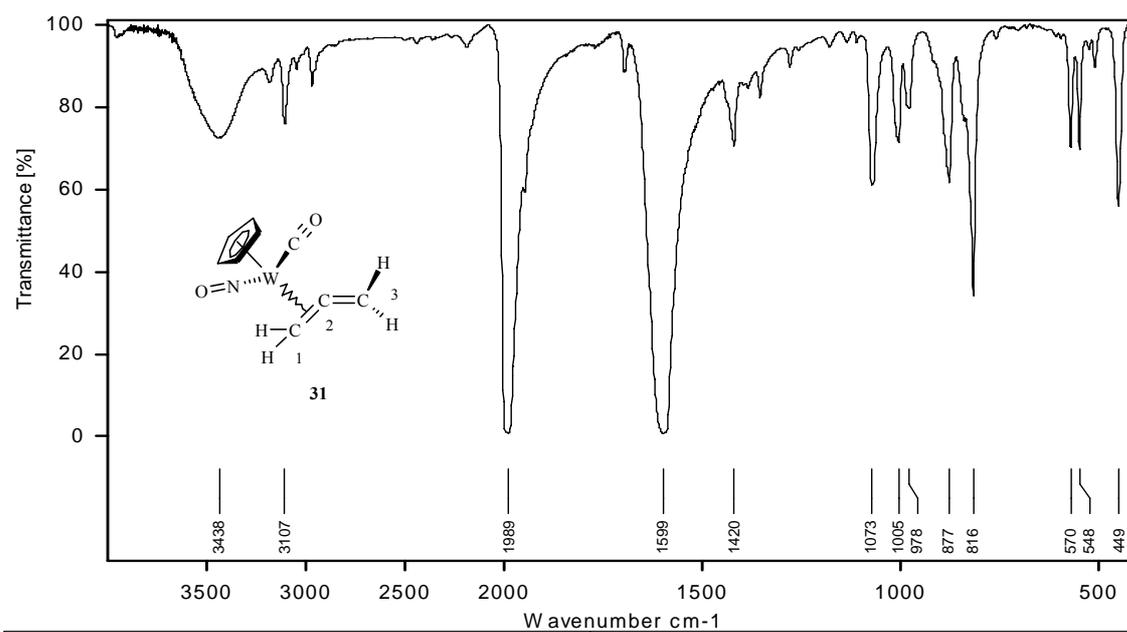


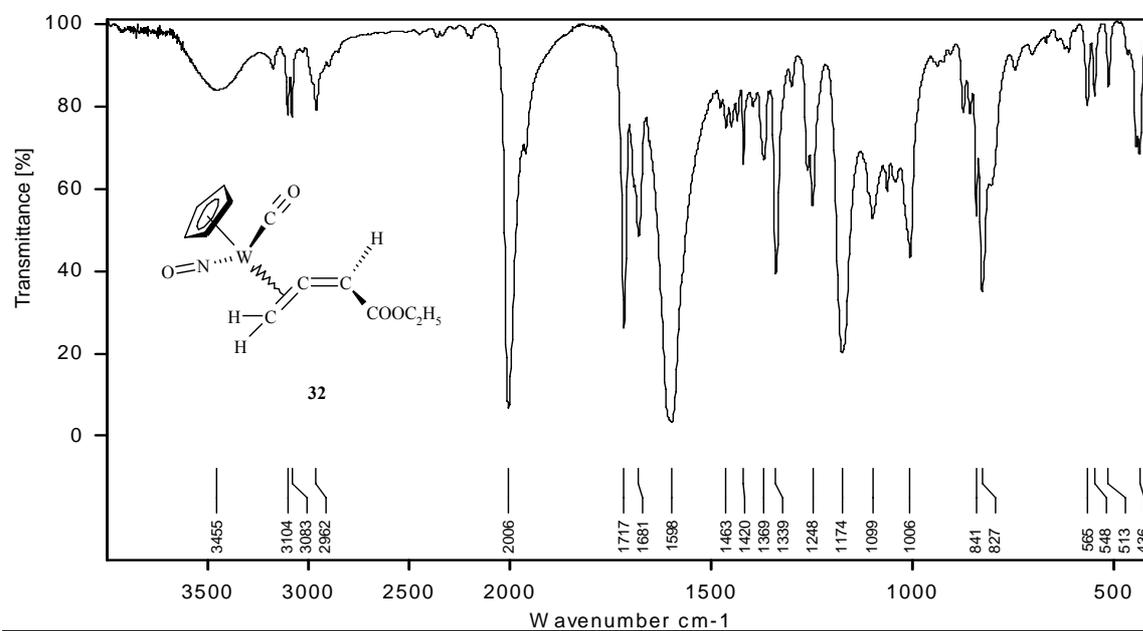
Abbildung F-50. IR-Spektrum der Verbindung 29.



Parham / Pr III 28 Kr / Parh105

KBr-Pressling

Abbildung F-51. IR-Spektrum der Verbindung 31.



Parham / Pr IV 612 / Parh413

KBr-Pressling

Abbildung F-52. IR-Spektrum der Verbindung 32.

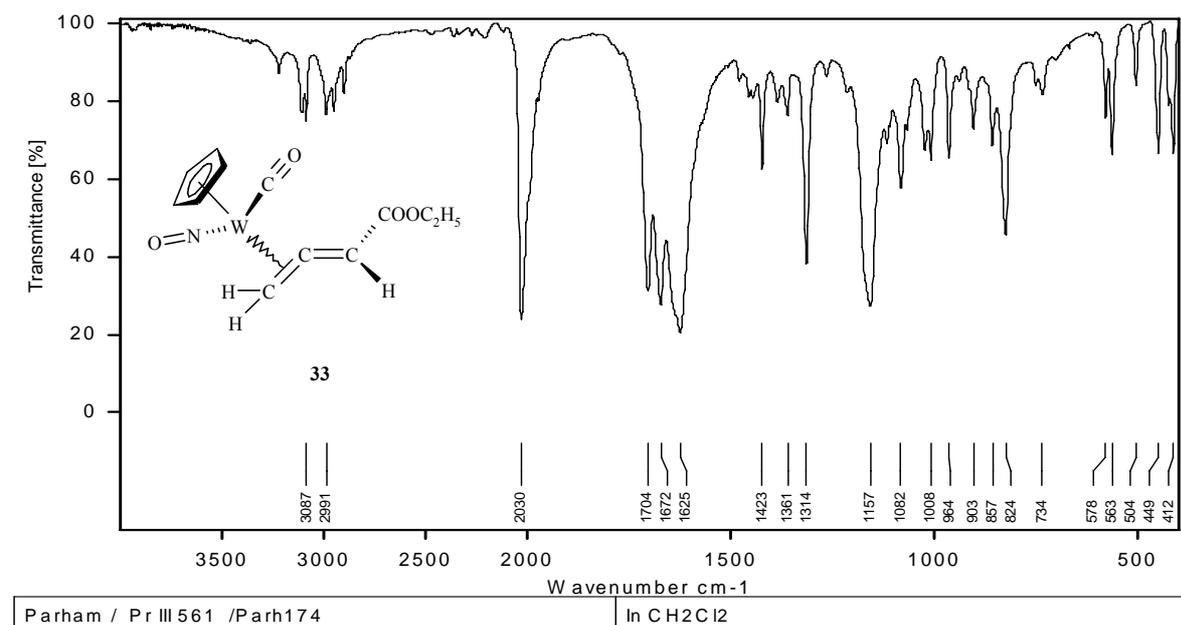


Abbildung F-53. IR-Spektrum der Verbindung 33.

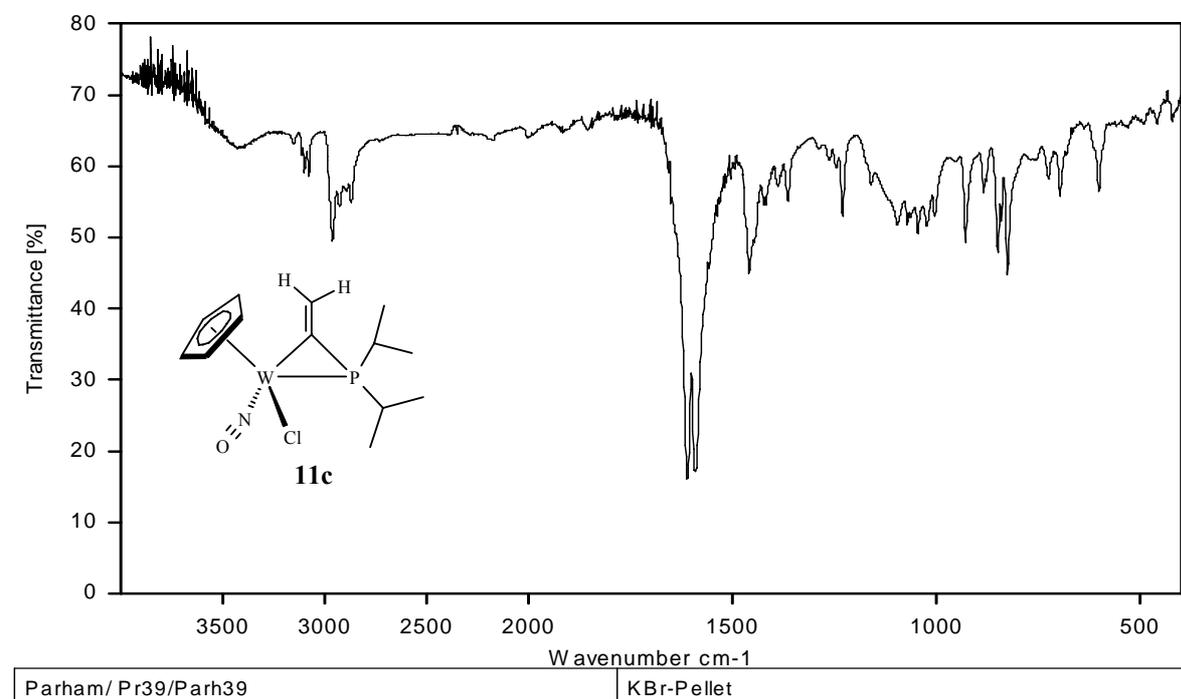


Abbildung F-54. IR-Spektrum der Verbindung 11c.

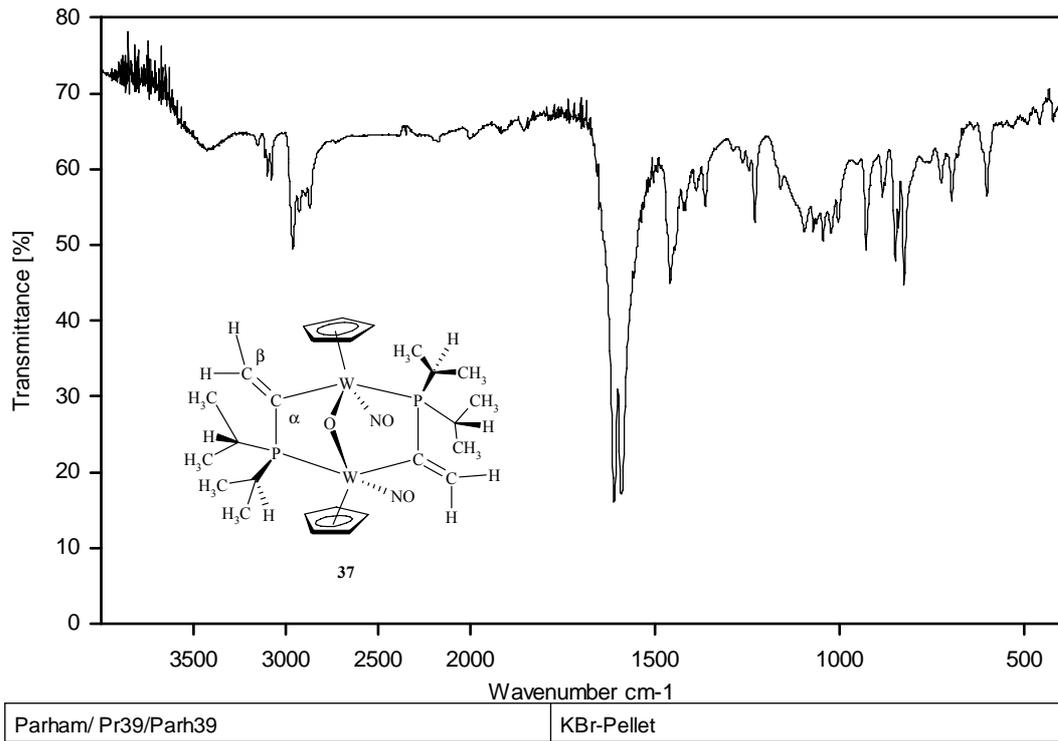


Abbildung F-55. IR-Spektrum der Verbindung 37.

**G Literaturverzeichnis**

- [1] Zeise, W. C. *Ann. Phys.* **1827**, 9, 932.
- [2] Schutzenberger, M. P. *Annalen* **1868**, 15, 100.
- [3] (a) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632. (b) Kealy, T. J.; Pauson, P. J. *Nature (London)* **1951**, 168, 1039.
- [4] (a) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125. (b) Fischer, E. O.; Pfab, W.Z. *Naturforsch.* **1952**, 7B, 377. (c) Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6148.
- [5] Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, 14, 645.
- [6] (a) Fischer, F.; Tropsch, *DRP 411416*, **1922**. (b) Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4366.
- [7] (a) Roelen, O. *Angew. Chem.* **1948**, 60, 62. (b) Jones, W.D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5447.
- [8] (a) Ziegler, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 6, 1. (b) Goodall, B. L. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 191. (c) Natta, G. *Scientific American* **1961**, 205, 33. (d) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [9] Smid, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Rüttinger, R.; Kojer, H. *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.
- [10] Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 951.
- [11] Parshall, G. W. *Homogenous Catalysis*; J. Wiley & Sons, New York, 1980.
- [12] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1890**, 57, 749.
- [13] Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106.
- [14] (a) Fischer, E. O. *Pure Appl. Chem.* **1970**, 42, 407. (b) Fischer, E. O. *Pure Appl. Chem.* **1972**, 44, 353; (c) Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 1. (d) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1972**; 72; 545.
- [15] Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Soc. Chem.* **1984**, 106, 1576.
- [16] Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *J. Chem. Soc. A* **1986**, 642.
- [17] Semmelhack, M. F.; Tamura, R. *J. Am. Soc. Chem.* **1983**, 105, 4099.
- [18] Chisholm, M. H.; Clark, H. C. *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 202.
- [19] (a) Barluenga, J.; Fernandez-Rodriguez, M. A.; Aguilar, E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 539. (b) Barluenga, J.; Santamaria, J.; Tomas, M. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2259. (c) Barluenga, J.; Fananas, F. J. *Tetrahedron* **2000**, 56, 4597. (d) Herndon, J. W. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1257.
- [20] Wienand, A.; Reissig, H. U. *Organometallics* **1990**, 9, 3133.

- [21] (a) Dötz, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 929. (b) Brookhart, M.; Studebaker, W. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411. (c) Aumann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456.
- [22] Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [23] (a) Werner, H. *Nachr. Chem. Technol. Lab.* **1992**, *40*, 435. (b) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
- [24] Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
- [25] Ipaktschi, J.; Müller, B. G.; Glaum, R. *Organometallics* **1994**, *13*, 1044.
- [26] (a) Venkatesan, K.; Fox, T.; Schmalle, H. W.; Berke, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *5*, 901. (b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197. (c) Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C25. (d) Beckhaus, R.; Oster, J.; Ganter, B.; Englert, U. *Organometallics* **1997**, *16*, 3902.
- [27] King, R. B.; Saran, M. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1053.
- [28] (a) Boland-Lussier, B. E.; Churchill, M. R.; Hugues, R. P.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 628. (b) Bly, R. S.; Raya, M.; Bly, R. K. *Organometallics* **1992**, *11*, 1220.
- [29] Baker, P. K.; Barber, G. K.; Green, M.; Welch, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7811.
- [30] Davidson, A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7763.
- [31] Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Martin, B. M.; Anillo, A.; Tiripicchio, . *Organometallics* **1992**, *11*, 1373.
- [32] (a) Wakatsuki, Y.; Koga, N.; Yamazaki, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8105. (c) Jimenez Tenorio, M. A.; Jimenez Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5528. (d) Touchard, D.; Haquette, P.; Pirio, N.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3132. (e) de los Rios, I.; Jimenez Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529. (f) Antonova, A. B.; Kolobova, N. E.; Petrovsky, P. V.; Lokshin, B. V.; Obezyuk, N. S. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 55.
- [33] Stegmann, R.; Neuhaus, A.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11930.
- [34] Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 974.
- [35] Ipaktschi, J.; Uhlig, S.; Dulmer, A.; *Organometallics* **2001**, *20*, 4840.
- [36] Ipaktschi, J.; Klotzbach, T.; Dulmer, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5281.

- [37] Ipaktschi, J.; Mohsseni-Ala, J; Dülmer, A.; Loschen, C.; Frenking, G., *Organometallics* **2005**, *24*, 977.
- [38] (a) Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833. (b) Barluenga, J.; Fañanás-Mastral, M.; Aznar, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1235. (c) Diver, S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317. (d) Barluenga, J.; Santamaría, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259. (e) Zhang, J.; Gunnoe, T. B. *Organometallics*, **2003**, *22*, 2291. (f) Aumann, R.; Fu, X.; Vogt, D.; Fröhlich, R.; Kataeva, O. *Organometallics*, **2002**, *21*, 2736. (g) de Meijere, A.; Schirmer, H.; Duetsch, M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124. (h) Katz, T. J. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3070.
- [39] (a) Connon, J. S.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944. (b) Soderberg, B. C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1085. (c) Schrock, R. R. *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2005**, *22*, 2773. (d) Fuerstner, A.; Davies, P. W. *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2005**, *18*, 2307. (e) Wallace, D. J. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1946. (f) Diver S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317.
- [40] (a) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140. (b) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124. (c) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (d) Phillips, J. A.; Abell, D. *Aldrichimica Acta* **1999**, *32*, 75. (e) Wright, D. L. *Curr. Org. Chem.* **1999**, *3*, 211.
- [41] (a) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592. (b) Schrock, R. R. *J. Molec. Catal A* **2004**, *213*, 21. (f) Sinha, A.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1643. (c) Jernelius, J. A.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7345.
- [42] (a) Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 338. (b) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117. (c) Rutenberg, M.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H.; Jiang, W.; Garfunkel, E.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4062.
- [43] (a) Sattely, E. S.; Cortez, G. A.; Moebius, D. C.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8526. (b) Van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Guidici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877. (c) Gillingham, D. G.; Kataoka, O.; Garber, S. B.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12288. (d) Dolman, S. J.; Hultsch, K. C.; Pezet, F.; Teng, X.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10945.
- [44] Hermes, A. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1988**, *7*, 394.

- [45] (a) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Demuth-Eberle, G. J.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3965. (b) Greenhough, J. T.; Legzdins, P.; Martin, D. T.; Trotter, J. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3268. (c) Kondo, H.; Yamaguchi, Y.; Nagashima, H.; *Chem. Commun.* **2000**, 1075. (d) Liu, G.; Beetstra, D. J.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2004**, *23*, 3914. (e) Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 3763. (f) Yih, K. H.; Lee, G. H.; Huang, S. L.; Wang, Y. *Organometallics* **2002**, *21*, 5767. (g) van Staveren, D. R.; Weyhermüller, T.; Metzler-Nolte, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 3730. (h) Ascenso, J. R.; Dias, R. A.; Fernandes, J. A.; Martins A. M.; Rodrigues S. S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 279.
- [46] (a) Xue, P.; Bi, S.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 4735. (b) Sasabe, H.; Nakanishi, S.; Takata, T.; *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 177. (c) Cadierno, V.; Crochet, P.; Diez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 5226.
- [47] (a) Collman, J. P., Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, G., R. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books; Mill Valley, CA, 1987. (b) Mann, B. E., *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 135.
- [48] Ward, D. Y.; Villanueva, L. A.; Allred, G. D.; Payne, S. C.; Semones, M. A.; Liebeskind, L. S. *Organometallics* **1995**, *14*, 4132.
- [49] Dryden, N. H.; Legzdins, P.; Lundmark, P. J.; Riesen, A.; Einstein, F. W. B. *Organometallics* **1993**, *12*, 2085.
- [50] Als Beispiel für aktuellere Arbeiten siehe: (a) Liu, G.; Beetstra, D. J.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2004**, *23*, 3914. (b) Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 3763. (c) Yih, K. H.; Lee, G. H.; Huang, S. L.; Wang, Y. *Organometallics* **2002**, *21*, 5767. (d) Cedeno, L. D.; Weitz, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2652. (e) Suzuki, T.; Okada, G.; Hioki, Y.; Fujimoto, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3649. (f) Clot, E.; Eisenstein, O.; Weng, T. S.; Penner-Hahn, J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9079.
- [51] Ariaifard, A.; Lin, Z.; *Organometallics* **2005**; *24*, 2241.
- [52] (a) Frohnapfel, D. S.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 3737. (b) Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 4124.
- [53] (a) Katz, T. J.; Lee, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 422. (b) Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.

- [54] (a) Mayr, A.; Dorries, A. M.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J., *Organometallics* **1990**, *9*, 964. (b) Alvarez, C.; Pacreau, A.; Parlier, A.; Rudler, H.; Daran, J. C. *Organometallics* **1987**, *6*, 1057.
- [55] (a) Gervasio, G.; Marabello, D.; Sappa, E.; Secco, A. J. *Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3755. (b) Drexler, M.; Haas, T.; Yu, S.; Beckmann, H.; Weibert, B.; Fischer, H. J. *Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3700. (c) Venancio, A.; Guedes da Silva, M.; Guedes; M.; Frausto da Silva, J. F.; Pombeiro, A. J. L. *Organometallics* **2005**, *24*, 4654. (d) Nishibayashi, Y.; Imajima, H.; Onodera, G.; Uemura, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 4106. (e) Ammal, S. C.; Yoshikai, N.; Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9428. (f) Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 3561. (g) Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 3111. (h) Szesni, N.; Weibert, B.; Fischer, H. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1645. (i) Diez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 1410. (j) Mantovani, N.; Brugnati, M.; Gonsalvi, L.; Grigiotti, E.; Laschi, F.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Rossi, R.; Zanello, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 405.
- [56] (a) Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683. (b) Skibar, W.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Salzmann, C.; Ongania, K.; Fabrizi de Biani, F.; Zanello, P.; Bildstein, B. *Organometallics* **2004**, *23*, 1024. (c) Stahl, J.; Bohling, J. C.; Bauer, E. B.; Peters, T. B.; Mohr, W.; Martin-Alvarez, J. M.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1951. (d) Le Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 1035. (e) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91. (f) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 427. (g) Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201. (d) Creager, S.; Yu, C. J.; Bamdad, C.; O'Connor, S.; MacLean, T.; Lam, E.; Chong, Y.; Olsen, G. T.; Luo, J.; Gozin, M.; Kayyem, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059. (h) Henning, T.; Salama, F. *Science* **1998**, *282*, 2204. (i) Owen, G. R.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5893. (j) Zheng, Q.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5896.
- [57] Nishibayashi, Y.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7900.
- [58] (a) Nishibayashi, Y.; Yoshikawa, M.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3408. (b) Trost, B. M.; Frederiksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788.

- [59] (a) Bassetti, M.; Centola, F.; Semeril, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Organometallics*, **2003**, *22*, 4459. (b) Fürstner, A.; Liebl, M.; Lehmann, C. W.; Picquet, M.; Kunz, R.; Bruneau, C.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1847. (c) Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285. (d) Jafarpour, L.; Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3760.
- [60] Fischer, E. O.; Kalder A.; Köhler, F. H.; Huttner, G. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683.
- [61] Berke, H. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684.
- [62] Selegue, J. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 217.
- [63] (a) Matsuzaka, H.; Takagi, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 13. (b) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Borge, J.; Garcia-Granda, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 745. (c) Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5921. (d) Young, B. A.; Logan, S. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 1972. (e) Pilette, D.; Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *Organometallics* **1992**, *11*, 809. (f) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Gonzalez-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; Garcia-Granda, S.; Perez-Carreno, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2137. (g) Touchard, D.; Guesmi, S.; Bouchaib, M.; Haquette, P.; Daridor, A.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2579.
- [64] Berke, H. *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 86.
- [65] Venancio, A. I. F.; Guedes da Silva, M. F. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Frausto da Silva, J. J. R.; Pombeiro, A. J. L.; *Organometallics* **2005**, *24*, 4654.
- [66] (a) Berke, H. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1370. (b) Fischer, H.; Roth, G.; Reindl, D.; Troll, C. J. *Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 133. (c) Fischer, H.; Reindl, D.; Roth, G. *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1207. (d) Aumann, R.; Jasper, B.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 3173.
- [67] (a) Für theoretische Berechnungen siehe: Berke, H.; Huttner, H.G.; von Seyerl, J. *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1277. (b) Marrone, A.; Re, N. *Organometallics* **2002**, *21*, 3562.
- [68] a) Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130. (b) Yi, C. S.; Geoffroy, G. L.; White, C. A.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806.
- [69] Ipaktschi, J.; Demuth-Eberle, G. J.; Mirzaei, F. Mueller, B.G.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 3335.

- [70] (a) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Gonzalez-Bernardo, C.; Perez-Carreno, E.; Garcia-Granda, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 5177. (b) Bianchini, C.; Innocenti, P.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Zanolini, F.; Zanello, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 2514. (c) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Mueller, B. G.; Beck, J.; Serafin, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526(2)*, 363. (d) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Demuth-Eberle, G. J.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3965.
- [71] (a) Zhuang, J. M.; Sutton, D. *Organometallics* **1991**, *10*, 1516. (b) Pu, J.; Peng, T. S.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3232. (c) Lundquist, E. G.; Folting, K.; Streib, W.E.; Huffman, J. C.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 855. (d) Reger, D. L.; Coleman, C. J.; McElligott, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *9*, 1191. (e) Zhuang, J. M.; Sutton, D. *Organometallics* **1991**, *10*, 1516. (f) Chacon, S. T.; Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hampden Smith, M. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 3722.
- [72] Fantazier, R. M.; Poutama, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5490.
- [73] Bowden, F. L.; Giles, R., *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, (1), 81.
- [74] <sup>1</sup>H-NMR Angaben für Hauptdiastereomer.
- [75] Pacchioni, G.; Bagus, P. S. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4391.
- [76] Leonard, N. J.; Paukstelis, J. V. *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 3021.
- [77] (a) De Boer, Th. J.; Backer, H. J., *Org. Synth., Coll. Vol.4*, **1963**, 250. (b) Searle, N. E., *Org. Synth., Coll. Vol.4*, **1963**, 424.
- [78] White, W. A.; Weingarten, H. *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 213.
- [79] Holmes, B.; Sporikou, C. N. *Org. Synth.* **1983**, *Coll. Vol. VIII*, 606.
- [80] Bjorgo, J.; Boyd, D. R. *J. Chem. Soc, Perkin Transactions 2*, **1973**, 1575.
- [81] G.M. Sheldrick, SHELXS-86; Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1986**); further atoms from F-synthesis (program SHELXL-93: G.M. Sheldrick, SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**); structure refinement by the anisotropic full-matrix least-squares procedure for all non-hydrogen atoms. Atomic scattering factors from: *Int. Tables for Crystallography, Volume C* **1992**, Ed. A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

---

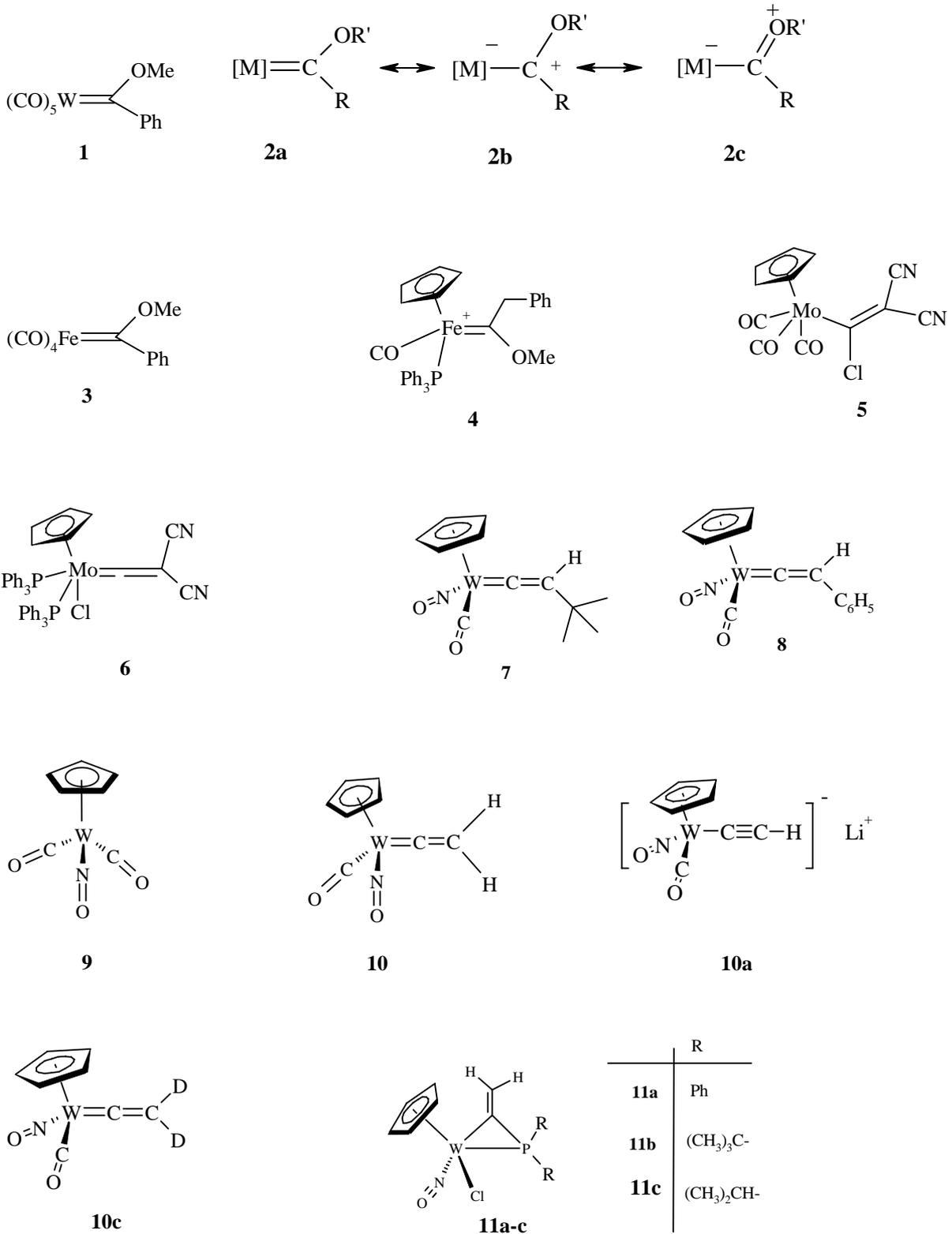
Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

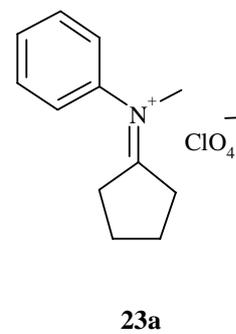
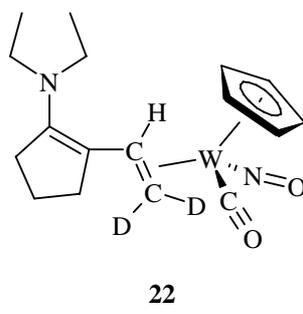
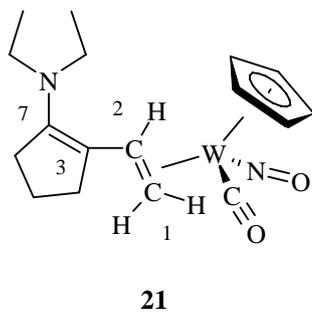
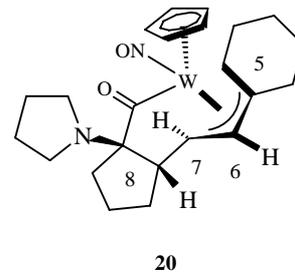
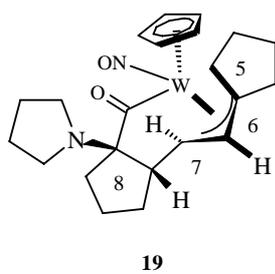
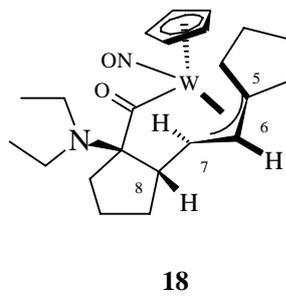
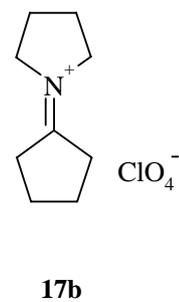
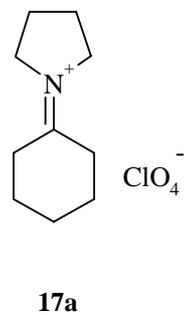
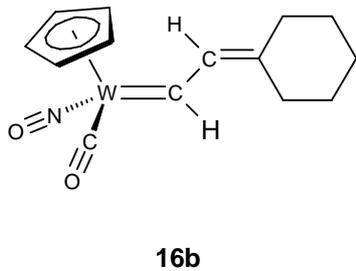
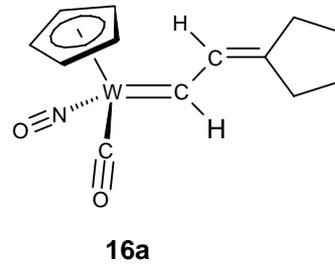
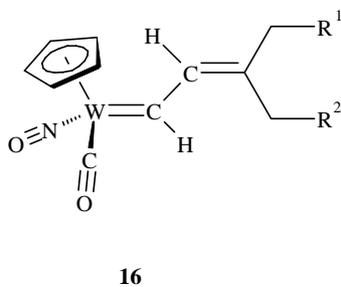
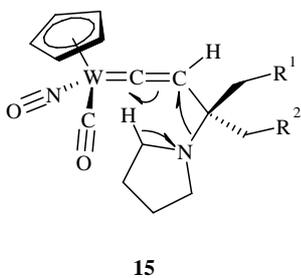
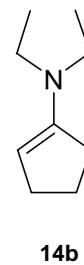
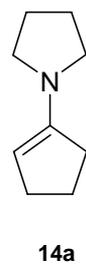
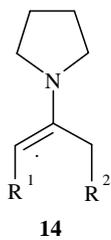
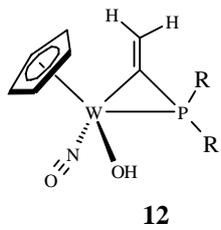
Giessen, den .....

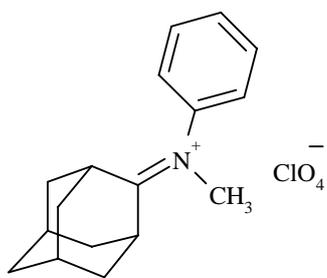
.....

Unterschrift

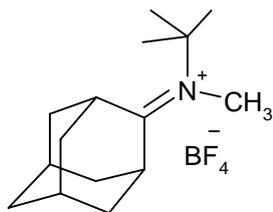
# Formelverzeichnis



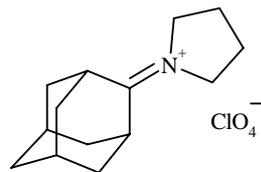




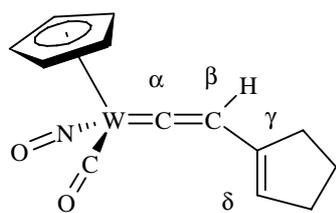
23b



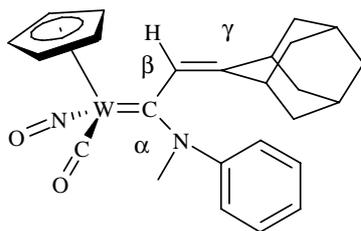
23c



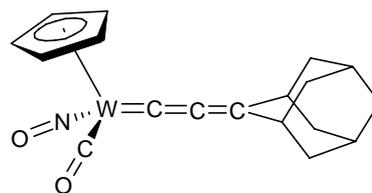
23d



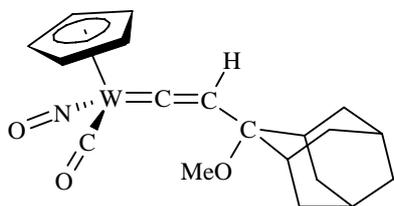
24



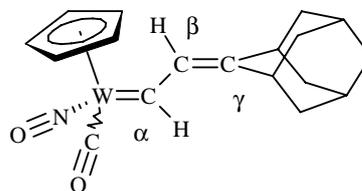
25



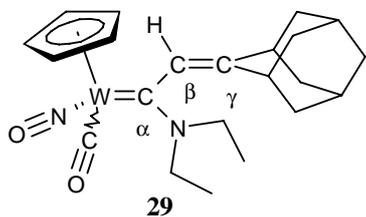
26



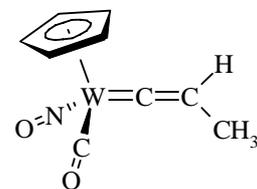
27



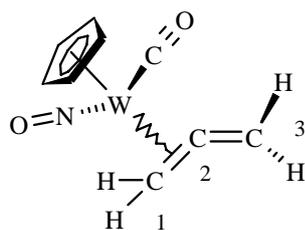
28



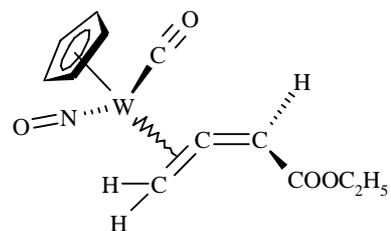
29



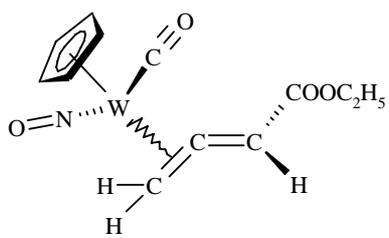
30



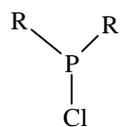
31



32

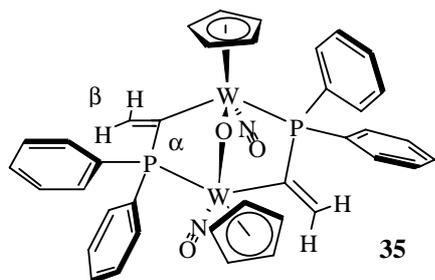


33

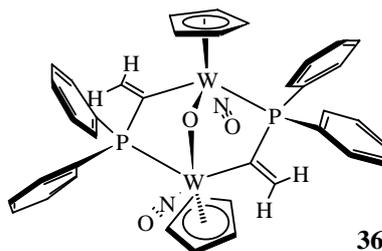


34a-c

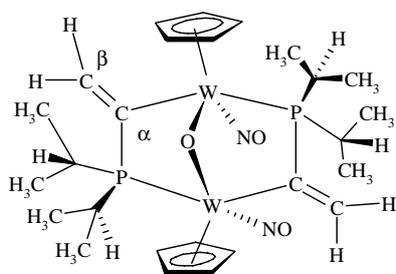
	R
a	Ph
b	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-
c	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-



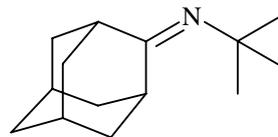
35



36



37



38