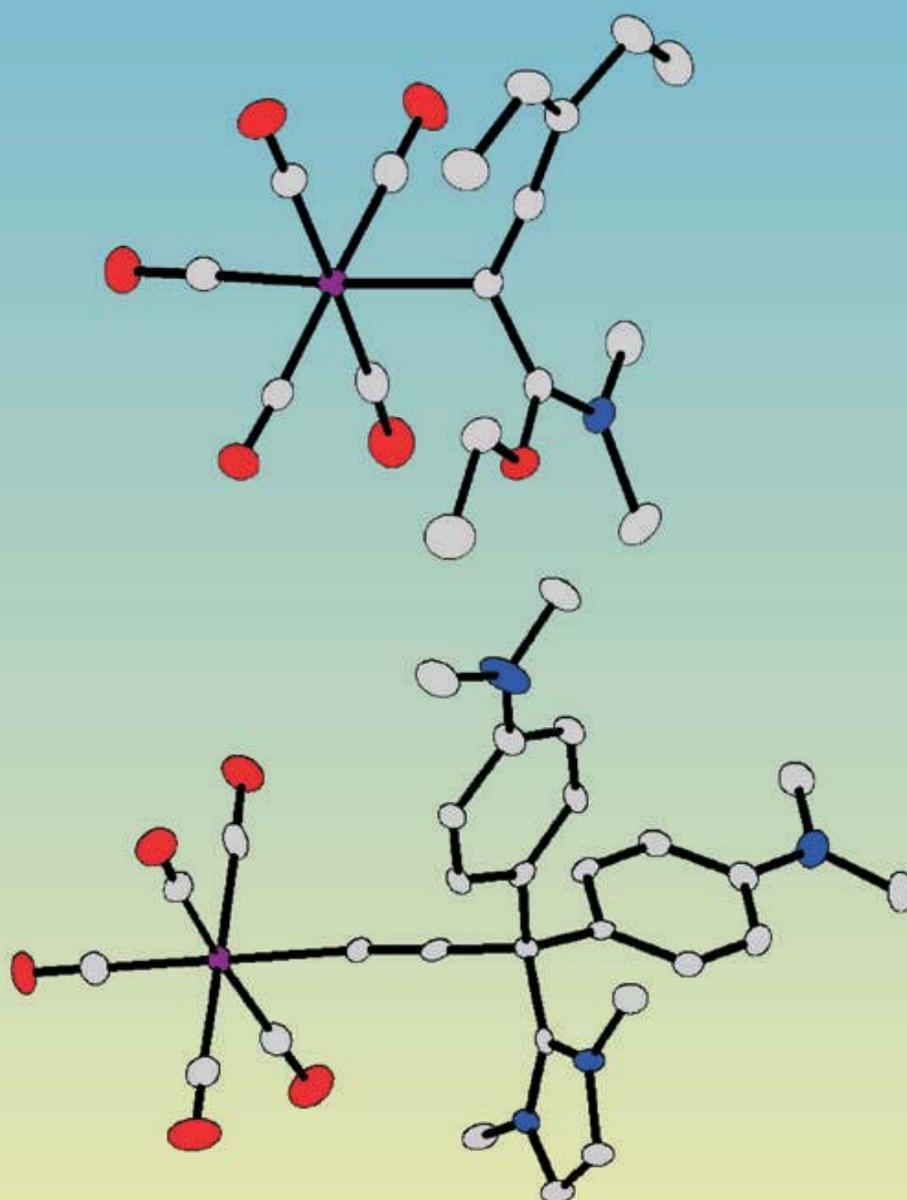


# Untersuchungen zur Synthese von Allenyliden-Komplexen und deren Reaktivität gegenüber nukleophilen und dipolaren Substraten

Bernhard Reichmann



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



**Untersuchungen zur Synthese  
von Allenyliden-Komplexen  
und deren Reaktivität gegenüber  
nukleophilen und dipolaren Substraten**

Dissertation

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

an der Universität Konstanz im Fachbereich Chemie

vorgelegt von

Bernhard Reichmann

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-467-9

Dissertation der Universität Konstanz

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2010

Referenten: Prof. Dr. H. Fischer

Prof. Dr. A. Marx

Alle Rechte liegen beim Autor und Prof. Dr. H. Fischer

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-467-9

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der  
Zeit von Juli 2005 bis Oktober 2009  
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer  
im Fachbereich Chemie der Universität Konstanz durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer

für die Überlassung des Arbeitsplatzes, der Möglichkeit zur Bearbeitung  
des interessanten Themas sowie für seine wertvollen und hilfreichen Hinweise.



*Meiner Mutter*



*„Das Denken für sich allein bewegt nichts,  
sondern nur das auf einen Zweck gerichtete  
und praktische Denken.“*

Aristoteles (384 – 322), griechischer Philosoph,  
Begründer der abendländischen Philosophie.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Kenntnisstand.....</b>	<b>1</b>
1.1	Ein kurzer Blick in die Geschichte.....	1
1.2	Wichtige Stationen in der Geschichte der Metallacumulene .....	2
1.3	Darstellung von Allenyliden-Komplexen .....	4
1.3.1	Umwandlung eines Carben- in einen Allenyliden-Liganden.....	4
1.3.2	Einführung einer C <sub>3</sub> -Einheit in die Koordinationssphäre eines Metalls .....	4
1.3.3	Addition von Nucleophilen an höhere Metallacumulene .....	9
1.4	Reaktivität von Allenyliden-Komplexen .....	10
1.4.1	Allgemeines.....	10
1.4.2	Reaktivität gegenüber Elektrophilen.....	12
1.4.3	Reaktivität gegenüber Phosphanen .....	12
1.4.4	Reaktivität gegenüber Aminen.....	16
1.4.5	Reaktivität gegenüber Alkoholen.....	18
1.4.6	Reaktivität gegenüber Thiolen .....	20
1.4.7	Reaktivität gegenüber Carbanionen .....	22
1.4.8	Reaktivität gegenüber Isonitrilen .....	24
1.4.9	Reaktivität gegenüber Diazomethanen.....	25
1.4.10	Reaktivität gegenüber Carbenen .....	29
1.4.11	Reaktivität gegenüber Hydrazinen .....	32
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Darstellung von Allenyliden-Komplexen .....</b>	<b>35</b>
3.1	Allgemeines.....	35
3.2	Darstellung NMe <sub>2</sub> /SR-substituierter Allenyliden-Komplexe.....	37
3.2.1	Allgemeines.....	37
3.2.2	Synthese der Edukte und spektroskopische Daten.....	37
3.2.3	Präparative Ergebnisse .....	39
3.2.4	Spektroskopische Daten .....	41
3.3	Darstellung NMe <sub>2</sub> /NMe <sub>2</sub> -substituierter Allenyliden-Komplexe.....	45
3.3.1	Allgemeines.....	45
3.3.2	Präparative Ergebnisse .....	45

3.3.3	Spektroskopische Daten .....	46
3.4	Darstellung NMe <sub>2</sub> /Ph-substituierter Allenyliden-Komplexe .....	47
3.4.1	Allgemeines.....	47
3.4.2	Präparative Ergebnisse .....	48
<b>4</b>	<b>Reaktivität von Allenyliden-Komplexen .....</b>	<b>49</b>
4.1	Reaktivität gegenüber Thiolen .....	49
4.1.1	Allgemeines.....	49
4.1.2	Präparative Ergebnisse .....	51
4.1.3	Spektroskopische Ergebnisse .....	53
4.1.4	Röntgenstrukturanalyse.....	56
4.2	Reaktivität gegenüber Phosphanen .....	58
4.2.1	Allgemeines.....	58
4.2.2	Präparative Ergebnisse .....	60
4.2.3	Spektroskopische Ergebnisse .....	63
4.2.4	Quantenmechanische Berechnungen.....	67
4.2.5	Röntgenstrukturanalyse.....	68
4.3	Reaktivität gegenüber Dinukleophilen.....	70
4.3.1	Allgemeines.....	70
4.3.2	Präparative Ergebnisse und Röntgenstrukturanalyse .....	71
4.3.3	Spektroskopische Ergebnisse .....	76
4.4	Reaktivität gegenüber Hydrazonen/Hydrazinen .....	78
4.4.1	Allgemeines.....	78
4.4.2	Präparative Ergebnisse .....	80
4.4.3	Spektroskopische Daten .....	84
4.4.4	Röntgenstrukturanalyse.....	86
4.4.5	Zusammenfassung.....	92
4.5	Reaktivität gegenüber Diazomethanen.....	94
4.5.1	Allgemeines.....	94
4.5.2	Präparative Ergebnisse .....	96
4.5.3	Quantenmechanische Berechnungen.....	103
4.5.4	Spektroskopische Ergebnisse .....	106
4.5.5	Röntgenstrukturanalyse.....	110
4.6	Reaktivität gegenüber <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen .....	114
4.6.1	Präparative Ergebnisse und Röntgenstrukturanalyse .....	114

---

4.6.2	Spektroskopische Daten .....	117
4.6.3	Zusammenfassung .....	119
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>123</b>
5.1	Allgemeines.....	123
5.2	Beschreibung der Versuche und analytische Daten .....	127
5.3	Koaleszenzuntersuchungen .....	161
<b>6</b>	<b>Quantenmechanische Berechnungen.....</b>	<b>163</b>
<b>7</b>	<b>Röntgenstrukturanalyse .....</b>	<b>165</b>
7.1	Mess- und Zelldaten .....	165
7.2	Atomkoordinaten.....	172
7.3	Bindungslängen und -winkel.....	183
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>203</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>211</b>
<b>10</b>	<b>Verbindungsübersicht.....</b>	<b>219</b>
<b>11</b>	<b>Dank.....</b>	<b>223</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Bn	Benzyl
<sup>n</sup> Bu	n-Butyl
<sup>t</sup> Bu	tert. Butyl
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl
Cp*	$\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	$\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dippe	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Freie Reaktionsenthalpie
EDA	Ethyldiazoacetat
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
h $\nu$	Bestrahlung mit UV-Licht
IR	Infrarotstrahlung
L, L <sub>n</sub>	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
L <sub>n</sub> M	Metall-Ligand-Fragment
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metallzentrum
M <sup>+</sup>	Molekularion
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS(FAB)	Fast Atom Bombardement Mass Spectrometry
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

---

ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl
R	Rest
T <sub>c</sub>	Koaleszenztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphoniomethyl)ethan
UV-VIS	ultraviolette und sichtbare Strahlung
$\nu(\text{CO}) A_1^{(1)}$	Schwingung des <i>trans</i> -ständigen CO-Liganden
$\nu(\text{CO}) A_1^{(2)}$	Schwingung der <i>cis</i> -ständigen CO-Liganden



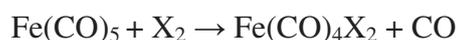
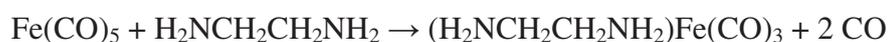
# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 Ein kurzer Blick in die Geschichte

Die Anfänge der anorganischen Chemie reichen viele Jahrtausende zurück. Der Begriff anorganische Chemie bedeutete ursprünglich „unbelebte Chemie“ und war der Zweig der Chemie, der sich aus der Beschäftigung mit Mineralien und Erzen entwickelt hatte. Eine der wichtigsten frühen Reaktionen war die Reduktion von Metalloxiden, -carbonaten und -sulfiden zu den freien Metallen. Vor ca. 4500 – 7500 Jahren wurde in der Kupfer-/Bronzezeit  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  zu Cu reduziert. Seit der Eisenzeit, vor ca. 4500 – 3500 Jahren bis heute, wird  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu Fe reduziert<sup>[1]</sup>.

Die Organometallchemie in der eigentlichen Definition ist die Chemie der Verbindungen, in denen eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt. Metallorganyle sind also durch mehr oder weniger polare direkte Bindungen zwischen Metall und Kohlenstoff gekennzeichnet.

Die Wiege der metallorganischen Chemie ist im Jahre 1760 in Paris zu finden. *L. C. Cadet de Gassicourt* erhielt dort die „Cadet’sche Flüssigkeit“<sup>[2]</sup>. Diese enthält Kakodyloxid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ , und gilt als die erste metallorganische Verbindung. 1827 wurde der erste Olefinkomplex synthetisiert, das Zeise’sche Salz  $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$ <sup>[3]</sup>. *E. Frankland* stellte ab 1849 erstmals Metallalkyle der Metalle Zn, Hg, Sn sowie des Halbmetalls B dar und prägte den Begriff „metallorganisch“<sup>[4-6]</sup>. Im Jahr 1899 ersetzte *P. Barbier* in Umsetzungen mit Alkyljodiden Zn durch Mg<sup>[7]</sup>. Diese Chemie wurde in den folgenden Jahren durch *Barbiers* Schüler *V. Grignard* weiter ausgebaut<sup>[8, 9]</sup>. 1852 stellten *C. J. König* und *M. E. Schweizer* in Zürich erstmals aus einer Na/Pb-Legierung Ethyliodid  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}]$  her, welches ab 1922 von *T. Midgley* und *T. A. Boyd* als Benzinadditiv verwendet wurde<sup>[10]</sup> und erst in den 1980er Jahren abgeschafft wurde. Die Geschichte der Carbonylmetall-Komplexe beginnt 1868 mit der Darstellung von  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  durch *M. Schützenberger*<sup>[11]</sup>. Als erstes binäres Metallcarbonyl fand *L. Mond* im Jahre 1890  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ <sup>[12]</sup>. *W. Hieber* trieb ab 1928 die Entwicklung der Chemie der Metallcarbonyle voran<sup>[13]</sup>:



1951 schließlich synthetisieren *P. Pauson* und *T. J. Kealy*<sup>[14]</sup> sowie *S. A. Miller et al.*<sup>[15]</sup> den ersten „Sandwichkomplex“, das Ferrocen  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ .

## 1.2 Wichtige Stationen in der Geschichte der Metallacumulene

*E. O. Fischer* und *A. Maasböl* stellten 1964 den ersten Carben-Komplex dar<sup>[16]</sup>. Daraufhin wurden Carben-Komplexe, welche zumeist Heteroatom-substituiert sind und Metalle in einer niedrigen Oxidationsstufe aufweisen, auch als „Fischer-Typ-Carben-Komplexe“<sup>[16]</sup> bezeichnet. Im Gegensatz dazu synthetisierte *R. R. Schrock* etwa 10 Jahre später die „Schrock-Typ-Carben-Komplexe“<sup>[17, 18]</sup>, welche C,H-substituiert sind und Metalle in einer hohen Oxidationsstufe aufweisen (vgl. Abb. 1-1).

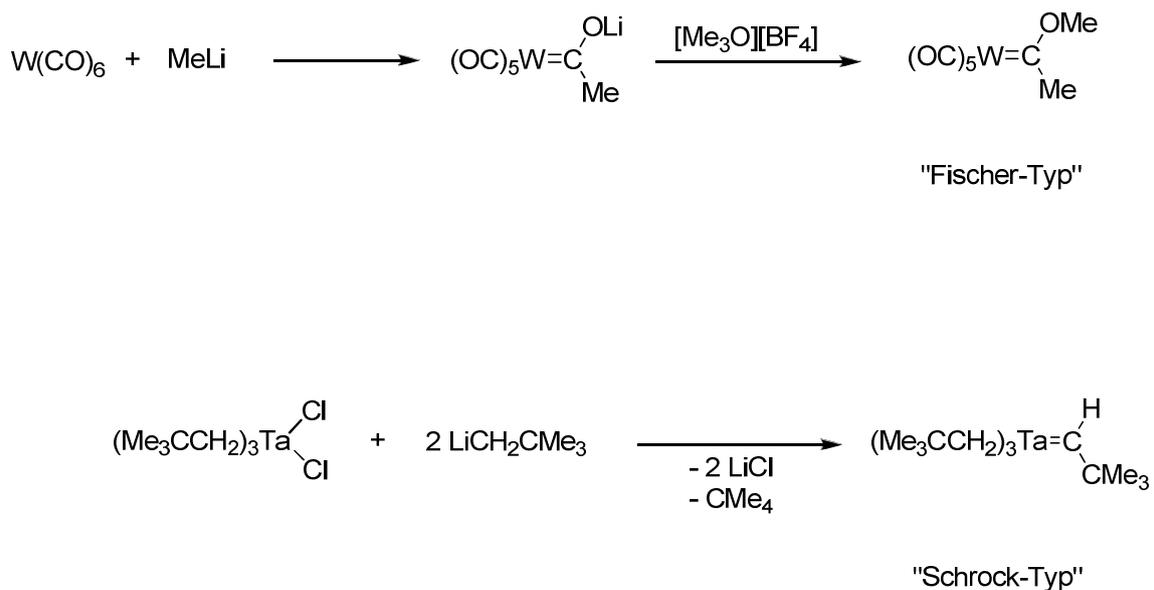
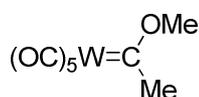


Abb. 1-1: Synthese eines „Fischer-Typ“- bzw. „Schrock-Typ-Carben-Komplexes“.

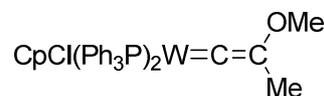
Carben-Komplexe spielen in der homogenkatalytischen Alken-Metathese als Zwischenstufen eine wichtige Rolle und sind auch in der Biologie von großer Bedeutung. So fanden *D. Mansuy et al.* 1978, dass die Synthese des Dichlorcarben-Komplexes (Tetraphenylporphyrin) $\text{Fe}(\text{CCl}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ausgehend von  $\text{CCl}_4$ , als Modellreaktion für den Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen in der Leber unter der Beteiligung des Enzymsystems Cytochrom P 450 betrachtet werden kann<sup>[19]</sup>.

1972 gelang *R. B. King* und *M. S. Saran* die Synthese des ersten Vinyliden-Komplexes<sup>[20]</sup>. Bereits im Jahre 1976 synthetisierten *E. O. Fischer et al.* sowie *H. Berke* beinahe zeitgleich die ersten Allenyliden-Komplexe<sup>[21, 22]</sup>. Anschließend dauerte es 24 Jahre bis das nächsthöhere Metallacumulen, ein Butatrienyliden-Komplex, von *H. Werner* und *K. Ilg* im Jahr 2000 erstmals synthetisiert wurde<sup>[23]</sup>.

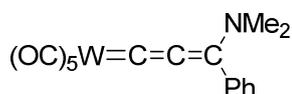
Der erste kationische Ruthenium-Pentatetraenyliden-Komplex wurde bereits 1994 von *P. H. Dixneuf et al.* synthetisiert<sup>[24]</sup>. Das nächsthöhere Cumuloge, ein Hexapentaenyliden-Komplex, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Seit 2007 hält *H. Fischer et al.* mit der Synthese eines Heptahexaenyliden-Komplexes den Weltrekord mit sieben cumulierten Kohlenstoffatomen<sup>[25]</sup>.



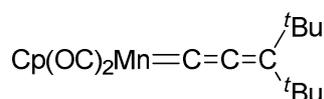
E. O. Fischer, A. Maasböl, 1964



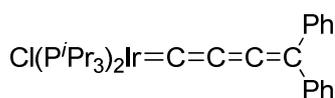
R. B. King, M. S. Saran, 1972



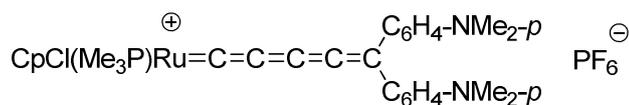
E. O. Fischer et al., 1976



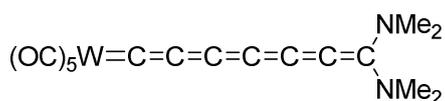
H. Berke, 1976



H. Werner, K. Ilg, 2000



P. H. Dixneuf et al., 1994



H. Fischer et al., 2007

Abb. 1-2: Metallacumulene.

### 1.3 Darstellung von Allenyliden-Komplexen

Hierbei gibt es mehrere Zugangswege zu Allenyliden-Komplexen:

#### 1.3.1 Umwandlung eines Carben- in einen Allenyliden-Liganden

Mit dieser Methode haben *E. O. Fischer et al.* 1976 die ersten Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenylallenyliden)chrom- bzw. -wolfram-Komplexe durch Umsetzung von  $\gamma$ -Dimethylaminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexen mit einer Lewis-Säure und schwachen Basen durch 1,2-Eliminierung von EtOH synthetisiert (vgl. Abb. 1-3)<sup>[21]</sup>. Mit Chrom als Zentralmetall konnten durch Variation des Aminosubstituenten noch weitere Allenyliden-Komplexe dieser Art dargestellt werden<sup>[26]</sup>. Die als Edukte verwendeten  $\gamma$ -Dimethylaminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexe ließen sich durch Michael-Addition eines Amins an einen Alkinyl(alkoxy)carben-Komplex erhalten<sup>[27]</sup>.



Abb. 1-3: Darstellung von Amino(phenyl)allenyliden-Komplexen durch 1,2-Eliminierung von EtOH aus  $\gamma$ -Aminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexen.

#### 1.3.2 Einführung einer C<sub>3</sub>-Einheit in die Koordinationssphäre eines Metalls

Ein weiterer Zugang zu Allenyliden-Komplexen besteht in der Einführung einer geeigneten C<sub>3</sub>-Einheit. Nach dieser Methode gelang *P. Binger et al.* 1990 die Darstellung von 3,3-Diphenylallenyliden(trimethylphosphan)titanocen, dem ersten Titanallenyliden-Komplex. In dieser Reaktion wird 1,1-Dilithio-3,3-diphenylallen mit Titanocendichlorid und Trimethylphosphan umgesetzt<sup>[28]</sup>.

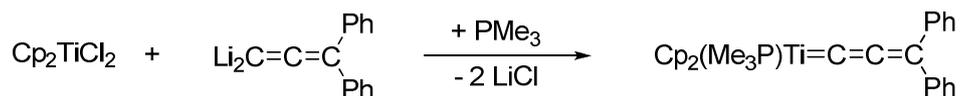


Abb. 1-4: Darstellung von 3,3-Diphenylallenyliden(trimethylphosphan)titanocen durch Austausch zweier Chloroliganden durch ein Allendianion.

Die heute gebräuchlichste Methode verwendet Alkine als  $\text{C}_3$ -Bausteine. *H. Berke* synthetisierte 1976 als erster auf diesem Wege einen Manganallenyliden-Komplex<sup>[22]</sup>. In einer photochemischen Reaktion stellte er durch Abspaltung eines CO-Liganden aus Cymanthren,  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ , und anschließende Anlagerung von Methylpropiolat,  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ , an die freie Koordinationsstelle den Alkinkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})]$  her. Dieser wurde durch Behandlung mit einem Überschuß von  ${}^t\text{BuLi}$  in ein Alkynylmetallat überführt, das anschließend unter saurer Hydrolyse zum Manganallenyliden-Komplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}({}^t\text{Bu})_2]$  weiter reagierte (vgl. Abb. 1-5). In weiteren Reaktionen dieser Art konnten die Alkynylmetallate auch mit  $\text{BnLi}$ ,  ${}^c\text{HexylLi}$ ,  ${}^t\text{BuLi}$  und  $\text{PhLi}$  dargestellt und mit Phosgen zu Allenyliden-Komplexen umgesetzt werden<sup>[29-33]</sup>.

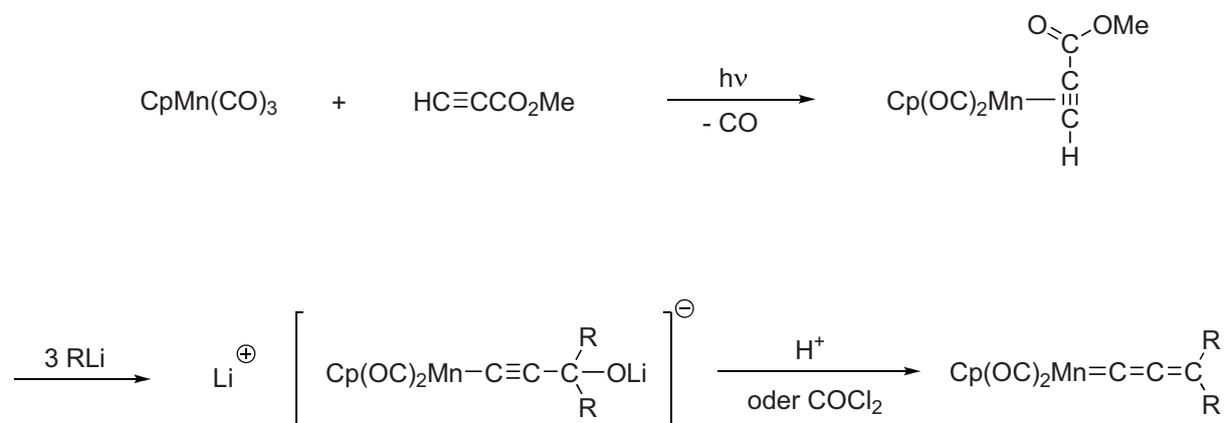
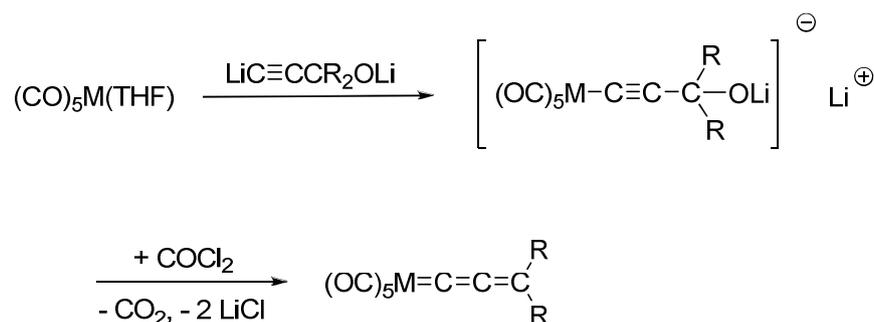


Abb. 1-5: Darstellung von Manganallenyliden-Komplexen.

1982 synthetisierte *J. P. Selegue* den kationischen Allenyliden-Komplex  $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2][\text{PF}_6]$  aus  $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{RuCl}]$  und 1,1-Diphenylpropargylalkohol in Gegenwart von  $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ . Hierfür war keine Deprotonierung des Alkins erforderlich.

Desoxygenierende Reagentien wurden ebenfalls nicht benötigt. Zunächst wurde von einer Abspaltung des Chlorids und Bildung eines Alkin-Komplexes ausgegangen. In einem 1,2-H-Shift isomerisierte er zum Vinyliden-Komplex. Anschließend spontane Dehydratisierung generierte den Allenyliden-Komplex<sup>[34]</sup>.

H. Fischer *et al.* stellten 1994 bisarylsubstituierte Chrom- bzw. Wolframallenyliden-Komplexe ausgehend von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$  bzw.  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$  dar. Hierbei wurden 1,1-Bisarylpropargylalkohole dilithiiert und anschließend mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$  bzw.  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$  zu Alkinylmetallaten umgesetzt. Die anschließende Desoxygenierung mit Phosgen lieferte die entsprechenden Allenyliden-Komplexe (vgl. Abb. 1-6). In einigen Fällen konnte auf die Lithiierung und Desoxygenierung mit Phosgen verzichtet werden. Hierbei wurde, in Anlehnung an die von J. P. Selegue eingeführte Synthese, der Propargylalkohol direkt zugegeben. Die Wasserabspaltung verlief hier jedoch nur unvollständig, konnte jedoch durch Zugabe von DBU vervollständigt werden<sup>[35]</sup>.



M = Cr, W

R = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-*p*

Abb. 1-6: Darstellung von Chrom- und Wolframallenyliden-Komplexen, ausgehend von THF-Komplexen und Propargylalkoholen.

H. Werner *et al.* konnten 1993 bei der Synthese neutraler Rhodiumallenyliden-Komplexe sämtliche von J. P. Selegue postulierte Zwischenstufen isolieren. Als Primärprodukt der Reaktion von  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{RhCl}]_n$  mit 1,1-Diphenylpropargylalkohol wurde zuerst ein Rhodium- $\pi$ -Alkin-Komplex isoliert, welcher bei leichter Erwärmung in den Vinyliden-Komplex isomerisierte. Mittels Säurekatalyse konnte dieser in den Rhodiumallenyliden-Komplex überführt werden<sup>[36]</sup>.

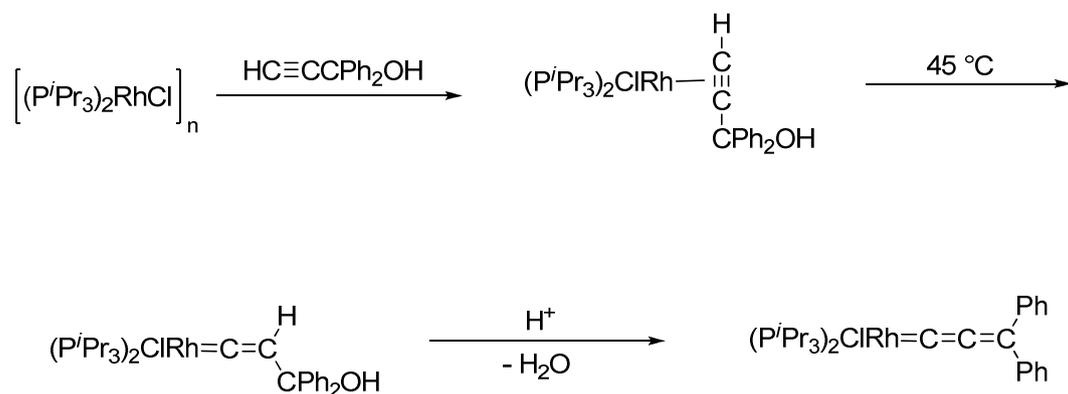


Abb. 1-7: Darstellung von  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{ClRh}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]$  mit isolierbaren Zwischenstufen.

Mit 3,3,3-Tris(dimethylamino)prop-1-in an Stelle von Propargylalkoholen und deren Derivaten als  $\text{C}_3$ -Baustein gelang die Synthese Bis(heteroatom)-substituierter Komplexe. Für die abschließende Abstraktion einer Dimethylamino-Gruppe wurde  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  als Lewis-Säure verwendet<sup>[37]</sup>.

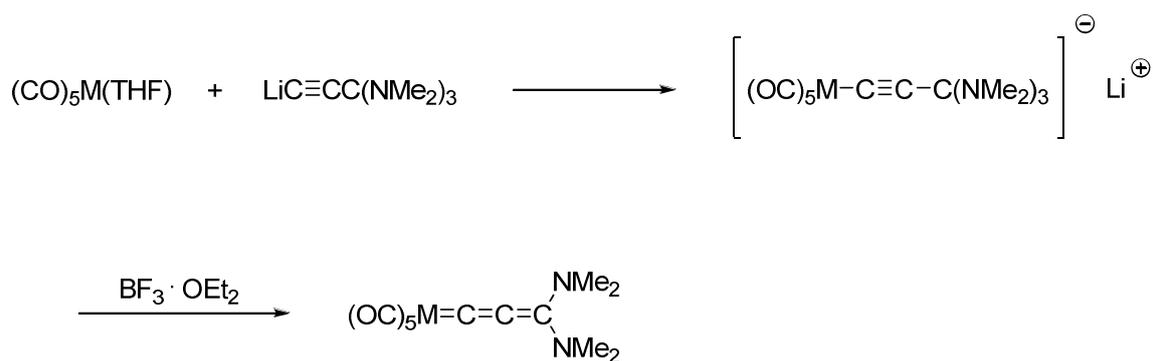


Abb. 1-8: Darstellung von Bis(dimethylamino)allenyliden-Komplexen mit 3,3,3-Tris(dimethylamino)prop-1-in.

Einige Jahre später konnten durch Verwendung von Propiolsäureamiden als  $\text{C}_3$ -Quelle auch Allenyliden-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Heteroatom-Substituenten hergestellt werden. Die Reaktion von deprotoniertem Propiolsäureamid mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$  bzw.  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$  lieferte das entsprechende Alkynylmetallat, das anschließend mit Alkyl-  
Meerweinsalz,  $[\text{R}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ , unter Bildung von Allenyliden-Komplexen alkyliert werden konnte (vgl. Abb. 1-9). Diese Route eignet sich auch für die Darstellung von amino(aryl)-

substituierten Allenyliden-Komplexen bei Verwendung von deprotonierten Ethynyliminen als C<sub>3</sub>-Baustein<sup>[38]</sup>.

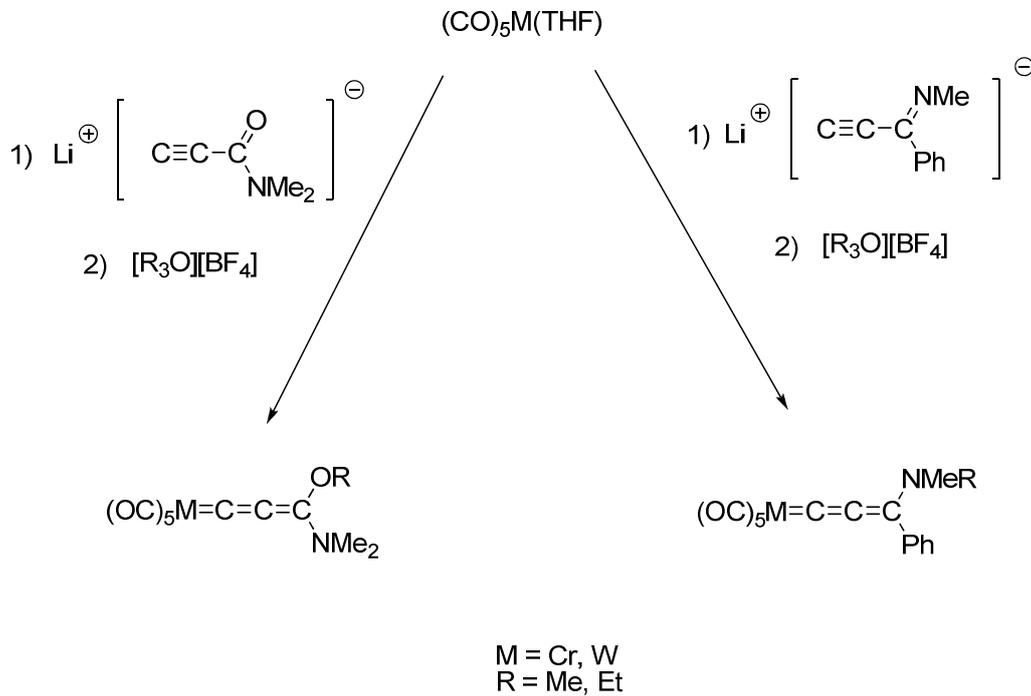


Abb. 1-9: Darstellung von Amino(alkoxy)- und Amino(aryl)allenyliden-Komplexen.

Erst kürzlich gelang die Synthese der ersten stabilen Palladium-Allenyliden-Komplexe. Hierzu wurden zuerst durch oxidative Addition von Halogenalkinen an nullwertiges Tetrakis(triphenylphosphan)palladium Palladium-Alkynyl-Komplexe hergestellt. Deren nachfolgende Behandlung mit Methyltriflat oder Alkylmerweinsalzen führte zu kationischen Palladiumallenyliden-Komplexen<sup>[39]</sup>.

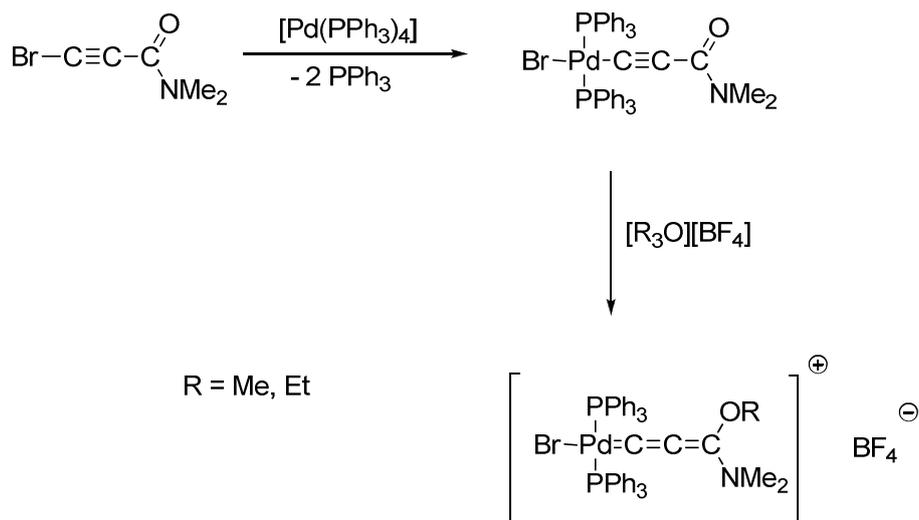


Abb.1-10: Darstellung der ersten stabilen Palladiumallenyliden-Komplexe.

### 1.3.3 Addition von Nucleophilen an höhere Metallacumulene

Durch Reaktion von nicht isolierbaren Butatrienyliden-Intermediaten mit Nucleophilen erhielten *M. I. Bruce et al.* 1996 Allenyliden-Komplexe. Durch Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{THF})][\text{PF}_6]$  mit Buta-1,4-diin und einem Nucleophil konnte so ein diphenylaminosubstituierter Rutheniumallenyliden-Komplex erhalten werden. Ein Butatrienyliden-Komplex wurde hierbei als Intermediat postuliert<sup>[40]</sup>.

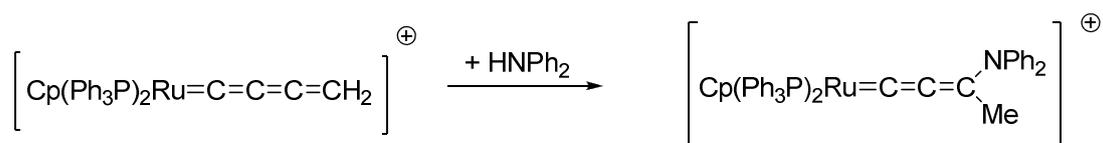


Abb. 1-11: Darstellung eines Allenyliden-Komplexes durch Umsetzung eines Butatrienyliden-Komplexes mit Diphenylamin.

Beim Versuch, aus  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{RuCl}$  und 1,1-Diphenylpentadiin in Gegenwart von  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  einen Pentatetraenyliden-Komplex zu synthetisieren, erhielten *P. H. Dixneuf et al.* schon 1991 einen kationischen Alkenyl(methoxy)allenyliden-Komplex. Hierbei addierte das als Lösungsmittel vorliegende Methanol an das  $\text{C}_\gamma$ -Atom des als Zwischenprodukt postulierten  $\text{C}_5$ -Cumulens<sup>[41]</sup>. In den folgenden Jahren konnten über diese Syntheseroute