

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Cp-substituierte Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe mit potentiell koordinierenden Gruppen in der Seitenkette	1
1.1.1 Vorbemerkung	1
1.1.2 Darstellung von Halbsandwich-Komplexen mit potentiell koordinierenden Gruppen in der Seitenkette	4
1.1.3 Modifikation des Cp-Liganden der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)	9
1.2 Fischer-Typ-Carbenkomplexe	14
1.2.1 Vorbemerkung	14
1.2.2 Synthese von Fischer-Typ-Carbenkomplexen	14
1.3 Aufgabenstellung	19
2 Reaktion von Formyl- und Acetylcymanthren mit primären Aminen	20
2.1 Einleitung	20
2.2 Präparative Ergebnisse	21
2.2.1 Umsetzung von Formylcymanthren mit primären Aminen	21
2.2.2 Umsetzung von Acetylcymanthren (AC) mit (s)-1-Methylbenzylamin	22
2.3 Spektroskopische Ergebnisse	23
2.4 Strukturanalytische Ergebnisse von 2	26
2.5 Zusammenfassung	27

3 Untersuchungen zur Darstellung neuer Halbsandwich-Komplexe des Typs [(η^5-C₅H₄-X-D_G)(CO)₃Mn] (X = Spacer, D_G = Donorgruppe)	29
3.1 Einleitung	29
3.2 Darstellung neuer α -Donor-substituierter Acetylcymanterene	30
3.2.1 Vorbemerkung	30
3.2.2 Synthese von Komplexen des Typs [(η^5 -C ₅ H ₄ -C(=O)-CH ₂ -SR)(CO) ₃ Mn] [R = Et (5a), Tol (5b)]	33
3.2.3 Die Synthese von Komplexen des Typs [(C ₅ H ₄ -C(=O)-CH ₂ -D _G)(CO) ₃ Mn] (D _G = SAC (6), NMe ₂ (7))	34
3.2.4 Spektroskopische Ergebnisse	35
3.2.5 Zusammenfassung	37
3.3 Umsetzung von [(η^5 -C ₅ H ₄ -C(=O)-CH ₂ -SEt)(CO) ₃ Mn] (5a) mit 1,3-Propandithiol	38
3.3.1 Vorbemerkung	38
3.3.2 Präparative Ergebnisse	39
3.3.3 Spektroskopische Ergebnisse	40
3.3.4 Zusammenfassung	42
3.4 Synthese neuer 2- bzw. 1-Donor-substituierter Alkylcymanterene	42
3.4.1 Vorbemerkung	42
3.4.2 Darstellung von [(η^5 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) ₂ -OTs)Mn(CO) ₃] (CETS)	45
3.4.3 Darstellung der Komplexe des Typs [(η^5 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) ₂ -D _G)Mn(CO) ₃] (D _G = PPh ₂ (9) und SEt (10))	47
3.4.4 Darstellung des Komplexes [(η^5 -C ₅ H ₄ -CH ₂ -PPh ₂)Mn(CO) ₃] (11)	48
3.4.5 Spektroskopische Ergebnisse	49
3.4.6 Zusammenfassung	52

4 Untersuchungen zur photochemischen Cyclisierung von Komplexen des Typs [(η^5-C₅H₄-X-D_G)(CO)₃Mn] (X = Spacer, D_G = Donorgruppe).....	53
4.1 Einleitung.....	53
4.2 Photochemische Cyclisierung α -Donor-substituierter Acetylcymantrene.....	53
4.2.1 Vorbemerkung.....	53
4.2.2 Darstellung von [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -C(=O)CH ₂ -STol)(CO) ₂ Mn] (5b-che).....	54
4.2.3 Darstellung von [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -C(=O)CH ₂ -SAc)(CO) ₂ Mn] (6-che) und [(η^5 -C ₅ H ₄ -C(=O)CH ₂ -SAc)(CO) ₂ P(Tol) ₃ Mn] (12).....	55
4.2.4 Darstellung von [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -C(=O)-NMe ₂)(CO) ₂ Mn] (7-che).....	56
4.2.5 Spektroskopische Ergebnisse.....	57
4.2.6 Strukturanalytische Ergebnisse von 5b-che	62
4.2.7 Zusammenfassung.....	65
4.3 Photochemische Cyclisierung von [(η^5 -C ₅ H ₄ -C(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ S)-CH ₂ -SEt)(CO) ₃ Mn] (8).....	67
4.3.1 Vorbemerkung.....	67
4.3.2 Darstellung von [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -C(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ S)-CH ₂ -SEt)(CO) ₂ Mn] (8-che).....	68
4.3.3 Spektroskopische Ergebnisse.....	68
4.3.4 Strukturanalytische Ergebnisse von 8-che	71
4.3.5 Zusammenfassung.....	74
4.4 Photochemische Cyclisierung von Komplexen des Typs [(η^5 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) _n -D _G)(CO) ₃ Mn] (n = 1, 2 und D _G = PPh ₂ , SEt).....	74
4.4.1 Vorbemerkung.....	74
4.4.2 Darstellung der Komplexe des Typs [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) ₂ -D _G)(CO) ₂ Mn] (D _G = PPh ₂ (9-che), SEt (10-che)).....	76
4.4.3 Darstellung des Komplexes [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -CH ₂ -PPh ₂)(CO) ₂ Mn] (11-che).....	77
4.4.4 Spektroskopische Ergebnisse.....	77
4.4.5 Strukturanalytische Ergebnisse von 9-che und 11-che	81
4.4.6 Zusammenfassung.....	86

5 Untersuchungen zur Darstellung und photochemischen Reaktivität von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)	89
5.1 Einleitung	89
5.2 Darstellung der Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)	90
5.2.1 Vorbemerkung	90
5.2.2 Reaktion von Acetylcymanthren (AC) bzw. Acetylcyrhetren (AR) mit 1,3-Propandithiol	92
5.2.3 Darstellung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{-CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ ($\text{M} = \text{Mn (14M), Re (14R)}$)	93
5.2.4 Darstellung des Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{-CH}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph (15M)}$	93
5.2.5 Darstellung des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{-CH}_3)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C(OEt)Ph (15R)}$	95
5.2.6 Spektroskopische Ergebnisse	96
5.2.7 Strukturanalytische Ergebnisse von 14M	99
5.2.8 Zusammenfassung	102
5.3 Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ ($\text{M} = \text{Mn (15M), Re (15R)}$)	103
5.3.1 Vorbemerkung	103
5.3.2 Präparative Ergebnisse	103
5.3.3 Vergleich der Belichtung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph (15M)}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph (IX)}$ in Gegenwart von Tritolylphosphan	105
5.3.4 Zusammenfassung	109

6 Untersuchungen zur Darstellung und photochemischen Reaktivität von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn=C(OEt)Ph}]$ (X = Spacer, D_G = Donorgruppe)	112
6.1 Einleitung	112
6.2 Darstellung von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn=C(OEt)Ph}]$	114
6.2.1 Vorbemerkung	114
6.2.2 Präparative Ergebnisse	115
6.2.3 Spektroskopische Ergebnisse	116
6.2.4 Zusammenfassung	119
6.3 Photochemische Reaktivität von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn=C(OEt)Ph}]$	120
6.3.1 Vorbemerkung	120
6.3.2 Photochemische Reaktivität der Thioether-substituierten Carbenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn=C(OEt)Ph}]$ (X = -C(SCH₂CH₂CH₂S)-CH₂-, D_G = SEt (17); X = -(CH₂)₂-, D_G = SEt (19))	121
6.3.3 Photochemische Reaktivität des Diphenylphosphino-substituierten Carbenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}(CH_2)_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2\text{Mn=C(OEt)Ph}]$ (18)	122
6.3.4 Spektroskopische Ergebnisse	122
6.3.5 Strukturanalytische Ergebnisse von 18-che	124
6.3.6 Zusammenfassung und Diskussion	128
6.4 Untersuchungen zur Darstellung des kationischen Carbinkomplexes $[(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}(CH_2)_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^\oplus$ (20) und seiner Reaktivität gegenüber Nukleophilen	131
6.4.1 Vorbemerkung	131
6.4.2 Darstellung des kationischen Carbinkomplexes $[(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}(CH_2)_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^\oplus$ (20)	133

6.4.3 Umsetzung des kationischen Carbinkomplexes [(η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) ₂ -PPh ₂)(CO)Mn≡CPh] ⁰ (20) mit Dimethylamin und Natrium-2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosylat	134
6.4.4 Spektroskopische Ergebnisse	136
6.4.5 Zusammenfassung	139
7 Experimenteller Teil	141
7.1 Allgemeines	141
7.2 Beschreibung der Versuche	143
7.2.1 Tricarbonyl-[η^5 -(N-(2-methoxymethyl-1-pyrrolidin)-(carbaldiminy)-cyclopenta- dienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (1)	143
7.2.2 Tricarbonyl-[η^5 -(N-(o-pyridyl)-carbaldiminy)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (2)	144
7.2.3 Tricarbonyl-[η^5 -(N-((s)-1-methyl-benzyl)-carbaldiminy)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (3a)	144
7.2.4 Tricarbonyl-[η^5 -(N-((s)-1-methyl-benzyl)-methyl-ketiminy)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (3b)	145
7.2.5 [η^5 -(α , α -Dibromacetyl-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5})]-tricarbonyl-mangan(I) (4)	146
7.2.6 Tricarbonyl-[η^5 -(α -thioethylacetyl)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (5a)	147
7.2.7 Tricarbonyl-[η^5 -(α -thio-4-tolylacetyl)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (5b)	148
7.2.8 Tricarbonyl-[η^5 -(α -thioacetyl)acetyl-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (6)	149
7.2.9 Tricarbonyl-[η^5 -(α -dimethylaminoacetyl)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5}]mangan(I) (7)	149
7.2.10 Tricarbonyl-[(2-(thioethylmethyl)-1,3-dithianyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5})]mangan(I) (8)	150
7.2.11 Tricarbonyl-(η^5 -(ethyl-2-tosylato)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5})mangan(I) (CETS)	151
7.2.12 Tricarbonyl-(η^5 -(ethyl-2-diphenylphosphano)-cyclopentadienyl- κ^5 C ^{1,2,3,4,5})mangan(I) (9)	152

7.2.13 Tricarbonyl-(η^5 -(ethyl-2-thioethyl)-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (10)	153
7.2.14 Tricarbonyl-(η^5 -(methyldiphenylphosphano)-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (11)	154
7.2.15 Dicarbonyl-[$\eta^5:\eta^1$ -(α -thio-4-tolyl-acetyl- κS)cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]mangan(I) (5b-che)	155
7.2.16 Dicarbonyl-[$\eta^5:\eta^1$ (α -dimethylamino-acetyl- κN)-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]mangan(I) (7-che)	155
7.2.17 Dicarbonyl-[$\eta^1:\eta^5$ -2-(thioethylmethyl- κS^3)-1,3-dithianyl-(2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)]mangan(I) (8-che)	156
7.2.18 Dicarbonyl-[η^5 -(α -thioacetyl)-acetyl)cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]tritolyolphosphan- κP -mangan(I) (12)	157
7.2.19 Dicarbonyl-($\eta^5:\eta^1$ -ethyldiphenylphosphino- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (9-che)	158
7.2.20 Dicarbonyl-($\eta^5:\eta^1$ -ethylthioethyl- κS -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (10-che)	159
7.2.21 Dicarbonyl-($\eta^1:\eta^5$ -methyldiphenylphosphano- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (11-che)	160
7.2.22 Tricarbonyl-[η^5 -(2-methyl-1,3-dithianyl)-2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]mangan(I) (13M)	160
7.2.23 Tricarbonyl-[η^5 -(2-methyl-1,3-dithianyl)-2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]rhodium(I) (13R)	161
7.2.24 Dicarbonyl-[η^5 -(2-methyl-1,3-dithianyl)-2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-[ethoxy(phenyl)carben]-mangan(I) (14M)	162
7.2.25 Dicarbonyl-[η^5 -(2-methyl-1,3dithianyl)-2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-[ethoxy(phenyl)carben]-rhodium(I) (14R)	163
7.2.26 [η^5 -Acetyl)cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-mangan(I) (15M)	164
7.2.27 [η^5 -Acetyl)cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-rhodium(I) (15R)	165

VIII INHALTSVERZEICHNIS

7.2.28 rac-[η^5 -Acetyl(cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)-carbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]- (tritolylphosphan- κP)mangan(I) (16M)	166
7.2.29 Dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-[η^5 -2-(methylthioethyl)-1,3-dithianyl-2- (cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)-mangan(I) (17)	167
7.2.30 Dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-[η^5 -ethyldiphenylphosphano-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-mangan(I) (18)	168
7.2.31 Dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-[η^5 -2-ethylthioethyl-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-mangan(I) (19)	169
7.2.32 rac-Carbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]-[$\eta^1:\eta^5$ -ethyldiphenylphosphano- κP - cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-mangan(I)] (18-che)	170
7.2.33 rac-Carbonyl-[$\eta^1:\eta^5$ -ethyldiphenylphosphano- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]- [phenylcarbin]-mangan(I)-tetrachloroborat (20)	171
7.2.34 Carbonyl-[$\eta^1:\eta^5$ -ethyldiphenylphosphano- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-[2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D- mannofuranosyloxy(phenyl)carben]mangan(I)] (21)	172
7.2.35 rac-Carbonyl-[$\eta^1:\eta^5$ -ethyldiphenylphosphano- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]- [dimethylamino(phenyl)carben]-mangan(I)] (22)	173
8 Anhang 1: Röntgenstrukturanalysen	174
8.1 Meß- und Zelldaten von 2, 5b-che, 8-che, 9-che, 11-che, 14M und 18-che	174
8.2 Strukturdaten	179
8.2.1 Strukturdaten der Verbindung 2	179
8.2.2 Strukturdaten der Verbindung 5b-che	180
8.2.3 Strukturdaten der Verbindung 8-che	182
8.2.4 Strukturdaten der Verbindung 9-che	183
8.2.5 Strukturdaten der Verbindung 11-che	185
8.2.6 Strukturdaten der Verbindung 14M	186
8.2.7 Strukturdaten der Verbindung 18-che	188

9	Anhang 2: Ausgewählte NMR-Spektren	190
10	Zusammenfassung	195
11	Literaturverzeichnis	204
12	Dank	212