

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 [[η^5 -C ₅ H ₅](CO) ₃ M] (M = 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 Acetylcymantren mit primären Aminen	20
2.1	Einleitung	20
2.2	Präparative Ergebnisse	21
2.2.1	Umsetzung von Formylcymantren mit primären Aminen	21
2.2.2	Umsetzung von Acetylcymantren (AC) mit (<i>s</i>)-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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (X = Spacer, D_G = Donorgruppe)	29
3.1 Einleitung.....	29
3.2 Darstellung neuer α -Donor-substituierter Acetylcymantrene.....	30
3.2.1 Vorbemerkung.....	30
3.2.2 Synthese von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_2\text{-SR})(\text{CO})_3\text{Mn}]$ [R = Et (5a), Tol (5b)].....	33
3.2.3 Die Synthese von Komplexen des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_2\text{-D}_G)(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (D _G = SAc (6), NMe ₂ (7)).....	34
3.2.4 Spektroskopische Ergebnisse.....	35
3.2.5 Zusammenfassung.....	37
3.3 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_2\text{-SEt})(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (5a) mit 1,3-Propanedithiol.....	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 Alkylcymantrene.....	42
3.4.1 Vorbemerkung.....	42
3.4.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-OTs})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (CETS).....	45
3.4.3 Darstellung der Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-D}_G)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (D _G = PPh ₂ (9) und SEt (10)).....	47
3.4.4 Darstellung des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (11).....	48
3.4.5 Spektroskopische Ergebnisse.....	49
3.4.6 Zusammenfassung.....	52

4 Untersuchungen zur photochemischen Cyclisierung von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (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 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_2\text{-STol})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (5b-che).....	54
4.2.3 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_2\text{-SAc})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (6-che) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_2\text{-SAc})(\text{CO})_2\text{P(Tol)}_3\text{Mn}]$ (12).....	55
4.2.4 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-NMe}_2)(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S)-CH}_2\text{-SEt})(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (8).....	67
4.3.1 Vorbemerkung.....	67
4.3.2 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S)-CH}_2\text{-SEt})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_n\text{-D}_G)(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (n = 1, 2 und D _G = PPh ₂ , SEt).....	74
4.4.1 Vorbemerkung.....	74
4.4.2 Darstellung der Komplexe des Typs $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (D _G = PPh ₂ (9-che), SEt (10-che)).....	76
4.4.3 Darstellung des Komplexes $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ (M = Mn, Re)	89
5.1 Einleitung	89
5.2 Darstellung der Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ (M = Mn, Re)	90
5.2.1 Vorbemerkung	90
5.2.2 Reaktion von Acetylcymantren (AC) bzw. Acetylcyrhetren (AR) mit 1,3-Propanedithiol	92
5.2.3 Darstellung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S)-CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ (M=Mn (14M), Re (14R))	93
5.2.4 Darstellung des Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph}$ (15M)	93
5.2.5 Darstellung des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_3)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C(OEt)Ph}]$ (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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_3)(\text{CO})_2\text{M}=\text{C(OEt)Ph}]$ (M = Mn (15M), Re (15R))	103
5.3.1 Vorbemerkung	103
5.3.2 Präparative Ergebnisse	103
5.3.3 Vergleich der Belichtung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(=O)CH}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph}]$ (15M) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C(OEt)Ph}]$ (IX) in Gegenwart von Tritolylphosphan	105
5.3.4 Zusammenfassung	109

6 Untersuchungen zur Darstellung und photochemischen Reaktivität von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ ($\text{X} = \text{Spacer}$, $\text{D}_G = \text{Donorgruppe}$)	112
6.1 Einleitung	112
6.2 Darstellung von Carbenkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$	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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$	120
6.3.1 Vorbemerkung	120
6.3.2 Photochemische Reaktivität der Thioether-substituierten Carbenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-X-D}_G)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ ($\text{X} = \text{-C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{D}_G = \text{SEt}$ (17); $\text{X} = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$, $\text{D}_G = \text{SEt}$ (19))	121
6.3.3 Photochemische Reaktivität des Diphenylphosphino-substituierten Carbenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ (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 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})\text{Mn}=\text{CPh}]^\oplus$ (20) und seiner Reaktivität gegenüber Nucleophilen	131
6.4.1 Vorbemerkung	131
6.4.2 Darstellung des kationischen Carbinkomplexes $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-PPh}_2)(\text{CO})\text{Mn}=\text{CPh}]^\oplus$ (20)	133

6.4.3	Umsetzung des kationischen Carbinkomplexes [[η^5 : η^1 -C ₅ H ₄ -(CH ₂) ₂ -PPh ₂](CO)Mn \equiv CPh] [⊕] (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))]-cyclopentadienyl- 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)acetylcyclopentadienyl- 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 -(methyl-diphenylphosphano)-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (11).....	154
7.2.15 Dicarbonyl-[(η^5 : η^1 -(α -thio-4-tolyl-acetyl- κS)cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]mangan(I) (5b-che).....	155
7.2.16 Dicarbonyl-[(η^5 : η^1 -(α -dimethylamino-acetyl- κN)-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]mangan(I) (7-che).....	155
7.2.17 Dicarbonyl-[(η^1 : η^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)-acetylcyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-tritolylphosphano- κP -mangan(I) (12).....	157
7.2.19 Dicarbonyl-(η^5 : η^1 -ethyl-diphenylphosphino- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (9-che).....	158
7.2.20 Dicarbonyl-(η^5 : η^1 -ethylthioethyl- κS -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$)mangan(I) (10-che).....	159
7.2.21 Dicarbonyl-[(η^1 : η^5 -methyl-diphenylphosphano- 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- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]rhenium(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-1,3-dithianyl)-2-cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]- [ethoxy(phenyl)carben]-rhenium(I) (14R).....	163
7.2.26 [η^5 -Acetylcyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]- mangan(I) (15M).....	164
7.2.27 [η^5 -Acetylcyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-dicarbonyl-[ethoxy(phenyl)carben]- rhenium(I) (15R).....	165

7.2.28	rac-[η^5 -Acetylcyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-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 -ethylidiphenylphosphano-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]-[η^1 : η^5 -ethylidiphenylphosphano- κP - cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]-mangan(I)] (18-che)	170
7.2.33	rac-Carbonyl-[η^1 : η^5 -ethylidiphenylphosphano- κP -cyclopentadienyl- $\kappa^5C^{1,2,3,4,5}$]- [phenylcarbin]-mangan(I)-tetrachloroborat (20)	171
7.2.34	Carbonyl-[η^1 : η^5 -ethylidiphenylphosphano- 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-[η^1 : η^5 -ethylidiphenylphosphano- 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