

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1. 1. Allgemeines.....	1
1. 2. Carben-Komplexe	2
1. 3. Reaktivität von Carben-Komplexen des „Fischer-Typs“	6
1. 4. Synthese von „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen.....	8
1. 4. 1. Darstellung einfacher Carben-Komplexe.....	8
1. 4. 2. Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mit Ethylenoxiden.....	8
1. 4. 3. Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mit Alkinolen	9
1. 5. α,β -ungesättigte Carben-Komplexe.....	11
1. 5. 1. Synthese von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen	11
1. 5. 2. Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen.....	13
1. 5. 3. Die [3+2+1]-Benzanellierung.....	14
1. 5. 4. Darstellung von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen durch Insertion von Alkinen.....	16
1. 5. 5. Darstellung von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen durch Insertion von Amiden	18
1. 5. 6. α,β -ungesättigte zyklische Carben-Komplexe.....	22
1. 5. 7. Reaktivität von zyklischen Carben-Komplexen.....	24
1. 6. Die Aminolyse von Carben-Komplexen	28
1. 6. 1. Allgemeine Aminolyse von Carben-Komplexen	28
1. 6. 2. Aminolyse zyklischer Carben-Komplexe	29
1. 7. Aminocarben-Komplexe über Kalium(pentacarbonyl)chromat.....	31
1. 7. 1. Reaktion von Kalium(pentacarbonyl)chromat mit Amiden	31
1. 7. 2. Reaktion von Kalium(pentacarbonyl)chromat mit Pyrrolidon-Derivaten.....	32
1. 7. 3. Verwendung zyklischer Aminocarben-Komplexe	33
1. 7. 4. Alternative Möglichkeiten zum Aufbau zyklischer Aminocarben-Komplexe	34
2. Aufgabenstellung	37

3. Reaktivität von Oxazyklen	39
3.1. Reaktivität von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (1cr)	39
3.1.1. Umsetzung von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (1cr) mit Benzoylcyanid	39
3.1.2. Alkylierung nach der Umsetzung mit Benzoylcyanid	41
3.1.3. Darstellung von Derivaten durch Umsetzung substituierter Komplexe mit Benzoylcyanid	45
3.1.4. Darstellung über andere Säurecyanide	49
3.1.5. Reaktion mit Schwefel	50
3.1.6. Thiozyklische Carben-Komplexe	52
3.1.7. Oxazyklisch Carben-Tetracarbonyl-Phosphan-Komplexe	56
3.1.8. Reaktivität von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (1cr) gegenüber Benzoylchlorid	58
3.1.9. Einfache und doppelte Substituierung von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (1cr)	71
3.1.10. Strukturvergleich oxazyklischer Carben-Komplexe	78
3.2. Reaktivität von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(methoxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}chrom	82
3.2.1. Strukturvergleich oxazyklischer Carben-Komplexe mit exozyklischer Doppelbindung	82
3.2.2. Der Tetracarbonyl-Komplex und seine Reaktivität	86
3.2.3. Reaktion von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(methoxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}chrom (8cr) mit Diethylaminopropin	106
3.2.4. Oxidative Abspaltung des Carben-Liganden	108
3.3. Reaktivität von {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (24cr)	109
3.3.1. Photolyse von Komplex 24cr	109
3.3.2. Reaktion von {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (24cr) und -wolfram (24w) mit Diethylaminopropin	112
3.3.3. Oxidation mit Cerammoniumnitrat	114
3.4. Reaktivität von 5-Benzoyl-2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (4cr)	115

3. 5. Reaktivität zyklischer Carben-Komplexe gegenüber Nukleophilen	119
3. 5. 1. Reaktivität von 5-Benzoyl- 2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (4cr) gegenüber Nukleophilen	122
3. 5. 2. Reaktivität von {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)- 2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (24cr) gegenüber Nukleophilen.....	124
3. 5. 3. Reaktivität von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(methoxy-phenyl- methyliden)-2-oxacyclopentyliden}chrom (8cr) gegenüber Nukleophilen	128
3. 5. 4. Reaktivität von <i>trans</i> -5-Benzyliden- 2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (3cr) gegenüber Nukleophilen	135
4. Darstellung und Reaktivität von Azazyklen	139
4. 1. Aminolyse von Oxazyklen zu Azazyklen	139
4. 1. 1. Reaktivität zyklischer Aminocarben-Komplexe	140
4. 1. 2. α -Kohlenstoff-substituierte zyklische Aminocarben- Komplexe	143
4. 2. Direkte Darstellung von Azazyklen mittels Kalium(pentacarbonyl)chromat und Pyrrolidonen.....	164
4. 2. 1. Derivatisierung von Pyrrolidonen	166
4. 2. 2. Umsetzung der Pyrrolidon-Derivate mit Kalium(pentacarbonyl)chromat.....	175
4. 3. Insertion von <i>N</i> -Methylpyrrolidon	184
4. 3. 1. Insertion am Wolfram-Komplex	184
4. 3. 2. Kondensation anstatt Insertion	188
4. 3. 3. Kondensation mit zyklischen Carben-Komplexen.....	192
4. 3. 4. Kondensationsversuche mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	201
5. Experimenteller Teil	207
5. 1. Allgemeines.....	207
5. 2. Synthese der metallorganischen Edukte.....	212
5. 2. 1. Allgemeine Darstellung der Pentacarbonyl(Lösungsmittel)- Komplexe	212

5. 2. 2.	Darstellung der Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)-Komplexe (Komplexe 1cr/w – 2cr/w).....	213
5. 2. 3.	Darstellung von <i>trans</i> -5-Benzyliden-2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (3cr)	220
5. 3.	Verbesserte Darstellungen der neu entdeckten Komplexe und Varianten	222
5. 3. 1.	Umsetzungen mit Benzoylcyanid (Komplexe 4cr/w – 7w; Verbindung 5)	222
5. 3. 2.	Alkylierungen der benzoylierten zyklischen Carben-Komplexe (Komplexe 8cr/w – 13cr/w).....	234
5. 3. 3.	Acylierungen der benzoylierten zyklischen Carben-Komplexe (Komplexe 14cr und 14w).....	256
5. 4.	Insertion von Schwefel in die Carben-Bindung	260
5. 4. 1.	Darstellung von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentanthion-S-)wolfram (15w)	260
5. 4. 2.	Darstellung von 5-Benzoyl-2-oxacyclopentanthion-S-(pentacarbonyl)wolfram (16w).....	262
5. 5.	Darstellung thiozyklischer Carben-Komplexe	264
5. 5. 1.	3-Butin-1-thiol (19)	264
5. 5. 2.	Umsetzungen von Pentacarbonyl-THF-chrom und -wolfram mit 3-Butin-1-thiol (19) (Komplexe 20cr, 21cr und 20w, 21w).....	267
5. 6.	Oxazyklische Carben-Tetracarbonyl-Phosphan-Komplexe	272
5. 6. 1.	Darstellung von <i>cis</i> -(<i>trans</i> -5-Benzyliden-2-oxacyclopentyliden)(tetracarbonyl)-(tri- <i>p</i> -chlorphenylphosphan)wolfram (22w).....	272
5. 6. 2.	Darstellung von <i>cis</i> -Tetracarbonyl{ <i>trans</i> -5-(ferrocenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}-(trimethylphosphan)wolfram (23w)	274
5. 7.	Umsetzungen der Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)-Komplexen mit Arylsäurechloriden	276
5. 7. 1.	Allgemeine Darstellung der <i>para</i> -substituierten {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)-Komplexe	276
5. 7. 2.	Darstellung der Chrom-Komplexe (Komplexe 24cr – 34cr)	277

5. 7. 3.	Darstellung der Wolfram-Komplexe (Komplexe 24w – 33w)	304
5. 7. 4.	Darstellung von Pentacarbonyl(5- <i>p</i> -fluorbenzoyl- 2-oxacyclopentyliden)chrom (35cr) durch Esterspaltung	324
5. 8.	Darstellung 5,5-bissubstituierter Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)- Komplexe	326
5. 8. 1.	Synthese von Pentacarbonyl(5,5-diallyl- 2-oxacyclopentyliden)chrom (36cr)	326
5. 8. 2.	Synthese von Pentacarbonyl(5-methyliden- 2-oxacyclopentyliden)chrom (37cr)	328
5. 8. 3.	Diels-Alder-Reaktionen mit Pentacarbonyl(5-methyliden- 2-oxacyclopentyliden)chrom (37cr) (Komplexe 38cr und 39cr)	329
5. 9.	Darstellung von oxazyklischen Carben-Tetracarbonyl-Phosphan- Komplexen	332
5. 9. 1.	Allgemeine Darstellung der oxazyklischen Carben- Tetracarbonyl-Phosphan-Komplexe	332
5. 9. 2.	Darstellung der oxazyklischen Carben-Tetracarbonyl- Phosphan-Komplexe (Komplexe 40cr/w – 50cr)	333
5. 10.	Umsetzung von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(methoxy-phenyl-methyliden)- 2-oxacyclopentyliden}chrom (8cr) mit Alkinen	364
5. 10. 1.	Allgemeine Durchführung der Benzanellierungen	364
5. 10. 2.	Darstellung der 2,3-Dihydrobenzofurane (Verbindungen 51 – 56)	365
5. 11.	Umsetzung von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(methoxy-phenyl-methyliden)- 2-oxacyclopentyliden}chrom (8cr) und -wolfram (8w) mit Aminoalkinen	372
5. 11. 1.	Pentacarbonyl{1-diethylamino-2-(5-(methoxy-phenyl- methyliden)-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan- 1-yliden}chrom (57cr)	372
5. 11. 2.	Pentacarbonyl{1-diethylamino-2-(5-(methoxy-phenyl- methyliden)-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan- 1-yliden}wolfram (57w)	376
5. 12.	Oxidation von Pentacarbonyl{ <i>cis</i> -5-(alkoxy-phenyl-methyliden)- 2-oxacyclopentyliden}wolfram-Komplexen mit Cerammoniumnitrat	380

5. 12. 1. Darstellung der Lactone (Verbindungen 58 – 60).....	380
5. 13. Umsetzung von {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (24cr) und -wolfram (24w) mit Aminoalkinen	386
5. 13. 1. Pentacarbonyl{1-diethylamino- <i>cis</i> -2-(<i>cis</i> -5-(benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan-1-yliden}chrom (61cr).....	386
5. 13. 2. Pentacarbonyl{1-diethylamino- <i>cis</i> -2-(<i>cis</i> -5-(benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan-1-yliden}wolfram (61w).....	388
5. 14. Oxidation von {5-(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (24cr) mit Cerammoniumnitrat	390
5. 14. 1. α -(Benzoyloxy-phenyl-methyliden)- γ -butyrolacton (62).....	390
5. 15. Umsetzung von 5-Benzoyl-2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (4cr) und -wolfram (4w) mit Aminoalkinen	392
5. 15. 1. Pentacarbonyl{1-diethylamino- <i>cis</i> -2-(5-benzoyl-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan-1-yliden}chrom (63cr)	392
5. 15. 2. Pentacarbonyl{1-diethylamino- <i>cis</i> -2-(5-benzoyl-2-oxacyclopent-1-yliden)-propan-1-yliden}wolfram (63w)	394
5. 16. Umsetzungen im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber Nukleophilen	396
5. 16. 1. Pentacarbonyl(2,5-diazacyclopentyliden)chrom (64cr)	396
5. 16. 2. {5-(<i>n</i> -Butyl-phenyl-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (65cr)	397
5. 16. 3. { <i>cis</i> -5-(<i>p</i> - <i>t</i> -Butylphenyl-methoxy-methyliden)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (66cr)	400
5. 16. 4. Bis{5-benzoyl-2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom}sulfon (67cr)	402
5. 16. 5. {5-(<i>n</i> -Butyl-phenyl-methyl)-2-oxacyclopentyliden}(pentacarbonyl)chrom (68cr)	404
5. 16. 6. Umsetzung von <i>trans</i> -5-Benzyliden-2-oxacyclopentyliden(pentacarbonyl)chrom (3cr) mit <i>t</i> -Butyllithium (Komplexe 69cr und 70cr).....	406

5. 17. Aminolyse von Oxazyklen und deren weitere Umsetzungen	409
5. 17. 1. Unsubstituierte 2-Azacyclopentyliden- (pentacarbonyl)-	
Komplexe (Komplexe 71cr und 71w)	409
5. 17. 2. 2-Azacyclopentyliden(tetracarbonyl)phosphan-Komplexe	
(Komplexe 72cr und 73w)	412
5. 17. 3. Methylierung dcr 2-Azacyclopentyliden(pentacarbonyl)-	
Komplexe (Komplexe 74cr und 74w)	416
5. 17. 4. Aminolyse α -bissubstituierter zyklischer Carben-Komplexe	
(Komplexe 75cr und 76cr)	420
5. 17. 5. Aminolyse zyklischer Carben-Komplexe mit exozyklischer	
Doppelbindung (Komplexe 77cr, 78cr, 78w und 79w, 80w)	424
5. 17. 6. Alkylierung der α -bissubstituierten zyklischen	
Aminocarben-Komplexe (Komplexe 81cr und 82cr)	438
5. 17. 7. Alkylierung der zyklischer Aminocarben-Komplexe mit	
exozyklischer Doppelbindung (Komplexe 83cr – 89cr)	442
5. 18. Direkte Darstellung zyklischer Aminocarben-Komplexe durch	
Umsetzung von Kalium(pentacarbonyl)chromat mit Pyrrolidonen	457
5. 18. 1. Darstellung von Pentacarbonyl(<i>N</i> -methyl-	
2-azacyclopentyliden)chrom (74cr) aus	
Kalium(pentacarbonyl)chromat und <i>N</i> -Methylpyrrolidon	457
5. 18. 2. Darstellung von <i>N</i> -(2-Phenyleth-1-yl)pyrrolidon (90)	458
5. 18. 3. Alkylsubstitutionen am Pyrrolidon-C3	
(Verbindungen 91 – 97)	460
5. 18. 4. Umsetzung von <i>N</i> -Methylpyrrolidon mit Benzaldehyd und	
Ketonen (Verbindungen 98 – 101)	468
5. 18. 5. Pyrrolidon-Derivate mit exozyklischer Doppelbindung	
(Verbindungen 102 und 103)	476
5. 18. 6. Darstellung von 3-Benzoyl- <i>N</i> -methylpyrrolidon (104) durch	
Umsetzung von <i>N</i> -Methylpyrrolidon mit Benzoylcyanid	482
5. 18. 7. Umsetzung der Pyrrolidon-Derivate mit	
Kalium(pentacarbonyl)chromat	
(Komplexe 105cr – 108cr und Komplex 83cr)	484
5. 19. Reaktionen von Carben-Komplexen mit Pyrrolidon-Derivaten	493

5. 19. 1. Darstellung von Pentacarbonyl{5-(methoxy-phenyl-methyliden)- <i>N</i> -methyl-2-azacyclopentyliden}wolfram (87w) durch Insertion von <i>N</i> -Methylpyrrolidon	493
5. 19. 2. Kondensation von Pentacarbonyl(methoxy-methyl-carben)-Komplexen mit Pyrrolidon-Derivaten (Komplexe 109cr/w und 110cr/w)	496
5. 19. 3. Kondensation zyklischer Carben-Komplexe mit Pyrrolidon-Derivaten (Komplexe 111cr/w und 112cr/w).....	504
5. 19. 4. Umsetzungen von zyklischer Carben-Komplexe mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid (Komplexe 113cr, 114cr und 113w)	512
6. Anhang	523
6. 1. Abkürzungsverzeichnis	523
6. 2. Festkörperstrukturdaten.....	525
6. 2. 1. Mess- und Zelldaten	526
6. 2. 2. Strukturdaten	529
7. Zusammenfassung.....	557
7. 1. Synthese oxazyklischer Carben-Komplexe.....	557
7. 2. Reaktivität oxazyklischer Carben-Komplexe.....	559
7. 3. Synthese azazyklischer Carben-Komplexe	562
7. 4. Reaktionen azazyklischer Carben-Komplexe	564
7. 5. Alternative Synthesewege für azazyklische Carben-Komplexe	566
8. Literaturverzeichnis	569
9. Verbindungsübersicht	579
9. 1. Oxazyklen.....	579
9. 2. Azazyklen.....	582
10. Danksagung.....	585