

**Zur Reaktivität der invers-polarisierten
Phosphaalkene
 $RP=C(NMe_2)_2$ (R = *t*-Bu, Me₃Si, H)
gegenüber
Übergangsmetallcarben-Komplexen**

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Marco Meyer
aus Hiddenhausen

Bielefeld 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

Datum der mündlichen Prüfung : 12.12.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 2000 bis August 2003 im Arbeitskreis von Prof. Dr. L. Weber an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. L. Weber.** für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung, für seine intensive Betreuung, für die hilfreichen Diskussionen und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Weiterhin bedanken darf ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Jutzi für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gilt Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. P. Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. M. Letzel für die Messung der Massenspektren sowie Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises *ACII* Stefan Kleinebekel, Lars Pumpenmeier, Markus Schnieder, Matthias H. Scheffer, Stefan Uthmann, Gottfried Dembeck, Michaela Schimmel, Henning B. Wartig, Andreas Rausch, Michaela Barlmeyer-Hülsmann, Ulrich Lassahn, Jens Krümberg, Imme Domke, Gabriel Noweski und auch den Mitarbeitern der *ACIII* für zahlreiche Anregungen, Hilfestellungen und ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Ebenfalls möchte ich Sven Weigelt und Sandra Heinze für die im Rahmen ihrer sechswöchigen Praktika geleisteten Arbeit danken.

Nicht zu vergessen ist ein dickes Dankeschön an alle Freunde und Bekannte, denen ich ausserhalb der Chemie viel zu verdanken habe.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Freundin Silke für den stetigen Rückhalt und die vielen aufmunternden Worte während des Anfertigens dieser Arbeit.

Zu guter Letzt aber von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, Siegmund und Gertrud, für all die Unterstützung die Sie mir im Laufe meines Studiums gegeben haben. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke.

Liste benutzter Abkürzungen

δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
Δ	thermische Behandlung
λ^x	Zahl der an der Bindung beteiligten Valenzelektronen
σ^x	Koordinationszahl
ρ	Schaukelschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Schwingungswellenzahl [cm^{-1}] (IR-Spektroskopie)
ν	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl-Rest
Ans	$\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$
Ar	Aryl
av.	average (dt. Durchschnitt)
ax	axial
br	breit
ber.	berechneter Wert (Elementaranalyse)
bzw.	beziehungsweise
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Cyclopentadienyl-Ligand
$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand
COD	1,5- <i>Cyclo</i> octadien
COT	<i>Cyclo</i> octatetraen
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DME	Dimethoxyethan
EI	Elektronenstoßionisation
eq	äquatorial
Et	Ethylgruppe
Et_2O	Diethylether
g	Gramm
gef.	gefundenener Wert (Elementaranalyse)
h	Stunden
Hz	Hertz
int.	Intensität
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Stellung am Aryl-Ring

IR	infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
<i>m</i>	meta-Stellung am Aryl-Ring
m	mittelstark (IR-Spektroskopie)
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
M ⁺	Molekül-Ion
Me	Methylgruppe
Mes	Mesityl = 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
Mes*	Supermesityl = 2,4,6- <i>t</i> -Bu ₃ C ₆ H ₂
MS	Massenspektrum
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung (im Massenspektrum)
NMR	nuclear magnetic resonance
Np	<i>Neopentyl</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Stellung am Aryl-Ring
<i>p</i>	<i>para</i> -Stellung am Aryl-Ring
Ph	Phenylgruppe
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)
R	organischer Rest
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
Sdp.	Siedepunkt
st	stark (IR-Spektroskopie)
sst	sehr stark (IR-Spektroskopie)
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
V	Volumen der Elementarzelle
Verb.	Verbindung
xs	excess (dt. Überschuß)
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
1. Niederkoordinierte Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme	1
1.1 Synthese von Phosphaalkenen	2
1.1.1 Eliminierung	2
1.1.2 Kondensation	2
1.1.3 Kondensation und 1,3-silatropie Umlagerung	3
1.1.4 Addition und 1,3-silatropie Umlagerung	4
1.2 Struktur und Reaktivität von Phosphaalkenen	4
1.2.1 Reaktionen an der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung	5
1.2.2 Reaktionen am Phosphoratom	6
1.2.3 Reaktionen an der Peripherie des Moleküls	7
1.3 Invers-polarisierte Phosphaalkene	7
2. Übergangsmetallcarbenkomplexe	9
2.1 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen	10
2.1.1 Addition an Metallcarbonyle	10
2.1.2 Addition von Alkoholen an Isonitrilkomplexe	10
2.1.3 Darstellung aus Übergangsmetallkomplexen und Immoniumsalzen	11
2.1.4 Darstellung aus Übergangsmetallkomplexen und freien Carbenen	11
2.2 Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen	11
2.2.1 Reaktion mit Nucleophilen	11
2.2.2 Insertion	12
2.2.3 Reaktionen in der Carbenseitenkette	13
2.2.4 Fischer-Carbenkomplexe in der organischen Synthese	13
2.3 Synthese von Schrock-Carbenkomplexen	14
2.3.1 Darstellung aus Alkyldinkomplexen durch Protonierung	14
2.3.2 Darstellung aus Alkylkomplexen durch Deprotonierung	15
2.3.3 Darstellung durch Carbenübertragung auf einen Metall-Komplex	16
2.3.4 Darstellung aus Metallacyclobutanen	16
2.4 Reaktivität von Schrock-Carbenkomplexen	17
2.4.1 Reaktion mit Elektrophilen	18

2.4.2	Reaktion von Schrock-Carbenkomplexen mit Alkenen	18
2.4.3	Reaktion als Methylentransfer-Reagenz	19
2.4.4	Anwendung in der Synthese-Chemie	19
2.5	Synthese von Rutheniumcarbenkomplexen des Grubbs-Typs	21
2.5.1	Diazoalkane in der Synthese von Rutheniumcarbenkomplexen.....	22
2.5.2	Darstellung mit Hilfe geminaler Dihalogenide	22
2.5.3	Darstellung mit Alkinderivaten	22
2.6	Reaktivität von Rutheniumcarbenkomplexen des Grubbs-Typs	23
2.6.1	Grubbs-Komplexe in der Ringschlußmetathese (RCM).....	24
2.6.2	Grubbs-Komplexe in der Ringöffnungsmetathese (ROM)	25
2.6.3	Grubbs-Komplexe in der Ringöffnungsmetathese Polymerization (ROMP)	26
2.6.4	Grubbs-Komplexe in der acyclischen Dienmetathese- Polymerization (ADMET)	27
2.6.5	Grubbs-Komplexe in der Kreuzmetathese (CM).....	28
B. Aufgabenstellung		29
C. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse.....		32
1.	Darstellung der Carbenkomplexe	32
1.1	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ 2b	32
1.2	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 31	33
1.3	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{-C}_5\text{H}_9)]$ 33	34
1.4	Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ 37	35
2.	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ (1a: M = Cr, 1b: M = W) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: R = t-Bu, 4: Me}_3\text{Si}, 5a: R = H)	37
2.1	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 1a mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 3	37
2.2	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 2a mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 3	40
2.3	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 1a mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 4	41
2.4	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 2a mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 4	44
2.5	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 1a und $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 2a mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	46

3.	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ar}]$ (2b: $\text{Ar} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$, 2c: $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R} = \text{H}$, 5b: $\text{R} = \text{D}$)	47
3.1	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ 2b mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 3	47
3.2	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ 2b mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 4	47
3.3	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ 2b mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	51
3.4	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ 2c mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 3	52
3.5	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ 2c mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 4	56
3.6	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ 2c mit $\text{DP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5b	58
3.7	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ 17 mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 4	59
3.8	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ 17 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	63
3.9	Diskussion	64
4.	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ (20a: $\text{M} = \text{Cr}$, 20b: $\text{M} = \text{W}$) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R} = \text{H}$)	70
4.1	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ 20a mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	70
4.2	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ 20b mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	70
4.3	Diskussion	71
5.	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}']$ [21: $\text{M} = \text{W}$, $\text{R}' = -\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})$, 22: $\text{R}' = -\text{C}\equiv\text{CPh}$; 23: $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R}' = -\text{CH}=\text{OEtPh}$] mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R} = \text{H}$)	73
5.1	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})]$ 21 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	73
5.2	Diskussion	74
5.3	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ 22 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	75
5.4	Diskussion	75

5.5	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 23 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$).....	76
5.6	Diskussion.....	77
6.	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R}^1)\text{OR}^2]$ (24: $\text{R}^1 = c\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; 26: $\text{R}^1 = c\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Et}$; 28: $\text{R}^1 = c\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$; 30: $\text{R}^1 = c\text{-C}_5\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) mit den Phosphaalkenen $\text{R}^3\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R}^3 = \text{H}$, 5b: $\text{R}^3 = \text{D}$)	78
6.1	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})(c\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 24 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$).....	78
6.2	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(c\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 26 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$).....	80
6.3	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(c\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 28 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$).....	83
6.4	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(c\text{-C}_5\text{H}_9)]$ 30 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$, 5b : $\text{R} = \text{D}$).....	86
6.5	Diskussion.....	89
7.	Reaktionen von cyclischen Carbenkomplexen mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R} = \text{H}$).....	94
7.1	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCHRCH}_2\text{CH}_2)$ (33 : $\text{R} = \text{H}$, 34 : $\text{R} = \text{Me}$) mit den Phosphaalkenen $\text{R}^2\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R}^2 = \text{H}$).....	94
7.2	Diskussion.....	94
8.	Reaktionen von verschiedenen Übergangsmetallcarbenruthenium und -eisen-Komplexen mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a: $\text{R} = \text{H}$)	96
8.1	Reaktion von $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ 35 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$).....	96
8.2	Reaktion von $[\text{Ru}\{\text{=COCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ 36 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	97
8.3	Reaktion von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ 37 den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : $\text{R} = t\text{-Bu}$, 4 : $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, 5a : $\text{R} = \text{H}$)	97

8.4	Reaktion von $[(C_5Me_5)(CO)_2Fe=C(OMe)Ans][CF_3SO_3]$ 39 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : R = H)	100
8.5	Diskussion.....	101

D. Experimenteller Teil.....103

1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	103
2	Spektroskopische Methoden.....	103
3	Ausgangsverbindungen.....	105
4	Versuchsbeschreibungen.....	108
4.1	Darstellung von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ 2b	108
4.2	Darstellung von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(\textit{c}\text{-}C_3H_5)]$ 28	109
4.3	Darstellung von $[(CO)_5W=C(OEt)(\textit{c}\text{-}C_5H_9)]$ 30	109
4.4	Darstellung von $[(PPh_3)_2(\eta^5\text{-}C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ 37	110
4.5	Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Ph]$ 1a mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	111
4.6	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Ph]$ 2a mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	112
4.7	Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Ph]$ 1a mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	114
4.8	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Ph]$ 2a mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	115
4.9	Reaktion von $[(CO)_5M=C(OEt)Ph]$ (1a : M = Cr, 2a : M = W) mit HP=C(NMe ₂) ₂ 5a	116
4.10	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ 2b mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	116
4.11	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ 2b mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	116
4.12	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ 2b mit HP=C(NMe ₂) ₂ 5a	118
4.13	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]$ 2c mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	118
4.14	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]$ 2c mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	120
4.15	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]$ 2c mit DP=C(NMe ₂) ₂ 5b	121
4.16	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(2-MeOC_6H_4)]$ 17 mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	122
4.17	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(2-MeOC_6H_4)]$ 17 mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	122
4.18	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(2-MeOC_6H_4)]$ 17 mit HP=C(NMe ₂) ₂ 5a	124
4.19	Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Me]$ 20a mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : H)	124
4.20	Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Me]$ 20b mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : H)	124

4.21	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})]$ 21 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	125
4.22	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})]$ 21 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	125
4.23	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ 22 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si)	126
4.24	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ 22 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	126
4.25	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 23 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	126
4.26	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ 23 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	127
4.27	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 24 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	127
4.28	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 24 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	127
4.29	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 26 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	128
4.30	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 26 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	128
4.31	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 28 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	129
4.32	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{C-C}_3\text{H}_5)]$ 28 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	129
4.33	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{C-C}_5\text{H}_9)]$ 30 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	130
4.34	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{C-C}_5\text{H}_9)]$ 30 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	131
4.35	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{C-C}_5\text{H}_9)]$ 30 mit $\text{DP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5b	132
4.36	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ 33 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	132
4.37	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ 33 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	132
4.38	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCHMeCH}_2\text{CH}_2)]$ 34 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si).....	133
4.39	Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCHMeCH}_2\text{CH}_2)]$ 34 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ 5a	133
4.40	Reaktion von $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ 35 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : R = H).....	133
4.41	Reaktion von $[\text{Ru}\{\text{=COCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ 36 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : R = H)	134
4.42	Reaktion von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ 37 mit <i>t</i> -BuP=C(NMe ₂) ₂ 3	134
4.43	Reaktion von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ 37 mit Me ₃ SiP=C(NMe ₂) ₂ 4	134

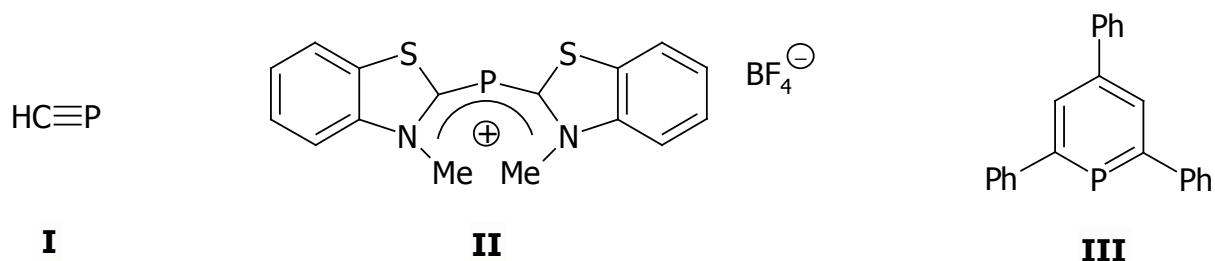
4.44	Reaktion von $[(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ 37 mit $HP=C(NMe_2)_2$ 5a	136
4.45	Reaktion von $[(C_5Me_5)(CO)_2Fe=C(OMe)Ans][CF_3SO_3]$ 39 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3 : R = <i>t</i> -Bu, 4 : R = Me ₃ Si, 5a : R = H)	136
<i>E. Zusammenfassung</i>		137
<i>F. Literatur</i>		148

A. Einleitung

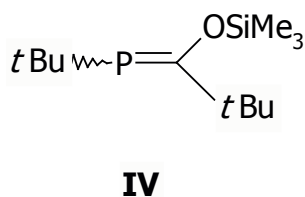
1. Niederkoordinierte Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme

Das erste in der Literatur beschriebene Beispiel für diese Stoffklasse war das Phosphaacetylen **I**. Es wurde im Jahre 1961 von *Gier* bei tiefen Temperaturen synthetisiert und auch untersucht.^[1] Dieses Molekül stand im Widerspruch zu der von *Pfitzer* und *Mulliken* aufgestellten Doppelbindungsregel, welche stabile (p-p) π -Bindungen ab der dritten Periode nicht mehr gestattet. Nachdem die erste Ausnahme dieser Regel bei den Elementen der 15. Gruppe gefunden wurde, intensivierten sich die Forschungsbemühungen auf dem Gebiet der Phosphor-Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen.

1964 synthetisierten dann *Dimroth* und *Hoffmann* das Phosphamethincyanin-Kation **II**.^[2] Damit isolierten sie die erste bei Raumtemperatur stabile Spezies mit einem zweifachkoordinierten, trivalenten Phosphoratom ($\sigma^2\text{-}\lambda^3\text{-P}$). Ein neutrales Molekül mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung wurde 1966 von *Märkl* in Form des 2,4,6-Triphenylphosphabenzol **III** realisiert.^[3]



Becker et al. publizierten im Jahre 1976 das erste Phosphaalken **IV** mit einer lokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung.^[4]



Bei der Darstellung solcher P=C-Systeme benutzt man zwei grundlegende Strategien, um die Mehrfachbindung zu stabilisieren. Entweder man erhöht ihr thermodynamische Stabilität

durch den Einbau der (p-p) π -Bindung in ein resonanzstabilisiertes System, wie es im Beispiel **III** der Fall ist, oder man stabilisiert das System kinetisch, indem man es durch sterisch-anspruchsvolle Substituenten vor einer möglichen Dimerisierung schützt (Beispiel **IV**).

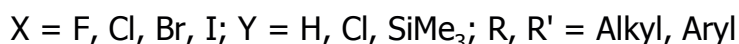
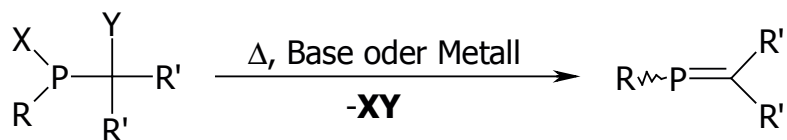
Mit Hilfe dieser beiden „Kunstgriffe“ gelang die Synthese weiterer bei Raumtemperatur isolierbarer Phosphaalkene und Phosphaalkine. ^[5, 6]

1.1 Synthese von Phosphaalkenen

Phosphaalkene lassen sich auf verschiedenen Syntheserouten erhalten. Um einen Einblick zu bekommen, werden hier die gebräuchlichsten Wege kurz erläutert. ^[7, 8, 9]

1.1.1 Eliminierung

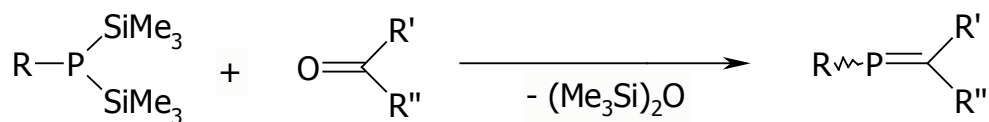
Wie auch in der Olefinchemie angewandt, lassen sich Phosphaalkene durch 1,2-Eliminierung von thermodynamisch stabilen Molekülen **XY** aus entsprechenden Vorläufer-Phosphanen darstellen. Die Eliminierung kann durch ein Metall, eine Base oder auf thermischem Wege induziert werden. ^[10, 11, 12, 13, 14]



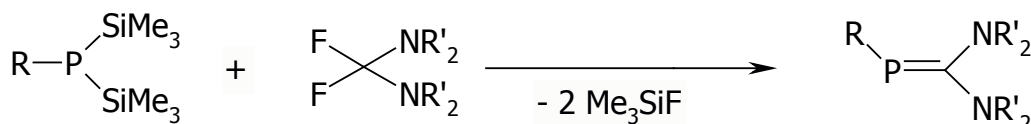
1.1.2 Kondensation

Eine weitere Methode ist die Synthese durch Kondensation von Disilylphosphanen mit Carbonylverbindungen unter Abspaltung von Disiloxan. ^[15]

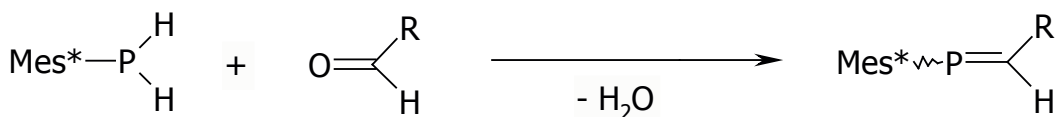
Andere Wege verlaufen unter Abspaltung von Halogensilanen und Wasser. ^[16, 17]



R = Alkyl, Aryl;
R' = H; R'' = NMe₂, Ph

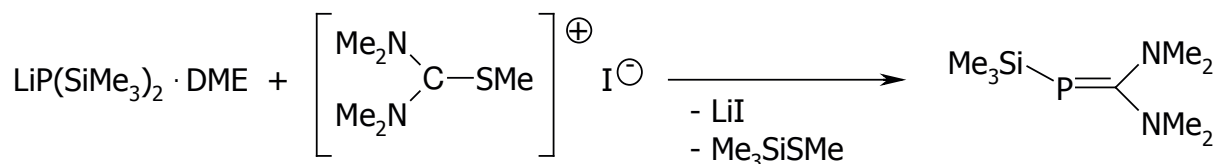


R' = Me, Et



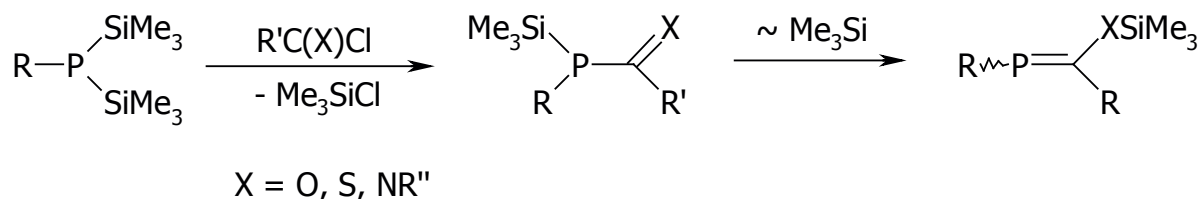
R = Me, Ph

Die oft angewandte Darstellung von Bis(dimethylamino)methylen(trimethylsilyl)phosphan aus $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CSMe}]\text{I}$ in DME erfolgt unter Eliminierung von Lithiumiodid und Me_3SiSMe .^[18]



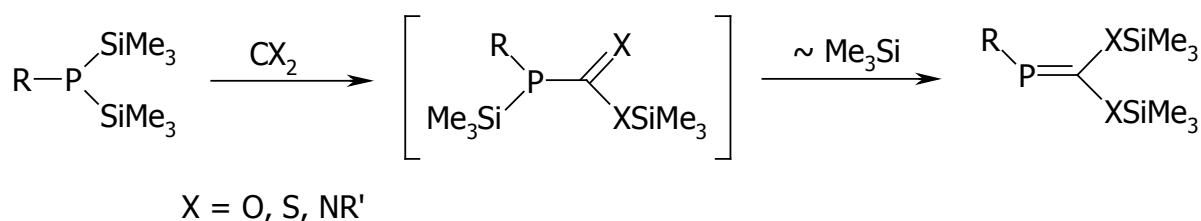
1.1.3 Kondensation und 1,3-silatropie Umlagerung

Bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Disilylphosphanen entsteht zwischenzeitlich ein P-silyliertes Acylphosphan, welches unter 1,3-silatropie Umlagerung das entsprechende Phosphaalken bildet.^[6, 19, 20, 21] Die thermodynamische Triebkraft für den zweiten Schritt der Reaktion ist dabei die Bildung einer energetisch günstigen Element-Silicium-Einfachbindung.



1.1.4 Addition und 1,3-silatropie Umlagerung

Eine 1,3-silatropie Umlagerung ist auch der zweite Reaktionsschritt bei einer anderen Darstellungsart von Phosphaalkenen. Diese beginnt mit der Insertion von Heterocumulenen (CS_2 , CO_2 , Carbodiimide) in die Phosphor-Silicium-Bindung unter Bildung der instabilen Acylsilylphosphane. Der Aufbau des Phosphaalken-Gerüsts wird anschließend durch die folgende Umlagerung vervollständigt.^[22, 23]



1.2 Struktur und Reaktivität von Phosphaalkenen

Die Phosphaalkene stellen eine Molekülgruppe mit mehreren reaktiven Zentren in enger Nachbarschaft dar. Eine große Zahl von Reaktionen, die mit ihnen möglich sind, finden an der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung statt. Vergleicht man die Rotationsbarrieren um die Bindungsachsen einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung (42-45 kcal/mol) mit der einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (62-65 kcal/mol), so sind erstere um ca. 20 kcal/mol weniger stabil. Dies spiegelt sich dann in der hohen Di- und Oligomerisierungstendenz solcher Verbindungen wieder.^[24]

Die aus zahlreichen Röntgenstrukturanalysen gewonnenen Werte für die Längen von Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen im Bereich von 1.64-1.71 Å. Sie sind damit gegenüber Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.85 Å) deutlich verkürzt.^[8]

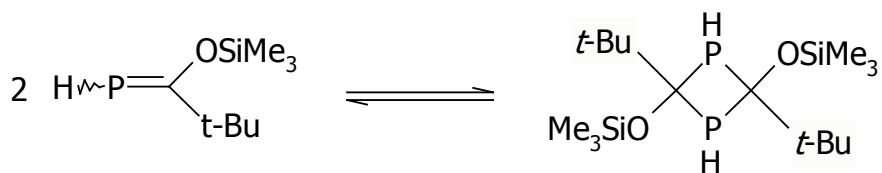
Diese Erkenntnisse und die Energiebarrieren für die Rotation belegen das Vorhandensein von (p-p) π -Wechselwirkungen im Bindungsmodell.^[25]

Um die Reaktionsverläufe annähernd beschreiben zu können bedient man sich oft der Grenzorbitaltheorie unter Verwendung von HOMO/LUMO-Berechnungen. Solche Berechnungen, wie auch spektroskopische Daten zeigen, daß das π - als auch das σ -Orbital das HOMO im Molekül bilden können.^[26] Im Beispiel des Phosphaethen wird das HOMO vom π -Orbital (-10.70 eV) gebildet und das σ -Orbital (nichtbindendes Elektronenpaar) ist nur um 0.4 eV energieärmer. Hieraus läßt sich die hohe Tendenz ableiten, daß das freie Elektronenpaar bei Reaktionen an der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung mit einbezogen werden kann. Betrachtet man organisch-substituierte Phosphaalkene so ist bei ihnen häufig das π -Orbital das HOMO, wie man es auch von Olefinen kennt. Aus dieser Analogie und der Erkenntnis, daß in Phosphaalkenen, aufgrund des geringen Elektronegativitätsunterschiede, nur eine schwache Polarität in der Bindung besteht ($P^{\delta+}=C^{\delta-}$), läßt sich eine Vielzahl chemischer Reaktionsmöglichkeiten ableiten.

1.2.1 Reaktionen an der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung

1.2.1.1 Cycloadditionen

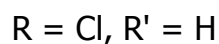
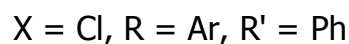
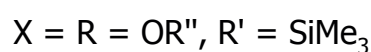
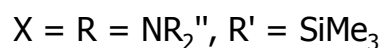
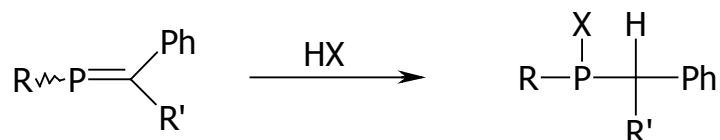
Der Literatur ist eine Vielzahl von [2+n]-Cycloadditionen an die π -Bindung bekannt.^[27] Zum einen besteht die Möglichkeit der Umsetzung mit Schwefel oder Selen wobei eine [2+1]-Cycloaddition abläuft.^[27] Desweiteren ist auch die [2+2]-Selbstaddition ein möglicher Reaktionsweg. Unter Einfluß von Licht oder thermischer Energie erhält man hierbei durch Kopf-Schwanz-Addition ein 1,3-Diphosphetan.^[28]



Läßt man Phosphaalkene mit 1,3-Dipolen reagieren, so vollzieht sich eine [2+3]-Cycloaddition unter Ausbildung von fünfgliedrigen Heterocyclen.^[29, 30] Bei Diels-Alder-Reaktionen dagegen erhält man sechsgliedrige Ringsysteme.^[31]

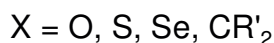
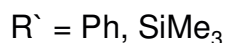
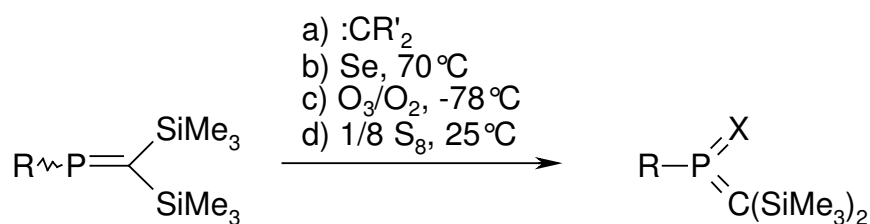
1.2.1.2 Addition protischer Verbindungen

Bei der Addition von Halogenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen entstehen aufgrund ihrer Polarität solche Produkte, bei denen das Proton am Kohlenstoffatom und der negativpolarisierte Rest am Phosphoratom addiert.^[6, 11, 32]



1.2.2 Reaktionen am Phosphoratom

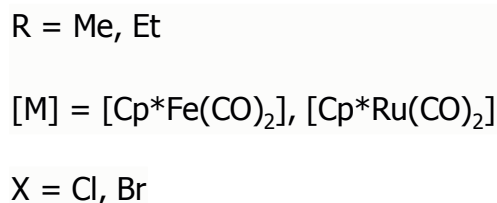
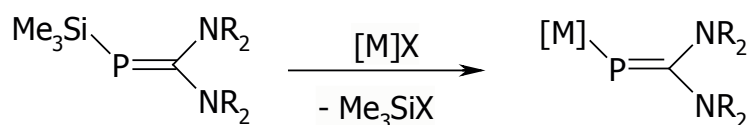
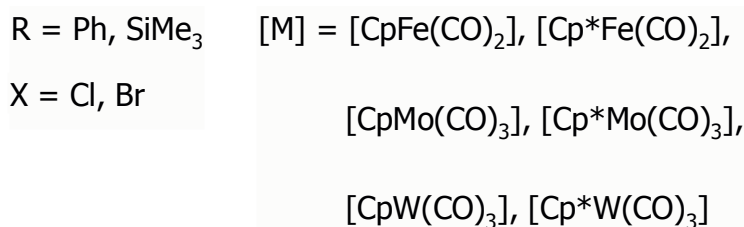
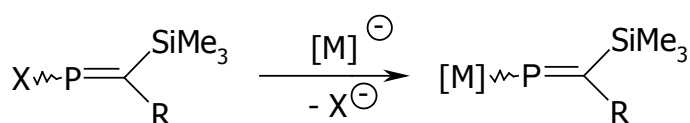
Bei der oxidativen Addition von Ozon, Schwefel, Selen^[33] oder auch Carbenen^[34] erfolgt die Reaktion unter Erhalt der Doppelbindung im Phosphaalken. Bei diesem Reaktionstypus wandelt man ein σ^2, λ^3 -Methylenphosphan in ein σ^3, λ^5 -Phosphoran um.



1.2.3 Reaktionen an der Peripherie des Moleküls

Wenn das Phosphoratom des Phosphaalkens einen Halogen- oder Silyl-Substituenten trägt läßt sich das Molekül mit einer Vielzahl von Nucleophilen und Elektrophilen funktionalisieren.^[35, 36]

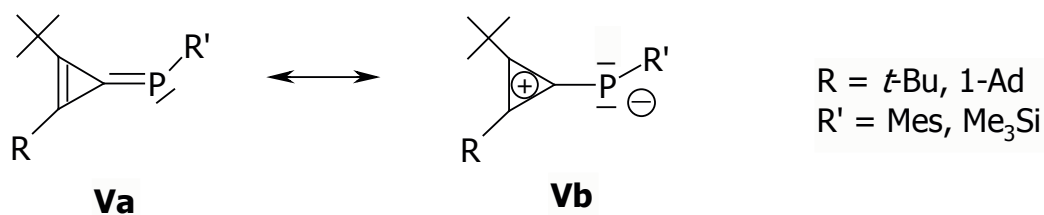
Synthetisch wichtige Produkte solcher Umsetzung sind die P-Metallo-Phosphaalkene.^[37]



1.3 Invers-polarisierte Phosphaalkene

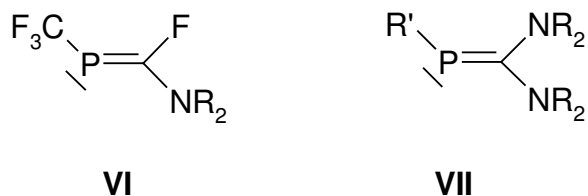
Für den Großteil der bekannten Phosphaalkene läßt sich die Bindungspolarität durch folgende Symbolik darstellen: P^{δ+}C^{δ-}. Dies ergibt sich aus der Pauling'schen Elektronegativitätsskala (2.8 für Kohlenstoff [C_{sp}²] und 2.1 für Phosphor).

Im Gegensatz dazu hat man beispielweise bei den Phosphatrimulenen **Va-b** eine inverse Polarität der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung (P^{δ-}C^{δ+}).^[38]



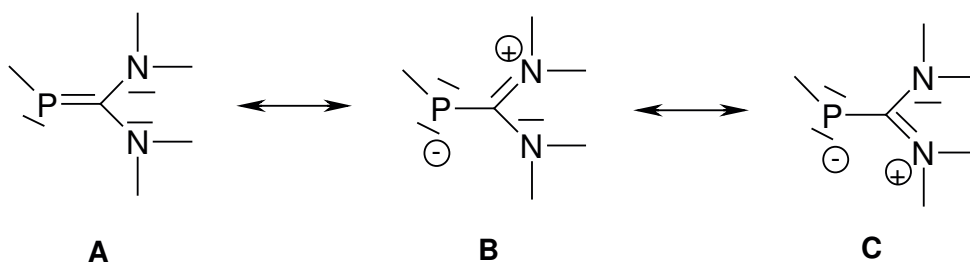
Begründet werden kann dieses Verhalten mit der Hückelaromatizität der Cyclopropenium-Einheit.

Eine inverse Elektronenverteilung wird auch bei weiteren Phosphaalkenen (**VI** und **VII**) beobachtet.^[16, 18, 40, 41]

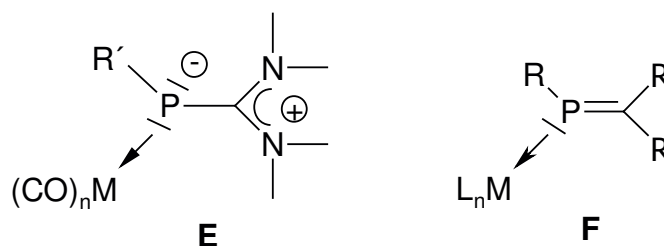


$R = \text{Me, Et}$
 $R' = \text{H, SiMe}_3, [\text{CpM}(\text{CO})_2]$
 $M = \text{Fe, Ru}$

Im Gegensatz zu den Phosphatridfulvenen erreicht man die Polaritätsumkehr in diesem Fall durch die Einführung von einer oder zwei Dialkylaminofunktionen am Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Von den freien Elektronenpaaren am Stickstoffatom wird Elektronendichte in die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung delokalisiert und man erhält so eine negative Polarisierung am Phosphoratom. Diese Situation läßt sich durch die mesomeren Grenzstrukturen **A-C** beschreiben.



Die auftretenden zwitterionischen Strukturen **B-C** können durch Komplexbildung mit 16-VE-Metallfragmenten stabilisiert werden **E**.^[39, 42]



Der Unterschied zu einem normal-polarisierten Phosphaalken-Komplex **F**^[43] liegt darin, daß die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung in **E** zu einer Einfachbindung aufgeweitet ist.^[42]

2. Übergangsmetallcarbenkomplexe

Enthalten Verbindungen eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung so werden sie als Metallcarbenkomplexe bezeichnet.^[44] Wenn das Metall dabei in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt und der daran gebundene Carbenkohlenstoff nur mit H-Atomen oder organischen Resten substituiert ist, spricht man von Metall-Alkyliden- bzw. Schrock-Carbenkomplexen. Der Komplex hat dann nucleophile Eigenschaften und zeigt eine den Phosphoryliden analoge Chemie.^[45]

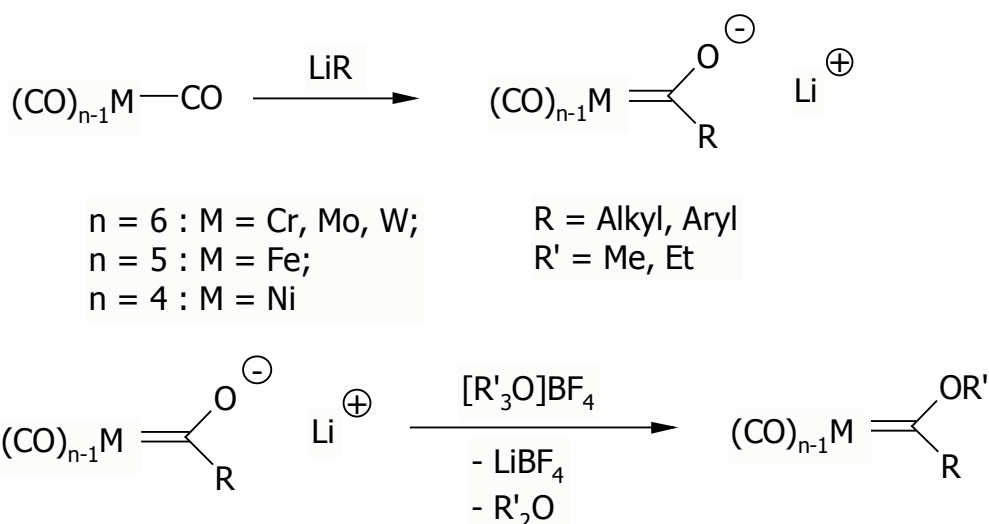
Sind dagegen ein oder zwei Heteroatome am Carbenkohlenstoff gebunden und befindet sich das Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe, so handelt es sich um Fischer-Carbenkomplexe. Der Carbenligand besitzt dabei elektrophilen Charakter.

Diese Stoffklasse wurde 1964 zum ersten Mal von *Fischer* und *Maasböl* durch die Umsetzung von Hexacarbonylwolfram mit Phenyl- bzw. Methyllithium und nachfolgender Alkylierung mit Meerweinsalzen synthetisiert.^[46] Seit ihrer Entdeckung sind bis jetzt einige hundert Fischer-Carbenkomplexe synthetisiert und isoliert worden. Auch heute noch besteht ein reges Interesse an ihnen, da sie sich aufgrund ihrer katalytischen Reaktivität zu einem bedeutenden Werkzeug in der Organischen Chemie entwickelt haben.^[47]

2.1 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

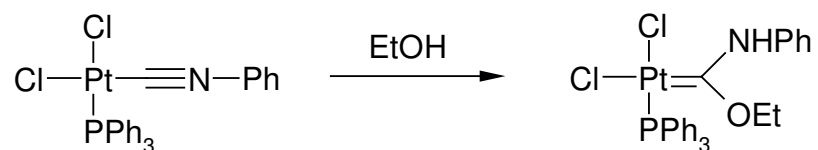
2.1.1 Addition an Metallcarbonyle

Die von *Fischer* entwickelte Syntheseroute, die auf der Abfolge nucleophiler und elektrophiler Additionen an Metallcarbonyle beruht, erweist sich auch heute noch als der effizienteste Zugang zu dieser Stoffklasse. Die hierdurch dargestellten Carbenkomplexe erhält man in hohen Ausbeuten und durch das weite, zur Verfügung stehende Spektrum an Lithiumorganylanen und Alkylierungsmitteln läßt sich eine Vielzahl verschiedenster Komplexe darstellen.^[44, 48]



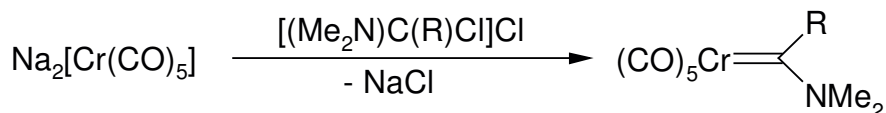
2.1.2 Addition von Alkoholen an Isonitrilkomplexe

Eine weitere Darstellungsmethode dieser Stoffklasse beruht auf der Addition von Alkoholen an Isonitrilkomplexe.^[49]



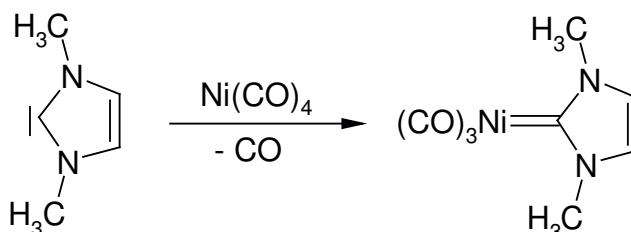
2.1.3 Darstellung aus Übergangsmetallkomplexen und Immoniumsalzen

Um Amino-substituierte Carbenkomplexe zu erhalten, setzt man neutrale oder anionische Metallkomplexe mit Immoniumsalzen des Typs $[(\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{R})\text{Cl}]\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{NMe}_2$) um.^[50]



2.1.4 Darstellung aus Übergangsmetallkomplexen und freien Carbenen

Bringt man vom Imidazol abgeleitete Carbene^[51] mit Metallcarbonylen zur Reaktion, so bilden sich unter Abspaltung von Kohlenmonoxid cyclische Bisaminocarbenkomplexe.^[52]



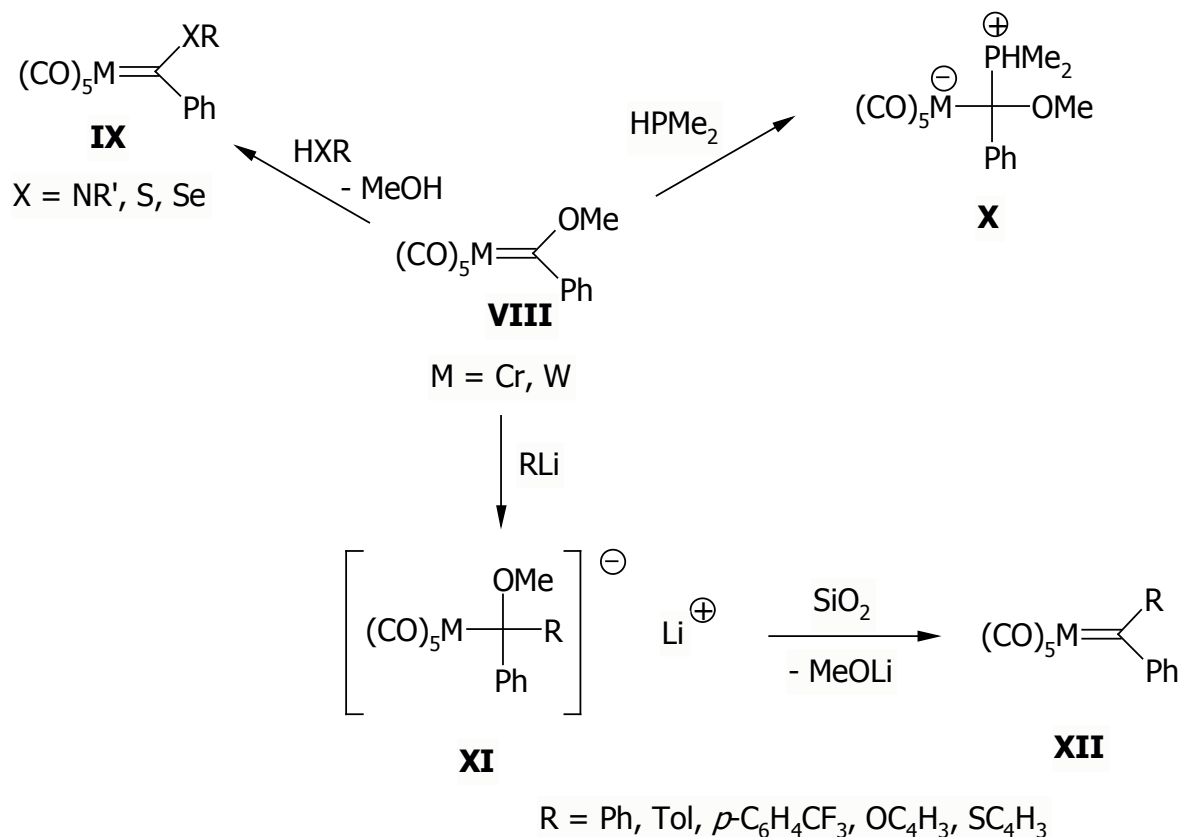
2.2 Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen

2.2.1 Reaktion mit Nucleophilen

Nach der Isolobal-Beziehung können Pentacarbonyl(alkoxy)carbenkomplexe formell als metallorganische Esteranaloga aufgefaßt werden. Genau wie diese reagieren sie mit Aminen,^[53] Thiolen^[54] oder Selenolen^[55] unter Substitution ihrer Alkoxyfunktion.

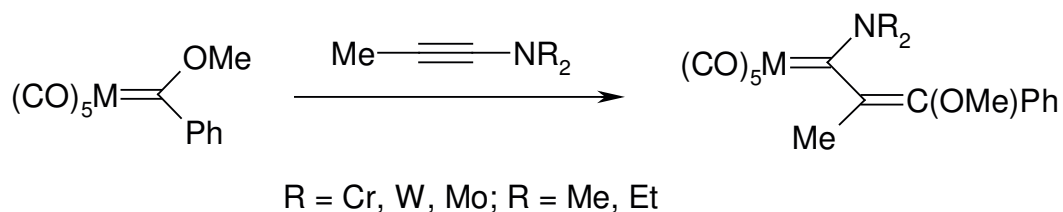
Bei der Reaktion mit Phosphanen erhält man Ylidkomplexe^[56] und mit Organolithium-Verbindungen bilden sich bei tiefen Temperaturen Alkylcarbonylmetallate.^[57a] Diese Salze **XI** lassen sich in C,H-substituierte Carbenkomplexe überführen, wenn sie bei tiefen Temperaturen mit Säure oder Silicagel in *n*-Pentan behandelt werden.^[57b] Setzt man die Carbenkomplexe dagegen bei Raumtemperatur mit Lithiumorganyle um, so führt das zum

Bindungsbruch zwischen Metall und Carbeneinheit und der anschließenden Dimerisierung des Organoliganden.^[58, 59]



2.2.2 Insertion

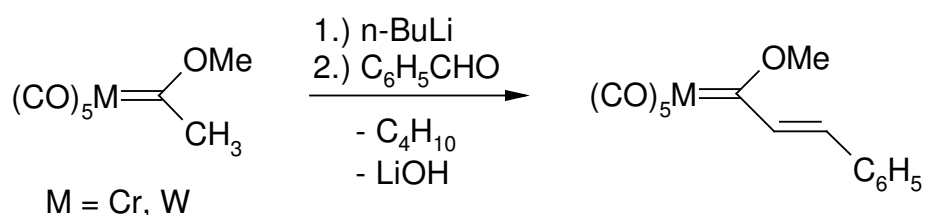
Um Alkenyl(amino)carbenkomplexe zu erhalten werden Bis(aryl)- und Alkoxy-carbenkomplexe mit 1-Aminoalkinen umgesetzt. Der nucleophile Angriff des Alkins an den Carbenkohlenstoff führt zur Bildung eines viergliedrigen Metallacyclus, der sich dann durch Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Endprodukt stabilisiert.^[60]



Solche Insertionsreaktionen sind auch mit Ethoxyacetylen,^[61] cyclischen Enothern oder Enaminen^[62] und Dimethylcyanamid^[63] bekannt.

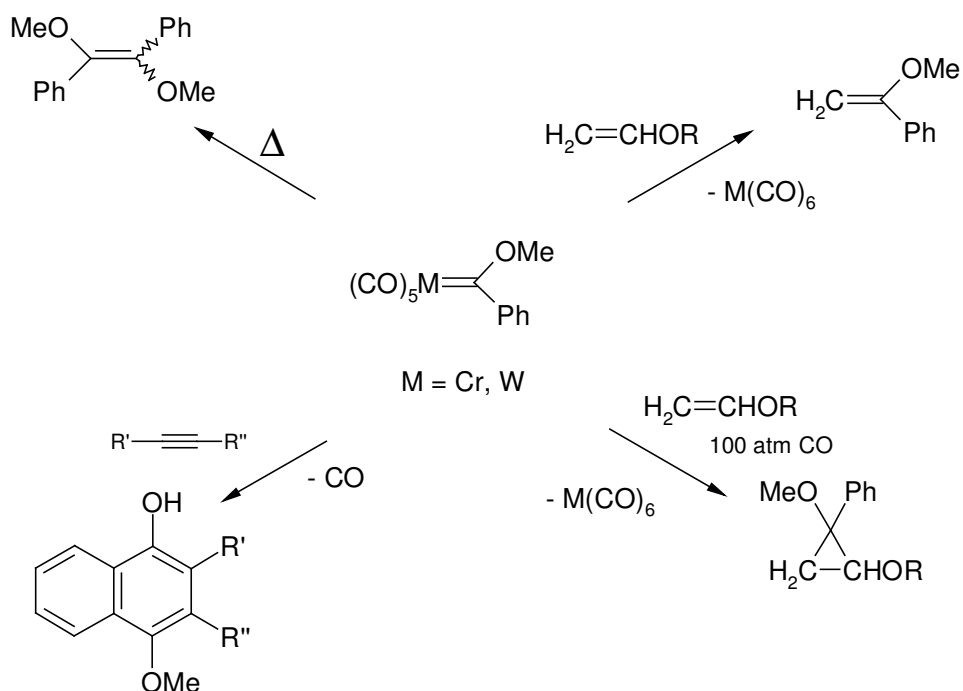
2.2.3 Reaktionen in der Carbenseitenkette

In Analogie zu den organischen Carbonylverbindungen besitzen die Protonen der α -ständigen Methylgruppen auch bei Carbenkomplexen eine erhöhte Acidität. Die durch Deprotonierung leicht erhältlichen Anionen gehen sowohl mit Alkyl- und Benzylhalogeniden als auch mit Aldehyden Folgereaktionen ein, wodurch die Seitenkette modifiziert werden kann.^[64]



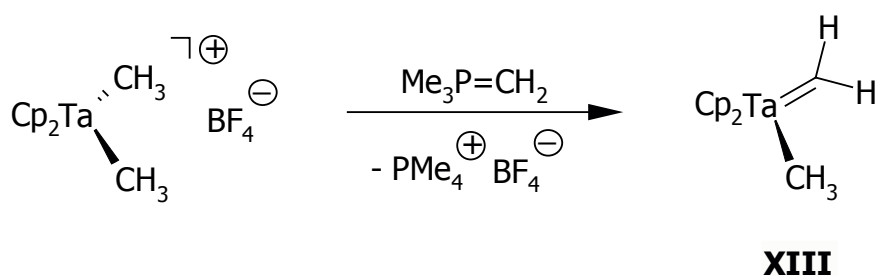
2.2.4 Fischer-Carbenkomplexe in der organischen Synthese

Die Einsatzmöglichkeiten von Carbenkomplexen des Fischer-Typs sind äußerst zahlreich. Sie werden in der organischen Synthese^[47] und bei katalytischen Reaktionen,^[65] besonders der Cyclopropanierung, der Alkenmetathese^[66] und der Reaktionen mit Alkinen^[67], eingesetzt. Aber auch in der Naturstoffsynthese sind sie ein vielseitiges Werkzeug des Chemikers.^[47]



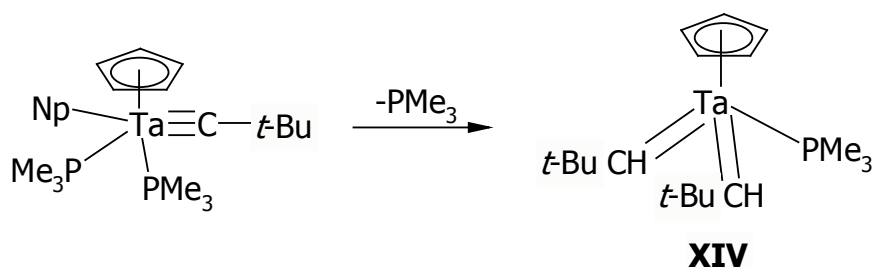
2.3 Synthese von Schrock-Carbenkomplexen

Zehn Jahre nach der Fischer'schen Synthese von $[(CO)_5W=C(Me)OMe]$ gelang *Schrock* die erste Darstellung des Vertreters einer anderen Klasse von Übergangsmetallcarbenkomplexen, den Alkylden-Übergangsmetallkomplexen oder Schrock'schen Carbenkomplexen. Er erhielt den Carbenkomplex **XIII** durch α -Deprotonierung einer Übergangsmetall-gebundenen Alkylgruppe an einem geeigneten Vorläufer.^[68]

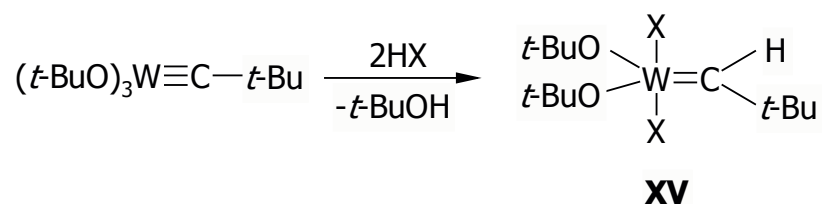


2.3.1 Darstellung aus Alkyldinkomplexen durch Protonierung

Der Schrock-Carbenkomplexe **XIV** läßt sich durch eine intramolekulare Wasserstoffübertragung aus dem entsprechenden Carbinkomplex darstellen, hierbei reagiert ein Alkylrest als Säure.^[69]



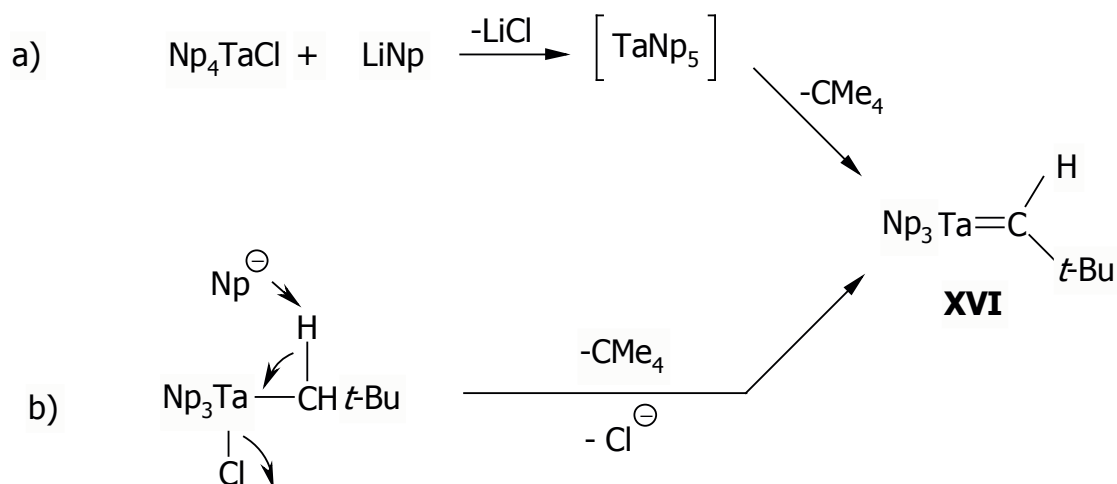
Der Wolfram-Alkyldenkomplex **XV** läßt sich aus einem Alkyldinkomplex durch Protonierung mit einer entsprechenden Säure HX (X = Cl, Br, MeCO₂, PhCO₂, PhO, C₆F₅O, *p*-ClC₆H₄O) herstellen.^[70]



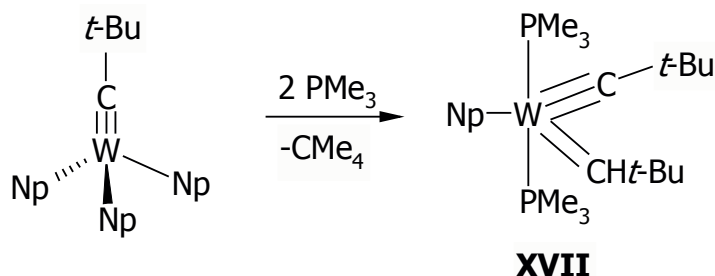
2.3.2 Darstellung aus Alkylkomplexen durch Deprotonierung

Die Synthese des dargestellten Alkyldenkomplexes **XVI** erfolgt ausgehend vom Tetra-neopentyl-tantalchlorid durch Umsetzung mit Neopentyllithium.

Dabei ist jedoch noch nicht vollständig geklärt, ob zuvor eine Koordination an das Metallzentrum mit einer anschließenden intramolekularen Deprotonierung erfolgt (Weg a) oder ob es sich hierbei um eine direkte Deprotonierung handelt bei der das Neopentyl-Anion als Base fungiert (Weg b).^[71]

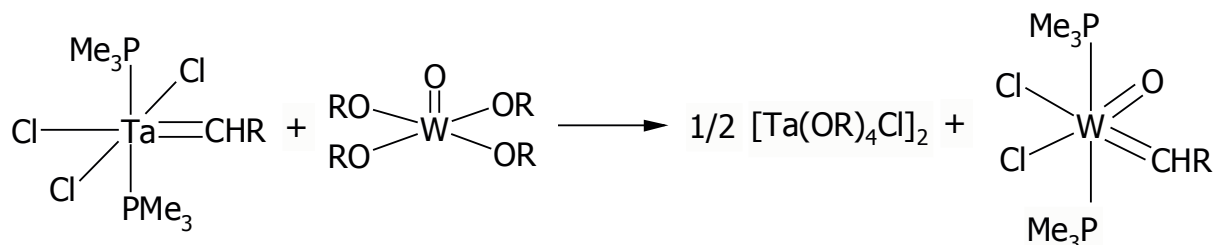


Der Wolfram-Alkyldenkomplex **XVII** wird synthetisiert, indem man den Alkyldinkomplex mit stark koordinierenden Trialkylphosphanen umsetzt und so den sterischen Druck am Metallzentrum erhöht, welcher dann eine intramolekulare Deprotonierung bewirkt.^[72]



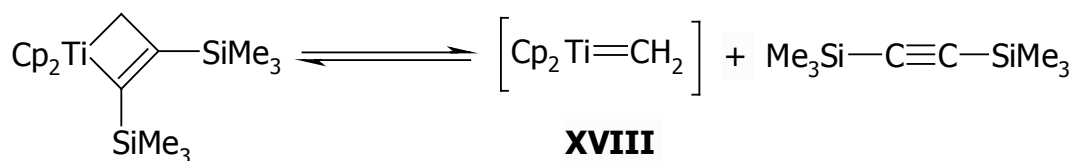
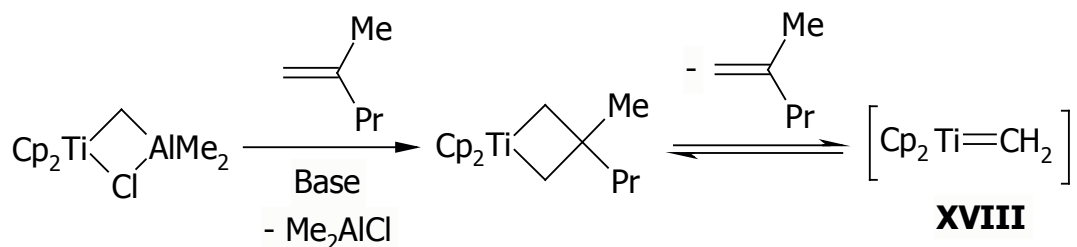
2.3.3 Darstellung durch Carbenübertragung auf einen Metall-Komplex

Bei dieser Darstellungsmethode wird der Wolfram-Alkyldenkomplex dadurch gebildet, daß ein Carben-Ligand von einem Metallzentrum, hier Tantal, auf das Wolfram übertragen.^[73]



2.3.4 Darstellung aus Metallacyclobutanen

Eine weitere Methode zur Synthese von Schrock-Carbenkomplexen geht von Metallacyclobutanen als Vorläufermolekülen aus. Hierbei bilden sich durch Spaltung des Vierringes ein intermediäres Metallcarben **XVIII**, welches in situ umgesetzt wird.^[74, 75]

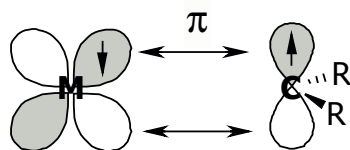
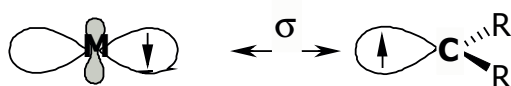


2.4 Reaktivität von Schrock-Carbenkomplexen

Wie eingangs erwähnt, besitzt das Metall in Schrock-Carbenkomplexen eine hohe Oxidationsstufe. Desweiteren sind an das Carben-Kohlenstoffatom keine stabilisierenden Donor-Substituenten (z.B. OR oder NR₂) gebunden, die einen -I-Effekt oder +M-Effekt ausüben können. Schrock-Carbenkomplexe besitzen, im Gegensatz zu denen des Fischer-Typs, am Carbenrest nucleophilen Charakter.

Man beschreibt die im Komplex auftretenden Bindungsverhältnisse daher auch so, daß man von einer kovalenten Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, die von einem Triplett-Carben- und einem Triplett-Metall-Fragment gebildet wird, ausgeht. Diese Tatsache ist im folgenden Schema a) zu erkennen.

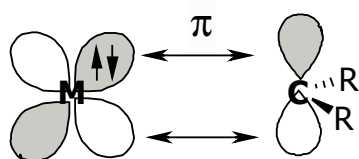
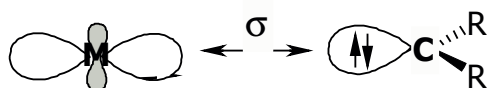
a)



Schrock'sche Carbenkomplexe

Bei den Carbenkomplexen vom Fischer-Typ geht man modellhaft von einem Singulett-Carben aus, welches eine σ -Bindung mit einem leeren Orbital am Übergangsmetall eingeht. Die π -Rückbindung erfolgt dann aus einem vollbesetzten d-Orbital des Metalls in das leere p-Orbital des Carben-Kohlenstoffes, wie in b) dargestellt. Mit diesem Bindungsmodell läßt sich dann auch die elektrophile Reaktivität des Carbenfragments erklären.^[76]

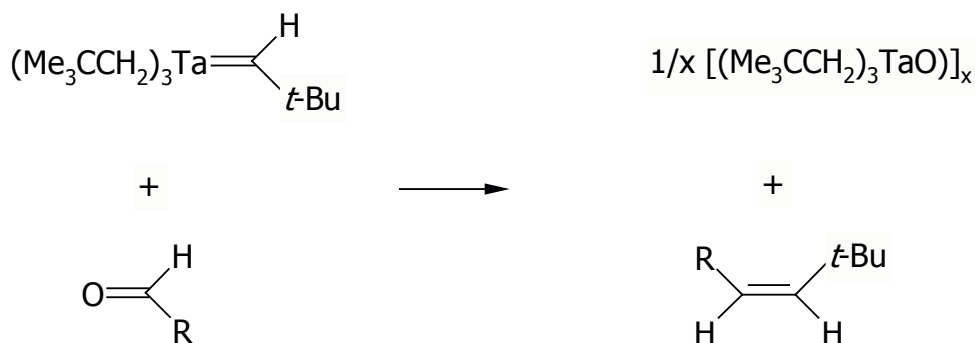
b)



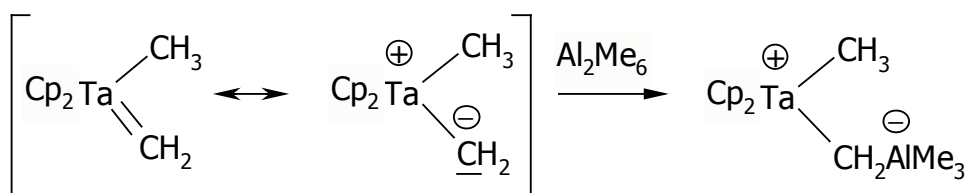
Fischer'sche Carbenkomplexe

2.4.1 Reaktion mit Elektrophilen

Wie schon erwähnt, zeigt das Carben-Kohlenstoffatom in Schrock'schen Carbenkomplexen eine nucleophile Reaktivität. Die Komplexe gehen daher bevorzugt Reaktionen mit Elektrophilen ein.^[45]

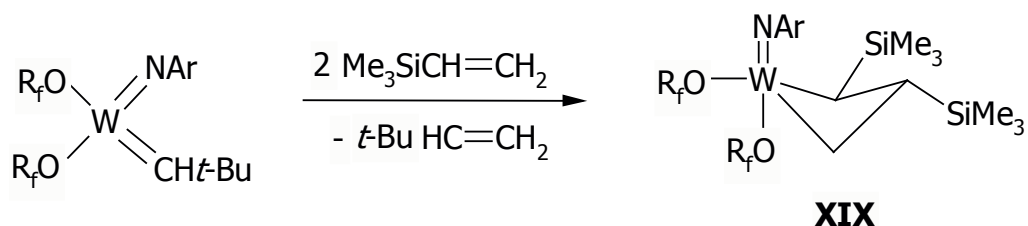


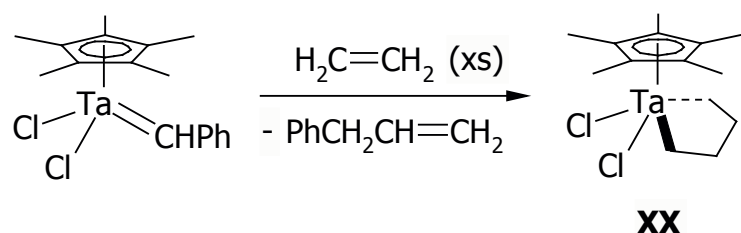
Die Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe reagieren also analog zu den Phosphoryliden, wie durch die Komplexierung mit einer Lewis-Säure illustriert.



2.4.2 Reaktion von Schrock-Carbenkomplexen mit Alkenen

Die Reaktion von Schrock-Carbenkomplexen mit Alkenen führt zur Bildung von Metallacyclen. In Abhängigkeit vom jeweiligen Carbenkomplex entstehen dabei Metallacyclobutane **XIX** oder Metallacyclopentane **XX**.^[77, 78]

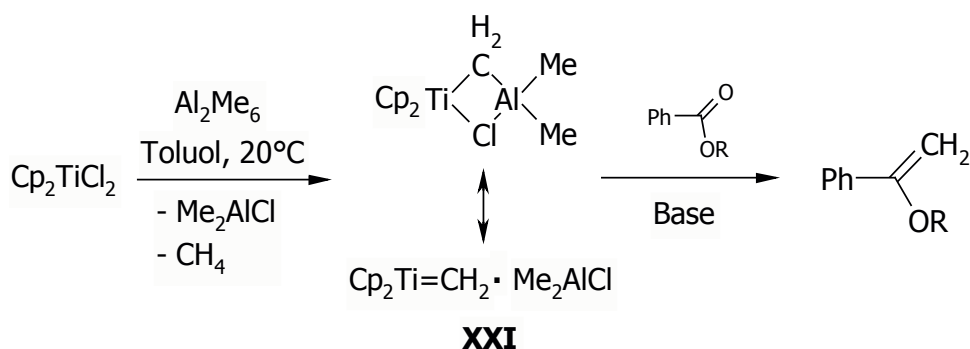




Der vorher am Metall gebundene Benzyligand wird dabei als Allylbenzol freigesetzt und der Metallacyclus aus zwei Molekülen Ethylen neugebildet.

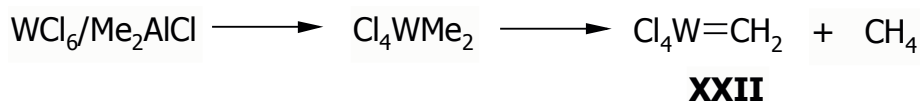
2.4.3 Reaktion als Methyltransfer-Reagenz

Diese unter 2.4.1 beschriebene Eigenschaft der Schrock'schen-Carbenkomplexe findet auch präparative Anwendung. Carbenkomplexe des Titans werden in Form des *Tebbe*-Reagenz **XXI** als Alternative zu *Wittig*-Reagenzien eingesetzt. Klassische *Wittig*-Reagentien sind für derartige Olefinierungen von Estern nicht geeignet.^[45]

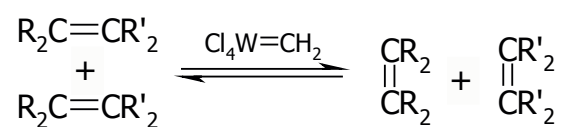


2.4.4 Anwendung in der Synthese-Chemie

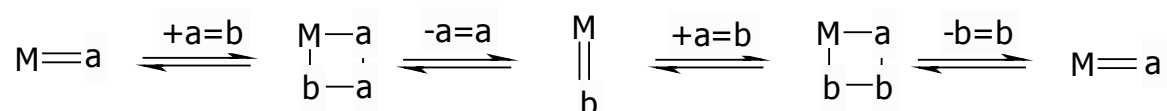
In situ dargestellte Metallcarbenkomplexe spielen auch für die Alkenmetathese eine wichtige Rolle. Bei einer homogenen Reaktionsführung wird ein Gemisch von $\text{WCl}_6/\text{R}_2\text{AlCl}$ in Alkoholen als Katalysator eingesetzt. Hieraus bildet sich dann bei der Reaktion die eigentliche reaktive Spezies **XXII** nach folgendem Schema.



Dieses Intermediat katalysiert dann den kreuzweisen Austausch von CR_2 - gegen CR'_2 -Gruppen.

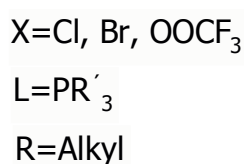
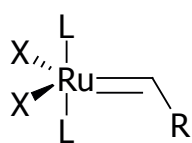
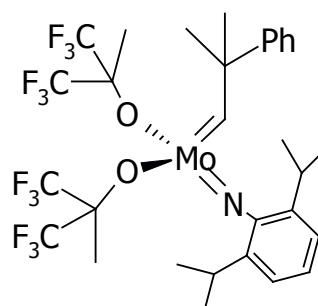


Der Verlauf der Reaktion lässt sich mit dem *Chauvin*-Mechanismus beschreiben. Der erste Schritt dabei ist die Anlagerung des Edukt-Alkens an den Carbenkomplex zum [2+2]-Cycloaddukt. Dies spaltet sich dann in einer [2+2]-Cycloreversion in das Produktalken und den Katalysator. Die Anlagerung und Abspaltung der Alkene verläuft dabei intermediär über die Bildung von π -Komplexen an eine freie Koordinationsstelle des Übergangsmetalls.^[79]



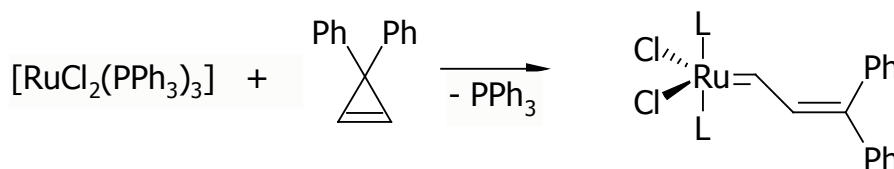
2.5 Synthese von Rutheniumcarbenkomplexen des Grubbs-Typs

Die Entdeckung von *Grubbs*, daß Rutheniumcarbenkomplexe vom Typ **XXIII** hochaktive Katalysatoren für viele Arten von Metathesereaktionen darstellen, führte zu einer enormen Steigerung des Forschungsinteresses auf dem Gebiet dieser Stoffklasse. Obwohl solche Komplexe eine geringere Aktivität zeigen, als z.B. der Molybdänalkylidenkomplex **XXIV** so haben sie sich doch in den letzten Jahren zu äußerst nützlichen Werkzeugen der präparativen Chemikern entwickelt.^[80a]

**XXIII****XXIV**

Ihr außerordentlicher Vorteil liegt nämlich in ihrer hohen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen an den Edukten und in ihrer einfachen Handhabbarkeit, da sie eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff, Wasser oder anderen Verunreinigung in gängigen Lösungsmitteln besitzen.^[80b]

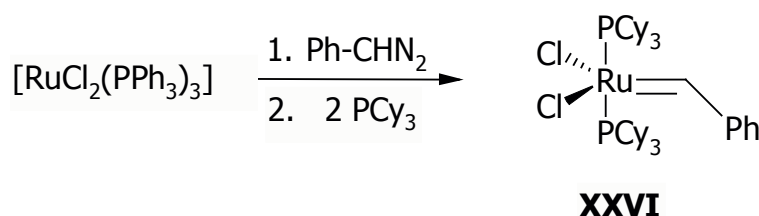
Als erster Vertreter dieses Verbindungs-Typs wurde 1992 der Diphenylvinylcarbenkomplex **XXV** vorgestellt. Seine Synthese stellte sich noch etwas umständlich dar, da er durch eine Ru^{II}-induzierte Umlagerung von Diphenylcyclopropen erhalten wurde.^[81]

**XXV**

Im weiteren Verlauf der Forschungen erkannte man, daß der Substituent R an der Carbeneinheit für den katalytischen Verlauf keine Rolle spielt. Daher suchte man nach praktikableren Carbenquellen und damit zu verbesserten Synthesemöglichkeiten diese neuen Klasse von Rutheniumverbindungen darzustellen.^[80]

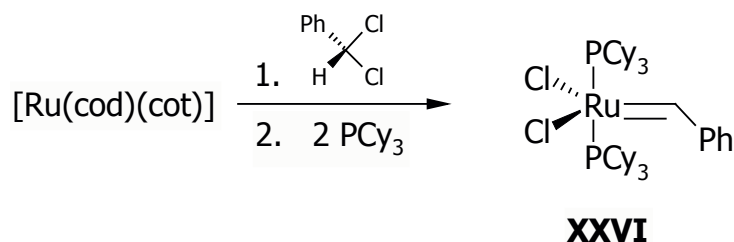
2.5.1 Diazoalkane in der Synthese von Rutheniumcarbenkomplexen

Durch den Ersatz von Diphenylcyclopropen gegen Diazoalkanen ergab sich ein großer Schritt in der Synthese dieser Stoffklasse. Der durch diese Umsetzung zugängliche Komplex **XXVI** ist heute sogar kommerziell erhältlich und wird mittlerweile umfangreich eingesetzt.^[82, 83]



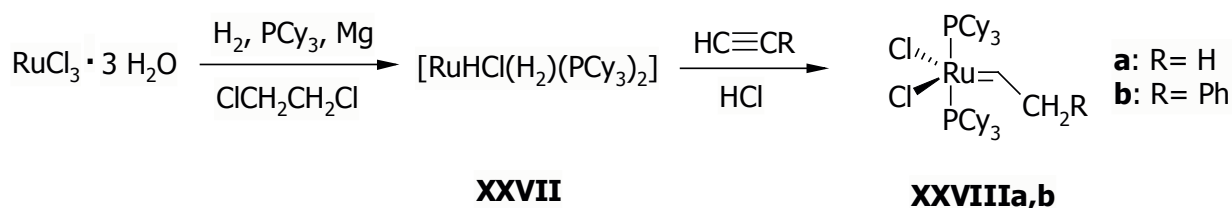
2.5.2 Darstellung mit Hilfe geminaler Dihalogenide

Eine weitere Darstellungsmethode der Komplexe, die auch industriell Einsatz findet, ist die Umsetzung geeigneter Vorläuferkomplexe mit geminalen Dihalogeniden.^[84]



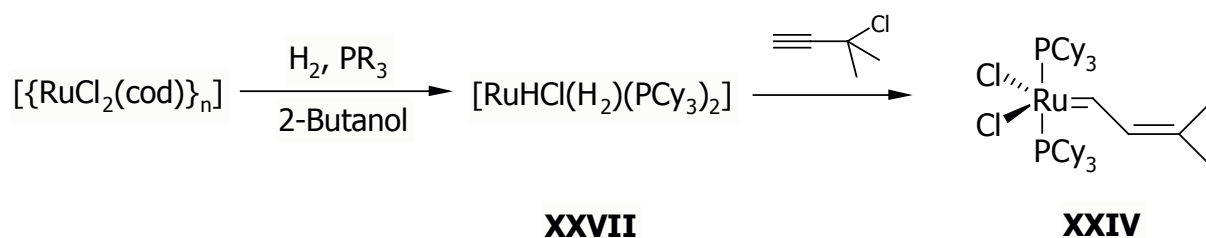
2.5.3 Darstellung mit Alkinderivaten

Ein sehr effizienter Zugang zu dieser Stoffklasse ergibt sich durch die im folgenden Schema dargestellte „Eintopf-Synthese“. Hier zeigt sich auch die Hydrolysestabilität solcher Komplexe, da sie in Gegenwart von Wasser synthetisiert werden.



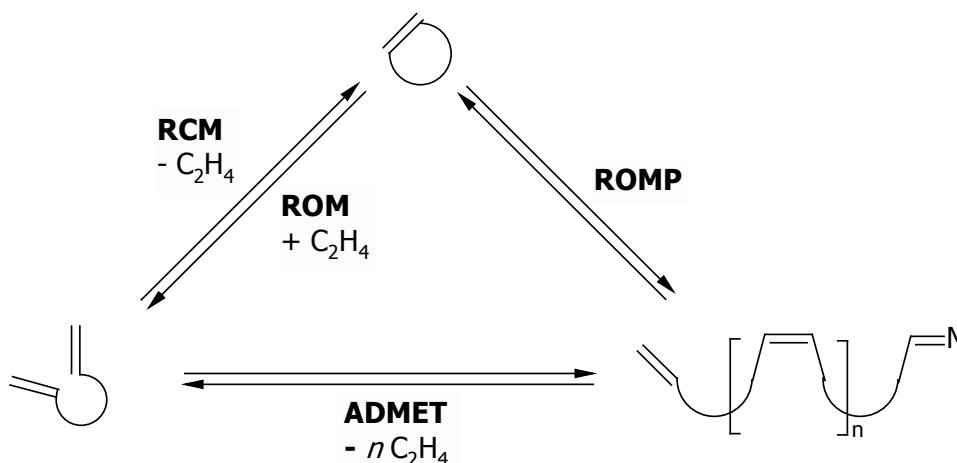
Bei dieser Umsetzung wird intermediär ein Monohydrido(dihydrogen)-Komplex **XXVII** gebildet, der dann mit Alkinen zu den entsprechenden Carbenkomplexen **XXVIIIa,b** abreagiert.^[85]

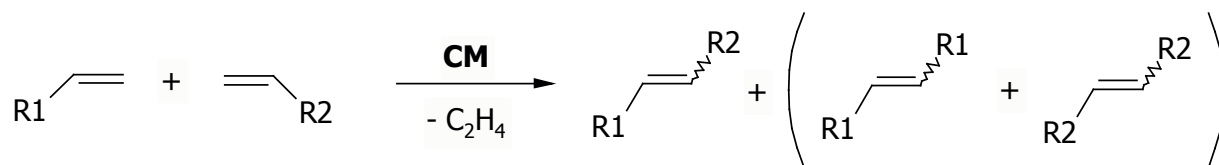
Die eben dargestellte Synthesemethode ist auch auf andere Alkine erweiterbar. So entsteht bei der Umsetzung mit Propargylchlorid ein 2,3-ungesättigter Rutheniumcarben-Komplex **XXIV**.^[86]



2.6 Reaktivität von Rutheniumcarbenkomplexen des Grubbs-Typs

Wie eingangs schon erwähnt, stellen die Grubbs-Carbenkomplexe außerordentlich vielseitige Katalysatoren für verschiedenste Metathesereaktionen dar. Anhand des nachfolgenden Schemas sollen die unterschiedlichen Arten kurz skizziert werden.



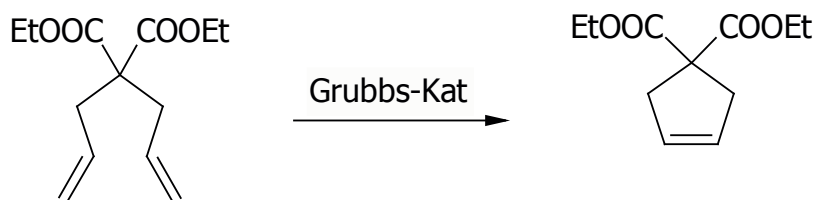


Die verschiedenen Reaktionstypen bedeuten hierbei **RCM**: Ringschlußmetathese (ring closing metathesis), **ROM**: Ringöffnungsmetathese (ring opening metathesis), **ROMP** (ring opening metathesis polymerization), **ADMET**: acyclische Dienmetathese-Polymerisation (acyclic diene metathesis polymerization), **CM**: Kreuzmetathese (cross metathesis).

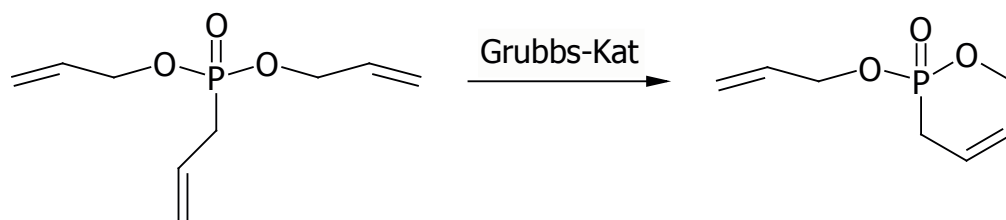
2.6.1 Grubbs-Komplexe in der Ringschlußmetathese (**RCM**)

Um einen kleinen Einblick in die Synthesevielfalt der **RCM** zu erhalten werden hier jetzt einige Reaktionsbeispiele exemplarisch vorgestellt. Diese zeigen den enormen Synthesevorteil solcher Komplexe als Katalysatoren aufgrund ihrer Toleranz gegen viele funktionelle Gruppen im Molekül.^[87]

a



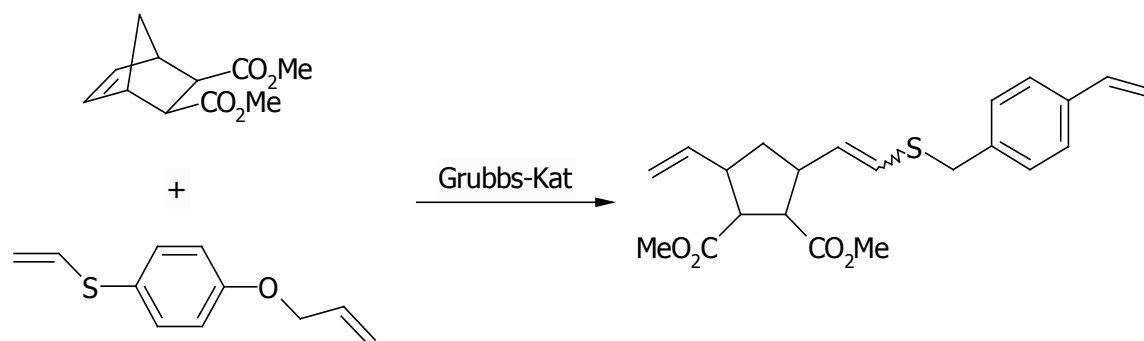
b



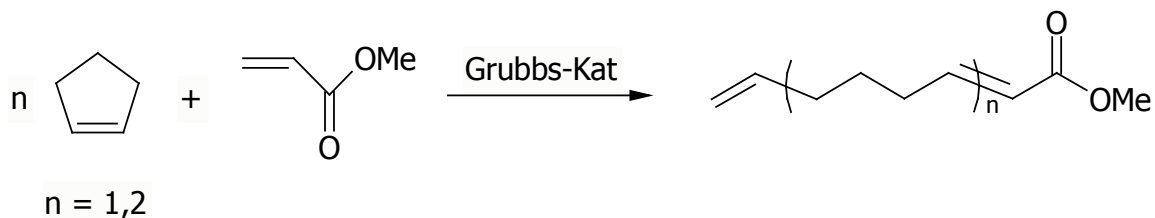
2.6.2 Grubbs-Komplexe in der Ringöffnungsmetathese (**ROM**)

Da es sich bei diesen Umsetzungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt ist folglich auch die Rückreaktion möglich. Die Ringöffnungsmetathese stellt dabei die Umkehrung der **RCM** dar. In der Synthesechemie bildet sie zumeist die Startreaktion einer Synthesefolge deren zweiter Reaktionsschritt eine Kreuzmetathese bildet. Im nachfolgenden werden einige Reaktionsbeispiele hierfür aufgezeigt.^[88, 89, 90]

a



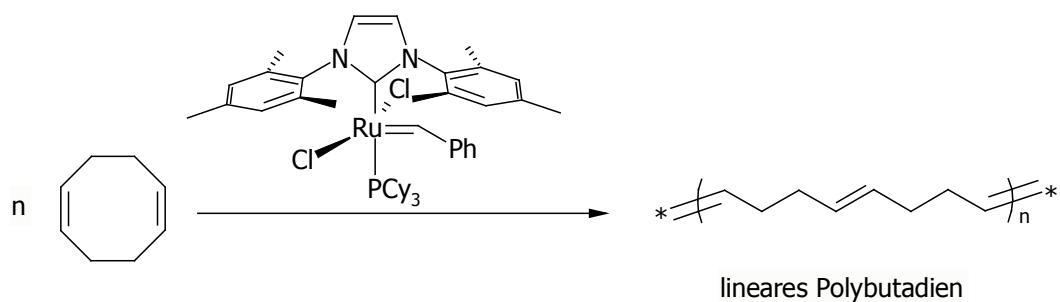
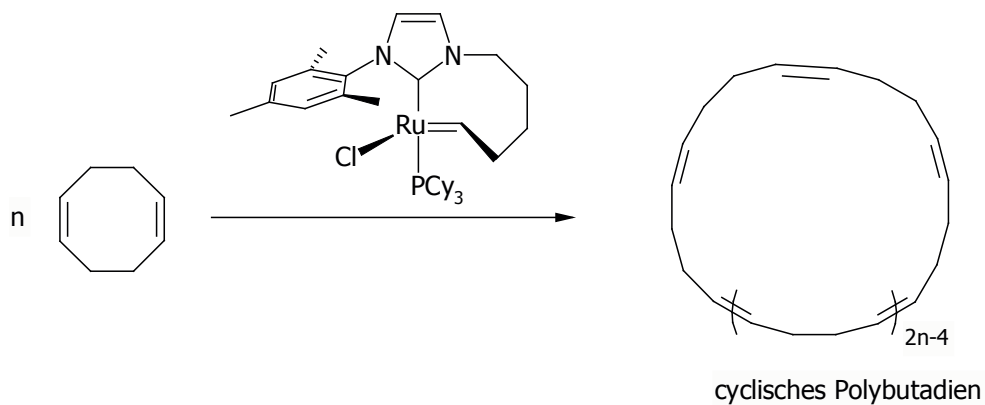
b



2.6.3 Grubbs-Komplexe in der Ringöffnungsmetathese Polymerization (**ROMP**)

Auch für dieses Einsatzgebiet von Grubbs-Carbenkomplexe werden im folgenden Schema nur einige exemplarische Beispiele gegeben. Die Synthese befaßt sich hier zumeist mit der Darstellung neuer Makromoleküle und Werkstoffe.^[91, 92]

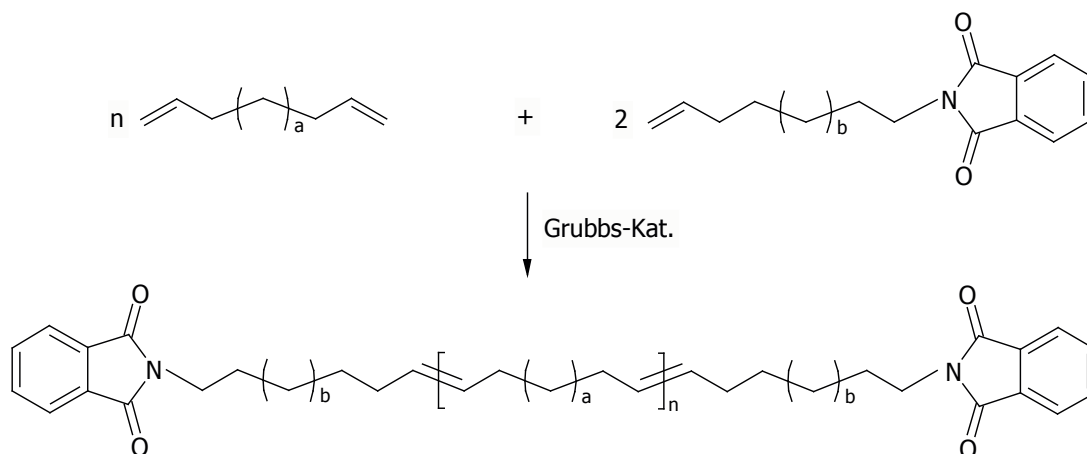
a



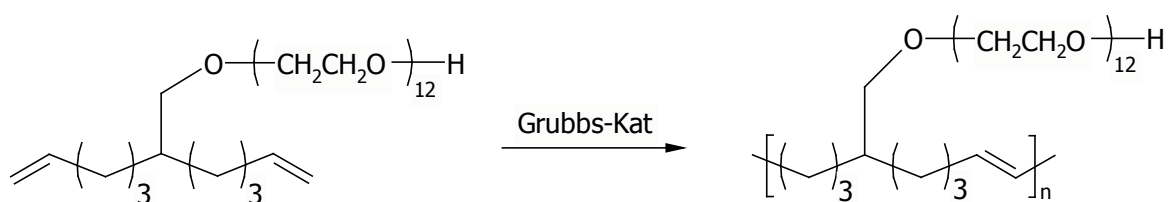
2.6.4 Grubbs-Komplexe in der acyclischen Dienmetathese-Polymerization (**ADMET**)

Die acyclische Dienmetathese, also die Kondensation von terminalen Dienen zu langkettigen Polymeren, hat sich in den letzten Jahre als eine vielseitige Synthesemethode erwiesen. Mit dem geeigneten Katalysator lassen sich Polymere darstellen, die eine Vielzahl von verschiedenen Funktionalitäten tragen können. Man nutzt **ADMET** mittlerweile verstärkt, bei der Darstellung komplizierter Copolymere, metallgebundener Polymere und verzweigter Polyolefine, die sich auf anderen Wegen nur schwer darstellen lassen.^[93, 94]

a



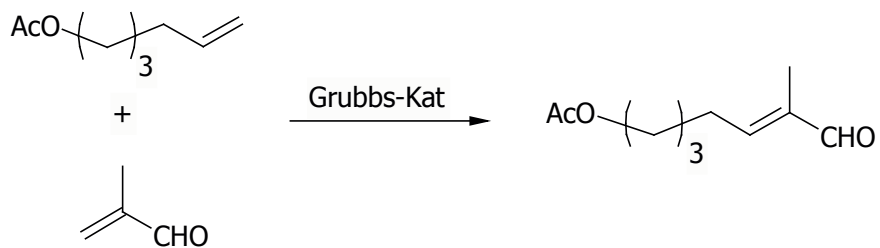
b



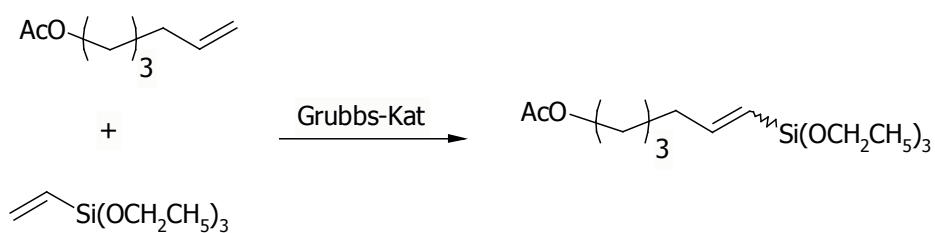
2.6.5 Grubbs-Komplexe in der Kreuzmetathese (**CM**)

Auch diese Synthesemethode ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl von langkettigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die zusätzlich noch weitere Funktionalitäten tragen können.^[95]

a



b



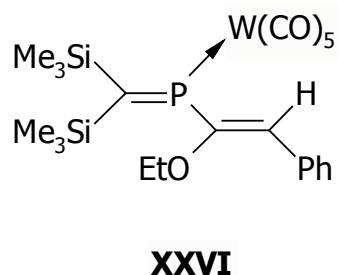
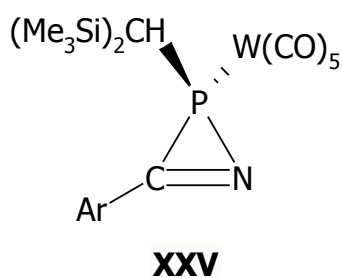
B. Aufgabenstellung

Die Schrägbeziehung der Elemente Phosphor und Kohlenstoff^[96] im Periodensystem ist ein nützliches und anerkanntes Konzept, um chemische Reaktionen dieser Elemente vorherzusagen und im Vorfeld einer Umsetzung abschätzen zu können.^[97] Dabei hat die Chemie der niederkoordinierten Phosphorverbindungen immer wieder die auffällige Fähigkeit des Pnicogens unterstrichen, die Chemie des Kohlenstoffes nachzuahmen.^[98, 99, 100] Diese Ähnlichkeit wird nicht nur durch die analogen Syntheseprinzipien, mit denen sich Kohlenstoff-Kohlenstoff- bzw. Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme darstellen lassen, widerspiegelt sondern vor allen Dingen durch ihre Reaktivitätsmuster, so z. B. [2+n]-Cycloadditionen, Cope-Umlagerung oder die Koordination an Übergangsmetalle.

Übergangsmetallcarbenkomplexe spielen eine wichtige Rolle in der Synthese organischer Verbindungen^[101] und in der Katalyse,^[102] wie etwa in der Cyclopropanierung und der Olefinmetathese. Ihr Reaktionsverhalten gegenüber Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Dabei hat sich gezeigt, daß eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionen zwischen diesen beiden Spezies möglich ist, von denen einige in der Einleitung erwähnt sind.

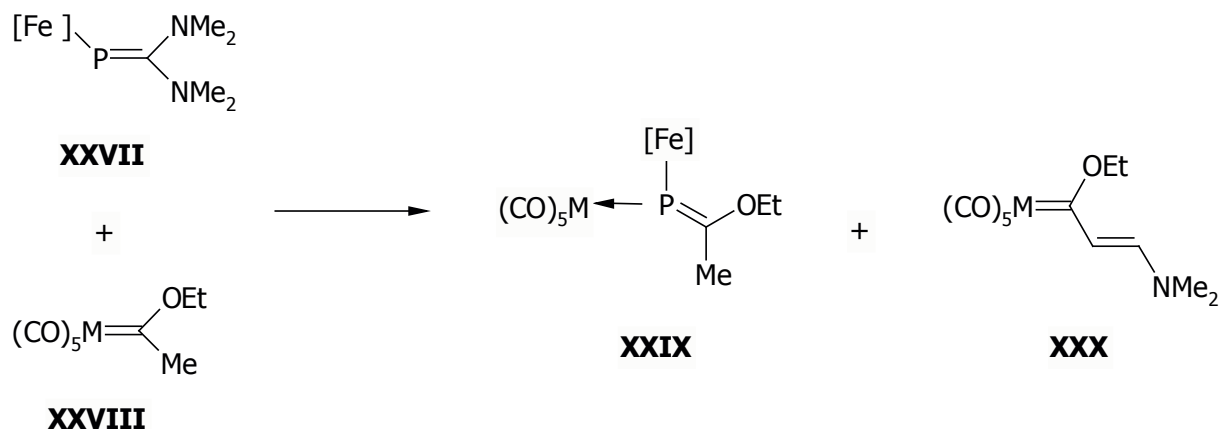
Aufgrund der schon angesprochenen Analogie zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff- bzw. Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen stellt sich daher die Frage, ob diese Reaktionsvielfalt zwischen Übergangsmetallcarbenkomplexen und Olefinen in gleicher Weise auch bei den „kohlenstoffanalogen“ Phosphaalkenen beobachtet werden kann.

Erste Arbeiten auf diesem Gebiet behandelten die Reaktion von $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Carbenkomplexen $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ar})\text{NH}_2]$ ($\text{Ar} = o\text{-Tolyl}, p\text{-Anisyl}$) und $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{Ph}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$).^[103] Bei diesen Reaktionen bildete sich im ersten Beispiel ein 2*H*-1-Aza-2-phosphirenkomplex **XXV** und im zweiten ein 2-Phosphaabutadienkomplex **XXVI**.

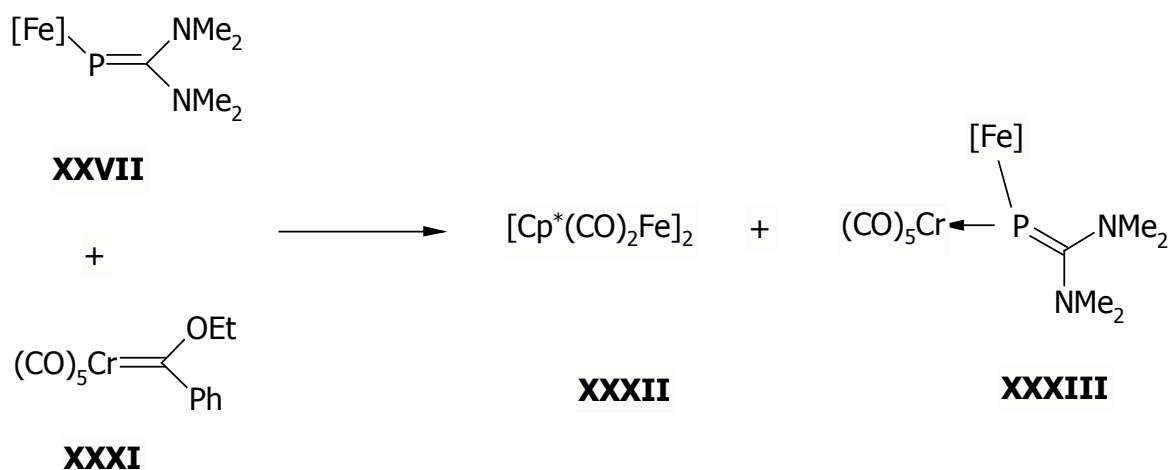


Weber et al. publizierten 1998 dann erste orientierende Ergebnisse von Umsetzungen des invers-polarisierten Ferriphosphaalkens **XXVII** mit den Ethoxy(methyl)carbenkomplexen

XXVIII. Hierbei bildete sich der Phosphaalkenkomplex **XXIX** und ein β -Aminoalkenylcarbenkomplex **XXX** als Produkte einer Folge von Additions- und Kondensationsprozessen.^[104]

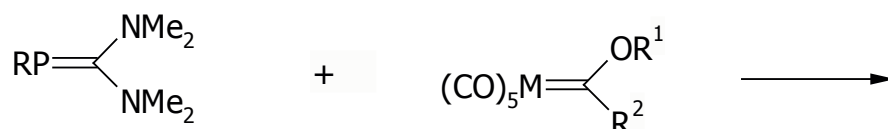


Um solche Kondensationsreaktionen zu vermeiden, wurde in einem weiterführenden Experiment der Phenylcarbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ **XXXI** mit dem Ferriphosphaalken **XXVII** umgesetzt. Diese Reaktion ergab als Hauptprodukt (71%) die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ **XXXII**. Als einzig isolierbares phosphorhaltiges Produkt wurde die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ **XXXIII** erhalten.^[104]

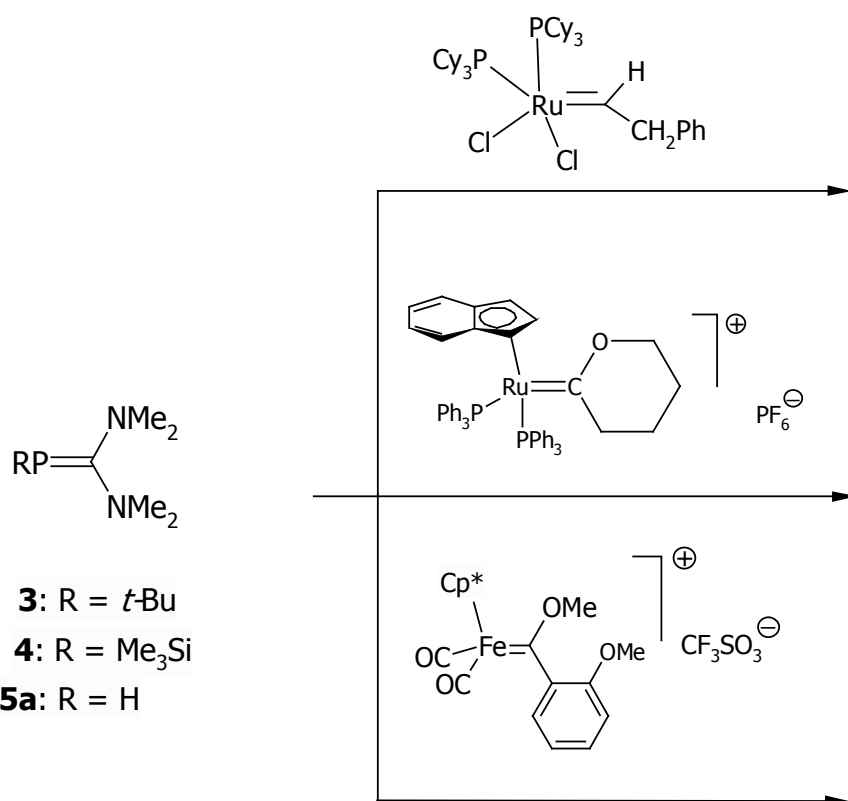


Anscheinend ist also der Fe-P-Bindungsbruch der bevorzugte Prozess dieser Reaktion. Die Verwendung von nicht-metallierten Phosphaalkenen sollte dieses Problem umgehen und es damit ermöglichen, diesen interessanten Themenkomplex intensiver zu erforschen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen daher die Umsetzungen der nichtmetallierten Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4** = Me_3Si , **5a**: $R = H$, **5b**: $R = D$) mit verschiedenartig substituierten Carbenkomplexen des Typs $[(CO)_5M=C(OR^1)R^2]$ ($M = Cr, W$; $R^1 = Me, Et, Me_3Si$; $R^2 = Aryl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl$ und *Cycloalkyl*).

**3**: $R = t\text{-Bu}$ **4**: $R = Me_3Si$ **5a**: $R = H$ **5b**: $R = D$ $M = Cr, W$ $R^1 = Me, Et, Me_3Si$ $R^2 = Aryl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, cyclo\text{-}Alkyl$

Desweiteren soll im Anschluß an diese Studien auch noch die Reaktivität der Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$; **4** = Me_3Si ; **5a**: $R = H$) gegenüber ausgewählten Übergangsmetallcarbenkomplexen von Ruthenium und Eisen untersucht werden.



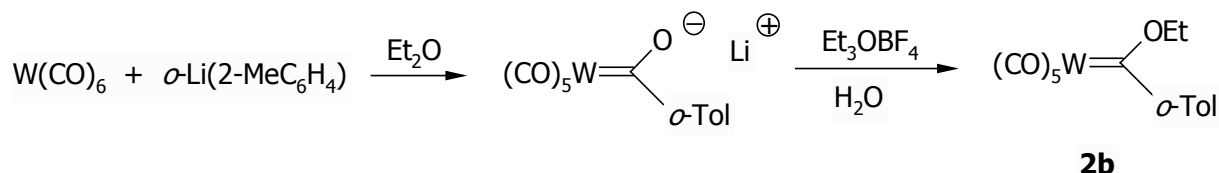
C. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

1. Darstellung der Carbenkomplexe

1.1 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ **2b**

1.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung dieses neuartigen Carbenkomplexes verläuft auf der schon bekannten Syntheseroute. Ausgehend vom Wolframhexacarbonyl wird dies mit *o*-Tollythium zum Acylmetallat umgesetzt. Dies wird dann in desoxygeniertem Wasser aufgenommen und mit einem Meerweinsalz zum Carbenkomplex alkyliert. Nach Aufarbeitung und Kristallisation erhält man **2b** in einer Ausbeute von 87% als luftempfindlichen dunkelroten Feststoff. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich.



1.1.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **2b** erkennt man deutlich die Banden für die Valenzschwingungen der Carbonylliganden am Metall bei $\nu = 2070$ und 1930 cm^{-1} .

Die charakteristischen Signale im **¹H-NMR** dieser Verbindung liegen bei $\delta = 0.92$ ppm für die Methylprotonen und bei $\delta = 4.53$ ppm für die Methylenprotonen der Ethoxyfunktion. Die Methylgruppe des Ringes führt zu einem Singulett bei $\delta = 1.93$ ppm im Spektrum.

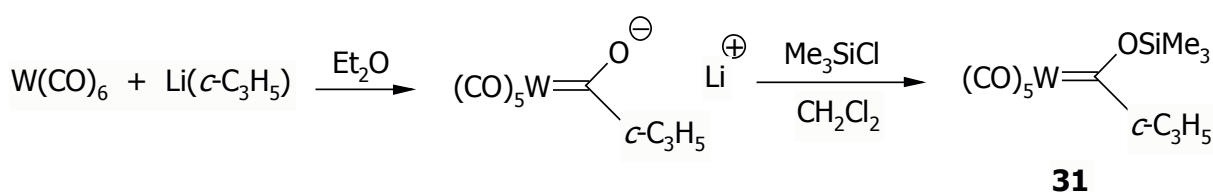
Im **¹³C-NMR** erhält man für den Methylkohlenstoff der Ethoxyfunktion ein Signal bei $\delta = 14.3$ ppm, der dazugehörige Methylenkohlenstoff erscheint als Singulett bei $\delta = 80.5$ ppm. Dem Signal bei $\delta = 18.8$ ppm kann das Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Rings zugeordnet werden. Weitere Charakteristika der Verbindung sind die Resonanzen bei $\delta = 197.3$ und 204.2 ppm für die CO-Liganden am Metallzentrum. Auch das Signal für die

Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung liegt bei $\delta = 330.4$ ppm im für diese Stoffklasse typischen Bereich des Spektrums.

1.2 Darstellung von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(c-C_3H_5)]$ **31**

1.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung erfolgt auch bei dem Fischer-Carbenkomplex **31** ausgehend vom Wolframhexacarbonyl, das im ersten Schritt mit Cyclopropyllithium umgesetzt wird. Dann erfolgt die Silylierung mit Chlortrimethylsilan in Dichlormethan. Nach Extraktion mit *n*-Pentan und anschließender Aufarbeitung erhält man das Produkt in Form eines luft- und hydrolyseempfindlichen gelbbraunen Pulvers. Der Carbenkomplex ist dabei so empfindlich, daß er nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die erhaltene Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmittel löslich.



1.2.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum der Verbindung **31** zeigt bei $\nu = 2070$ und 1920 cm^{-1} die charakteristischen Banden für die Valenzschwingungen der Carbonylliganden.

Im **1H -NMR**-Spektrum erscheinen die Methylprotonen der Siloxyfunktion als Peak bei $\delta = 0.50$ ppm. Die Methylenprotonen des Rings ergeben Resonanzen bei $\delta = 1.21$ und 1.27 ppm. Das Methinproton des Ringes erscheint als ein breites Signal bei 3.45 ppm.

Die charakteristischen Resonanzen im **^{13}C -NMR** erscheinen bei $\delta = 1.07$ ppm für die Methylkohlenstoffe am Silicium, bei $\delta = 18.5$ ppm für die Methylenkohlenstoffe des Cyclopropylrings und bei $\delta = 49.4$ für den Methinkohlenstoff. Die Singulets bei $\delta = 199.0$ und 204.7 ppm werden den Kohlenstoffatomen der äquatorialen und axialen CO-Liganden

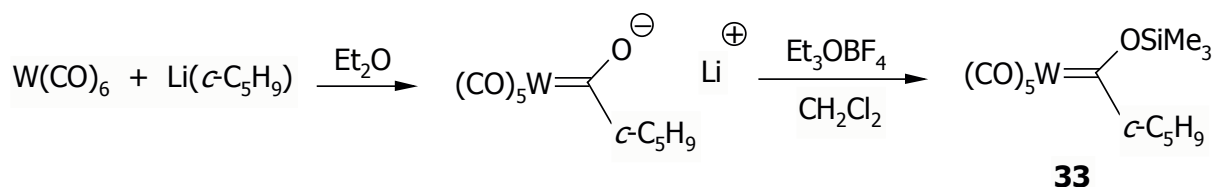
zugeordnet. Die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung gibt Anlaß zu einer Resonanz bei $\delta = 326.0$ ppm.

Im $^{29}\text{Si-NMR}$ tritt das Siliciumatom der Siloxyfunktion als Singulett bei $\delta = 26.8$ ppm auf.

1.3 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{c-C}_5\text{H}_9)]$ **33**

1.3.1 Präparative Ergebnisse

Auch hierbei wird vom Wolframhexacarbonyl ausgegangen, welches zuerst mit Cyclopentyllithium zum Acylmetallat umgesetzt wird. Danach erfolgt die Alkylierung mit dem Meerweinsalz in Dichlormethan zum Produkt **33**. Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man **33** mit einer Ausbeute von 71% in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers. Der gelbe Feststoff ist luft- und hydrolyseempfindlich und zeigt ein gutes Lösungsverhalten in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.



1.3.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum der Verbindung **33** zeigt für die Carbonylliganden am Metallatom Banden bei $\nu = 2067$ und 1927 cm^{-1} .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich die Wasserstoffatome der Ethoxyfunktion als Triplett bei $\delta = 0.85$ ppm und als Quartett bei $\delta = 4.36$ ppm. Die Signale für die Protonen des Ringsystems erscheinen als Multiplett von $\delta = 1.27$ - 1.58 ppm und der *ipso*-ständige Wasserstoff als Multiplett bei 4.25 ppm.

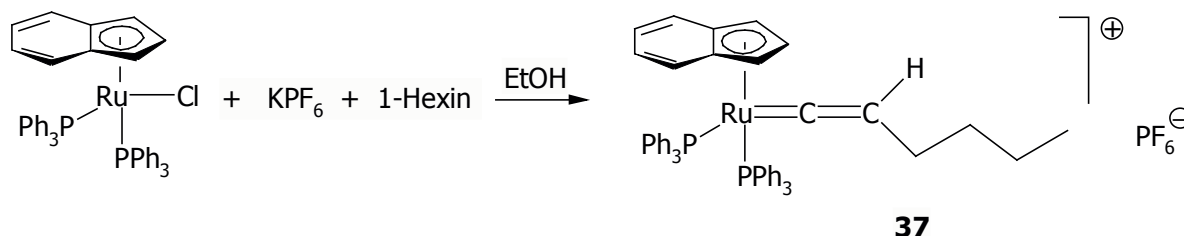
Die Ethoxyfunktionen gibt im $^{13}\text{C-NMR}$ Anlaß zu Peaks bei $\delta = 14.0$ ppm für das primäre und bei $\delta = 80.6$ ppm für das sekundäre Kohlenstoffatom. Die Signale bei $\delta = 26.7$, 31.3 und 73.4 lassen sich den Kohlenstoffatomen des Cyclopentylringes zuordnen. Für die beiden

unterschiedlichen Carbonylfunktionen erhält man im Spektrum Peaks bei $\delta = 197.9$ und 203.7 ppm. Ein weiteres charakteristisches Signal bei $\delta = 337.0$ ppm wird dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet.

1.4 Darstellung von $[(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ **37**

1.4.1 Präparative Ergebnisse

Eine Lösung von $[RuCl(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)]$ und KPF_6 in siedendem Ethanol wird mit 1-Hexin versetzt. Die Lösung wird weiter erhitzt, bis man einen Farbwechsel von rot nach gelb beobachtet. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Die Lösung tropft man dann unter Rühren in *n*-Pentan. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Den Rutheniumcarbenkomplex **37** erhält man dabei als orangefarbenen, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoff in einer Ausbeute von 49%. Das Produkt ist gut löslich in polaren Solventien, in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löst es sich dagegen schlecht.



1.4.2 Spektren

Die Protonen der endständigen Methylgruppe werden im 1H -NMR als Multipllett von $\delta = 0.79$ - 0.82 ppm registriert. Die sechs Methylenprotonen der Kette erscheinen im Spektrum als Multipllett von $\delta = 1.11$ - 1.98 ppm. Dem Methinproton ordnet man ein Tripllett bei $\delta = 4.25$ ppm ($^3J_{HH} = 8.1$ Hz) zu. Die Signale bei $\delta = 5.34$, 5.71 und 5.96 ppm gehören zu den Wasserstoffen des Indenyl-Liganden. Die aromatischen Protonen der Triphenylphosphan-Liganden lassen sich dem Multipllett bei $\delta = 6.78$ - 7.44 ppm zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des endständigen Methylkohlenstoffs bei $\delta = 15.2$ ppm. Die Signale bei $\delta = 21.0$ und 22.3 ppm sind den Methylenkohlenstoffen der

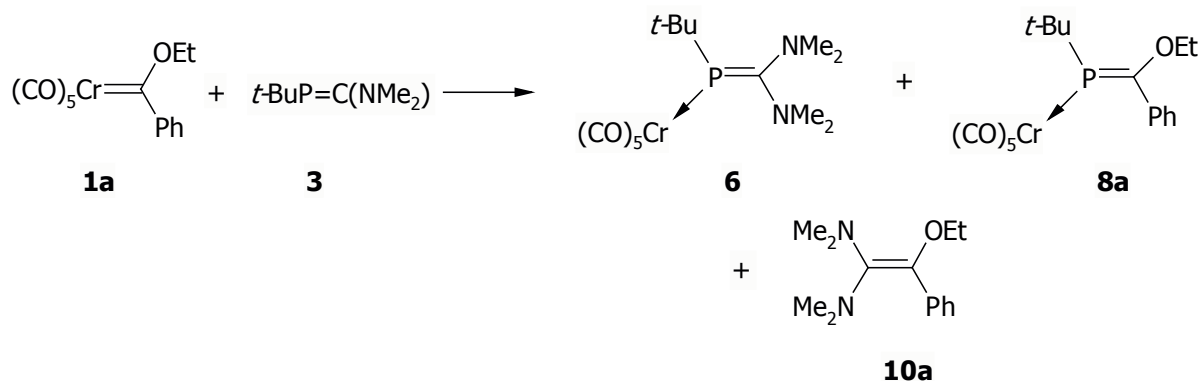
Kette zuzuordnen. Für das zum Ruthenium β -ständige Kohlenstoffatom erhält man eine Resonanz bei $\delta = 33.3$ ppm. Zu den ^{13}C -Kernen des Indenyl-Liganden gehören die Signale von $\delta = 83.2$ bis 123.0 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome der Phosphan-Liganden liegen im typischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 128.4 - 133.8 ppm. Charakteristisch für das Kohlenstoffatom der Ruthenium-Kohlenstoff-Doppelbindung ist das Singulett bei $\delta = 345.4$ ppm.

2. Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ (**1a**: $\text{M} = \text{Cr}$, **1b**: $\text{M} = \text{W}$) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: Me_3Si , **5a**: $\text{R} = \text{H}$)

2.1 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ **1a** mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **3**

2.1.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **1a** mit einer äquimolaren Menge von **3** in einer auf -40°C gekühlten Lösung von *n*-Pentan erhält man als einzig isolierbares Produkt der Reaktion das Addukt $[\{t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$ **6** in Form eines orangefarbenen Pulvers mit einer Ausbeute von 55%. Die Verbindung ist empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Sie ist gut löslich in polaren und aromatischen Lösungsmitteln, zeigt jedoch ein mäßiges Lösungsverhalten in unpolaren, aliphatischen Solventien. Der bei der weiteren Aufarbeitung anfallende Rückstand der Reaktion enthält dazu noch $[\{t\text{-BuP}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$ **8a** und das Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a**. Die Charakterisierung der Verbindung **8a** ist nur mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren möglich, da sie nicht unzersetzt aus dem Gemisch isolierbar ist.



2.1.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum der Verbindung **6** zeigt die typischen Banden für die Valenzschwingungen der CO-Gruppen bei Wellenzahlen von 2043, 1911 und 1874 cm^{-1} . Die kurzweiligste Carbonylbande von **8a** liegt dagegen mit 2063 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Grund hierfür sind die fehlenden Donorsubstituenten am Kohlenstoffatom der

Doppelbindung. Anstelle der beiden Dimethylaminofunktionen trägt dieses Phosphaalken einen Phenyl- und einen Ethoxyrest als Substituenten.

Für das Phosphaalken **6** ergibt sich im **¹H-NMR** ein Dublett bei $\delta = 1.16$ ppm ($^3J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz), welches den Methylprotonen der *t*-Butylfunktion entspricht. Die Resonanz bei $\delta = 2.45$ ppm wird den Protonen der Dimethylaminogruppen zugeordnet.

Das Produkt **8a** zeigt sich im Spektrum durch ein Triplett bei $\delta = 0.86$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), welches zu den Methylwasserstoffen der Ethoxyfunktion gehört. Desweiteren läßt sich das Quartett bei $\delta = 3.27$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) den Methylenprotonen dieser Funktion zuweisen. Die Resonanz der Methylprotonen der *t*-Butylfunktion gibt in dieser Verbindung Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 1.43$ ppm ($^3J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz). Sie ist im Vergleich zu **6** um $\Delta\delta = 0.27$ ppm zu tieferem Feld verschoben, was auch mit den fehlenden Donorsubstituenten am Molekül zu erklären ist. Die Phenylprotonen von **8a** liegen im typischen Bereich von 7.08-7.23 ppm.

Im **¹³C-NMR**-Spektrum zeigen sich die Methylkohlenstoffatome der *t*-Butylgruppe von Verbindung **6** als Dublett bei $\delta = 31.4$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz). Das quartäre Kohlenstoffatom dieser Funktion gibt Anlaß zu einem Signal bei $\delta = 33.8$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PC}} = 23.0$ Hz. Das Signal für die Kohlenstoffatome der Dimethylaminoreste wird bei $\delta = 42.6$ ppm beobachtet. Ein Dublett bei $\delta = 204.5$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 52.9$ Hz) wird dem ¹³C-Kern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zugeordnet. Die Kohlenstoffatome der äquatorial-positionierten CO-Liganden erscheinen im Spektrum als Dublett bei $\delta = 219.9$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), die axialen als Dublett bei $\delta = 225.3$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz).

Für Verbindung **8a** findet man das Signal des Methylkohlenstoffatoms der Ethoxyfunktion bei einer chemischen Verschiebung von 14.6 ppm, bei $\delta = 68.3$ ppm detektiert man die Resonanz der Methylenkohlenstoffatome dieser Funktion. Die Resonanzen für den *t*-Butylrest erscheinen bei $\delta = 30.3$ ppm und $\delta = 34.4$ ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome des Phenylrings liegen im Bereich von $\delta = 128.8$ -135.8 ppm. Für die äquatorialen Carbonylliganden am Chrom beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 216.3$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz) und für den axialen Carbonylliganden ein Dublett bei $\delta = 222.2$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz). Der ¹³C-Kern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung wird bei einer chemischen Verschiebung von 204.4 ppm als Dublett ($^1J_{\text{PC}} = 20.7$ Hz) detektiert.

Verbindung **6** erscheint im **³¹P-NMR**-Spektrum als Signal bei $\delta = -1.2$ ppm und zeigt damit eine deutliche Abschirmung gegenüber dem Edukt **3** an. Es ist mit $\Delta\delta = 93.1$ ppm gegenüber der Resonanz von **3** zu höherem Feld verschoben, was durch die Koordination an das Pentacarbonylchromfragment bewirkt wird. Das Signal des Phosphaalkens **8a** dagegen liegt bei $\delta = 180.1$ ppm im typischen Tieffeldbereich und weist den neugebildeten

Phosphaalkenligand als klassisch polarisiert aus. Ein weiteres Produkt der Reaktion ist das Alken **10a**. Im **¹H-NMR** findet man bei $\delta = 1.26$ ppm ein Triplett ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) für die Methylprotonen der Ethoxyfunktion und bei $\delta = 3.51$ ppm ein Quartett ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) der Methylenprotonen. Bei chemischen Verschiebungen von 2.33 und 2.60 ppm erscheinen die Singuletts für die Wasserstoffatome der Aminosubstituenten. Die aromatischen Phenylwasserstoffkerne detektiert man im typischen Bereich von $\delta = 7.00$ -7.30 ppm.

Im **¹³C-NMR**-Spektrum befinden sich die Methylkohlenstoffatome der Ethoxygruppe bei $\delta = 15.7$ ppm. Die Methylenkohlenstoffkerne sind demgegenüber zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 67.8$ ppm). Bei $\delta = 39.4$ und 40.3 ppm treten die Kohlenstoffatome der beiden Dimethylaminofunktionen in Resonanz. Für die Phenylkohlenstoffe erhält man Signale bei einer chemischen Verschiebung von 123.7, 125.1 und 125.7 ppm. Die Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome werden bei $\delta = 140.0$ ppm ($\underline{\text{C}}(\text{OEt})\text{Ph}$) und $\delta = 146.6$ ppm ($\underline{\text{C}}(\text{NMe}_2)_2$) registriert.

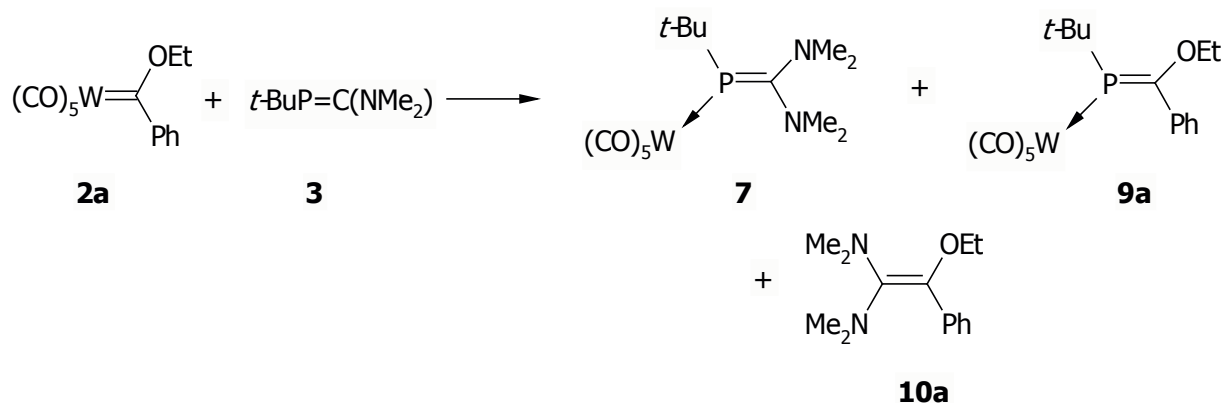
Das **Massenspektrum** (CI) von **10a** zeigt als Peak mit dem höchsten m/z -Verhältnis das Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($m/z = 235$).

2.2 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Ph]$ **2a** mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **3**

2.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen an **2a** und **3** in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung liefert analog zu 2.1 das Pentacarbonyl-Addukt des eingesetzten Phosphaalkens $[\{t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}W(\text{CO})_5]$ **7**, in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 47%. Das isolierte Produkt stellt sich als luft- und hydrolyseempfindlich dar. Es zeigt gute bis mäßige Lösungseigenschaften in allen gängigen organischen Solventien.

Desweiteren entstehen das Metatheseprodukt **9a** $[\{t\text{-BuP}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}W(\text{CO})_5]$ und das Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a**. Diese beiden Verbindungen sind nebeneinander in der Reaktionslösung spektroskopisch nachweisbar, lassen sich jedoch nicht unzersetzt isolieren.



2.2.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **7** zeigt Carbonylbanden bei $\nu = 2054, 1909$ und 1868 cm^{-1} . Für **9a** liegen diese aufgrund der geringeren Donorstärke des Phosphaalkens bei höheren Wellenzahlen ($2071, 1982$ und 1944 cm^{-1}).

Die Methylprotonen der *t*-Butylgruppe geben im **¹H-NMR**-Spektrum von **7** Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 1.16\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 14.2\text{ Hz}$). Die Wasserstoffatome der Dimethylamino-Substituenten werden als breites Signal bei $\delta = 2.33\text{ ppm}$ beobachtet.

Im **¹H-NMR**-Spektrum der Verbindung **9a** gibt sich die Ethoxyfunktion durch ein Triplet bei $\delta = 0.81\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$) und ein Quartett bei $\delta = 3.24\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$) zuerkennen. Ein Dublett bei $\delta = 1.40\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 14.2\text{ Hz}$) im Spektrum ordnet man der *t*-Butylgruppe zu.

Die aromatischen Protonen des Phenylsubstituenten werden als Multiplett bei $\delta = 7.00\text{-}7.14$ ppm identifiziert.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt für **7** ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 31.2 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 23.9$ Hz). Dieses Signal wird den primären Kohlenstoffkernen des *t*-Butylsubstituenten zugewiesen. Das quartäre Kohlenstoffatom ergibt ein Dublett bei $\delta = 33.3$ ppm ($^1J_{\text{PC}} = 31.9$ Hz). Die Resonanz bei $\delta = 42.6$ ppm ist den ^{13}C -Kernen der Dimethylaminosubstituenten zuzuordnen. Äquatoriale und axiale Carbonylkohlenstoffatome sind verantwortlich für die Signale bei $\delta = 191.1$ und 199.6 ppm. Das Dublett bei 202.4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz) wird dem Kohlenstoffkern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zugewiesen.

Das primäre Kohlenstoffatom der Ethoxyfunktion in Verbindung **9a** zeigt sich als Signal bei $\delta = 14.7$ ppm, der sekundäre ^{13}C -Kern erscheint weiter im tieferen Feld bei $\delta = 68.5$ ppm. Ein Singulett bei $\delta = 30.3$ ppm rührt von den Methylkohlenstoffatomen des *t*-Butylsubstituenten her. Bei $\delta = 38.5$ ppm erscheint das Signal des quartären Kohlenstoffkerns. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten liegen im Bereich von $\delta = 128.3\text{-}135.8$ ppm. Die ^{13}C -Kerne der äquatorialen Carbonylliganden ergeben ein Dublett bei $\delta = 196.4$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz), für den axialen CO-Liganden erhält man ein Dublett bei $\delta = 199.0$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 28.7$ Hz). Das mit dem Phosphor durch eine Doppelbindung verbundene Kohlenstoffatom erscheint im Spektrum als Dublett bei einer chemischen Verschiebung 202.1 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 32.2$ Hz).

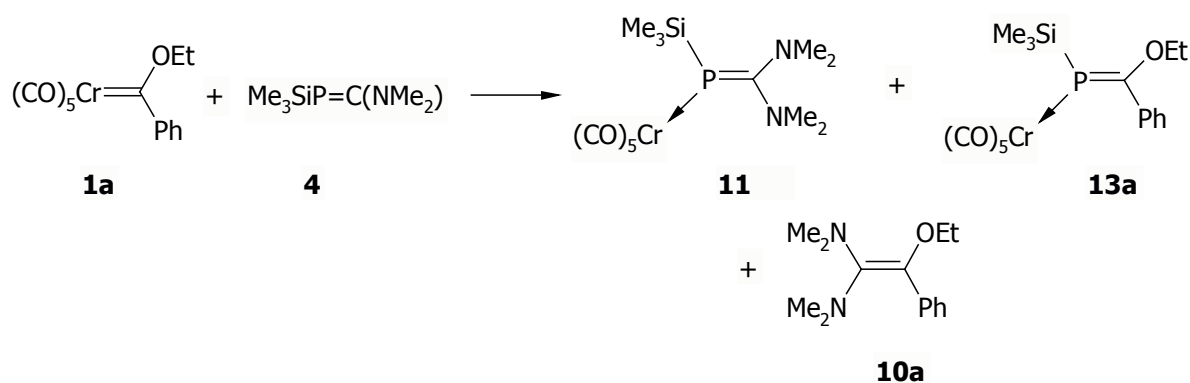
Analog zu 2.1 erscheint die Resonanz des Phosphaalkenkomplexes **7** im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum hochfeldverschoben bei $\delta = -25.1$ ppm mit einer $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung von 153.5 Hz. Der ^{31}P -Kern des klassischen Phosphaalkenliganden **9a** führt zu einem Signal bei $\delta = 143.2$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 253.9$ Hz). Im Vergleich zu den Pentacarbonylchrom-substituierten Analoga **6** und **8a** liegen die Phosphorresonanzen bei höherem Feld.

2.3 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ **1a** mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4**

2.3.1 Präparative Ergebnisse

Bei der äquimolaren Umsetzung von **1a** mit **4** in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung entstehen ebenfalls mehrere Reaktionsprodukte. Wie auch unter 2.1 und 2.2 erhält man als einzig isolierbares Produkt das Addukt vom Metallfragment an das eingesetzte Phosphaalken

$[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$ **11**. Der gelbe Feststoff (52%) wird durch Filtration isoliert. Es handelt sich dabei um ein luft- und hydrolyseempfindliches Pulver, das sich in allen gängigen organischen Solventien gut löst. Als weitere Produkte in der Reaktionslösung verbleiben das neue Phosphaalken (*E/Z*)- $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$ **13a** und das schon bekannte Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a**.



Auch hier ist eine Trennung dieser beiden Komponenten nicht unzerstört möglich, weshalb sie nur durch ihre spektroskopischen Befunde charakterisiert werden.

2.3.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **11** zeigt für die Carbonylvalenzschwingungen zwei Banden bei $\nu = 2044$ und 1907 cm^{-1} . Bei einer Wellenzahl von 1260 cm^{-1} findet man die Deformationsschwingung der Trimethylsilylfunktion, bei 840 cm^{-1} die dazugehörige Schaukelschwingung. Die Carbonylvalenzen von **13a** sind demgegenüber kurzweilig nach 2062 und 1922 cm^{-1} verschoben.

Im **¹H-NMR** erscheinen die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe von **11** als Dublett bei $\delta = 0.30\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 6.3\text{ Hz}$). Das breite Signal bei $\delta = 2.48\text{ ppm}$ wird den Dimethylaminoprotonen zugeordnet.

Das Spektrum von **13a** ist dagegen etwas komplizierter, da die Verbindung als (*E/Z*)-Gemisch vorliegt. Die Methylwasserstoffatome der Trimethylsilylgruppe ergeben für das eine Isomer ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -0.06 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 6.3\text{ Hz}$), das Signal des anderen Isomers erscheint als Dublett bei $\delta = 0.44\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 5.7\text{ Hz}$). Für die Methylprotonen der Ethoxyeinheit erhält man im Spektrum zwei Triplets bei $\delta = 0.84$ und 1.08 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$), die beiden Quartetts bei einer chemischen Verschiebung von 3.32 und 3.38 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$) gehen auf die Methylenprotonen dieser Substituenten zurück. Die

aromatischen Wasserstoffkerne des Phenylrestes werden als Multiplett bei $\delta = 7.00\text{-}7.13$ ppm detektiert.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt bei $\delta = 1.8$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz) ein Dublett, welches den primären Kohlenstoffatomen der Trimethylsilylfunktion zuzuordnen ist. Die Kohlenstoffkerne der Dimethylaminogruppe ergeben ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 43.1 ppm. Das Dublett bei $\delta = 203.6$ ppm ($^1J_{\text{PC}} = 45.8$ Hz) lässt sich dem Kohlenstoffatom der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zuordnen. Die Kohlenstoffatome der äquatorialen CO-Liganden erscheinen im Spektrum als Dublett bei $\delta = 219.9$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz), die axialen ergeben ein Signal bei $\delta = 225.6$ ppm.

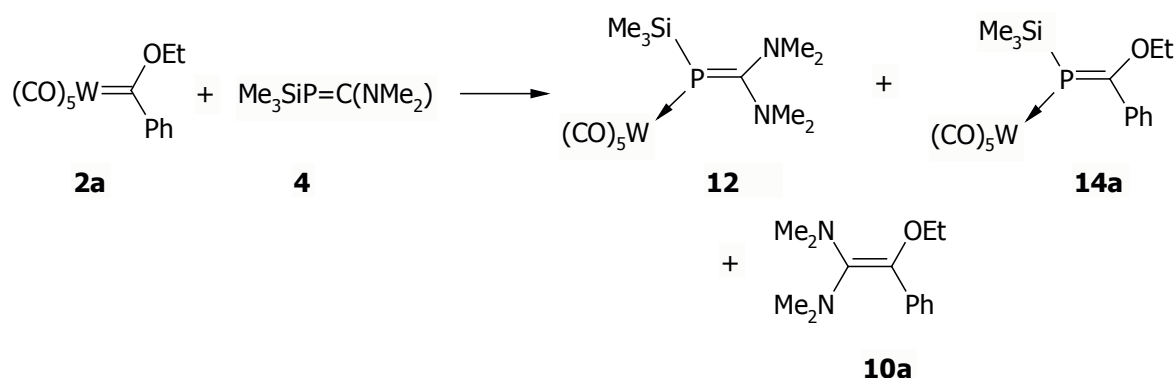
Für die primären Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppe in **13a** erhält man zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 1.07 und 1.31 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz). Die beiden Peaks bei $\delta = 14.7$ und 15.7 ppm werden dem Methylkohlenstoffkern der Ethoxyeinheit zugeordnet. Der Methylenkohlenstoffatome dieser Funktion erscheint bei $\delta = 68.0$ und 68.7 ppm im Spektrum. Für die aromatischen Kohlenstoffkerne der Phenylringe erhält man Signale im Bereich von $\delta = 128.8\text{-}138.9$ ppm. Die beiden Dubletts für die ^{13}C -Kerne der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung ergeben Signale bei $\delta = 214.6$ ppm ($^1J_{\text{PC}} = 31.0$ Hz) und 215.3 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz). Die Carbonylkohlenstoff-atome der äquatorialen CO-Liganden werden als Dubletts bei $\delta = 216.6$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 13.8$ Hz) und 217.6 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz) detektiert. Die beiden Dubletts bei $\delta = 222.7$ und 223.9 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz) stammen von den axialen Carbonylliganden.

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt für **11** ein Signal bei $\delta = -117.7$ ppm. Die Signale für Verbindung **13a** sind aufgrund der fehlenden Donorsubstituenten und der damit verbundenen geringeren Abschirmung des Phosphors weiter im tiefen Feld bei $\delta = 131.0$ und 123.7 ppm zu finden.

2.4 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ **2a** mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4**

2.4.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen äquimolarer Mengen an Carbenkomplex **2a** und Phosphaalken **4** liefern, analog zu 2.4, das Addukt des eingesetzten Phosphaalkens $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **12** als einzig isolierbares Produkt. Nach Kristallisation erhält man es als orangefarbenen, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoff in einer Ausbeute von 53%. **12** zeigt dabei gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien. Als weitere Produkte erhält man (*E/Z*)- $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **14a** und das Alken **10a**.



2.4.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum für Verbindung **12** zeigt im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen Banden bei $\tilde{\nu} = 2056$, 1904 und 1864 cm^{-1} . Bei 1259 cm^{-1} findet man die Deformationsschwingung der Trimethylsilylfunktion, bei 843 cm^{-1} die zugehörige Pendelschwingung. Für **14a** ergeben sich die CO-Banden bei $\tilde{\nu} = 2059$ und 1920 cm^{-1} .

Im **¹H-NMR**-Spektrum von **12** bewirken die Methylprotonen der Trimethylsilyleinheit ein Dublett bei $\delta = 0.27$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz). Die Dimethylaminowasserstoffatome erscheinen als breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.44 ppm.

Bei Verbindung **14a** stellt sich das Spektrum aufgrund des Vorhandenseins zweier Isomere etwas umfangreicher dar. Die Methylprotonen der Silylfunktion ergeben jeweils zwei Dubletts bei $\delta = -0.09$ und 0.41 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz). Die bei einer chemischen Verschiebung von 0.79 und 1.05 ppm erscheinenden Dubletts ($^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz) werden den Methylwasserstoffkernen der Ethoxyeinheit zugeordnet. Für die Methylenprotonen erhält man zwei Quartetts

bei $\delta = 3.29$ und 3.36 ppm (${}^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz). Im aromatischen Bereich des Spektrums liegen wieder die Phenylwasserstoffe bei einer chemischen Verschiebung von 7.00 bis 7.13 ppm.

Das ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **12** zeigt bei $\delta = 1.6$ ppm ein Dublett (${}^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz), welches den Kohlenstoffatomen der am Silicium gebundenen Methylgruppe zugeordnet wird. Die Kohlenstoffatome der Dimethylaminogruppe erscheinen als Singulett bei 43.2 ppm. Das Signal bei 199.7 ppm gehört zu den Kohlenstoffen der äquatorialen Carbonylliganden. Der Kohlenstoffkern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung wird einem Dublett bei $\delta = 201.6$ ppm (${}^1J_{\text{PC}} = 37.9$ Hz) zugeordnet. Für die axial-gebundenen Carbonylkohlenstoffatome erhält man ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 202.4 ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz).

Bei $\delta = 0.89$ ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz) und 1.09 ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz) liegen im Spektrum der Verbindung **14a** zwei Dubletts, die den Methylkohlenstoffkernen der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 14.7 ppm gehört zu dem primären Kohlenstoffatom der Ethoxyfunktion. Bei $\delta = 68.8$ und 69.3 ppm findet man die beiden Singuletts für die sekundären ${}^{13}\text{C}$ -Kerne dieser Funktion. Für die aromatischen Kohlenstoffatome erhält man die Signale bei $\delta = 128.8, 128.9, 129.0, 130.1$ und 130.4 ppm. Das *ipso*-ständige Kohlenstoffatom des Phenylrings erscheint im Spektrum als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 137.4 ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz), das des anderen Isomers als Singulett bei 138.7 ppm. Die äquatorial gebundenen Carbonylliganden ergeben im Spektrum zwei Dubletts bei $\delta = 192.2$ ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz) und 196.6 ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz). Weiter im Tieffeldbereich erscheinen die Resonanzen der axial-gebundenen Carbonylliganden als Dubletts bei $\delta = 199.7$ ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz) und 201.1 ppm (${}^2J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz). Für die Kohlenstoffatome der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung erhält man zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 212.4 ppm (${}^1J_{\text{PC}} = 36.8$ Hz) und 213.0 ppm (${}^1J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz).

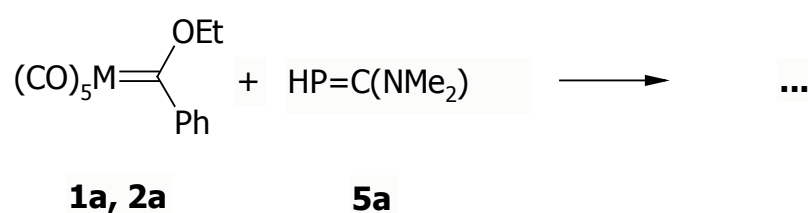
Das ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ergibt für **12** ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -141.3 ppm (${}^1J_{\text{PW}} = 143.7$ Hz).

Die Signale der beiden Isomere von **14a** erscheinen, wie auch schon bei den Produkten vorheriger Reaktionen erläutert, gegenüber dem dimethylamino-substituierten Phosphaalken **12** zu tiefem Feld verschoben. Sie liegen bei $\delta = 81.4$ ppm (${}^1J_{\text{PW}} = 204.2$ Hz) und 87.7 ppm (${}^1J_{\text{PW}} = 197.3$ Hz). Dies erklärt sich wieder durch die fehlenden Donorsubstituenten im Molekül **14a**, die in **12** durch Elektronenschub für eine Abschirmung des Phosphoratoms sorgen.

2.5 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Ph]$ **1a** und $[(CO)_5W=C(OEt)Ph]$ **2a** mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a**

2.5.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen äquimolarer Mengen von sowohl **1a** als auch **2a** mit dem Phosphaalken **5a** führen in beiden Fällen in der Kälte zu gelben amorphen Feststoffen. Bei der Aufarbeitung zersetzen sich diese Feststoff spontan zu braunen unlöslichen Ölen, von denen keine eindeutigen spektroskopischen Daten erhalten wurden.

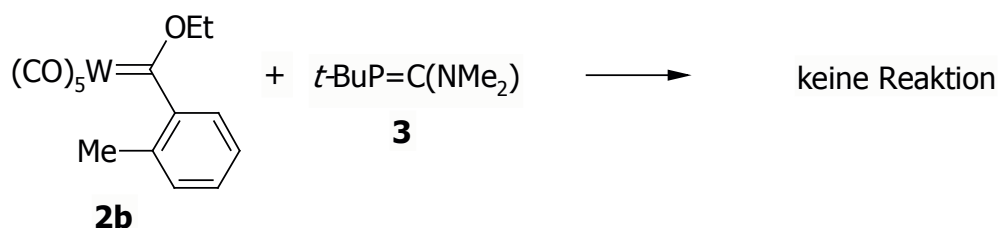


3. Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Ar]$ (2b**: Ar = 2-MeC₆H₄, **2c**: Ar = 2-MeOC₆H₄) mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H, **5b**: R = D)**

3.1 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ **2b mit $t-BuP=C(NMe_2)_2$ **3****

3.1.1 Präparative Ergebnisse

Die zu den vorherigen Reaktionen analoge Vorgehensweise bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an **2b** und **3** in *n*-Pentan ergibt keine Umsetzung.



Auch nach längerem Rühren und leichtem Erwärmen der Reaktionslösung zeigen ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen nur das Vorliegen beider Edukte.

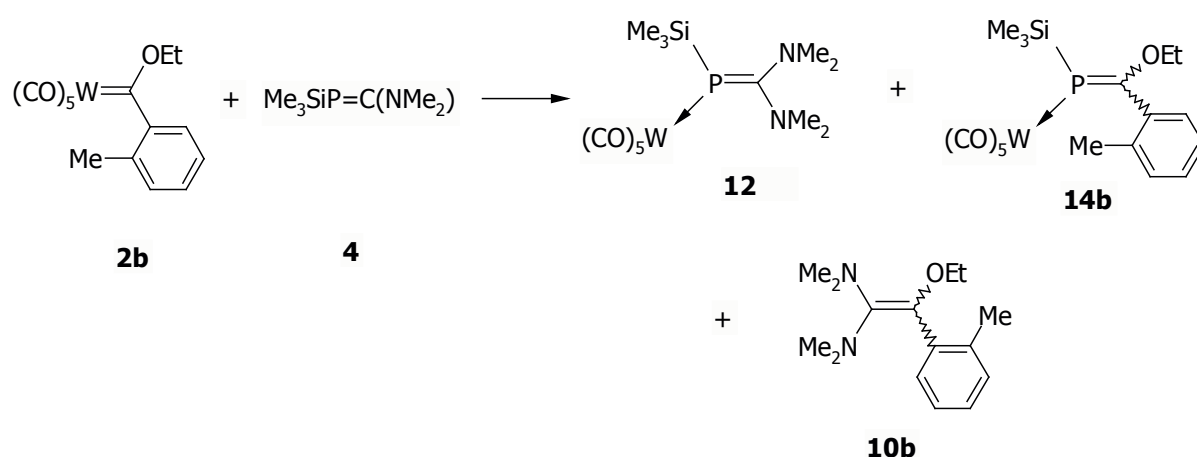
3.2 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ **2b mit $Me_3SiP=C(NMe_2)_2$ **4****

3.2.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von **4** mit einer äquimolaren Menge an **2b** in 50 ml *n*-Pentan erhält man nach 2 h Rühren und der üblichen Aufarbeitung als erstes isolierbares Produkt das Pentacarbonylwolfram-Addukt **12** als gelben mikrokristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 39%.

Nach Aufkonzentrieren der Mutterlauge und erneuter Kristallisation bei -28°C isoliert man nach 48 h als weiteres Produkt (*E/Z*)-[$\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_5$] **14b** (14%) in Form orangefarbener Kristalle. Diese zeigen sich als luft- und hydrolyseempfindlich. Sie haben eine mäßige Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, in polaren und aromatischen Solventien dagegen sind sie gut löslich.

Nach Filtration der Mutterlauge und Abdestillieren sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man als Rückstand ein rotes Öl, aus welchem durch Vakuumdestillation bei 270°C wenige Tropfen des Alkens $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ **10b** isoliert werden.



3.2.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **14b** zeigt die Banden der Carbonylvalenzschwingungen bei 2075 und 1924 cm^{-1} . Bei $\nu_{\text{Si}} = 1256\text{ cm}^{-1}$ findet man die Deformationsschwingung der Trimethylsilylfunktion, bei 844 cm^{-1} die dazugehörige Pendelschwingung.

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum erhält man für die Trimethylsilylprotonen aufgrund des Vorliegens von Isomeren zwei Dubletts bei $\delta = -0.11\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 6.3\text{ Hz}$) und 0.41 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 5.7\text{ Hz}$). Die Methylwasserstoffkerne der Ethoxyfunktion erscheinen als zwei Triplets bei $\delta = 0.72$ und 1.00 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PH}} = 7.0\text{ Hz}$. Die beiden Signale $\delta = 1.94$ und 2.07 ppm können den Protonen der Methylgruppe am Phenylring zugeordnet werden. Für die Wasserstoffatome der Methylengruppe der Ethoxyfunktionen erhält man ein breites Signal bei $3.15\text{-}3.30\text{ ppm}$. Auch die aromatischen Protonen des Ringes liefern ein Multipllett bei $\delta = 6.65\text{-}7.05\text{ ppm}$.

Das **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum der beiden Isomere von **14b** zeigt für die Kohlenstoffkerne der Trimethylsilylfunktion ein Dublett bei $\delta = 0.8\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 10.4\text{ Hz}$) und ein Singulett bei

$\delta = 1.4$ ppm. Für die primären Kohlenstoffatome der Ethoxyfunktion erhält man Singuletts $\delta = 14.6$ und 14.7 ppm. Die ^{13}C -Kerne der Methylfunktion des Ringes ergeben zwei Singuletts bei $\delta = 19.1$ und 19.2 ppm. Die sekundären Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe erscheinen im Spektrum einmal als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 67.0 ppm ($^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz) und als Singulett bei 68.3 ppm. Für die unsubstituierten aromatischen Ringkohlenstoffkerne erhält man Resonanzen im Bereich von 130.2 bis 131.1 ppm. Das Kohlenstoffatom des Ringes, welches die Methylgruppe trägt, gibt Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 135.4$ ppm ($^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz). Die *ipso*-Kohlenstoffkerne erscheinen als Dublett bei $\delta = 136.7$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz) und als Singulett bei $\delta = 138.1$ ppm. Die äquatorial-gebundenen Carbonylkohlenstoffatome rufen im Spektrum zwei Dubletts bei $\delta = 196.4$ und 197.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz hervor. Auch die axialen Carbonyle erscheinen als zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 199.7 und 201.1 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 23.0$ Hz). Die ^{13}C -Kerne der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung ergeben die Dubletts bei $\delta = 212.3$ ppm ($^1J_{\text{PC}} = 37.9$ Hz) und 212.6 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 25.3$ Hz).

Die Signale der beiden Isomere von **14b** liegen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 73.7 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 206.5$ Hz) und 79.9 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 195.0$ Hz). Diese Verschiebungen liegen im selben Bereich wie auch für **14a**, bei dem das Phosphaalken ein vergleichbares Substitutionsmuster aufweist.

Das Alken **10b** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Tripletts bei $\delta = 1.14$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), welches den Methylprotonen der Ethoxyfunktion zugeordnet wird. Die Protonen der Dimethylaminogruppe erscheinen als Resonanzen bei $\delta = 2.24$ und 2.69 ppm. Für die Protonen der am ringgebundenen Methylgruppe beobachtet man ein Singulett bei $\delta = 2.32$ ppm. Das Quartett bei 3.31 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) wird den Methylenprotonen der Ethoxyfunktion zugeordnet. Die Wasserstoffatome des Arylringes geben Anlaß zu einem Multiplett bei 7.04 - 7.18 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung erhält man für das primäre Kohlenstoffatom der Ethoxygruppe ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 16.2 ppm. Bei $\delta = 20.6$ ppm liegt die Resonanz des Kohlenstoffatoms der am Ring gebundenen Methylgruppe. Die Kohlenstoffkerne des Dimethylaminosubstituenten erscheinen als Signale bei $\delta = 40.3$ und 40.4 ppm. Für den sekundären ^{13}C -Kern der Ethoxyfunktion erhält man ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 64.9 ppm. Die Kohlenstoffkerne des aromatischen Ringsystems geben Anlaß zu Signalen bei $\delta = 125.6$, 126.1 , 126.3 , 130.5 und 130.7 ppm. Der Methyl-substituierte Ringkohlenstoff erscheint im Spektrum weiter Tieffeld bei $\delta = 137.0$ ppm. Für das Kohlenstoffatom, welches den Arylrest und die Ethoxyfunktion als Substituenten trägt, erhält man ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von

138.3 ppm. Der andere Doppelbindungskohlenstoff mit den beiden Dimethylamino-substituenten weist eine Resonanz bei $\delta = 145.2$ ppm auf.

Das **Massenspektrum** (CI) von **10b** zeigt als Peak mit dem höchsten m/z -Verhältnis das Molekülion $[M+H]^+$ ($m/z = 249$).

3.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **14b**

Zur vollständigen Charakterisierung von **14b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan bei -28°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

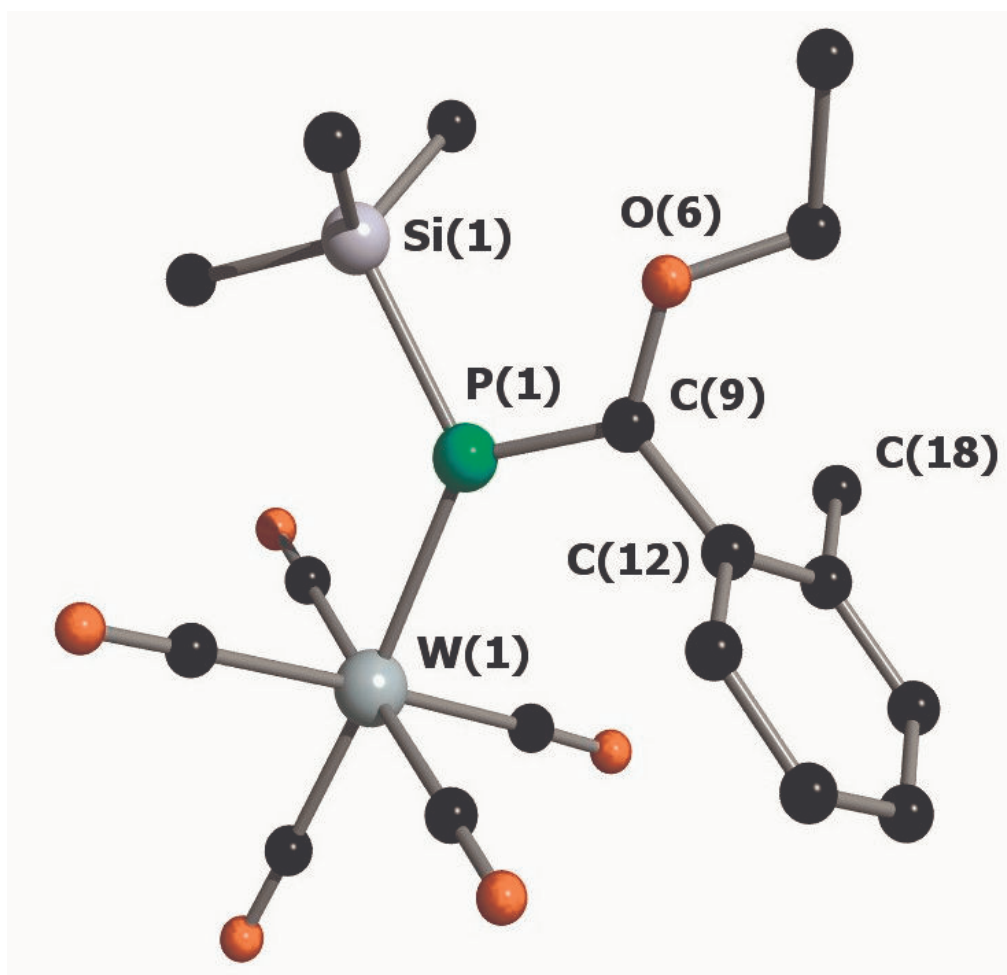


Abbildung 1

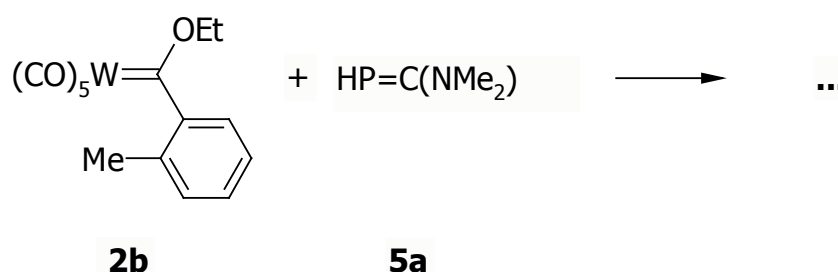
Das Bild von **14b** zeigt einen *Z*-konfigurierten Phosphaalken-Liganden, der über das Phosphoratom an ein $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment η^1 -koordiniert ist. Die Bindungslängen $\text{W}(1)\text{-P}(1)$ (2.5139(8) Å) und $\text{P}(1)\text{-C}(9)$ (1.694(3) Å) liegen in vergleichbaren Bereichen wie beim Molekül $(E/Z)\text{-}\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH-P}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{W}(\text{CO})_5\}^{[105]}$ **XXXIV** $[\text{W}(1)\text{-P}(1)$

(2.536(2) Å); P(1)-C(8) (1.686(6) Å)]. Die Bindungslänge P(1)-Si(1) von 2.2720(11) Å ist länger als in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2]$ [2.233(2) Å]^[106], aber jedoch gut vergleichbar mit der P-Si-Bindungslänge im $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P=P-SiPh}_3$ ^[107] (2.269(2) Å). Si-P-Bindungslängen liegen üblicherweise im Bereich von 2.25 bis 2.29 Å^[108], können jedoch auch bis zu einer Länge von 2.209(9) Å verkürzt sein, wenn sie in kleine Ringe oder Spiroverbindungen, wie bei $(t\text{-BuP})_2\text{Si}(P\text{-}t\text{Bu})_2$ eingebunden sind.^[109] Der Winkel Si(1)-P(1)-C(9) am trigonal-planar-konfigurierten Phosphoratom (Winkelsumme 360°) beträgt 105.81(11)°. In Abbildung 1 ist nur die bevorzugte Geometrie des Moleküls **14b** dargestellt. Das Kohlenstoffatom C(9) ist trigonal-planar konfiguriert (Winkelsumme 359.1°). Im Hauptisomer beträgt der Diederwinkel, der durch die Ebene des Aryl-Ringes und die Ebene, aufgespannt von den Atomen P(1), C(9) und C(12), eingeschlossen wird 68.2°. wohingegen er im anderen Isomer mit 109.0° bestimmt wurde. In beiden Fällen liegt also keine Konjugation zwischen Arylring und der P-C-Doppelbindung vor.

3.3 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ **2b mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5a****

3.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen äquimolarer Mengen von **2b** mit dem Phosphaalken **5a** führt, wie schon unter 2.5 beschrieben, in der Kälte zu einem gelben amorphen Feststoff. Bei der Aufarbeitung zersetzt sich der Feststoff spontan zu einem braunen unlöslichen Öl, von dem keine eindeutigen Spektren erhalten werden.

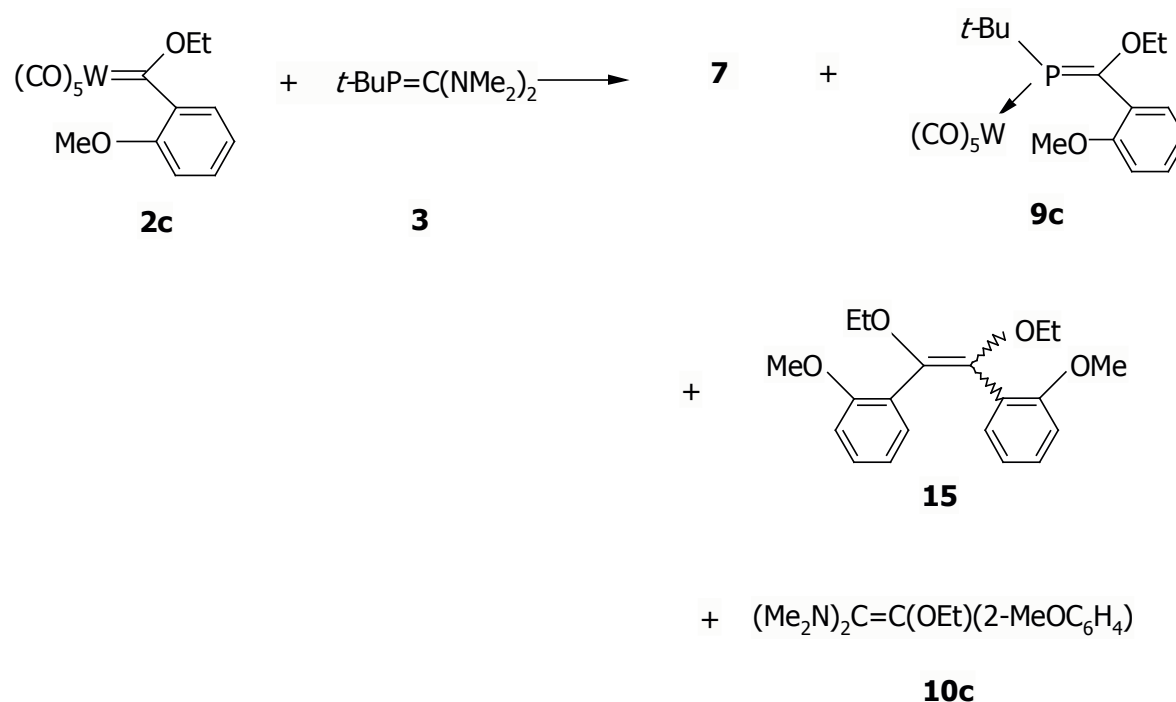


3.4 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]$ **2c** mit $t-BuP=C(NMe_2)_2$ **3**

3.4.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von **2c** und **3** in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung ergibt nach Filtration und Kristallisation Verbindung **7** in einer Ausbeute von 29% als gelbes Pulver. Das Filtrat wird aufkonzentriert und erneut bei -16°C der Kristallisation überlassen. Hierbei erhält man $[\{t-BuP=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)\}W(CO)_5]$ **9c** (29%) in Form orangefarbener luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle. Sie lösen sich gut in polaren und aromatischen Solventien, schlechter dagegen in unpolaren Lösungsmitteln.

Die nach der Kristallisation erhaltene Mutterlauge wird dann im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das übriggebliebene rote Öl kann im Vakuum (0.03 Torr) bei 240°C destilliert werden und man erhält dabei ein Gemisch aus (*E/Z*)- $[(EtO)(2-MeOC_6H_4)C]_2$ **15** und $(Me_2N)_2C=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)$ **10c** in Form eines gelben hoch-viskosen Öls.



3.4.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von Verbindung **9c** zeigt die Carbonylvalenzbanden bei $\nu = 2071, 1941, 1930$ und 1897 cm^{-1} .

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum zeigt sich für die Methylprotonen der Ethoxyfunktion ein Triplett bei 0.86 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$). Die Methylwasserstoffe der *t*-Butylgruppe ergeben ein Dublett bei $\delta = 1.45 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$. Für die Wasserstoffatome der Methoxygruppe erhält man eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 3.20 ppm . Das breite Multiplett bei $3.28\text{-}3.54 \text{ ppm}$ wird den Methylenprotonen der Ethoxyfunktion zugeordnet. Für die aromatischen Protonen erhält man ein Multiplett im charakteristischen Bereich von 6.37 bis 7.31 ppm .

Das **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum dieser Verbindung zeigt das primäre Kohlenstoffatom der Ethoxyeinheit als Resonanz bei $\delta = 14.8 \text{ ppm}$. Die primären Kohlenstoffkerne der *t*-Butylgruppe erscheinen als Signal bei $\delta = 30.3 \text{ ppm}$. Ein Singulett bei $\delta = 54.8 \text{ ppm}$ wird dem Kohlenstoffatom der Methoxyeinheit zugeordnet. Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 67.7 ppm rührt von den sekundären Kohlenstoffatom der Ethoxyfunktion her. Die aromatischen ^{13}C -Kerne des Ringes liegen im Bereich von 111.0 bis 132.2 ppm . Für das *ipso*-ständige Kohlenstoffatom findet sich ein Dublett bei 134.1 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 16.1 \text{ Hz}$). Das Methoxy-funktionalisierte Ringkohlenstoffatom erscheint als Dublett bei $\delta = 157.3 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PC}} = 11.5 \text{ Hz}$). Das Dublett bei $\delta = 196.4 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 9.2 \text{ Hz}$) wird dem äquatorialen Carbonylkohlenstoffatom zugeordnet. Für die Kohlenstoffatome des axialen Carbonylliganden erhält man ein Singulett bei $\delta = 199.5 \text{ ppm}$. Der Kohlenstoffkern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung gibt Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 199.5 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PC}} = 60.9 \text{ Hz}$).

Im **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum erhält man für **9c** eine Resonanz bei $\delta = 131.1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 237.1 \text{ Hz}$). Sie liegt damit im typischen Bereich, in dem auch die Resonanz für das ähnlich substituierte Phosphaalken **9a** zu finden ist.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum des Alkens **10c** zeigt ein Triplett bei $\delta = 1.26 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$), welches den Methylwasserstoffkernen der Ethoxyfunktion zugeordnet werden kann. Die Dimethylaminoprotonen rufen Signale bei chemischen Verschiebungen von 2.33 und 2.75 ppm hervor. Das Singulett bei $\delta = 3.35 \text{ ppm}$ läßt sich den Wasserstoffatomen der Methoxyfunktion zuordnen. Für die Methylenprotonen der Ethoxyeinheit erhält man ein Quartett bei $\delta = 3.59 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$). Die aromatischen Wasserstoffe des Ringes zeigen sich als Multiplett von 6.62 bis 7.30 ppm .

15 zeigt sich im Spektrum durch ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.05 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), welches den Methylprotonen der Ethoxyfunktion zugeordnet

werden kann. Die Wasserstoffkerne der Methoxyeinheit geben Anlaß zu einer Resonanz bei $\delta = 3.28$ ppm. Die Methylenprotonen der Ethoxygruppe verursachen ein Quartett bei $\delta = 4.18$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz). Im Bereich von 6.44 bis 7.30 ppm findet man die Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **10c** findet man bei $\delta = 16.1$ ppm ein Singulett für das primäre Kohlenstoffatom der Ethoxygruppe. Bei chemischen Verschiebungen von 40.0 und 40.1 ppm liegen die Signale der Dimethylaminokohlenstoffe. Das Kohlenstoffatom der Methoxyfunktion zeigt sich als Singulett bei $\delta = 55.0$ ppm. Für den sekundären Kohlenstoffkern der Ethoxyeinheit erhält man eine Resonanz bei 66.4 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 111.0 bis 129.2 ppm. Das Signal bei $\delta = 130.4$ ppm wird dem olefinischen Kohlenstoffatom zugeordnet, das die Ethoxy- und Arylfunktion als Substituenten trägt. Das andere Doppelbindungskohlenstoffatom führt aufgrund seiner beiden Donorsubstituenten zu einem Signal bei $\delta = 146.3$ ppm. Das Singulett bei $\delta = 157.3$ ppm wird dem Ringkohlenstoff zugeordnet, der die Methoxyfunktion trägt.

Bei 16.1 ppm findet man die Resonanz für den primären Kohlenstoffkern der Ethoxyfunktion in **15**. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 55.0 ppm wird dem ^{13}C -Kern der Methoxygruppe zugeordnet. Für das sekundäre Kohlenstoffatom der Ethoxygruppe erhält man eine Resonanz bei $\delta = 66.4$ ppm. Im Bereich von 112.3 bis 159.3 ppm liegen die Signale der Ringkohlenstoffe.

Die **Massenspektren** (CI) zeigen als Peak mit dem höchsten m/z -Verhältnis bei **10c** das Molekülion $[\text{M}]^+$ ($m/z = 264$) und bei **15** das Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($m/z = 327$).

3.4.3 Röntgenstrukturanalyse von **9c**

Zur vollständigen Charakterisierung von **9c** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan bei -28°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

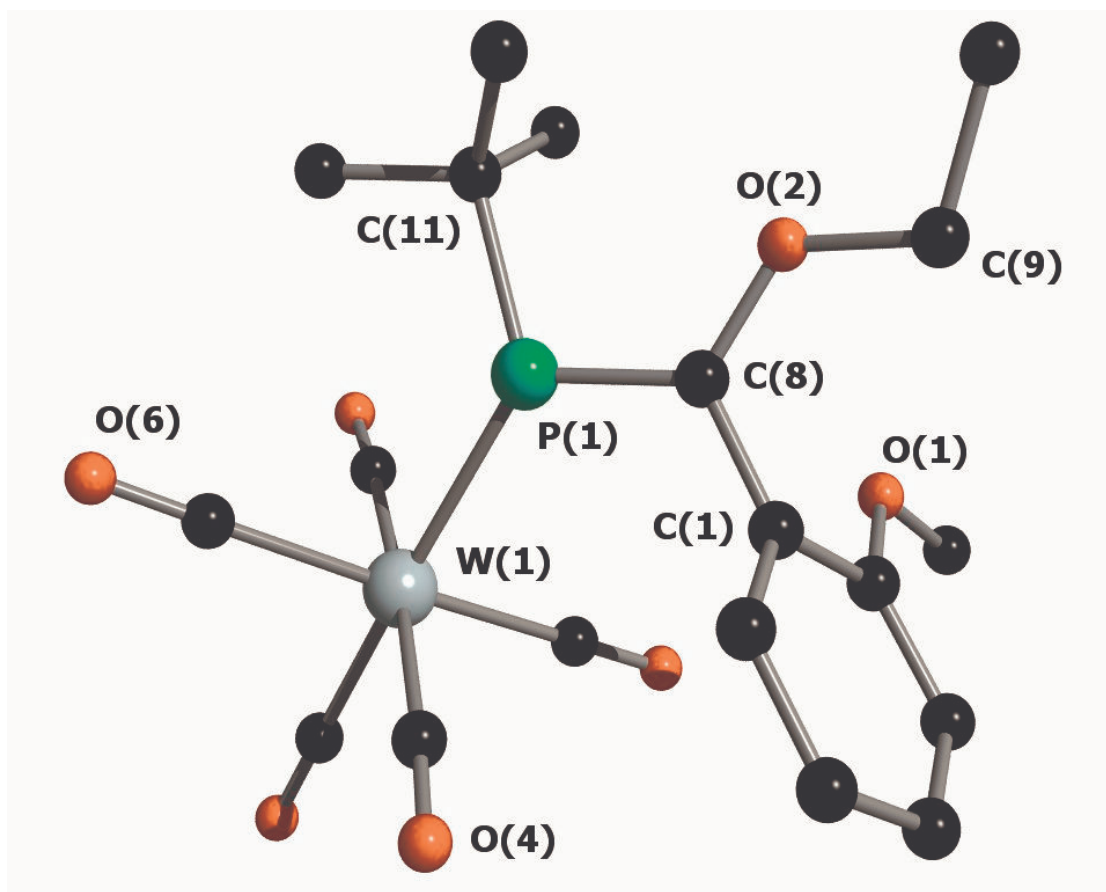


Abbildung 2

Abbildung 2 zeigt *Z*-konfiguriertes Phosphaalken, das über das Phosphoratom an ein $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment gebunden ist. Die Bindungslänge $\text{W}(1)\text{-P}(1)$ ist mit $2.529(1) \text{ \AA}$ um einiges länger, als die W-P -Länge in $[\text{W}(\text{CO})_5\{\kappa\text{-}P\text{-PhCH=CH-P=CH-CHMe}_2\}]$ ($2.472(2) \text{ \AA}$)^[110] oder in $[\text{W}(\text{CO})_5\{\kappa\text{-}P\text{-}2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{P}\}]$ ($2.457(2) \text{ \AA}$)^[111]. Sie ist jedoch merklich kürzer, als der entsprechende Bindungsabstand in $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-}\kappa\text{-}P\text{-}\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP=C(OEt)CH}_3\}]$ ($2.567(9) \text{ \AA}$)^[104]. Die Länge der Doppelbindung $\text{P}(1)\text{-C}(8)$ ($1.694(2) \text{ \AA}$) ist gut vergleichbar mit der im ebengenannten Komplex ($1.689(10) \text{ \AA}$). Beide Bindungslängen liegen damit im für Phosphaalkene typischen Bereich von 1.66 bis 1.71 \AA . Der Winkel $\text{C}(8)\text{-P}(1)\text{-C}(11)$ am Phosphoratom hat einen Wert von $108.0(1)^\circ$ und ist damit spitzer, als der Winkel Fe-P-C in $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-}\kappa\text{-}P\text{-}\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP=C(OEt)CH}_3\}]$ ($112.8(3)^\circ$). Die Koordinationsgeometrie am Atom

C(8) ist trigonal-planar (Winkelsumme 360.0°), wohingegen sie am Phosphoratom leicht pyramidalisiert ist (Winkelsumme 356.9°). Das Phosphoratom P(1) weicht um 0.203 \AA von der Ebene, aufgespannt durch W(1)-C(8)-C(11), in Richtung O(6) und O(4) ab. Die Ringebene und die Ebene durch C(1)-C(8)-P(1) schließen einen Diederwinkel von 65.3° ein. Folglich kann man eine Konjugation zwischen der P-C-Doppelbindung und dem Arylsystem ausschliessen.

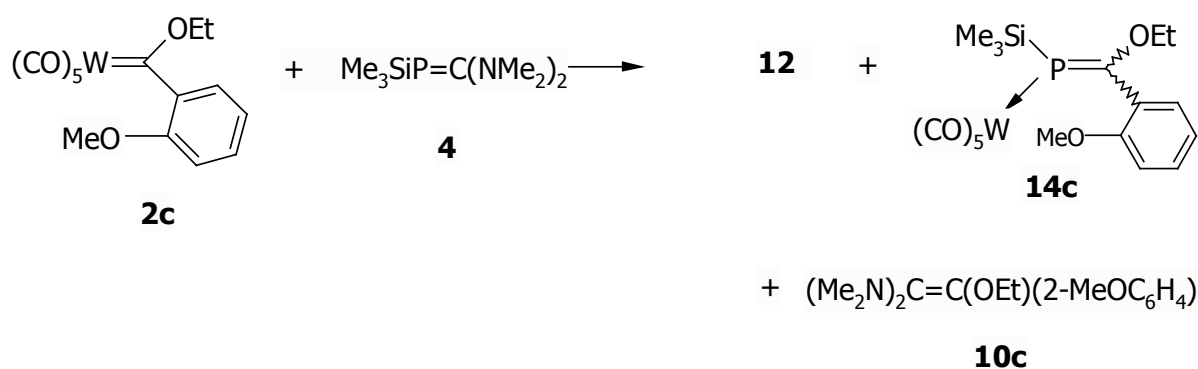
3.5 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **2c** mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4**

3.5.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion äquimolarer Menge an **2c** und **4** in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung, erhält man nach 2 h Rühren und anschließender Kristallisation Verbindung **12** in einer Ausbeute von 51%.

Die Mutterlauge wird auf die Hälfte ihres Volumens einreduziert, filtriert und erneut bei -28°C der Kristallisation überlassen. Nach 48 h erhält man die Verbindung (*E/Z*)- $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **14c** als Isomerengemisch in Form eines orangefarbenen Feststoffes mit einer Ausbeute von 21%. Das isolierte Produkt ist luft- und hydrolyseempfindlich. Es löst sich gut in polaren und aromatischen Solventien, dagegen nur mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Lösung wird erneut filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Bei der Destillation (10^{-3} Torr, 240°C) des übriggebliebenen roten Öls erhält man einige Tropfen der Verbindung **10c** als gelbes Öl.



3.5.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **14c** zeigt sich die Carbonylvalenzbanden bei $\nu = 2069$, 1936 und 1884 cm^{-1} . Bei einer Wellenzahl von 1245 cm^{-1} findet man die Deformationsschwingung der Trimethylsilylfunktion, bei 842 cm^{-1} die dazugehörige Pendelschwingung.

Da es sich bei der Verbindung **14c** wieder um ein Gemisch von Isomeren handelt, erhält man im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum für jedes Isomer einen eigenen Signalsatz. So erkennt man bei $\delta = -0.03 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 6.9 \text{ Hz}$) und 0.44 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 5.7 \text{ Hz}$) zwei Dubletts, die zu den Methylprotonen der Silylgruppen gehören. Die beiden Triplets bei chemischen Verschiebungen von 0.85 und 1.09 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$) werden den Methylwasserstoffen der Ethoxyfunktionen zugeordnet. Bei $\delta = 3.10$ und 3.21 ppm findet man die Resonanzen der Methoxysubstituenten am Ring. Für die Methylenprotonen erhält man im Spektrum zwei Multipletts. Für das eine Isomer von 3.38 bis 3.44 ppm und für das andere von 3.58 bis 3.63 ppm . Die aromatischen Wasserstoffatome treten als breites Multiplett bei $\delta = 6.27$ - 7.18 ppm in Erscheinung.

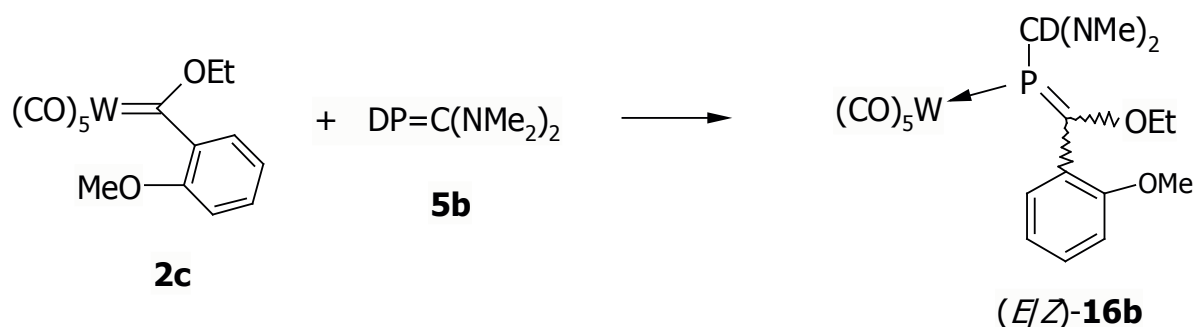
Für die primären Kohlenstoffatome der Trimethylsilylfunktion misst man im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum ein Singulett bei $\delta = 0.9 \text{ ppm}$ und ein Dublett bei 0.9 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 18.3 \text{ Hz}$). Die primären Kohlenstoffkerne der Ethoxyeinheit geben Anlaß zu zwei Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 14.7 und 14.8 ppm . Bei $\delta = 54.9$ und 55.0 ppm erkennt man die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Methoxysubstituenten. Für die sekundären Kohlenstoffkerne der Ethoxygruppe findet man im Spektrum zwei Singuletts, bei $\delta = 67.9$ und 68.5 ppm . Die Signale der aromatischen ^{13}C -Kerne liegen im Spektrum im Bereich von 110.7 bis 132.1 ppm . Für die *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome werden zwei Dubletts bei $\delta = 132.3 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 161.5 \text{ Hz}$) und 132.8 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 12.7 \text{ Hz}$) registriert. Die methoxy-substituierten Ringkohlenstoffatome geben Anlaß zu zwei Dubletts bei $\delta = 155.8$ und 156.3 ppm ($^3J_{\text{PC}} = 9.2 \text{ Hz}$). Auch für die äquatorial gebundenen Carbonyle erhält man zwei Dubletts bei $\delta = 196.9$ ($^2J_{\text{PC}} = 6.9 \text{ Hz}$) und 197.4 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 8.0 \text{ Hz}$). Die beiden Dubletts bei $\delta = 201.1$ ($^2J_{\text{PC}} = 24.1 \text{ Hz}$) und 201.5 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 21.8 \text{ Hz}$) werden den axialen Carbonylkohlenstoffatomen zugeordnet. Für die Kohlenstoffkerne der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung erhält man zwei Dublettresonanzen bei $\delta = 210.3$ ($^1J_{\text{PC}} = 40.2 \text{ Hz}$) und 211.1 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 24.1 \text{ Hz}$).

Das **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum zeigt für die beiden Isomere je eine Resonanzen bei $\delta = 63.9$ ($^1J_{\text{PW}} = 206.5 \text{ Hz}$) und 74.7 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 195.0 \text{ Hz}$). Diese Werte liegen im ähnlichen Bereich, wie sie auch für die identisch substituierte Verbindung **14b** erhalten wurden.

3.6 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]$ **2c** mit $DP=C(NMe_2)_2$ **5b**

3.6.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion äquimolarer Mengen an **2c** mit **5b** in einem Temperaturintervall von -60°C bis Raumtemperatur in *n*-Pentan ergibt nach einstündigem Rühren und bekannter Aufarbeitung die Verbindung (*E/Z*)- $\{[(Me_2N)_2CD-P=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]W(CO)_5\}$ **16b** (76%) in Form roter Kristalle. Das Produkt ist empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Es löst sich mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gut dagegen in etherischen und aromatischen Solventien.



3.6.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum der Verbindung **16b** zeigt im Bereich der Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen Banden bei $\tilde{\nu} = 2067, 2044, 1936, 1919$ und 1870 cm^{-1} . Dies sind mehr als man für die Punktgruppe C_{4v} erwarten würde. Die Erniedrigung der Symmetrie an dem Metallcarbonylfragment kann mit der Substitution durch den unsymmetrischen Phosphaalken-Liganden oder durch das Vorhandensein zweier Isomere erklärt werden.

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum der Verbindung **16b** findet man bei einer chemischen Verschiebung von 0.83 ($^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$) und 1.10 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$) die beiden Triplets der Methylwasserstoffkerne der Ethoxyfunktion. Die Resonanz bei $\delta = 2.39\text{ ppm}$ ist den Protonen der Dimethylaminosubstituenten zuzuordnen. Für die Wasserstoffkerne des Methoxysubstituenten erhält man Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 3.14 und 3.29 ppm. Die Methylenprotonen der Ethoxyfunktion liefern zwei breite Signale bei $\delta = 3.53$ und 3.54 ppm. Im Bereich von 6.36 bis 7.15 ppm absorbieren die aromatischen Wasserstoffatome des Arylsubstituenten. Wie der Vergleich mit dem Spektrum des nicht-deuterierten Analogon (*E/Z*)- $\{[(Me_2N)_2CH-P=C(OEt)(2-MeOC_6H_4)]W(CO)_5\}$ ^[105] **XXXIV** zeigt,

findet man die entsprechenden Resonanzen identischer Wasserstoffkerne bei annähernd gleichen Verschiebungen. Das Fehlen des Signals für das einzelne α -ständige Wasserstoffatom belegt bei dieser Reaktion eindeutig das an seiner Stelle nun ein Deuteriumatom gebunden ist, dessen Resonanz durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht ermittelt werden kann.

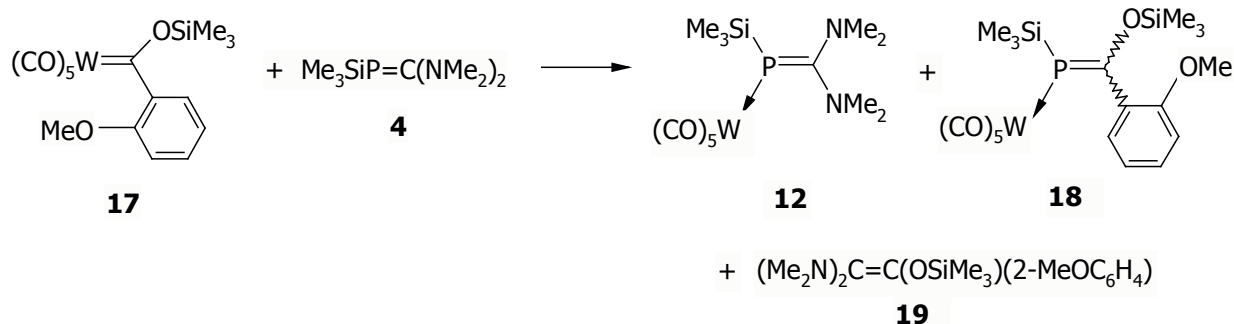
Auch der Vergleich der $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren dieser beiden Verbindungen bestätigt, dass es sich, bis auf die Deuteriumsubstitution, um identische Moleküle handelt. Die Resonanzen der Phosphorkerne von **16b** mit $\delta = 100.7$ ($^1J_{\text{PW}} = 236.4$ Hz) und 115.8 ppm liegen bei fast den gleichen Verschiebungen, wie die von **XXXIV**.

3.7 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **17 mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4****

3.7.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **17** mit einer äquimolaren Menge an **4** in gekühltem *n*-Pentan erhält man nach der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation der Reaktionslösung die schon bekannte Verbindung **12** als erstes Produkt der Reaktion (51% Ausbeute). Die Mutterlauge wird konzentriert und bei -28°C gelagert. Nach 48 h erhält man als weiteres Produkt $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **18** (21%) in Form eines luft- und hydrolyseempfindlichen orangefarbenen Feststoffes. Verbindung **18** löst sich gut in allen etherischen und aromatischen Solventien, dagegen nur mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Nach Filtration der Reaktionslösung und vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird der rote ölige Rückstand im Vakuum (10^{-3} Torr) bei 240°C destilliert. Dabei isoliert man $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **19** als gelbes Öl.



3.7.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **18** liegen die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2071 , 1990 und 1924 cm^{-1} . Die Bande der Deformationsschwingung der Trimethylsilylfunktion erscheint bei $\nu = 1253\text{ cm}^{-1}$ und bei $\nu = 846\text{ cm}^{-1}$ die dazugehörige Pendelschwingung.

Die Methylprotonen der phosphorgebundenen Silylfunktion wird im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum als Triplett bei $\delta = -0.03\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 6.3\text{ Hz}$) beobachtet. Für die Wasserstoffkerne des Siloxylsubstituenten erhält man ein Singulett bei $\delta = 0.00\text{ ppm}$. Das Singulett bei $\delta = 3.12\text{ ppm}$ ordnet man den Wasserstoffatomen der Methoxygruppe am Aromaten zu. Dessen Protonen ergeben wieder ein Multipllett von 6.25 bis 6.96 ppm .

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum erscheinen die Methylkohlenstoffkerne der Siloxylfunktion als Singulett bei $\delta = 0.46\text{ ppm}$. Für die primären Kohlenstoffatome der Silylgruppe am Phosphor ergibt sich ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 0.73 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 11.5\text{ Hz}$). Die Resonanz bei $\delta = 54.5\text{ ppm}$ wird dem ^{13}C -Kern der Methoxyfunktion zugeordnet. Im Bereich von 110.6 bis 132.0 findet man die Signale der aromatischen Ringkohlenstoffatome. Das Dublett bei $\delta = 197.2\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PC}} = 8.0\text{ Hz}$ wird den Kohlenstoffkernen der äquatorialen Carbonylliganden zugewiesen. Bei $\delta = 201.1\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 21.8\text{ Hz}$) liegt die Dublettresonanz der axialen Carbonylkohlenstoffatome. Für den ^{13}C -Kern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung ergibt sich im Spektrum ein Dublett bei $\delta = 208.3\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PC}} = 41.4\text{ Hz}$).

Die Resonanz im **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum liegt mit einer chemischen Verschiebung von 95.2 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 61.3\text{ Hz}$) im für Phosphaalkene mit diesem Substitutionsmuster typischen Bereich des Spektrums.

Das Alken **19** das auch bei dieser Reaktion gebildet wird, gibt sich im **¹H-NMR**-Spektrum durch die Resonanz der Methylprotonen der Siloxyfunktion bei $\delta = 0.24$ ppm zuerkennen. Die Wasserstoffatome der Dimethylaminosubstituenten erscheinen als Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 2.22 und 2.70 ppm. Für die Methylprotonen der Methoxyeinheit ergibt sich ein Signal bei $\delta = 3.33$ ppm. Die aromatischen Ringprotonen erzeugen wieder ein Multiplett von 6.54 bis 7.12 ppm.

Für die primären Kohlenstoffatome der Siloxyfunktion ergibt sich im **¹³C-NMR**-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 1.0$ ppm. Die Kohlenstoffatome der Aminosubstituenten geben Anlaß zu zwei Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 40.4 und 40.8 ppm. Im Bereich von 110.4 bis 130.2 ppm findet man die Signale der aromatischen Kohlenstoffkerne des Ringsubstituenten. Das olefinische Kohlenstoffatom, das den Siloxy- und Arylsubstituenten trägt, ruft ein Signal bei $\delta = 132.0$ ppm hervor. Das durch die Dimethylaminogruppen substituierte Kohlenstoffatom absorbiert dagegen bei $\delta = 144.0$ ppm. Weiter zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 157.8$ ppm) zeigt sich das Ringkohlenstoffatom, welches die Methoxygruppe trägt.

3.7.3 Röntgenstrukturanalyse von **18**

Zur vollständigen Charakterisierung von **18** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan bei -28°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

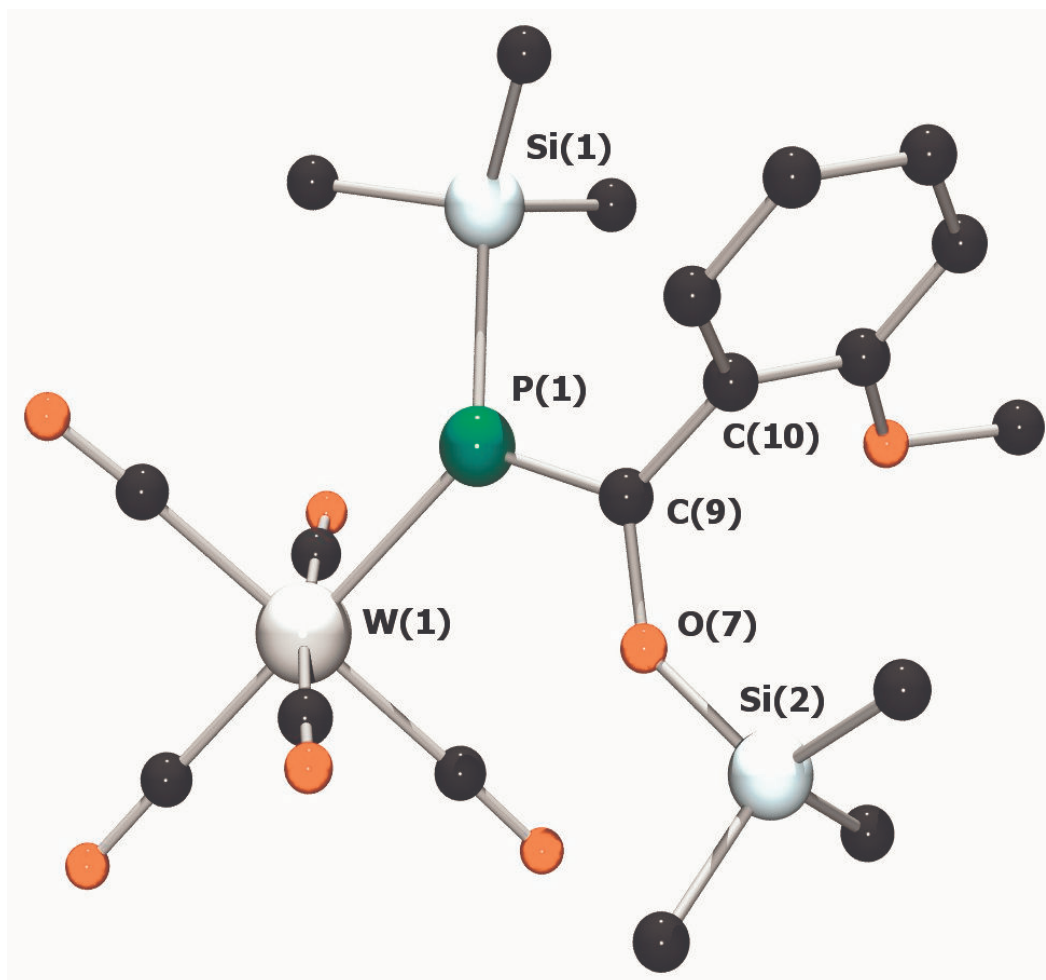


Abbildung 3

Die Abbildung 3 zeigt einen *E*-konfigurierten Phosphaalken-Liganden, der in einem η^1 -Modus an ein $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment gebunden ist. Die Längen der Bindungen $\text{W}(1)\text{-P}(1)$ (2.4955(13) Å) und $\text{P}(1)\text{-C}(9)$ (1.702(5) Å) liegen im vergleichbaren Bereich wie auch bei **14b** [$\text{W}(1)\text{-P}(1)$ (2.5139(8) Å); $\text{P}(1)\text{-C}(9)$ (1.694(3) Å)]. Auch der Abstand $\text{P}(1)\text{-Si}(1)$, der eine Länge von 2.2798(19) Å aufweist, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem $\text{P}(1)\text{-Si}(1)$ -Abstand in **14b** [2.2720(11) Å].

Der Winkel Si(1)-P(1)-C(9) am fast trigonal-planar-konfiguriertem Phosphoratom (Winkelsumme 395.5°) beträgt $111.80(17)^\circ$ und ist damit etwas offener, als im Molekül **14b** [$105.81(11)^\circ$]. Grund hierfür ist die im Gegensatz zum Ethoxyrest sterisch anspruchsvollere Trimethylsiloxygruppe.

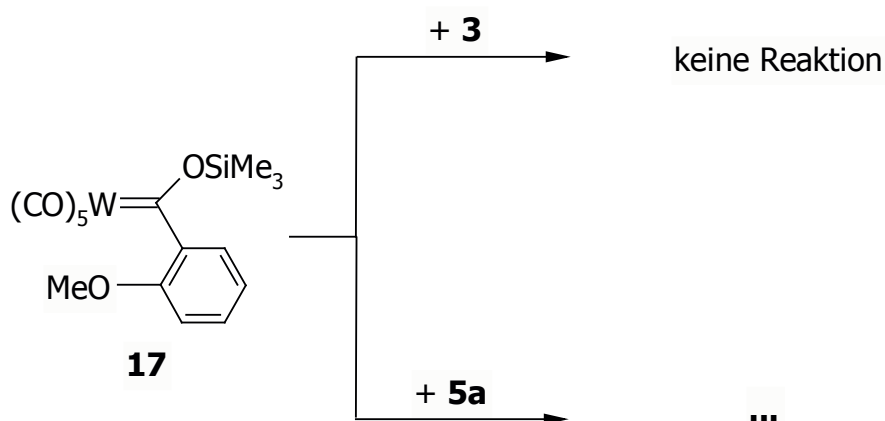
3.8 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(2-MeOC_6H_4)]$ **17** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **5a**: $R = H$)

3.8.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen des Carbenkomplexes **17** mit den beiden Phosphaalkenen **3** und **5a**, nach bekannter Methode, in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung ergibt in beiden Fällen keine neuen Ergebnisse.

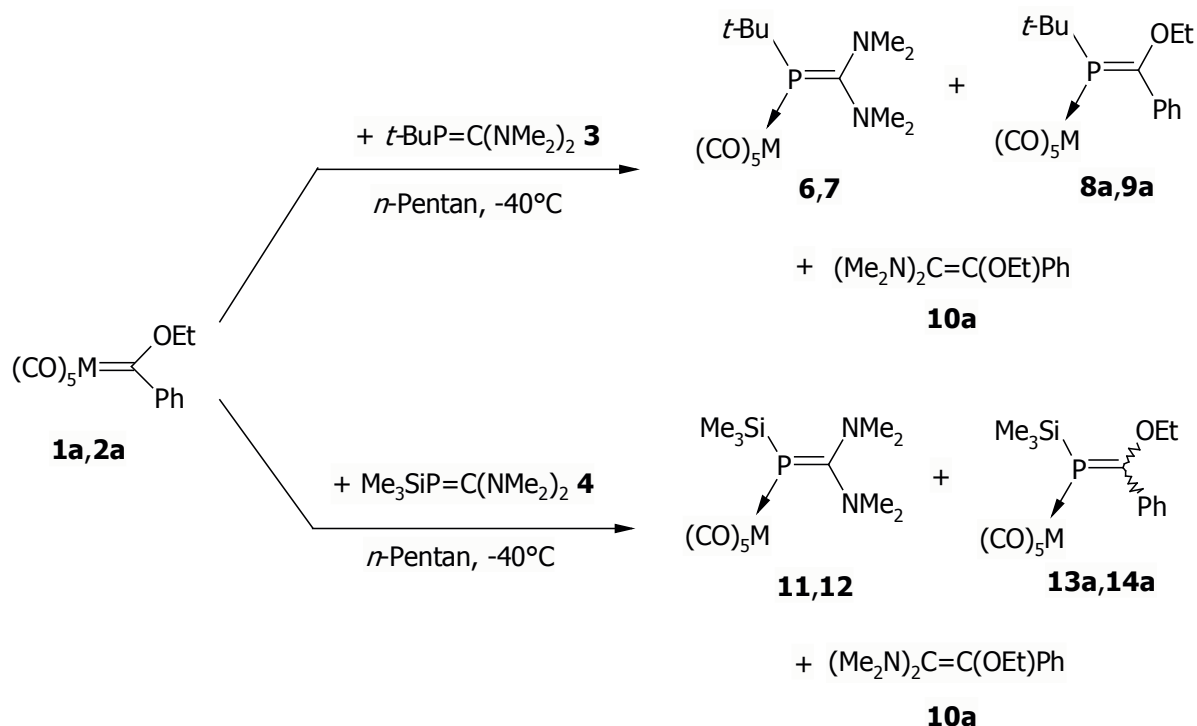
So zeigt die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion von **17** mit **3**, daß auch nach längerem Rühren und gelindem Erhitzen der Reaktionslösung beide Edukte unverändert nebeneinander vorliegen.

Bei der Umsetzung von **17** mit dem Phosphaalken **5a** bildet sich in der Kälte ein gelber Niederschlag, der sich jedoch, wie auch schon unter 2.5 beschrieben, bei der Aufarbeitung spontan zu einem braunen Öl zersetzt, das aufgrund seiner Unlöslichkeit keine spektroskopischen Untersuchungen zuläßt.



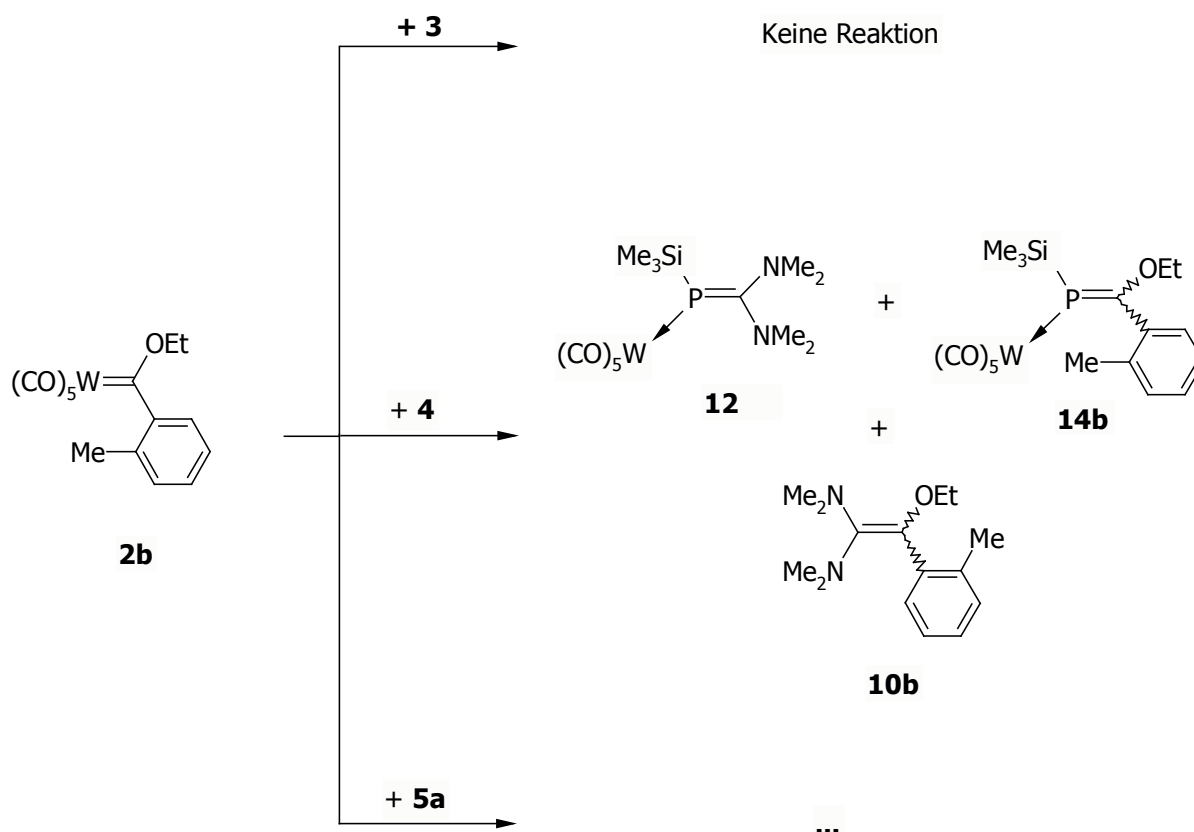
3.9 Diskussion

Wenn die Ethoxy(phenyl)carbenkomplexe **1a,2a** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4** = Me_3Si) in *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt werden, erhält man als Reaktionsprodukte die gelben η^1 -Phosphaalkenkomplexe **6,7** und **11,12** in Ausbeuten von 47-55% durch fraktionierende Kristallisation. Die η^1 -Phosphaalkenkomplexe **8a,9a** und **13a,14a** werden ebenfalls gebildet, lassen sich jedoch nicht zersetzungsfrei vom Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a** abtrennen. Daher ist die Charakterisierung der Verbindungen **8a,9a** und **13a,14a** auf spektroskopische Methoden (IR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR) beschränkt. Das bei der Reaktion entstehende Alken **10a** dagegen läßt sich vom Rest durch Destillation im Vakuum isolieren. Werden die Carbenkomplexe **1a** und **2a** mit äquimolaren Mengen an $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5a** in *n*-Pentan bei -40°C umgesetzt so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich jedoch bei der Aufarbeitung und der damit verbundenen Erwärmung spontan zu einem braunen Öl zersetzt.



M = Cr für **1a, 6, 8a, 11, 13a**; M = W für **2a, 7, 9, 12, 14a**

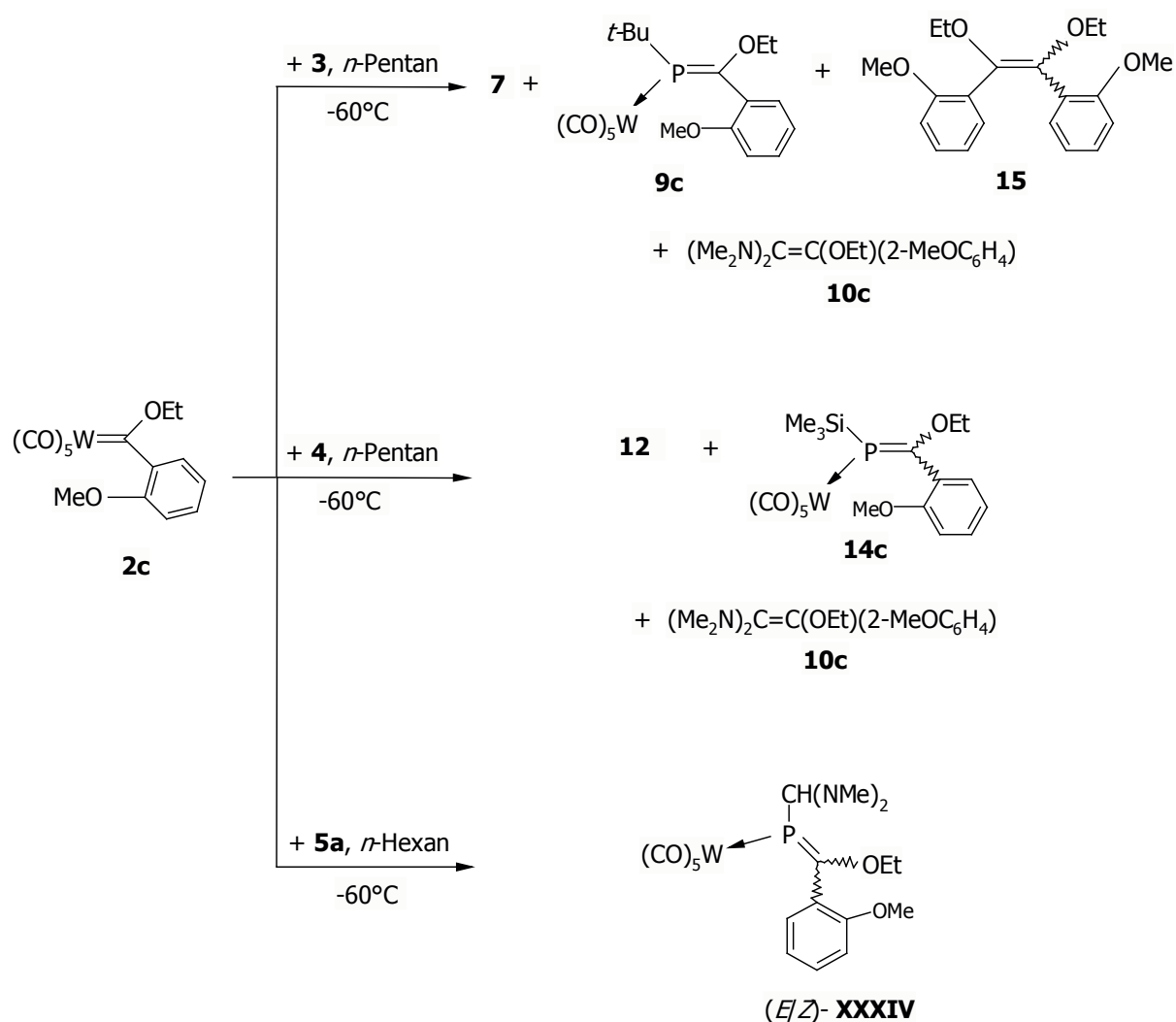
Um den neuartigen Phosphaalkene zu höherer Stabilität zu verhelfen, werden bei weiteren Versuchen Carbenkomplexe mit sperrigeren Arylsubstituenten eingesetzt. Daher werden die Phosphaalkene nun mit äquimolaren Mengen des Ethoxy(*o*-tolyl)carbenkomplex **2b** unter analogen Bedingungen zur Reaktion gebracht. **2b** und *t*-BuP=C(NMe₂)₂ **3** reagieren dabei nicht miteinander. Grund hierfür könnte die sterische Hinderung durch die sperrige *t*-Butylgruppe sein. Die Umsetzung von **2b** mit HP=C(NMe₂)₂ **5a** ergibt in der Kälte einen gelben Niederschlag, der sich jedoch bei Aufarbeiten zu einem braunen Öl zersetzt. Die einzig erfolgreiche Reaktion wird zwischen **2b** und Me₃SiP=C(NMe₂)₂ **4** beobachtet. Hierbei erhält man neben dem schon bekannten Addukt **12** (38%) den neuen η¹-Phosphaalkenkomplex **14b** (14%) und das Alken **10b**.



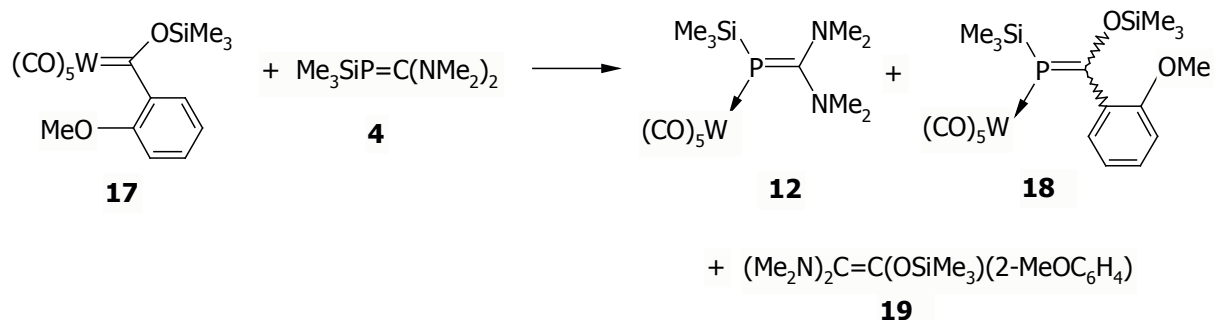
Die Reaktion des *o*-Methoxyphenylcarbenkomplexes **2c** mit **3** unter vergleichbaren Bedingungen führt zur Bildung der η¹-Phosphaalkenkomplexe **7** (29%) und des orangefarbenen η¹-Phosphaalkenkomplexe **9c**. Beide Verbindungen können durch fraktionierende Kristallisation rein erhalten werden. Nach ihrer Entfernung aus der Reaktionslösung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden wenige Tropfen eines 1:1 Gemisches der Alkene (*E/Z*)-[2-MeOC₆H₄(EtO)C]₂ **15** und (Me₂N)₂C=C(OEt)(2-MeOC₆H₄) **10c** isoliert.

Die Umsetzung von **2c** mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4** unter analogen Bedingungen ergibt **12** (51%) und den neuartigen η^1 -Phosphaalkenkomplex $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\} \text{W}(\text{CO})_5]$ **14c**, der als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 21% isoliert wird. Als einziges Alken enthält die Reaktionslösung die Verbindung **10c**.

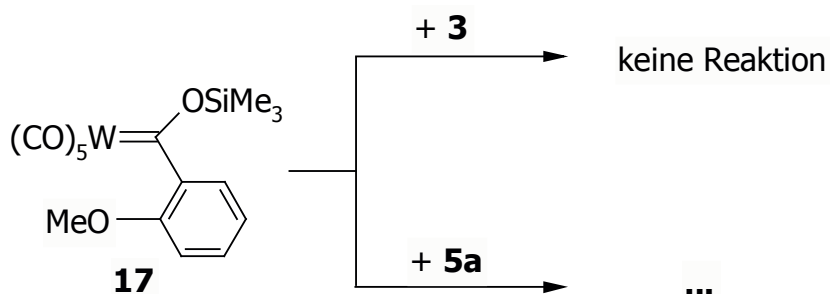
Um die Reaktionsfolge zu vervollständigen wir hier noch kurz auf Ergebnisse einer vorherigen Umsetzung von **2c** mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5a** eingegangen.^[105] Diese Reaktion nimmt einen völlig anderen Verlauf. Hierbei entstehen Pentacarbonylwolframkomplexe von zwei Stereoisomeren des Phosphaalkens $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **XXXIV**. Auf den Mechanismus dieser Reaktion wird im späteren Verlauf eingegangen.



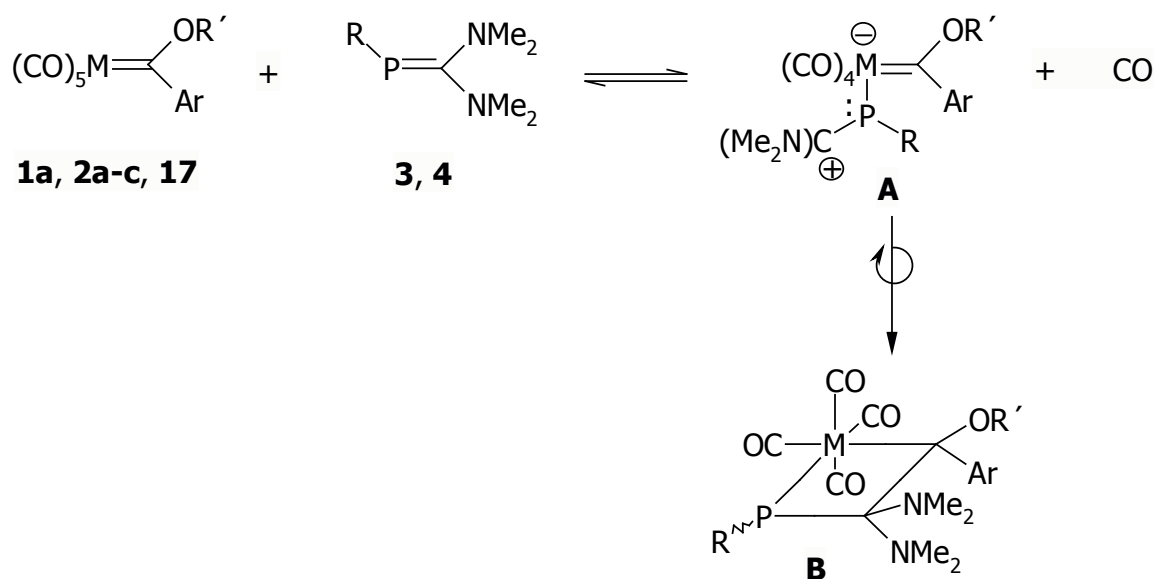
Die Umsetzung des silylierten *o*-Methoxyphenylcarbenkomplexes **17** mit **4** unter vergleichbaren Bedingungen führt zur Bildung des bekannten η^1 -Phosphaalkenkomplex **12** (51%) und des orangefarbenen neuen η^1 -Phosphaalkenkomplex **18** (21%). Beide Verbindungen lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Nach Entfernen beider Produkte aus der Reaktionslösung und Abdestillieren des Lösungsmittel können wenige Tropfen des Alkens $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **19** erhalten werden.



Analoge Umsetzung mit **17** und *t*-BuP=C(NMe₂)₂ **3** ergeben keine Reaktion. Der Grund hierfür könnte in der sterischen Hinderung durch die *t*-Butylgruppe liegen. Die Reaktion von **17** und HP=C(NMe₂)₂ **5a** ergibt in der Kälte einen gelben Niederschlag, der sich jedoch bei Aufarbeiten zu einem braunen Öl zersetzte und sich daher nicht näher charakterisieren läßt

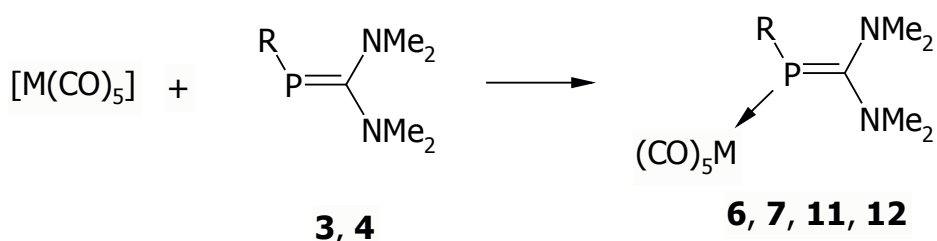
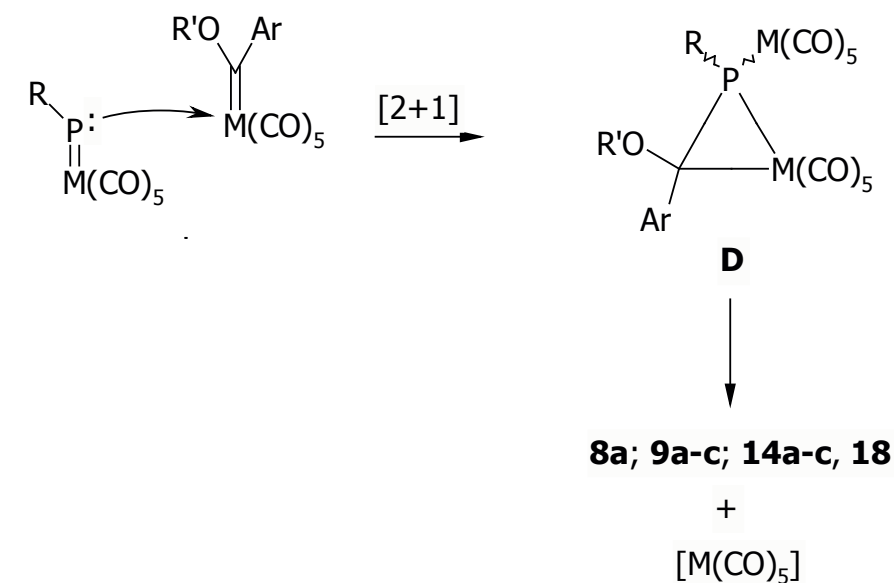
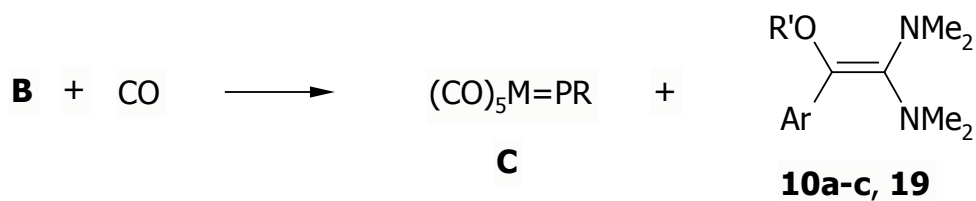


Die Bildung der metallorganischen Metatheseprodukte **8a**, **9a-c**, **13a**, **14a-c**, **18** und der Alkene **10a-c**, **19** kann man mechanistisch erklären, wenn man als ersten Schritt der Reaktionsfolge die Substitution eines Carbonylliganden durch das nucleophile Phosphaalken unter Entstehung von **A** annimmt. Eine ähnliche Reaktion ist bei der Umsetzung von Carbenkomplexen mit tertiären Phosphanen beschrieben.^[112] Der anschließende Ringschluß von **A** ergibt dann **B**, analog zum mechanistischen Ablauf bei der Olefinmetathese, das 1,2-Metallophosphetan.^[113]



Die Zersetzung von **B** liefert dann die beobachteten Alkene **10a-c**, **19** und den hochreaktiven elektrophilen Phosphandiylkomplex **C**.^[114] Die [2+1]-Cycloaddition dieser Spezies mit den Edukten **1a**, **2a-c**, **17** führt dann zur Bildung der zweikernigen $\eta^1:\eta^2$ -Phosphaalkenkomplexe **D**, der unter Freisetzung eines $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragments die erhaltenen Metathese-Produkte **8a**, **9a-c**, **13a**, **14a-c**, **18** bildet. Eine ähnliche Erläuterung wird auch von *F. Mathey et al.* für die Darstellung von 1,2-Diphosphetanen aus Carbenkomplexen und intermediär gebildetem $[\text{PhP}=\text{W}(\text{CO})_5]$ gegeben.^[115]

Komplexierung von **3**, **4** durch das Pentacarbonylmetall-Fragment würde dann die Entstehung der Komplexe **6**, **7** und **11**, **12** erklären.



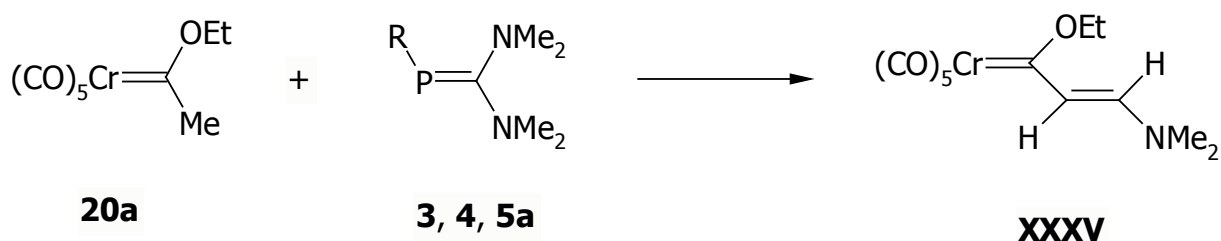
Der direkte Angriff von **3, 4** an **D** ist auch möglich. Diese Substitution von Aryl(Alkoxy)-Liganden durch Lewis-Säuren läuft üblicherweise einher mit der Bildung von Stilbenderivaten.^[112] Dieser mögliche Reaktionsweg kommt jedoch nur für die Umsetzung von **2c** mit **3** in Frage, wo nachweisbar das Stilben **15** gebildet und charakterisiert wird.

4. Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ (**20a**: M = Cr, **20b**: M = W) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

4.1 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ **20a** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

4.1.1 Präparative Ergebnisse

Der Carbenkomplex **20a** wird mit semi-molaren Mengen der Phosphaalkene $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) in einer auf -50°C gekühlten *n*-Pentanlösung umgesetzt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für weitere 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat belässt man dann bei -28°C und erhält nach 24 h die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CH}(\text{NMe}_2)]$ **XXXV**^[116] als gelbes Pulver in einer Ausbeute von (55-71%). In der verbleibenden Reaktionslösung kann kein phosphorhaltiges Produkt isoliert oder charakterisiert werden.

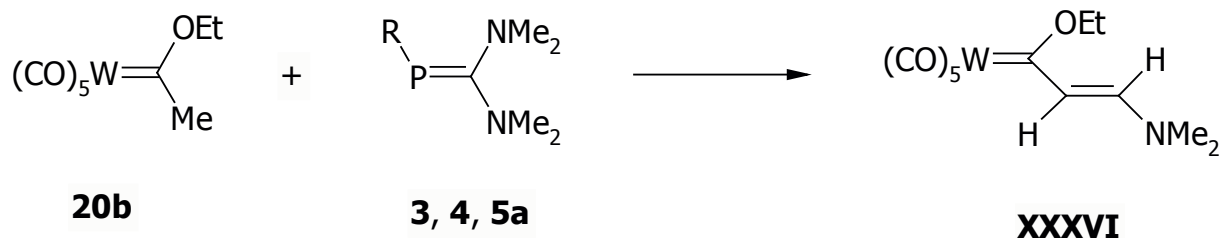


4.2 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ **20b** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

4.2.1 Präparative Ergebnisse

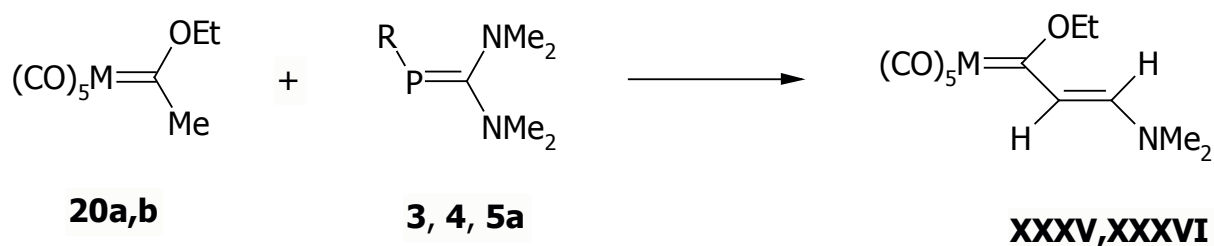
Bei der zu 4.1 analogen Umsetzung von **20b** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) in gekühltem *n*-Pentan kann nach bekannter Aufarbeitung $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CH}(\text{NMe}_2)]$ **XXXVI**^[116] in Form eines gelben Feststoffes

erhalten werden. Auch bei diesen Reaktionen stellt **XXXVI** das einzig isolierbare Produkt dar. Eine charakterisierbare phosphorhaltige Komponente findet sich nicht in der Reaktionslösung.



4.3 Diskussion

Wenn die Ethoxy(methyl)carbenkomplexe (**20a**: M = Cr; **20b**: M = W) mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me_3Si , **5a**: R = H) zur Reaktion gebracht werden, lassen sich als einzige isolierbare Produkte, die bereits bekannten β -Aminoalkenylcarbenkomplexe **XXXV** und **XXXVI** erhalten. Weitere Produkt können aus den Reaktionslösung weder isoliert werden, noch lassen sich charakteristische Signale für mögliche phosphorhaltige Verbindungen finden.

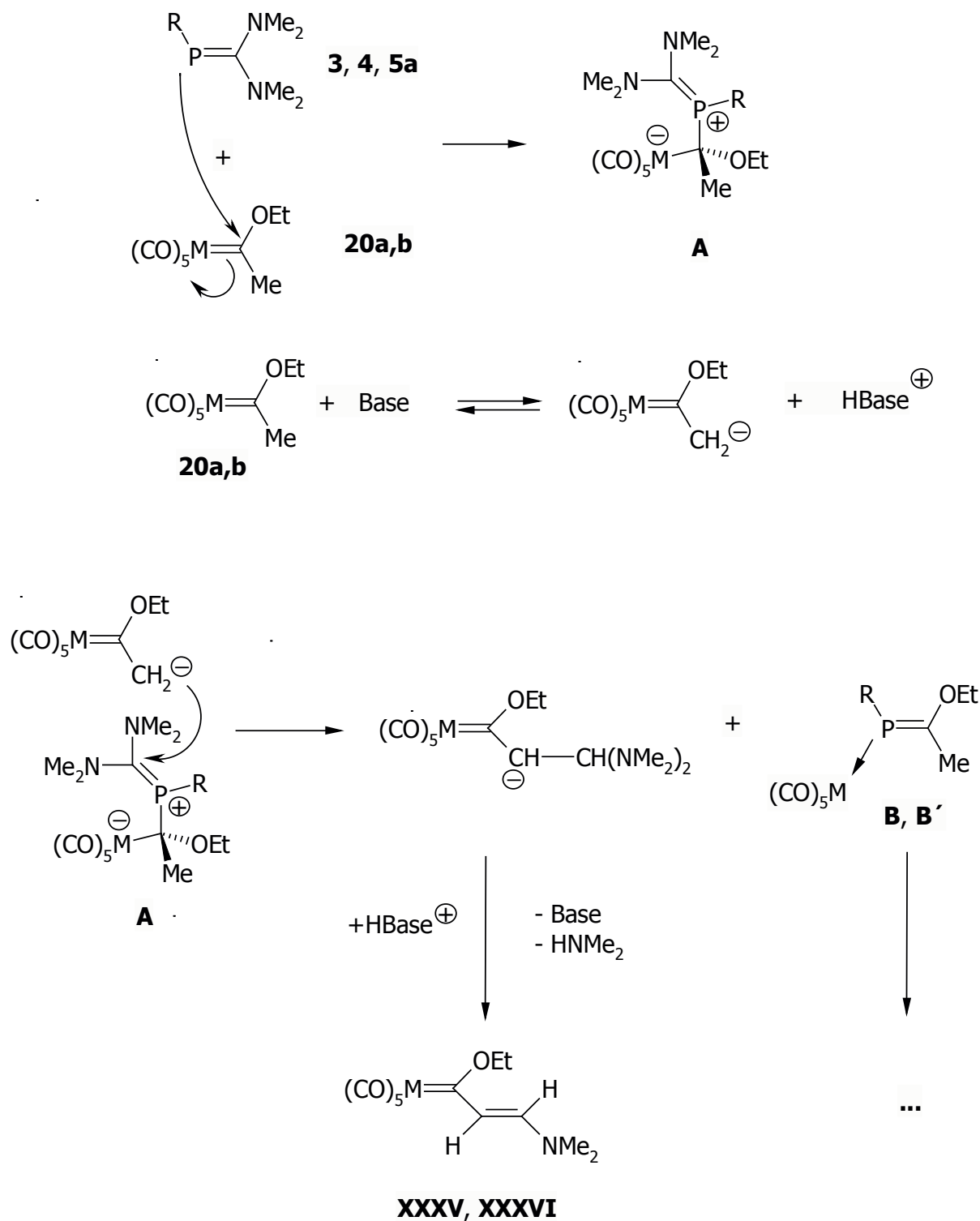


20a, XXXV: M = Cr

20b, XXXVI: M = W

Die Umsetzung der Ethoxy(methyl)carbenkomplexe **20a,b** mit dem Ferriophosphaalken **XXVII** wurde bereits 1998 von *Weber et al.* durchgeführt und die Ergebnisse publiziert. Hierbei entstand ebenfalls der β -Aminoalkenylcarbenkomplex **XXXV** als Produkt der Reaktion, jedoch konnte auch der neue Ferriophosphaalkenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{M}(\text{CO})_5\}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$ **XXXVIIa,b** (**a**: M = Cr, **b**: M = W) isoliert und charakterisiert werden.^[104]

Der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus geht von einem Angriff des freien Elektronenpaares am Ferriophosphaalken **3, 4, 5a** aus, bei dem sich das Intermediat **A** bildet. Dieses reagiert dann mit einer durch eine Base deprotonierten Form des Carbens **20a,b** weiter und es werden die β -Aminoalkenylcarbenkomplexe **XXXV,XXXVI** und das Ferriophosphaalken **XXXVIIa,b** erhalten.



20a: M = Cr, **20b:** M = W

3: R = *t*-Bu, **4:** R = Me₃Si, **5a:** R = H

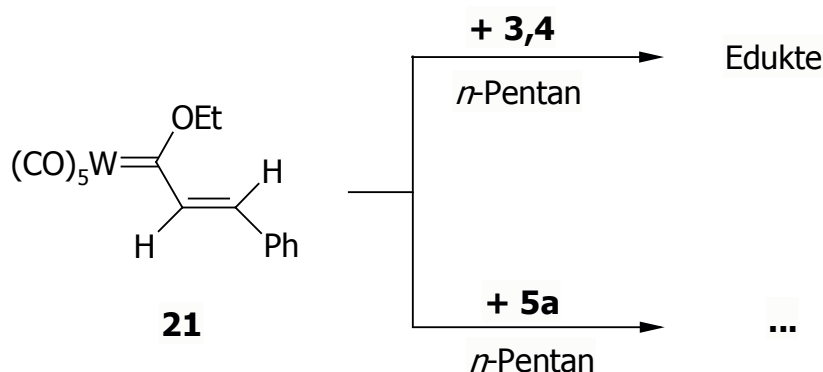
Dieser Reaktionsweg ist auch bei der Umsetzung von **20a,b** mit den Phosphaalkenen **3**, **4**, **5a** denkbar. Der Unterschied beim Ablauf liegt nur darin, daß die bei dieser Reaktion gebildeten neuen Phosphaalkene **B** und **B'** aufgrund ihrer höheren Reaktivität im Vergleich zu **XXXVIIa,b** nicht isoliert werden können und sofort zu undefinierbaren Produkten weiterreagieren. Möglicherweise vollzieht sich mit der vorhandenen Base eine Deprotonierung an der α -Methylgruppe und es kommt zu unkontrollierten Folgereaktionen. Eine andere alternative Folgereaktion von **B** und **B'** besteht in einer Polymerisation der Moleküle, da sie keine erhöhte Stabilisierung durch abschirmende Substituenten erfahren.

5. Reaktion von $[(CO)_5M=C(OEt)R']$ [21: M = W, R' = -CH=CH(Ph), 22: R' = -C \equiv CPh; 23: M = Cr, R' = -CH=(OEt)Ph] mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3: R = *t*-Bu, 4: R = Me₃Si, 5a: R = H)

5.1 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)CH=CH(Ph)]$ 21 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (3: R = *t*-Bu, 4: R = Me₃Si, 5a: R = H)

5.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung äquimolarer Mengen an **21** und den Phosphaalkenen **3** und **4** in einer gekühlten *n*-Pentan Lösung zeigt in beiden Fällen den selben Verlauf. Beim Rühren in der Kälte bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich bei der anschließenden Aufarbeitung wieder vollständig löst. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt lediglich das Vorliegen beider Edukte in der Reaktionslösung.

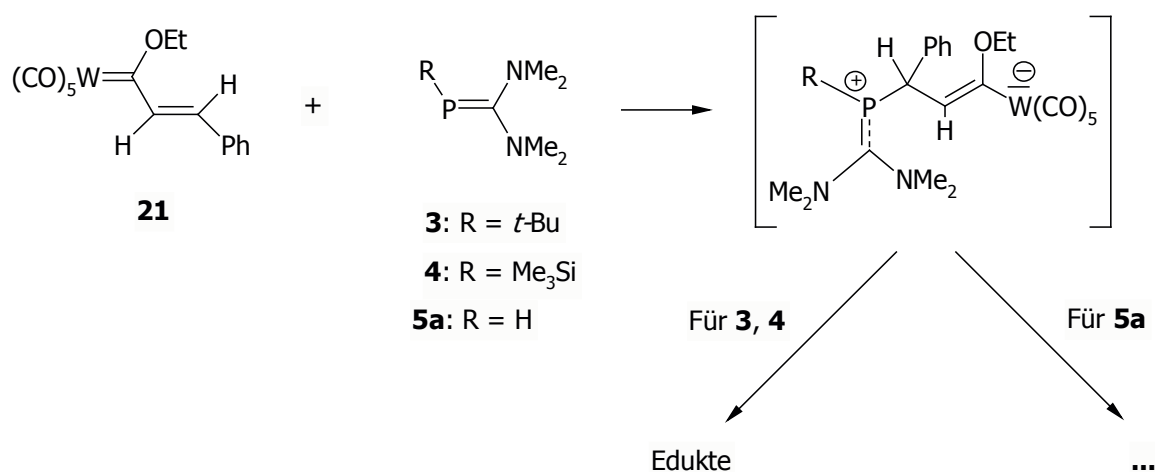


Wird die Reaktion in analoger Weise mit Verbindung **21** und dem Phosphaalken **5a** durchgeführt, so bildet sich auch hier in der Kälte ein gelber Niederschlag. Dieser löst sich jedoch nicht, wie oben beschrieben, wieder auf, sondern zersetzt sich zu einem unlöslichen braunen Öl, von dem keine analytischen Daten erhalten werden können.

5.2 Diskussion

Werden die Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$) mit dem Wolframcarbenkomplex **21** zur Reaktion gebracht so bilden sich in allen drei Fällen in der Kälte gelbe Niederschläge. Im Falle von Umsetzungen mit **3** und **4** löst sich der Niederschlag wieder vollständig auf und man weist die Edukte nebeneinander in Lösung nach.

Bei der Umsetzung mit **5a** dagegen zersetzt sich der gelbe Niederschlag beim Aufarbeiten zu einem braunen Öl und es werden nachher in Lösung eine Vielzahl unspezifischer Zersetzungsprodukte detektiert.



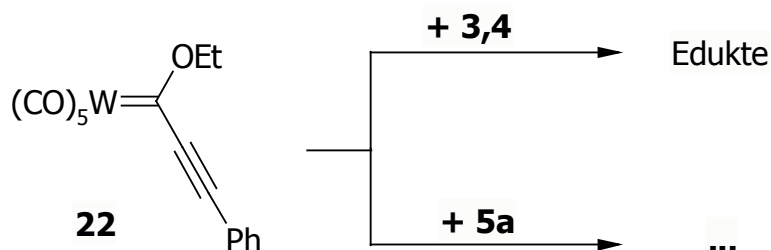
Die Bildung von Niederschlägen bei der Reaktion steht im Einklang mit den von *Weber et al.* beschriebenen Reaktionen.^[104] Sie erhielten bei der Umsetzung des Ferriphosphaalkens **XXVII** mit dem Carbenkomplex **21** auch orangefarbene Niederschläge, die jedoch isoliert und charakterisiert werden konnten. Dabei handelte es sich um ein zwitterionisches Addukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(CO)_2FeP\{C(NMe_2)_2\}CHPh-CH=C(OEt)-\{W(CO)_5\}$ **XXXVIII**. Diese Adduktbildung läßt sich auch bei den Umsetzungen mit **3**, **4** und **5a** postulieren. Jedoch sind die in diesen Fällen gebildeten Produkte nicht so stabil wie **XXXVIII**. Sie zerfallen daher wieder in die

Ausgangsverbindungen, bei **3** und **4**, oder zersetzten sich unspezifisch, wie es bei der Umsetzung mit **5a** beobachtet wird.

5.3 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)C\equiv CPh]$ **22** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)

5.3.1 Präparative Ergebnisse

Die zu 5.1 analogen Umsetzungen des Wolframcarbenkomplexes **22** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$) führen zu den selben Ergebnissen, wie sie auch bei der Reaktion mit $[(CO)_5W=C(OEt)CH=CH(Ph)]$ **21** beobachtet werden. Im Falle der Phosphaalkene **3** und **4** erhält man in der Kälte stabile gelbe Niederschläge, die sich jedoch wieder in die Edukte zersetzen. Bei der Reaktion mit **5a** entsteht der gelbe Niederschlag in der Kälte auch, jedoch reagiert dieser beim Aufarbeiten unspezifisch weiter, so daß keine Aussagen über mögliche Produkte gemacht werden können.

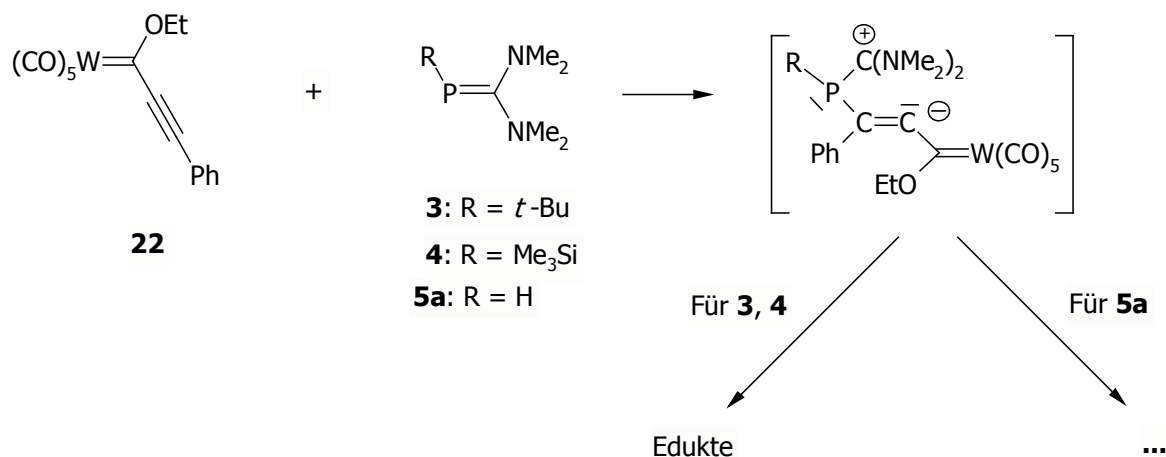


5.4 Diskussion

Die Bildung von isolierbaren Niederschlägen bei einer vergleichbaren Reaktion wurde von *Weber et al.*^[104] Hier wurde das Ferriphosphaalken **XXVII** mit dem Carbenkomplex **22** zur Reaktion gebracht. Dabei erhielt man das Produkt einer Folge von verschiedenen Additions- und Umlagerungsreaktionen und zwar das Pentacarbonylladdukt eines 1-Ferriphosphetans **XXXIX**. Da auch bei dieser Reaktion der Initialschritt eine Adduktbildung aus Carbenkomplex **22** und dem Ferriphosphaalken **XXVII** ist, läßt sich der primäre Angriff der Phosphaalkene **3**, **4**, und **5a** an den Übergangsmetallcarbenkomplex **22** annehmen. Im Falle von **XXVII**

reagiert nun dieses Zwischenprodukt weiter und stabilisiert sich in verschiedenen Schritten bis zum Endprodukt **XXXIX**.

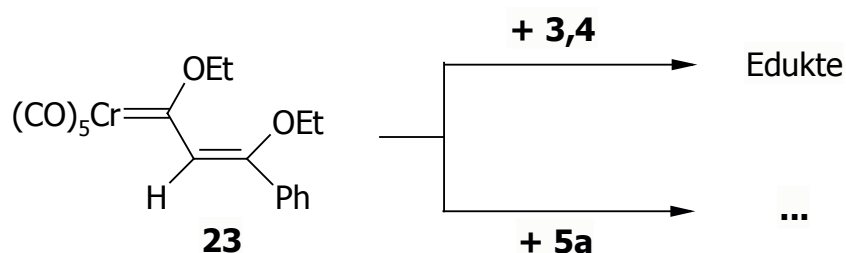
Diese Folgereaktionen sind bei den Phosphaalkenen nicht ohne weiteres möglich, so daß sich bei ihnen die gebildeten Addukte wieder lösen oder aber, im Falle von Verbindung **5a** unspezifische Zersetzungsprodukte liefern.



5.5 Reaktion von [(CO)₅Cr=C(OEt)CH=C(OEt)Ph] **23** mit den Phosphaalkenen RP=C(NMe₂)₂ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

5.5.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen der Phosphaalkene RP=C(NMe₂)₂ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) mit dem Chromcarbenkomplex **23** unter den üblichen Bedingungen, liefert die auch schon unter 5.1 und 5.3 erhaltenen Ergebnisse. Im Falle der Verbindungen **3** und **4** erhält man in der Kälte einen orangeroten Niederschlag, der sich beim Aufwärmen spontan löst. Eine anschließende ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, daß die eingesetzten Edukte unzersetzt nebeneinander vorliegen.

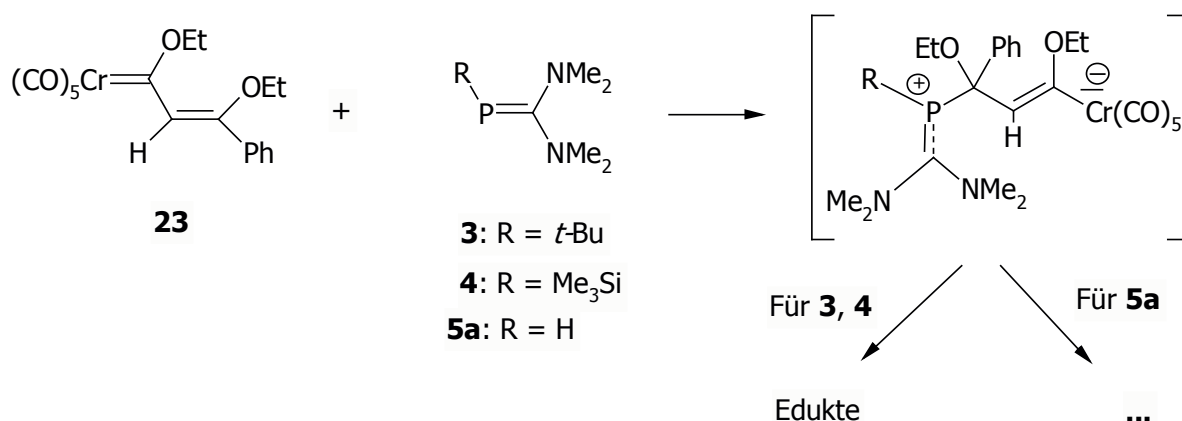


Bei der Reaktion mit Verbindung **5a** erhält man auch hier einen in der Kälte stabilen gelben Niederschlag, der sich jedoch im Unterschied zu der vorherbeschriebenen Reaktion beim Aufwärmen zu einem rotbraunen unlöslichem Öl zersetzt. Die Unlöslichkeit des Rückstandes läßt keine analytische Untersuchung zu.

5.6 Diskussion

Auch für diese Reaktionen gibt es in der Literatur bekannte Beispiele. Beschrieben ist die Umsetzung zwischen dem Ferriophosphaalken **XXVII** und der Verbindung **23**. Hierbei wird als erster Schritt auch der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares am Phosphor an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Carben postuliert. Die Weiterreaktion verläuft dann so, daß sich das Intermediat unter Übertragung des Pentacarbonylchrom-Fragments auf **XXVII** zum Endprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ **XXXX** stabilisiert.

Wie auch unter 5.1 und 5.3 schon beschrieben, kann also auch bei der Reaktion von **23** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) davon ausgegangen werden, daß der erste Schritt den Angriff des Phosphoratoms mit seinem freien Elektronenpaar an die C-C-Doppelbindung des Chromcarbenkomplexes **23** beinhaltet.



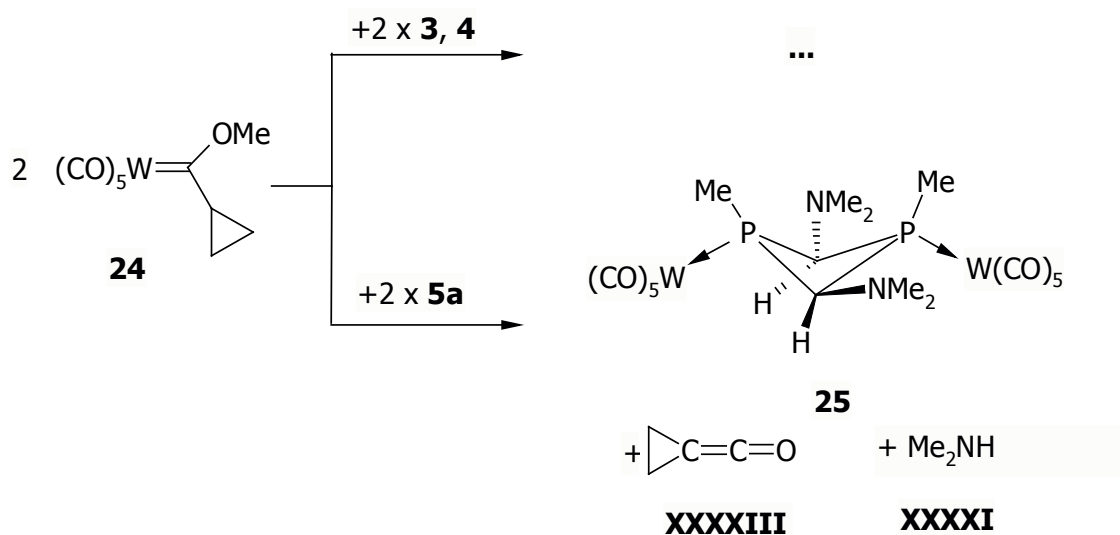
Das hierbei in der Kälte gebildete Primäraddukt tritt in allen drei Fällen auf. Die Weiterreaktion verläuft dann so, daß die Addukte von **3** und **4** wieder zu den Edukten zerfallen, wohingegen beim Addukt von **5a** an das Carben eine Zersetzung zu unspezifischen Verbindungen abläuft.

- 6. Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R}^1)\text{OR}^2]$ (**24**: $\text{R}^1 = n\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; **26**: $\text{R}^1 = n\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Et}$; **28**: $\text{R}^1 = n\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$; **30**: $\text{R}^1 = n\text{-C}_5\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) mit den Phosphaalkenen $\text{R}^3\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R}^3 = \text{H}$, **5b**: $\text{R}^3 = \text{D}$)**

6.1 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})(n\text{-C}_3\text{H}_5)]$ **24 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$)**

6.1.1 Präparative Ergebnisse

Der Wolframcarbenkomplex **24** wird mit einer äquimolaren Menge an Phosphaalken **5a** in einer auf -50°C gekühlten *n*-Pentanolösung umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur, Filtration der Lösung und Kristallisation bei -16°C erhält man die Verbindung $[\{\text{MeP}-\text{C}(\text{H})(\text{NMe}_2)\}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$ **25** in einer Ausbeute von 60% in Form hellgelber Kristalle. Sie zeigen sich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Ihre Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist mäßig, in polaren aprotischen Solventien dagegen gut. Analoge Umsetzungen von **24** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) führen in beiden Fällen nur zur unübersichtlichen Zersetzung der eingesetzten Edukte.



6.1.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **25** findet man bei $\nu = 2074, 2067$ und 1916 cm^{-1} die Banden der Carbonylvalenzschwingungen.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum zeigt für die Protonen der Methylgruppe am Ring ein Triplett bei $\delta = 2.09 \text{ ppm}$ ($^4J_{\text{HH}} = 3.8 \text{ Hz}$). Im nicht-komplexierten Liganden erscheint ein entsprechendes Signal dieser Protonen bei $\delta = 1.40 \text{ ppm}$. Die Wasserstoffatome der Dimethylaminofunktionen erscheinen als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.40 ppm . Für das einzelne Proton am Ring erhält man ein Triplett bei $\delta = 3.45 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 10.1 \text{ Hz}$). Eine entsprechende Resonanz wird im nicht-komplexierten 1,3-Diphosphetan bei $\delta = 2.40 \text{ ppm}$ registriert.^[117]

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum geben sich die Kohlenstoffatome der an den Ring gebundenen Methylgruppe durch ein Multiplett von 8.8 bis 8.9 ppm zu erkennen. Das Triplett bei $\delta = 45.1 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PC}} = 6.9 \text{ Hz}$) wird den Methylkohlenstoffkernen der Aminofunktionen zugeordnet. Bei einer chemischen Verschiebung von 60.5 ppm wird das Signal der Ringkohlenstoffatome als Triplett ($^1J_{\text{PC}} = 29.9 \text{ Hz}$) registriert. Für das nicht-komplexierte 1,3-Diphosphetan findet man sie als Signal bei $\delta = 64.1 \text{ ppm}$.^[117] Die äquatorialen Carbonylkohlenstoffkerne ergeben ein Multiplett bei $\delta = 197.2 \text{ ppm}$. Für die axialen Carbonylkohlenstoffatome erhält man im tieferen Feld ein Multiplett von 199.2 bis 199.5 ppm .

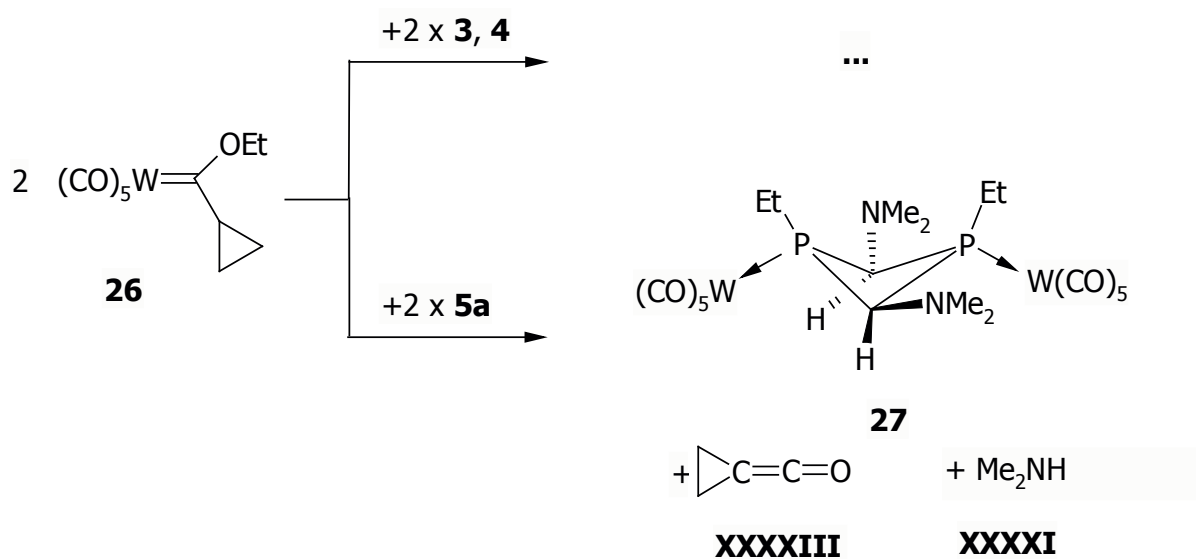
Die Resonanz im **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum findet sich bei $\delta = 30.3 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 218.1 \text{ Hz}$). Dies ist eine merkliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Diphosphetan, dessen Signal bei $\delta = -22.7 \text{ ppm}$ erscheint.^[117]

6.2 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{c-C}_3\text{H}_5)]$ **26** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$)

6.2.1 Präparative Ergebnisse

Setzt man eine gekühlte Lösung des Wolframcarbenkomplexes **26** in *n*-Pentan mit einer äquimolaren Menge an **5a** ebenfalls gelöst in *n*-Pentan um, erhält man nach analoger Aufarbeitungsmethode und der Kristallisation der filtrierten Reaktionslösung die Verbindung $[\{\text{EtP}-\text{C}(\text{H})(\text{NMe}_2)\}\text{W}(\text{CO})_5]_2$ **27** mit einer Ausbeute von 72%. Es handelt sich dabei um orange-gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Sie lösen sich gut in polaren und aromatischen Solventien, dagegen nur mäßig in unpolaren Lösungsmitteln.

Bei analogen Umsetzungen der Phosphaalkene $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) werden nur die unspezifischen Zersetzungsreaktionen der Edukte beobachtet.



6.2.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum der Verbindung **27** findet man bei Wellenzahlen von 2074, 2067, 1948 und 1913 cm^{-1} die Carbonylbanden des Metallfragments.

Die Methylprotonen der Ethylfunktion am Ring geben sich im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum durch ein Dublett von Triplets bei $\delta = 1.07\text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}} = 20.7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$) zu erkennen. Das Multiplett bei 1.90-1.96 ppm wird den Methylenwasserstoffen der Ethoxygruppe zugeordnet.

Für die Wasserstoffkerne der Dimethylaminofunktionen ergibt sich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.95 ppm. Die beiden einzelnen Ringprotonen zeigen sich als Triplett bei $\delta = 3.65$ ppm (${}^2J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz).

Das ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die Resonanz des sekundären Kohlenstoffatoms der Ethylgruppe als Multiplett bei 12.2-12.3 ppm. Für den primären ${}^{13}\text{C}$ -Kern dieser Gruppe erhält man ein Signal bei $\delta = 13.1$ ppm. Die Dimethylaminokohlenstoffe liefern ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 44.0 ppm (${}^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz). Das Triplett bei $\delta = 62.7$ ppm (${}^1J_{\text{PC}} = 28.7$ Hz) wird den Ringkohlenstoffatomen zugeordnet. Bei einer chemischen Verschiebung von 197.0 bis 197.1 ppm erhält man die Signale der äquatorialen Carbonylkohlenstoffkerne. Für die axial-gebundenen Carbonylliganden zeigt sich ein Multiplett bei $\delta = 198.2$ -198.4 ppm. Die Resonanz im ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt sich bei einer chemischen Verschiebung von 51.1 ppm (${}^1J_{\text{PW}} = 218.0$ Hz).

6.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **27**

Zur vollständigen Charakterisierung von **27** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan bei -16°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

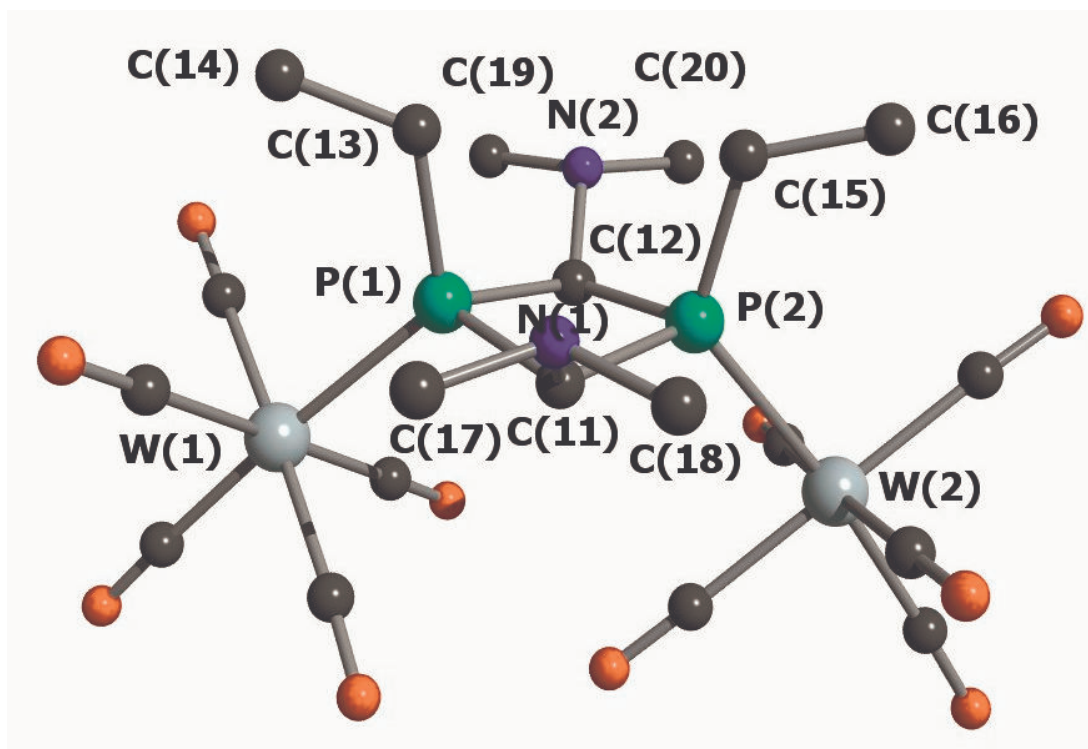


Abbildung 4

Abbildung 4 zeigt ein gefaltetes 1,3-Diphosphetan. Die Ebenen, welche von den Atomen P(1), C(11), C(12) und P(2), C(11), C(12) gebildet werden, schliessen einen Diederwinkel von $\psi = 163.8^\circ$ ein. Zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente sind an die Phosphoratome über W-P-Bindungen der Länge 2.5221(12) und 2.5135(12) Å gebunden. Die endocyclischen P-C-Bindungen [1.882(5) – 1.892(5) Å] sind ähnlich derer im vergleichbaren 1,3-Diphosphetan $[\text{PhPC}(\text{H})\text{NMe}_2]_2$ (1.89 Å_{av.})^[118] und damit länger als die von typischen Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungen mit 1.85 Å.^[119]

Die endocyclischen Winkel an P(1) [85.0(4)°] und P(2) [84.9(2)°] sind spitzer als die an den Kohlenstoffatomen C(11) [94.0(2)°] und C(12) [93.7(2)°]. Die Ethylfunktionen am Phosphoratom befindet sich in axialer Position und die Dimethylaminogruppen besetzen die die äquatorialen Positionen des viergliederigen Rings. Daher besitzen alle vier Substituenten des Rings eine gegenseitige *cis*-Orientierung zueinander. Dieses geometrische Muster steht im Gegensatz zu dem der Struktur von $[\text{PhPC}(\text{H})\text{NMe}_2]_2$, in der die Phenylgruppen und die

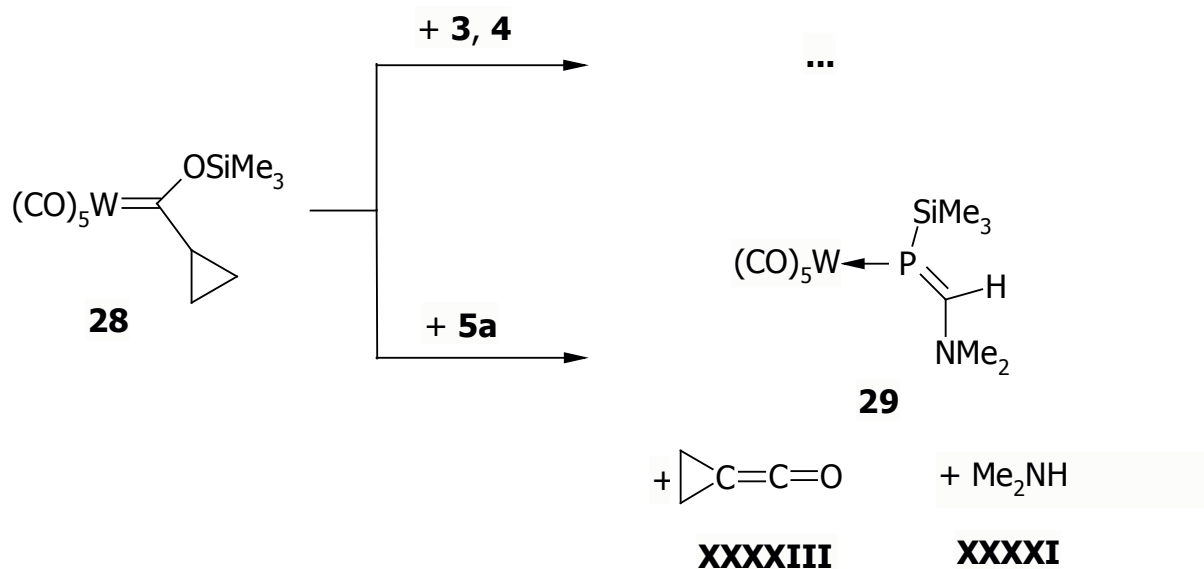
Aminosubstituenten in *trans*-Positionen angeordnet sind. Die $[W(CO)_5]$ -Fragmente befinden sich in äquatorialen Positionen an das Phosphoratom gebunden.

6.3 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(c-C_3H_5)]$ **28** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)

6.3.1 Präparative Ergebnisse

Aus der Reaktion des Wolframcarbenkomplexes **28** mit der Verbindung **5a** in *n*-Pentan erhält man nach zwei stündigem Rühren bei Raumtemperatur und Kristallisation der filtrierten Lösung nach 48 h bei -16°C $[\{Me_3SiP=C(H)(NMe_2)\}W(CO)_5]$ **29** als orangefarbene Kristalle in einer Ausbeute von 47%. Die Verbindung ist empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, zeigt ein eher mäßiges Lösungsverhalten in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, ein gutes dagegen in polaren und aromatischen Solventien.

Analoge Versuche der Umsetzungen von **28** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: Me_3Si) führen in beiden Fällen zur unübersichtlichen Zersetzung der Edukte.



6.3.2 Spektren

Die Carbonylvalenzschwingungen der Verbindung **29** werden im **IR**-Spektrum bei $\nu_{\text{C=O}} = 2063$, 1977 und 1913 cm^{-1} registriert.

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum findet man bei $\delta = 0.31 \text{ ppm}$ das Signal für die Protonen der Trimethylsilylfunktion. Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 2.31 ppm läßt sich den Wasserstoffatomen der Dimethylaminogruppe zuordnen. Für den einzelnen Wasserstoffkern der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung erhält man ein Signal bei $\delta = 8.17 \text{ ppm}$ im Spektrum. Dieses liegt in dem Bereich der auch bei ähnlichen Verbindungen des Typs $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{H})$ ($\text{R} = \text{Mes}, t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{Me}$) beobachtet wird. Hier erscheinen die Resonanzen ebenfalls als Dubletts bei $\delta = 8.08\text{-}8.71$ ($^2J_{\text{PH}} = 14.9\text{-}16.4 \text{ Hz}$).^[119] Für die primären Kohlenstoffatome der Trimethylsilylfunktion ergibt sich im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum ein Dublett bei $\delta = 1.8 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 11.5 \text{ Hz}$). Die ^{13}C -Kerne der Dimethylaminogruppe erscheinen als breites Signal bei 43.5 ppm . Bei 184.3 ppm detektiert man das Dublett ($^1J_{\text{PC}} = 6.9 \text{ Hz}$), welches der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zugeordnet wird. Dies steht im Einklang zu Verbindung $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{H})$, bei der man ein entsprechendes Signal bei $\delta = 187.5$ ($^1J_{\text{PC}} = 48.0 \text{ Hz}$) findet.^[119] Die äquatorial-positionierten Carbonylkohlenstoffkerne ergeben im Spektrum ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 198.2 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5.7 \text{ Hz}$). Für das Kohlenstoffatom des axialen Carbonyls liegt das Dublett bei $\delta = 200.6 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 21.8 \text{ Hz}$). Der Vergleich mit einem entsprechenden Signal im Spektrum von **12** ($\delta = 202.4 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PC}} = 16.1 \text{ Hz}$) zeigt eindeutig die geringere Donorfähigkeit von **29** gegenüber **12**.

Die Resonanz im **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum findet sich bei $\delta = -59.8 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 185.9 \text{ Hz}$). Diese Verschiebung war auch zu erwarten, wenn man die entsprechende Resonanz des freien Monoamino-Phosphaalkens ($\delta = -47.1 \text{ ppm}$), unter Berücksichtigung des abschirmenden Effektes des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments in Komplexen inverser Phosphaalkene, betrachtet.^[119]

6.3.3 Röntgenstrukturanalyse von **29**

Zur vollständigen Charakterisierung der Verbindung **29** wurde an einem aus *n*-Pentan bei -16°C gezüchteten Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

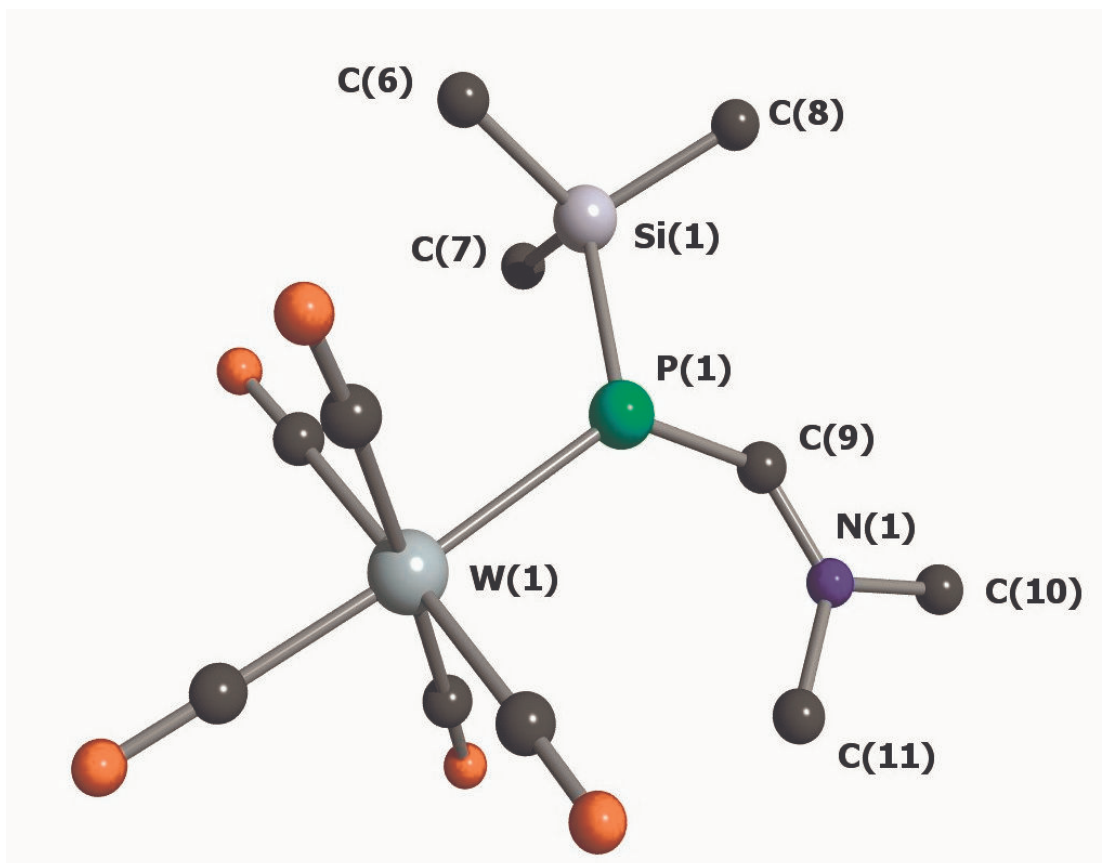


Abbildung 5

Abbildung 5 zeigt ein *E*-konfiguriertes Phosphaalken, welches über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom an ein Wolframpentacarbonyl-Fragment gebunden ist. Die Bindungslänge W(1)-P(1) [2.5740(12) Å] ist wesentlich länger als die in [(CO)₅W- κ -P{Me₃SiP=C(OEt)(2-MeC₆H₄)}] **14b** [2.5139(8) Å], jedoch vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand in [(CO)₅W- κ -P {Cp^{*}(CO)₂FeP=C(OEt)Me}] **XXIX** [2.567(3) Å]. Die Länge der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung P(1)-C(9) [1.731(5) Å] liegt im Bereich von 1.70-1.76 Å, der für zahlreiche *C*-aminosubstituierter Phosphaalkene typisch ist, bei denen eine π -Delokalisation zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und der P-C-Doppelbindung stattfindet.^[120, 121] Im Einklang hiermit deutet der Abstand N(1)-C(9) [1.314(6) Å] auf Mehrfachbindungsanteile hin.

Die Koordinationsgeometrie am Stickstoff N(1) ist trigonal-planar (Winkelsumme: 359.9°), wohingegen das Phosphoratom P(1) leicht pyramidalisiert ist (Winkelsumme: 350.3°). Die vorgefundene Bindungssituation liegt zwischen der von klassisch-polarisierten Phosphaalkenen, wo die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung unbeeinträchtigt von der Koordination an Metalle ist und das Phosphoratom planar konfiguriert ist, und der von Komplexen mit invers-polarisierten Phosphaalkenen, die eine signifikante P-C-Bindungsaufweitung aufweisen und bei denen das P-Atom trigonal-pyramidal ist. Solche Komplexe zeigen auch verkürzte C-N-Bindungen, z. B. $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ **XXXX** [P-C = 1.793(5) Å, N-C = 1.355 Å_{av.}, Winkelsumme am Phosphoratom = 346.1°]. Die Länge der Bindung P(1)-Si(1) ist mit 2.2469(18) Å signifikant kürzer als in der Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}-\kappa\text{-P}\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}]$ **14b** [2.2720(11) Å]. Der Winkel der von Si(1)-P(1)-C(9) eingeschlossen wird, ist mit 99.58(16)° spitzer als in der Verbindung **14b** [105.81(11)°].

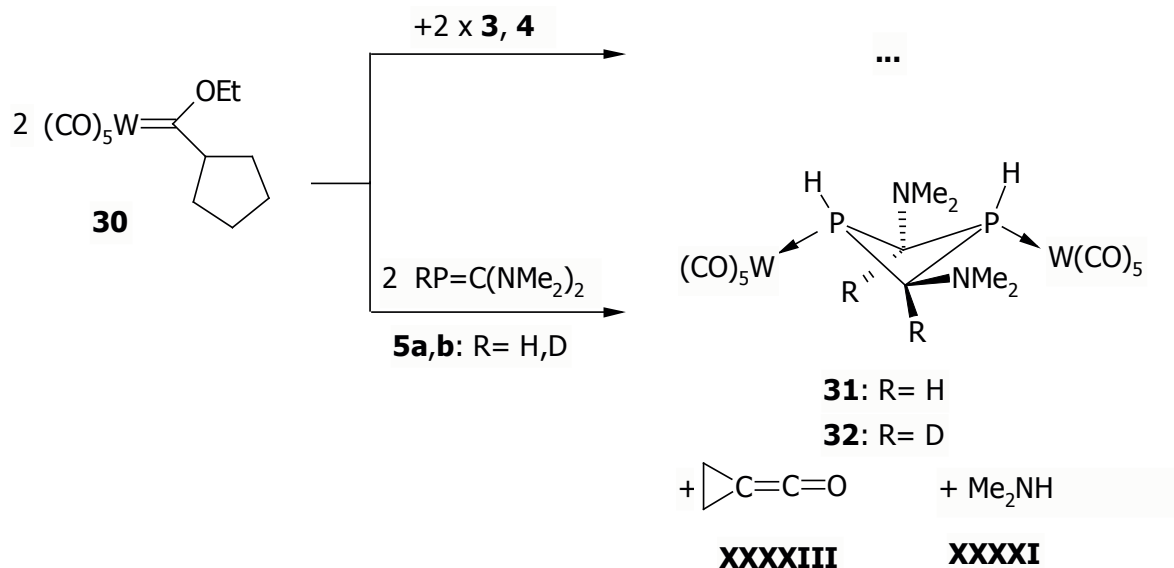
6.4 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{c-C}_5\text{H}_9)]$ **30 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H, **5b**: R = D)**

6.4.1 Präparative Ergebnisse

Eine auf –50°C gekühlte *n*-Pentanolösung von **30** wird mit der äquimolaren Menge an **5a** ebenfalls gelöst in *n*-Pentan zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur und Filtration der Reaktionslösung wird das Filtrat bei –16°C der Kristallisation überlassen. Hierbei erhält man nach 24 h die Verbindung $[\{\text{HP-C}(\text{H})(\text{NMe}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]_2$ **31** in Form farbloser Kristalle (42%). Das Produkt zeigt sich empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, es ist mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch gut in polaren und aromatischen Solventien.

Die analoge Umsetzung des Wolframcarbenkomplexes **30** mit dem deuteriertem Phosphaalken **5b** liefert ein zu **31** identisches Produkt $[\{\text{HP-C}(\text{D})(\text{NMe}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]_2$ **32**, welches jedoch an entsprechender Position ein Deuterium- an Stelle eines Wasserstoffatoms trägt. Man erhält **32** ebenfalls durch Lagerung bei –16°C als hellgelbes Pulver, das analoge Eigenschaften und Lösungsverhalten wie Produkt **31** aufweist.

Die Reaktionen von **30** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si) liefern keine eindeutigen Ergebnisse. Die Umsetzungen verlaufen unspezifisch und führen nur zu einer großen Anzahl von Zersetzungsprodukten.



6.4.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **31** zeigt eindeutige Carbonylvalenzschwingungen bei $\nu = 2068$ und 1915 cm^{-1} . Für das Molekül **32** sind sie bei $\nu = 2065$ und 1913 cm^{-1} zu finden.

Das Signal bei $\delta = 2.59 \text{ ppm}$ im **¹H-NMR**-Spektrum von **31** und **32** wird den Protonen der Dimethylaminofunktion zugeordnet. Für das am Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom in **31** ergibt sich ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 3.41 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 10.1 \text{ Hz}$). Ein entsprechendes Signal ist im Spektrum von **32** nicht zu finden, daher kann davon ausgegangen werden, daß sich bei dieser Verbindung an der beschriebenen Position das Deuteriumatom befindet. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom findet sich bei Verbindung **31** als Dublett von Multipletts bei $\delta = 6.13 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 312.5 \text{ Hz}$), beim deuterierten Derivat **32** liegt das Dublett bei $\delta = 6.11 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 320.9 \text{ Hz}$).

Im **¹³C-NMR**-Spektrum der Verbindung **31** zeigen sich die Methylkohlenstoffatome der Dimethylaminofunktionen als Triplett bei $\delta = 44.0 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PC}} = 4.6 \text{ Hz}$). Die tertiären Ringkohlenstoffkerne ergeben ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 59.7 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 19.5 \text{ Hz}$). Für die ¹³C-Kerne der äquatorial-gebundenen Carbonyle erscheint eine Resonanz bei $\delta = 195.8 \text{ ppm}$. Die axial-positionierten Carbonylliganden geben Anlaß zu einem Multiplett von 198.7 bis 198.9 ppm . Das Spektrum der Verbindung **32** zeigt die

charakteristischen Signale bei gleichen chemischen Verschiebungen und wird daher an dieser Stelle nicht genauer besprochen.

6.4.3 Röntgenstrukturanalyse von **31**

Zur vollständigen Charakterisierung von **31** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan bei -16°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

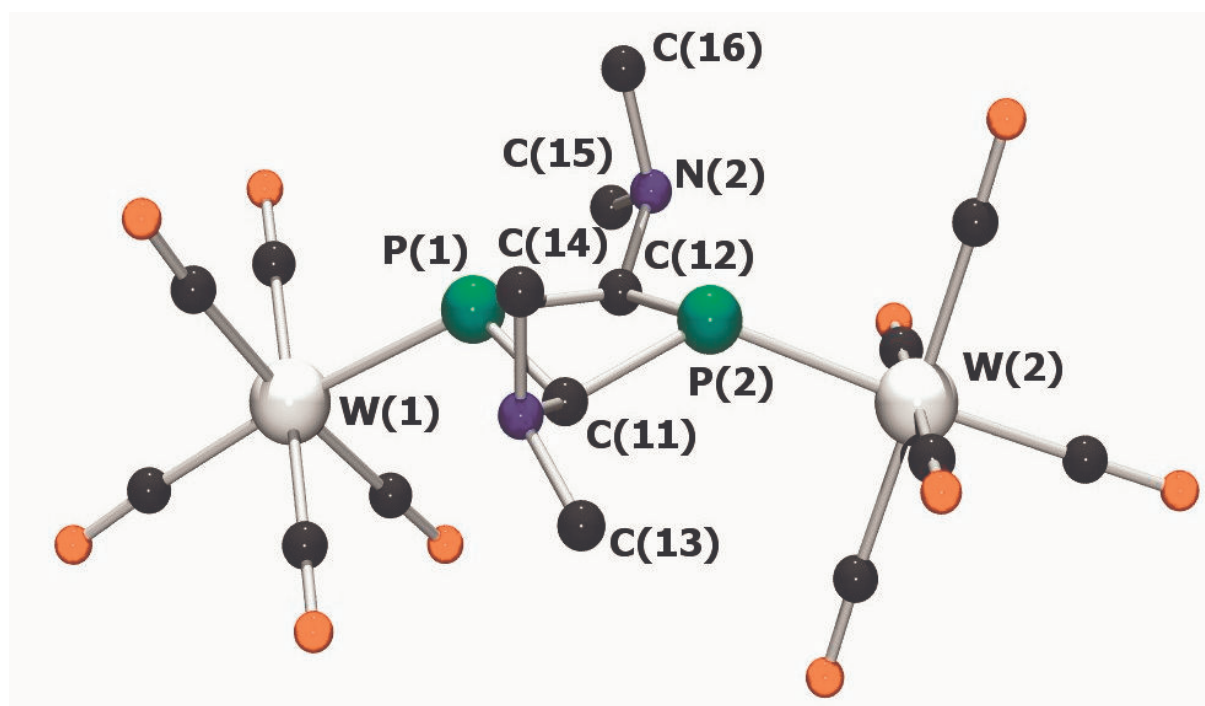


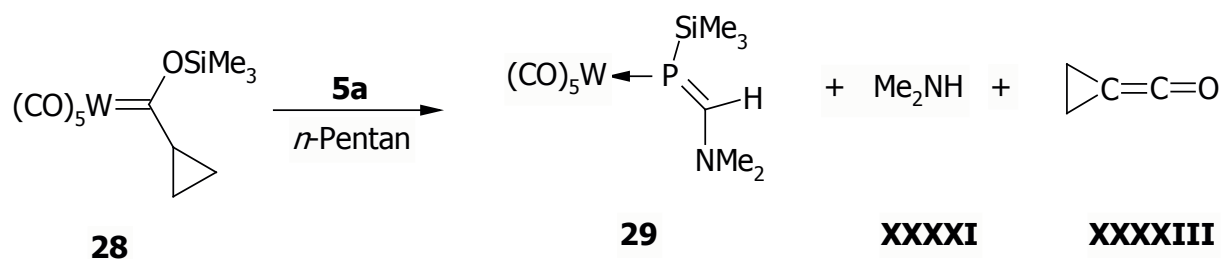
Abbildung 6

Abbildung 6 zeigt einen zweikernigen Komplex, bei dem ein 1,3-Diphosphetan über die beiden Phosphoratome an zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente gebunden ist. Der Diederwinkel der von den beiden Ebenen $\text{P}(1)\text{-C}(11)\text{-C}(12)$ und $\text{P}(2)\text{-C}(11)\text{-C}(12)$ eingeschlossen wird beträgt 149.2° und ist damit merklich spitzer als der entsprechende Winkel in Verbindung **27**. Die axialen Positionen an den Phosphoratomen werden von Wasserstoffen besetzt, wohingegen sich die sterisch-anspruchsvollen Pentacarbonylwolfram-Fragmente in äquatorialer Lage befinden. Die Geometrie unterscheidet sich wesentlich von der, die man bei Verbindung **27** vorfindet. Die pyramidalen Dimethylaminogruppen in den äquatorialen Positionen an C(11) und C(12) drehen sich aus der Ringebene in eine senkrechte Position, was dazu führt, daß die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome N(1) und N(2) eine anti-periplanare Lage in Bezug auf die Bindungen $\text{P}(2)\text{-C}(11)$ und $\text{P}(1)\text{-C}(12)$ einnehmen. Die angesprochenen

Bindungen sind mit 1.9055(18) Å und 1.9025(18) Å bedeutend länger als P(1)-C(11) [1.8694(18) Å] und P(2)-C(12) [1.8562(18) Å]. Während die exocyclischen Bindungswinkel W(1)-P(1)-C(11) [115.33(15)°] und W(1)-P(1)-C(12) [115.40(15)°] in Verbindung **27** ähnlich sind, unterscheiden sie sich in Verbindung **31** um ca. 10° [120.20(6)° und 130.69(6)°]. Die gleiche Beobachtung macht man auch bei der Betrachtung der exocyclischen Winkel W(2)-P(2)-C(11) und W(2)-P(2)-C(12) in beiden Komplexen. Die Phosphor-Wolfram-Bindungen in Verbindung **31** sind stärker als die in **27**, was sich anhand der kürzeren Atomabstände von 2.4732(6) Å und 2.4620(5) Å zeigt.

6.5 Diskussion

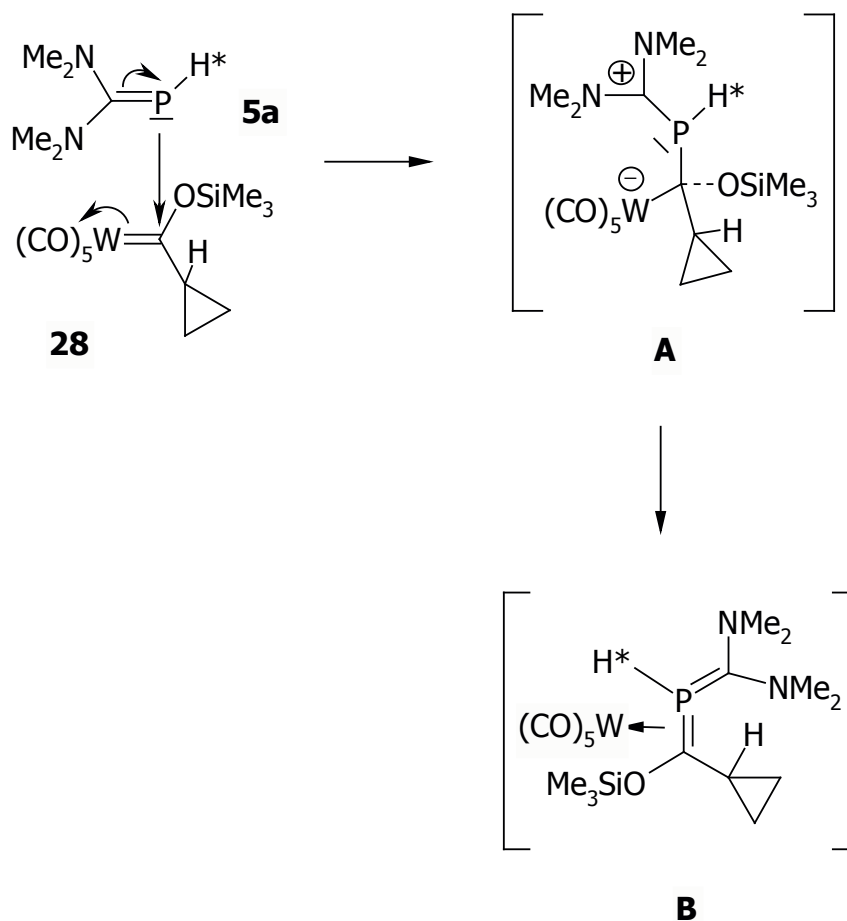
Der Cyclopropylcarbenkomplex **28** wird mit einer äquimolaren Menge des Phosphaalkens HP=C(NMe₂)₂ **5a** in *n*-Pentan in einem Temperaturintervall von -40°C bis Raumtemperatur umgesetzt. Der neuartige Phosphaalkenkomplex **29** kann aus der Reaktionslösung nach Kristallisation als orangefarbene, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle (47%) erhalten werden. Wird die Reaktionsapparatur mit Stickstoff gespült und das bei der Reaktion entstehende Gas durch Salzsäure geleitet, kann anschließend aus der sauren Lösung Dimethylammoniumchlorid isoliert und durch ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, daß bei der Reaktion Dimethylamin **XXXXI** als Nebenprodukt gebildet wird. Im Massenspektrum der Lösung (Cl/NH₃) wird bei einem *m/z*-Verhältnis von 126 [M+NH₄]⁺ ein Signal gefunden, welches sich einem Dispiro[2.0.2.1]heptan-7-on **XXXXII** zuordnen läßt. Dies ist ein direkter Hinweis auf ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion, das Cyclopropylidenketen **XXXXIII**. Diese instabile Spezies stabilisiert sich durch Dimerisierung zu einem Dispiro[2.1.2.1]octan-4,8-dion **XXXXIV**, welches sich nach Verlust von einem Molekül CO massenspektroskopisch als Verbindung **XXXXII** detektieren läßt.



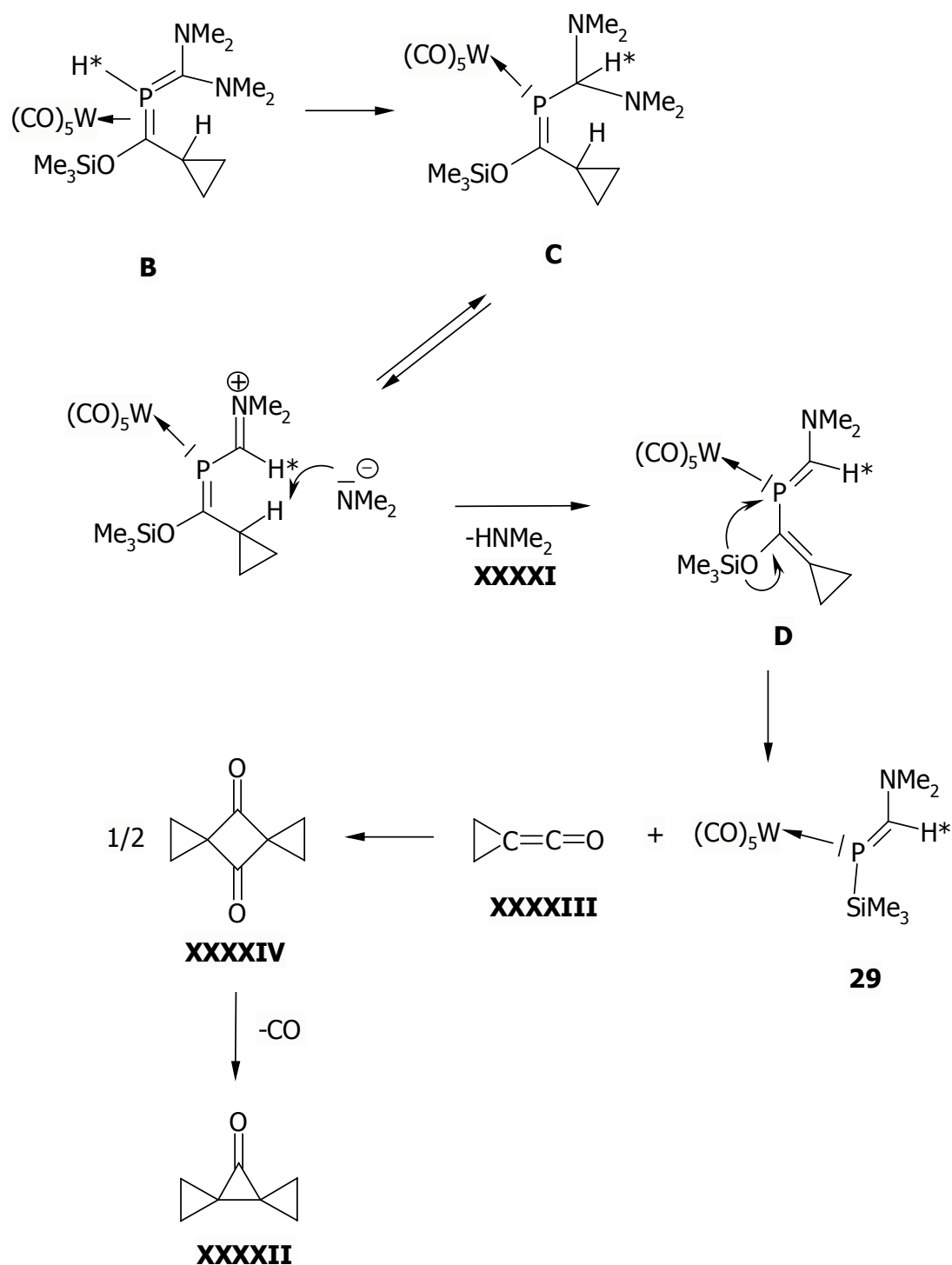
Die analogen Umsetzungen mit den Phosphaalkenen RP=C(NMe₂)₂ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si) liefern nur unspezifische Zersetzungsprodukte.

Die bei der Reaktion erhaltenen Produkte **29**, **XXXXI** und **XXXXIII** lassen auf den nachfolgenden Mechanismus schliessen.

Erster Schritt der Reaktionsfolge ist der nucleophile Angriff des elektronenreichen Phosphors im Phosphaalken **5a** an das Carben-Kohlenstoffatom der Verbindung **28**, wodurch man das zwitterionische Intermediat **A** erhält. Dieses durchläuft eine Umlagerung zum Phosphaalkenkomplex **C** über die Zwischenstufe des Bis(methylen)-phosphorans **B**.

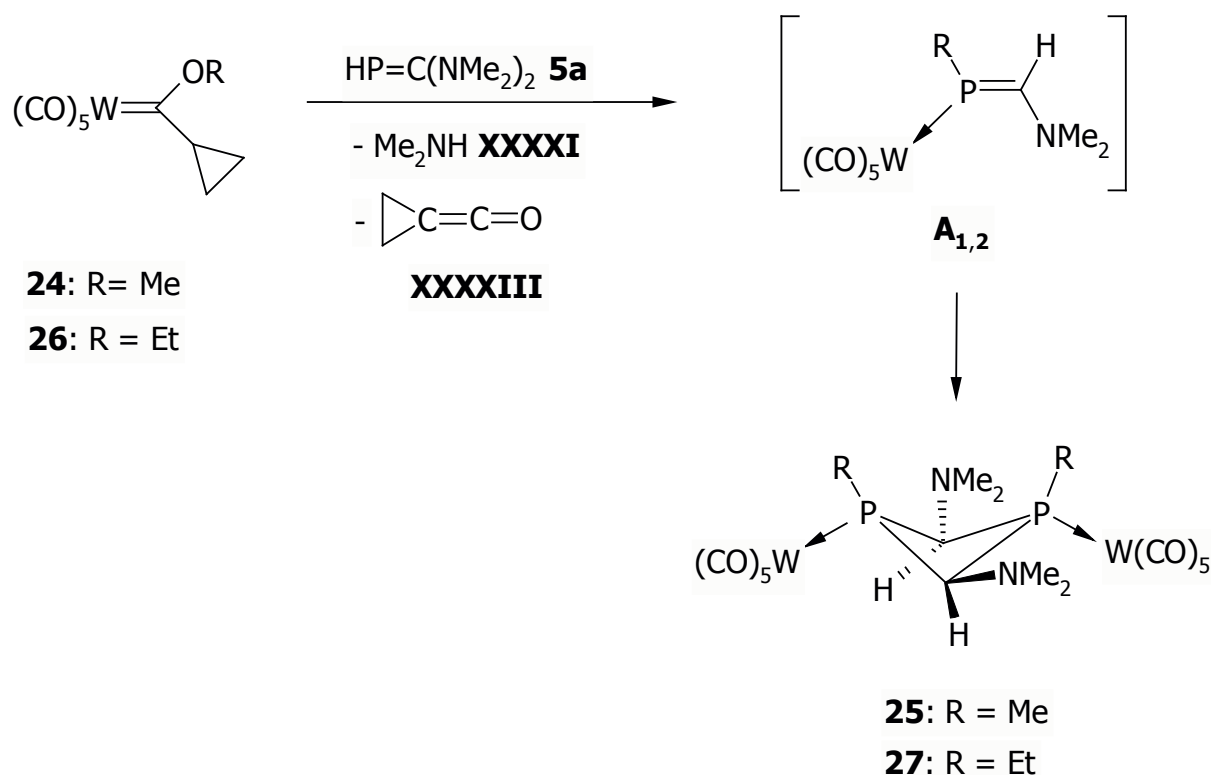


Die Freisetzung von Dimethylamin aus diesem Zwischenprodukt liefert dann das 2-Phosphabuta-1,4-dien **D**, welches sich durch eine anschließende 1,3-(O->P)-Silylwanderung und unter Eliminierung des Cyclopropylidenketens zum Endprodukt **29** stabilisiert.



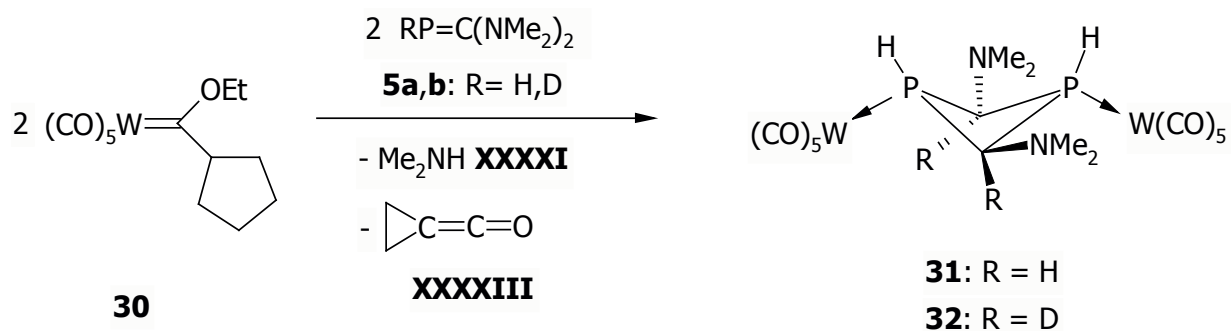
Die zu dieser Reaktion analog durchgeführten Umsetzungen von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R}^1)\text{OR}^2]$ ($\text{R}^1 = \text{c-C}_3\text{H}_5$, **24**: $\text{R}^2 = \text{Me}$; **26**: $\text{R}^2 = \text{Et}$) mit dem Phosphaalken **5a** lieferten als Reaktionsprodukte die 1,3-Diphosphetankomplexe $[\{\text{R}^2\text{P}=\text{C}(\text{H})(\text{NMe}_2)\}\text{W}(\text{CO})_5]_2$ [**25**: $\text{R}^2 = \text{Me}$; **27**: $\text{R}^2 = \text{Et}$] mit Ausbeuten von (42-60%). Auch hierbei handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die man durch Kristallisation (-16°C) der üblich aufgearbeiteten Reaktionslösung erhält. Als weitere Produkte der Reaktion können auch Dimethylamin **XXXI** und das Cyclopropylidenketen **XXXIII** nachgewiesen werden. Der

einzigster Unterschied im Vergleich zu Verbindung **29** ist, daß es sich bei den in diesen Reaktionen erhaltenen Produkten um 1,3-Diphosphetane handelt. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des Methyl- bzw. Ethylsubstituenten, im Vergleich zur Trimethylsilylfunktion, dimerisieren die im Verlauf der Reaktion gebildeten Phosphaalkenkomplexe **A_{1,2}** in einer [2+2]-Kopf-Schwanz-Addition zu den Endprodukten **25** und **27**.



Wie auch bei der Reaktion von **28** mit **5a**, werden in analogen Umsetzungen zwischen **24**, **26** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me_3Si) nur unspezifische Zersetzungsprodukte gefunden.

Um diesen Mechanismus weiter belegen zu können und die Rolle des Cycloalkylrestes am Wolframcarbenkomplex aufzuklären, werden Umsetzungen des Cyclopentyl(ethoxy)carbenkomplexes **30** mit den Phosphaalkenen **5a,b** durchgeführt. Die analog durchgeführten Reaktionen liefern jedoch nicht den erwarteten Komplex **27**, an dessen Stelle erhält man den PH-funktionalisierten 1,3-Diphosphetankomplex **31** in Form von farblosen Kristallen mit einer Ausbeute von 42%. Im Falle des deuterierten Phosphaalkens **5b** erhält man den analogen deuterierten Komplex **32**. Für die Phosphaalkene $\text{R}^3\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$) ergeben die Umsetzungen erneut nur Zersetzungsprodukte.



Ungeklärt ist der Ursprung des Wasserstoffes am Phosphoratom der Verbindungen **31** und **32**, der sich dort nun anstelle der eigentlich erwarteten Ethylfunktion befindet. Da die Ausbeuten der Produkte bei ca. 40% liegen, kann man vermuten, daß er von den nicht vollständig umgesetzten Edukten stammt. Es ist aber auch möglich, das das H-Atom aus einem intramolekularen Transfer von der Ethylgruppe herrührt.

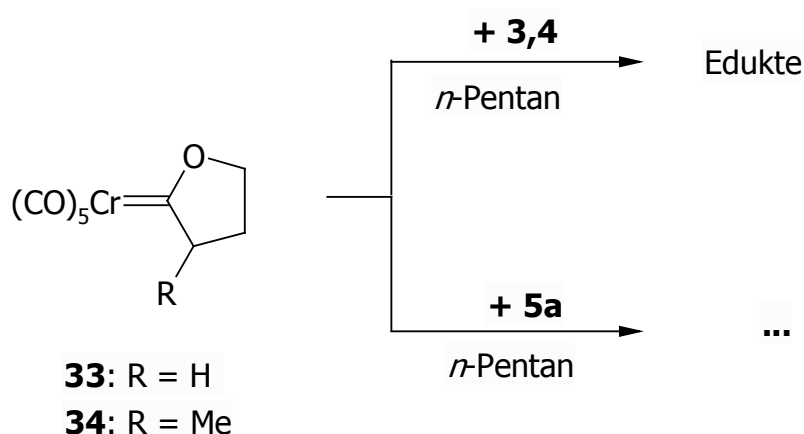
7. Reaktionen von cyclischen Carbenkomplexen mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

7.1 Reaktion von $(CO)_5Cr=C(OCHRCH_2CH_2)$ (**33**: R = H, **34**: R = Me) mit den Phosphaalkenen $R^2P=C(NMe_2)_2$ (**3**: R² = *t*-Bu, **4**: R² = Me₃Si, **5a**: R² = H)

7.1.1 Präparative Ergebnisse

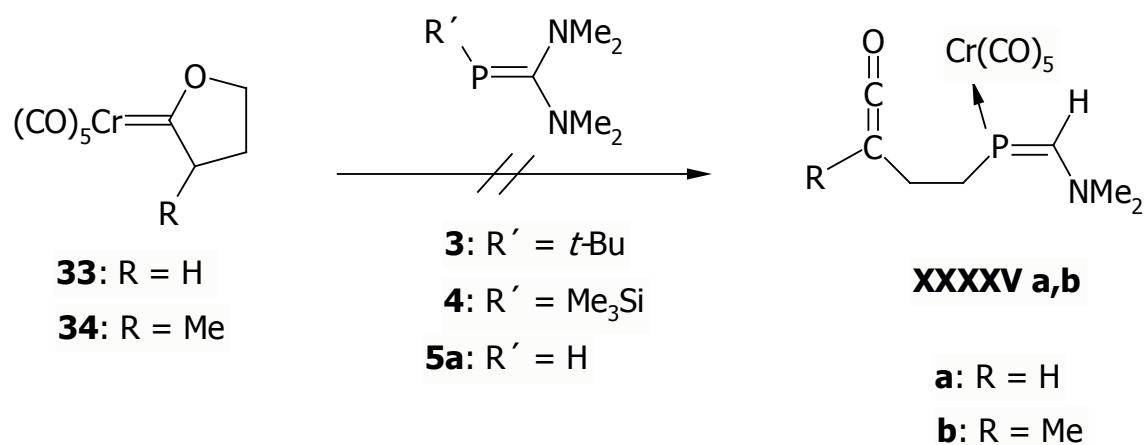
Die Umsetzungen der Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si) mit den cyclischen Chromcarbenkomplexen **33** und **34** führt in keinem der Fälle zu einer Reaktion. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen beider Edukte nebeneinander in Lösung.

Versuche der analogen Reaktion zwischen $HP=C(NMe_2)_2$ **5a** und den Carbenkomplexen **33**, **34** zeigen nach beendeter Zugabe und weiterem Rühren bei Raumtemperatur viele verschiedene Produkte als Zeichen für unübersichtliche Zersetzungsreaktionen.



7.2 Diskussion

Die Überlegung bei den Umsetzungen der Phosphaalkene **3**, **4**, und **5a** mit den cyclischen Wolframcarbenkomplexen **33** und **34** war, daß das bei den Reaktionen entstehende Keten durch die Bindung an das Endprodukte isolierbar ist und damit eindeutig durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie identifiziert werden kann.



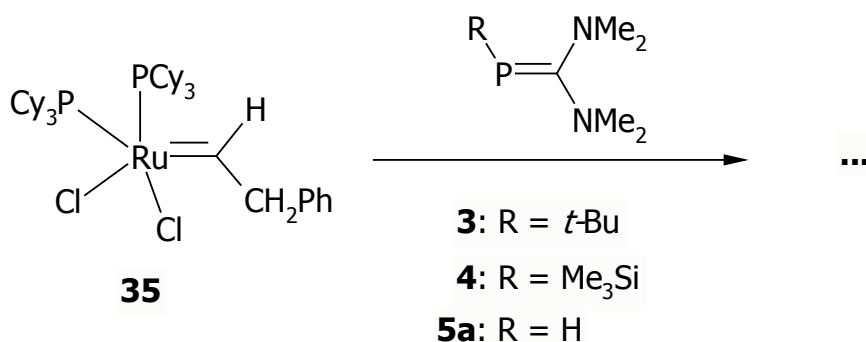
Es kann jedoch bei keiner der Reaktionen zwischen **3**, **4** und **5a** mit den Carbenkomplexen **33** und **34** ein entsprechendes Produkt nachgewiesen werden.

8. Reaktionen von verschiedenen Übergangsmetallcarbenruthenium und -eisen-Komplexen mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

8.1 Reaktion von $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=C(H)(CH_2Ph)]$ **35** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

8.1.1 Präparative Ergebnisse

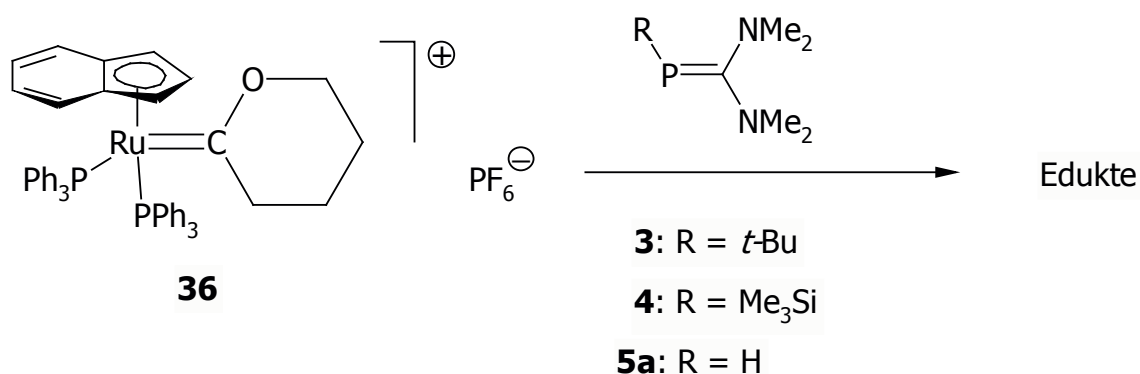
Die Umsetzungen von äquimolaren Mengen des Rutheniumcarben-Komplex **35** und den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) in einer gekühlten THF-Lösung zeigt beim Erwärmen einen Farbwechsel der Reaktionslösung von violett über dunkelrot bis hin zu braun-schwarz. Der bei der Reaktion ausgefallene, unlösliche schwarze Niederschlag wird abfiltriert. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle des Filtrats zeigt viele Signale als Folge unspezifischer Zersetzungsreaktionen.



8.2 Reaktion von $[Ru\{\overline{=COCH_2(CH_2)_2CH_2}\}(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)_2][PF_6]$ **36 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)**

8.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktionen der Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$) mit äquimolaren Mengen an Komplex **36** in THF in zu 8.1 analoger Versuchsdurchführung ergeben keine Umsetzungen. Wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden kann, liegen die eingesetzten Edukte nebeneinander in der Reaktionslösung vor.



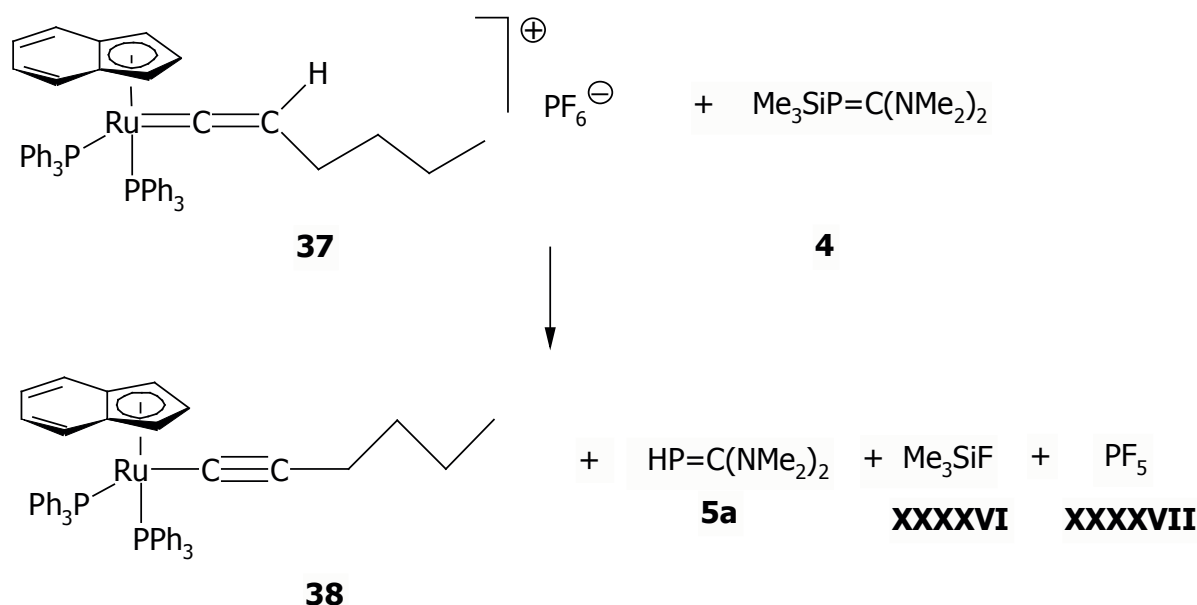
8.3 Reaktion von $[(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ **37 den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)**

8.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung des Rutheniumcarbenkomplexes **37** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **5a**: $R = H$) in schon bekannter Weise, ergibt im Falle von **3** keine Reaktion. Die NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung belegt, daß die Edukte unverändert nebeneinander vorliegen. Für **5a** zeigt die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung, daß eine Vielzahl von Verbindungen in der Lösung präsent sind, die zu Trennen jedoch nicht möglich ist.

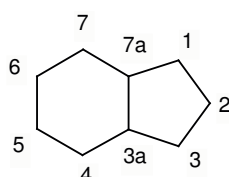
Die äquimolare Umsetzung zwischen **37** und **4** verläuft dagegen anders. Nach dem Mischen der beiden Edukte läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere

24 Stunden. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile zurückgebliebene braune Rückstand wird mit Diethylether gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und mit wenig *n*-Pentan überschichtet. Nach 7 Tagen bei -4°C erhält man das Produkt $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ **38** in Form orangefarbener Kristalle (21%).



8.3.2 Spektren

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38** zeigt bei $\delta = 0.87\text{-}0.89$ und $1.36\text{-}1.37$ ppm Multipletts für die Protonen des Butylsubstituenten. Die Protonen $\text{H}_{1,3}$ des Indenylrestes erscheinen als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 4.44 bis 4.45 ppm. Für das Wasserstoffatom H_2 ergibt sich ein Singulett bei $\delta = 5.26$ ppm und für $\text{H}_{4,7}$ ein Multiplett bei $\delta = 6.13\text{-}6.15$ ppm. Die Wasserstoffkerne $\text{H}_{5,6}$ ergeben ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von $6.66\text{-}6.68$ ppm. Das breite Multiplett bei $\delta = 7.06\text{-}7.36$ ppm wird den aromatischen Protonen der Triphenylphosphanliganden zugeordnet.



Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt bei $\delta = 15.2$ ppm ein Singulett für den Methylkohlenstoffkern der Kohlenwasserstoffkette. Für die Methylenkohlenstoffatome der Kette erhält man Signale

bei einer chemischen Verschiebung von 22.6 und 23.1 ppm. Die direkt an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung positionierte Methyleneinheit erscheint als Signal bei $\delta = 33.8$ ppm. Für den Indenylsubstituenten erhält man für $C_{1,3}$ ein Signal bei $\delta = 74.2$ ppm, C_2 erscheint als Singulett bei $\delta = 95.0$ ppm und die Resonanz bei 108.9 ppm wird den Kohlenstoffkernen $C_{3a,7a}$ zugeordnet. Das β -Kohlenstoffatom der C-C-Dreifachbindung zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 110.6 ppm. Für die Kohlenstoffatome $C_{4,7}$ ergibt sich eine Resonanz bei $\delta = 123.0$ ppm und für $C_{5,6}$ eine bei $\delta = 125.6$ ppm. Das Multiplett von 127.2 bis 134.4 ppm kann den aromatischen ^{13}C -Kernen der Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Das α -Kohlenstoffatom der C-C-Dreifachbindung gibt Anlaß zu einem Triplett bei $\delta = 138.8$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 82.3$ Hz).

Für die Phosphorkerne der beiden Phosphanliganden erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 52.6$ ppm.

8.3.3 Röntgenstrukturanalyse von **38**

Zur vollständigen Charakterisierung von **38** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 bei -4°C gezüchteten Einkristall der Verbindung angefertigt.

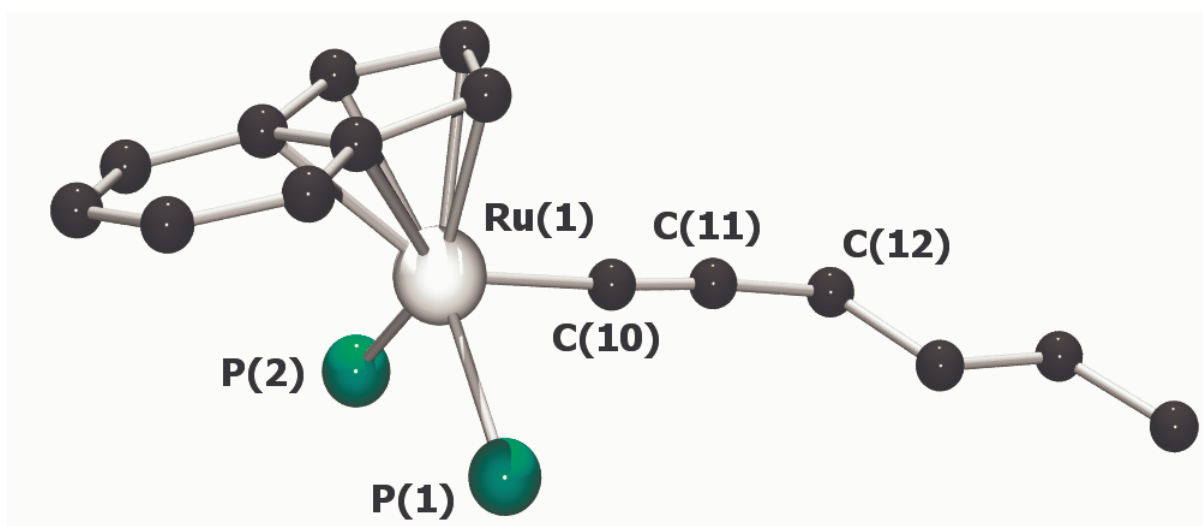


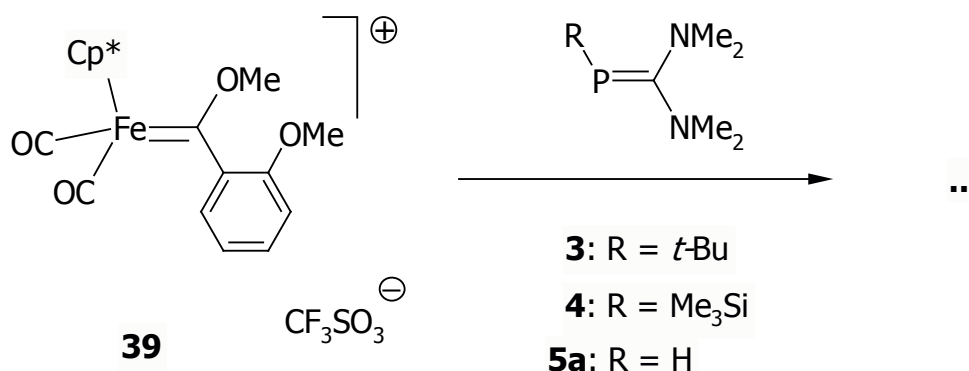
Abbildung 7

Abbildung 7 zeigt einen Alkynylkomplex des Rutheniums, welcher noch zwei Triphenylphosphan- und einen η^5 -Indenylliganden aufweist. Formal liegt damit eine pseudooktaedrische dreibeinige Klavierstuhl-Geometrie vor. Die Winkel zwischen den Liganden $\text{P}(1)\text{-Ru}(1)\text{-P}(2)$ [$100.472(18)^\circ$], $\text{C}(10)\text{-Ru}(1)\text{-P}(1)$ [$86.06(6)^\circ$] und

C(10)-Ru(1)-P(2) [88.26(6)°] zeigt die typischen Werte eines Pseudooktaeders, vergleichbare Werte lassen sich auch bei der Verbindung [Ru{C≡CC(C≡CH)Ph₂}(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂] **XXXXV** P(1)-Ru-P(2) [103.55(4)°], C(1)-Ru-P(1) [85.44(7)°] und C(1)-Ru-P(2) [89.73(6)°] finden.^[122] Der Alkynylligand ist nahezu linear mit einem Winkel von Ru(1)-C(10)-C(11) von 176.88(18)°. Die Länge der Bindung Ru(1)-C(10) zeigt mit 1.995(2) Å einen nahezu identischen Wert, wie in **XXXXV** mit Ru-C(1) [1.993(2) Å]. Die Länge von C(10)-C(11) in **38** liegt mit 1.207(3) Å im Bereich dessen, was man auch bei **XXXXV** C(1)-C(2) [1.209(3) Å] findet. Es handelt sich damit eindeutig um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

8.4 Reaktion von [(C₅Me₅)(CO)₂Fe=C(OMe)Ans][CF₃SO₃] **39** mit den Phosphaalkenen RP=C(NMe₂)₂ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H)

Der in gekühltem Dichlormethan vorgelegte Eisencarbenkomplex **39** wird jeweils mit einem der Phosphaalkene RP=C(NMe₂)₂ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) unter Rühren versetzt. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h bei dieser Temperatur. Die anschließende ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt das Vorliegen vieler Signale, als eine Folge von unspezifischen Zersetzungsreaktionen. Auch durch chromatographische Methoden kann kein Produkt isoliert werden.

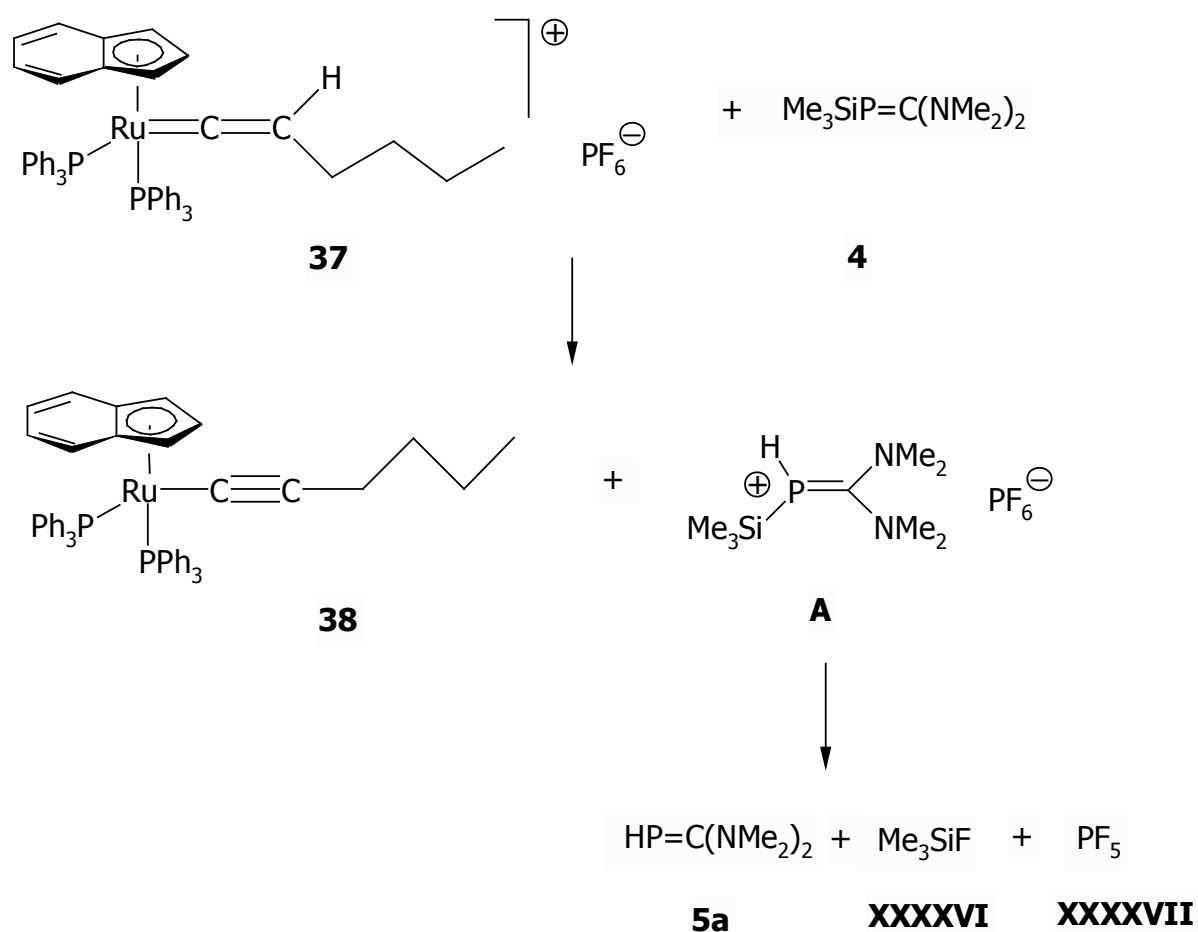


8.5 Diskussion

Um das Reaktionsmuster der Phosphaalkene $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$) gegenüber den Übergangsmetallcarbenkomplexen vollständig beschreiben zu können, wurden sie auch mit Carbenkomplexen von Ruthenium und Eisen umgesetzt. Diese Komplexe zeigen in der Organischen Chemie, wie schon in der Einleitung erwähnt, eine große Vielfalt von katalytischen Reaktionen mit den Olefinen, deshalb war die Überlegung naheliegend, sie auch mit den Phosphaalkenen zur Reaktion zu bringen.

Leider ergeben jedoch fast alle Umsetzungen der Carbenkomplexe **35**, **36**, **37** und **39** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$) nur ein Gemisch an unterschiedlichsten Zersetzungsprodukten. Grund hierfür ist vermutlich die enorme katalytische Aktivität der Carbenkomplexe, die zu unspezifischen Produkten führt, da die bei den Reaktionen gebildeten Intermediate sofort weiterreagieren.

Nur bei der Umsetzung von Verbindung $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ **37** mit dem Phosphaalken $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4** kann eine eindeutige Reaktion festgestellt werden.



Hierbei reagiert das Phosphaalken **4** als Base und abstrahiert vom positiven Carbenkomplex **37** ein Proton, der damit zum Alkynylkomplex **38** wird. Das protonierte Phosphaalken **A** stabilisiert sich dann unter Abspaltung von Me_3SiF **XXXXVI** zum schon bekannten Phosphaalken **5a** und Pentafluorophosphan **XXXXVII**.

D. Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.^[123] Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasflamme im Hochvakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften^[124] vorgetrocknet, in Umlaufapparaturen absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

2 Spektroskopische Methoden

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen :

IR-Spektren:

Bruker FT-IR Vector 22, Eichung über internen IR-Laser

NMR-Spektren:

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 295 K (Gerätetemperatur) durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden ¹H-Breitband-entkoppelt aufgenommen, sofern keine Protonenkopplung angegeben ist. Mit Ausnahme der Routine-³¹P-NMR-Spektren, die ungelockt im Lösungsmittel der jeweiligen Reaktion gemessen wurden, sind die Messungen in dem angegebenen deuterierten Lösungsmittel durchgeführt worden.

¹H-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker AC 100 (100.13 MHz)

Interne Standards: Signal des partiell undeuterierten Lösungsmittels auf externes TMS referenziert.

¹³C-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (125.76 MHz)

Bruker AC 250 (121.70 MHz)

Interne Standards: Signal des partiell undeuterten Lösungsmittels auf externes TMS referenziert.

³¹P-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (202.46 MHz)

Bruker AC 100 (40.53 MHz) [externer Standard: 85% D₃PO₄]

Interne Standards: Signal des partiell undeuterten Lösungsmittels auf externes TMS referenziert.

Massenspektren:

VG Autospec Sektorfeldmassenspektrometer (Micromass)

(CI-Mode: Beschleunigungsspannung 6kV, Ionisierungsenergie 70 eV, Quelle 20-650°C, Positiv-Ionen, Massenbereich bis m/z 3000, Reaktandgase: Ammoniak, Isobutan, Methan), jeweils Direkteinlaßsystem, fraktioniert verdampft.

Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop des Elements.

Röntgenstrukturanalyse:

Siemens-P2₁-Vierkreisdiffraktometer und Siemens Nonius KappaCCD, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete DENZO und SCALEPACK, Siemens SHELXTL PLUS und SHELXL 97.

Elementaranalysen:

Die Analysen sind im mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld von Frau B. Michel durchgeführt worden. Falls benötigt wurde V₂O₅ zugesetzt oder unter Argon als Inertgas gearbeitet.

3 Ausgangsverbindungen



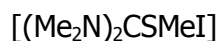
Darstellung aus Piperidin und PCl_3 in Diethylether^[125]



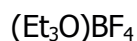
Darstellung aus PiPCl_2 , Lithium und Me_3SiCl in THF^[126]



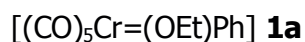
Darstellung aus $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und MeLi in *n*-Pentan/DME^[127]



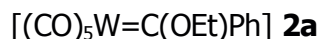
Darstellung aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ und MeI in Diethylether^[128]



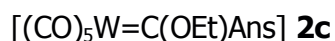
Darstellung aus Epichlorhydrin und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Diethylether^[129]



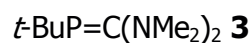
Darstellung aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$, PhLi und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in *n*-Pentan^[130]



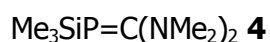
Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_6$, PhLi und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in *n*-Pentan^[130]



Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_6$, AnsLi und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in Dichlormethan^[131]



Darstellung aus $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)(t\text{-Bu})$ DME und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CSMeI}]$ in DME^[132]



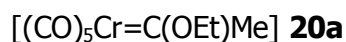
Darstellung aus $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ DME und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CSMeI}]$ in DME^[133]



Darstellung aus $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ und Ethanol in Diethylether^[134]



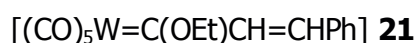
Darstellung aus $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ und Ethanol- d_1 in Diethylether^[134]



Darstellung aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, MeLi und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in Dichlormethan^[135]



Darstellung aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$, MeLi und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in Dichlormethan^[135]



Darstellung aus $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$, *n*-BuLi und nachfolgende Umsetzung mit Benzaldehyd in Diethylether^[136]



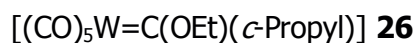
Darstellung aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$, $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in Diethylether/THF^[137]



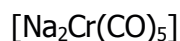
Darstellung aus $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ und Ethoxyacetylen in *n*-Hexan^[138]



Darstellung aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$, (*c*-Propyl)Li und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ^[139]



Darstellung aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$, (*c*-Propyl)Li und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ in Diethylether^[140]



Darstellung aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NMe}_3]$ und $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF^[141]



Darstellung aus $[\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und 4-Brombutyrylchlorid in THF^[142]



Darstellung aus $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ und *n*-BuLi in Diethylether^[143]

PCy₃

Darstellung aus Mg, Cyclohexylbromid und PCl₃ in Diethylether^[144]

$[(PCy_3)_2Cl_2Ru=C(H)(CH_2Ph)]$ **35**

Darstellung aus RuCl₃, PCy₃, Phenylacetylen, Mg, H₂ und H₂O in THF^[145]

$[RuCl_2(PPh_3)_3]$

Darstellung aus RuCl₃·3 H₂O und PPh₃ in Methanol^[146]

$[RuCl(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)]$

Darstellung aus $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, KOH und Inden in Ethanol^[147]

$[Ru\{\overline{=COCH_2(CH_2)_2CH_2}\}(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)_2][PF_6] \cdot CH_2Cl_2$ **36**

Darstellung aus $[RuCl\{\eta^5-C_9H_7\}(PPh_3)_2]$, KPF₆ und 3-Butin-1-ol^[148]

$[(C_5Me_5)(CO)_2Fe=C(OMe)Ans][CF_3SO_3]$ **39**

Darstellung aus $[Fe(C_5Me_5)(CO)_2]_2$, Kalium, *o*-Anisylchlorid und nachfolgende Umsetzung mit CF₃SO₃CH₃^[149]

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder von der Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie zur Verfügung gestellt.

4 Versuchsbeschreibungen

4.1 Darstellung von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ 2b

Zu einer Lösung von 2.60 g (15.0 mmol) *o*-Bromtoluol in 40 ml Diethylether gibt man bei 0°C 10 ml (15.0 mmol) einer 1.5M *n*-Butyllithium-Lösung und rührt für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur weiter. Die erhaltene Lösung tropft man bei –30°C zu einer Suspension von 5.30 g (15.0 mmol) $[W(CO)_6]$ in 150 ml Diethylether. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand wird in 60 ml desoxygenierten Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase wird mit 100 ml *n*-Pentan überschichtet. Dann gibt man unter Rühren portionsweise 2.80 g (15.0 mmol) $(Et_3O)BF_4$ hinzu, bis die wäßrige Phase leicht sauer reagiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird erneut mit *n*-Pentan extrahiert (5 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden dann über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und auf die Hälfte konzentriert. Nach Kristallisation bei –28°C erhält man 6.16 g (13.0 mmol, 87%) des Produkts als dunkelroten Feststoff.

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2070 m, 1930 vs [$\nu(CO)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.92 (br, 3 H, OCH_2CH_3), 1.93 (s, 3 H, aryl- CH_3), 4.53 (br, 2 H, OCH_2CH_3), 6.79-6.93 (m, 4 H, C_6H_4).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 14.3 (s, OCH_2CH_3), 18.8 (s, Aryl- CH_3), 80.5 (br, OCH_2CH_3), 122.8-132.6 (s, C -Aryl), 156.8 (br, i - C -Aryl), 197.3 (s, CO_{eq}), 204.2 (br, CO_{ax}), 330.4 (s, $W=C$).

Elementaranalyse:	$C_{15}H_{12}O_6W$	(472.11 g/mol)	
	ber. C 38.15	H 2.56	%
	gef. C 38.13	H 2.55	%

4.2 Darstellung von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(c-C_3H_5)]$ 28

Zu 12.3 g (35.0 mmol) $[W(CO)_6]$ suspendiert in 200 ml Diethylether, gibt man bei 0°C unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1.70 g (35.0 mmol) Cyclopropyllithium in 60 ml Diethylether. Nach 90 min wird das Lösungsmittel entfernt und das entstandene Acylmetallat in 100 ml Dichlormethan gelöst. Hierzu tropft man bei -20°C 5.70 g (52.5 mmol) Chlortrimethylsilan. Es wird auf 0°C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 13.9 g (29.8 mmol, 85%) des Wolframcarbenkomplexes als gelb-braunen Pulver.

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2070 m, 1920 vs [v(CO)].

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.50 (s, 9 H, OSi(CH₃)₃), 1.21 und 1.37 (jeweils br, 4 H, CH(CH₂)₂), 3.45 (br, 1 H, CH(CH₂)₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1.07 (s, OSi(CH₃)₃), 18.5 (s, CH(CH₂)₂), 49.4 (s, CH(CH₂)₂), 199.0 (s, CO_{eq}), 204.7 (s, CO_{ax}), 326.0 (s, W=C).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 26.8 (s).

Elementaranalyse :Verlässliche CHN-Analysen konnten aufgrund der Luft- und Hydrolyse-Empfindlichkeit des Produkts nicht erhalten werden.

4.3 Darstellung von $[(CO)_5W=C(OEt)(c-C_5H_9)]$ 30

Zu einer Suspension von 12.3 g (35.0 mmol) $[W(CO)_6]$ in 250 ml Diethylether gibt man bei 0°C eine Lösung von 2.66 g (35.0 mmol) *c*-C₅H₉Li in 70 ml *n*-Pentan. Man rührt für weitere 30 min, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der gelbe Rückstand in 70 ml Dichlormethan aufgenommen. Zu der Lösung gibt man dann 8.50 g (45.0 mmol) (Et₃O)BF₄ in 25 ml Dichlormethan. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand 3 mal mit je 100 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden filtriert und bei -16°C der Kristallisation überlassen. Nach 48 h erhält man einen braun-gelben Feststoff, der nochmals aus Diethylether umkristallisiert wird, wobei ein gelber mikrokristalliner Feststoff (11.2 g, 24.8 mmol, 71%) erhalten wird.

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2067 m, 1927 vs [ν (CO)].

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.85 (t, ³J_{HH} = 7.55 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.27-1.58 (m, 8 H, *c*-C₅H₉), 4.25 (m, 1 H, *i*-C-C₅H₉), 4.36 (q, ³J_{HH} = 7.55 Hz, 2 H, OCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 14.0 (s, OCH₂CH₃), 26.7 (s, Aryl-C_{3,4}), 31.3 (s, Aryl-C_{2,5}), 73.4 (s, Aryl-C₁), 80.6 (s, OCH₂CH₃), 197.9 (s, CO_{eq}), 203.7 (CO_{ax}), 337.0 (s, W=C).

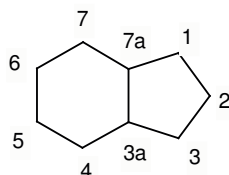
Elementaranalyse:	C ₁₃ H ₁₄ O ₆ W	(450.10 g/mol)	
	ber. C 34.69	H 3.14	%
	gef. C 34.72	H 3.07	%

4.4 Darstellung von [(PPh₃)₂(η^5 -C₉H₇)Ru=C=CH(CH₂)₃CH₃][PF₆] 37

Zu einer Lösung von 2.26 g (2.76 mmol) [RuCl(PPh₃)₂(η^5 -C₉H₇)] und 1.02 g (5.52 mmol) KPF₆ in 90 ml siedendem Ethanol gibt man 1.13 g (13.8 mmol) 1-Hexin. Anschließend wird die Reaktionslösung so lange unter Rühren weitererhitzt bis die Farbe von rot nach gelb gewechselt hat. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und in 200 ml *n*-Pentan getropft. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.30 g (1.34 mmol, 49%) des Produkts als ein orangefarbenes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0.79-0.82 (m, 3 H, CH₃), 1.11-1.98 (m, 6 H, CH₂), 4.25 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, CH), 5.34 (s, 2 H, H_{1,3}), 5.71 (s, 1 H, H₂), 5.96 (s, 4 H, H_{4,7} und H_{5,6}), 6.78-7.44 (m, 30 H, P(C₆H₅)).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 15.2 (s, CH₃), 21.0, 22.3 (s, CH₂), 33.3 (s, =CCH₂), 83.2 (s, C_{1,3}), 98.7 (s, C₂), 114.5 (s, C_{3a,7a}), 123.0 (s, C_{4,7} und C_{5,6}), 128.4-133.8 (m, P(C₆H₅)), 345.4 (s, Ru=C).



³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = -142.9 (sext, ¹J_{PF} = 711.4 Hz, PF), 41.8 (s, PPh₃).

Elementaranalyse:	$C_{51}H_{47}F_6P_3Ru$	(967.91 g/mol)		
	ber. C 63.29	H 4.89	%	
	gef. C 60.52	H 4.80	%	

4.5 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Ph]$ **1a** mit $t-BuP=C(NMe_2)_2$ **3**

Eine Lösung von 0.21 g (1.13 mmol) **3** in 10 ml *n*-Pentan wird tropfenweise bei $-40^\circ C$ mit 0.37 g (1.13 mmol) **1a** in 15 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h bei dieser Temperatur. Nach Filtration der Lösung überläßt man sie bei $-28^\circ C$ der Kristallisation und erhält 0.24 g (55%) $[\{t-BuP=C(NMe_2)_2\}Cr(CO)_5]$ **6** als orangefarbenes Pulver. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der ölige Rückstand enthält ein Gemisch aus $[\{t-BuP=C(OEt)Ph\}Cr(CO)_5]$ **8a** und $(Me_2N)_2C=C(OEt)Ph$ **10a**. Analytisch reines **8a** kann nicht erhalten werden, da es sich bei weiterer Aufreinigung zersetzt. Wenige Tropfen des Alkens **10a** können im Vakuum (10^{-3} Torr, $200-240^\circ C$) abdestilliert werden.

Verbindung **6**:

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2043 m, 1911 vs, 1874 s [$\nu(CO)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.16 (d, $^3J_{PH} = 13.8$ Hz, 9 H, $C(\underline{CH}_3)_3$), 2.45 (br, 12 H, $N(\underline{CH}_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 31.4 (d, $^2J_{PC} = 11.5$ Hz, $C(\underline{CH}_3)_3$), 33.8 (d, $^1J_{PC} = 23.0$ Hz, $\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$), 42.6 (br, $N(\underline{CH}_3)_2$), 204.5 (d, $^1J_{PC} = 52.9$ Hz, $P=\underline{C}$), 219.9 (d, $^2J_{PC} = 4.6$ Hz, \underline{CO}_{eq}), 225.3 (d, $^2J_{PC} = 3.5$ Hz, \underline{CO}_{ax}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = -1.2 (s).

Elementaranalyse:	$C_{14}H_{21}CrN_2O_5P$	(380.30 g/mol)		
	ber. C 44.22	H 5.57	N 7.37	%
	gef. C 43.93	H 5.53	N 7.25	%

Verbindung **8a**

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2063 br, 1917 vs [v(CO)].

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.86 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.43 (d, ³J_{PH} = 13.9 Hz, 9 H, C(CH₃)₃), 3.27 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 7.08-7.23 (m, 5 H, H_{Phenyl}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 14.6 (s, OCH₂CH₃), 30.3 (s, C(CH₃)₃), 34.4 (s, C(CH₃)₃), 68.3 (s, OCH₂CH₃), 128.8 (s, C_{Phenyl}), 130.1 (d, ³J_{PH} = 13.8 Hz, *o*-C_{Phenyl}), 130.3 (s, C_{Phenyl}), 135.8 (d, ²J_{PH} = 19.5 Hz, *i*-C_{Phenyl}), 204.4 (d, ¹J_{PC} = 20.7 Hz, P=C), 216.3 (d, ²J_{PC} = 14.9 Hz, CO_{eq}), 222.2 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, CO_{ax}).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 180.1 (s).

Verbindung **10a**

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1.26 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 2.33 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.60 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 3.51 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 7.00-7.30 (m, H_{Phenyl}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 15.7 (s, OCH₂CH₃), 39.4 (s, NCH₃), 40.3 (s, NCH₃), 67.8 (s, OCH₂CH₃), 123.7 (s, C_{Phenyl}), 125.1 (s, C_{Phenyl}), 125.7 (s, C_{Phenyl}), 140.0 (s, C(OEt)Ph), 146.6 (s, C(NMe₂)₂).

MS (CI) : m/z = 235 [M+H]⁺.

Elementaranalyse:	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	(234.34 g/mol)		
	ber. C 71.76	H 9.46	N 11.95	%
	gef. C 71.37	H 9.41	N 11.10	%

4.6 Reaktion von [(CO)₅W=C(OEt)Ph] **2a** mit *t*-BuP=C(NMe₂)₂ **3**

Zu einer Lösung von 0.12 g (1.10 mmol) **3** in 20 ml *n*-Pentan gibt man bei -40°C eine Lösung aus 0.51 g (1.10 mmol) **2a** in 25 ml *n*-Pentan. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und das Filtrat bei -28°C der Kristallisation überlassen. Man erhält dabei 0.26 g (47%) [{*t*-BuP=C(NMe₂)₂}W(CO)₅] **7** in Form eines gelben Feststoffes.

Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum entfernt und man erhält einen öligen Rückstand, der ein Gemisch aus $[\{t\text{-Bu}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **9a** und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a** enthält. Verbindung **9a** kann aus dem Gemisch nicht isoliert werden, da sie sich beim Aufarbeiten zersetzt. Von Verbindung **10a** können einige Tropfen durch Vakuumdestillation aus dem Gemisch rein erhalten werden.

Verbindung **7**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2054 m, 1909 s, 1868 s [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.16 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.2$ Hz, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.33 (br, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 31.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 31.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.6 (br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 191.1 (s, CO_{eq}), 199.6 (s, CO_{ax}), 202.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz, $\text{P}=\text{C}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -25.1 (s, $^1J_{\text{PW}} = 153.5$ Hz).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{PW}$	(512.20 g/mol)		
	ber. C 32.83	H 4.13	N 5.47	%
	gef. C 32.67	H 3.91	N 5.34	%

Verbindung **9a**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2071 m, 1982 m, 1944 s [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 0.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.40 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.2$ Hz, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 7.00-7.14 (m, 5 H, H_{Phenyl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 14.7 (s, OCH_2CH_3), 30.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.5 (s, OCH_2CH_3), 128.3 (s, C_{Phenyl}), 128.8 (s, C_{Phenyl}), 130.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, $\text{o-C}_{\text{Phenyl}}$), 130.3 (s, C_{Phenyl}), 135.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.4$ Hz, $\text{i-C}_{\text{Phenyl}}$), 196.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, CO_{eq}), 199.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 28.7$ Hz, CO_{ax}), 202.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.2$ Hz, $\text{P}=\text{C}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 143.2 (s, $^1J_{\text{PW}} = 253.9$ Hz).

4.7 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Ph]$ **1a** mit $Me_3SiP=C(NMe_2)_2$ **4**

Zu einer Lösung von 0.55 g (2.70 mmol) **4** in 15 ml *n*-Pentan gibt man bei $-40^\circ C$ 0.88 g (2.70 mmol) **1a** in 30 ml *n*-Pentan. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung bei $-28^\circ C$ zur Kristallisation gestellt. Man erhält dabei das Produkt $\{Me_3SiP=C(NMe_2)_2\}Cr(CO)_5$ **11** (0.52 g, 52%) als gelben Feststoff.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und man erhält als Rückstand ein Gemisch aus (*E/Z*)- $\{Me_3SiP=C(OEt)Ph\}Cr(CO)_5$ **13a** und dem Alken $(Me_2N)_2C=C(OEt)Ph$ **10a**. Verbindung **13a** kann aufgrund seiner Empfindlichkeit nicht isoliert werden, wohingegen **10a** als farbloses Öl im Vakuum abdestilliert werden kann.

Verbindung **11**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2044 s, 1907 s [$\nu(CO)$], 1260 [$\delta(SiMe_3)$], 840 [$\rho(SiMe_3)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.30 (d, $^3J_{PH} = 6.3$ Hz, 9 H, $Si(CH_3)_3$), 2.48 (br, 12 H, $N(CH_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.8 (d, $^2J_{PC} = 14.9$ Hz, $Si(CH_3)_3$), 43.1 (s, $N(CH_3)_2$), 203.6 (d, $^1J_{PC} = 45.8$ Hz, $P=C$), 219.9 (d, $^2J_{PC} = 5.7$ Hz, CO_{eq}), 225.6 (s, CO_{ax}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -117.7 (s).

Elementaranalyse:	$C_{13}H_{21}CrN_2O_5PSi$	(369.36 g/mol)		
	ber. C 39.39	H 5.34	N 7.07	%
	gef. C 39.60	H 5.35	N 6.78	%

Verbindung **13a**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2062 m, 1922 s [$\nu(CO)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -0.06 (d, $^3J_{PH} = 6.3$ Hz) und 0.44 (d, $^3J_{PH} = 5.7$ Hz, 9 H, $Si(CH_3)_3$), 0.84/1.08 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.32/3.38 (q, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 7.00-7.13 (m, 5 H, H_{Phenyl}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.07/1.31 (d, $^2J_{PC} = 9.2$ Hz, $Si(CH_3)_3$), 14.7/15.7 (s, OCH_2CH_3), 68.0/68.7 (s, OCH_2CH_3), 128.8 (s, C_{Phenyl}), 128.9 (s, C_{Phenyl}), 129.0 (s, C_{Phenyl}), 129.1 (s, C_{Phenyl}), 130.1 (s, C_{Phenyl}), 130.4 (s, C_{Phenyl}), 137.2 (d, $^2J_{PC} = 13.8$ Hz, $i-C_{Phenyl}$), 138.9 (s, $i-C_{Phenyl}$), 214.6 (d, $^1J_{PC} = 31.0$ Hz) und 215.3 (d, $^1J_{PC} = 11.5$ Hz, $P=C$), 216.6 (d, $^2J_{PC} = 13.8$ Hz) und 217.6 (d, $^2J_{PC} = 14.9$ Hz, CO_{eq}), 222.7/223.9 (d, $^2J_{PC} = 5.7$ Hz, CO_{ax}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 123.7 (s), 131.0 (s).

4.8 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Ph]$ **2a** mit $Me_3SiP=C(NMe_2)_2$ **4**

Die Reaktion von 0.66 g (1.44 mmol) **2a** in 25 ml *n*-Pentan mit einer Lösung von 0.29 g (1.44 mmol) **4** in 25 ml *n*-Pentan bei $-40^\circ C$ ergibt nach Kristallisation bei $-28^\circ C$ $\{Me_3SiP=C(NMe_2)_2\}W(CO)_5$ **12** (0.40 g, 53%) als orangefarbenen Feststoff.

Die Mutterlauge wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene ölige Rückstand erhält ein Gemisch aus (*E/Z*)- $\{Me_3SiP=C(OEt)Ph\}W(CO)_5$ **14a** und $(Me_2N)_2C=C(OEt)Ph$ **10a**. Verbindung **14a** kann nicht analysenrein aus dem Gemisch isoliert werden, **10a** hingegen kann im Vakuum abdestilliert werden.

Verbindung **12**

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2056, 1904 s, 1864 s [$\nu(CO)$], 1259 [$\delta(SiMe_3)$], 843 [$\rho(SiMe_3)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.27 (d, $^3J_{PH} = 6.3$ Hz, 9 H, $Si(CH_3)_3$), 2.44 (br, 12 H, $N(CH_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.6 (d, $^2J_{PC} = 14.9$ Hz, $Si(CH_3)_3$), 43.2 (s, $N(CH_3)_2$), 199.7 (s, CO_{eq}), 201.6 (d, $^1J_{PC} = 37.9$ Hz, $P=C$), 202.4 (d, $^2J_{PC} = 16.1$ Hz, CO_{ax}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -141.3 (s, $^1J_{PW} = 143.7$ Hz).

Verbindung **14a**

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2059, 1920 s [$\nu(CO)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -0.09/0.41 (d, $^3J_{PH} = 5.7$ Hz, 9 H, $Si(CH_3)_3$), 0.79/1.05 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, OCH_2CH_3), 3.29/3.36 (q, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 7.00-7.13 (m, 5 H, H_{Phenyl}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.89 (d, $^2J_{PC} = 8.0$ Hz) und 1.09 (d, $^2J_{PC} = 10.4$ Hz, $Si(CH_3)_3$), 14.7 (s, OCH_2CH_3), 68.8/69.3 (s, OCH_2CH_3), 128.8 (s, C_{Phenyl}), 128.9 (s, C_{Phenyl}), 129.0 (s, C_{Phenyl}), 130.1 (s, C_{Phenyl}), 130.4 (s, C_{Phenyl}), 137.4 (d, $^2J_{PC} = 14.9$ Hz, $i-C_{Phenyl}$), 138.7 (s, $i-C_{Phenyl}$), 192.2 (d, $^2J_{PC} = 8.0$ Hz) und 196.6 (d, $^2J_{PC} = 6.9$ Hz, CO_{eq}), 199.7 (d, $^2J_{PC} = 10.4$ Hz) und 201.1 (d, $^2J_{PC} = 21.8$ Hz, CO_{ax}), 212.4 (d, $^1J_{PC} = 36.8$ Hz) und 213.0 (d, $^1J_{PC} = 21.8$ Hz, $P=C$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 81.4 (s, $^1J_{PW} = 204.2$ Hz), 87.7 (s, $^1J_{PW} = 197.3$ Hz).

4.9 Reaktion von $[(CO)_5M=C(OEt)Ph]$ (1a**: $M = Cr$, **2a**: $M = W$) mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Eine Lösung von 0.08 g (0.61 mmol) **5a** in 15 ml *n*-Pentan gibt man bei -40°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.28 g (0.61 mmol) **1a** in 20 ml *n*-Pentan. In der Kälte bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich beim Aufwärmen zu einem braunen, unlöslichen Öl zersetzt. Analog führt auch die Umsetzung äquimolarer Mengen an **2a** und **5a** einen zur Zersetzung der Edukte.

4.10 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ **2b mit $t-BuP=C(NMe_2)_2$ **3****

0.80 g (1.70 mmol) **2b** werden bei -40°C in 20 ml *n*-Pentan vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit 0.32 g (1.70 mmol) **3** in 10 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt lediglich das Vorliegen beider Edukte in der Reaktionslösung.

4.11 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ **2b mit $Me_3SiP=C(NMe_2)_2$ **4****

Eine Lösung von 0.35 g (1.72 mmol) **4** in 20 ml *n*-Pentan gibt man tropfenweise bei -40°C zu einer gerührten Lösung von 0.81 g (1.72 mmol) **2b** in 30 ml *n*-Pentan. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Nach der Filtration wird die Lösung bei -28°C gelagert. Als Produkt erhält man 0.35 g (39%) **12** in Form eines gelben mikrokristallinen Niederschlags. Die überstehende Mutterlauge wird abgenommen, auf ca. 30 ml einreduziert und anschließend erneut bei -28°C der Kristallisation überlassen. Nach 48 h erhält man (*E/Z*)- $[\{Me_3SiP=C(OEt)(2-MeC_6H_4)\}W(CO)_5]$ **14b** (0.14 g, 14%) in Form von orangefarbenen Kristallen. Die Lösung wird erneut filtriert und das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Man erhält als Rückstand ein rotes Öl, aus welchem wenige Tropfen des Alkens $(Me_2N)_2C=C(OEt)(2-MeC_6H_4)$ **10b** durch Vakuumdestillation (10^{-3} Torr) erhalten werden können.

Verbindung **14b**

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2075, 1924 s [v(CO)], 1256 [δ (SiMe₃)], 844 ([ρ (SiMe₃)].

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -0.11 (d, ³J_{PH} = 6.3 Hz) und 0.41 (d, ³J_{PH} = 5.7 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.72/1.00 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.94/2.07 (s, 3 H, CH₃), 3.15-3.30 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 6.65-7.05 (m, 4 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.8 (d, ²J_{PC} = 10.4 Hz) und 1.4 (s, Si(CH₃)₃), 14.6/14.7 (s, OCH₂CH₃), 19.1/19.2 (s, Aryl-CH₃), 67.0 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz) und 68.3 (s, OCH₂CH₃), 130.2 (s, C_{Aryl}), 130.3 (s, C_{Aryl}), 130.4 (s, C_{Aryl}), 130.7 (s, C_{Aryl}), 131.1 (s, C_{Aryl}), 135.4 (d, ³J_{PC} = 10.3 Hz, Me-C_{Aryl}), 136.7 (d, ²J_{PC} = 12.6 Hz, *i*-C_{Aryl}), 138.1 (s, *i*-C_{Aryl}), 196.4/197.2 (d, ²J_{PC} = 8.0 Hz, CO_{eq}), 199.7/201.1 (d, ²J_{PC} = 23.0 Hz, CO_{ax}), 212.3 (d, ¹J_{PC} = 37.9 Hz) und 212.6 (d, ¹J_{PC} = 25.3 Hz, P=C).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 73.7 (s, ¹J_{PW} = 206.5 Hz), 79.9 (s, ¹J_{PW} = 195.0 Hz).

Elementaranalyse:	C ₁₈ H ₂₁ O ₆ SiPW	(576.27 g/mol)	
	ber. C 37.52	H 3.67	%
	gef. C 37.24	H 3.84	%

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **14b** in gelber, irregulärer Form wurden aus *n*-Pentan bei -28°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: 0.30 x 0.24 x 0.22 mm³, T = 100 K, Siemens Nonius Kappa CCD, Mo_{K α} , λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Zelldimensionen : a = 10.01700(10) Å, b = 19.9560(2) Å, c = 11.26800(10) Å, α = 90°, β = 90.3570(2)°, γ = 90°, V = 2252.42(4) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.699 Mg/m³, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ = 5.281 mm⁻¹, F(000) = 1120, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: 2.91° ≤ 2 θ ≤ 30.00°, -13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -14 ≤ l ≤ 14, Reflexe : 10134, davon symmetrieabhängig 5140 (R_{int} = 0.0128), 247 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R_1 = 0.0216, wR_2 = 0.0467, für 4852 Reflexe, mit I > 2 σ (I), R_1 (alle Daten) = 0.0237, maximale / minimale Restelektronendichte 0.694 / -0.746 e/ Å³, Fehlordnung von C10 an 3 Positionen (46:31:23), Fehlordnung von C12-C18 an 2 Positionen (58:42).

Verbindung **10b**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 2.24 (s, 6 H, NCH_3), 2.32 (s, 3 H, Aryl-CH_3), 2.69 (s, 6 H, NCH_3), 3.31 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 7.04-7.18 (m, 4 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 16.2 (s, OCH_2CH_3), 20.6 (s, CH_3), 40.3 (s, NCH_3), 40.4 (s, NCH_3), 64.9 (s, OCH_2CH_3), 125.6 (s, C_{Aryl}), 126.1 (s, C_{Aryl}), 126.3 (s, C_{Aryl}), 130.5 (s, C_{Aryl}), 130.7 (s, C_{Aryl}), 137.0 (s, $\text{Me-C}_{\text{Aryl}}$), 138.3 (s, $\text{C}(\text{OEt})(\text{Aryl})$), 145.2 (s, $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$).

MS (CI): m/z 249 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.12 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ **2b mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5a****

Eine Lösung von 0.14 g (1.06 mmol) **5a** in 10 ml *n*-Pentan gibt man bei -40°C zu einer gerührten Lösung von 0.50 g (1.06 mmol) **2b** in 15 ml *n*-Pentan. Der sich in der Kälte gebildete gelbe Niederschlag zersetzt sich beim Aufwärmen zu einem braunen, unlöslichen Öl.

4.13 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **2c mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **3****

Eine Lösung von 0.19 g (0.78 mmol) **3** in 10 ml *n*-Pentan tropft man zu einer gekühlten Lösung (-60°C) von 0.38 g (0.78 mmol) **2c** in 15 ml *n*-Pentan. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufwärmen, rührt für weitere 3 h und filtriert. Das Filtrat wird dann bei -16°C gelagert und nach 24 h erhält man 0.12 g (29%) **7** in Form eines gelben Pulvers.

Die überstehende Lösung wird abfiltriert, auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und erneut bei -16°C der Kristallisation überlassen. Hierbei erhält man $[\{t\text{-BuP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ **9c** (0.18 g, 29%) in Form orangefarbener Kristalle.

Die Mutterlauge wird abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende rote Öl wird dann im Vakuum (0.03 Torr, 240°C) destilliert und man erhält ein Gemisch aus (*E/Z*)- $[(\text{EtO})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{C}]_2$ **15** und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **10c** in Form eines gelben hoch-viskosen Öls.

Verbindung **9c**

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2071 s, 1941 vs, 1930 vs, 1897 vs [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.45 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.20 (s, OCH_3), 3.28-3.54 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 6.37-7.31 (m, 4 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 14.8 (s, OCH_2CH_3), 30.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.8 (s, OCH_3), 67.7 (s, OCH_2CH_3), 111.0 (s, C_{Aryl}), 120.8 (s, C_{Aryl}), 124.1 (s, C_{Aryl}), 132.2 (s, C_{Aryl}), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, $i\text{-C}_{\text{Aryl}}$), 157.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Aryl}}$), 196.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, CO_{eq}), 199.5 (s, CO_{ax}), 199.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.9$ Hz, $\text{P}=\text{C}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 131.1 (s, $^1J_{\text{PW}} = 237.1$ Hz).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{PW}$	(576.20 g/mol)	
	ber. C 39.61	H 3.67	%
	gef. C 39.61	H 3.72	%

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **9c** in Form hellgelber Plättchen wurden aus *n*-Pentan bei -28°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.21 \times 0.17 \times 0.07$ mm³, $T = 100$ K, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, Zelldimensionen : $a = 9.96900(10)$ Å, $b = 21.6190(2)$ Å, $c = 10.82400(10)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 114.5330(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2122.19(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.803$ Mg/m³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.554$ mm⁻¹, $F(000) = 1120$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.27^\circ \leq 2\theta \leq 25.00^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-25 \leq k \leq 25$, $-12 \leq l \leq 12$, Reflexe : 7348, davon symmetrieabhängig 3731 ($R_{\text{int}} = 0.0124$), 259 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0140$, $wR2 = 0.0327$, für 3476 Reflexe, mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) = 0.0161, maximale / minimale Restelektronendichte 0.905 / -0.535 e/ Å³.

Verbindung **10c**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 2.33 (s, 6 H, NCH_3), 2.75 (s, 6 H, NCH_3), 3.35 (s, 3 H, OCH_3), 3.59 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 6.62-7.30 (m, 4 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 16.1 (s, OCH_2CH_3), 40.0 (s, NCH_3), 40.1 (s, NCH_3), 55.0 (s, OCH_3), 66.4 (s, OCH_2CH_3), 111.0 (s, C_{Aryl}), 120.5 (s, C_{Aryl}), 122.4 (s, C_{Aryl}), 126.4 (s, C_{Aryl}), 129.2 (s, $i\text{-C}_{\text{Aryl}}$), 130.4 (s, $=\text{C}(\text{OEt})(\text{Aryl})$), 146.3 (s, $=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$), 157.3 (s, $o\text{-C}_{\text{Aryl}}$).

MS (CI): m/z 264 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse:	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	(264.37 g/mol)		
	ber. C 68.15	H 9.15	N 10.60	%
	gef. C 66.45	H 8.76	N 10.28	%

Verbindung **15**

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 3.28 (s, 6 H, OCH_3), 4.18 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 6.44-7.30 (m, 8 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 16.1 (s, OCH_2CH_3), 55.0 (s, OCH_3), 66.4 (s, OCH_2CH_3), 112.3-159.3 (s, C_{Aryl}).

MS (CI): m/z 327 $[\text{M-H}]^+$.

4.14 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **2c** mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4**

Zu einer gekühlten Lösung (-50°C) von 0.60 g (1.23 mmol) **2c** in 30 ml *n*-Pentan gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.25 g (1.23 mmol) **4**. Nach erfolgter Zugabe läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Dann wird die Lösung für 24 h der Kristallisation bei -28°C überlassen und man erhält 0.33 g (51%) **12**.

Die Mutterlauge wird auf ein Volumen von 30 ml konzentriert und erneut bei -28°C zur Kristallisation gestellt. Nach 48 h isoliert man 0.15 g (21%) (*E/Z*)- $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ **14c** als orangefarbenen Feststoff.

Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige rote Rückstand wird im Vakuum (10^{-3} Torr, 240°C) destilliert und man erhält $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **10c** als gelbes Öl.

Verbindung **14c**

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2069, 1936 s, 1884 s [$\nu(\text{CO})$], 1245 [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 842 [$[\rho(\text{SiMe}_3)]$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -0.03 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz) und 0.44 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.85/1.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.10/3.21 (s, 3 H, OCH_3), 3.38-3.44/3.58-3.63 (2 m, 2 H, OCH_2CH_3), 6.27-7.18 (m, 4 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.9 (s) und 0.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.7/14.8 (s, OCH_2CH_3), 54.9/55.0 (s, OCH_3), 67.9/68.5 (s, OCH_2CH_3), 110.7 (s, C_{Aryl}), 111.1 (s, C_{Aryl}), 120.3 (s, C_{Aryl}), 120.8 (s, C_{Aryl}), 125.8 (s, C_{Aryl}), 125.9 (s, C_{Aryl}), 132.0 (s, C_{Aryl}), 132.1 (s, C_{Aryl}), 132.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz) und 132.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, C_{Aryl}), 155.8/156.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, C_{Aryl}), 196.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz) und 197.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, CO_{eq}), 201.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.1$ Hz) und 201.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz, CO_{ax}), 210.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40.2$ Hz) und 211.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.1$ Hz, $\text{P}=\text{C}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 63.9 (s, $^1J_{\text{PW}} = 206.5$ Hz), 74.7 (s, $^1J_{\text{PW}} = 195.0$ Hz).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{SiPW}$	(592.27 g/mol)	
	ber. C 36.50	H 3.57	%
	gef. C 39.06	H 3.54	%

4.15 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **2c** mit $\text{DP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5b**

Zu einer Lösung von 0.81 g (1.66 mmol) **2c** in 20 ml *n*-Pentan werden bei -60°C 0.22 g (1.66 mmol) **5b** in 15 ml *n*-Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und rührt eine weitere Stunde. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Filtrat bei -16°C zur Kristallisation gestellt. Nach 24 h erhält man (*E/Z*)- $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CD-P}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{W}(\text{CO})_5\}$ **16b** (0.78 g, 1.26 mmol, 76%) in Form roter Kristalle.

Verbindung **16b**

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2067, 2044, 1936 vs, 1919 vs, 1870 [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 0.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz) und 1.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 2.39 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.14/3.29 (s, 3 H, OCH_3), 3.53/3.54 (br, 2 H, OCH_2CH_3), 6.36-7.15 (m, 4 H, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 14.9 (s, OCH_2CH_3), 41.3/41.7 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 54.7/55.2 (s, OCH_3), 67.1/67.5 (s, OCH_2CH_3), 110.9-133.3 (s, C_{Aryl}), 196.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz) und 197.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 200.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 28.7$ Hz, CO_{eq}), 202.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 32.2$ Hz, CO_{ax}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 100.7 (s, $^1J_{\text{PW}} = 236.4$ Hz), 115.8 (s).

4.16 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **17 mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **3****

Zu einer Lösung von 0.93 g (1.75 mmol) **17** in 30 ml *n*-Pentan werden bei -40°C 0.33 g (1.75 mmol) **3** in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt lediglich das Vorliegen beider Edukte in der Reaktionslösung.

4.17 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ **17 mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4****

Zu einer gekühlten Lösung (-50°C) von 0.51 g (1.00 mmol) **17** in 20 ml *n*-Pentan gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.20 g (1.00 mmol) **4**. Nach erfolgter Zugabe läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Dann wird die Lösung für 24 h der Kristallisation bei -28°C überlassen und man erhält 0.27 g (51%) **12**.

Die Mutterlauge wird auf ein Volumen von 25 ml einreduziert und erneut bei -28°C zur Kristallisation gestellt. Nach 48 h erhält man 0.15 g (21%) $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ **18** in Form orangefarbener Kristalle.

Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige rote Rückstand wird dann im Vakuum (10^{-3} Torr, 240°C) destilliert und man erhält $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ **19** als gelbes Öl.

Verbindung **18**:

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2071 m, 1990 m, 1924 st [ν(CO)], 1253 m [δ(SiMe₃)], 846 m ([ρ(SiMe₃)].

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -0.03 (d, ³J_{PH} = 6.3 Hz, 9 H, PSi(CH₃)₃), 0.00 (s, 9 H, OSi(CH₃)₃), 3.12 (s, 3 H, OCH₃), 6.25-6.96 (m, 4 H, H_{Aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.46 (s, OSi(CH₃)₃), 0.73 (d, ²J_{PC} = 11.5 Hz, PSi(CH₃)₃), 54.5 (s, OCH₃), 110.6-132.0 (s, C_{Aryl}), 197.2 (d, ²J_{PC} = 8.0 Hz, CO_{eq}), 201.1 (d, ²J_{PC} = 21.8 Hz, CO_{ax}), 208.3 (d, ¹J_{PC} = 41.4 Hz, P=C).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 95.2 s (¹J_{PW} = 61.3 Hz).

Elementaranalyse:	C ₁₉ H ₂₅ O ₇ Si ₂ PW	(636.39 g/mol)
	ber. C 35.86	H 3.96 %
	gef. C 35.88	H 4.06 %

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **18** in Form orangefarbener Rhomben wurden aus *n*-Pentan bei -28°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: 0.08 x 0.06 x 0.06 mm³, T = 100(2) K, Siemens Nonius Kappa CCD, MoK_α, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Zelldimensionen : a = 12.3650(2) Å, b = 16.8290(4) Å, c = 13.0250(3) Å, α = 90°, β = 111.8660(8)°, γ = 90°, V = 2515.39(9) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.680 Mg/m³, μ(MoK_α) = 4.785 mm⁻¹, F(000) = 1248, Datensammlung nach der ω-Scan-Methode: 2.95° ≤ 2θ ≤ 30.00°, -17 ≤ h ≤ 17, -23 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 18, Reflexe : 62630, davon symmetrieabhängig 7322 (R_{int} = 0.092), 278 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ-Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0442, wR2 = 0.0997, für 4383 Reflexe, mit I > 2σ(I), R1 (alle Daten) = 0.0970, maximale/minimale Restelektronendichte 2.716 / -1.133 e/ Å³.

Verbindung **19**:

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.24 (s, 9 H, OSi(CH₃)₃), 2.22 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.70 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 3.33 (s, 3 H, OCH₃), 6.54-7.12 (m, 4 H, H_{Aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1.0 (s, OSi(CH₃)₃), 40.4 (s, N(CH₃)₃), 40.8 (s, N(CH₃)₃), 110.4-130.2 (s, C_{aryl}), 132.0 (s, =C(OSiMe₃)Aryl), 144.0 (s, =C(NMe₂)₂), 157.8 (C-OCH₃).

4.18 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OSiMe_3)(2-MeOC_6H_4)]$ **17 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Eine Lösung von 0.19 g (1.40 mmol) **5a** in 10 ml *n*-Pentan gibt man bei -40°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.75 g (1.40 mmol) **17** in 30 ml *n*-Pentan. In der Kälte bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher sich beim Aufwärmen zu einem braunen, unlöslichen Öl zersetzt.

4.19 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)Me]$ **20a mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: H)**

0.42 g (1.60 mmol) **20a** werden in 20 ml *n*-Pentan bei -50°C vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von 0.15 g (0.80 mmol) **3** in 10 ml *n*-Pentan tropfenweise versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Man filtriert und erhält aus dem Filtrat nach 24 h bei -28°C 0.16 g (0.5 mmol; 63%) $[(CO)_5Cr=C(OEt)CH=CH(NMe_2)]$ **XXXV** in Form eines gelben Pulvers. Aus der restlichen Reaktionslösung kann kein weiteres Produkt isoliert oder identifiziert werden.

Die Umsetzungen des Carbenkomplexes **20a** mit den Phosphaalkenen **4** und **5a** ergeben analoge Ergebnisse.

Verbindung **XXXV**

Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur^[150] angegebenen Werten.

4.20 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)Me]$ **20b mit mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: H)**

Zu einer gerührten und auf -40°C gekühlten Lösung von 0.53 g (1.60 mmol) **20b** in 20 ml *n*-Pentan gibt man 0.15 g (0.80 mmol) **3** in 15 ml *n*-Pentan. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Die Reaktionslösung wird filtriert und dann bei -28°C zur Kristallisation gestellt. Nach 36 h erhält man 0.18 g (0.41 mmol, 51%) $[(CO)_5W=C(OEt)CH=CH(NMe_2)]$ **XXXVI** als mikrokristallinen gelben Feststoff. In der restlichen Reaktionslösung können keine weiteren Produkte identifiziert werden.

Die Umsetzungen des Carbenkomplexes **20b** mit den Phosphaalkenen **4** und **5a** ergeben analoge Ergebnisse.

Verbindung **XXXVI**

Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur^[150] angegebenen Werten.

4.21 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)CH=CHPh]$ **21 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$)**

Zu einer Lösung von 0.53 g (1.10 mmol) **21** in 25 ml *n*-Pentan werden bei -40°C 0.21 g (1.10 mmol) **3** in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Der sich vorher in der Kälte gebildete gelbe Niederschlag löst sich dabei wieder auf. ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle ergibt lediglich das Vorliegen beider Edukte in der Reaktionslösung.

In gleicher Art und Weise erhält man bei der Umsetzung von **21** mit Verbindung **4** den analogen Reaktionsverlauf.

4.22 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)CH=CHPh]$ **21 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Man legt 0.60 g (1.24 mmol) **21** in 20 ml *n*-Pentan bei -40°C vor und versetzt unter Rühren mit 0.16 g (1.24 mmol) **5a** in 10 ml *n*-Pentan. Die Lösung entfärbt sich und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Beim Aufwärmen der Reaktionslösung zersetzt sich dieser zu einem unlöslichen braunen Öl, von dem keine analytischen Daten erhalten werden können.

4.23 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)C\equiv CPh]$ **22 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$)**

Zu einer Lösung von 0.25 g (0.50 mmol) **22** in 20 ml *n*-Pentan tropft man in der Kälte (-40°C) 0.10 g (0.50 mmol) **3** in 15 ml *n*-Pentan. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h bei dieser Temperatur. Der sich zuvor in der Kälte gebildete gelbe Niederschlag geht dabei spontan wieder in Lösung. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt das Vorliegen beider Edukte in Lösung.

In gleicher Art und Weise erhält man bei der Umsetzung von **22** mit Verbindung **4** den analogen Reaktionsverlauf.

4.24 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)C\equiv CPh]$ **22 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

0.31 g (0.65 mmol) **22** werden in 30 ml *n*-Pentan gelöst, auf -40°C gekühlt und mit 0.09 g (0.65 mmol) **5a** in 15 ml *n*-Pentan versetzt. In der Kälte scheidet sich beim Rühren ein gelber Niederschlag ab und die vorher rote Lösung entfärbt sich. Der Niederschlag zersetzt sich jedoch bei der weiteren Aufarbeitung zu einem unlöslichen braunen Öl, von dem keine analytischen Informationen erhalten werden können.

4.25 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)CH=C(OEt)Ph]$ **23 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$)**

Man legt eine Lösung von 0.45 g (1.14 mmol) **23** in 20 ml *n*-Pentan bei -50°C vor und versetzt tropfenweise mit 0.21 g (1.14 mmol) **3** in 15 ml *n*-Pentan. Beim Rühren in der Kälte fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der sich jedoch beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wieder vollständig löst.

4.26 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OEt)CH=C(OEt)Ph]$ **23 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Eine Lösung 0.15 g (1.10 mmol) **5a** in 20 ml *n*-Pentan tropft man bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu 0.43 g (1.10 mmol) **23** in 30 ml *n*-Pentan. Nach beendeter Zugabe fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch beim Aufwärmen und Aufarbeiten zu einem rotbraunen Öl zersetzt. Die Unlöslichkeit des Rückstandes läßt dabei keine analytische Untersuchung zu.

4.27 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OMe)(c-C_3H_5)]$ **24 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$)**

Die Umsetzungen von 0.24 g (0.60 mmol) **24** gelöst in 25 ml *n*-Pentan mit äquimolaren Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 15 ml *n*-Pentan liefern nur unübersichtliche Zersetzung der eingesetzten Edukte.

4.28 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OMe)(c-C_3H_5)]$ **24 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

0.40 g (0.97 mmol) **24** werden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 20 ml *n*-Pentan vorgelegt und tropfenweise mit 0.13 g (0.97 mmol) **5a** in 10 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt die trübe Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, rührt für weitere 2 h und filtriert dann. Das Filtrat wird bei $-16\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach 24 h isoliert man 0.25 g (2.91 mmol, 60%) $[\{MeP=C(H)(NMe_2)\}W(CO)_5]_2$ **25** in Form hellgelber Kristalle.

Verbindung **25**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2074 s, 2067 s, 1916 br [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 2.09 (t, $^4J_{\text{HH}} = 3.8\text{ Hz}$, 6 H, CH_3), 2.40 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (t, $^2J_{\text{PH}} = 10.1\text{ Hz}$, 2 H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 8.8-8.9 (m, CH_3), 45.1 (t, $^3J_{\text{PC}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 60.5 (t, $^1J_{\text{PC}} = 29.9\text{ Hz}$, CH), 197.2 (m, CO_{eq}), 199.3-199.5 (m, CO_{ax}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 30.3 (s, $^1J_{\text{PW}} = 218.1\text{ Hz}$).

Elementaranalyse:	$C_{18}H_{20}N_2O_{10}P_2W_2$	(853.99 g/mol)		
	ber. C 25.32	H 2.36	N 3.28	%
	gef. C 25.37	H 2.43	N 3.11	%

4.29 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(c-C_3H_5)]$ **26** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$)

In Analogie zu 4.27 setzt man 1.06 g (2.50 mmol) **26** gelöst in 20 ml *n*-Pentan mit äquimolaren Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 20 ml *n*-Pentan um. Diese Reaktionen lieferten in beiden Fällen nur unübersichtliche Zersetzung der eingesetzten Edukte.

4.30 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(c-C_3H_5)]$ **26** mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a**

Zu einer gekühlten Lösung ($-50^\circ C$) von 1.75 g (4.15 mmol) **26** in 45 ml *n*-Pentan gibt man tropfenweise eine Lösung von 0.55 g (4.15 mmol) **5a** in 20 ml *n*-Pentan. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Dann wird die Lösung filtriert und nach 24 h bei $-16^\circ C$ gewinnt man direkt aus dem Filtrat 1.31 g (1.49 mmol, 72%) $\{EtP=C(H)(NMe_2)\}W(CO)_5$ **27** in Form orange-gelber Kristalle.

Verbindung **27**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2074 w, 2067 w, 1948 vs, 1933 s [$\nu(CO)$].

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.07 (dt, $^3J_{PH} = 20.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.90-1.96 (m, 4 H, CH_2CH_3), 1.95 (s, 12 H, $N(CH_3)_2$), 3.65 (t, $^2J_{PH} = 9.2$ Hz, 2 H, CH)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 12.2-12.3 (m, CH_2CH_3), 13.1 (br, CH_2CH_3), 44.0 (t, $^3J_{PC} = 6.9$ Hz, $N(CH_3)_2$), 62.7 (t, $^1J_{PC} = 28.7$ Hz, CH), 197.0-197.1 (m, CO_{eq}), 198.2-198.4 (m, CO_{ax}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 51.1 (s, $^1J_{PW} = 218.0$ Hz).

Elementaranalyse:	$C_{20}H_{24}N_2O_{10}P_2W_2$	(882.07 g/mol)		
	ber. C 27.23	H 2.74	N 3.18	%
	gef. C 27.33	H 2.88	N 3.39	%

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **27** in Form orangefarbener Kristalle wurden aus *n*-Pentan bei -16°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.11 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12$, Zelldimensionen : $a = 15.78400(10) \text{ \AA}$, $b = 19.81600(10) \text{ \AA}$, $c = 8.8120(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 4802.8(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.126 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.95 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1664$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.09^{\circ} \leq 2\theta \leq 30.00^{\circ}$, $-22 \leq h \leq 22$, $-27 \leq k \leq 27$, $-12 \leq l \leq 12$, Reflexe : 47511, davon symmetrieabhängig 8035 ($R_{\text{int}} = 0.168$), 332 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0280$, $wR2 = 0.0598$, für 7572 Reflexe, mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) = 0.0328, maximale/minimale Restelektronendichte $0.937 / -1.139 \text{ e/\AA}^3$.

4.31 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{c-C}_3\text{H}_5)]$ **28 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = \text{t-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$)**

In Analogie zu 4.27 setzt man 0.87 g (1.86 mmol) **28** gelöst in 15 ml *n*-Pentan mit äquimolaren Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 10 ml *n*-Pentan um. Diese Reaktionen lieferten in beiden Fällen nur unübersichtliche Zersetzung der eingesetzten Edukte.

4.32 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{c-C}_3\text{H}_5)]$ **28 mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **5a****

Man tropft 0.30 g (2.27 mmol) **5a** gelöst in 20 ml *n*-Pentan zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 1.06 g (2.27 mmol) **28** in 30 ml *n*-Pentan. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Dann filtriert man und stellt das Filtrat zur Kristallisation. Nach 48 h bei -16°C erhält man $[\{\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{H})(\text{NMe}_2)\}\text{W}(\text{CO})_5]$ **29** (0.52 g, 1.07 mmol, 47%) in Form orangefarbener Kristalle.

Verbindung **29**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2063 w, 1977 w, 1913 br [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 0.31 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, 9 H), 2.31 (br, 6 H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 8.17 (s, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 43.5 (br, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 184.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $\text{P}=\underline{\text{C}}$), 198.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_{\text{eq}}$), 200.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_{\text{ax}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -59.8 (s, $^1J_{\text{PW}} = 185.9$).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{PSiW}$	(485.0 g/mol)		
	ber. C 27.22	H 3.32	N 2.89	%
	gef. C 27.38	H 3.17	N 2.99	%

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **29** in Form orangefarbener Kristalle wurden aus *n*-Pentan bei -16°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.26 \times 0.25 \times 0.22 \text{ mm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, Zelldimensionen : $a = 9.3103(4) \text{ \AA}$, $b = 9.9153(4) \text{ \AA}$, $c = 10.4837(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.344(3)^\circ$, $\beta = 78.774(3)^\circ$, $\gamma = 63.757(3)^\circ$, $V = 851.16(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.893 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.964 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 464$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.07^\circ \leq 2\theta \leq 25.00^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-12 \leq l \leq 12$, Reflexe : 26064, davon symmetrieabhängig 2980 ($R_{\text{int}} = 0.0425$), 191 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0267$, $wR2 = 0.0628$, für 2891 Reflexe, mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) = 0.0302, maximale / minimale Restelektronendichte $0.996 / -3.261 \text{ e/\AA}^3$.

4.33 Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{c-C}_5\text{H}_9)]$ **30** mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = \text{t-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$)

Die Umsetzungen von 0.58 g (1.29 mmol) **30** gelöst in 30 ml *n*-Pentan mit äquimolaren Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 15 ml *n*-Pentan liefern nur unübersichtliche Zersetzung der eingesetzten Edukte.

4.34 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(c-C_5H_9)]$ **30** mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a**

Eine auf -40°C gekühlte Lösung von 0.46 g (1.02 mmol) **30** in 20 ml *n*-Pentan wird vorgelegt und mit 0.14 g (1.02 mmol) **5a** in 10 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Die Lösung trübt sich und färbt sich dabei orange. Dann wird filtriert und das Filtrat bei -16°C belassen. Nach 24 h erhält man 0.17 g (0.21 mmol, 42%) $[\{HP-C(H)(NMe_2)\{W(CO)_5\}]_2$ **31** in Form farbloser Kristalle.

Verbindung **31**

IR (KBr) ν [cm⁻¹] = 2068 s, 1915 br [v(CO)].

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = 2.59 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 3.41 (t, ²J_{PH} = 10.1 Hz, 2 H, C(NMe₂)H), 6.13 (dm, ¹J_{PH} = 312.5 Hz, 2 H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = 44.0 (t, ³J_{PC} = 4.6 Hz, N(CH₃)₂), 59.7 (t, ¹J_{PC} = 19.5 Hz, CH), 195.8 (s, CO_{eq}), 198.7-198.9 (m, CO_{ax}).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = 8.9 (s, ¹J_{PW} = 188.2 Hz).

Elementaranalyse:	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₁₀ P ₂ W ₂	(825.93 g/mol)		
	ber. C 23.27	H 1.95	N 3.39	%
	gef. C 23.92	H 1.92	N 3.32	%

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **31** in Form farbloser Kristalle wurden aus *n*-Pentan bei -16°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: 0.21 x 0.21 x 0.18 mm³, T = 100 K, Siemens Nonius Kappa CCD, Mo_{K α} , λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe C 2/c, Zelldimensionen : a = 21.241(3) Å, b = 12.9850(7) Å, c = 18.324(3) Å, α = 90°, β = 108.142(8)°, γ = 90°, V = 4802.8(9) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.285 Mg/m³, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ = 9.757 mm⁻¹, F(000) = 3072, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.23^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-29 \leq h \leq 29$, $-18 \leq k \leq 17$, $-25 \leq l \leq 25$, Reflexe : 59851, davon symmetrieabhängig 6998 (R_{int} = 0.0298), 301 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1$ = 0.0137, $wR2$ = 0.0250, für 6222 Reflexe, mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) = 0.0205, maximale / minimale Restelektronendichte 0.800 / -0.872 e/Å³.

4.35 Reaktion von $[(CO)_5W=C(OEt)(c-C_5H_9)]$ **30** mit $DP=C(NMe_2)_2$ **5b**

Eine auf -40°C gekühlten Lösung von 0.88 g (1.96 mmol) **30** in 30 ml *n*-Pentan wird mit 0.26 g (1.96 mmol) **5b** gelöst in 15 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Danach wird filtriert und das Filtrat bei -16°C gelagert. Nach 48 h erhält man $[\{HP-C(D)(NMe_2)\{W(CO)_5\}]_2$ **32** (0.32 g, 0.39 mmol, 40%) in Form eines hellgelben Pulvers.

Verbindung **32**

IR (KBr) ν [cm^{-1}] = 2065 s, 1913 br [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 2.59 (s, 12 H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 6.11 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 320.9$ Hz, 2 H, $\underline{\text{P}}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 44.0 (s, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 59.2-59.7 (m, $\underline{\text{C}}\text{D}$), 195.8 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_{\text{eq}}$), 198.7-199.0 (m, $\underline{\text{C}}\text{O}_{\text{ax}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 8.1 (s, $^1J_{\text{PW}} = 174.4$ Hz).

4.36 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OCH_2CH_2CH_2)]$ **33** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = \text{Me}_3\text{Si}$)

0.20 g (0.75 mmol) **33** werden in 20 ml *n*-Pentan vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu der gerührten Lösung tropft man äquimolare Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 10 ml *n*-Pentan. Man läßt die Reaktionslösung auch Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h bei dieser Temperatur. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat, da die eingesetzten Edukte unverändert nebeneinander vorliegen.

4.37 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OCH_2CH_2CH_2)]$ **33** mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a**

Eine Lösung 0.1 g (0.75 mmol) **5a** in 20 ml *n*-Pentan tropft man bei -40°C zu 0.20 g (0.75 mmol) **33** in 30 ml *n*-Pentan. Nach beendeter Zugabe entsteht ein gelber Niederschlag, der sich jedoch beim Aufwärmen und Aufarbeiten zu einem rotbraunen Öl zersetzt. Die Unlöslichkeit des Rückstandes läßt dabei keine analytische Untersuchung zu.

4.38 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OCHMeCH_2CH_2)]$ **34 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$)**

0.20 g (0.74 mmol) **34** werden in 10 ml Diethylether vorgelegt und auf $-40^\circ C$ gekühlt. Zu der gerührten Lösung tropft man äquimolare Mengen an **3** bzw. **4** gelöst in 10 ml Diethylether. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h bei dieser Temperatur. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat, da die eingesetzten Edukte unverändert nebeneinander vorliegen.

4.39 Reaktion von $[(CO)_5Cr=C(OCHMeCH_2CH_2)]$ **34 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Eine Lösung von 0.32 g (1.10 mmol) **5a** in 30 ml *n*-Pentan tropft man bei $-40^\circ C$ zu 0.68 g (2.46 mmol) **34** in 30 ml *n*-Pentan. Nach beendeter Zugabe entsteht ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch beim Aufwärmen und Aufarbeiten zu einem rotbraunen Öl zersetzt. Die Unlöslichkeit des Rückstandes läßt dabei keine analytische Untersuchung zu.

4.40 Reaktion von $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=C(H)(CH_2Ph)]$ **35 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t-Bu$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)**

0.09 g (0.1 mmol) **35** werden in 10 ml THF vorgelegt und bei $-50^\circ C$ tropfenweise mit äquimolaren Mengen an **3** bzw. **4** und **5a** in 7 ml THF umgesetzt. Man läßt die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beobachtet dabei einen Farbwechsel der Reaktionslösung von violett über dunkelrot nach braun-schwarz. Der entstandene schwarze, unlösliche Feststoff wird abfiltriert. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der restlichen Lösung zeigt viele Signale, als Folge unspezifischer Zersetzungsreaktionen.

4.41 Reaktion von $[\text{Ru}\{\overline{=\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2}\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ **36 mit den Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$)**

Eine Lösung von 0.80 g (0.93 mmol) **36** in 20 ml THF wird auf -40°C gekühlt und mit einer äquimolaren Menge an **3** bzw **4** oder **5a** in 10 ml THF versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat, da beide eingesetzten Edukte nebeneinander vorliegen.

4.42 Reaktion von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ **37 mit $t\text{-BuP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **3****

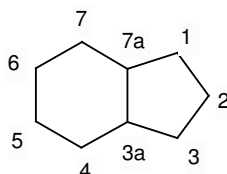
0.11 g (0.60 mmol) **3** werden in 10 ml THF gelöst und zu einer gekühlten Lösung (-40°C) von 0.56 g (0.60 mmol) **37** in 20 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat, da beide eingesetzten Edukte unverändert nebeneinander vorliegen.

4.43 Reaktion von $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3][\text{PF}_6]$ **37 mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **4****

0.58 g (0.60 mmol) **37** werden in 10 ml THF vorgelegt. Zu der auf -40°C gekühlten Lösung tropft man 0.12 g (0.60 mmol) **4** in 5 ml THF. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 24 h. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit 10 ml Diethylether für 15 min gerührt. Die Lösung wird erneut filtriert und der erhaltene Filtrerrückstand in wenig Dichlormethan gelöst, mit *n*-Pentan überschichtet und bei -4°C zur Kristallisation gestellt. Nach 7 Tagen erhält man 0.11 g (0.13 mmol, 21 %) $[(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3] \times 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **38** in Form orangefarbener Kristalle.

Verbindung **38**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.87-0.89 (m, 5 H, CH_2CH_3), 1.36-1.37 (m, 4 H, $(\text{CH}_2)_2$), 4.44-4.45 (m, 2 H, $\text{H}_{1,3}$), 5.26 (s, 1 H, H_2), 6.13-6.15 (m, 2 H, $\text{H}_{4,7}$), 6.66-6.68 (m, 2 H, $\text{H}_{5,6}$), 7.06-7.36 (m, 30 H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 15.2 (s, CH_3), 22.6, 23.1 (s, CH_2), 33.8 (s, $\equiv\text{CCH}_2$), 74.2 (s, $\text{C}_{1,3}$), 95.0 (s, C_2), 108.9 (s, $\text{C}_{3a,7a}$), 110.6 (s, $\text{Ru-C}\equiv\text{C}$), 123.0 (s, $\text{C}_{4,7}$), 125.6 (s, $\text{C}_{5,6}$), 127.2-134.4 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 138.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 82.3$ Hz, $\text{Ru-C}\equiv\text{C}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 52.6 (s).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Ru} + 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	(864.35 g/mol)
	ber. C 71.55	H 5.39
	gef. C 71.56	H 5.48

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **38** in Form orangefarbener Plättchen wurden aus *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 bei -4°C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.3 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$, $T = 140 \text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, Zelldimensionen : $a = 8.8670(2) \text{ \AA}$, $b = 14.9970(3) \text{ \AA}$, $c = 31.6370(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0000(10)^\circ$, $\beta = 94.7440(10)^\circ$, $\gamma = 90.0000(10)^\circ$, $V = 4192.62(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.369 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.549 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1788$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.01^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 21$, $-44 \leq l \leq 44$, Reflexe : 81929, davon symmetrieabhängig 12224 ($R_{\text{int}} = 0.0637$), 511 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0421$, $wR2 = 0.0854$, für 9575 Reflexe, mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) = 0.0679, maximale/ minimale Restelektronendichte $1.164 / -0.689 \text{ e/\AA}^3$, Bemerkungen: Fehlordnung von CH_2Cl_2 an 5 Positionen um ein Inversionszentrum (23:23:18:18:18), nur Chloride konnten lokalisiert werden.

4.44 Reaktion von $[(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ **37 mit $HP=C(NMe_2)_2$ **5a****

Eine Lösung von 1.25 g (1.30 mmol) **37** wird in 20 ml THF vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Hierzu tropft man 0.17 g (1.30 mmol) **5a** gelöst in 10 ml THF. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Der ausgefallene schwarze, unlösliche Feststoff wird abfiltriert. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der restlichen Lösung zeigt viele Signale, als Folge unspezifischer Zersetzungsreaktionen.

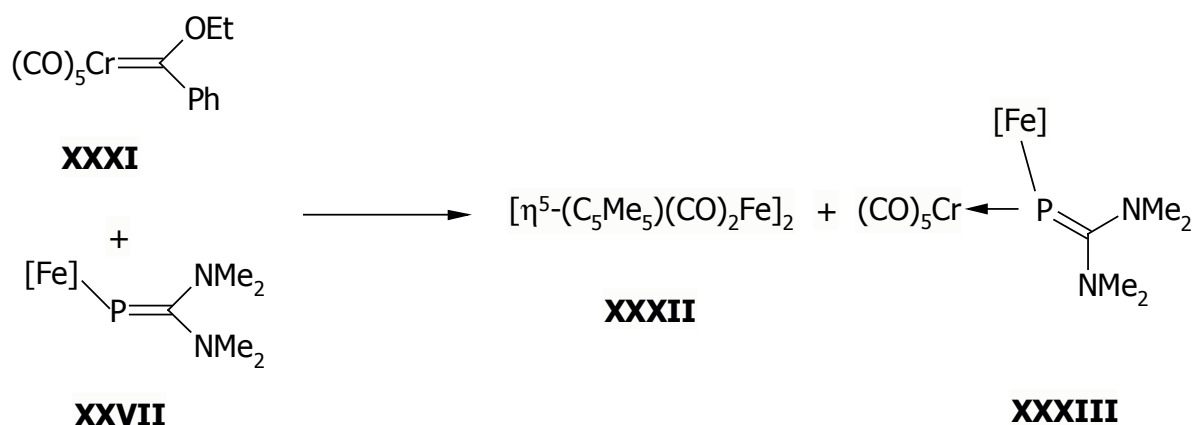
4.45 Reaktion von $[(C_5Me_5)(CO)_2Fe=C(OMe)Ans][CF_3SO_3]$ **39 mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: $R = t\text{-Bu}$, **4**: $R = Me_3Si$, **5a**: $R = H$)**

1.10 g (2.0 mmol) **39** werden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu der gerührten Lösung tropft man dann äquimolare Mengen an **3**, **4** bzw. **5a** gelöst in 10 ml Dichlormethan. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle dieser Reaktionslösung zeigt viele Signale, als Folge unspezifischer Zersetzungsreaktionen. Eine Trennung der vielen Reaktionsprodukte ist chromatographisch nicht möglich.

E. Zusammenfassung

Seit mehr als 10 Jahren werden Untersuchungen angestellt, die sich mit der Chemie der Phosphaalkene gegenüber Carbenkomplexen beschäftigen. Dabei handelte es sich jedoch zumeist um normal-polarisierte Phosphaalkene, wie in den Arbeiten von *Streubel et al.*, die über die Reaktion von $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Carbenkomplexen $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ar})\text{NH}_2$ ($\text{Ar} = o\text{-Tolyl, } p\text{-Anisyl}$) und $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) berichten.^[103]

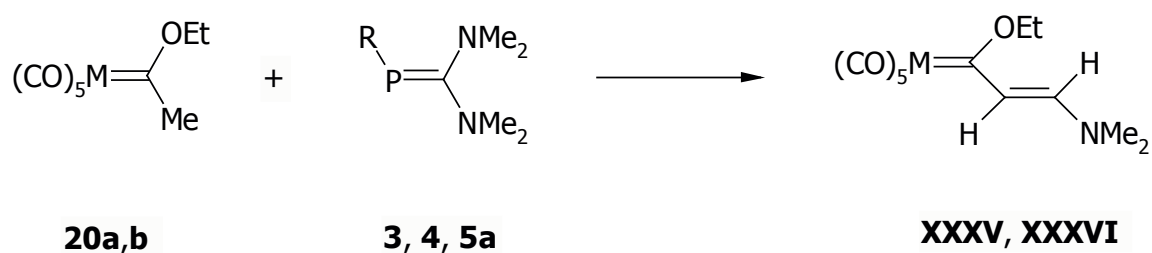
Kurz darauf begannen *Weber et al.* sich intensiver mit der Chemie der invers-polarisierten Ferriophosphaalkene zu beschäftigen. Ihre Arbeiten zeigten eine Fülle von verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse gegenüber Metallcarbonylen und Carbenkomplexen vom Fischer-Typ. Es wurden aber auch die Grenzen im Reaktionsverhalten dieser Substanzklasse aufgezeigt, wie am Beispiel der Reaktion des Phenylcarbenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ **XXXI** mit dem Ferriophosphaalken **XXVII** zu sehen ist. Diese Reaktion ergibt als Hauptprodukt die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ **XXXII**.



Wie man bei dieser Umsetzung erkennt, ist der Fe-P-Bindungsbruch der bevorzugte Schritt in dieser Reaktion. Die logische Konsequenz war daher, dieses Substitutionsmuster durch andere Reste am Phosphoratom zu ersetzen, um diesen Reaktionsweg auszuschließen.

Den Inhalt dieser Arbeit bildet daher die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der metallfreien Phosphaalkene $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **4**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, **5a**: $\text{R} = \text{H}$, **5b**: $\text{R} = \text{D}$) gegenüber einer Vielzahl von Übergangsmetallcarbenkomplexen.

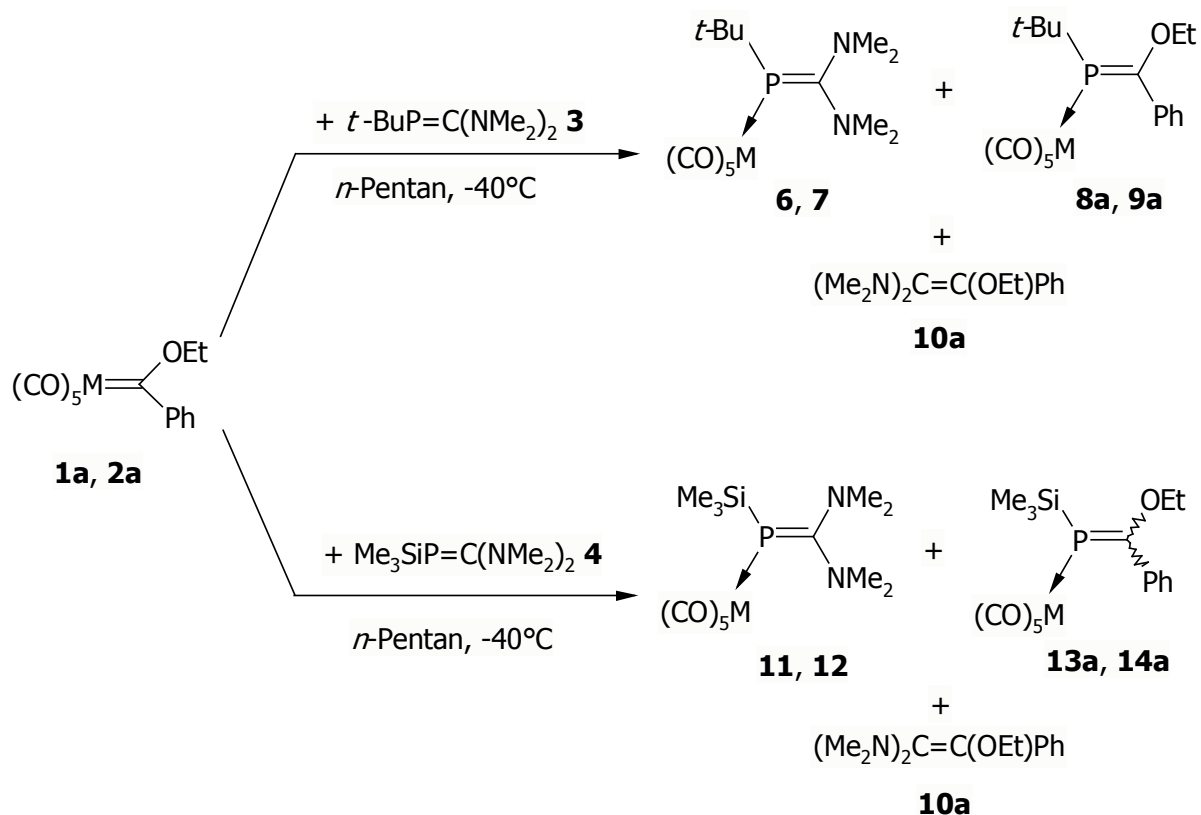
Bei der Umsetzung der Phosphaalkene **3**, **4** und **5a** mit den Methyl(ethoxy)carbenkomplexen $[(CO)_5M=C(OEt)(Me)]$ (**20a**: M = Cr, **20b**: M = W) erhält man die β -Aminoalkenylcarbenkomplexe $[(CO)_5M=C(OEt)CH=CH(NMe_2)]$ (**XXXV**: M = Cr, **XXXVI**: M = W), als Produkte einer Folge von Substitutions- und Kondensationsreaktionen. Daneben konnten aber keine phosphorhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden.



Vergleichbare Ergebnisse wurden früher für die Reaktion der Methyl(ethoxy)carbenkomplexe **20a,b** mit dem Ferriphosphaalken **XXVII** beschrieben. Hier konnte jedoch auch der neue Ferriphosphaalkenkomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FeP\{M(CO)_5\}=C(OEt)Me]$ **XXXVIIa,b** isoliert werden.^[104]

Vergleicht man beide Umsetzungen miteinander, so ist anscheinend das Vorhandensein von aciden Protonen in α -Position zum Carbenzentrum für diese Art der Reaktion verantwortlich. Ausgehend von dieser Vermutung werden nun die Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H, **5b**: R = D) mit Übergangsmetallcarbenkomplexen umgesetzt, die in α -Position keine abstrahierbaren Wasserstoffe mehr tragen. Für diese Experimente bieten sich aryl-substituierte Carbenkomplexe des Typs $[(CO)_5M=C(OR^1)Ar]$ an, bei denen das Übergangsmetall, die Alkoxygruppe und auch der Arylrest variiert werden können.

Als erstes werden die phenylsubstituierten Carbenkomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$ (**1a**: M = Cr, **2a**: M = W) mit den Phosphaalkenen **3**, **4** und **5a** umgesetzt.

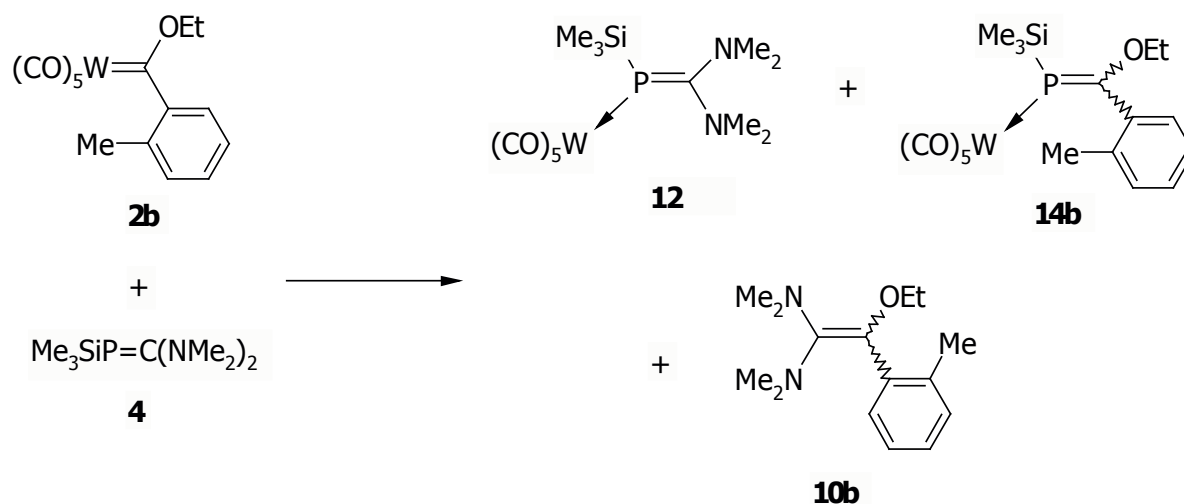


M = Cr für **1a**, **6**, **8a**, **11**, **13a**; M = W für **2a**, **7**, **9**, **12**, **14a**

Hierbei erhält man für **3** und **4** als Produkte die η^1 -Phosphaalkenkomplexe **6,7** und **11,12** in einer Ausbeute von 47-55%. Die neuen η^1 -Phosphaalkenkomplexe **8a**, **9a** und **13a**, **14a** werden ebenfalls gebildet, doch lassen sie sich nicht zersetzungsfrei vom Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ **10a** trennen.

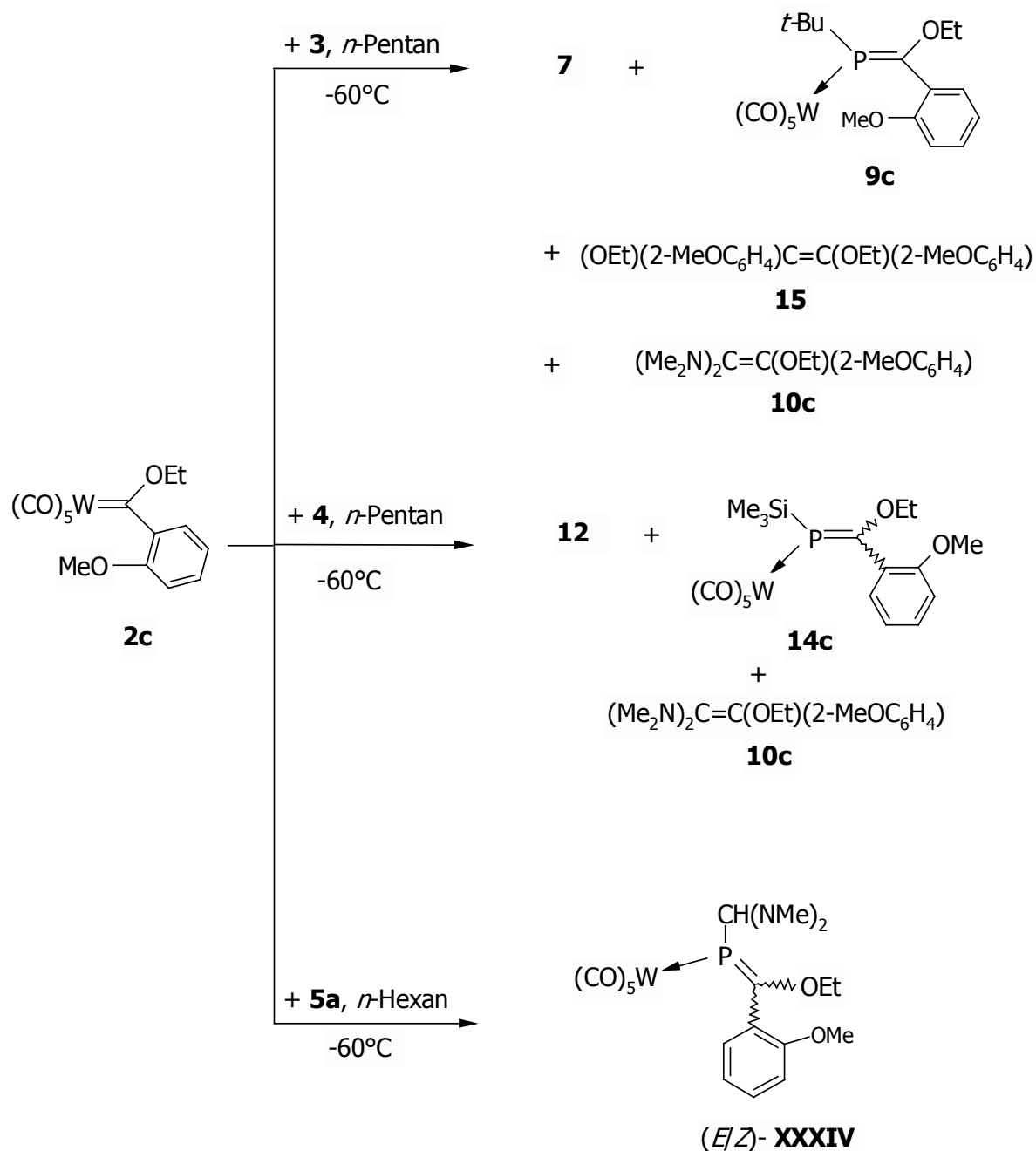
Die analoge Umsetzung der Carbenkomplexe **1a**, **2a** mit der Verbindung **5a** führt nur zu Zersetzungsprodukten.

Hierauf wird die Reaktivität der Phosphaalkene gegenüber Komplex $[(CO)_5W=C(OEt)(2-MeC_6H_4)]$ **2b** untersucht. Hierbei führt nur die Umsetzung mit **4** zum Erfolg.

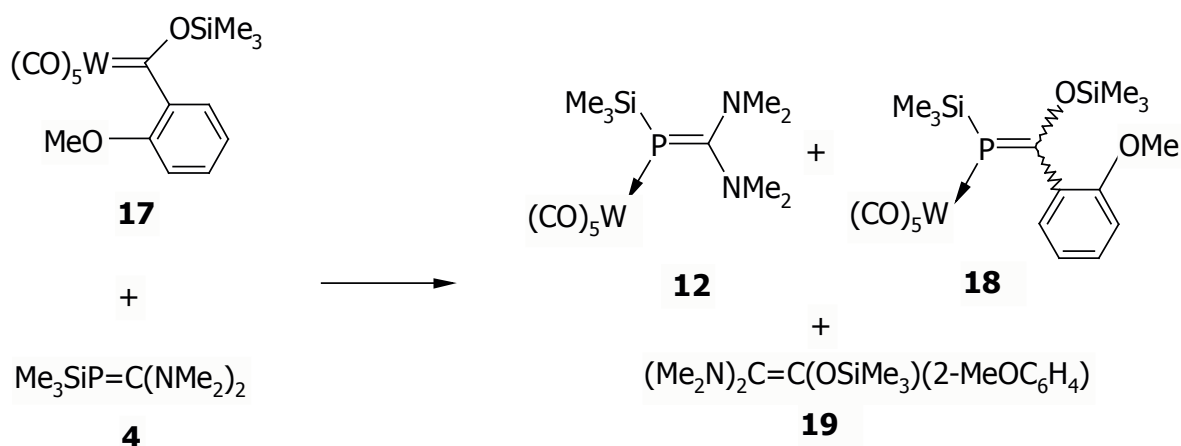


Als Produkte erhält man die η^1 -Phosphaalkenkomplexe **12** und **14b**, sowie das Alken **10b**. Analoge Umsetzungen mit **3** und **5a** ergeben entweder keine Reaktion oder führen zu unspezifischer Zersetzung.

Die Umsetzung des *o*-Methoxyphenylcarbenkomplexes **2c** mit den Phosphaalkenen $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me_3Si) gestaltet sich erfolgreicher und liefert bei allen Versuchsführungen isolierbare Produkte. Für die Silyl- und *t*-Butylsubstituierten Phosphaalkene erhält man neben den schon bekannten Pentacarbonylwolframaddukten **7** und **12**, die neuartigen η^1 -Phosphaalkenkomplexe **9c** und **14c**, sowie die Alkene **10c** und **15**. Die Reaktion mit dem Phosphaalken **5a** ist in der Literatur schon bekannt und wird hier nur erwähnt, um einen vollständigen Überblick zu erhalten.^[112]



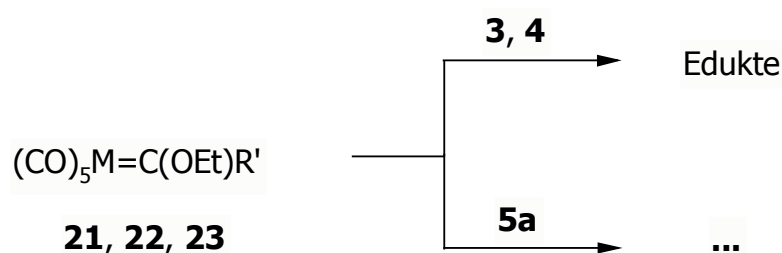
Variiert man den Alkoxyrest am Carbenkomplex und substituiert ihn gegen den sterisch anspruchsvolleren Trimethylsilyloxyrest, so verlaufen die Reaktionen wieder in der Art, daß man nur für die Umsetzung des silylierten *o*-Methoxyphenylcarbenkomplexes **17** mit dem Phosphaalken **4** isolier- und charakterisierbare Produkte erhält.



Die Umsetzungen mit den Phosphaalkenen **3** und **5a** liefern entweder keine Ergebnisse oder führen zu einer Vielzahl an Zersetzungsprodukten.

Betrachtet man die Ergebnisse der Umsetzungen der Phosphaalkene **3**, **4**, **5a** mit aryl-substituierten Carbenkomplexen so zeigt sich, daß in den meisten Fällen die Produkte einer Metathese-Reaktion nachgewiesen werden können, weshalb man für diesen Reaktionstyp ein Analoga zum mechanistischen Ablauf bei der Olefinmetathese postulieren kann.^[113] Ähnliche Befunde lassen sich auch für die Darstellung von 1,2-Diphosphetanen aus Carbenkomplexen und intermediär gebildetem [PhP=W(CO)₅] finden.^[115]

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverhaltens der invers-polarisierten Phosphaalkene werden die Umsetzungen mit den Carbenkomplexen [(CO)₅M=C(OEt)(R¹)] [**21**: M = W, R¹ = -CH=CHPh, **22**: R¹ = -C≡CPh; **23**: M = Cr, R¹ = -CH=(OEt)Ph] studiert. Dabei zeigt sich, daß in allen Reaktionen in der Kälte gelbe Niederschläge gebildet werden, die auf eine Adduktbildung zwischen den jeweiligen Reaktionspartnern deuten. Bei den Phosphaalkenen **3**, **4** spalten sich diese Addukte bei der Aufarbeitung wieder in die Edukte, die dann nachgewiesen werden können. Im Falle des Phosphaalkens **5a** jedoch folgt eine unspezifische Zersetzung zu einer Vielzahl weder isolierbarer noch charakterisierbarer Produkte.



21: M = W, R' = -CH=CHPh

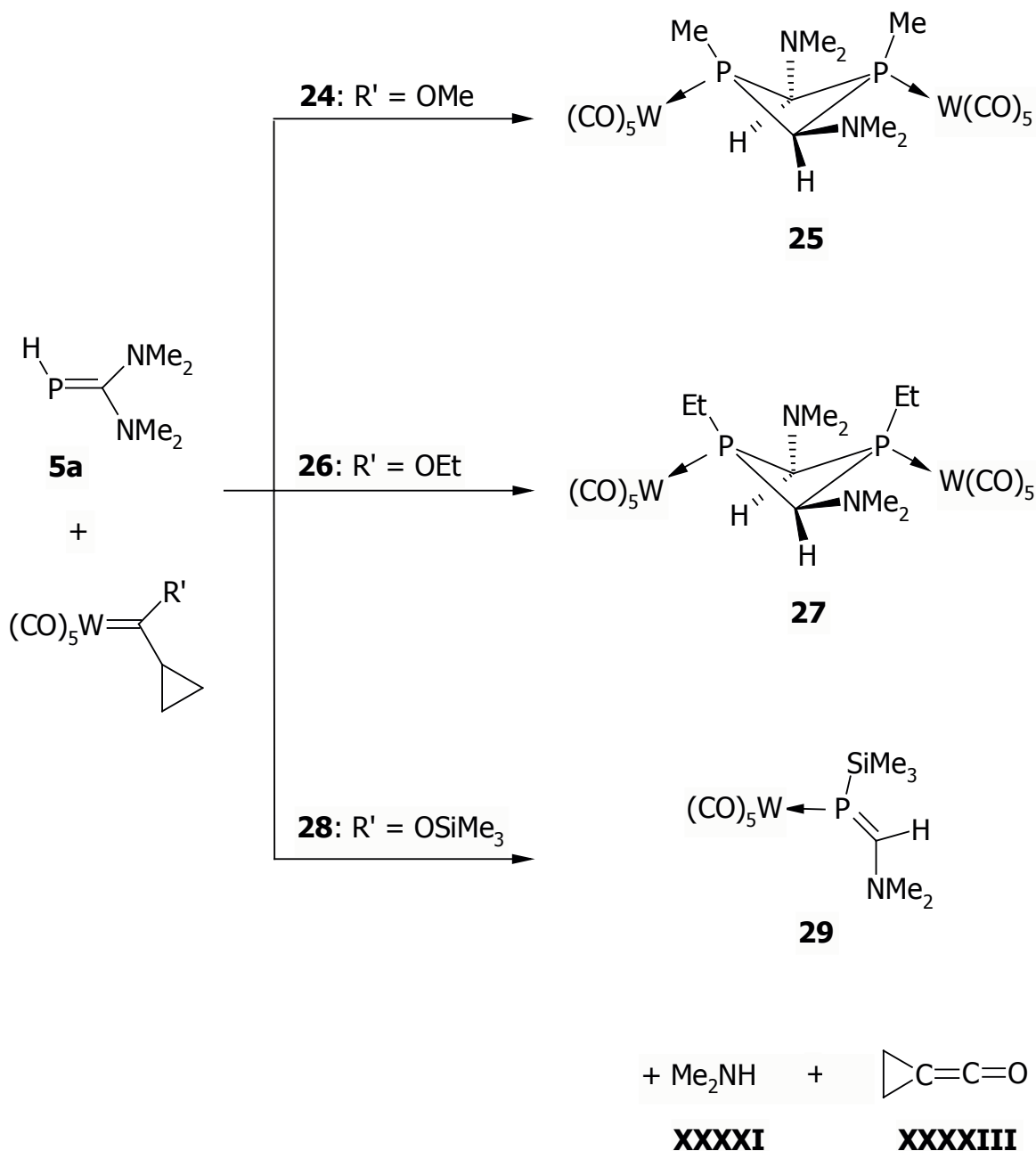
22: M = W, R' = -C≡CPh

23: M = Cr, R' = -CH=(OEt)Ph

Um die Reaktivitätsstudien zur Umsetzung von Phosphaalkenen mit Carbenkomplexen vom Fischer-Typ abzurunden, wird ihre Umsetzung mit Carbenkomplexen, die eine sekundäre Alkylgruppe am Carbenliganden tragen, untersucht.

Hierfür erfolgen Experimente mit verschiedenen substituierten Cycloalkylcarbenkomplexen $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R}^1)\text{OR}^2]$ [**24**: R¹ = *c*-C₃H₅, R² = Me; **26**: R¹ = *c*-C₃H₅, R² = Et; **28**: R¹ = *c*-C₃H₅, R² = SiMe₃; **30**: R¹ = *c*-C₅H₉, R² = Et]. Dabei zeigt sich, daß bei den Umsetzungen dieser mit den sterisch anspruchsvolleren Phosphaalkenen **3** und **4** immer die Zersetzung der Edukte zu einer Vielfalt nicht isolierbarer Verbindungen erfolgt.

Die Reaktionen von **28** mit dem Phosphaalken **5a** liefern den η^1 -Komplex eines neuen monoaminosubstituierten Phosphaalkens **29**. Für die Umsetzungen mit **24**, **26** erhält man die entsprechenden neuen 1,3-Diphosphetankomplexe **25** und **27**, die sich durch Dimerisierung aus den bei der Reaktion entstehenden monoaminosubstituierten Phosphaalkenen ergeben. Der Grund für diese Folgereaktion liegt an dem, im Gegensatz zum Trimethylsilylsubstituenten, geringeren sterischen Anspruch der Methyl- bzw. Ethylgruppe.

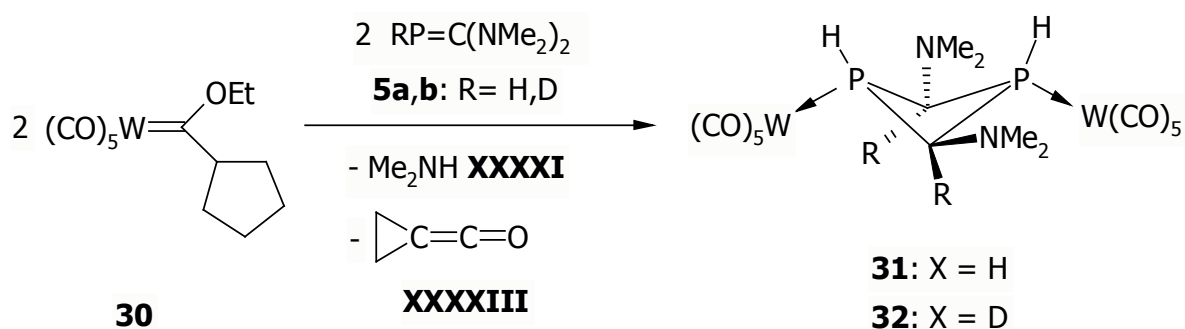


Von den Koppelprodukten dieser Reaktion wurde Dimethylamin **XXXXI** zweifelsfrei nachgewiesen. Im Massenspektrum der Reaktionslösung finden sich Fragmente des dimeren Ketens **XXXXIII**.

Ein Beweis für die Allgemeingültigkeit des unter 6.5 erläuterten Mechanismus ergibt sich aus dem Vergleich mit der Reaktion des (*o*-Methoxyphenyl)carbenkomplex **2a** und dem Phosphaalken **5a**. Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CHP}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ (*E/Z*)-**XXXIV** ist nahezu identisch mit dem im Mechanismus postulierten Intermediat **C**. Das Zwischenprodukt **C** verfügt jedoch im Vergleich zu **XXXIV** über ein acides Proton in α -Position zum ehemaligen Carbenzentrum, was die Möglichkeit einer Folgereaktion zum Endprodukt **29** eröffnet.

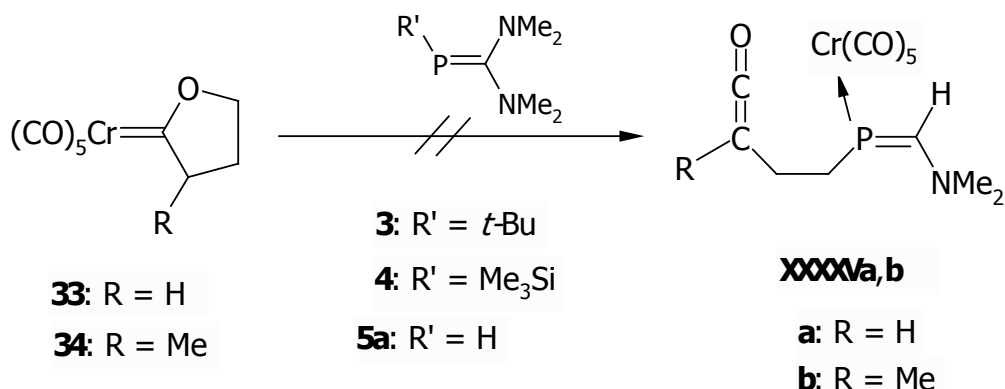
Die Umsetzung von **2a** mit dem deuterierten Phosphaalken **5b** liefert das zu **XXXIV** analoge deuterierte Produkt $(\text{E/Z})\text{-}\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CD-P}=\text{C}(\text{OEt})(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{W}(\text{CO})_5\}$ **16b**. Hierdurch läßt sich eindeutig die Herkunft des Protons H^* zeigen, das wie im Mechanismus beschrieben vom eingesetzten Phosphaalken **5a** stammt und eine der beiden Dimethylaminofunktionen im neu entstandenen Phosphaalken **29** substituiert.

Die Reaktion des Cyclopentyl(ethoxy)carbenkomplexes **30** mit den Phosphaalkenen **5a,b** ergibt nicht den zu erwartenden Komplex **27**. Sie liefert an dessen Stelle die PH-funktionalisierten 1,3-Diphosphetankomplexe **31, 32**.



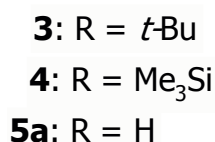
An Stelle eines Transfers der Ethylgruppe von der Ethoxyfunktion auf das Phosphoratom erhält man eine P-Protonierung am neu entstandenen 1,3-Diphosphetan **31, 32**. Dabei ist die Herkunft des Wasserstoffes noch ungeklärt. Man kann vermuten, daß es von den nicht vollständig umgesetzten Edukten stammt, es ist ebenfalls möglich, daß das H-Atom aus einem intramolekularen Transfer der Ethylgruppe herrührt.

Zum möglichen Beleg des postulierten Mechanismus werden die Phosphaalkene $RP=C(NMe_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu, **4**: R = Me₃Si, **5a**: R = H) mit den cyclischen Carbenkomplexen $(CO)_5Cr=C(OCHRCH_2CH_2)$ (**33**: R = H, **34**: R = Me) umgesetzt. Hierbei bilden sich jedoch nicht die erhofften Produkte **XXXXVa,b**, bei denen das entstehende Keten im Molekül nachweisbar wäre, sondern man erhält die Produkte unspezifischer Zersetzungsreaktionen.

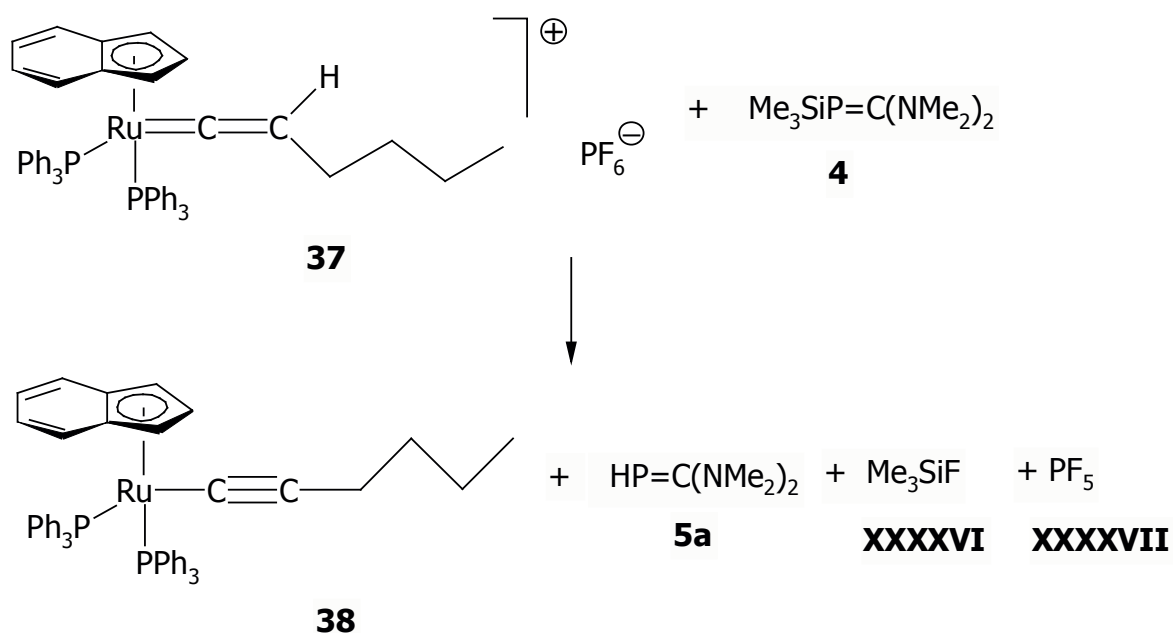


Zum Abschluß der Reaktionsstudien zwischen den invers-polarisierten Phosphaalkenen und den verschiedenen Pentacarbonylmetallcarbenkomplexen wird noch ihr Verhalten gegenüber den Übergangsmetallcarbenkomplexen $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=C(H)(CH_2Ph)]$ **35**, $[Ru\{=COCH_2(CH_2)_2CH_2\}(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)_2][PF_6]$ **36**, $[(C_5Me_5)(CO)_2Fe=C(OMe)Ans][CF_3SO_3]$ **39** untersucht.

Leider können bei fast allen dieser Umsetzungen nur verschiedene Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden, von denen sich keines zur eindeutigeren Charakterisierung isolieren läßt.



Nur für den Carbenkomplex $[(PPh_3)_2(\eta^5-C_9H_7)Ru=C=CH(CH_2)_3CH_3][PF_6]$ **37** ergibt sich bei der Umsetzung mit dem Phosphaalken **4** eine eindeutige Reaktion. Hierbei fungiert das Phosphaalken als Base und abstrahiert vom Carbenkomplexkation **37** ein Proton, wobei dieser in den Alkynylkomplex **38** überführt wird. Das intermediär entstandene, protonierte Phosphaalken reagiert unter Abspaltung von Me₃SiF **XXXXVI** zum schon bekannten Phosphaalken **5a** und Pentafluorophosphan **XXXXVII**.



Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente die vielfältige Reaktivität von invers-polarisierten Phosphaalkenen $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**: R = *t*-Bu; **4**: R = Me₃Si; **5a**: R = H) gegenüber Übergangsmetallcarbenkomplexen aufzeigen. Bei den Umsetzungen ergeben sich abhängig vom Substitutionsmuster am Carbenkomplex verschiedene Reaktionskanäle. Trägt das Carbenkohlenstoffatom einen primären Alkylsubstituenten, so entstehen bei der Reaktion mit den Phosphaalkenen β -Aminoalkenylcarbenkomplexe als Folge von ablaufenden Kondensationsreaktionen. Wählt man dagegen Reste wie Arylsubstituenten, ist dieser Reaktionsweg versperrt und es ergeben sich neuartige η^1 -Phosphaalkenkomplexe und Alkene, als Folge einer zur Olefinmetathese analogen Reaktion. Die Umsetzung mit Carbenkomplexen, deren α -ständige Alkylgruppe ein acids Proton trägt, wie es beispielsweise beim Cyclopropylrest gegeben ist, eröffnet einen neuartigen Weg zu monoaminosubstituierten Phosphaalkenkomplexen oder den hieraus gebildeten 1,3-Diphosphetankomplexen.

Die anschließenden Umsetzungen mit Übergangsmetallcarbenkomplexen vom Ruthenium und Eisen zeigen fast nur unüberschaubare Zersetzungen der Edukte und nicht, wie aus der entsprechenden Organischen Chemie bekannt, die Produkte definierter Alkenmetathese- oder Cyclopropanierungsreaktionen.

Hinsichtlich der oft diskutierten C/P-Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente und einem damit verbundenen ähnlichen chemischen Verhalten von Olefinen und Phosphaalkenen, lassen sich in günstigen Fällen Reaktionen auffinden, bei denen man eine Analogie beider Substanzklassen erkennt, wie z. B. bei den Metathesereaktionen.

F. Literatur

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769-1770.
- [2] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384.
- [3] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907-908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 846.
- [4] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242-254.
- [5] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 16-19.
- [6] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771-784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 660-670.
- [7] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, 157-219.
- [8] R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259-361.
- [9] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [10] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56.
- [11] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957-4960.
- [12] a) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, *10*, 357-358; b) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 85-90.
- [13] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886-4888
- [14] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 513-515.
- [15] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 130-142.
- [16] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 1925-1926.
- [17] K. Issleib, H. Schmidt, E. Leißring, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 406-408.
- [18] L. Weber, O. Kaminski, *Synthesis* **1995**, 158.
- [19] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 144-148.
- [20] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4447-4448.
- [21] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47-57.
- [22] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 33-39.
- [23] R. Appel, P. Kölling, I. Krieger, M. Siray, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *23*, 970-972.

- [24] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217-5227.
- [25] C. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 322-323.
- [26] a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 569-570; b) E. Niecke, D. Gudat., W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050-1051.
- [27] R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3419-3423.
- [28] G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41-56.
- [29] T. A. van der Knaap, C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 991-997.
- [30] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31-36.
- [31] a) A. Merien, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1975-1978; b) F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595-4597; c) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 47-50; d) R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 814-824.
- [32] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 2433-2443.
- [33] a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 905-906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 895; b) E. Niecke, D. A. Wildtbredt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72-73.
- [34] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 76-77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 80
- [35] a) R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 227; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 549; b) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1352-1370.
- [36] a) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. V. Sarina-Pidvarko, M. I. Povolotskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 221-222; b) V. D. Romanenko, T. V. Sarina, M. I. Povolotskii, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1437-1438; c) V.D. Romanenko, T.V. Sarina, N. V. Kototilo, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim* **1985**, *55*, 1188-1191; d) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, L. S. Kachkovskaja, M. I. Povolotskii, I. I. Patsanovskii, Y. Z. Stepanova, E. H. Shmaeva, *Zh. Obshch Khim*, **1987**, *57*, 901-907.
- [37] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 292-310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 271-288.
- [38] a) E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111-5114; b) E. Fuchs, B. Breit, W. W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber* **1991**, *124*, 2843-2855.

- [39] a) J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1988**, *12*, 655-664; b) J Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich, A. Schiemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C29-C33; c) J. Grobe, D. Le Van, G. Lange, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 58-67.
- [40] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 229.
- [41] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 1784-1794.
- [42] a) L. Weber, O. Kaminski, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Organomet. Chem* **1997**, *529*, 329-341; b) B. Quasdorff, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1997**.
- [43] a) H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, *1*, 89-95; b) H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199-200; c) R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4109-4112.
- [44] a) H. Fischer in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: D. Seyferth, VCH, Weinheim, **1983**, 1-68; b) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1-32.
- [45] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1993**, 260-261.
- [46] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- [47] K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: D. Seyferth, VCH, Weinheim, **1983**, 191-226.
- [48] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456.
- [49] J. Chatt, R. J. Richards, G. H. D. Royston, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 669-670.
- [50] a) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 851-852; b) B. Cetinkaya, M. F. Lapert, G. M. McLaughlin, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1591-1599; c) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Commun.* **1975**, 929-930; d) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 348-356.
- [51] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc* **1991**, *113*, 361-363; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline *ibid.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [52] a) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem* **1993**, *459*, 177-184; b) W. A. Herrmann, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *ibid.* **1994**, *480*, C7-C9; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772-780.

- [53] a) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141-7142; b) J. A. Connor, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 578-584; c) E. Moser, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 275-282; d) E. O. Fischer, H.-J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1339-1346; e) E. O. Fischer, M. Leupold, *ibid.* **1972**, *105*, 599-608. f) E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 359-365; g) P. E. Baikie, E. O. Fischer, O. S. Mills, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 273-281; h) E. Moser, E. O. Fischer, *Naturwissenschaften*. **1967**, *54*, 615-616.
- [54] a) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150-162; b) C. T. Tam, C. V. Senoff, J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 273-281.
- [55] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 3910-3919.
- [56] F. R. Kreissl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 679-680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 643.
- [57] a) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreissl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3842-3848; b) T. J. Burckhardt, C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833-5834.
- [58] E. O. Fischer, S. Riedmüller, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3358-3361.
- [59] a) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreissl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656-666; b) C. P. Casey, T. J. Burckhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127-2134.
- [60] a) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 78-85; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, *ibid.* **1978**, *111*, 2059-2063; c) H. Fischer, K. H. Dötz, *ibid.* **1980**, *11*, 193-302.
- [61] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282-7292.
- [62] a) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 259-265; b) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J. Daran, Y. Jeannin, L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C1-C4; c) K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1980-1982.
- [63] H. Fischer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 482-484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 461-463.
- [64] a) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947-8949; b) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28-C30; c) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *ibid.* **1976**, *118*, 309-323.
- [65] K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: S. Seyferth), VCH, Weinheim, **1983**, 227-246.

- [66] a) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966-3977; b) E. O. Fischer, B. Dorrer, *ibid.* **1974**, *107*, 1156-1161; c) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356-1367.
- [67] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672-673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644-645; b) K. H. Dötz, R. Dietz, A. v. Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033-2038; c) K. H. Dötz, R. Dietz, *ibid.* **1977**, *110*, 1555-1563; d) K. H. Dötz, R. Dietz, *ibid.* **1978**, *11*, 2517-2526; e) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Omara, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 187-201.
- [68] R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2389-2399.
- [69] J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *104*, 5964-5966.
- [70] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 1937-1944.
- [71] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-9797.
- [72] G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236-6244.
- [73] J. H. Wengrois, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 148-155.
- [74] K. A. Brown-Wesley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733-1744.
- [75] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6151-6153.
- [76] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1988**, *4*, 1428-1438.
- [77] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771-2773.
- [78] L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6744-6752.
- [79] J.-L. Herrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161-176.
- [80] a) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 387-451; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3140-3172.
- [81] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [82] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181.
- [83] P. Schwab, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [84] T.R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 4001-4003.
- [85] J. Wolf, W. Stuer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165-1167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124-1126.

- [86] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *37*, 1124-1126.
- [87] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 387-451.
- [88] H. Katayama, M. Nagao, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *22*, 586-593.
- [89] M. Saoud, A. Romerosa, M. Perruzini, *Organometallics* **2000**, *19*(20), 4005-4007.
- [90] T. Kitamura, M. Mori, *Organic Letters*, **2001**, *3*(8), 1161-1163.
- [91] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8424-8425.
- [92] C. Six, K. Beck, A. Wegner, W. Leitner, *Organometallics* **2000**, *19*, 4639-4642.
- [93] K. R. Brzezinska, T. J. Deming, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4348-4354.
- [94] P. M. O'Donnell, K. R. Brzezinska, D. Powell, K. P. Wagener, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6845-6849.
- [95] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Rev.* **2001**, *34*, 18-29.
- [96] K. B. Dillon, F. Mathey, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [97] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, 157-219.
- [98] R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259-361.
- [99] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 227.
- [100] a) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019-6090; b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191-213; c) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541-1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484.
- [101] K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: D. Seyferth), VCH, Weinheim, **1983**, 191-226.
- [102] K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: D. Seyferth), VCH, Weinheim, **1983**, 227-246.
- [103] a) R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 115-117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 80; b) R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske, P. G. Jones *ibid.* **1990**, *109*, 1131-1133 bzw. **1997**, *36*.
- [104] L. Weber, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 469-475.
- [105] M. Meyer, *Diplomarbeit Universität Bielefeld* **2000**.
- [106] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1134-1140.
- [107] A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* **1989**, *8*, 2490-2492.
- [108] a) G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, W. Höhle, H. G. v. Schnering, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1982**, *491*, 83-94; b) K. F. Tebbe, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 534-541.

- [109] K. F. Tebbe, Th. Heinlein, *Z. Naturforsch.* **1984**, *515*, 7-18.
- [110] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 597-602.
- [111] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 991-997.
- [112] Übersicht: E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651-663.
- [113] Übersicht: a) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 1-50; b) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 283-317; c) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449-492; d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [114] Zu stabilen Phosphandiyl-Komplexen siehe: a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282-1283; b) A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Adwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734-6735; c) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758-761; d) Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Douglas, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158-3167; e) J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159-11160.
- [115] N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 207-208.
- [116] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611-620.
- [117] G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41-56.
- [118] G. Becker, M. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 23-35.
- [119] D. E. C. Corbridge in: *Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam **1974**.
- [120] Übersicht: L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425-2441.
- [121] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korokin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 229-241.
- [122] V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, M. C. López-González, J. Borge, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4453-4463.
- [123] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [124] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (Ost), **1988**.
- [125] R. B. King, N. D. Sadani, *Synth. React. Inorg. Met.-Chem.* **1985**, *15*, 149.
- [126] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis*, **1988**, 330.
- [127] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104-114.
- [128] H. Lecher, C. Heuck, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *438*, 179-180.
- [129] H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 113-115.

- [130] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 164-172.
- [131] K. H. Dötz, H.-G. Erben, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 177-191.
- [132] L. Weber, M. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5401-5408.
- [133] L. Weber, O. Kaminski, *Synthesis* **1985**, 158.
- [134] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019-6090.
- [135] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P15 - P17;
b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954-962.
- [136] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 345-352.
- [137] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47 - C51.
- [138] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282-7292.
- [139] J. W. Herndon, M. Zora, P. P. Patel, G. Chatterjee, J. J. Matasi, S. U. Turner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, Nr.25, 5507-5530.
- [140] E. O. Fischer, N. H. Tran-Huy, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 169-177.
- [141] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354-1361.
- [142] a) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814-2819;
b) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839-1844.
- [143] C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632-8639.
- [144] K. Issleib, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 259-267.
- [145] J. Wolf, W. Stuer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, Nr.8, 1165-1167.
- [146] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkonson, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237-240.
- [147] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117-131.
- [148] M. P. Gamasa, J. Gimeno, B. M. Martin-Vaca, R. Isea, A. Vegas, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 22-33.
- [149] G. Poignant, S. Nlate, V. Guerchais, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *Organometallics* **1997**, *16*, 124-132.
- [150] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611-620.