# Reaktivität von Enyl- und Dienylkomplexen gegenüber Alkinen und Vinylcyclopropan

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
Zur Erlangung des akademischen Grades
»Doktor der Naturwissenschaften«
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
**Dipl.-Chem. Stefan P. Boettcher**

Betreuer der Arbeit: **Prof. Dr. C. G. Kreiter**
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. August 2002

| | |
|---|---|
| Dekan: | Prof. Dr. Dr. D. Schrenk |
| Vorsitzender der Prüfungskommission: | Prof. Dr. H.-G. Kuball |
| 1. Berichterstatter | Prof. Dr. C. G. Kreiter |
| 2. Berichterstatter | Prof. Dr. H. Sitzmann |

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1998 bis März 2002 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Meinem verehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter,** danke ich für seine innovative und diskussionsbereite Unterstützung bei meiner Forschungstätigkeit und den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas.

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

**1. Einleitung und Problemstellung ... 10**

**2. Präparative Ergebnisse ... 18**

2.1. Übersicht ... 18

2.2. Synthese der Edukte ... 22

2.3. Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) ... 23

2.3.1. Thermische Reaktion von 1 mit Acetylen (A) ... 23

2.3.2 Thermische Reaktion von 1 mit Alkinen ... 23

2.4. Photochemische Umsetzung von 1 mit Tetrahydrofuran ... 26

2.4.1. Reaktionen von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) 27

2.4.2. Photochemische Umsetzung von 2 mit Acetylen (A) ... 27

2.4.3. Photochemische Umsetzungen von 2 mit Alkinen ... 28

2.4.4. Bestrahlung von 2 in Gegenwart von Kohlenmonoxid (G) ... 29

2.5. Reaktionen von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) ... 30

2.5.1. Thermische Reaktion von 3 mit Acetylen (A) ... 30

2.5.2. Thermische Reaktionen von 3 mit Alkinen ... 31

2.6. Reaktionen mit Vinylcyclopropan (G) ... 34

2.6.1. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)-mangan (4) mit Vinylcyclopropan (G) ... 34

2.6.2. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)-mangan (5) und Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6) mit Vinylcyclopropan (G) ... 35

2.6.3. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)-eisen (7) mit Vinylcyclopropan (G) ... 36

2.6.4. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)-chrom (8) mit Vinylcyclopropan (G) ... 36

**3. Spektroskopische Ergebnisse ... 37**

3.1. Infrarotspektroskopie ... 37

3.1.1. Dicarbonylkomplexe ... 37

3.1.2. Tricarbonylkomplexe ... 38

3.1.3. Tetracarbonyl($\eta^3$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (35) ........................ 42
3.1.4. Hexacarbonylkomplexe. ........................................................................ 42
3.2. $^1$H-NMR-Spektroskopie und $^1$H-$^1$H-Korrelations-NMR-Spektroskopie ........... 44
3.2.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)-mangan (11) ........................................................................ 44
3.2.2. Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)-mangan (13) ........................................................................ 48
3.2.3. 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17) .......................... 50
3.2.4. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18) ............................................................. 52
3.2.5. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19) ............................................................. 56
3.2.6. *E,Z,Z,Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) ........................ 59
3.2.7. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) ........................................................................ 62
3.2.8. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24) ........................................................................ 65
3.2.9. Hexacarbonyl($\mu$–$\eta^{2:2}$trimethylsilylethin)dikobalt(*Co-Co*) (22)............ 67
3.2.10. Hexacarbonyl($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt(*Co-Co*) (23) ................... 67
3.2.11. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl) mangan (26) ........................................................................ 68
3.2.11.a. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)-mangan (25) ........................................................................ 69
3.2.11.b. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl) mangan (26) ........................................................................ 71
3.2.12. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl) mangan (36) ........................................................................ 73
3.2.13. *endo*-7-Methyl-bicyclo-[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31) ......................... 75
3.3. $^{13}$C-NMR-Spektroskopie ........................................................................ 76
3.3.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden) mangan (11) ........................................................................ 76
3.3.2. Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)-mangan (13) ........................................................................ 78

3.3.3. 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17) .......................... 79

3.3.3. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]-pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18) ............................................ 81

3.3.5. *E,Z,Z,Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) ........................ 83

3.3.6. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) ........................................................................ 85

3.3.7. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24) ........................................................................ 87

3.3.8. Hexacarbonyl-($\mu$–$\eta^{2:2}$trimethylsilylethin)dikobalt*(Co-Co)* (22) ........... 89

3.3.9. Hexacarbonyl-($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt *(Co-Co)* (23) .................. 89

3.3.10. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) 90

3.3.11. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26).. 91

3.3.12. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)-mangan (36)........................................................................ 93

3.3.13. 7-Methyl-bicyclo-[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31) .................................. 95

3.4. Massenspektrometrie........................................................................ 97

3.4.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)-mangan (11)........................................................................ 97

3.4.2. *E,Z,Z,Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,9-tetraen (20) .......................... 97

3.4.3. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21)........................................................................ 98

3.4.4. Hexacarbonyl-($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt *(Co-Co)* (23) .................. 98

3.4.5. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)-mangan (36)........................................................................ 99

**4. Röntgenographische Untersuchungen................................................ 100**

4.1. Kristallstruktur von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo-[6.6.1.0$^{5,15}$]-pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18) .................................... 100

4.2. Kristallstruktur von *E,Z,Z,Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20)........................................................................ 104

4.3. Kristallstruktur von Verbindung Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) ................................................ 107

**5. Diskussion und Ausblick ... 110**

5.1. Mechanistische Betrachtung der Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)-mangan (1), Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und Tricarbonyl-($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) mit Alkinen ... 111

5.2. Mechanistische Betrachtung der Umsetzungen mit Vinylcyclopropan ... 125

**6. Experimenteller Teil ... 130**

6.1. Arbeitstechniken und Geräte ... 130

6.2. Analysemethodik ... 132

6.3. Abkürzungen und Systematik ... 133

6.4. Ausgangsverbindungen ... 134

6.5. Thermische Reaktion von (1) mit Acetylen (A) ... 136

6.6. Thermische Reaktion von (1) mit Dimethylacetylen (B) ... 136

6.7. Thermische Reaktion von (1) mit Trimethylsilylacetylen (C) ... 137

6.8. Thermische Reaktion von (1) mit Diphenylacetylen (D) ... 138

6.9. Thermische Reaktion von (1) mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethyl-ester (E) 139

6.10. Thermische Reaktion von (1) mit 3-Methoxy-1-propin (F) ... 139

6.11. Photochemische Umsetzung von (1) mit Tetrahydofuran ... 140

6.12. Photochemische Umsetzung von (2) mit Acetylen (A) ... 140

6.13. Photochemische Umsetzung von (2) mit Dimethylacetylen (B) ... 140

6.14. Photochemische Umsetzung von (2) mit Trimethylsilylacetylen (C) ... 141

6.15. Photochemische Umsetzung von (2) mit Diphenylacetylen (D) ... 142

6.16. Photochemische Umsetzung von (2) mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethyl-ester (E) ... 143

6.17. Bestrahlung von (2) in Gegenwart von Kohlenmonoxid (G) ... 143

6.18. Thermische Reaktion von (3) mit Acetylen (A) ... 144

6.19. Thermische Reaktion von (3) mit Dimethylacetylen (B) ... 144

6.20. Thermische Reaktion von (3) mit *tert*-Butylacetylen (H) ... 145

6.21. Thermische Reaktion von (3) mit Trimethylsilylacetylen (C) ... 145

6.22. Thermische Reaktion von (3) mit Diphenylacetylen (D) ... 146

6.23. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)-mangan (4) mit Vinylcyclopropan (G) ... 147

6.24. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)-mangan (5) mit Vinylcyclopropan (G) .......... 148
6.25. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6) mit Vinylcyclopropan (G) .......... 148
6.26. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) mit Vinylcyclopropan (G) .......... 148
6.27. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)-chrom (8) mit Vinylcyclopropan (G) .......... 149

**7. Zusammenfassung .......... 150**

**8. Literaturverzeichnis .......... 156**

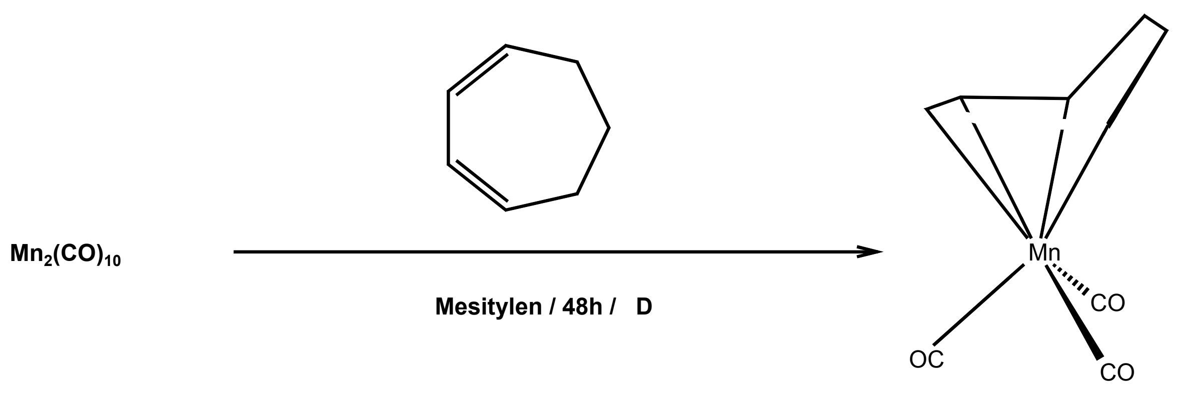
**9. Tabellarischer Anhang .......... 159**
9.1. Daten zur Kristallstruktur von (18) .......... 159
9.2. Daten zur Kristallstruktur von (20) .......... 167
9.3. Daten zur Kristallstruktur von (21) .......... 175

# 1. Einleitung und Problemstellung

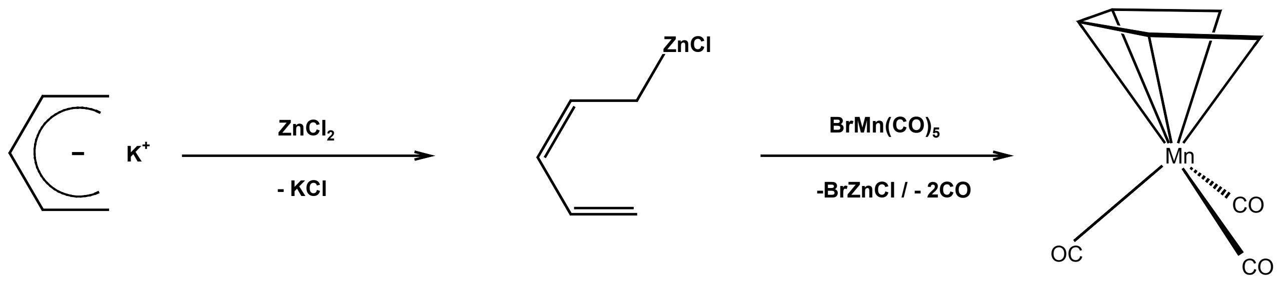
Durch die Einbeziehung von Metallkomplexen in die organische Synthese konnte für viele Systeme die Effizienz im Bezug auf Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit, die stereochemische Kontrolle und die Reinheit der Produkte optimiert werden oder Reaktionen wurden erst überhaupt möglich. Insbesondere die Übergangsmetallkomplexe spielen hier aufgrund ihrer Wechselwirkung mit elektronenreichen, organischen Systemen eine wichtige Rolle. Die Fähigkeit dieser Elemente, Elektronen aus den π-Orbitalen der Liganden in ihre Valenzorbitale aufzunehmen und so Veränderungen in der Molekülgeometrie und der Elektronenverteilung zu bewirken, führt bei vielen Reaktionen zu einer Erniedrigung der Energiebarriere auf dem Weg vom Edukt zum Produkt[1-10].

So sind heute eine Vielzahl von Reaktionen und Reaktionsfolgen bekannt, in denen Koordinationswechsel[11] , C-C-Verknüpfungen[12-18], Cycloadditionen[19-23], Ligandtransfers[24], bzw. Ligandaufbau-Reaktionen[25] in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stattfinden. Insbesondere ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben sich hier als kleine, definierte Syntheseäquivalente und somit als wichtige Reaktionspartner herausgestellt.

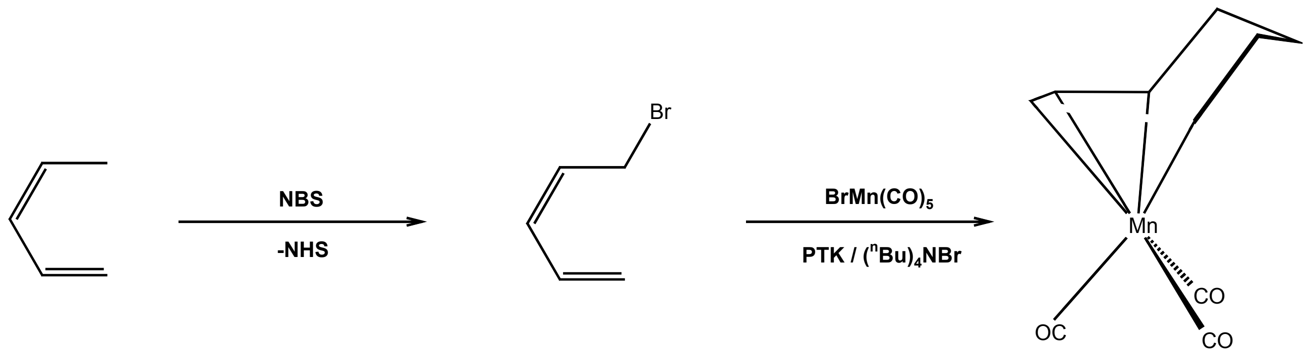
Übergangsmetallcarbonyle haben sich als Auxiliare bewährt, da ihre koordinative Bindung an organische Moleküle sehr einfach zu erreichen ist. So kann im Falle des Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptatrienyl)mangan in einer direkten thermischen Reaktion den Metallkomplex in hohen Ausbeuten dargestellt werden[26].



Auch energetisch gesteuerte Reaktionen sind in diesem Zusammenhang oft angewandte Syntheserouten. So ermöglicht die energetisch günstige Abspaltung von Salzen die Verbindung der Fragmente, ohne die Produkte allzu sehr thermisch zu belasten. Dieser Weg wird im Falle der Synthese von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan beschritten, wo die Abspaltung eines Zinkhalogenids die treibende Kraft für die Bildung koordinativer Bindungen ist[27].



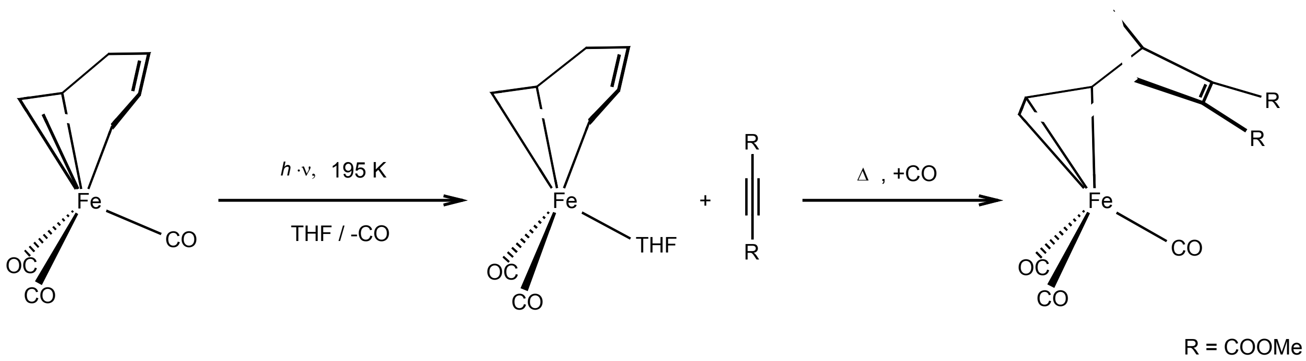

Ein weiterer, sehr hohe Ausbeuten liefernder und oft verwendeter Zugang zu solchen Komplexen verläuft über die Phasentransferkatalyse. Durch sie wird z. B. die Synthese von Tricarbonyl($\eta^5$-cyclooctadienyl)mangan aus Bromcyclooctadien und Brompenta-carbonylmangan ohne Verwendung des giftigen stannylierten Cyclooctadiens ermöglicht[28].



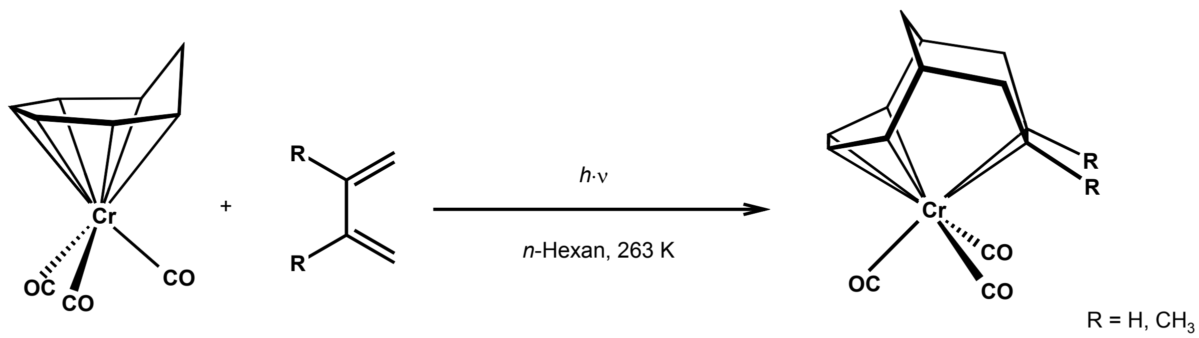

Ist ein Kohlenwasserstoff so oder auf andere Art in eine metallorganische Verbindung überführt worden, ist er nun den anfangs genannten Reaktionen zugänglich. Das Potential der koordinativen Bindung kann genutzt werden um den Kohlenwasserstoff in die gewünschte Richtung zu verändern und danach wieder vom Metall abzulösen. Liganden mit geradzahliger Koordination können z.B. durch Thermolyse des Metallkomplexes abgespalten werden[29], wobei aber Nebenreaktionen wie Oligo- oder Polymerisierungen in nicht unerheblichem

Maße stattfinden können. Schonender verläuft die Ligandabspaltung über die Verdrängung des Liganden duch Phosphite[29], Phosphine[30] oder Amine[31] oder die Oxidation des Metalls mit Hilfe von $Ce^{IV}$- und $Fe^{III}$-Salzen[20]. Ungeradzahlig koordinierte Liganden können über Hydrierungsreaktionen[32] oder Hydridabspaltungsreaktionen[33] demetalliert werden. Zur Gewinnung des Liganden aus Dienylkomplexen empfiehlt sich die Photolyse des Metallorganyls in Eisessig[34].

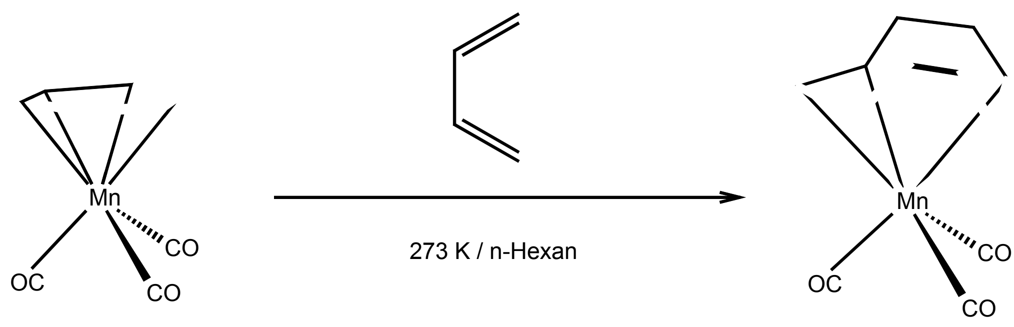
Die zwischen Anbindung und Entfernung des Metalls existierende Spezies bietet nun die Möglichkeit der π-Koordination an einen ungesättigten organischen Reaktanden anstelle eines Kohlenmonoxidmoleküls. Dies erst ermöglicht die weiteren Schritte der Reaktion, so wie z.B. die Kopplung der beiden koordinierten Kohlenwasserstoffe. Dies kann auch unter vorheriger Bildung eines Solvenskomplexes geschehen. So gelang *Pettit et al.* die erste Übergangsmetall-vermittelte [6+2]-Cycloaddition[3] eines Äquivalentes eines symmetrischen Acetylens an Tricarbonyl($\eta^4$-1,3,5-cycloheptatrien)eisen. Hierbei reagiert der durch Bestrahlung des Ausgangsmaterials in THF erzeugte Solvenskomplex in einer formalen [6+2]-Cycloaddition zu Tricarbonyl($\eta^4$-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien)eisen.




1987 berichteten *Kreiter et al.* über die erste Chrom-vermittelte formale [6+4]-Cycloaddition. Unter photochemischen Bedingungen reagiert Tricarbonyl($\eta^6$-1,3,5-cycloheptatrien)chrom mit 1,3-Dienen zu entsprechend substituierten Tricarbonyl($\eta^{4:2}$-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7-trien)chrom-Komplexen[35].

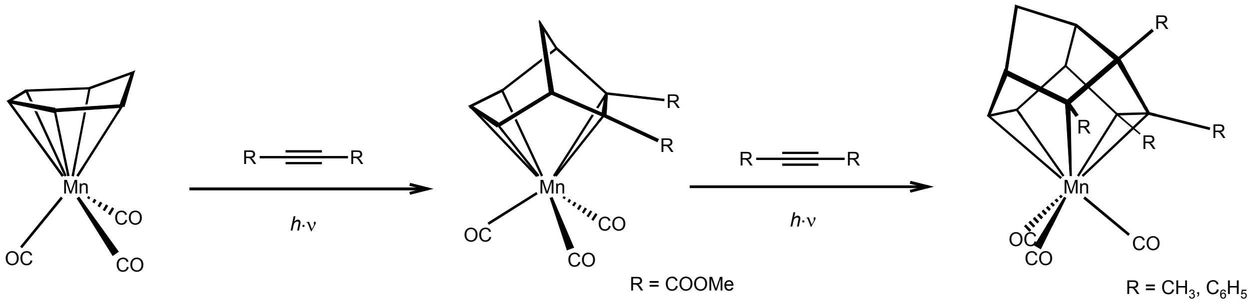



Bei obigen Bespielen handelt es sich um Komplexe von Metallen der 6. und der 8. Gruppe, welche in einkernigen Carbonylkomplexen bevorzugt ungesättigte Kohlenwasserstoffe über eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen als Liganden binden. Daneben existieren zahlreiche Metallkomplexe, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe über eine ungerade Zahl an Kohlenstoffatomen koordinierten. Präparativ sind solche Verbindungen besonders interessant, da Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Zahl von $\pi$-Elektronen ohne Koordination an ein Metall nicht existent sind und somit erst ein Zugang zu Reaktionen dieser Spezies geschaffen wird. So gelang es *Lehr* durch photochemische Reaktion von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan mit 1,3-Butadien bei 243 K in *n*-Hexan den $\eta^{3:2}$-koordinierten Dienylkomplex Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan zu erzeugen[36].

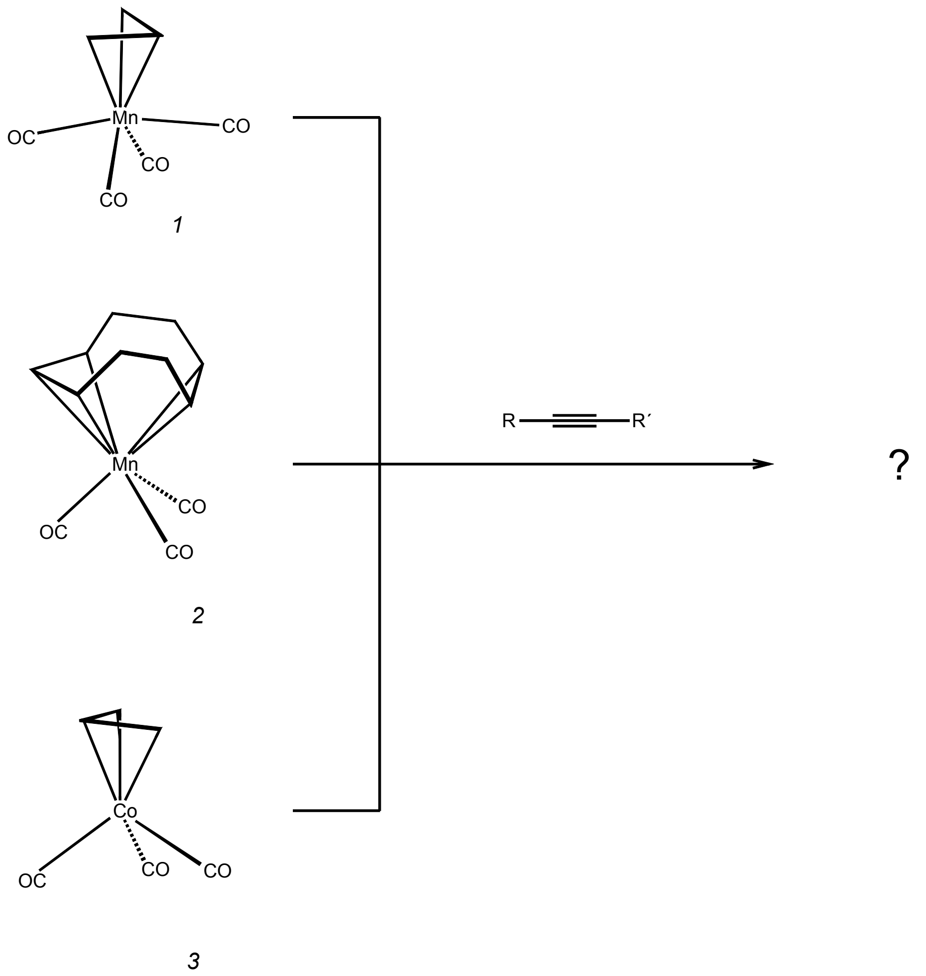



Bei den bisher aufgezeigten Reaktionen reagiert jeweils ein Äquivalent des Eduktkomplexes mit einem Äquivalent des ungesättigten Reaktionspartners. Daß metallorganische Reaktionen aber nicht immer nach Beendigung der ersten Adduktbildung abschließen zeigt die Reaktion von Tricarbonyl($\eta^5$-cyclohexadienyl)mangan mit symmetrisch substituierten Alkinen. Hierbei gelang es *Koch* in Abhängigkeit von den Substituenten der eingesetzten Alkinen ein bzw. zwei Äquivalente Alkin an des Eduktmolekül zu knüpfen. So reagiert der

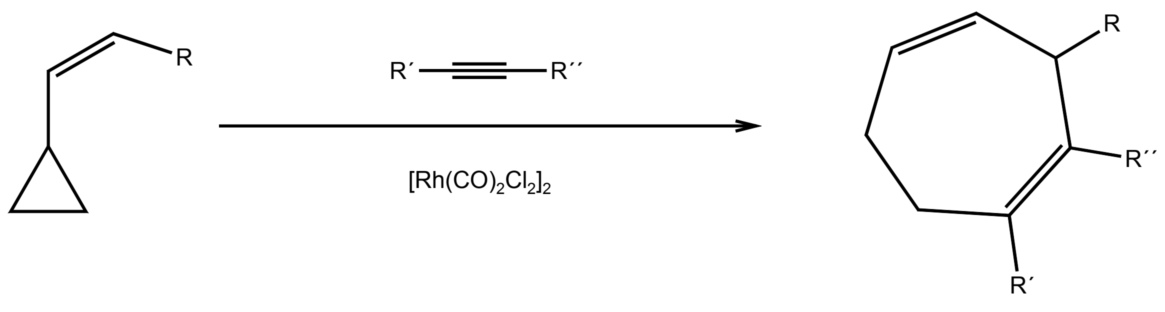
Cyclohexadienylkomplex bei Umsatz mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester selektiv in einer [5+2]-Cycloaddition zu einem Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-bicyclo[3.2.1]octa-1,5-dien-3-yl)mangan-Komplex. Bei Verwendung von Dimethyl- oder Diphenylacetylen wird das [5+2]-Cycloaddukt als Zwischenstufe durchlaufen und in einer anschließenden *homo*-[5+2]-Cycloaddition ein 2:1-Addukt gebildet[37].



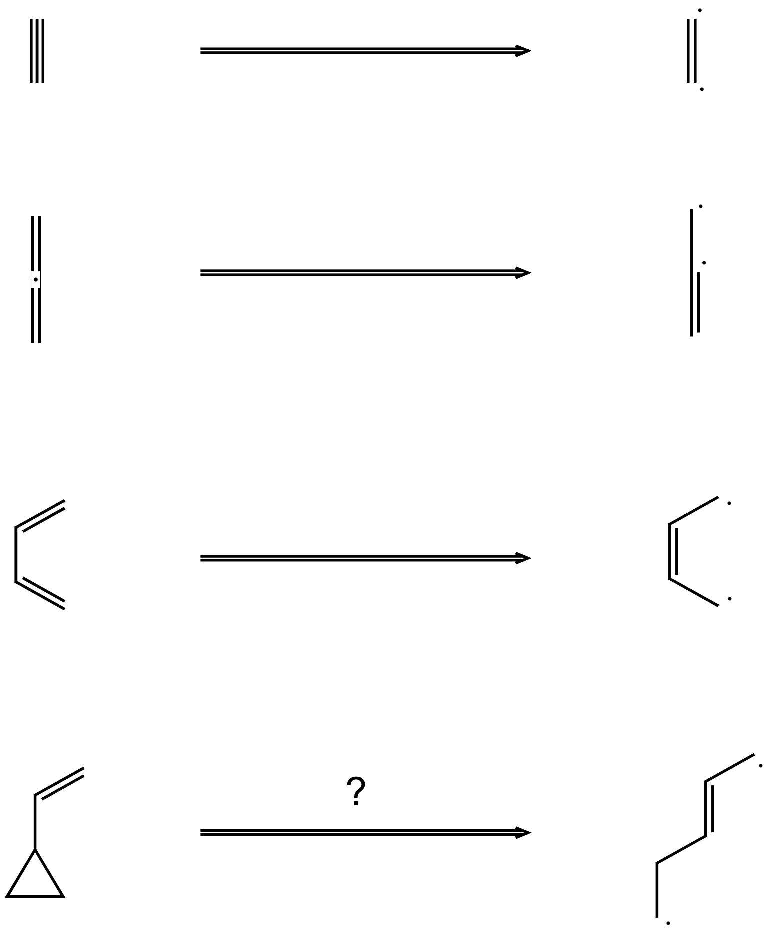

Während die Reaktivität von Manganverbindungen mit $\eta^5$-koordinierten Kohlenwasserstoff-Liganden gegenüber konjugierten[38] bzw. kumulierten Dienen[39] oder Alkinen[40] bestens erforscht ist, gibt es über das Verhalten von $\eta^3$-Enyl-Komplexen bei Umsetzungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch relativ wenig Informationen. Zwar sind an solchen Molekülen vielerart Substitutionsreaktionen[41] bekannt, aber ihre Reaktivität gegenüber Alkinen ist bislang noch unerforscht. Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan mit verschiedenen Alkinen zu untersuchen. Im $\eta^{3:2}$-gebundenen Liganden des oben erwähnten Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan liegt ebenfalls ein π-Allyl-System vor, welches ebenfalls den gleichen Reaktionen unterzogen werden sollte. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen in der Ligandsphäre von Mangan sollen mit den entsprechenden Reaktionen an Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt verglichen werden.



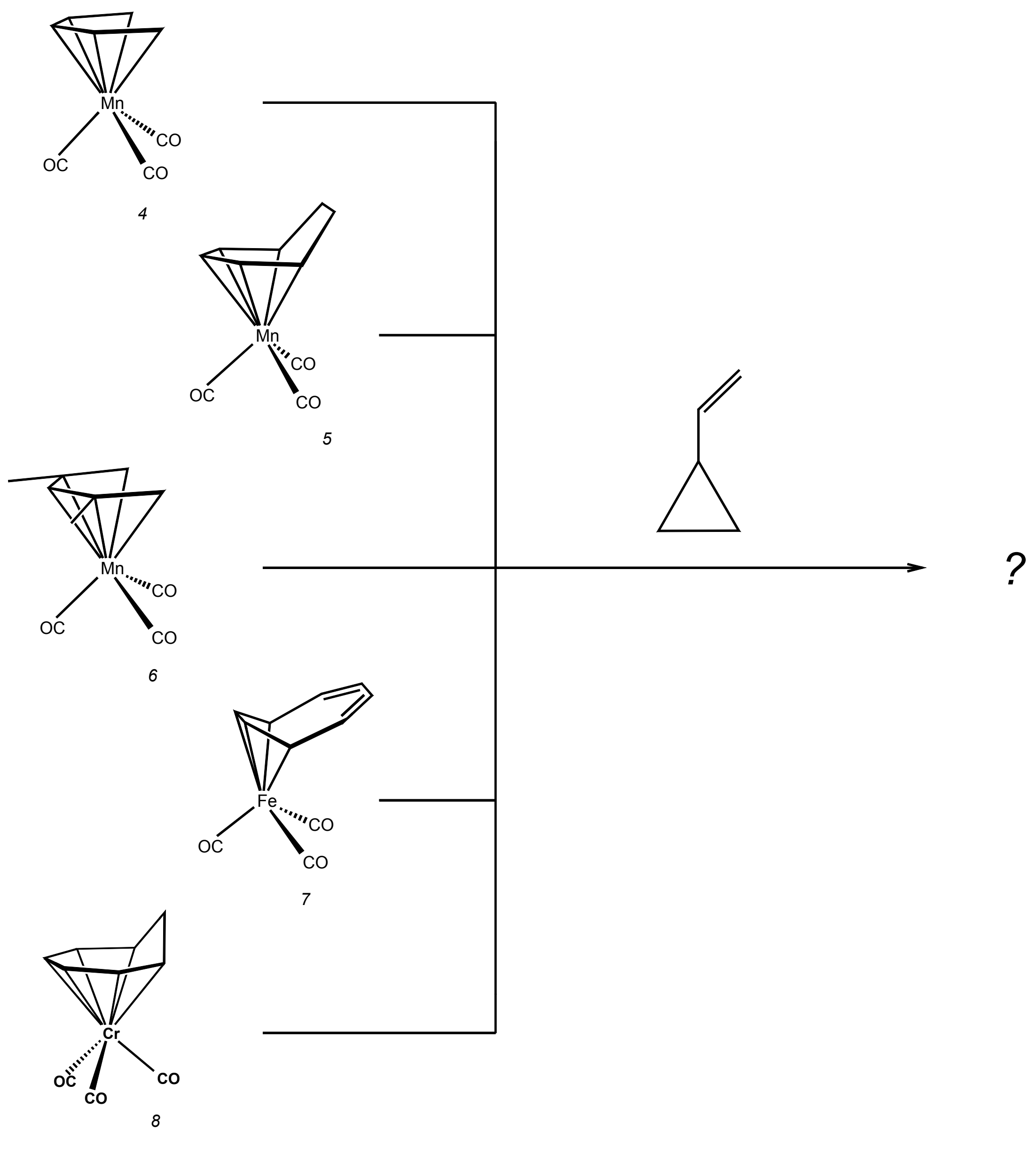

Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Reaktanden, den Dienen bzw. Alkinen, ist Vinylcyclopropan als Reaktionspartner in metallorganischen Synthesen bislang kaum eingesetzt worden. Aufgrund seiner Reaktivität ist es prädestiniert, C-C-Verknüpfungen in metallvermittelten Umsetzungen einzugehen. Zwar untersuchten *Wender et al.*[42]. bereits sein Verhalten in Rhodium-katalysierten Reaktionen mit hochsubstituierten Alkinen,




doch sind bislang keine Versuche unter photochemischen Bedingungen durchgeführt worden. Auch hier wäre die Reaktion von Vinylcyclopropan als $C_5$-Synthon zu erwarten, da es im Vergleich zu 1,3-Butadien eine zusätzliche Methylenfunktion enthält. Im folgenden werden für einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe die möglichen Bindungs-, bzw. Verknüpfungspunkte mit Hilfe zweier Punkte dargestellt, die den hypothetischen Diradikalen entsprechen, welche durch formale Homolyse einer π-Bindung resultieren.



Das Verhalten von Vinylcyclopropan soll gegenüber Metallkomplexen von elektronisch und sterisch unterschiedlichen Kohlenwasserstoff-Liganden mit gerader und ungerader Anzahl koordinierter Kohlenstoffe unter photochemischen Bedingungen näher untersucht werden.



# 2. Präparative Ergebnisse

## 2.1. Übersicht

Die Abbildungen 2.1. bis 2.3. zeigen die Produkte der Umsetzungen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) (Abb. 2.1.), Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) (Abb. 2.2.) und von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) (Abb. 2.3.) mit Alkinen, THF und Kohlenmonoxid.

Abb. 2.1.:

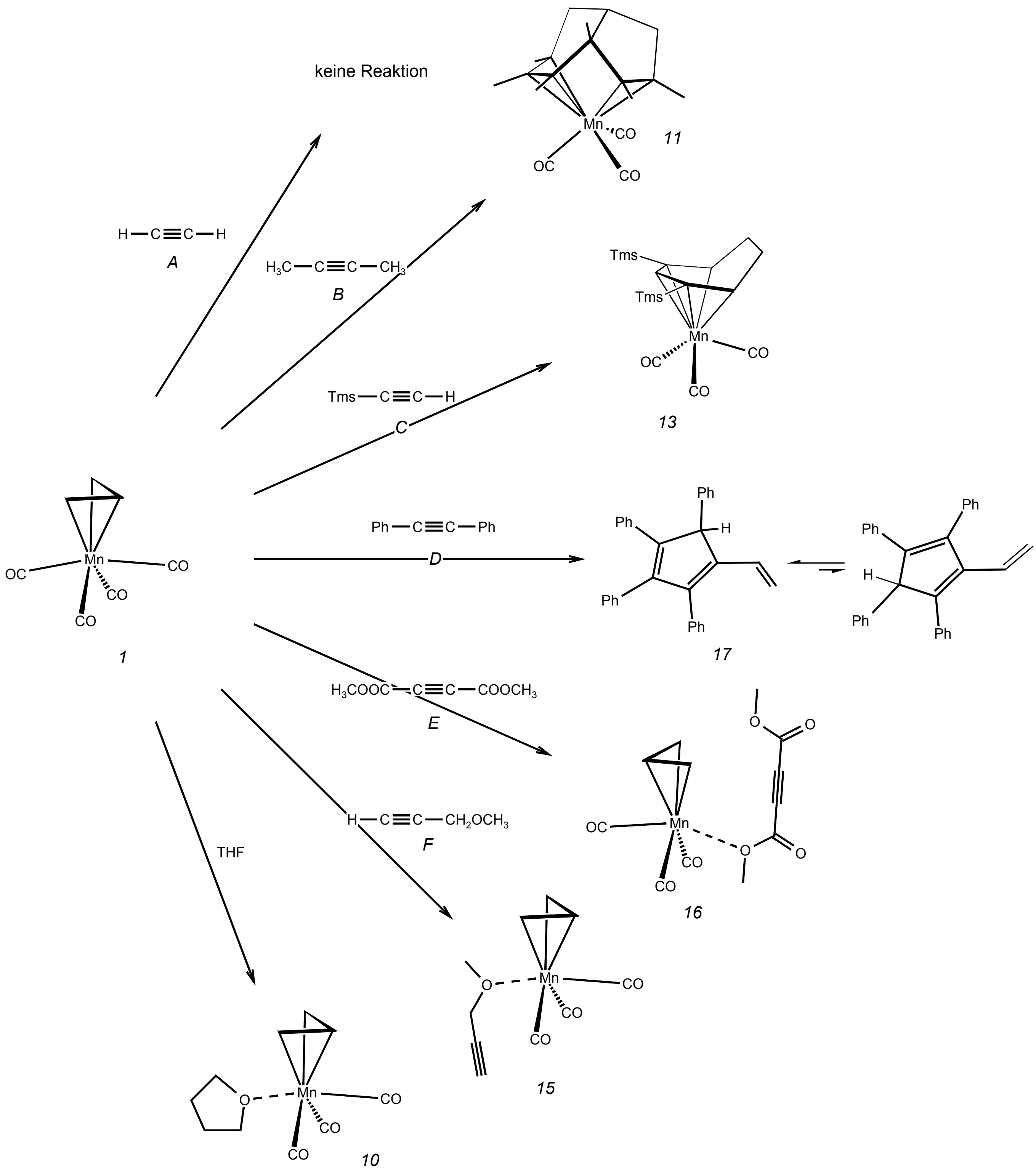


Abb. 2.2:

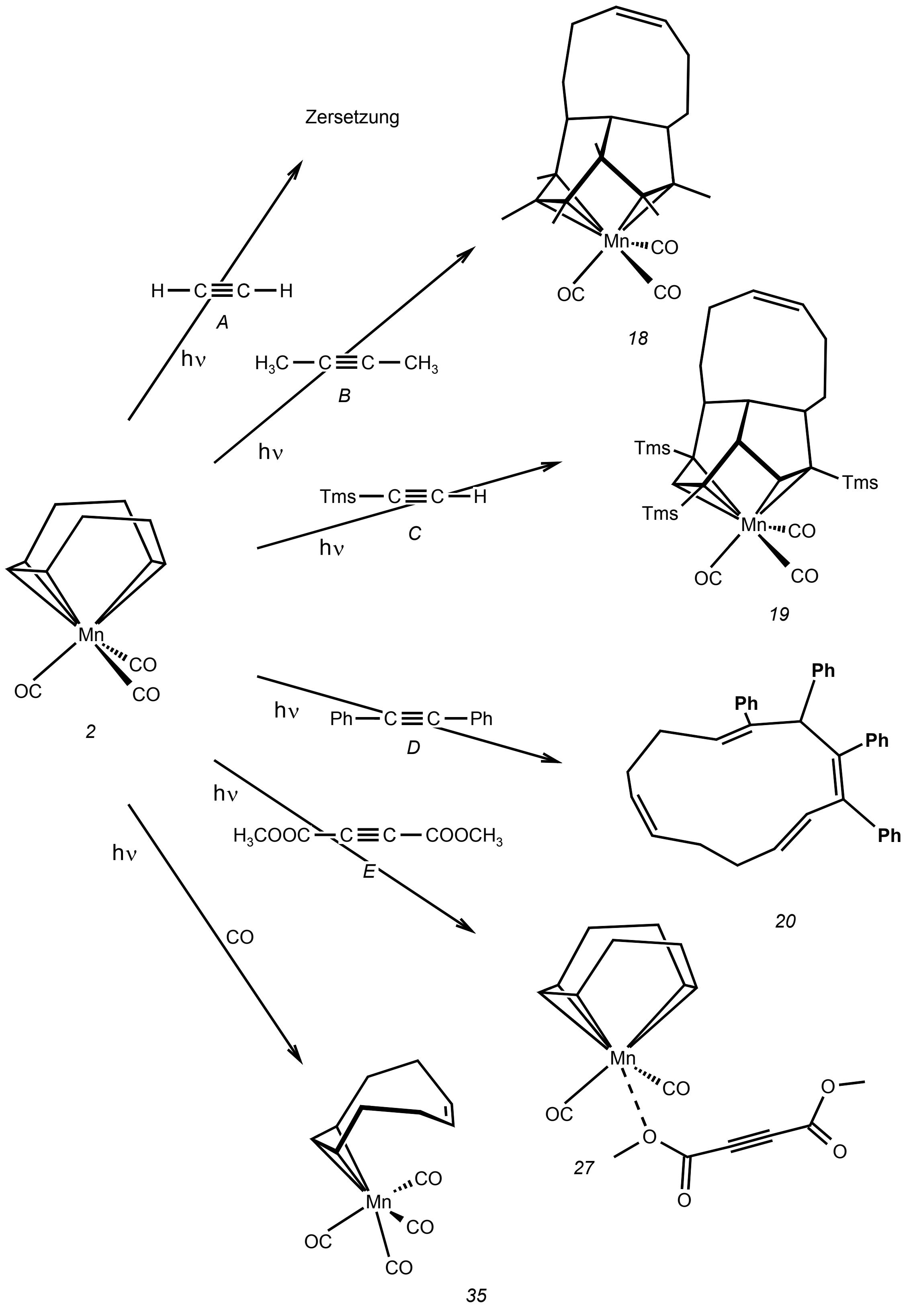

Zersetzung
H—C≡C—H
A
hν
$H_3C$—C≡C—$CH_3$
B
hν
Tms—C≡C—H
C
hν
Ph—C≡C—Ph
D
hν
hν
$H_3COOC$—C≡C—$COOCH_3$
E
hν
CO
Mn
CO
OC
CO
2
18
Tms
19
Ph
20
27
35

Abb. 2.3.:

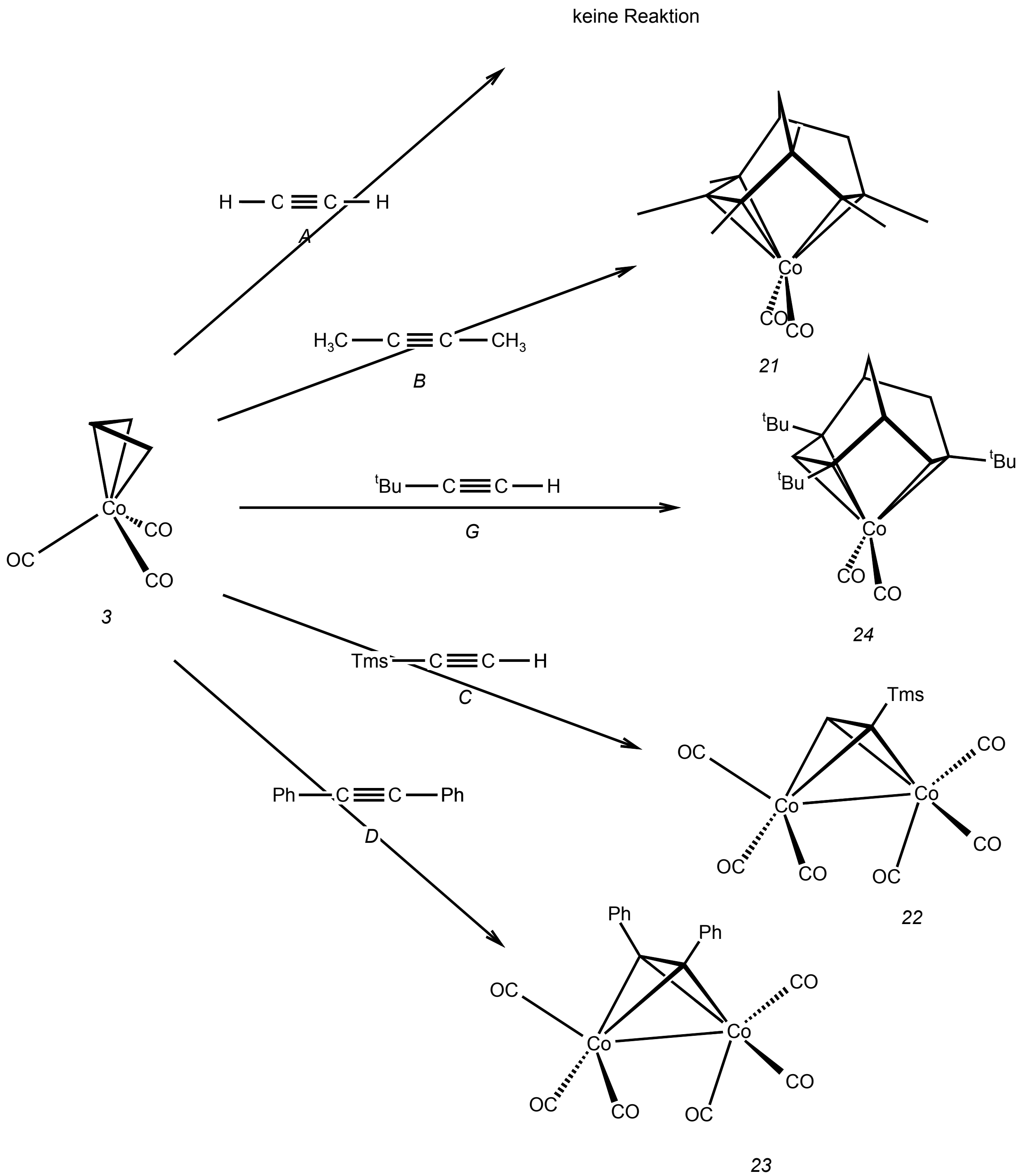
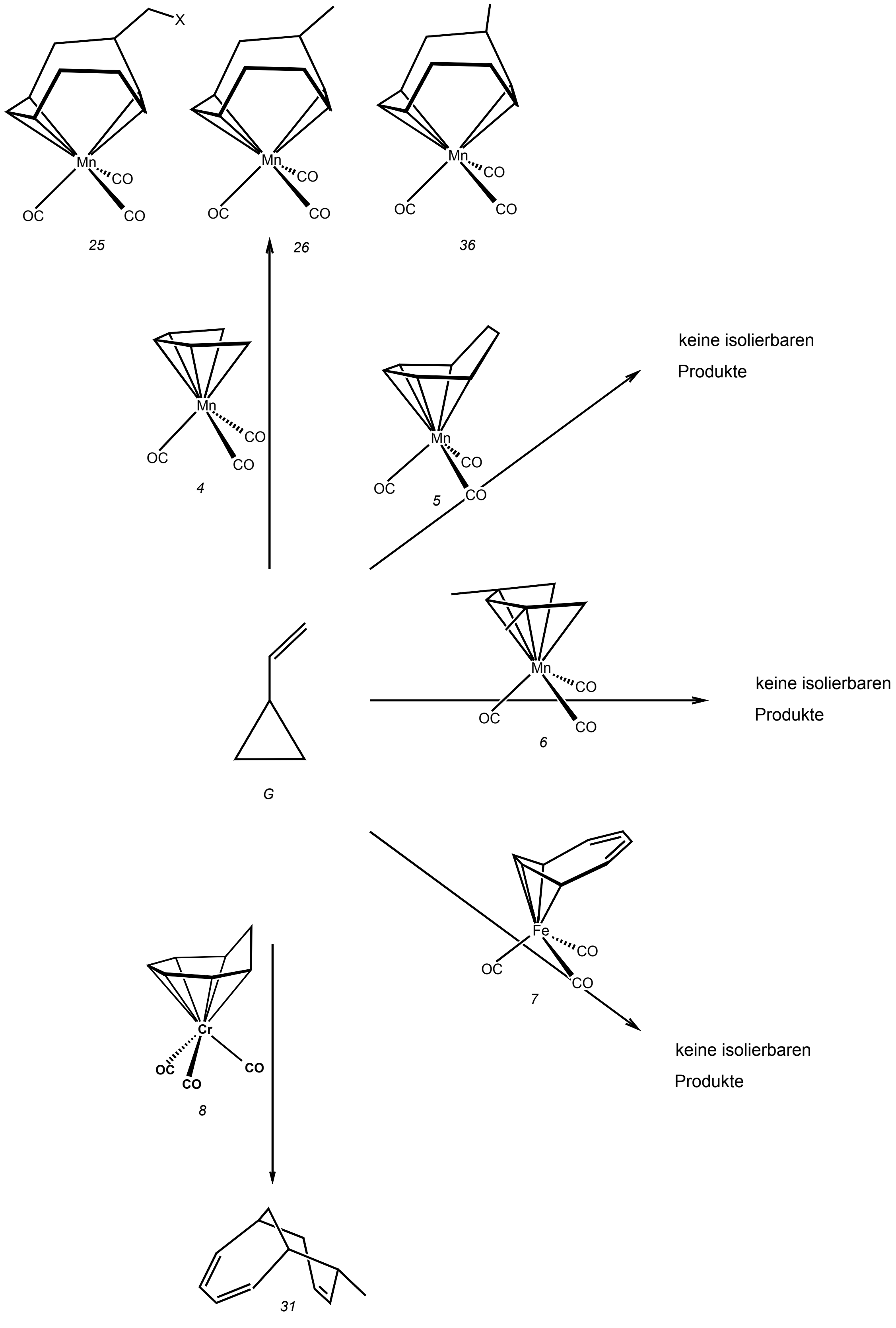

keine Reaktion
H—C≡C—H
A
H3C—C≡C—CH3
B
tBu—C≡C—H
G
Tms—C≡C—H
C
Ph—C≡C—Ph
D
Co
CO
OC
3
21
24
22
23
tBu
Tms
Ph

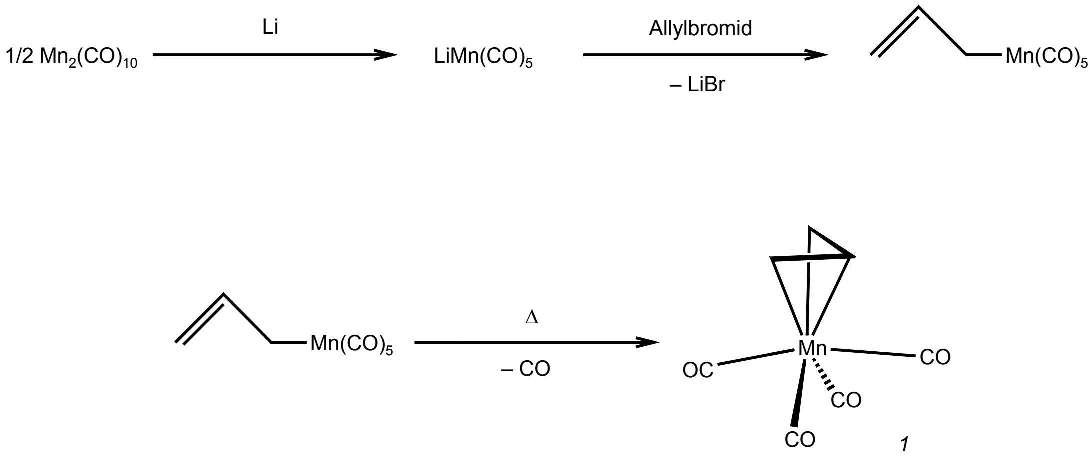
Abbildung 2.4. zeigt die Produkte der Reaktionen von Vinylcyclopropan (G) mit Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4), Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethylpentadienyl)mangan (6), Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)mangan (5), Tricarbonyl($\eta^4$-cycloocta-1,3,5,7-tetraen)eisen (7) und Tricarbonyl($\eta^6$-cyclohepta-1,3,5-trien)chrom (8).

Abb. 2.4.:



## 2.2. Synthese der Edukte

Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) wird in einer dreistufigen Reaktion, ausgehend von Decacarbonyl-dimangan hergestellt[43]. Im ersten Schritt wird aus Dekacarbonyldimangan mit Lithium unter Spaltung der Mangan-Mangan-Bindung Lithium-pentacarbonylmanganat gebildet, welches mit dem Allylbromid zuerst Pentacarbonyl($\eta^1$-allyl)mangan bildet. Dieses spaltet bei Zufuhr von thermischer Energie ein Äquivalent Kohlenmonoxid ab und ergibt Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1).




1

Analog zu diesem Syntheseweg wird auch Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)cobalt (3) synthetisiert. Hierbei wird Octacarbonyl-dicobalt zuerst mit Lithium und anschließend mit Allylbromid umgesetzt. Die Carbonylabspaltung findet hier schon spontan bei Raumtemperatur statt.

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) wird bei 243 K, ausgehend von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) durch Bestrahlung in Gegenwart von 1,3-Butadien gewonnen[36].

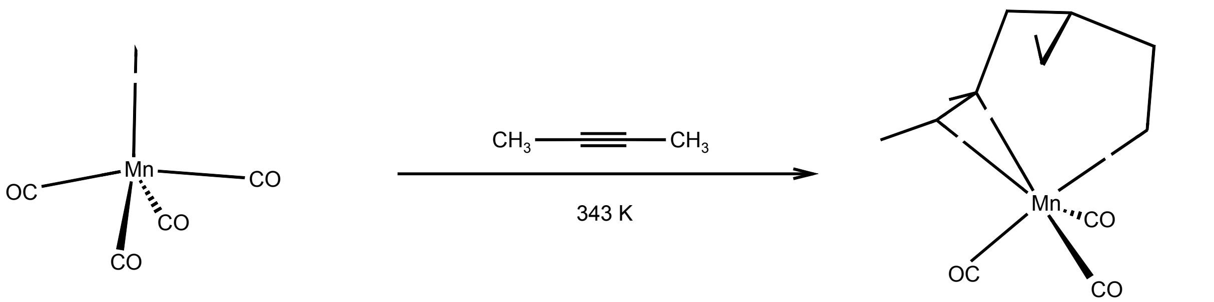
## 2.3. Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1)

### 2.3.1. Thermische Reaktionen von 1 mit Acetylen (A)

Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und Acetylen (A) wurden im Druckschlenkrohr in *n*-Hexan auf 353 K. Nach jeweils 24 Stunden wurde ein IR-Spektrum der Schwingungsbanden der Carbonylliganden aufgenommen. Die Bandenstruktur zeigte nach drei Tagen trotz sukzessiver Erhöhung der Temperatur bis auf 385 K keinerlei Veränderung. Außer dem Ausgangskomplex 1 konnten keinerlei neu gebildete Verbindungen isoliert und auch nur ein geringes Maß an Zersetzung festgestellt werden.

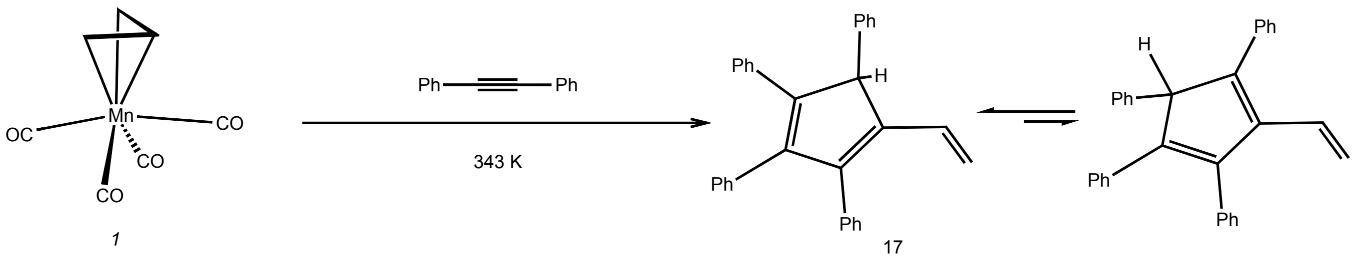
### 2.3.2. Thermische Reaktionen von 1 mit Alkinen

Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) wurde bei 343 K in *n*-Hexan mit den Alkinen 2-Butin (B), Trimethylsilylacetylen (C), Diphenylacetylen (D), Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) und 3-Methoxy-1-propin (F) umgesetzt. Die Reaktionen verliefen im Allgemeinen sehr schnell und dauerten zwischen 30 und 105 Minuten. Die Reaktionszeit für die Umsetzung mit D betrug allerdings 60 Stunden. Die Farbe der Lösungen änderte sich von goldgelb nach dunkelbraun oder rot. Für die Umsetzungen mit B und D war aufgrund der geringeren Löslichkeit der Produkte nur ein Rückgang der Eduktbanden bei der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle zu erkennen.
Aus dem Reaktionsgemisch von 1 mit B wurde nach säulen- und HPL-chromatographischer Aufarbeitung Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11) erhalten.




1 11

Bei Umsatz von 1 mit D kann nach säulenchromatographischer Aufarbeitung eine Fraktion erhalten werden, die im IR-Spektrum das typische Absorptionsmuster eines Tricarbonylkomplexes zeigt. Nach HPL-chromatographischer Reinigung wurde allerdings neben Zersetzungsprodukten nur noch der metallfreie Kohlenwasserstoff 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17) isoliert.




Wird 1 mit Trimethylsilylacetylen (C) umgesetzt, so verifiziert das IR-Kontrollspektrum nach 60 Minuten eine fast vollständige Umsetzung. Die Intensität der Produktbanden war bei weitem geringer als die des Eduktes, da die entstandenen Verbindungen schwerer löslich waren. Es entstand neben einer Vielzahl in geringen Ausbeuten anfallenden 1:2- und 1:3-Addukten Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13), welches nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung isoliert werden konnte.

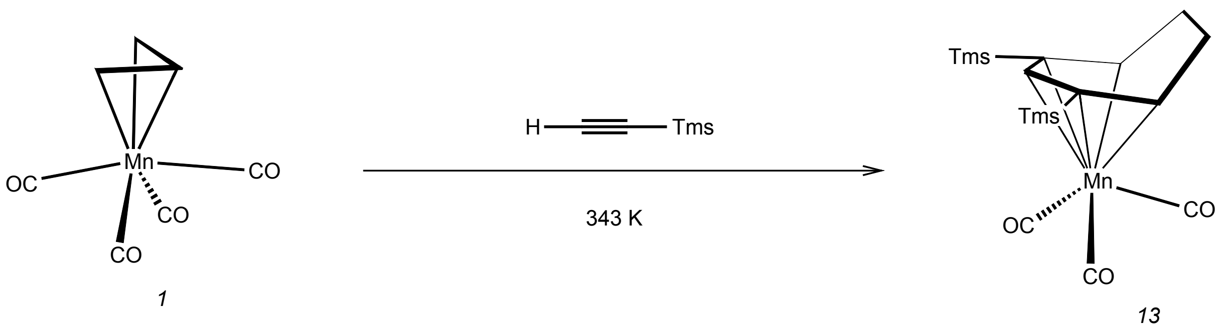
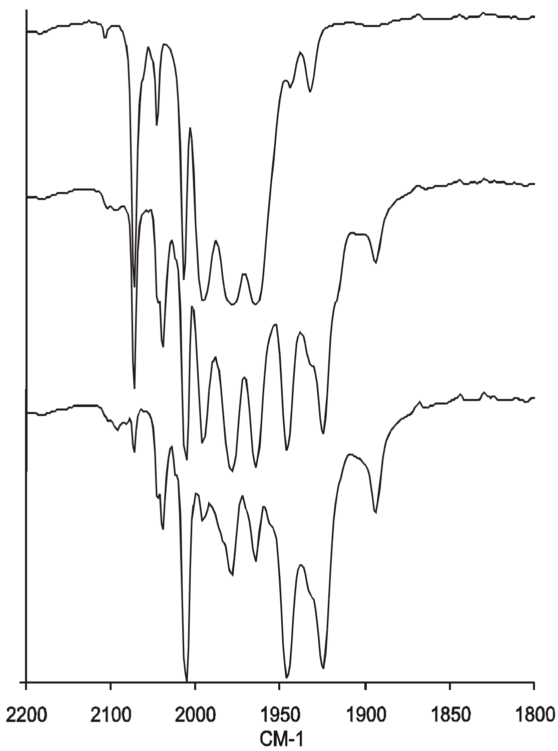
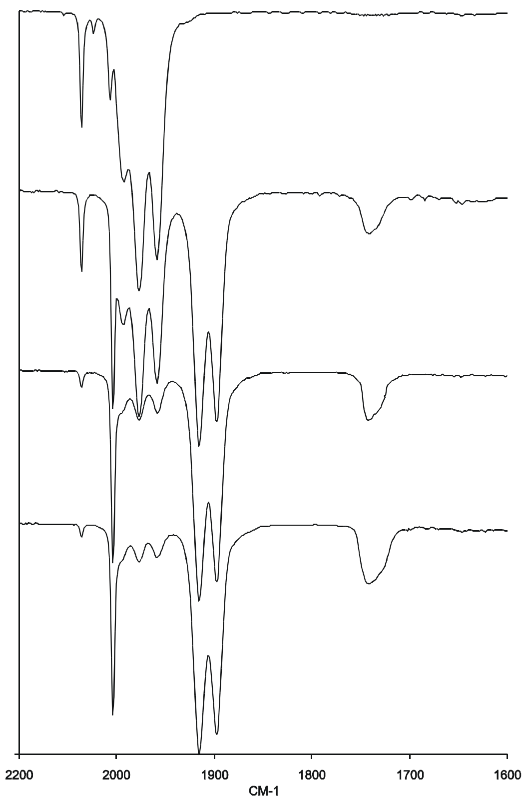


Abb. 2.5.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der thermischen Umsetzung von Tetracarbonyl-η$^3$-allyl-mangan (1) mit Trimethylsilyl-acetylen (C) bei Beginn der Reaktion, nach 30 und 60 Minuten.

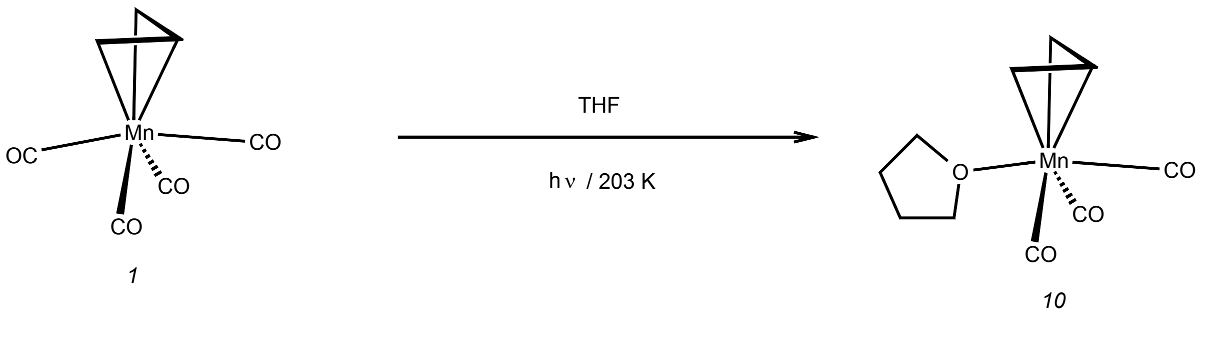



Wird Tetracarbonyl(η$^3$-allyl)mangan (1) mit Sauerstoff-Donorliganden wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) oder 3-Methoxy-1-propin (F) umgesetzt, ändert die klare, goldgelbe Lösung im Verlauf der Reaktion die Farbe nach intensiv rot. Die tiefroten Hauptprodukte der Reaktionen konnten zwar säulenchromatographisch abgetrennt, jedoch aufgrund stetigen Zerfalls nicht analytisch rein erhalten werden. Die IR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen in beiden Fällen die Entstehung einer Tricarbonylverbindung sowie eine breite Bande zwischen 1700 und 1750 cm$^{-1}$. Die neu entstandenen Banden sind gegenüber der Ausgangsverbindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf die Koordination von Sauerstoff schließen läßt. In Abbildung 2.1. werden hierfür die Verbindungen Tricarbonyl(η$^3$-allyl)(Acetylendicarbonsäuredimethylester)mangan (16) und Tricarbonyl(η$^3$-allyl)(3-Methoxy-1-propin)mangan (15) vorgeschlagen.

Abb. 2.6.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der thermischen Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) bei Beginn der Reaktion, nach 15, 30 und 45 Minuten.

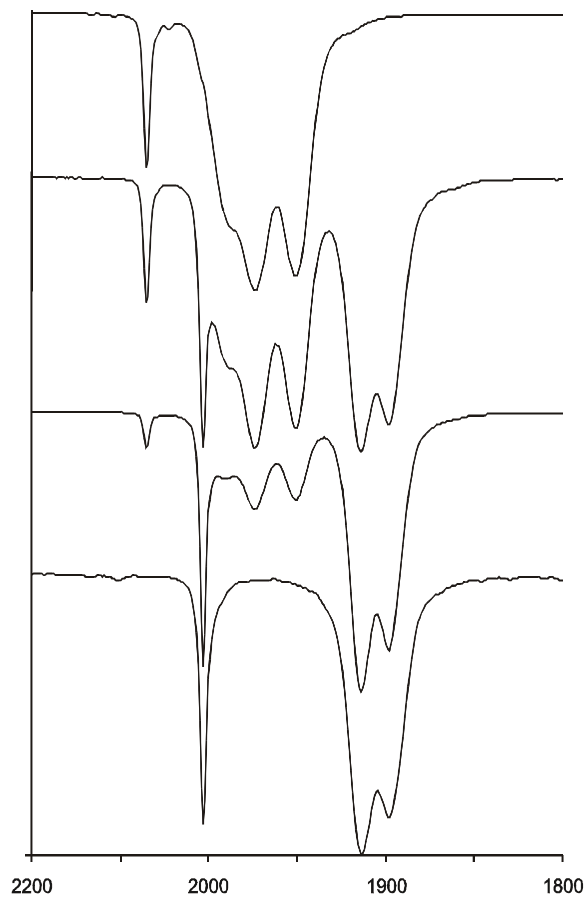



### 2.3.3. Photochemische Umsetzung von (1) mit Tetrahydofuran




Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) wurde bei 203 K in Tetrahydrofuran mit UV-Licht bestrahlt. Bereits nach 15 Minuten waren bei der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle nahezu keine Schwingungsbanden der Ausgangsverbindung (1) mehr erkennbar, wohingegen Banden eines Tricarbonylkomplexes angewachsen waren. Die Reaktion wurde daraufhin beendet und das Lösungsmittel entfernt. Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)(tetrahydrofuran)mangan (10) bleibt als öliger Rückstand zurück.

Abb. 2.10.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Bestrahlung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)-mangan (1) in Tetrahydrofuran vor Beginn der Reaktion und nach 5, 10 und 15 Minuten.



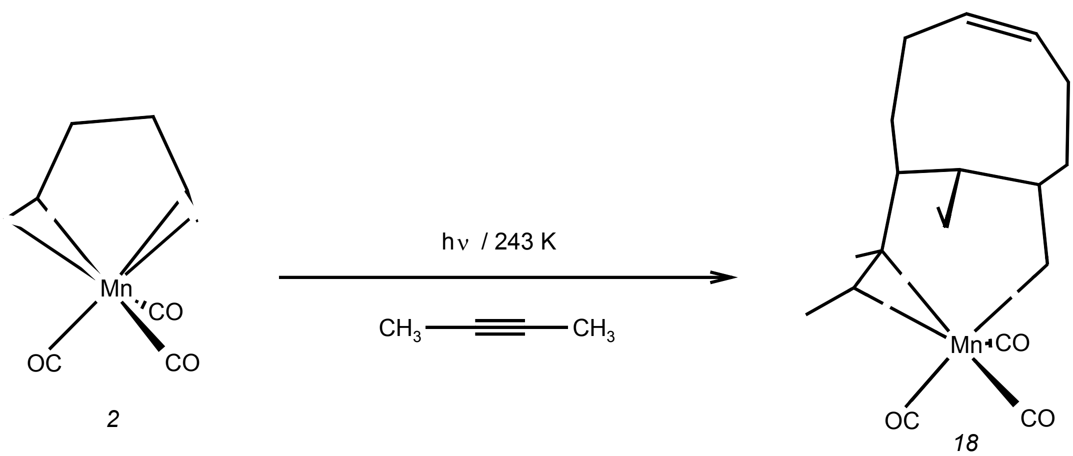

2.4. Reaktionen von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl))mangan (2)

2.4.1. Photochemische Umsetzung von (2) mit Acetylen (A)

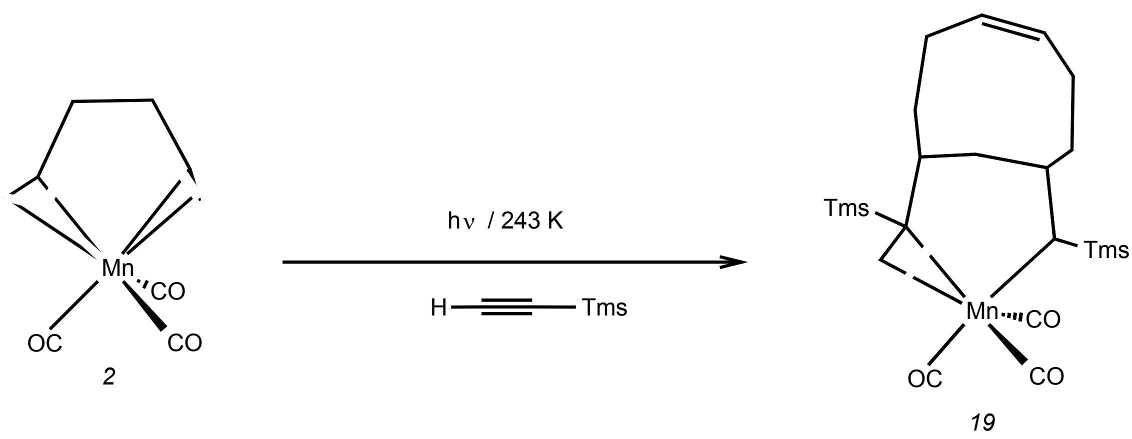
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) wurde bei 238 K in *n*-Pentan in Gegenwart von Acetylen (A) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 30 Minuten abgebrochen, da im IR-Reaktionskontrollspektrum keinerlei CO-Schwingungsbanden mehr zu erkennen waren. Die vorher fahlgelbe Reaktionslösung war nun braun, und es hatte sich ein ebenfalls brauner Bodensatz gebildet. Es konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden.

### 2.4.2. Photochemische Umsetzungen von 2 mit Alkinen

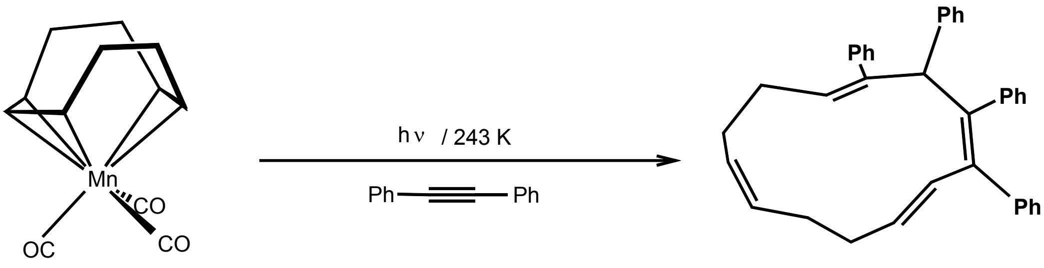
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) wurde bei 243 K in *n*-Pentan in Gegenwart von ausgewählten Alkinen mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionen wurden im Falle der Umsetzungen mit 2-Butin (B) und Trimethylsilyl-acetylen (C) nach 60 Minuten, im Falle der Umsetzung mit Diphenylacetylen (D) nach 70 Minuten abgebrochen, da die Schwingungsbanden der Ausgangsverbindung in den Reaktionskontrollspektren nicht weiter abnahmen. Die vor Beginn der Reaktionen fahlgelben Lösungen waren danach intensiver gelb. Bei der Umsetzung mit 2-Butin konnte nach säulen- und HPL-chromatographischer Aufarbeitung Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.$0^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18)isoliert werden. Ein für die Röntgenbeugung geeigneter Einkristall konnte erhalten werden.




Auch bei der Reaktion mit Trimethylsilyl-acetylen (C) konnte nach gleicher Aufarbeitung das 1:3-Addukt Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo[6.6.1.$0^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19) isoliert werden, allerdings in sehr kleinen Ausbeuten.



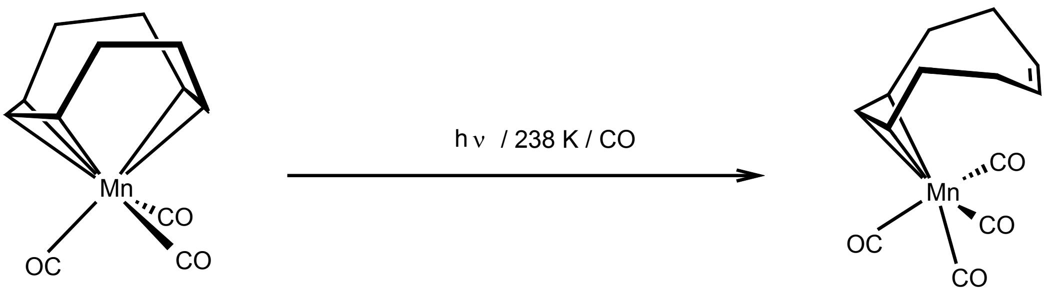
Wird Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) unter eben diesen Bedingungen mit D umgesetzt, enthält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung eine Fraktion einen Tricarbonyl-Komplex, der IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Nach HPL-chromatographischer Reinigung wurde aus der selben Fraktion lediglich der Kohlenwasserstoff *E*,*Z*,*Z*,*Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) isoliert.




2 20

Bei der Bestrahlung von 2 in Gegenwart des Sauerstoff-Donorliganden Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) findet man das gleiche Verhalten wie beim Allylkomplex. Die Reaktion wurde nach 30 Minuten abgebrochen, da die Banden der Ausgangsverbindung (2) im IR-Spektrum nahezu vollständig verschwunden waren. Die vorher fahlgelbe Reaktionslösung war nun intensiv rot. Das tiefrote Hauptprodukt konnte zwar säulenchromatographisch abgetrennt werden, wurde jedoch aufgrund stetigen Zerfalls nicht in analytischer Reinheit erhalten. Das IR-Spektrum zeigt einen Tricarbonylkomplex. In Abbildung 2.2. wird hierfür die Verbindung Tricarbonyl($\eta^{3}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)(acetylendicarbonsäuredimethylester)mangan (27) vorgeschlagen.

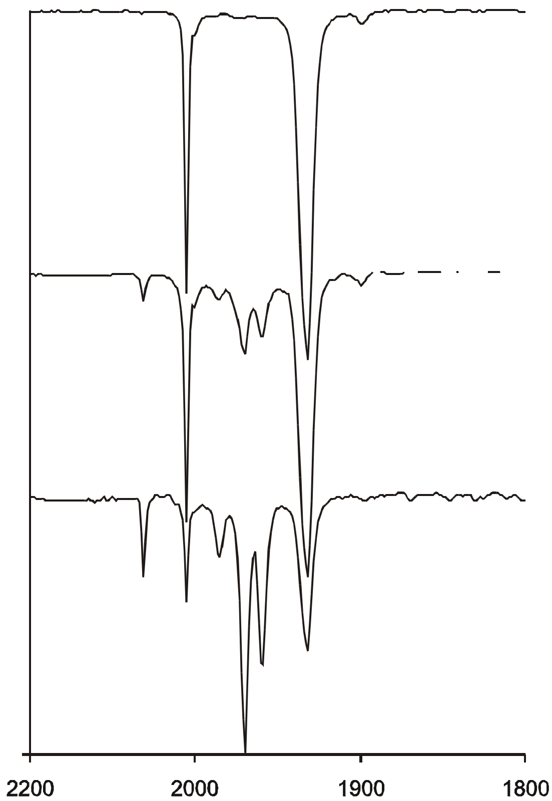
### 2.4.3. Bestrahlung von (2) in Gegenwart von Kohlenmonoxid (G)




2 35

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) wurde bei 238 K in *n*-Pentan bei gleichzeitiger Einleitung von Kohlenmonoxid (G) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 60 Minuten abgebrochen, da das Verhältnis der Banden von Edukt 2 und Tetracarbonyl($\eta^3$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (35) sich nicht weiter zugunsten des Produktes verändern ließ. Die vorher fahlgelbe Reaktionslösung war intensiv gelb. Die Tetracarbonylverbindung konnte zwar säulenchromatographisch abgetrennt werden, aber verliert stetig Kohlenmonoxid unter Rückbildung des Eduktes 2.

Abb. 2.16.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Bestrahlung von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in Gegenwart von Kohlenmonoxid (G) bei Beginn der Reaktion, nach 20, 40 und 60 Minuten.



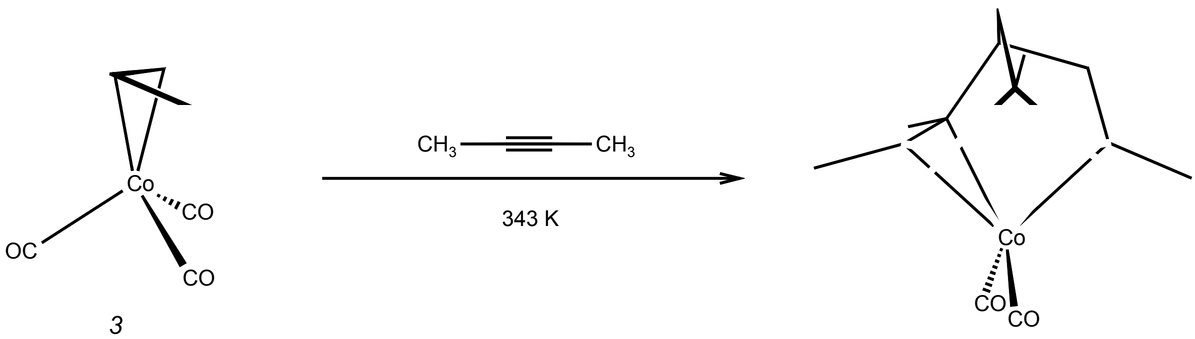

## 2.5. Reaktionen von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3)

### 2.5.1. Thermische Reaktion von (3) mit Acetylen (A)

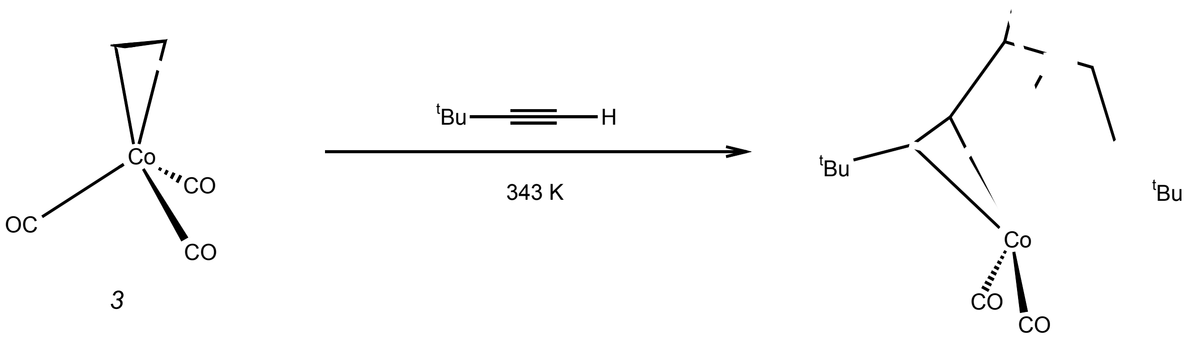
Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) wurde im Druckschlenkrohr bei 353 - 385 K in *n*-Hexan mit A umgesetzt. Nach jeweils 24 Stunden wurde der Fortgang der Reaktion anhand der IR-Schwingungsbanden der Carbonylliganden kontrolliert. Die Bandenstruktur zeigte nach drei Tagen trotz sukzessiver Erhöhung der Temperatur keinerlei Veränderung. Die tiefgrüne Reaktionslösung veränderte ihre Farbe nicht. Es konnten keine definierten Reaktionsprodukte gefunden werden.

## 2.5.2. Thermische Reaktionen von (3) mit Alkinen

Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) wurde bei 343 K in *n*-Hexan mit ausgewählten Alkinen umgesetzt. Bei den Umsetzungen mit 2-Butin (B) und Trimethylsilylacetylen (C) wurden die Reaktionen jeweils nach 45 Minuten abgebrochen, als keine weiteren Veränderungen der Bandenstruktur im IR-Spektrum der Reaktionsmischung zu verzeichnen war. Da die entstehenden Produkte nur in sehr geringem Maße in Lösung blieben, konnte lediglich ein Rückgang der Eduktbanden beobachtet werden. Die entstandenen Verbindungen, Dicarbonyl($^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo-[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) und Dicarbonyl($^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo-[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24) wurden mittels Säulenchromatographie gereinigt und nach Entfernen des Lösungsmittels kristallin isoliert.

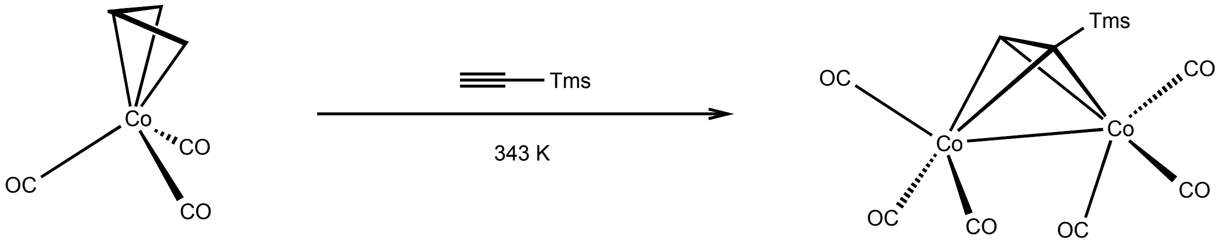



3 21




3 24

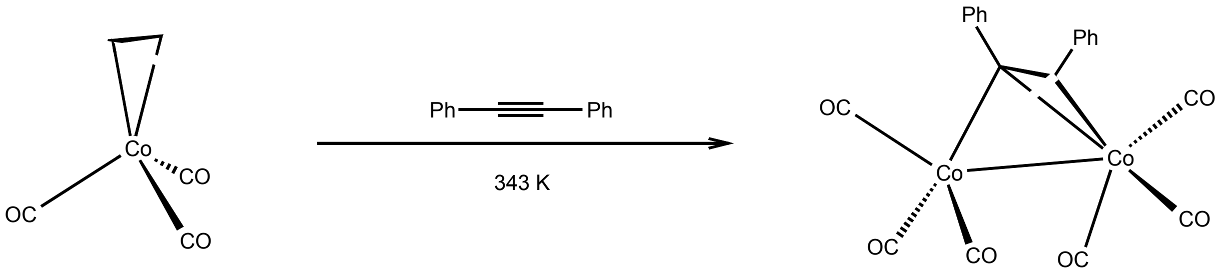
Wird Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) unter obigen Bedingungen mit Trimethylsilylacetylen (C) oder Diphenylacetylen (D) umgesetzt, so verfärbt sich bereits nach wenigen Minuten die Lösung über braun nach tiefschwarz. Im IR-Spektrum wird das Auftreten neuer Schwingungsbanden beobachtet. Die Umsetzung mit D ist nach 60 min und mit C bereits nach 15 min beendet. Die Produkte wurden säulenchromatographisch gereinigt. In beiden Fällen zeigen die entstandenen Verbindungen im IR-Spektrum eine komplexe Bandenstruktur. Es handelt sich bei dem Produkt der Reaktion mit Trimethylsilyl-acetylen (C) um das zweikernige Hexacarbonyl-(μ-$\eta^{2:2}$-trimethylsilylethin)dikobalt(*Co*-*Co*) (22).




3

22

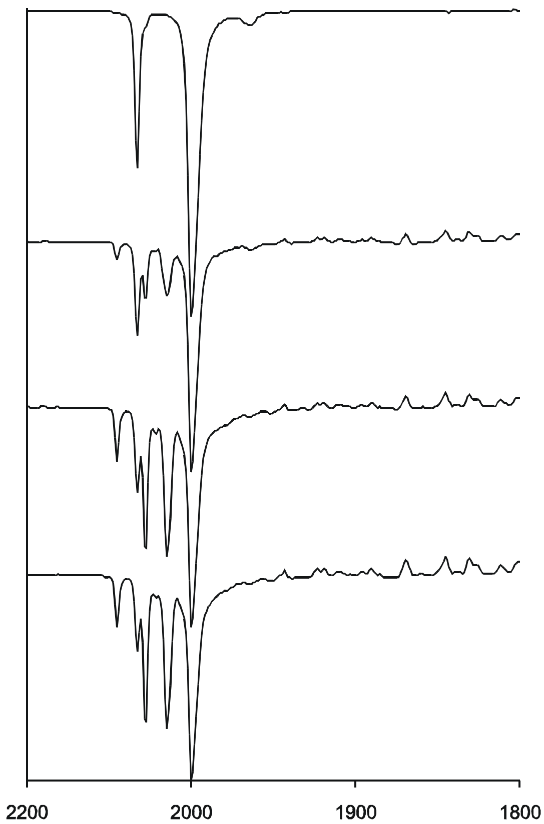
Die Umsetzung mit Diphenylacetylen (D) liefert in hohen Ausbeuten den schwerlöslichen Zweikernkomplex Hexacarbonyl(μ–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt(*Co*-*Co*) (23).




3

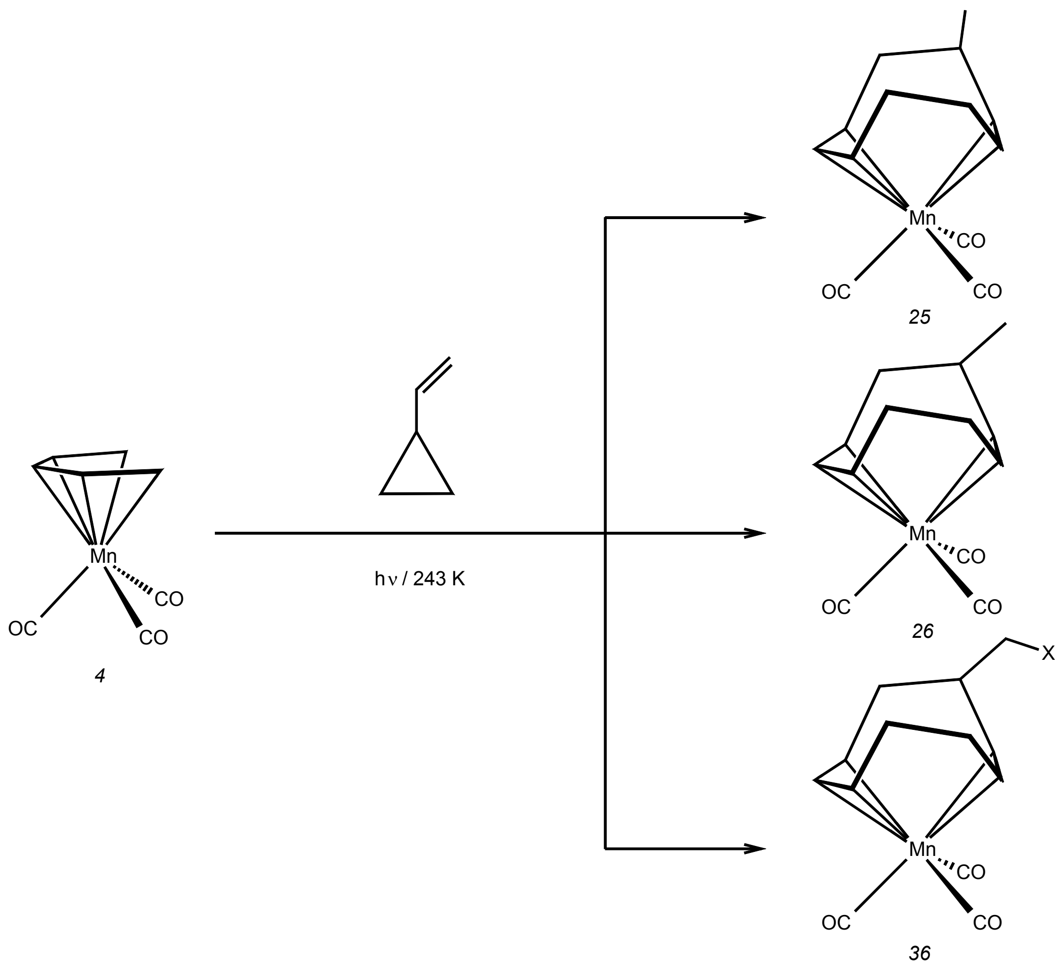
23

Abb. 2.20.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der thermischen Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Diphenylacetylen (D) bei Beginn der Reaktion, 20, 40 und nach 60 Minuten.



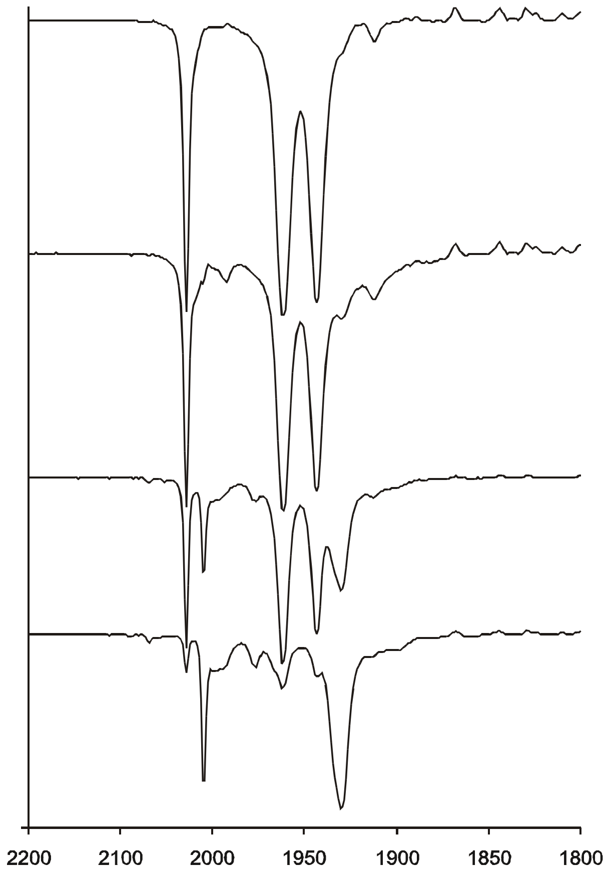
## 2.6. Reaktionen mit Vinylcyclopropan (G)

### 2.6.1. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) mit Vinylcyclopropan (G)




Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) wurde bei 243 K in *n*-Pentan in Gegenwart von Vinylcyclopropan (G) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 60 Minuten abgebrochen, da die IR-Kontrollspektren keine weitere Zunahme der Intensität der Produktbanden zeigten. Die vor der Reaktion gelbe Lösung war danach sandfarben. Es konnten nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung drei Tricarbonylkomplexe isoliert werden. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*endo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*exo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26) waren auch mittels HPLC nicht auftrennbar. Eine weitere Fraktion ergab den Komplex 36, welcher bezüglich des Substituenten „X" nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

Abb. 2.21.: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Bestrahlung von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) mit Vinylcyclopropan (G) zu Beginn der Reaktion, 15, 30 und nach 60 Minuten.



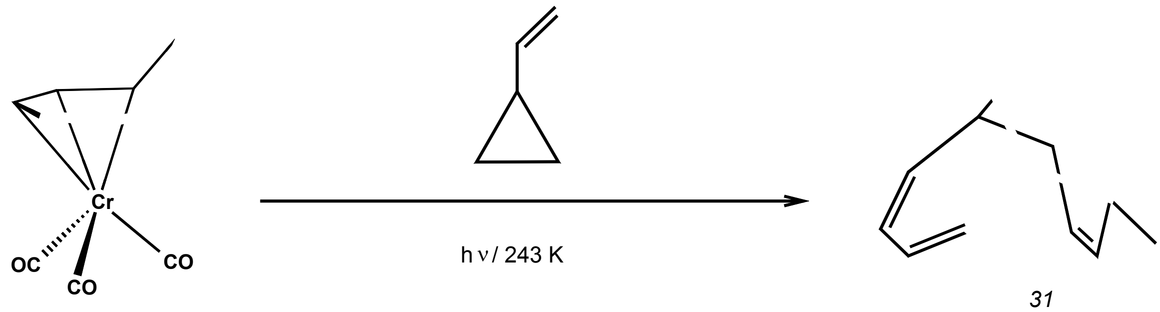

### 2.6.2. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)mangan (5) und Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6) mit Vinylcyclopropan (G)

Die Komplexe 5 und 6 wurden jeweils bei 243 K in *n*-Pentan in Gegenwart von Vinylcyclopropan (G) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionen wurde nach 45, respektive 30 Minuten abgebrochen, da im IR-Reaktionskontrollspektrum keine Veränderung der Bandenstruktur mehr erkennbar war. In beiden Fällen konnte eine Verarmung der Lösung an den jeweiligen Edukten beobachtet werden. Es fielen große Mengen an schwerlöslichen Zersetzungsprodukten an, die nicht weiter charakterisiert werden konnten.

### 2.6.3. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) mit Vinylcyclopropan (G)

Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) wurde bei 243 K in *n*-Pentan in Gegenwart von Vinylcyclopropan (G) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 75 Minuten abgebrochen, da im IR-Reaktionskontrollspektrum keine wesentlichen Veränderungen mehr festzustellen waren. Zwar konnte IR-spektroskopisch die Entstehung von Produkten beobachtet werden, doch lieferte die säulenchromatographische Aufarbeitung keine isolierbaren Produkte.

### 2.6.4. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)chrom (8) mit Vinylcyclopropan (G)




*8* *31*

Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)chrom (8) wurde bei 243 K in *n*-Pentan in Gegenwart von Vinylcyclopropan (G) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 60 Minuten beendet, da im IR-Reaktionskontrollspektrum nahezu keine IR-Banden der Ausgangsverbindung mehr zu erkennen waren. Die Reaktionslösung verfärbte sich während der Reaktion von intensiv rot nach orange. Nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung konnte der Kohlenwasserstoff 7-Methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31) mit äquatorial angeordneter Methylgruppe isoliert werden. In geringem Maße enthält das Präparat noch das Isomer mit axial angeordneter Methylgruppe, welches auch mittels HPLC nicht vollständig abgetrennt werden konnte.

# 3. Spektroskopische Ergebnisse

## 3.1. Infrarotspektroskopie

Um Reaktionsverläufe bei Umsetzung von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen zu verfolgen, bietet es sich an, in geeigneten Intervallen Infrarotspektren im Bereich der CO-Streckschwingungen, zwischen 2200 und 1600 $cm^{-1}$, aufzunehmen. Aus der Anzahl, der Intensität und der Lage der Absorptionsbanden lassen sich erste Erkenntnisse über die Struktur der Reaktionsprodukte gewinnen[44]. Die Wellenzahl, bei der die einzelnen CO-Liganden zur Schwingung angeregt werden, gibt Informationen über die Ladungsdichte am Zentralmetall, die Anzahl und Intensität erlaubt Rückschlüsse auf die Anordnung im Koordinationspolyeder[45]. IR-Banden von terminalen CO-Liganden sind im Bereich zwischen 2100 und 1900 $cm^{-1}$ zu erwarten, die von verbrückenden CO-Liganden zwischen 1850 und 1600 $cm^{-1}$.

### 3.1.1. Dicarbonylkomplexe

Die strukturähnlichen Verbindungen Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicyclo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) und Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicyclo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24) zeigen im νCO-Bereich terminaler CO-Liganden zwei Absorptionsbanden etwa gleicher Intensität, was typisch für angulare $M(CO)_2$-Gruppierungen ist.

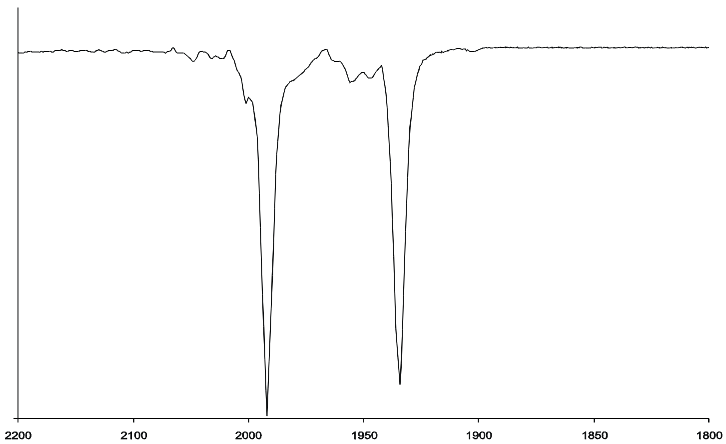



Abb. 3.1.: IR-Spektrum von 21 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
1992 (vs), 1934 (s)

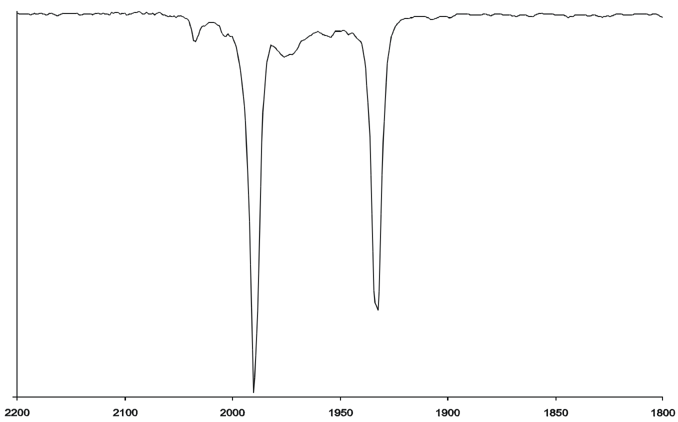



Abb. 3.2.: IR-Spektrum von 24 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
1990 (vs), 1932 (s)

### 3.1.2. Tricarbonylkomplexe

Die IR-Spektren von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)(tetrahydrofuran)mangan (10), Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11), Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bis(trimethylsilyl)-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13), Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19) weisen jeweils drei νCO-Banden terminaler CO-Liganden auf. Die Bandenstrukturen zeigen das typische Muster facialer Tricarbonylkomplexe mit lokaler $C_s$-Symmetrie.

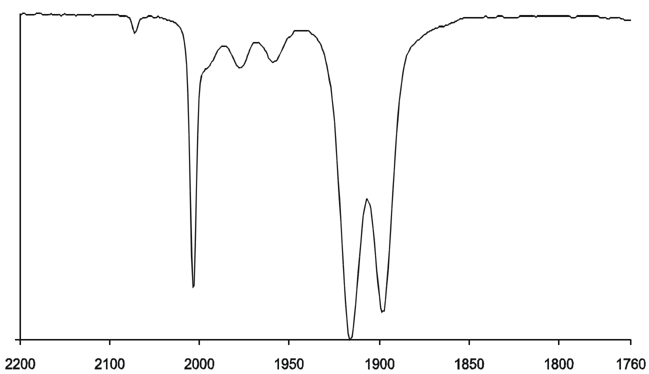



Abb. 3.3.: IR-Spektrum von 10 in Tetrahydrofuran:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2006 (vs), 1915 (vs), 1897 (vs)

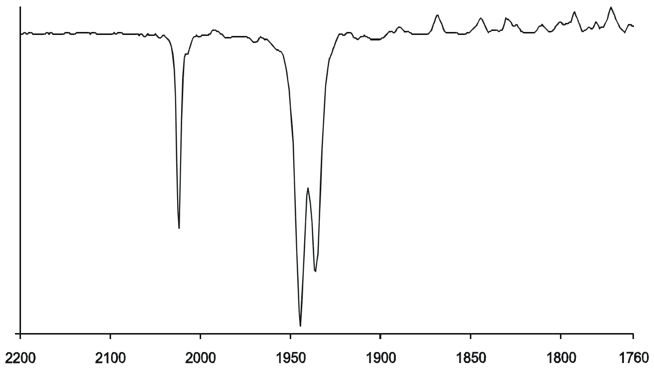



Abb. 3.4.: IR-Spektrum von 11 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2023 (s), 1944 (vs), 1936 (s)

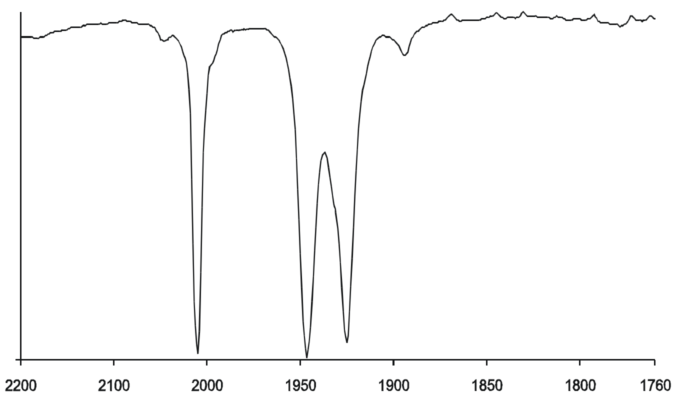



Abb. 3.5.: IR-Spektrum von 13 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2010 (vs), 1946 (vs), 1924 (vs)

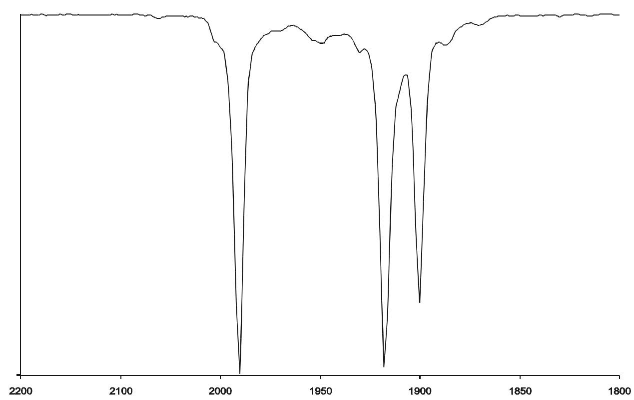



Abb. 3.6.: IR-Spektrum von 18 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
1990 (vs), 1917 (vs), 1900 (s)

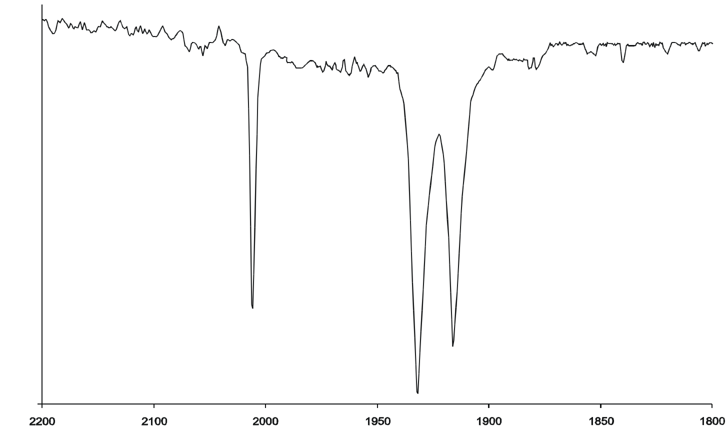



Abb. 3.7.: IR-Spektrum von 19 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2011 (s), 1931 (vs), 1915 (s)

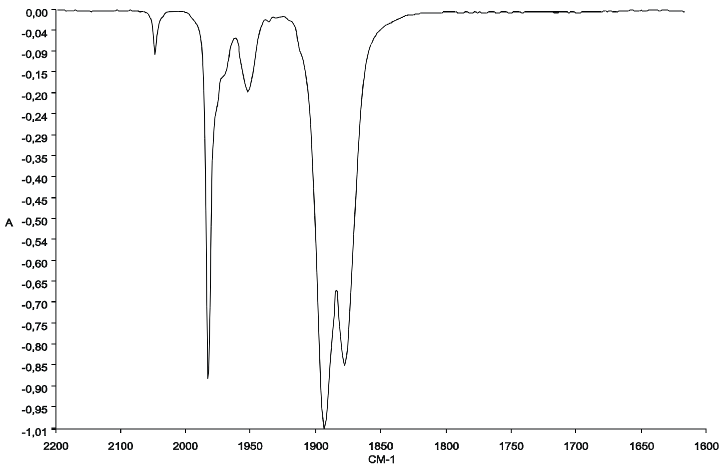



Abb. 3.8.: IR-Spektrum von 15 in Diethylether:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
1983 (s), 1893 (vs), 1882 (s),

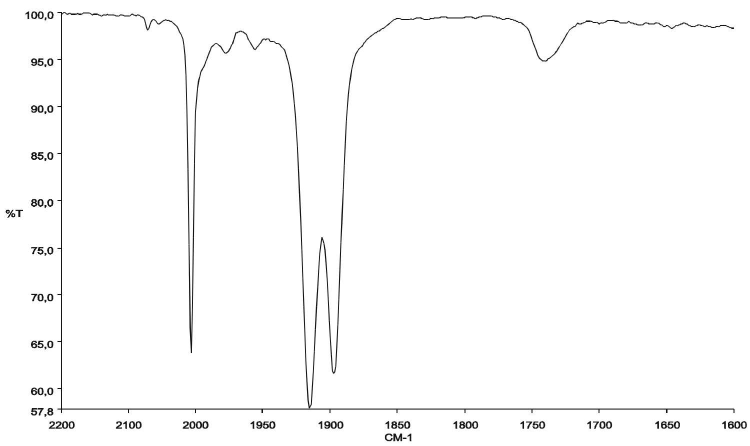



Abb. 3.9.: IR-Spektrum von 16 in Diethylether:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2005 (s), 1914 (vs), 1896 (s), 1740 (w)

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*endo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*exo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26), die chromatographisch nicht separierbar sind, ergeben eine starke und eine sehr starken νCO-Bande, was für sehr ähnliche elektronische Gegebenheiten in beiden Isomeren spricht. Auch Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*exo*-5-X-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (36), ein Produkt mit einem bislang nicht bestimmbaren Substituenten an der 5-ständigen Methylgruppe zeigt das gleiche Bandenmuster im νCO-Bereich. Es handelt sich somit um Komplexe mit facialen Tricarbonylgruppen, die zufällige Entartung zweier νCO-Schwingungen wäre mit einer lokalen $C_{3v}$-Symmetrie vereinbar.

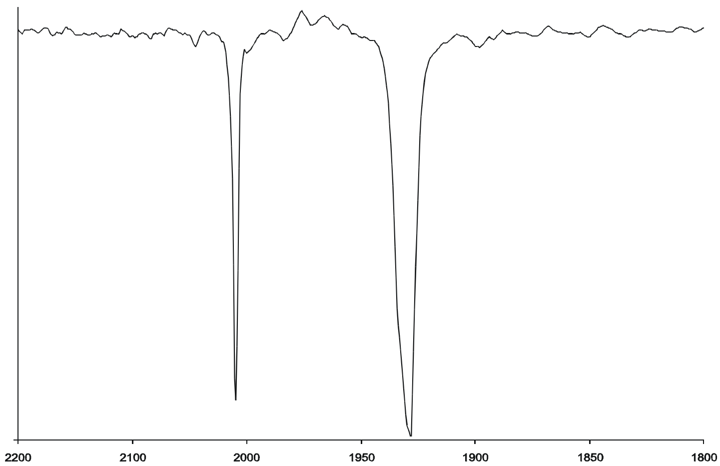



Abb. 3.10.: IR-Spektrum von 25 und 26 in *n*-Pentan: νCO-Absorptionsbanden [cm$^{-1}$]: 2009 (s), 1928 (vs)

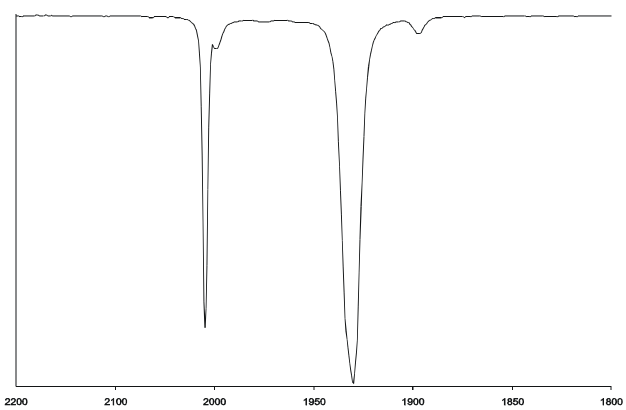



Abb. 3.11.: IR-Spektrum von 36 in *n*-Pentan: νCO-Absorptionsbanden [cm$^{-1}$]: 2010 (s), 1930 (vs)

### 3.1.3. Tetracarbonyl($\eta^3$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (35)

Verbindung 35 zeigt das Absorptionsmuster einer bisphenoidalen Tetracarbonylverbindung. Die νCO-Schwingungsbanden liegen im Bereich von terminalen CO-Liganden.

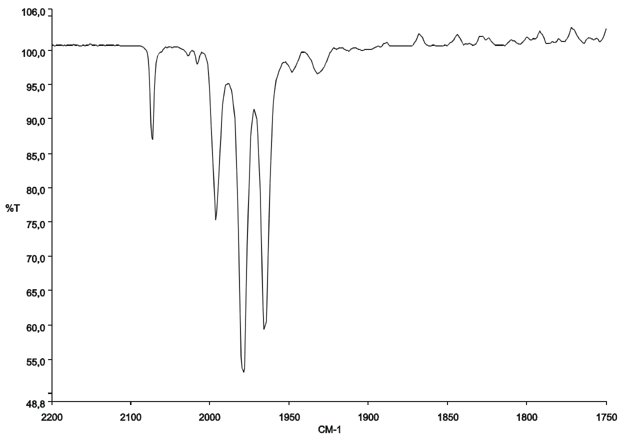



Abb. 3.12.: IR-Spektrum von 35 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2062 (m), 1985 (m), 1969 (vs), 1960 (m)

### 3.1.4. Hexacarbonylkomplexe

Hexacarbonyl($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt(*Co-Co*) (23) zeigt im Bereich der νCO-Schwingungen vier Banden unterschiedlicher Intensität. Das νCO-Spektrum von Hexacarbonyl-($\mu$–$\eta^{2:2}$-trimethylsilylethin)dikobalt(*Co-Co*) (22) ähnelt dem von 23, doch zeigen die drei niederfrequenten Banden Schultern, die die niedrigere Symmetrie des Komplexes widerspiegeln.

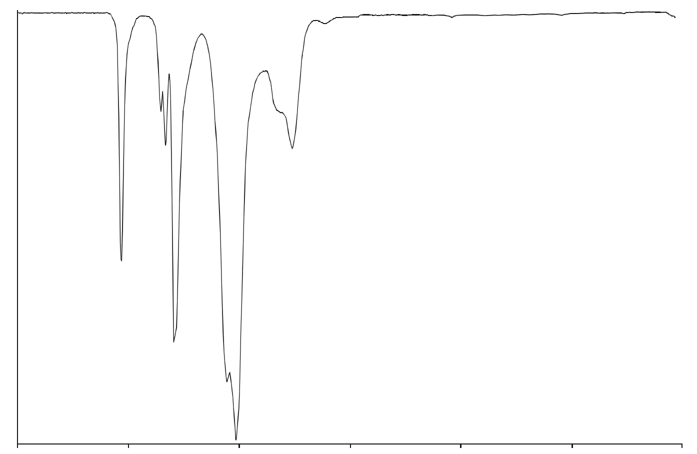



Abb. 3.13.: IR-Spektrum von 22 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2106 (m), 2058 (s), 2010 (s, sh), 2003 (vs), 1975 (w)

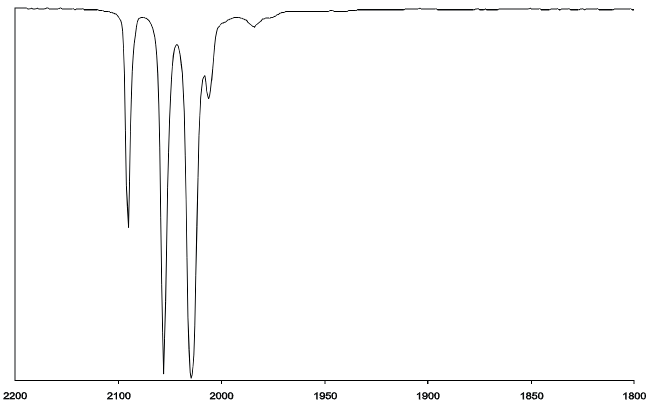
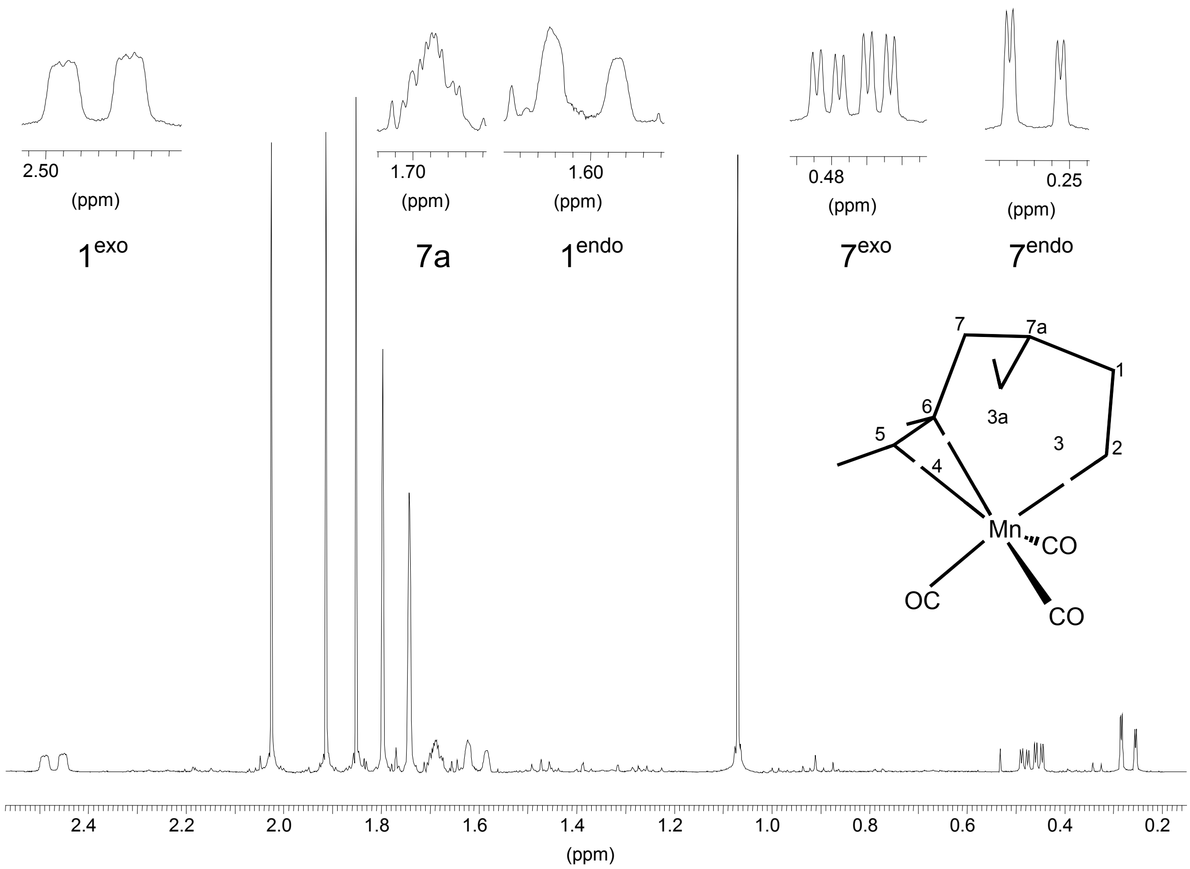



Abb. 3.14.: IR-Spektrum von 24 in *n*-Pentan:
νCO-Absorptionsbanden [$cm^{-1}$]:
2089 (m), 2055 (s), 2029 (vs), 2012 (w)

## 3.2. $^1$H-NMR-Spektroskopie und $^1$H-$^1$H-Korrelations-NMR-Spektroskopie

### 3.2.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11)

Abb.3.14.: $^1$H-NMR-Spektrum von 11 in $C_6D_6$ bei 298 K*




Das Protonenresonanzspektrum vom Komplex 11 zeigt sechs Singuletts jeweils mit der relativen Intensität 3 und fünf weitere Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1:1:1. Der Kohlenwasserstoff-Ligand von 11 ist unsymmetrisch und setzt sich mithin aus dem Allyl-Liganden der Ausgangsverbindung und drei Einheiten 2-Butin zusammen. Fünf der Singuletts erscheinen zwischen 2.02 und 1.74 ppm, eines merklich abgesetzt bei 1.07 ppm. Deutlich ist das Singulett bei 1.74 ppm, noch erkennbar das Singulett bei 1.79 ppm verbreitert. Es liegt nahe, die zwischen 2.02 und 1.74 ppm erscheinenden Signale Methylgruppen an $sp^2$-

* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.8 Hz, GB = 0.15), Baseline wurde begradigt[46].

Kohlenstoffatomen, das Signal bei 1.07 ppm einer Methylgruppe an einem $sp^3$-Kohlenstoffatom zuzuordnen.

Die fünf Signale einfacher Intensität gehören einem 5-Spin-System an und kommen ausnahmslos im aliphatischen Bereich zur Resonanz. Das Doppeldublett bei 0.26 ppm und das Doppeldoppeldublett bei 0.46 ppm koppeln mit 15.2 Hz und sind daher einer $sp^3$-Methylengruppe zuzuordnen. Gleiches gilt auch für das Doppeldoppeldublett bei 2.47 ppm und das Dublett mit breiten Linien bei 1.68 ppm, die eine Kopplungskonstante von 11.6 Hz aufweisen. Beide Methylengruppen wechselwirken mit unterschiedlich großen Kopplungskonstanten mit dem Multiplett bei 1.68 ppm. Ferner koppelt je ein Proton der beiden Methylengruppen miteinander. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sprechen für das Vorliegen eines aliphatischen $CH_2$-CH-$CH_2$-Systems, welches nur geringe Wechselwirkungen mit zwei der benachbarten Methylgruppen zeigt.

Wird eine kettenförmige Verknüpfung der drei 2-Butin-Einheiten angenommen, so muß das resultierende 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,5-hexatrien-1,6-diyl-System drei Bindungen zu dem aliphatischen $CH_2$-CH-$CH_2$-System ausbilden. Die Verknüpfung der beiden Systeme über die terminalen Atome ergibt einen 9-gliedrigen Ring. Die dritte C-C-Bindung geht vom zentralen C-Atom der $CH_2$-CH-$CH_2$-Gruppierung zu einem der sechs $sp^2$-C-Atome aus. Hierbei sind zwei Möglichkeiten gegeben: Zum einen ein Bicyclo[6.1.0]nona-3,4-dien-2-yl, zum anderen ein Bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien-2-yl, bzw. ein 3a,7,7a-Trihydroinden. Da die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der $CH_2$-CH-$CH_2$-Gruppierung nicht die typischen Werte von Cyclopropanderivaten zeigen, scheidet die erste Alternative aus.

Aus dem $^1$H-NMR- und dem IR-Spektrum von Komplex <u>11</u> kann mit großer Sicherheit das Vorliegen von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan gefolgert werden.

Basierend auf diesem Konstitutionsvorschlag kann anhand der am Molekülmodell[47] bestimmten Diederwinkel ein Teil der Signale den jeweiligen Positionen im 3a,7,7a-Trihydroinden-Liganden zugeordnet werden. Bei den beiden Methylengruppen wird die Position der Protonen relativ zum Metall mit *endo* bzw. *exo* gekennzeichnet. Die Torsionswinkel zwischen 7a-H und $1^{exo}$-H, $1^{endo}$-H, $7^{exo}$-H sowie $7^{endo}$-H betragen 32°, 92°, 47° und 70°. Unter Beachtung der Karplus-Conroi-Beziehung[48] lassen sich somit sämtliche Signale des 5-Spin-Systems zuordnen. Die Signale von $1^{exo}$-H und $1^{endo}$-H sind durch Fernkopplung mit der Methylgruppe in 2-Position verbreitert, daher wird das Singulett bei 1.74 ppm dieser Methylgruppe zugeordnet. Da auch die Linien des Doppeldubletts von $7^{endo}$-H etwas verbreitert sind, wird das Methylsignal bei 1.79 ppm der Position 6, das Singulett bei tiefstem Feld probeweise der 5-$CH_3$-Gruppe zugeordnet. Das Singulett bei 1.07 kommt der 3a-$CH_3$-Gruppe zu.

Die Zuordnung konnte zusätzlich unter Zuhilfenahme des $^1$H-$^1$H-Korrelationspektrums[49] der Verbindung verifiziert werden (Abb. 3.21.).

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 2.47 | ($1^{exo}$-H, 1, dd, *J* = 15.2, 2.0, 3.4 Hz) |
| | 2.02 | (5-$CH_3$, 3, s) |
| | 1.91 | ($CH_3$, 3, s) |
| | 1.85 | ($CH_3$, 3, s) |
| | 1.79 | (6-$CH_3$, 3, s) |
| | 1.74 | (2-$CH_3$, 3, s) |
| | 1.68 | (7a-H, 1, m) |
| | 1.59 | ($1^{endo}$-H, 1, d(br), *J* = 15.2 Hz) |
| | 1.07 | (3a-$CH_3$, 3, s) |
| | 0.45 | ($7^{exo}$-H, 1, ddd, *J* = 11.6, 5.1, 2.0 Hz) |
| | 0.26 | ($7^{endo}$-H, 1, dd, *J* = 11.6, 1.5 Hz) |

Abb. 3.15.: δ-*J*-Diagramm von 11:

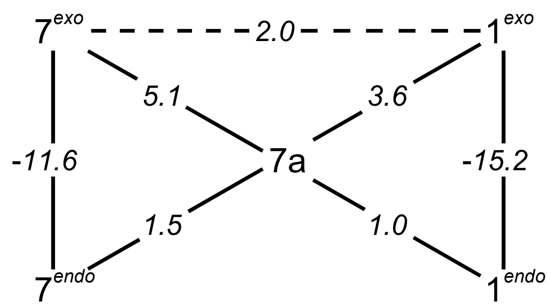
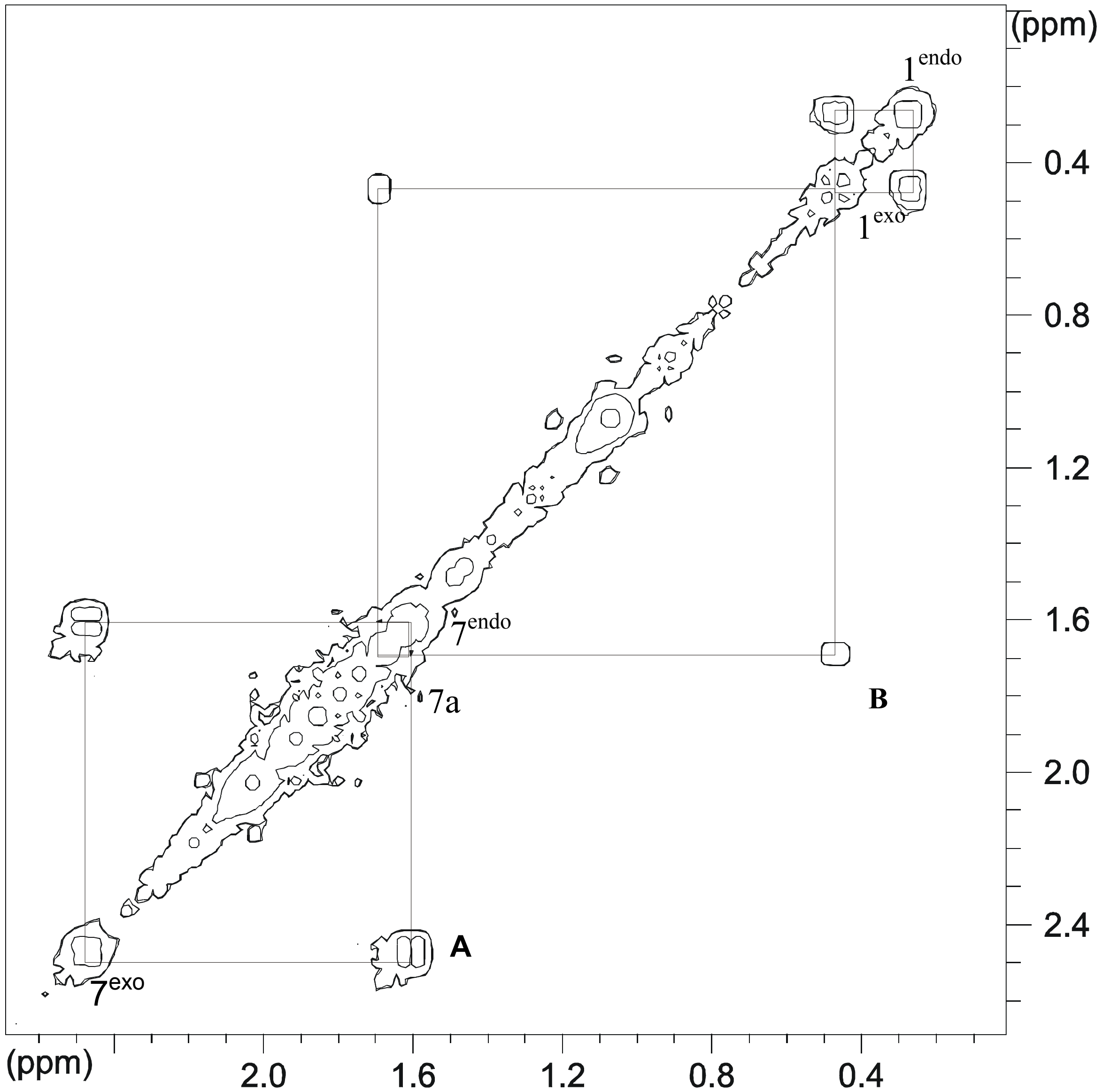


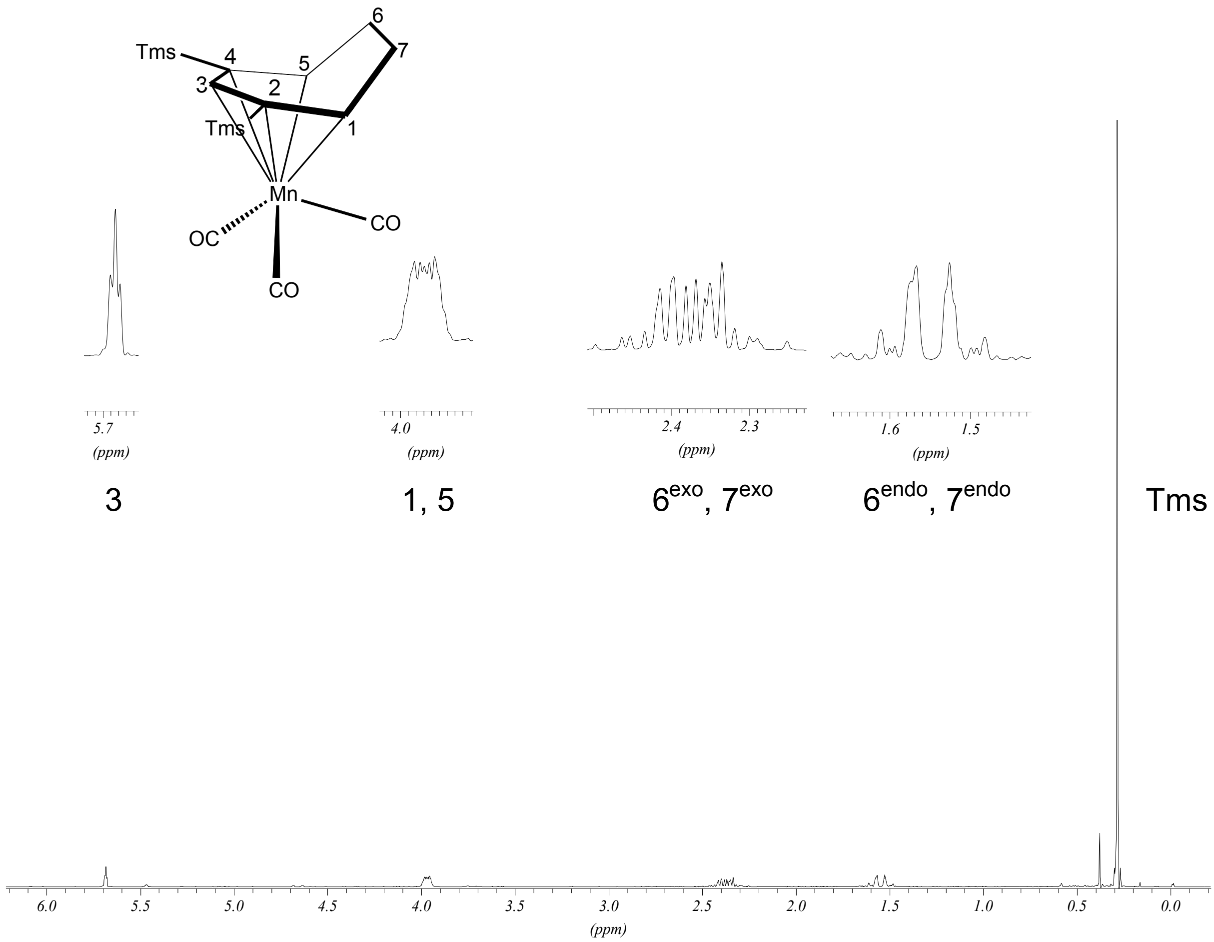
Abb. 3.16.: $^1$H-$^1$H-Korrelationspektrums von 11 in $C_6D_6$ bei 298 K




Die chemischen Verschiebungen der im $^1$H-NMR-Spektrum nicht identifizierbaren Signale der Protonen in 7a- und $1^{endo}$-Position können durch die Kreuzpeaks **A** und **B** bestimmt werden. Diese definieren die Resonanzen der beiden Wasserstoffatome 7a-H und $7^{endo}$-H bei 1.68 und 1.59 ppm.

3.2.2. Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13)

Abb. 3.17.: 200 Mhz-$^1$H-NMR-Spektrum von 13 in $C_6D_6$ bei 298 K*:




Das Protonenresonanzspektrum von Verbindung 13 zeigt fünf Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1:2:2:2:18. Diese Intensitätsverteilung beweist das Vorliegen einer Spiegelebene und den Aufbau des Liganden aus einer Allyl- und zwei Trimethylsilylacetylen-Einheiten. Das Singulett mit der relativen Intensität 18 resultiert aus zwei identischen Trimethylsilylgruppen. Die beiden Signale im aliphatischen Bereich und das Multiplett bei 3.59 ppm bilden ein AA'BB'MM'-System.

Durch Homo-Entkopplungsexperimente kann dieses System zu AA'BB'-, AA'MM'- und BB'MM'-Systemen vereinfacht werden. Diese lassen die Bestimmung der jeweiligen Kopplungskonstanten zu. Aus der Größe der Kopplungskonstanten kann auf das Vorliegen einer CH-$CH_2$-$CH_2$-CH-Einheit mit zwei *sp*$^2$- und zwei *sp*$^3$-C-Atomen geschlossen werden. Das Signal einfacher Intensität, welches einer Methin-Einheit auf der Spiegelebene des Liganden entspricht, zeigt Triplettstruktur und koppelt mit den beiden CH-Gruppen, die das Multiplett bei 3.95 ppm ergeben, mit 1.2 Hz. Die geringe Größe weist auf eine $^4J$-Kopplung

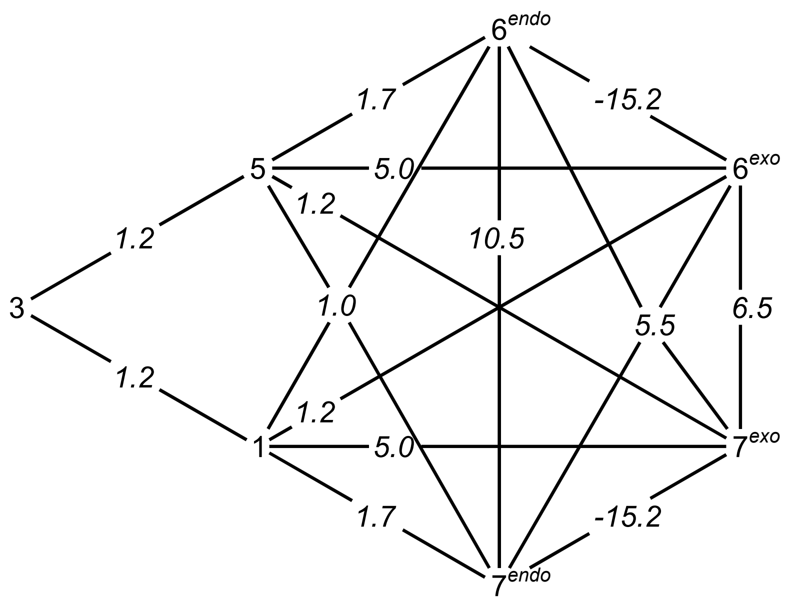
* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.5 Hz, GB = 0.20), Baseline wurde begradigt.

hin. Der Einbau zweier Trimethylsilylacetylene in den Liganden ergibt zwei $(CH_3)_3SiC$-Einheiten. Diese ergänzen die obigen Fragmente zu 2,4-Bis(trimethylsilyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl.

Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Positionen folgt zwanglos aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten. Das Signal bei 2.38 ppm wird den *exo*-ständigen, das bei 1.53 ppm den *endo*-Methylenprotonen in 6,7-Position zugeordnet.

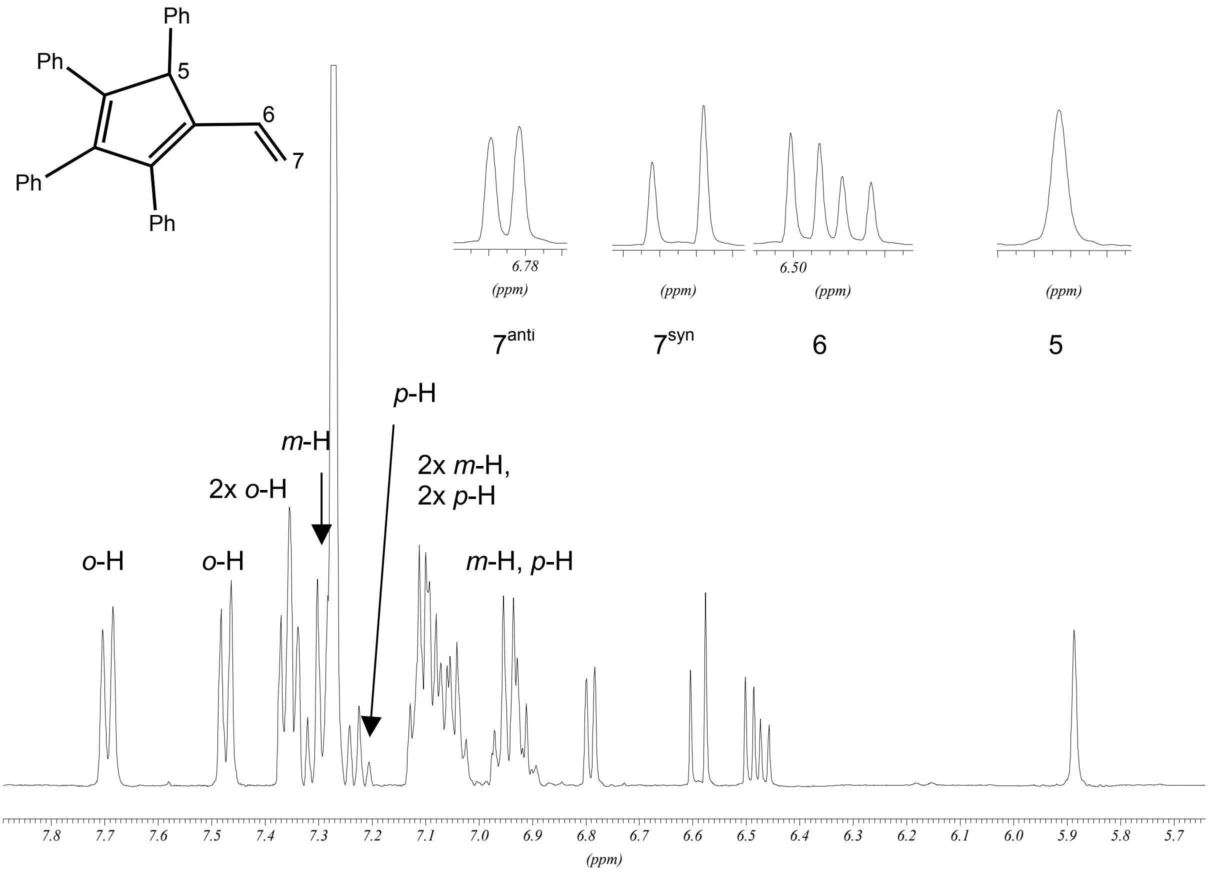
| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 5.66 | (3-H, 1, t, $J$ = 1.2 Hz) |
| | 3.95 | (1,5-H, 1, m) |
| | 2.38 | ($6^{exo}$,$7^{exo}$-H, 2, m) |
| | 1.53 | ($6^{endo}$,$7^{endo}$-H, 2, m) |
| | 0.29 | (2,4-$Si(CH_3)_3$, 18, s) |

Abb. 3.18.: δ-*J*-Diagramm von Verbindung 13:



### 3.2.3. 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17)

Abb. 3.19.: [1]H-NMR-Spektrum von Verbindung 17 in $C_6D_6$ bei 298 K*:




Die C,H-Elementaranalyse von Verbindung 17 weist diese als Kohlenwasserstoff aus und stimmt mit einer Formel $C_{31}H_{24}$ überein. Sämtliche [1]H-NMR-Resonanzen sind im Tieffeldbereich zu finden. Zwischen 7.70 und 5.89 ppm sind sieben Signale der relativen Intensität 2:2:4:2:1:6:3 von vier unterschiedlichen Phenylgruppen erkennbar. Die vier separierten Signale bei höchstem Feld integrieren sich jeweils zu eins. Drei der Signale, bei 6.48 ppm, 6.59 ppm und 6.79 ppm zeigen das typische Muster einer Vinylgruppe und können eindeutig zugeordnet werden. Die Intensitäten der Signale sprechen für das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs, welcher aus einem Allyl-Fragment und zwei Diphenylacetylen-Einheiten unter Verlust eines H-Atoms gebildet wurde. Für einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_5H(C_6H_6)_4C_2H_3$ ist eine lineare Anordnung unwahrscheinlich, da diese neben zwei C-C-Doppelbindungen entweder eine C-C-Dreifachbindung oder eine

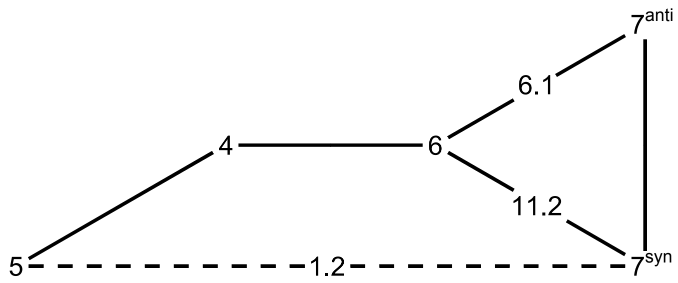
* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.5 Hz, GB = 0.20), Hump wurde mit Hilfe der Baseline-Korrektur verbessert.

Alleneinheit enthalten müßte und eine Wanderung von Phenylresten erfordert. Wahrscheinlicher ist ein Monocyclus mit einem Fünfring, der noch zwei C-C-Doppelbindungen enthält. Sämtliche Ringatome sind substituiert, vier tragen Phenylreste und eines die Vinylgruppe. Für die Position der beiden CC-Doppelbindungen sind drei Möglichkeiten gegeben mit dem Vinylrest in 5-, 4- oder 3-Stellung. Da die Signale der Vinylgruppe keine größere Kopplung zu benachbarten Protonen aufweisen, entfällt die erstgenannte Möglichkeit. Zwischen den beiden anderen Varianten kann $^{1}$H-NMR-spektroskopisch nicht sicher entschieden werden.

Der Allylligand wird in Gestalt eines Vinyl-substituierten Kohlenstoffs im Produkt 17 gefunden. Das Dublett bei 6.79 ppm weist eine weitere Aufspaltung von 1.2 Hz auf, welche aus einer $^{4}J_{H,H}$- bzw. $^{5}J_{H,H}$-Kopplung mit dem Proton in 5-Position resultiert. Diesem ist das verbreiterte Singulett bei 5.89 ppm zuzuordnen. Für dieses Signal konnte eine Halbwertsbreite von 3.4 Hz bestimmt werden, was neben der beobachteten Kopplung mit dem Vinylrest auf Wechselwirkung mit den *ortho*-Protonen der benachbarten Phenylgruppe schließen läßt. Somit ergibt die Analyse der erhaltenen Informationen für die Konstitution von 17 entweder das 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien oder das 1,2,4,5-Tetraphenyl-3-vinyl-cyclopenta-1,3-dien.

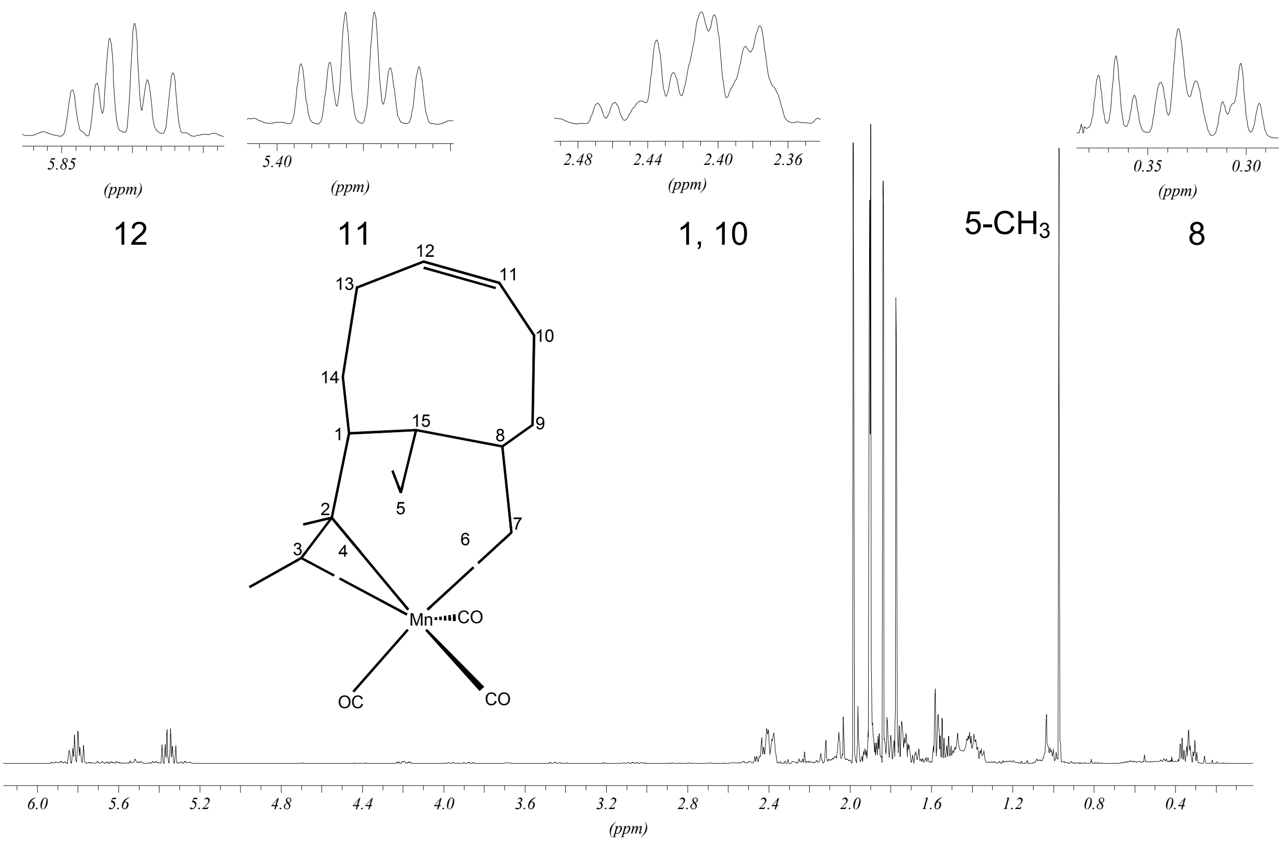
| | | |
|---|---|---|
| δ (ppm): | 7.69 | (*o*-H, 2, d, $J$ = 8.1 Hz) |
| | 7.47 | (*o*-H, 2, d, $J$ = 7.0 Hz) |
| | 7.35 | (2× *o*-H, 4, m) |
| | 7.30 | (*m*-H, 2, m) |
| | 7.24 | (*p*-H, 1, t, $J$ = 7.0 Hz) |
| | 7.14 – 7.01 | (2× *m*-H, 2× *p*-H, 6, m) |
| | 6.99 – 6.89 | (*m*-H, *p*-H, 3, m) |
| | 6.79 | (*E*-2’H, 1, dd, $J$ = 6.1, 1.2 Hz) |
| | 6.59 | (*Z*-2’-H, 1, d, $J$ = 11.2 Hz) |
| | 6.48 | (1’-H, 1, dd, $J$ = 11.2, 6.1 Hz) |
| | 5.89 | (5-H, 1, s (br)) |

Abb. 3.20.: δ-*J*-Diagramm von 17:




### 3.2.4. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.$0^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18)

Abb. 3.21.: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 18 in $C_6D_6$ bei 298 K*:

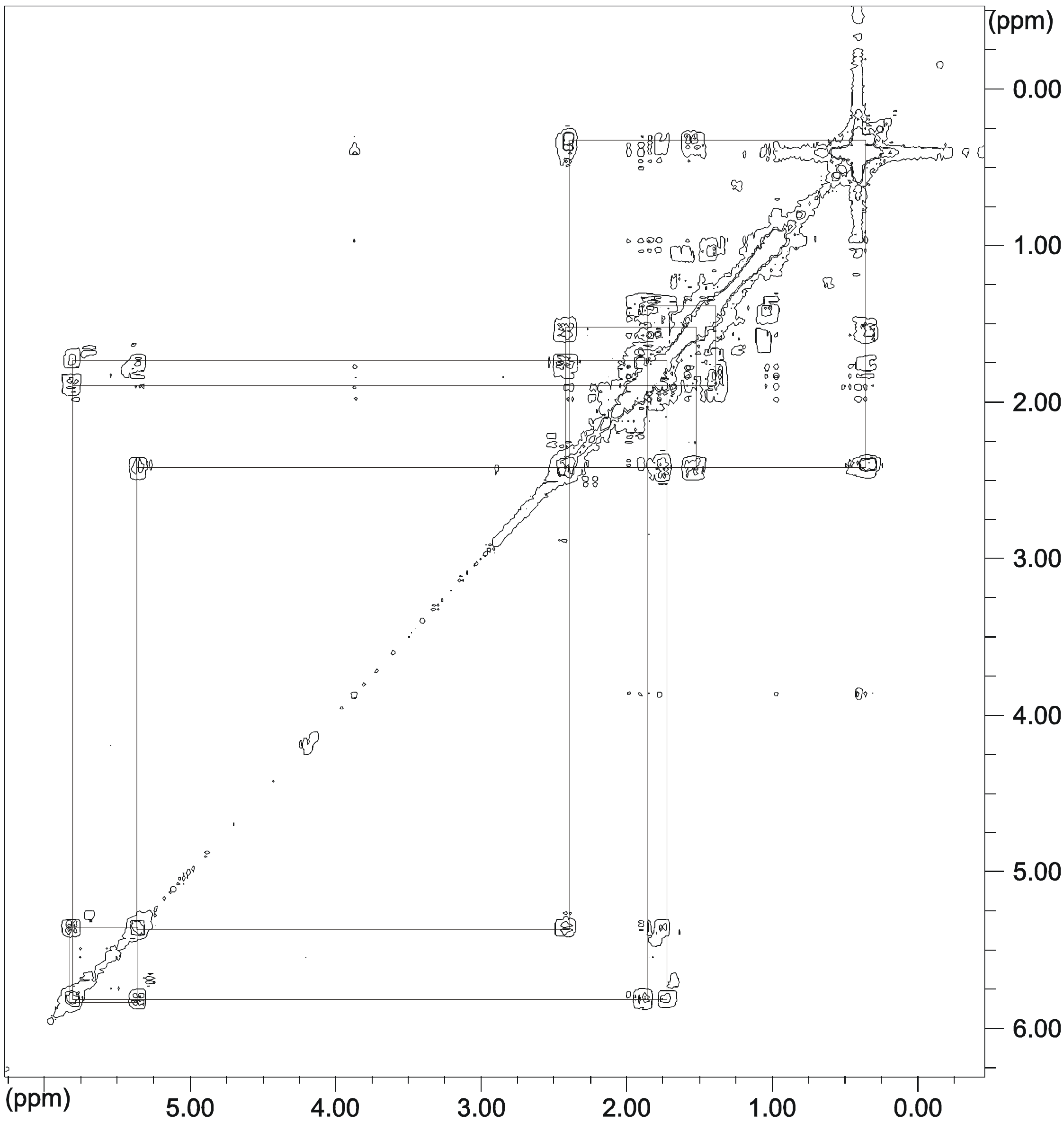



* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.5 Hz, GB = 0.12), Baseline wurde begradigt.

Das Protonenresonanzspektrum von 18 zeigt 6 Singuletts mit jeweils der relativen Intensität 3. Diese sind sechs unterschiedlichen Methylgruppen zuzuordnen, wobei das Methylsignal bei 0.97 ppm eine exponierte chemische Verschiebung aufweist. Ähnliche Methylsignale konnten für das Produkt der Umsetzung des unsubstituierten Allylkomplexes mit Dimethylacetylen beobachtet werden. Wird bei der Analyse des Spektrums die bekannte Molekülstruktur zugrunde gelegt, sind weitere dreizehn Signale einfacher Intensität, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden, zu erwarten. Klar zu erkennen sind zwei Multipletts im Olefin- und sechs Multipletts im Aliphatenbereich. Fünf Signale liegen nahe beieinander im gleichen Bereich wie fünf der Methylsignale und können daher im 1D-NMR-Spektrum nicht zweifelsfrei lokalisiert werden.

Die beiden Multipletts bei 5.81 und 5.35 ppm sind Resonanzen von Protonen einer nichtkoordinierten Doppelbindung und werden von den Protonen in 11- und 12-Position hervorgerufen. Diese koppeln miteinander mit 10.4 Hz und mit den benachbarten Methylenprotonen mit Kopplungen zwischen 10.7, 7.1 bzw. 10.3, 6.7 Hz. Das Signal bei 2.41 ppm resultiert aus der Überlagerung der Signale von beiden isochronen Wasserstoffatome 8-H und 13-H. Bei höchstem Feld tritt das Proton in 1-Position in Resonanz (0.33 ppm). Es koppelt mit dem Proton in 15-Position mit 9.9 Hz. Diese Position ist im 3a,7,7a-Trihydroinden-Komplex 11 ebenfalls bei höchstem Feld aufzufinden. Die Multipletts bei 1.57, 1.55 und 1.40 ppm können den Positionen 15, 9 und 14 zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 1.88 und 1.70 ppm können aufgrund der Komplexität der überlagerten Signale keine weiteren Zuordnungen getroffen werden. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungspartner der im 1D-NMR-Protonenspektrum nicht identifizierbaren Signale können im $^{1}H$-$^{1}H$-Korrelationsspektrum ermittelt werden.

Abb. 3.22.: $^{1}H$-$^{1}H$-Korrelationspektrums von <u>18</u> in $C_6D_6$ bei 298 K




δ(ppm): 5.51 (12-H, 1, ddd, $J$ = 10.7, 10.4, 7.1 Hz)

5.34 (11-H, 1, ddd, $J$ = 10.4, 10.3, 6.7 Hz)

2.41 (10-H, 1, dd)

2.39 (1-H, 1, m)

1.98 (-$CH_3$, 3, s, -)

1.91 (-$CH_3$, 3, s, -)

1.90 (-$CH_3$, 3, s, -)

1.89 (14´-H, 1, -, -)

1.83 (-$CH_3$, 3, s, -)

1.82 (9´-H, 1, -, -)

1.77 (-$CH_3$, 3, s, -)

1.80 (13´-H, 1, -, -)

1.75 (13-H, 1, -, -)

1.74 (10-H, 1, -, -)

1.54 (9-H, 1, -, -)

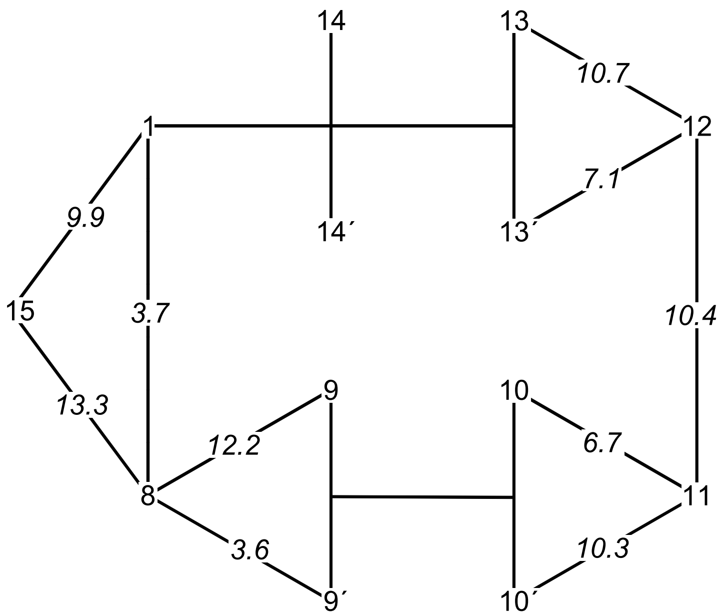
1.54 (15-H, 1, -, -)

1.01 (7´-H, 1, -, -)

0.97 (5-$CH_3$, 3, s, -)

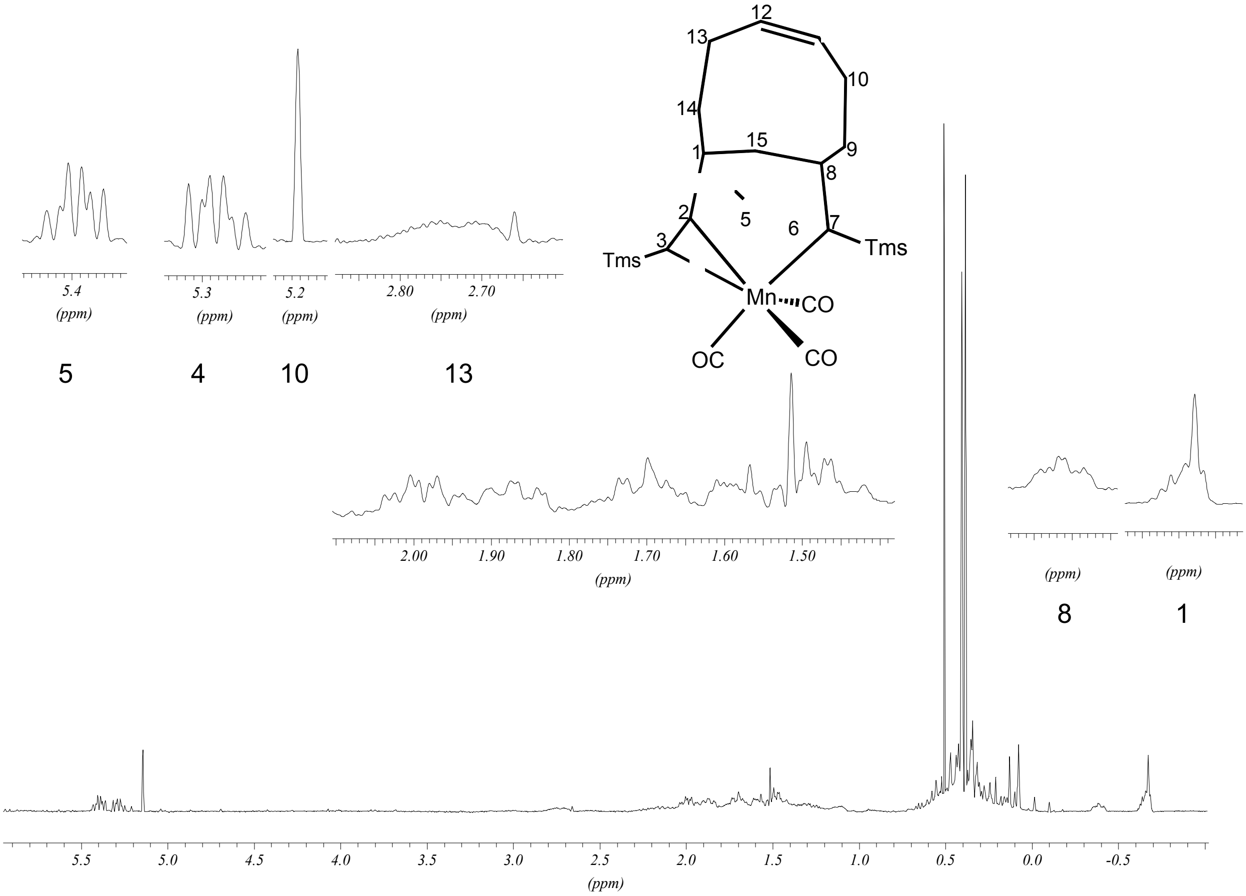
0.33 (8-H, 1, dddd, $J$ = 13.3, 12.2, 3.7, 3.6 Hz)

Abb. 3.23.: δ-$J$-Diagramm von 18:



### 3.2.5. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19)

Abb. 3.24.: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 19 in $C_6D_6$ bei 298 K*




Das $^{1}$H-NMR-Spektrum von 19 zeigt drei scharfe Singuletts bei 0.51, 0.41 und 0.38 ppm mit den relativen Intensitäten 9:9:9, drei gut aufgelöste Signale bei 5.40, 5.29 und 5.14 ppm sowie zwei Multipletts bei -0.38 und -0.64 ppm und ein Singulett bei -0.66 ppm. Mehrere vielfach aufgespaltene Multipletts erscheinen zwischen 2.15 und 1.48 ppm. Das Spektrum weist eine Signalstruktur auf, die über weite Bereiche an die von 18 erinnert, was die Annahme einer vergleichbaren Konstitution nahelegt. Die drei intensiven Singuletts können drei unterschiedlichen Trimethylsilyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Anzahl und das Intensitätsverhältnis der Signale weist hier auf das Vorliegen eines 1:3-Adduktes wie in 18 hin, welches aus einem Cyclononadienyl-Liganden und drei Trimethylsilylacetylen-Einheiten gebildet wurde. Es fällt auf, das die Doppelbindung des Cyclononadienyls, welche mit den Resonanzen bei 5.40 und 5.29 ppm nachgewiesen wird, erhalten geblieben ist. Resonanzen

* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = -7.0 Hz, GB = 0.021), Baseline wurde begradigt.

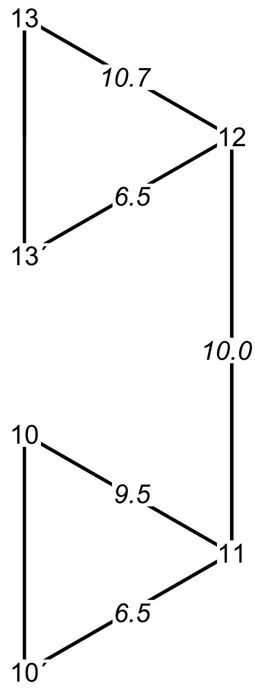
des Enylsystems sind nicht erkennbar. Hier ist die Anknüpfung der Alkinkomponenten anzunehmen. Geht man von einer kettenförmigen Anordnung der Alkine aus, so weist das Singulett bei 5.14 ppm auf ein Proton hin, welches an einem schwach koordinierten Kohlenstoff gebunden ist, was für 6-H zutrifft. Da es keine Wechselwirkung mit anderen Protonen aufweist, müssen seine Nachbarn zwei Trimethylsilyl-Einheiten sein. Das durch zahlreiche Spin-Spin-Wechselwirkungen stark verbreiterte Signal bei 2.73 ppm weist eine dublettartige Aufspaltung von 15.7 Hz auf. Das Signal liegt in einem Bereich, wie 1-H bei 18. Im Bereich zwischen 2.03 und 1.42 ppm treten die $sp^3$-Methylenprotonen des Neunrings in Resonanz. Auffällig hochfeldverschoben sind die Signale bei -0.38, -0.64 und -0.66. Entsprechend 18 wird das Multiplett bei -0.38 ppm 1-H zugeordnet. Im $^1$H-$^1$H-COSY zeigt dieses einen Kreuzpeak mit dem Multiplett bei -0.64 ppm und einem Signal bei 1.42 ppm. Wird letzteres 15-H zugeordnet, muß das Multiplett bei -0.64 ppm 2-H entsprechen. Die Hochfeldverschiebung von 2-H ist offenbar durch eine benachbarte Trimethylsilyl-Gruppe verursacht. Eine vergleichbare Verschiebung zeigt das Singulett bei -0.66 und wird daher 4-H zugeordnet. Auch 4-H muß sowie 6-H zwei Trimethylsilyl-Nachbarn besitzen.

Die $^1$H-NMR-spektroskopischen Daten von 19 und ihre weitgehende Übereinstimmung mit denen von 18 lassen sich mit dem Vorliegen von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19) vereinbaren.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 5.32 | (5-H, 1, ddd, $J$ = 10.7, 10.6, 6.5 Hz) |
| | 5.23 | (4-H, 1, ddd, $J$ = 10.0, 9.5, 6.5 Hz) |
| | 5.14 | (6-H, 1, s) |
| | 2.73 | (8-H, 1, d(br), $J$ = 15.7 Hz) |
| | 2.03 | (9-H, 1, m) |
| | 1.90 | (10-H, 1, m) |
| | 1.88 | (14-H, 1, m) |
| | 1.62 | (6´-H, 1, m) |
| | 1.62 | (13-H, 1, m) |
| | 1.59 | (13´-H, 1, m) |
| | 1.51 | (10´-H, 1, m) |
| | 1.42 | (15-H,1,m) |
| | 0.51 | (Tms-H, 9, s) |
| | 0.41 | (Tms-H, 9, s) |
| | 0.38 | (Tms-H, 9, s) |
| | -0.38 | (1-H, 1, m) |

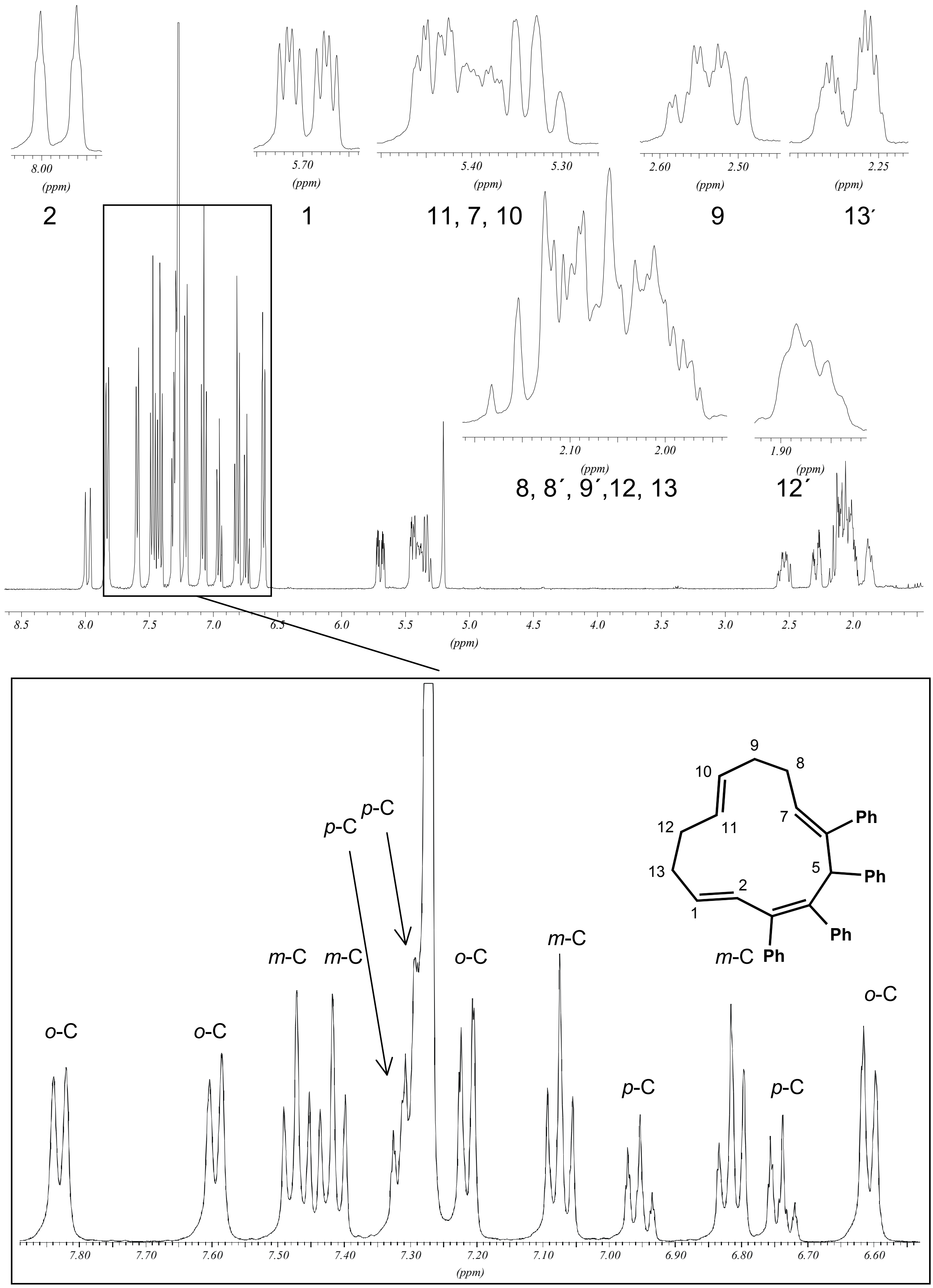
| | |
|---|---|
| -0.64 | (2-H, 1, m) |
| -0.67 | (4-H, 1, m) |

Abb. 3.25.: δ-*J*-Diagramm von 19:



3.2.6. *E,Z,Z,Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20)

Abb. 3.26.: $^1$H-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $C_6D_6$ bei 298 K*




* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.5 Hz, GB = 0.10)

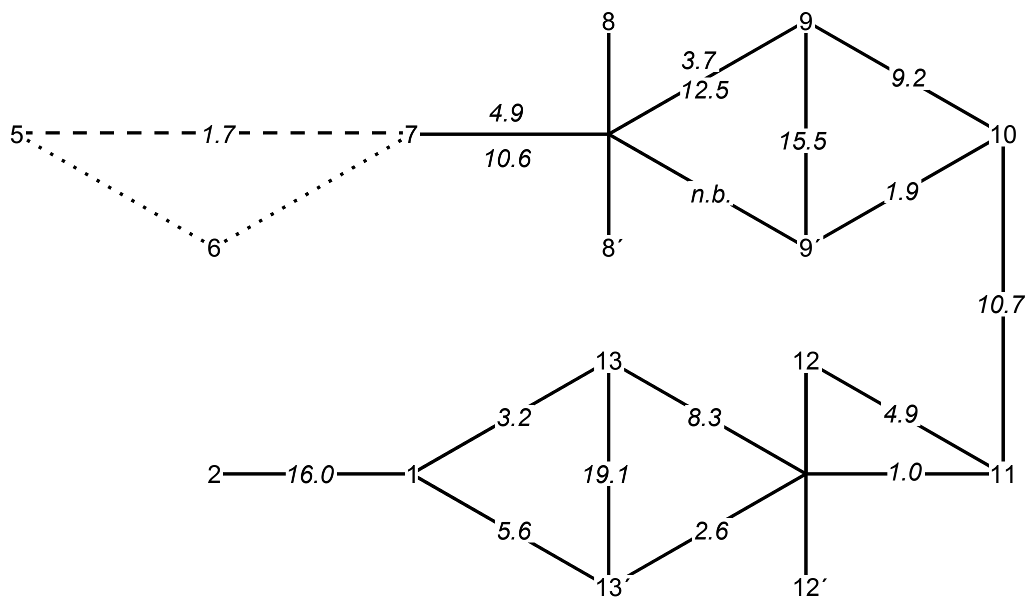
Das Protonenresonanzspektrum des Kohlenwasserstoffs 20 zeigt im Hochfeldbereich vier Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1:1:5:1. Die Zuordnung wird anhand der Röntgenstrukturanalye vorgenommen. Das Signal bei 2.53 ppm kann dem Proton in 9-Position zugeordnet werden, es erscheint im Spektrum als doppeldublettiertes Doppeldublett. Es weist eine sehr starke Wechselwirkung mit 9´-H von 19.3 Hz auf. Die fünf H-Atome 8-H, 8´-H, 9´-H, 12-H und 13-H überlagern sich zwischen 2.15 und 1.95 ppm zu einem komplexen Multiplett. Im Doppelbindungsbereich erkennt man die Resonanzen der Wasserstoffe 1-H, 11-H, 7-H und 10-H, Sie treten jeweils als dublettiertes Doppeldublett mit der relativen Intensität 1 in Resonanz. Im Vergleich erfährt das Proton in 2 Position einen beachtlichen Tieffeldshift und kommt bei 7.99 ppm zur Resonanz. Es wird durch die Kopplung mit dem Proton in 1-Position zum Dublett aufgespalten (19.3 Hz). Die gut separierten Signale der vier unterschiedlichen Phenylgruppen sind oben noch einmal vergrößert dargestellt. Die Signale, die den einzelnen Phenylgruppen angehören, können anhand der Linienintensitäten eindeutig zugeordnet werden. Anhand der kleinen Kopplung des Tripletts bei 5.20 ppm mit 1.7 Hz zu den o-Protonen des Phenylrestes mit Signalen bei 7.83 (*o*), 7.47 (*m*) und 7.31 (*p*) ppm kann dieser der Position 5 zugeordnet werden. Für die übrigen drei Phenylreste ist eine sichere Zuordnung zu den Positionen 3, 4 oder 6 nicht möglich. Auffällig ist die Linienverbreiterung der Signale der *o*- und *m*-Protonen des 5-Phenylrestes und eines weiteren Phenylrestes mit Signalen bei 7.59 (*o*), 7.41 (*m*), 7.30 (*p*). Diese Verbreiterung ist auf eine Verlangsamung der Phenylrotation zurückzuführen. D. h. an dieser gegenseitigen Hinderung ist neben dem 5-Phenylrest entweder 4- oder 6-Phenyl beteiligt. Damit kann 3-Phenyl für die genannten Signale ausgeschlossen werden.

Die Kopplungskonstanten der Phenylreste sind praktisch identisch. Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellem[50] und berechnetem Spektrum wird mit folgenden Werten erreicht: *o-m* 7.83 Hz, *o-p* 1.30 Hz, *o-m’* 0.38 Hz, *o-o’* 1.35 Hz, *m-p* 7.52 Hz, *m-m’* 1.34 Hz.

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ(ppm): | 7.99 | (2-H, 1, d, $J =$ 19.3, 2.4, 1.7 Hz) | |
| | 5-Phenyl { | 7.83 | (*o*-H, 2) |
| | | 7.47 | (*m*-H, 2) |
| | | 7.31 | (*p*-H, 1) |
| | -Phenyl { | 7.59 | (*o*-H, 2) |
| | | 7.41 | (*m*-H, 2) |
| | | 7.30 | (*p*-H, 1) |

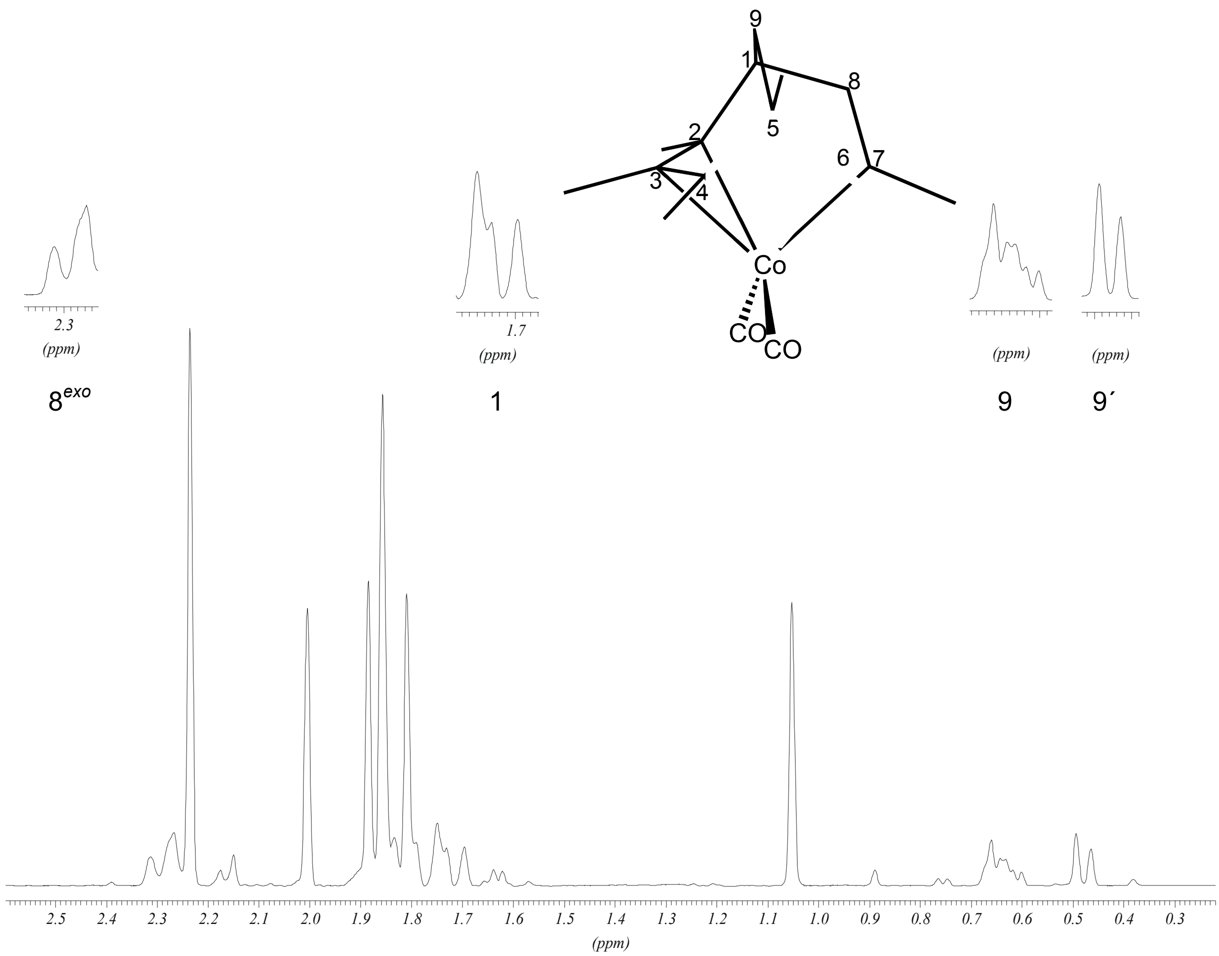
| | | |
|---|---|---|
| -Phenyl | 7.21 | (*o*-H, 2) |
| | 7.07 | (*m*-H, 2) |
| | 6.95 | (*p*-H, 1) |
| -Phenyl | 6.82 | (*m*-H, 2) |
| | 6.74 | (*p*-H, 1) |
| | 6.61 | (*o*-H, 2) |
| 5.70 | (1-H, 1, ddd, *J* = 16.0, 5.6, 3.2 Hz) | |
| 5.44 | (11-H, 1, ddd, *J* = 110.8, 4.5, 1.0 Hz) | |
| 5.41 | (7-H, 1, ddd, *J* = 10.6 ,4.9, 1.7 Hz) | |
| 5.34 | (11-H, 1, ddd, *J* = 10.7, 9.2, 1.9, 1.3 Hz) | |
| 5.20 | (5-H, 1, t, *J* = 1.7 Hz) | |
| 2.53 | (10-H, 1, dddd, *J* = 15.5, 12.5, 9.1, 3.7 Hz) | |
| 2.28 | (13-H, 1, dd, *J* = 19.1, 8.3, 3.2, 2.9 Hz) | |
| 2.15 - 1.95 | (8-, 8´-, 9´-, 12-, 13´-H, 5, m, -) | |
| 1.87 | (12-H, 1, m, *J* = 4.9 Hz) | |

Abb. 3.27.: δ-*J*-Diagramm von 20



### 3.2.7. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)-kobalt (21)

Abb. 3.28.: $^1$H-NMR-Spektrum von 21 in $C_6D_6$ bei 298 K*



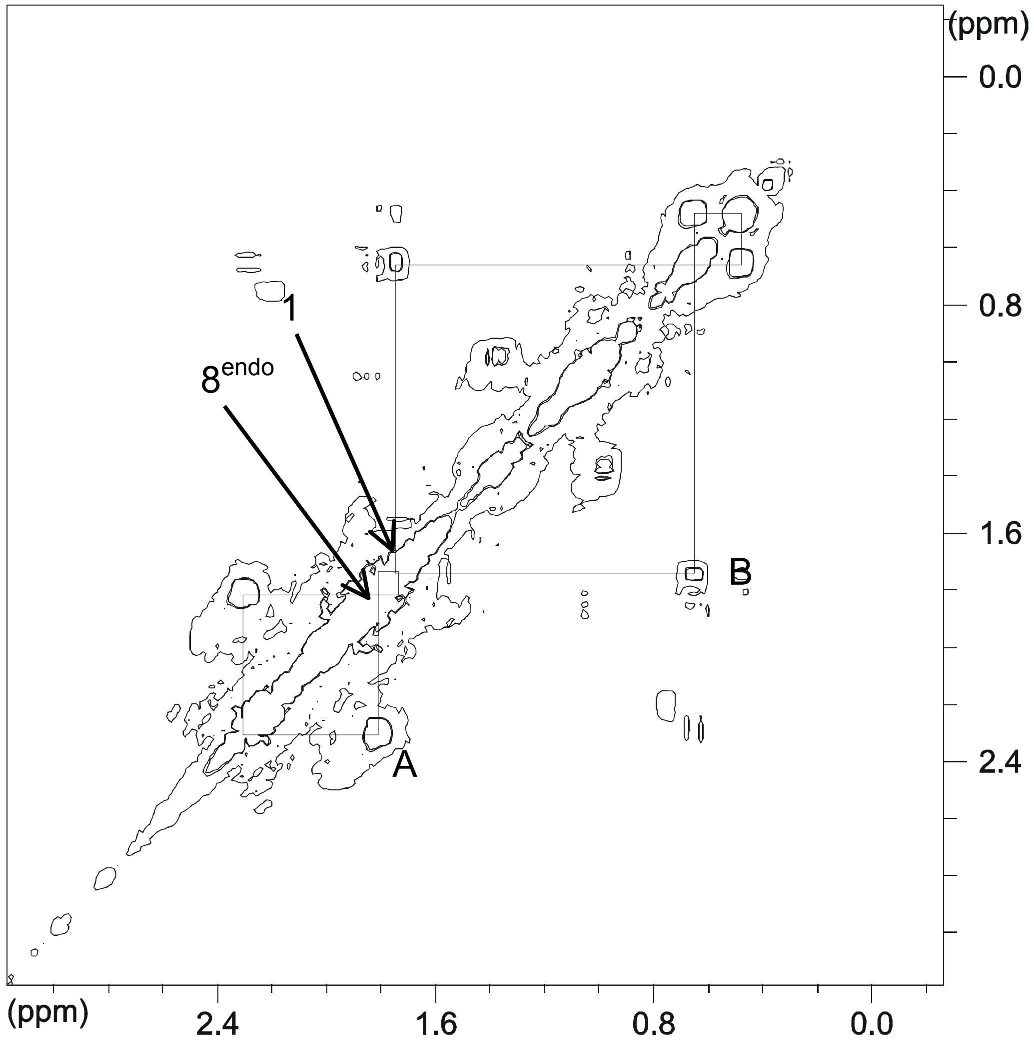

Von Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) wurde die Molekülstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt und kann bei der Analyse des $^1$H-NMR-Spektrums zugrundegelegt werden.

Das $^1$H-NMR-Spektrum von Verbindung 21 zeigt 6 Singuletts der ungefähren relativen Intensität 3, die von den sechs verschiedenen Methylgruppen hervorgerufen werden. Hierbei ist ein Singulett bei 1.04 ppm deutlich zu höherem Feld verschoben, was der Methylgruppe am unkoordinierten Kohlenstoffatom in 5-Position zugeordnet wird. Die verbleibenden Signale mit den relativen Intensitäten 1 bilden ein 5-Spinsystem. Die beiden Signale bei höchstem Feld entsprechen der Methylengruppe in 9-Stellung. Die chemische Verschiebung liegt im für solche Gruppierungen typischen Bereich[51]. Das Dublett bei 0.48 ppm kann dem

* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = -5.0 Hz, GB = 0.022), Baseline wurde begradigt.

Proton in 9´-Position zugeordnet werden. Es wird durch die Wechselwirkung zu 9-H (0.64 ppm) mit einer Kopplung von 10.9 Hz aufgespalten. Das Proton in 1-Position tritt bei 1.75 ppm in Resonanz. Das Signal von $8^{endo}$-H ist teilweise durch ein Methylsingulett überdeckt, seine genaue Position kann aber zweifelsfrei im $^{1}H$-$^{1}H$-Korrelationsspektrum ermittelt werden. Das Proton in $8^{exo}$-Position kommt bei 2.27 ppm zur Resonanz und ist zu einem Dublett aufgespalten (13.3 Hz).

Abb. 3.29.: $^{1}H$-$^{1}H$-Korrelationsspektrum von 21 in $C_6D_6$ bei 298 K

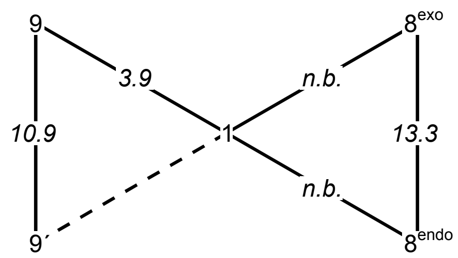



Unter Verwendung der Kreuzsignale **A** und **B** kann die Resonanz des Protons in $8^{endo}$-Position bei 1.82 ppm lokalisiert werden, die des Protons in 1-Position bei 1.75 ppm.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 2.27 | ($8^{exo}$-H, 1, d, $J$ = 13.3 Hz) |
| | 2.24 | ($CH_3$-, 3, s) |
| | 2.00 | ($CH_3$-, 3, s) |
| | 1.88 | ($CH_3$-, 3, s) |

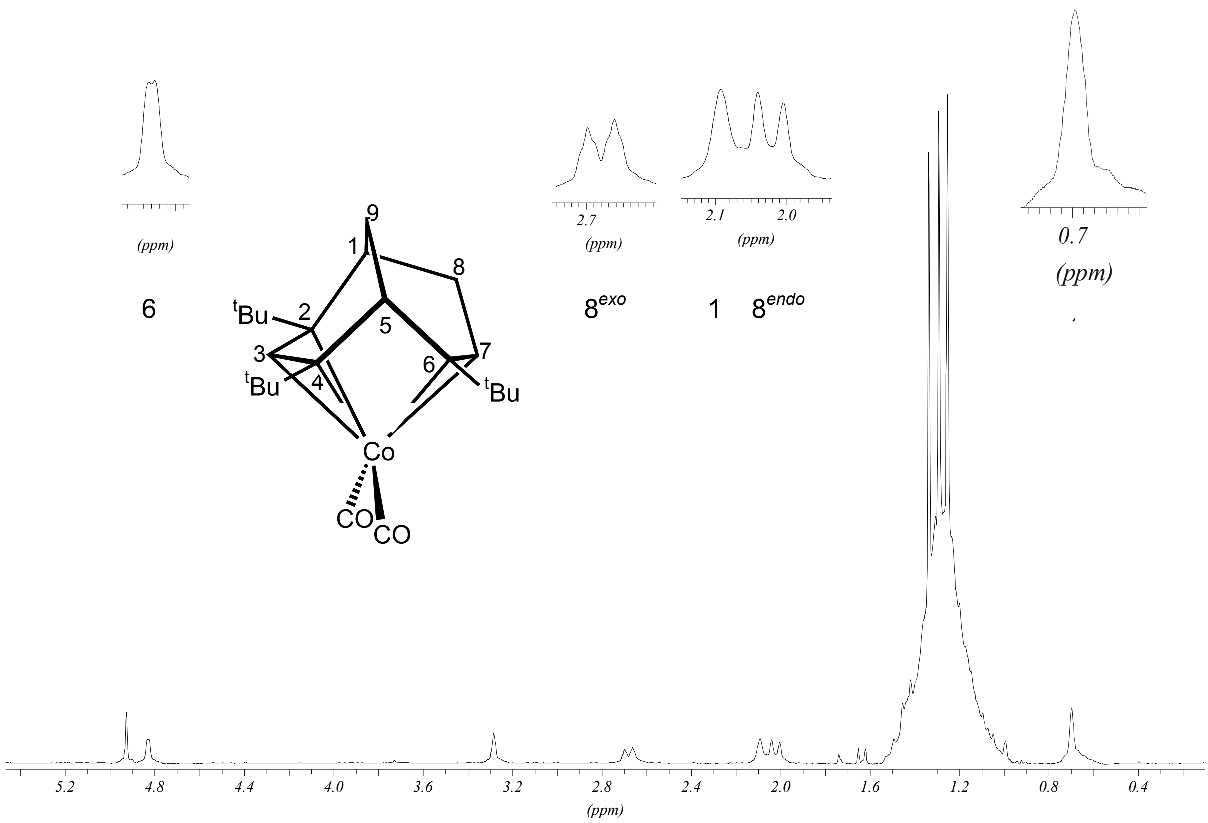
| | |
|---|---|
| 1.86 | ($CH_3$-, 3, s) |
| 1.82 | ($8^{endo}$-H) |
| 1.80 | ($CH_3$-, 3, s) |
| 1.75 | (1-H, 1, d, $J$ = 12.9 Hz) |
| 1.04 | (5-$CH_3$, 3, s) |
| 0.64 | (9-H, 1, m, $J$ = 3.9 Hz) |
| 0.48 | (9´-H, 1, d, $J$ = 10.9 Hz) |

Abb. 3.30.: δ-$J$-Diagramm von 21:



### 3.2.8. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24)

Abb. 3.31.: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 24 in $C_6D_6$ bei 298 K*




Das $^{1}$H-NMR-Spektrum von 24 zeigt drei Singuletts mit jeweils der relativen Intensität 9 und sieben Signale der relativen Intensitäten 1:1:1:1:1:1:2. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei Verbindung 24 um einen Komplex handelt, dessen Kohlenwasserstoffligand aus einem Allyl und drei *tert*-Butylacetylen-Einheiten gebildet wurde. Das IR-Spektrum beweist das Vorliegen eines Dicarbonylkomplexes. Die drei Singuletts können drei unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden. Geht man von einer kettenförmigen Verknüpfung dieser drei Einheiten aus, so ist eine Kopf-Schwanz-Anordnung wahrscheinlich. Das Signal bei 4.93 ppm liegt im Bereich koordinierter Methingruppen und zeigt keinerlei Aufspaltung. Ihm wird ein Proton zugeordnet, welches zwischen zwei *tert*-Butylgruppen positioniert ist. Das verbreiterte, dublettartige Signal bei 4.83 ppm liegt ebenfalls in diesem Bereich. Es wird einer Position zugeordnet, welche die Kette der drei Alkine mit dem Allylsystem verbindet und benachbart zu einer *tert*-Butylgruppe ist. Die vier Signale bei 2.68, 2.25, 2.02 und 0.69 ppm integrieren sich insgesamt zu fünf. Sie entstehen durch die Resonanzen der Protonen an dem

* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = -4.0 Hz, GB = 0.017), Hump wurde mit Hilfe der Baseline-Korrektur verbessert.

ehemaligen Allylliganden, welche nach Anbindung der Alkinkette im aliphatischen Bereich zu erwarten sind. Bei Annahme dieses Bildungsweges sollten im Kohlenwasserstoffliganden drei Doppelbindungen vorliegen. Da ein Dicarbonylkobaltfragment fünf Koordinationsstellen besitzt, ist eine weitere Verknüpfung der Kette mit dem Allylsystem möglich. Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von 24 zeigt zwei *sp*$^3$-Methylengruppen. Diese stammen notwendigerweise von der Allyleinheit. So muß diese an allen drei Positionen mit der Kette verknüpft sein. Ferner zeigt das 135-DEPT-Spektrum von 24 zwei *sp*$^3$-Methingruppen. Eine wird vom Allylsystem, die zweite von einem Alkinkohlenstoff hervorgerufen, welche ein Proton trägt und an das Allyl geknüpft ist. Geht man davon aus, daß kein Vierring erzeugt wurde, so ist die Anbindung an die mittlere Doppelbindung der Alkinkette anzunehmen. Legt man die Ergebnisse der Reaktion des Eduktes 3 mit Dimethylacetylen B zugrunde, stimmen die erhaltenen Daten mit dem obigen Strukturvorschlag überein. So kann das Signal bei 3.28 ppm dem Proton in 5-Position zugewiesen werden. Die Resonanzen der Methylenprotonen 8-H und 8'-H erscheinen im Spektrum bei 2.68 und 2.02 ppm und weisen eine geminale Kopplung von -14.3 Hz auf. Das breite Signal bei 2.25 ppm wird dem Proton in 1-Position zugeordnet und die Signale der beiden Protonen in 9- und 9'-Postion überlagern sich bei 0.69 ppm.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 4.93 | (3-H, 1, s) |
| | 4.83 | (6-H, 1, d, *J* = 3.1 Hz) |
| | 3.28 | (5-H, 1, s, br) |
| | 2.68 | ($8^{exo}$-H, 1, d, *J* = 14.3 Hz) |
| | 2.25 | (1-H, 1) |
| | 2.02 | ($8^{endo}$-H, 1, d, *J* = 14.3 Hz) |
| | 1.33 | ($^t$Bu, 9, s) |
| | 1.29 | ($^t$Bu, 9, s) |
| | 1.25 | ($^t$Bu, 9, s) |
| | 0.69 | (9'-H, 1, m) |
| | 0.69 | (9-H, 1, s, br) |

### 3.2.9. Hexacarbonyl($\mu$–$\eta^{2:2}$trimethylsilylethin)dikobalt(*Co*-*Co*) (22)

Die Verbindung 22 ist literaturbekannt[52]. Das Protonenspektrum wird deshalb hier nicht abgebildet. Es zeigt 2 Singuletts mit den relativen Intensitäten 1:9. Diese können dem Proton am *sp*-Kohlenstoff und der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 4.73 | (CH, 1, s) |
| | 0.30 | (Tms, 9, s) |

### 3.2.10. Hexacarbonyl($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt(*Co*-*Co*) (23)

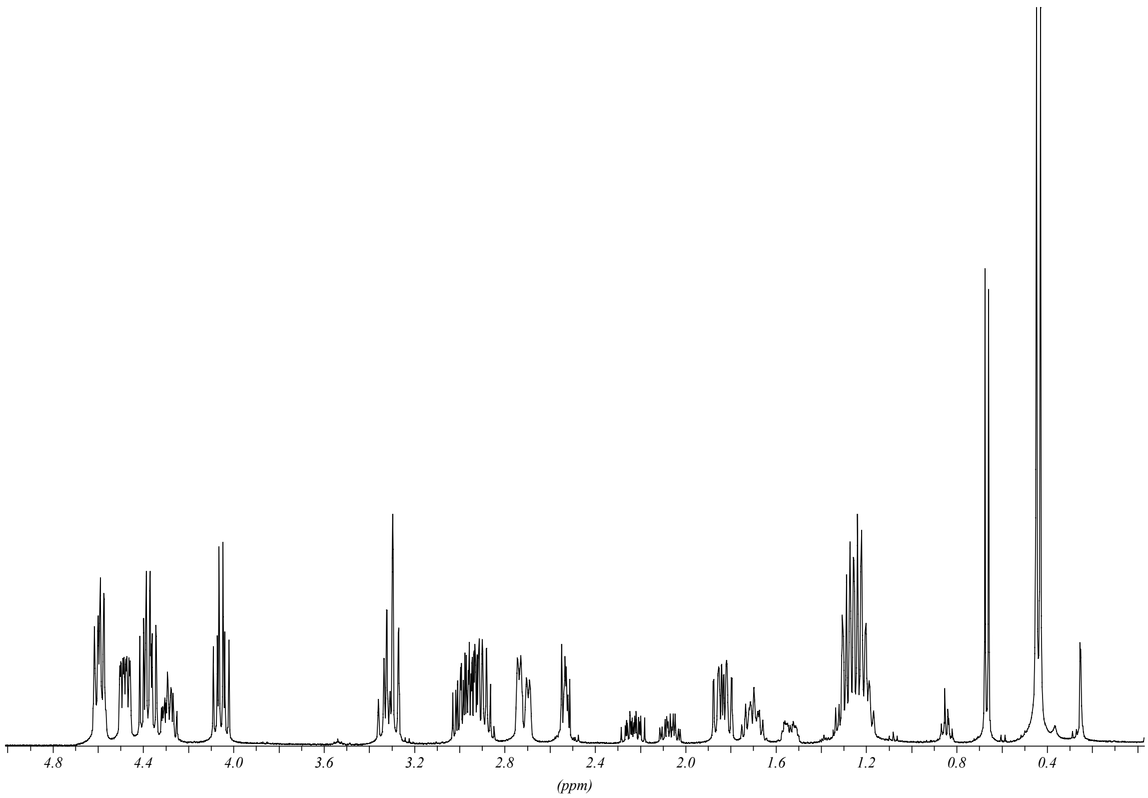
Die Verbindung 23 ist literaturbekannt[53]. Das Protonenspektrum wird deshalb nicht abgebildet. Es weist 3 Signalgruppen im Tieffeldbereich auf. Das Dublett bei 7.65 ppm kann den Protonen in *ortho*-Position zugeordnet werden. Es weist die relative Intensität 2 auf. Die beiden sich überlagernden Signale bei 7.42 und 7.40 ppm sind beide triplettartig aufgespalten und werden von den Resonanzen der *para*- und *meta*-Protonen hervorgerufen.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 7.65 | (*o*-H, 2, d, $J$ = 6.9 Hz) |
| | 7.42 | (*p*-H, 1, t, $J$ = 6.9 Hz) |
| | 7.40 | (*m*-H, 2, dd, $J$ = 6.9, 6.9 Hz) |

### 3.2.11. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26)

Die beiden Konstitutionsisomere konnten chromatographisch nicht separiert werden. Das $^{1}$H-NMR-Spektrum in Abbildung 3.32. zeigt die Protonenresonanzsignale im Originalspektrum von 25 und 26 in $C_6D_6$ bei 298 K.

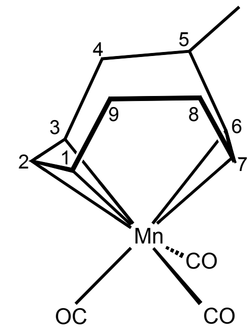
Abb. 3.32.: Natürliches Spektrum der Verbindungen 25 und 26 in $C_6D_6$ bei 298 K

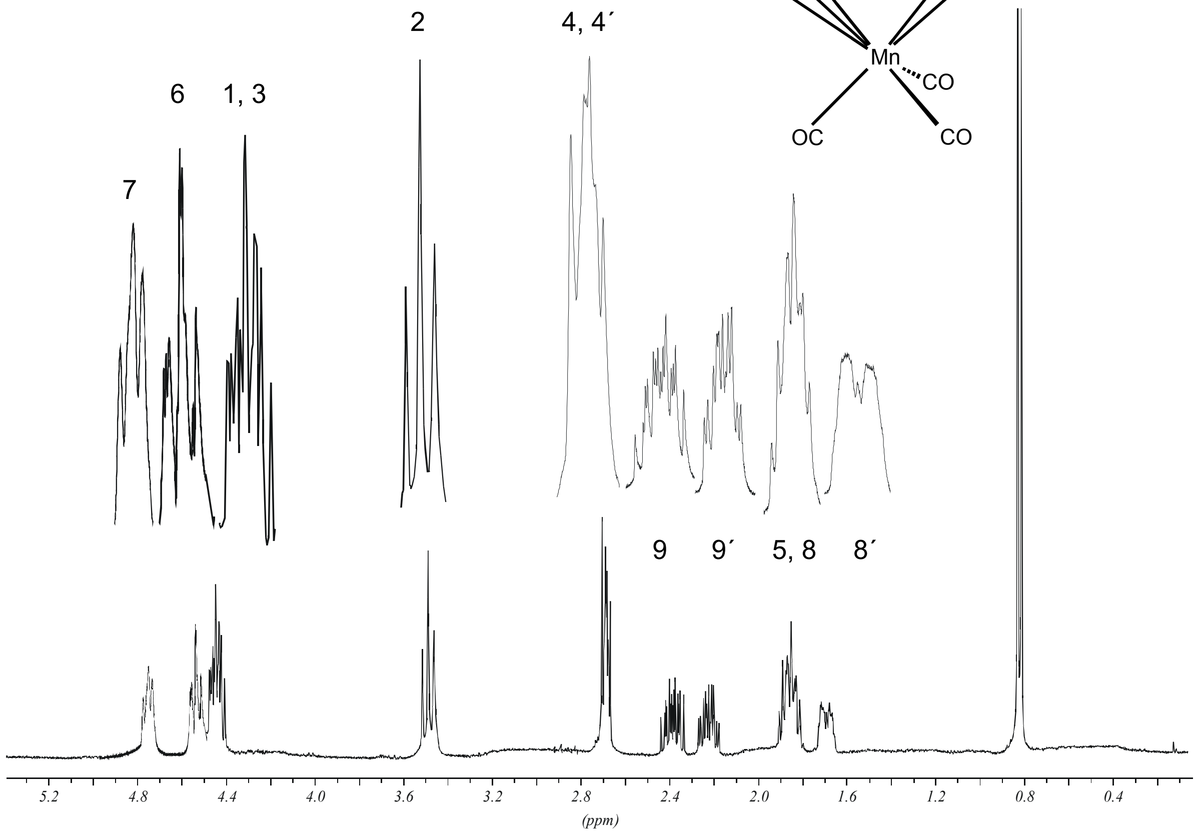



Aus $^{1}$H-NMR-Spektren von Proben mit verschiedener prozentualer Zusammensetzung konnten Differenzspektren erhalten werden.

### 3.2.11.a. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25)

Abb. 3.33.: Differenzspektrum von 25



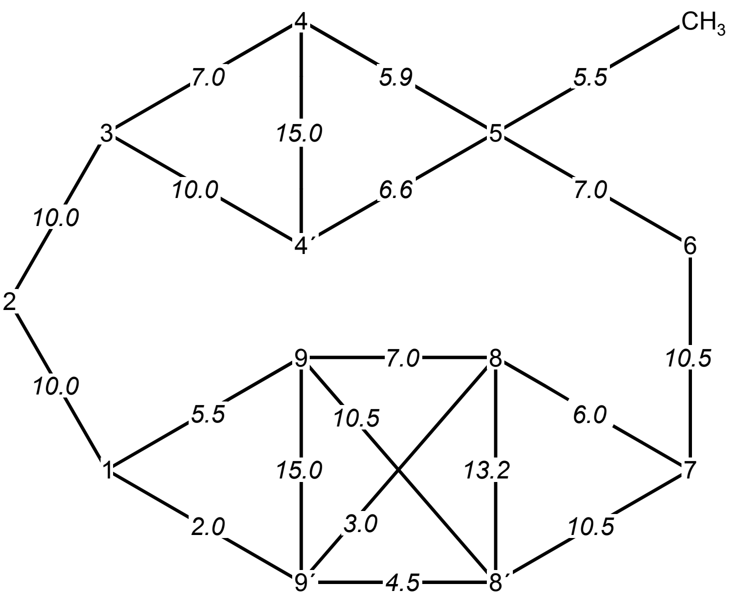




Verbindung 25 ist literaturbekannt[38]. Das Spektrum wurde zwar analysiert, aber nicht abgebildet. Das Protonenresonanzspektrum von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan zeigt zehn Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1:1:2:1:2:1:1:2:1:3. Bei höchstem Feld kann das Signal von 7-H gefunden werden. Es wird durch die Wasserstoffatome in 6- und 8'-Position zum Doppeldublett aufgespalten. Bei 4.51 ppm kommt das Proton in 6-Position zur Resonanz. Es wird aufgrund seiner Wechselwirkung mit den H-Atomen 5-H und 7-H mit 7.0 Hz und 10.5 Hz als Doppeldublett erhalten. Das Pseudotriplett bei 3.48 ppm kann dem Wasserstoffatom in 2-Position zugeordnet werden. Es koppelt mit beiden benachbarten Protonen 1-H und 3-H mit jeweils 10.0 Hz. Diese treten bei 4.43 ppm in Resonanz und erfahren neben ihren Kopplungen mit 2-H vergleichbare Aufspaltungen durch die benachbarten Methylengruppen. Bei 1.84 ppm kann das Proton in 5-Position gefunden werden. Es wird von den Methylprotonen mit 5.5 Hz aufgespalten. Die beiden Signale bei 2.37 und 2.21 ppm können den Protonen in 9- und 9'-Position zugeordnet werden. Sie werden aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der benachbarten Methylengruppe, mit 1-H und untereinander zu dublettierten Doppeldubletts aufgespalten.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 4.73 | (7-H) |
| | 4.51 | (6-H) |
| | 4.43 | (1-H) |
| | 4.43 | (3-H) |
| | 3.48 | (2-H) |
| | 2.67 | (4-H) |
| | 2.67 | (4'-H) |
| | 2.37 | (9-H) |
| | 2.21 | (9'-H |
| | 1.83 | (8-H) |
| | 1.68 | (5-H) |
| | 0.59 | (5-Me) |

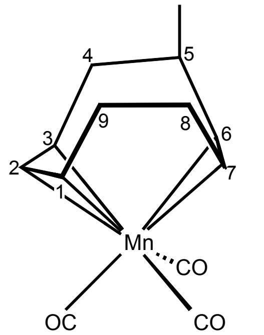
Die obigen chemischen Verschiebungen wurden anhand des Spektrums ermittelt. Das Kopplungsverhalten wurde bereits untersucht[38]. Die Werte wurden im δ-*J*-Diagramm übernommen. Differenzen ergeben sich durch Konzentrationseffekte und die Anwesenheit eines weiteren Komplexes in der Lösung.

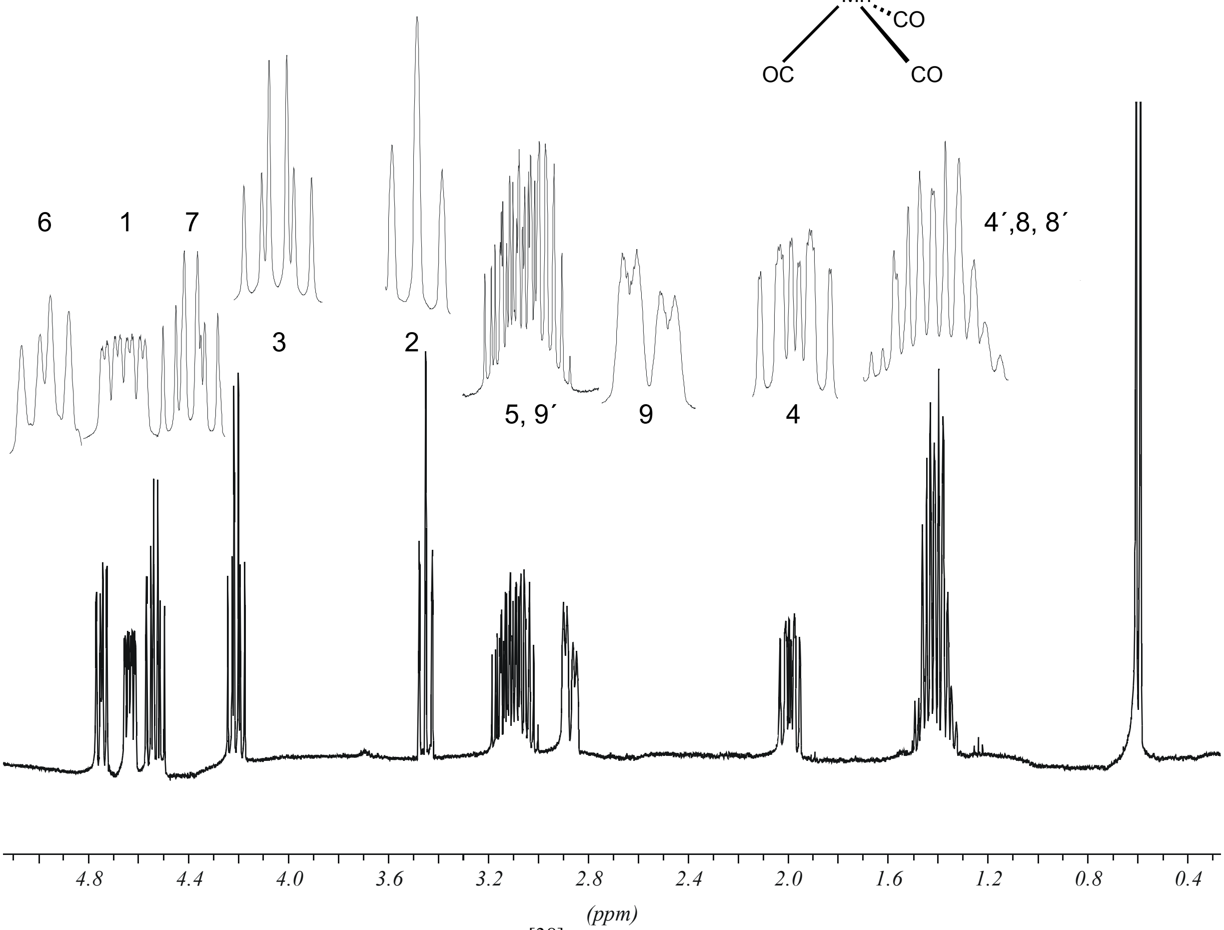
Abb. 3.34.: δ-*J*-Diagramm von 25:



3.2.11.b. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26)

Abb. 3.35.: Differenzspektrum von 26



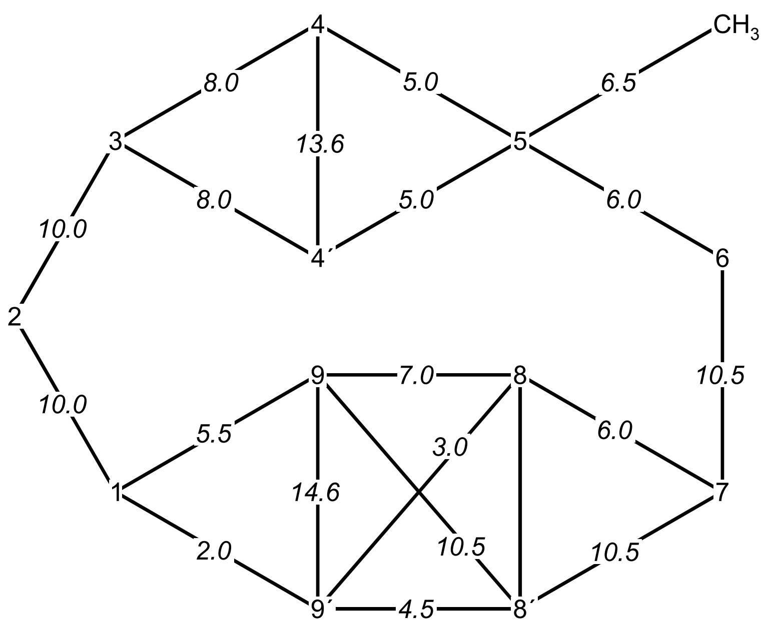

Auch Verbindung 26 ist literaturbekannt[38]. Das Spektrum wurde zwar analysiert, aber nicht abgebildet. Das Protonenresonanzspektrum von 26 zeigt neun Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1:1:1:1:1:2:1:1:3:3. Das Dublett bei 0.43 ppm kann den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden, welche vom Wasserstoffatom in 5-Position mit 6.5 Hz aufgespalten werden. Bei tiefstem Feld tritt 6-H in Resonanz (4.95 ppm). Es erscheint im Spektrum infolge seiner Wechselwirkung mit den Protonen 5-H und 7-H mit 6.0 Hz und 10.5 Hz als Doppeldublett. Das Proton in 1-Position kommt bei 4.48 ppm zur Resonanz und erfährt neben seiner Kopplung mit dem Wasserstoffatom 2-H von 10.0 Hz zwei weitere Dublettierungen durch die Atome 9-H und 9'-H (5.5 Hz, 2.0 Hz). Das Signal bei 2.71 ppm entsteht durch die Resonanz des Protons in 9-Position. Es weist neben seinen Kopplungen zu den Atomen 1-H und 8-H (5.5 Hz, 7.0 Hz) eine sehr starke Kopplung von 14.6 Hz zum

Wasserstoffatom in 9'-Position auf. Das Signal bei 1.25 ppm ist auf die Überlagerung der Resonanzen der Protonen 4-H, 8-H, und 8'-H zurückzuführen.

| | | |
|---|---|---|
| d(ppm): | 4.59 | (6-H) |
| | 4.48 | (1-H) |
| | 4.37 | (7-H) |
| | 4.06 | (3-H) |
| | 3.30 | (2-H) |
| | 2.98 | (9´-H) |
| | 2.91 | (5-H) |
| | 2.71 | (9-H,) |
| | 1.84 | (4-H) |
| | 1.25 | (4´-H, 8-H) |
| | 0.43 | (5-Me) |

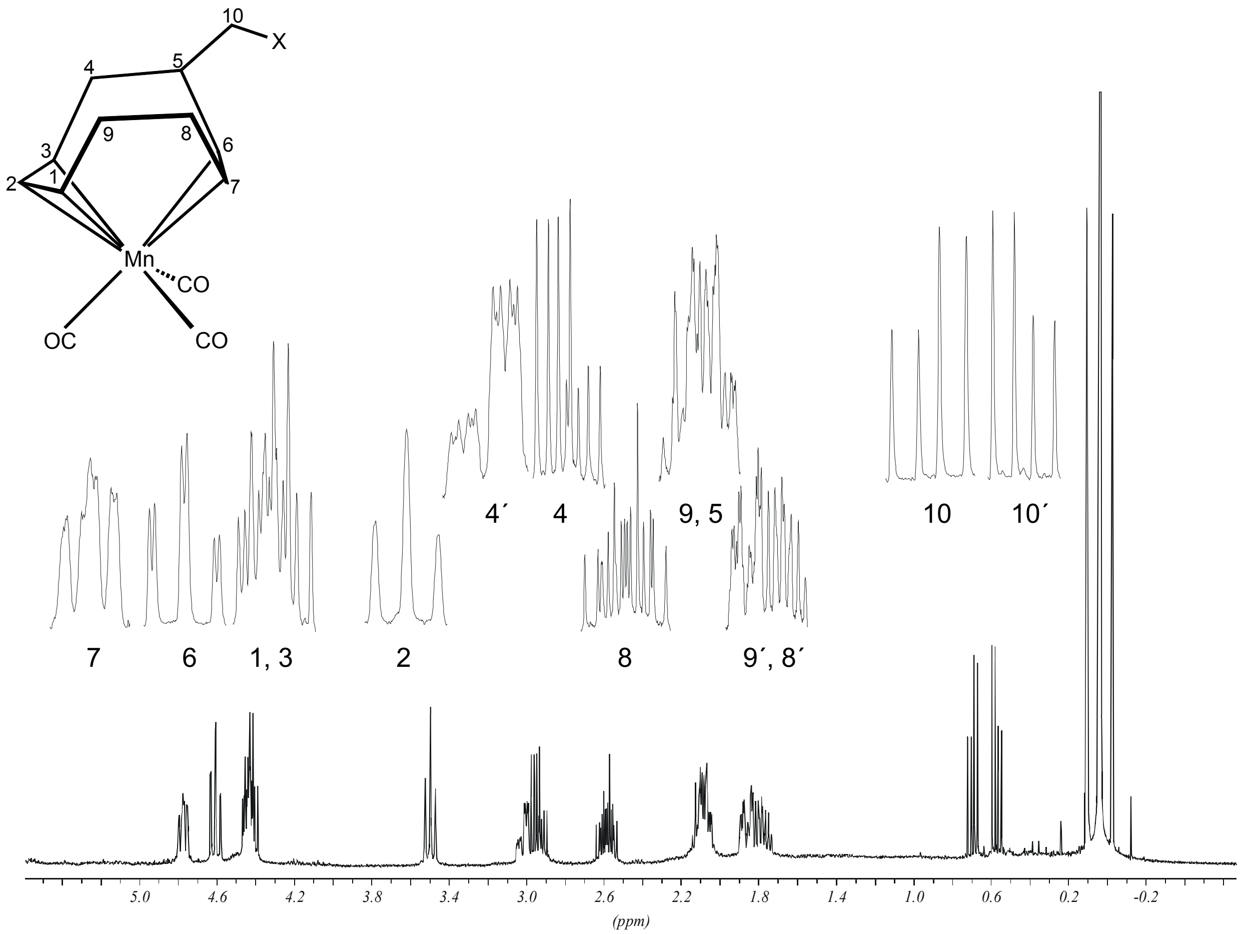
Die obigen chemischen Verschiebungen wurden anhand des Spektrums ermittelt. Das Kopplungsverhalten wurde bereits untersucht[38]. Die Werte wurden im δ-*J*-Diagramm übernommen. Differenzen ergeben sich durch Konzentrationseffekte und die Anwesenheit eines weiteren Komplexes in Lösung.

Abb. 3.36.: δ-*J*-Diagramm von 26:



### 3.2.12. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (36)

Abb. 3.37.: $^1$H-NMR-Spektrum von 36 in $C_6D_6$ bei 298 K*:



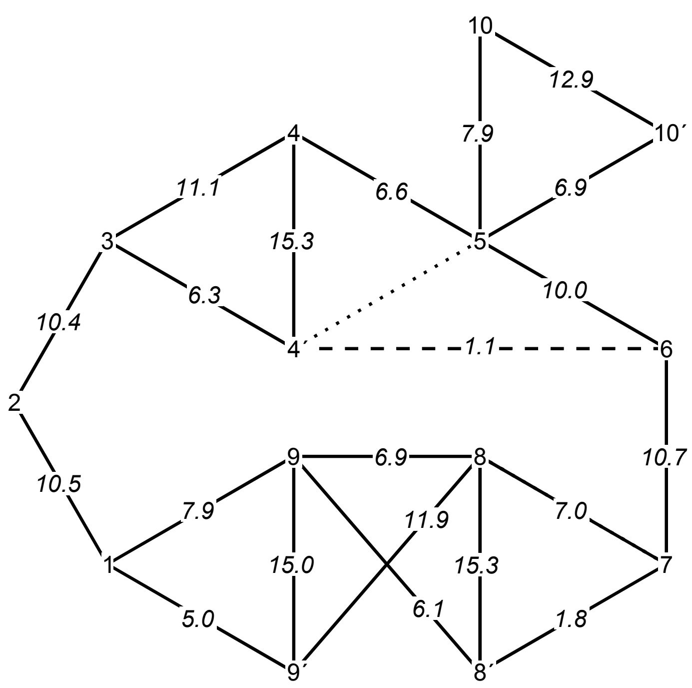

Das $^1$H-NMR-Spektrum von 36 zeigt 8 Signalgruppen. Die Signale bei 4.56 ppm, 2.97 ppm, 2.08 ppm und 1.80 ppm integrieren sich zu 2, die übrigen zu 1. Auch Verbindung 36 zeigt die typische Signalstruktur eines $\eta^{3:2}$-koordinierten Neunrings. Das dublettierte Doppeldublett bei 4.77 ppm kann dem Proton in 7-Position zugeordnet werden. Es weist neben zwei weiteren Aufspaltungen eine Kopplung von 10.7 Hz zu 6-H an der Doppelbindung auf, was einen typischen Wert für eine solche Anordnung darstellt. Das Proton 6-H kommt bei 4.61 ppm zur Resonanz und wird durch die Protonen 7-H und 5-H sowie durch eine kleine Kopplung zu 4'-H (1.1 Hz) ebenfalls als dublettiertes Doppeldublett erhalten. Die beiden Wasserstoffe am Enylsystem 1-H und 3-H treten mit 4.50 und 4.43 ppm nahezu isochron in Resonanz und werden jeweils durch das H-Atom 1 und die benachbarte Methylengruppe dreifach dublettiert. Das Doppeldublett bei 3.50 ppm kann dem Proton in 2-Position zugewiesen werden. Die Kopplungskonstanten von 10.5 Hz und 10.4 Hz für die Wechselwirkung mit den

* FID wurde Gauss-multipliziert (LB = 0.5 Hz, GB = 0.12), Baseline wurde begradigt.

Wasserstoffen 1-H und 3-H liegen im Erwartungsbereich. Die beiden mit starken Dacheffekten versehenen Doppeldubletts bei 0.69 und 0.57 ppm resultieren aus den Resonanzen der exocyclischen $sp^3$-Methylengruppe. Sie weisen neben einer gemeinsamen Wechselwirkung jeweils eine Kopplung zum Proton in 5-Position auf. Der dritte Substituent an diesem Kohlenstoffatom kann im Spektrum nicht gefunden werden. Auch im $^1H$-$^1H$-Korrelationsspektrum wurde kein weiteres Kreuzsignal detektiert.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 4.77 | (7-H, 1, ddd, *J* = 10.7, 7.0, 1.8 Hz) |
| | 4.61 | (6-H, 1, ddd, *J* = 10.7, 10.0, 1.1 Hz) |
| | 4.50 | (1-H, 1, ddd, *J* = 10.5, 7.9, 5.0 Hz) |
| | 4.43 | (3-H, 1, ddd, *J* = 11.1, 10.4, 6.3 Hz) |
| | 3.50 | (2-H, 1, dd, *J* = 10.5, 10.4 Hz) |
| | 3.01 | (4´-H, 1, ddd, *J* = 15.3, 6.3, 1.1 Hz) |
| | 2.93 | (4-H, 1, ddd, *J* = 15.3, 11.1, 6.6 Hz) |
| | 2.58 | (8-H, 1, dddd, *J* = 15.3, 11.9, 7.0, 6.9 Hz) |
| | 2.08 | (5-H, 9-H, 2, m, -) |
| | 1.86 | (9´-H, 1, ddd, *J* = 15.0, 11.9, 5.0 Hz) |
| | 1.75 | (8´-H, 1, ddd, *J* = 15.3, 6.1, 1.8 Hz) |
| | 0.69 | (10-H, 1, dd, *J* = 12.9, 7.9 Hz) |
| | 0.57 | (10´-H, 1, dd, *J* = 12.9, 6.9 Hz) |

Abb. 3.38.: δ-*J*-Diagramm von Verbindung 36:



### 3.2.13. *endo*-7-Methyl-bicyclo-[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31)

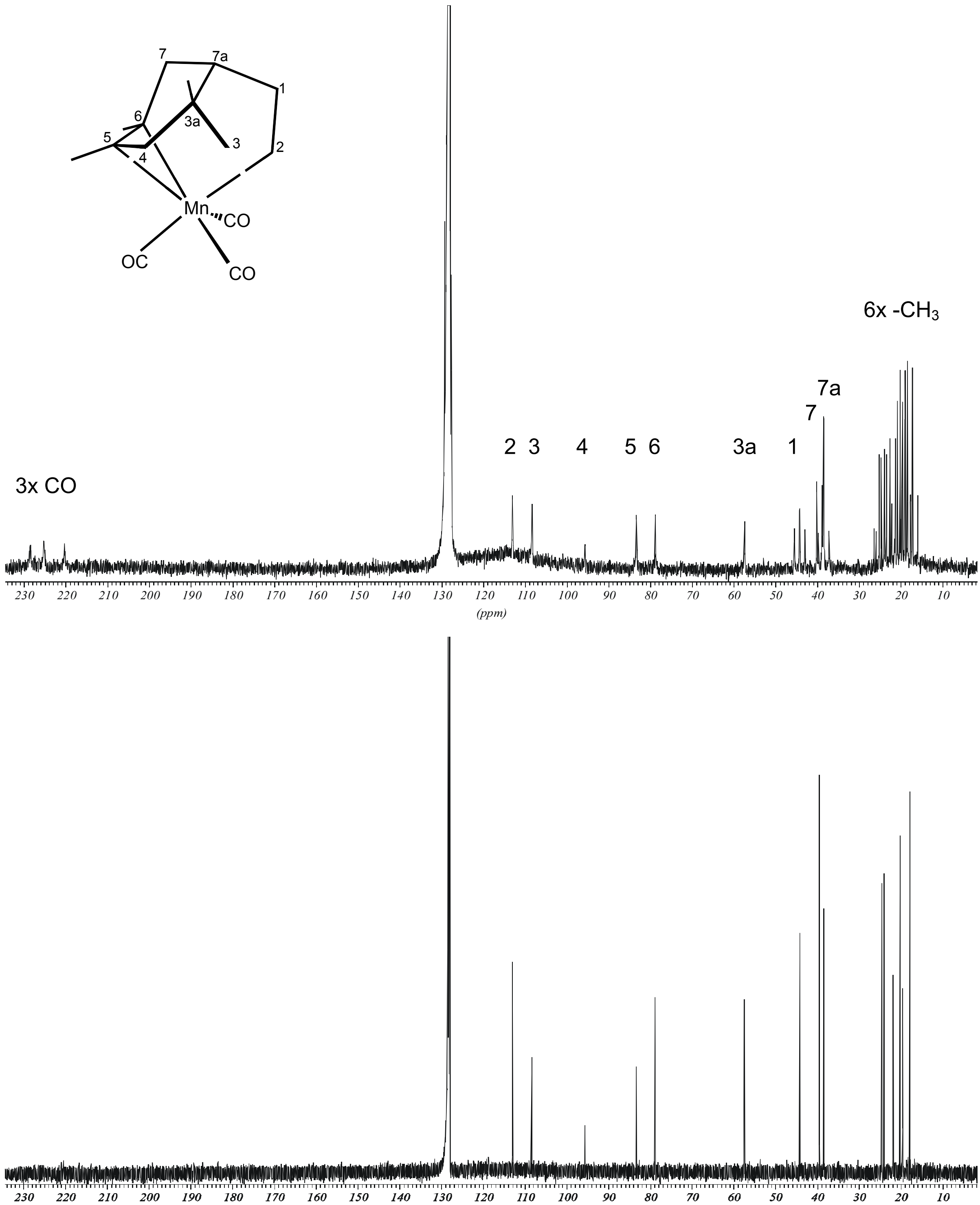
Die Verbindung 31 ist literaturbekannt[31]. Das Protonenspektrum wird deshalb hier nicht abgebildet. Es zeigt elf Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 2:2:1:1:1:1:1:2:1:3:1. Es können vier Signale mit der Gesamtintensität 6 im Bereich olefinischer Protonen und sieben Signale der Gesamtintensität 10 im aliphatischen Bereich gefunden werden.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 5.82 | (3-H, 4-H, 2, m) |
| | 5.71 | (2-H, 5-H , 2, m) |
| | 5.63 | (9-H, 1, m) |
| | 5.40 | (8-H, 1, m) |
| | 2.58 | (7-H, 1, qt) |
| | 2.50 | (6-H, 1, m) |
| | 2.36 | (1-H, 1, m) |
| | 2.25 | (10-H, 10´,-H 2, m) |
| | 2.16 | (11´-H, 1, d) |
| | 1.96 | (11-H, 1, d) |
| | 1.10 | (-$CH_3$, 3, d) |

## 3.3. $^{13}$C-NMR-Spektroskopie

### 3.3.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11)

Abb. 3.40.: Gekoppeltes und {$^{1}$H}-entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum von 11 in $C_6D_6$ bei 298 K

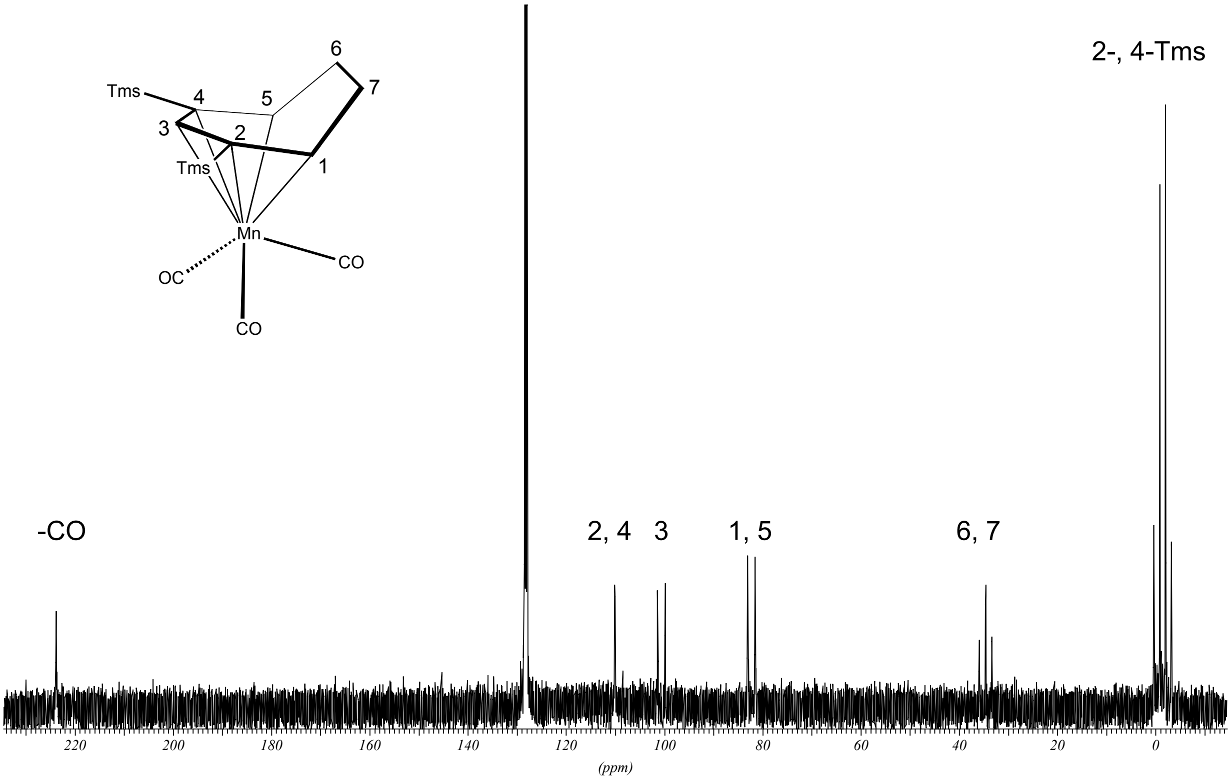


Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 11 zeigt achtzehn Signalgruppen. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt anhand der chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der einzelnen Signale unter Berücksichtigung der bekannten Molekülstruktur des strukturell verwandten Komplexes 18 und des $^{1}$H-NMR-Spektrums. Die drei Singuletts bei höchstem Feld können den Carbonylliganden zugeordnet werden. Bei 113.0 ppm und 108.4 ppm treten die Kohlenstoffe in 2- und 3-Position als Singuletts in Resonanz. Die drei Singuletts bei 95.6, 82.3 und 78.8 ppm resultieren aus den Resonanzen der Enylkohlenstoffe 4-C, 5-C und 6-C. Das Kohlenstoffatom in 3a-Position erscheint im Spektrum bei 57.4 ppm als Singulett. Die beiden Tripletts bei 44.2 und 38.5 ppm werden den Methylenkohlenstoffen 7-C und 1-C zugewiesen, das Dublett bei 39.5 ppm dem C-Atom in 7a-Position. Bei höchstem Feld treten die sechs Methylkohlenstoffe jeweils als Quartetts in Resonanz.

| | | |
|---|---|---|
| d(ppm): | 228.4 | (-CO, s) |
| | 225.2 | (-CO, s) |
| | 220.3 | (-CO, s) |
| | 113.0 | (2-C, s) |
| | 108.4 | (3-C, s) |
| | 95.6 | (4-C, s) |
| | 83.3 | (5-C, s) |
| | 78.8 | (6-C, s) |
| | 57.4 | (3a-C, s) |
| | 44.2 | (1-C, t, 125 Hz) |
| | 39.5 | (7a-C, d, 135 Hz) |
| | 38.5 | (7-C, t, 131 Hz) |
| | 24.5 | (-$CH_3$, q, 127 Hz) |
| | 24.0 | (-$CH_3$, q, 129 Hz) |
| | 21.9 | (-$CH_3$, q, 125 Hz) |
| | 20.2 | (-$CH_3$, q, 127 Hz) |
| | 19.6 | (-$CH_3$, q, 126 Hz) |
| | 17.9 | (-$CH_3$, q, 123 Hz) |

3.3.2. Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13)

Abb 3.41.: Gekoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum von (13) in $C_6D_6$ bei 298 K

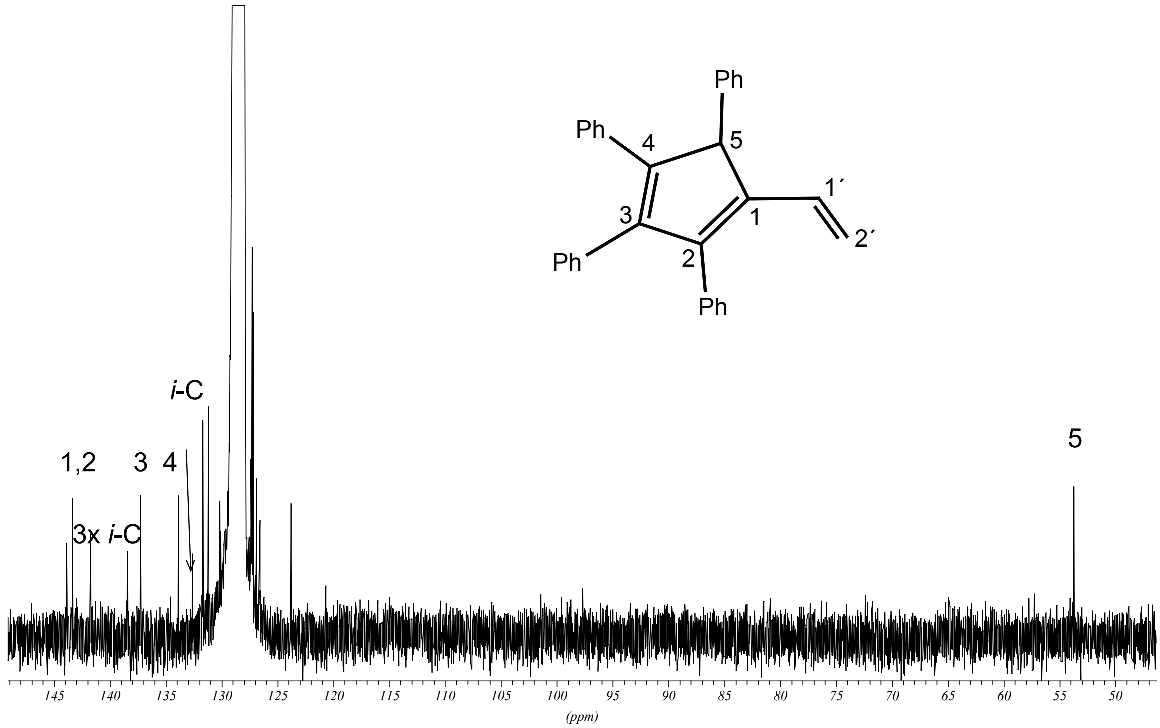


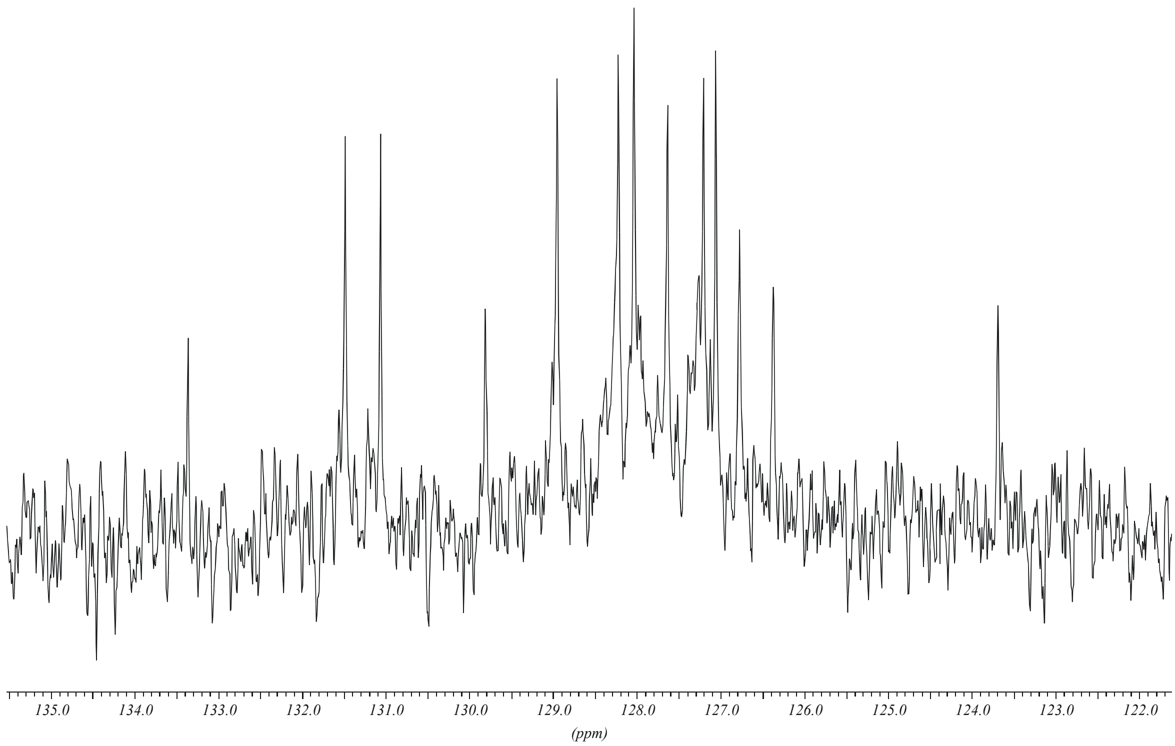

Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 13 zeigt sechs gut separierte Signalgruppen. Bei 223.8 ppm wird für die CO-Liganden ein Singulett erhalten. Das Singulett bei 110.1 ppm kann den Kohlenstoffen in 2,4-Position zugeordnet werden. Das C-Atom 3 tritt bei 100.6 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffe 1-C, 5-C und 6-C, 7-C werden bei 82.2 und 34.6 ppm als Dublett und Triplett gefunden. Das Quartett bei –1.1 ppm wird den Methylresten der beiden Trimethylsilylgruppen zugewiesen.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 223.8 | (CO, s) |
| | 110.1 | (2,4-C, s) |
| | 100.6 | (3-C, d, 159 Hz) |
| | 82.2 | (1,5-C, d, 153 Hz) |
| | 34.6 | (6,7-C, t, 132 Hz) |
| | -1.1 | (2,4-Si($\underline{C}H_3$)$_3$, q, 117 Hz) |

3.3.3. 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17)

Abb. 3.42.: {¹H}-Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum und Ausschnitt aus dem 135-DEPT-Spektrum von 17 in $C_6D_6$ bei 298 K



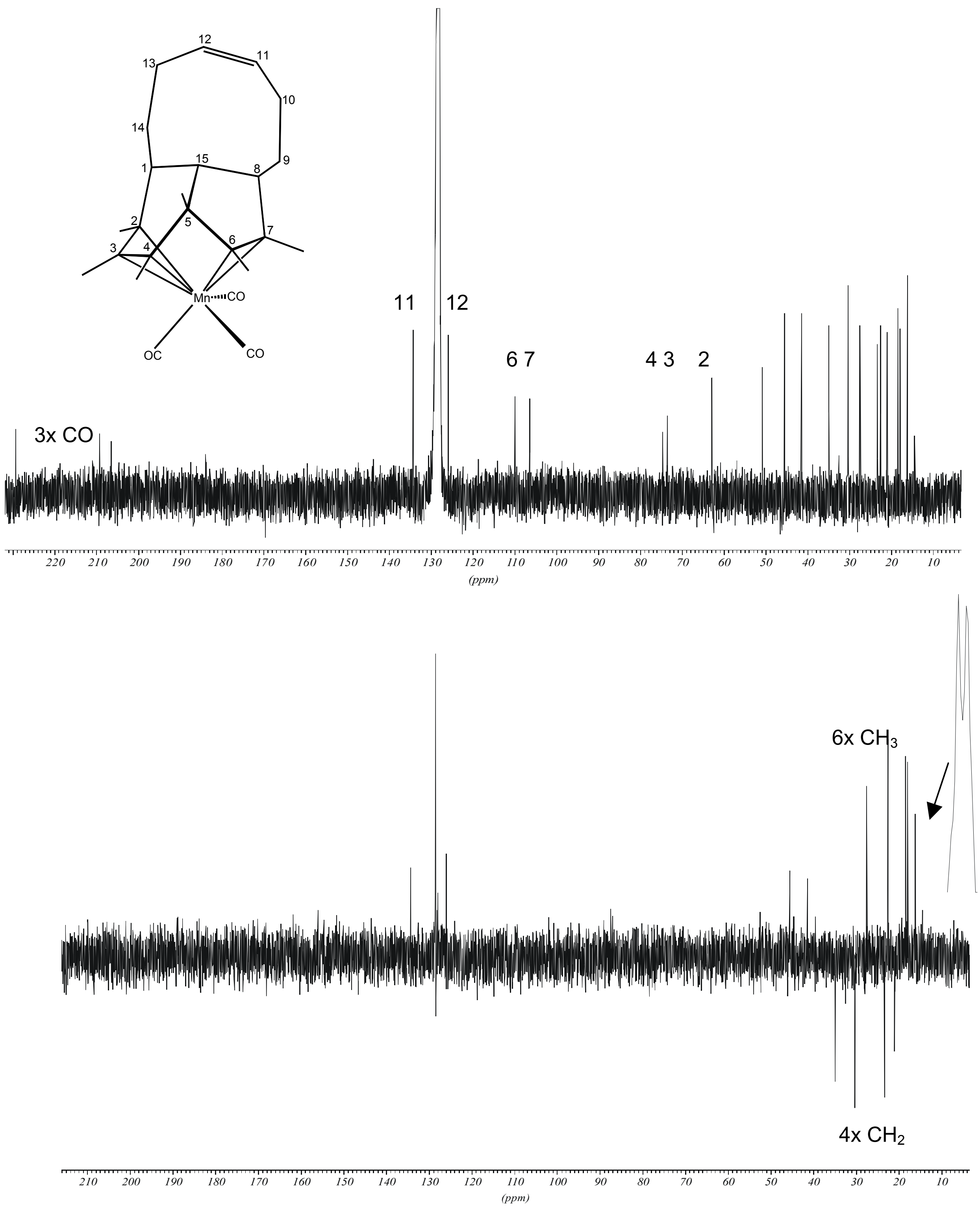



Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 11 zeigt ein exponiertes Signal bei 53.3 ppm. Dieses kann dem Kohlenstoffatom 5-C zugeordnet werden. Bei tiefstem Feld treten die vier *ipso*-Kohlenstoffe der Phenylgruppen und die Kohlenstoffe 1-C, 2-C, 3-C und 4-C in Resonanz. Aufgrund ihrer langen Relaxation können die weniger intensiven Peaks den *ipso*-C-Atomen zugewiesen werden. Im herausgespreizten Bereich des 135-DEPT-Spektrums sind dreizehn CH-Signale zu erkennen. Hiervon erscheinen acht mit doppelter Intensität, was sie als *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffe der Phenylgruppen auszeichnet. Die anderen fünf Signale entstehen durch die Resonanzen der *para*-C-Atome und des Kohlenstoffes in 1'-Position. Der Kohlenstoff 2' kann im 135-DEPT-Spektrum nicht identifiziert werden. Er wird durch die positiv aufgetragenen Signale im Bereich zwischen 129 und 126 ppm überlagert.

δ(ppm): 143.8 (*i*-C), 143.4 (1-C), 143.3 (2-C), 141.7 (*i*-C), 138.4 (*i*-C), 137.3 (3-C), 133.9 (4-C), 133.6 (*i*-C), 133.4 (*p*-C), 131.4 (*m*- oder *p*-C), 131.1 (*m*- oder *p*-C), 129.8 (*p*-C), 128.9 (*m*- oder *p*-C), 128.2 (*m*- oder *p*-C), 128.0 (*m*- oder *p*-C), 127.6 (*m*- oder *p*-C), 127.2 (*m*- oder *p*-C), 127.1 (*m*- oder *p*-C), 126.8 (*p*-C), 126.3 (*p*-C), 123.7 (1'-C), 53.3 (5-C)

### 3.3.4. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18)

Abb. 3.43.: {$^{1}$H}-Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum und Dept135-Spektrum von 18 in $C_6D_6$ bei 298 K

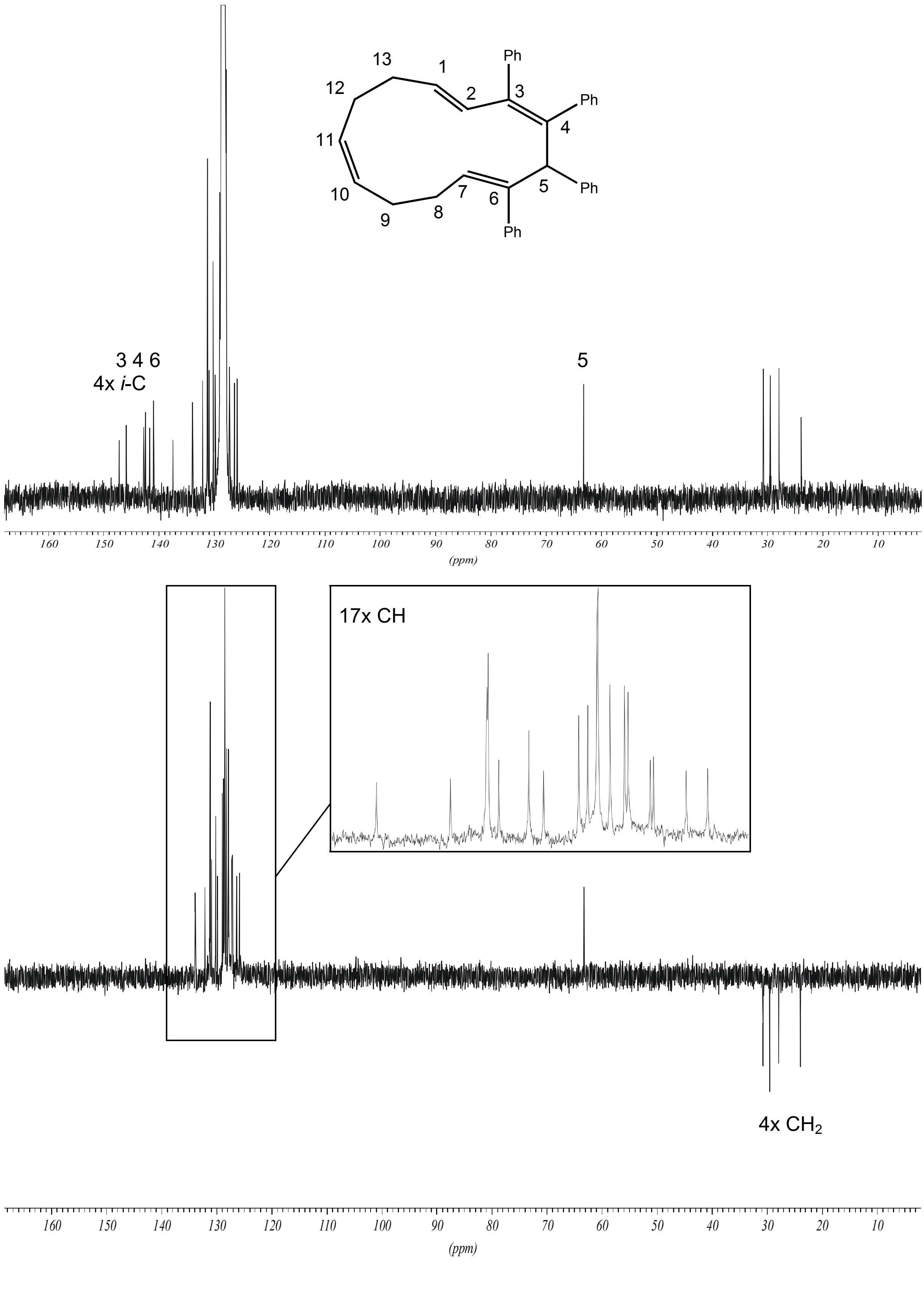


Das $^{13}C$-NMR-Spektrum von Verbindung 18 zeigt bei tiefstem Feld drei Signale, die den Carbonylliganden zugewiesen werden können. Bei 134.3 und 125.9 ppm treten die Kohlenstoffe der freien Doppelbindung 11-C und 12-C in Resonanz. Die Signale bei 109.9 und 106.5 ppm werden den C-Atomen der koordinierten Doppelbindung 6-C und 7-C zugeordnet, die drei Signale bei 74.6, 73.5 und 62.9 ppm den Kohlenstoffen des Enylsystems 2-C bis 4-C. Im 135-DEPT-Spektrum sind die vier negativ aufgetragenen Methylengruppen und die sechs positiv aufgetragenen Methylgruppen zu erkennen.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 229.3 | (CO, kein Signal im 135-DEPT) |
| | 209.2 | (CO) |
| | 206.5 | (CO) |
| | 134.3 | (5-C, positiv) |
| | 125.9 | (4-C, positiv) |
| | 109.9 | (10-C) |
| | 106.5 | (9-C) |
| | 74.6 | (12-C) |
| | 73.5 | (13-C) |
| | 62.9 | (14-C) |
| | 50.9 | (11-C) |
| | 45.5 | (8-C, positiv |
| | 41.4 | (1-C, positiv) |
| | 34.9 | ($CH_2$, negativ) |
| | 30.4 | ($CH_2$, negativ) |
| | 27.5 | ($CH_3$, positiv) |
| | 23.4 | ($CH_2$, negativ) |
| | 22.6 | ($CH_3$, positiv) |
| | 20.9 | ($CH_2$, negativ) |
| | 18.4 | ($CH_3$, positiv) |
| | 17.9 | ($CH_3$, positiv) |
| | 16.2 | ($CH_3$, positiv) |
| | 16.1 | ($CH_3$, positiv) |
| | 14.5 | (15-C) |

### 3.3.4. *E*,*Z*,*Z*,*Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20)

Abb. 3.44.: {[1]H}-Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum und 135-DEPT-Spektrum von 20 in $C_6D_6$ bei 298 K

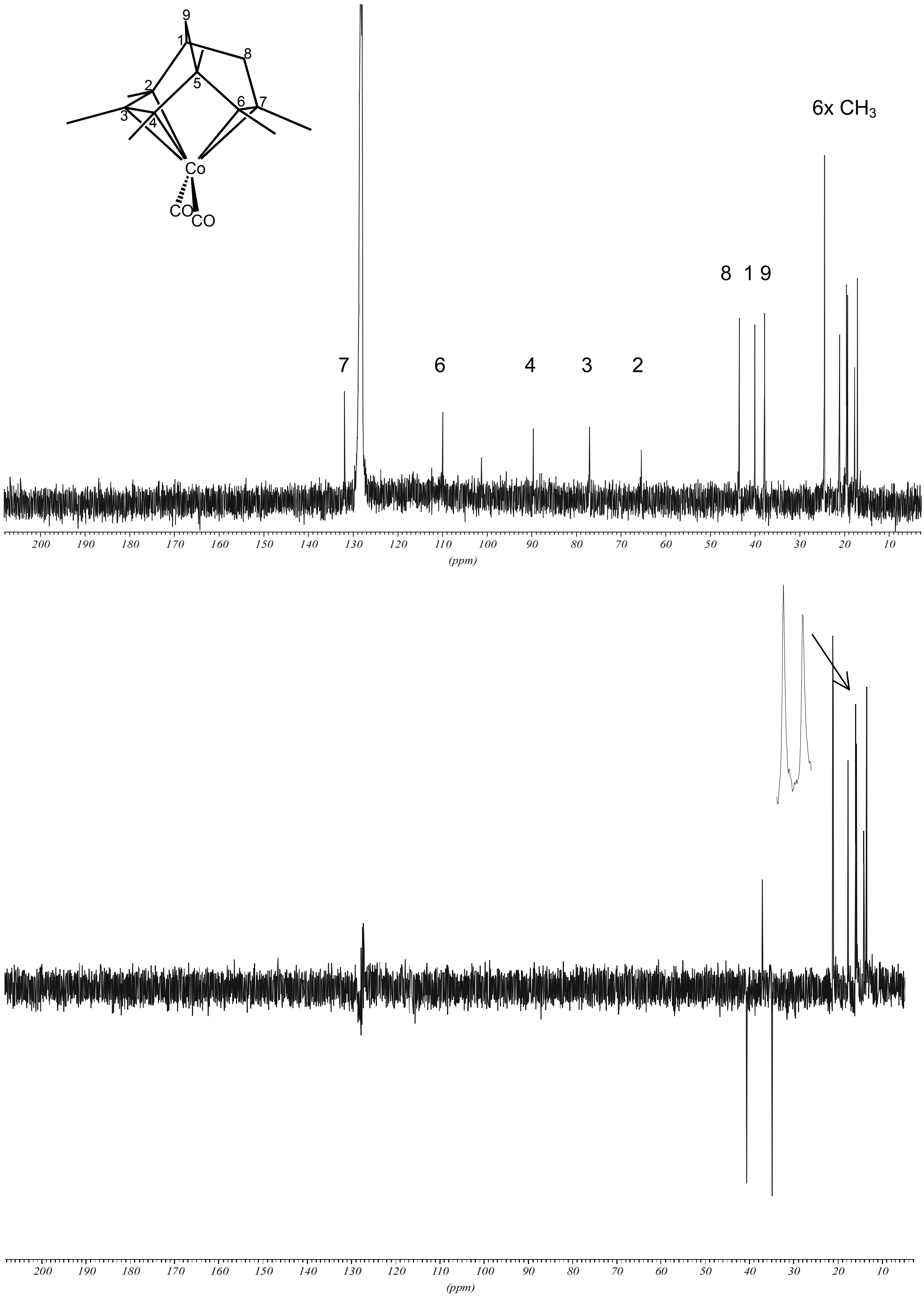


Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 20 zeigt im Hochfeldbereich vier Signale, die im 135-DEPT-Spektrum negativ aufgetragen werden. Diese sind den vier Methylenkohlenstoffen 8-C, 9-C, 12-C und 13-C zuzuordnen. Bei 63.2 ppm tritt das Kohlenstoffatom 5-C in Resonanz. Im Bereich zwischen 146 und 137 ppm werden sieben Signale erhalten, welche im 135-DEPT-Spektrum nicht auftreten. Die drei Intensiveren können den *sp*$^2$-Kohlenstoffen 3-C, 4-C und 6-C zugewiesen werden. Die anderen vier entstehen durch die Resonanzen der *ipso*-C-Atome der vier Phenylringe. Im vergrößert dargestellten Bereich des 135-DEPT-Spektrums sind siebzehn positiv aufgetragene Signale erkennbar. Diese werden von den acht *ortho*- bzw. *meta*-Kohlenstoffen, den 4 weniger intensiven *para*-C-Atomen und den fünf sp$^2$-Kohlenstoffen 1-C, 2-C, 7-C, 10-C und 11-C hervorgerufen.

| δ(ppm): | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 147.1 | (*i*-C, kein Signal im 135-DEPT) | 63.2 | (5-C, positiv) |
| | 145.9 | (3-C) | 63.2 | (5-C, positiv) |
| | 142.7 | (*i*-C) | 30.8 | ($CH_2$, negativ) |
| | 142.4 | (6-C) | 29.4 | ($CH_2$, negativ) |
| | 141.6 | (*i*-C) | 28.0 | ($CH_2$, negativ) |
| | 140.9 | (4-C) | 23.8 | ($CH_2$, negativ) |
| | 137.4 | (*i*-C) | | |
| | 133.8 | (*p*-C, positiv) | | |
| | 132.0 | (*p*-C, positiv) | | |
| | 131.2 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 131.1 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 130.9 | (*p*-C, positiv) | | |
| | 130.2 | (sp$^2$-C, positiv) | | |
| | 129.8 | (*p*-C, positiv) | | |
| | 128.9 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 128.7 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 128.5 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 128.1 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 127.8 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 127.5 | (*o*- oder *m*-C, positiv) | | |
| | 127.2 | (sp$^2$-C, positiv) | | |
| | 127.1 | (sp$^2$-C, positiv) | | |
| | 126.3 | (sp$^2$-C, positiv) | | |
| | 125.8 | (sp$^2$-C, positiv) | | |

### 3.3.5. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21)

Abb. 3.45.: {$^{1}$H}-Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum und 135-DEPT-Spektrum von 21 in $C_6D_6$ bei 298 K

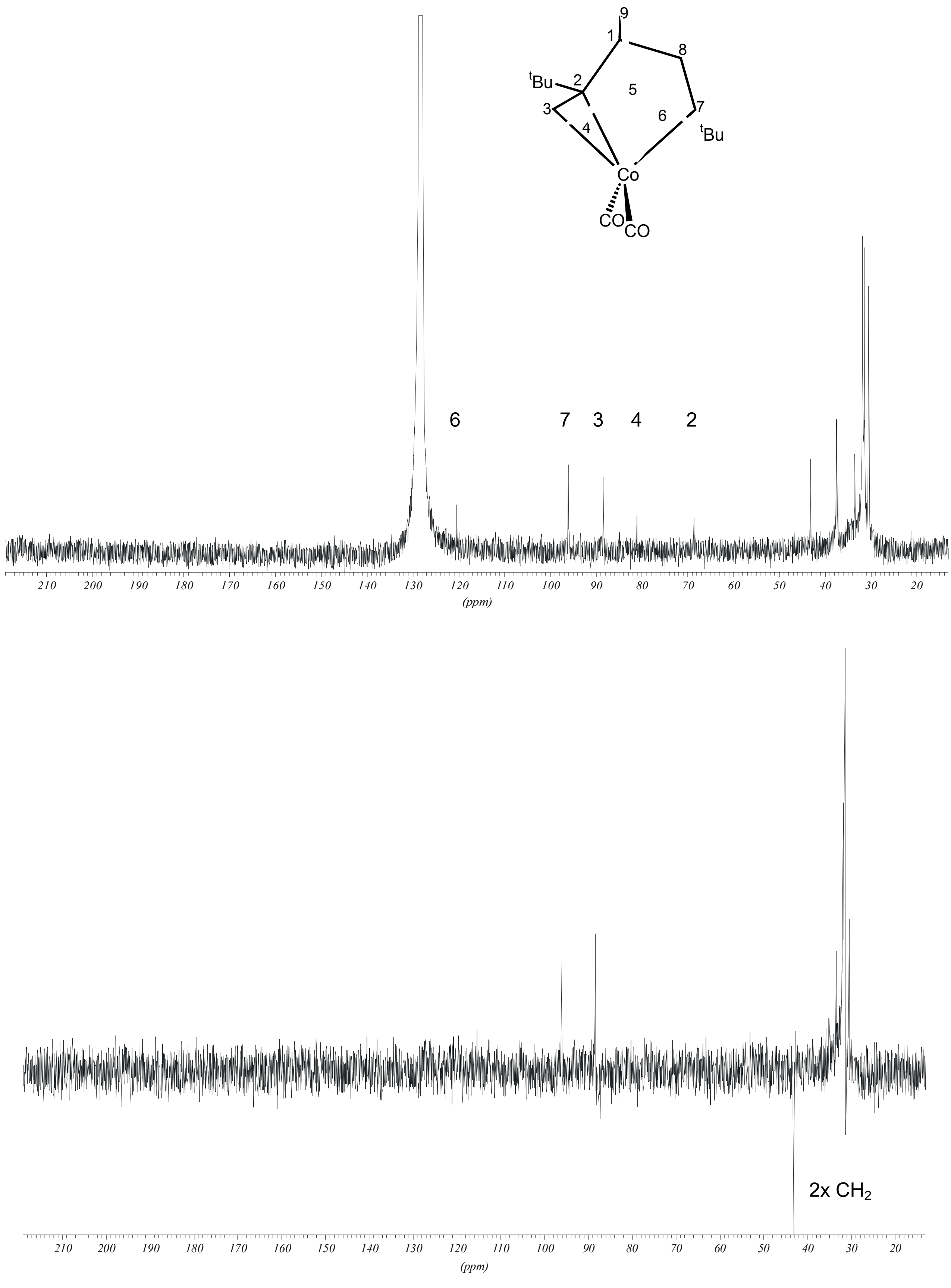


Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von 21 weist im Hochfeldbereich sechs Signale auf, welche im 135-DEPT-Spektrum positiv aufgetragen und daher den Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Kohlenstoffe 8-C und 9-C treten bei 43.5 und 37.8 ppm in Resonanz. Ihr negativer Auftrag im 135-DEPT-Spekrum identifiziert sie als Methylengruppen. Das Signal bei 40.0 ppm wird dem C-Atom in 1-Position zugewiesen. Die fünf Signale der koordinierten Kohlenstoffe können im DEPT-Spektrum nicht erhalten werden. Die Signale bei 131.8 und 109.9 ppm werden den C-Atomen 7 und 6 zugewiesen. Die Enylkohlenstoffe 4-C, 3-C und 2-C kommen bei 89.6, 77.0 und 65.4 ppm zur Resonanz

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 131.8 | (7-C, kein Signal im 135-DEPT) |
| | 109.9 | (6-C) |
| | 89.6 | (4-C) |
| | 77.0 | (3-C) |
| | 65.4 | (2-C) |
| | 43.5 | (8-C, negativ) |
| | 40.0 | (1-C, positiv) |
| | 37.8 | (9-C, negativ) |
| | 24.4 | ($CH_3$, positiv) |
| | 21.0 | ($CH_3$, positiv) |
| | 19.4 | ($CH_3$, positiv) |
| | 19.4 | ($CH_3$, positiv) |
| | 17.6 | ($CH_3$, positiv) |
| | 17.0 | ($CH_3$, positiv) |

### 3.3.6. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24)

Abb. 3.46.: {$^1$H}-Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum und 135-DEPT-Spektrum von 21 in $C_6D_6$ bei 298 K



Das $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 24 zeigt fünf Signale im Bereich koordinierter Kohlenstoffe. Das Signal bei 120.4 ppm kann dem C-Atom in 6-Position zugeordnet werden. Die beiden intensiveren Signale bei 96.1 und 88.4 ppm markieren Kohlenstoffe, die aufgrund ihrer Protonen schneller relaxieren. Das 135-DEPT-Spektrum weist diese wegen ihres positiven Auftrags ebenfalls als CH-Gruppierungen aus. Sie werden den Kohlenstoffen 7-C und 3-C zugewiesen. Bei 81.1 und 68.6 ppm treten die C-Atome in 4- und 2-Position in Resonanz. Die beiden Methylenkohlenstoffe 8-C und 9-C können im 135-DEPT-$^{13}$C-NMR-Spektrum mit negativem Auftrag bei 43.1 und 31.3 ppm gefunden werden. Die Methylreste der *tert*-Butylgruppen kommen als intensivste Signale bei 37.5, 33.5 und 31.4 ppm zur Resonanz.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 215.3 | (-CO, kein Signal im 135-DEPT-Spektrum) |
| | 208.9 | (-CO) |
| | 120.4 | (6-C) |
| | 96.1 | (7-C, positiv) |
| | 88.4 | (3-C, positiv) |
| | 81.1 | (4-C) |
| | 68.6 | (2-C) |
| | 43.1 | (8-C, negativ) |
| | 37.5 | ($^{t}$Bu-C) |
| | 33.5 | ($^{t}$Bu-C) |
| | 31.8 | ($^{t}$Bu-$\underline{C}H_3$, positiv) |
| | 31.6 | (5-C, positiv) |
| | 31.5 | ($^{t}$Bu-C) |
| | 31.4 | ($^{t}$Bu-$\underline{C}H_3$, positiv) |
| | 31.3 | (9C, negativ) |
| | 30.5 | ($^{t}$Bu-$\underline{C}H_3$, positiv) |

### 3.3.7. Hexacarbonyl-(μ–η[2:2]trimethylsilylethin)dikobalt*(Co-Co)* (22)

Die Verbindung 22 ist literaturbekannt[37]. Das $^{13}$C-NMR-Spektrum soll deshalb hier nicht abgebildet werden. Es zeigt drei Signale. Diese können den koordinierten Kohlenstoffen des Alkins und den Methylkohlenstoffen der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 69.9 | (*sp*-CH) |
| | 65.7 | (*sp*-CSi) |
| | 1.1 | (Si($CH_3$)$_3$ |

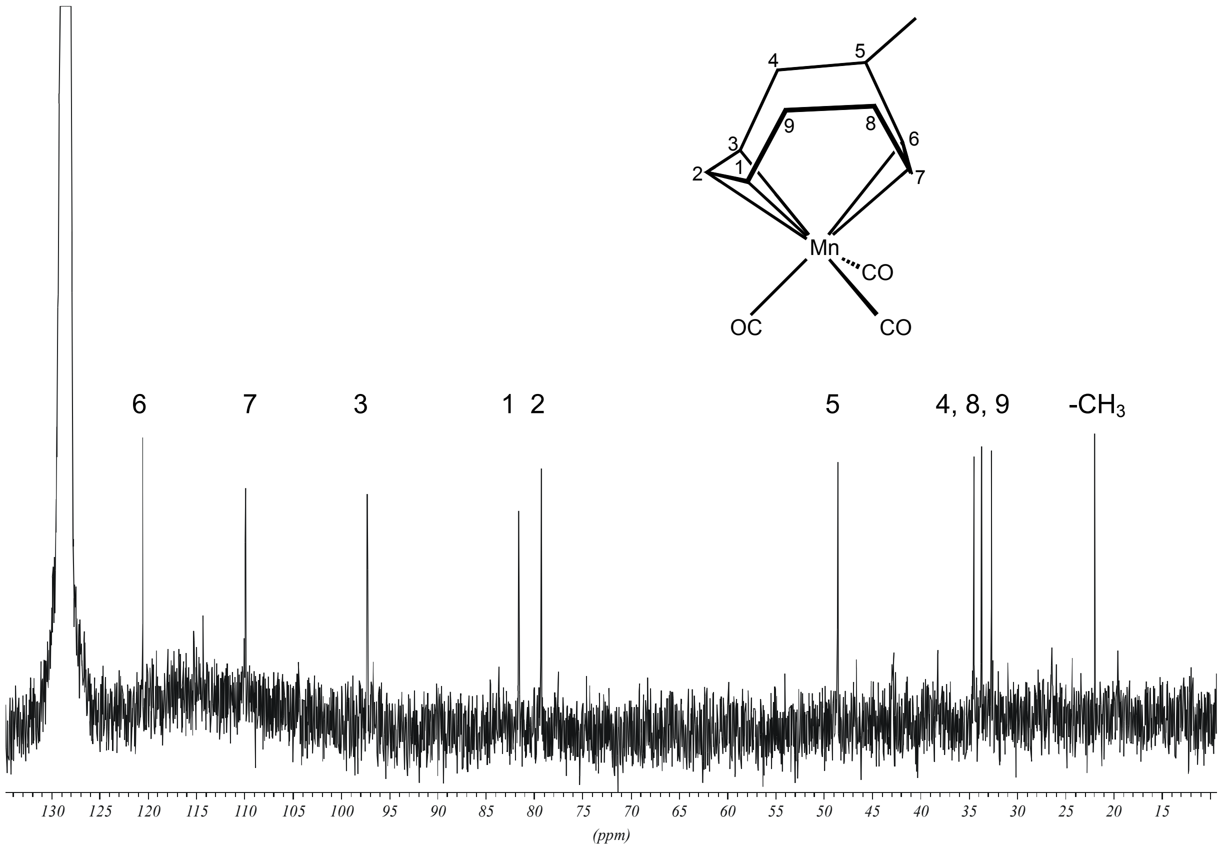
### 3.3.8. Hexacarbonyl-(μ–η[2:2]diphenylethin)dikobalt*(Co-Co)* (23)

Die Verbindung 23 ist literaturbekannt[38]. Das $^{13}$C-NMR-Spektrum wird deshalb nicht abgebildet. Es zeigt das typische Muster einer Phenylgruppierung, ein weiteres Signal im Bereich koordinierter Kohlenstoffatome und ein breites Signal für die CO-Liganden.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 199.8 | (-CO) |
| | 138.7 | (*ipso*-C) |
| | 129.6 | (*meta*-C) |
| | 129.3 | (*ortho*-C) |
| | 128.3 | (*para*-C) |
| | 92.4 | (sp-C) |

### 3.3.9. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25)

Abb. 3.47.: {[1]H}Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Differenzspektrum von Verbindung 25 in $C_6D_6$ bei 298 K




Durch Differenzbildung zweier Spektren verschiedener prozentualer Anteile der Konstitutionsisomere 25 und 26 konnte das obige Spektrum erhalten werden. Es zeigt zehn Signale, welche unter Zuhilfenahme des C-H-Korrelationsspektrums den jeweiligen Kohlenstoffen zugeordnet werden konnten. Bei tiefstem Feld treten die Atome 6-C und 7-C in Resonanz (120.6 und 109.9 ppm). Die drei Signale bei 97.3, 81.6 und 79.3 ppm werden den Enylkohlenstoffen 3-C, 2-C und 1-C zugewiesen. Das Kohlenstoffatom 5-C tritt bei 48.6 ppm in Resonanz. Die Signale der drei Methylenkohlenstoffe 4-C, 8-C und 9-C können im Spektrum bei 34.4, 33.6 und 32.7 ppm gefunden werden. Das Signal bei 21.9 ppm resultiert aus der Resonanz des Methylkohlenstoffs.

δ(ppm): 120.6 (6-C)
109.9 (7-C)
97.3 (3-C)
81.6 (1-C)
79.3 (2-C)
48.6 (5-C)
34.4 (<u>C</u>$H_2$)
33.6 (<u>C</u>$H_2$)
32.7 (<u>C</u>$H_2$)
21.9 (-<u>C</u>$H_3$)

### 3.3.10. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*exo*-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (<u>26</u>)

Abb. 3.48. : {$^{1}$H}Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung <u>26</u> in $C_6D_6$ bei 298 K

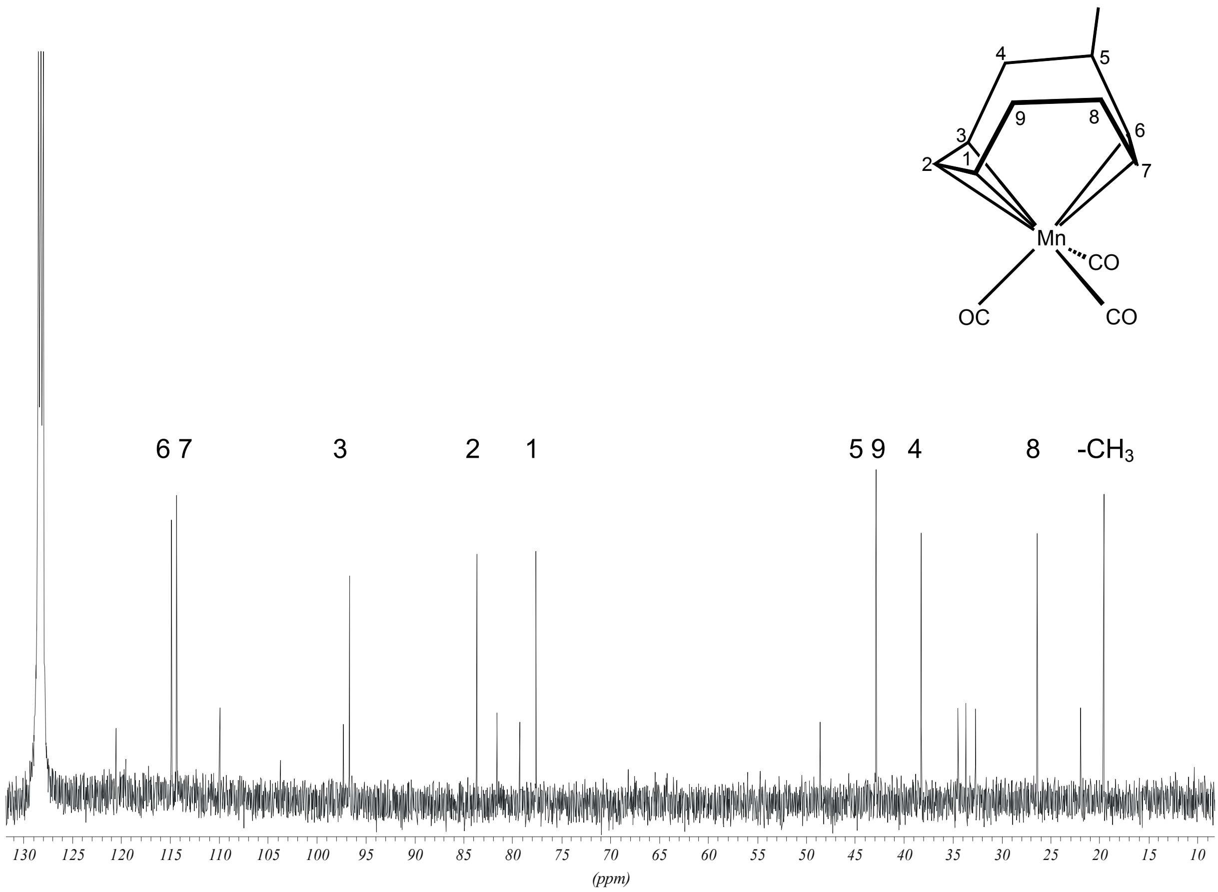
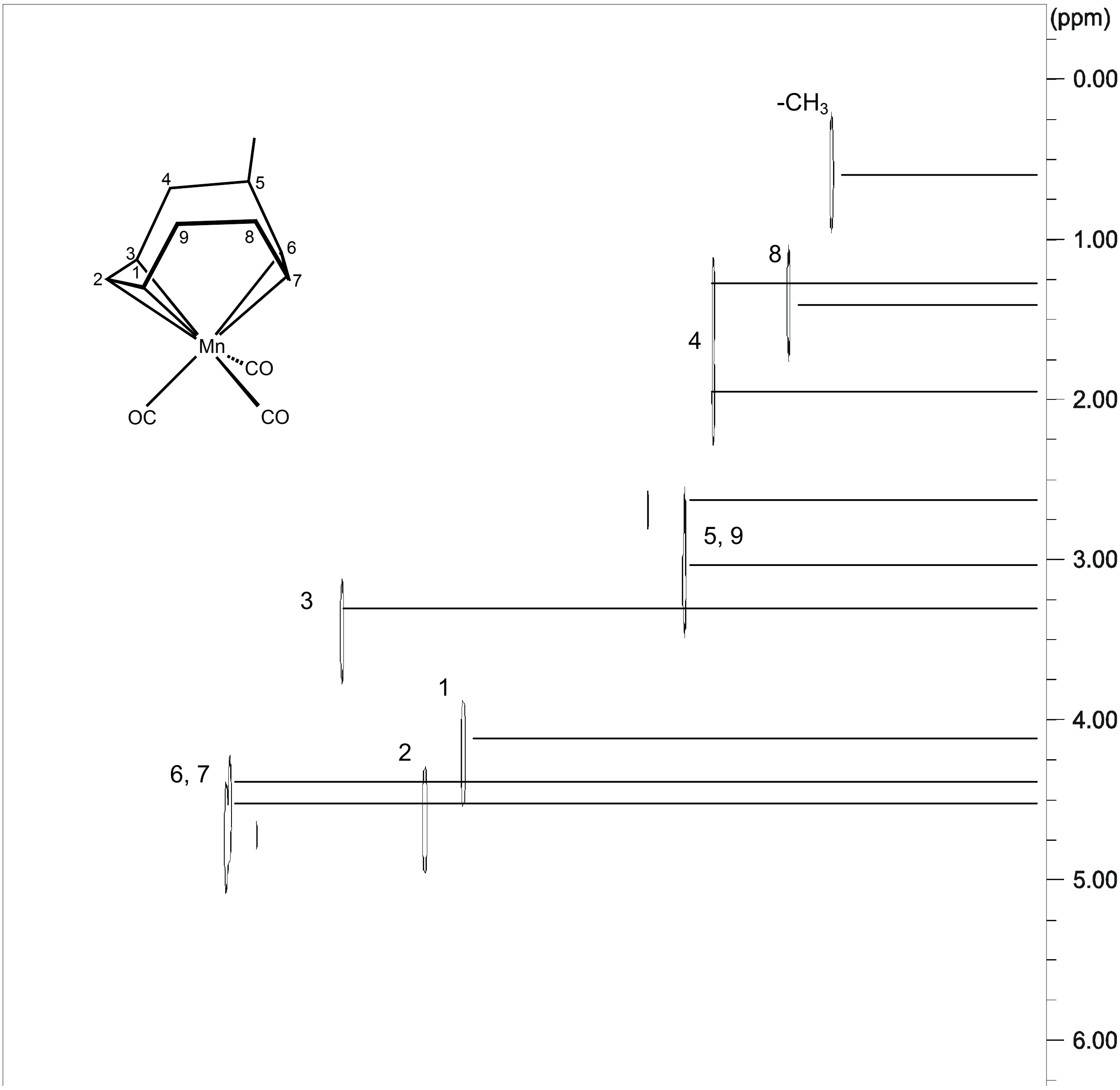


Abb. 3.49.: C-H-Korrelationsspektrum von Verbindung (26) in $C_6D_6$ bei 298 K




Die im entkoppelten $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erhaltenen Signale konnten mit Hilfe des C-H-Korrelationsspektrums[54] – ausgehend von den Protonensignalen – den jeweiligen Kohlenstoffen zugeordnet werden. Bei tiefstem Feld (114.9, 114.3 ppm) treten die koordinierten *sp*$^2$-Kohlenstoffe 6-C und 7-C in Resonanz. Die drei Signale bei 96.7, 83.6 und 77.6 ppm können den Enylkohlenstoffen 3-C, 2-C und 1-C zugewiesen werden. Der Kohlenstoff der CH-Gruppierung 5-C tritt bei 42.8 ppm in Resonanz. Die drei Methylen-Kohlenstoffatome werden bei 42.8, 38.2 und 26.4 ppm gefunden. Das Signal bei 19.6 ppm wird durch die Resonanz des C-Atoms der Methylgruppe erzeugt.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 114.9 | (6-C) |
| | 114.3 | (7-C) |
| | 96.7 | (3-C) |
| | 83.6 | (1-C) |
| | 77.6 | (2-C) |
| | 42.8 | (5-C) |
| | 42.8 | (9-C) |
| | 38.2 | (4-C) |
| | 26.4 | (8-C) |
| | 19.6 | ($\underline{C}H_3$) |

3.3.11. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (36)

Abb. 3.50.: {$^1$H}Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 36 in $C_6D_6$ bei 298 K

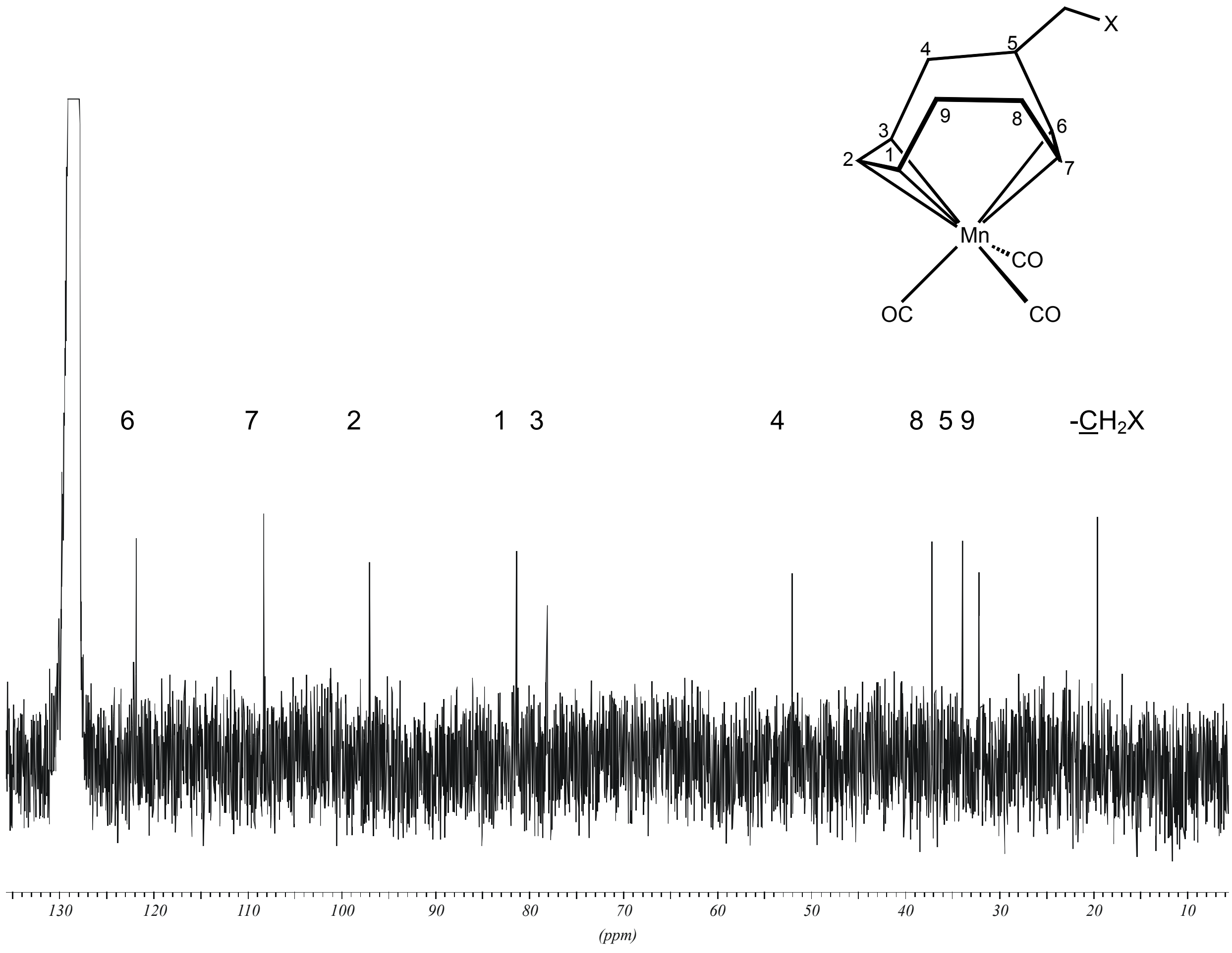
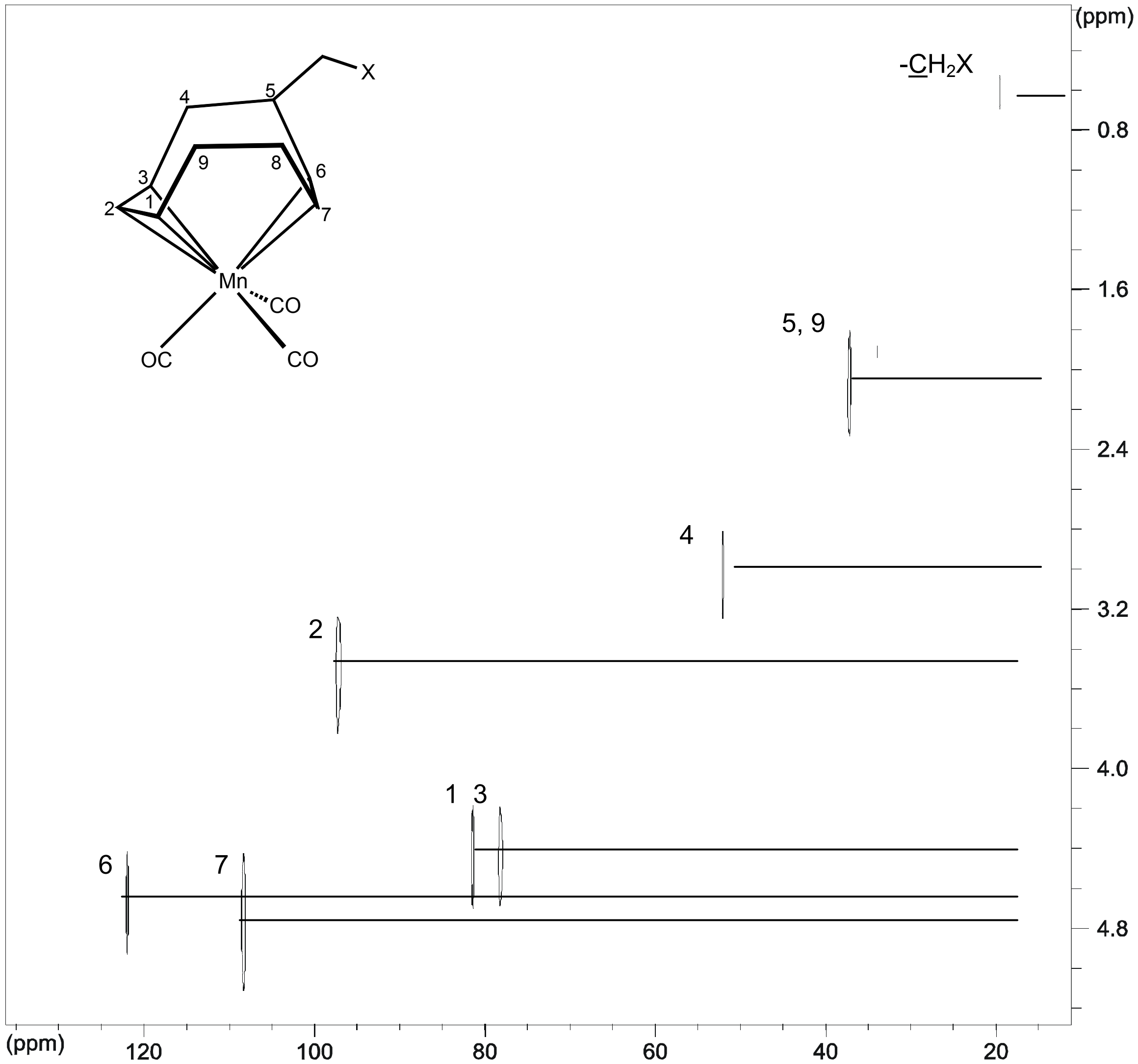


Abb. 3.51.: C-H-Korrelationsspektrum von Verbindung 36 in $C_6D_6$ bei 298 K

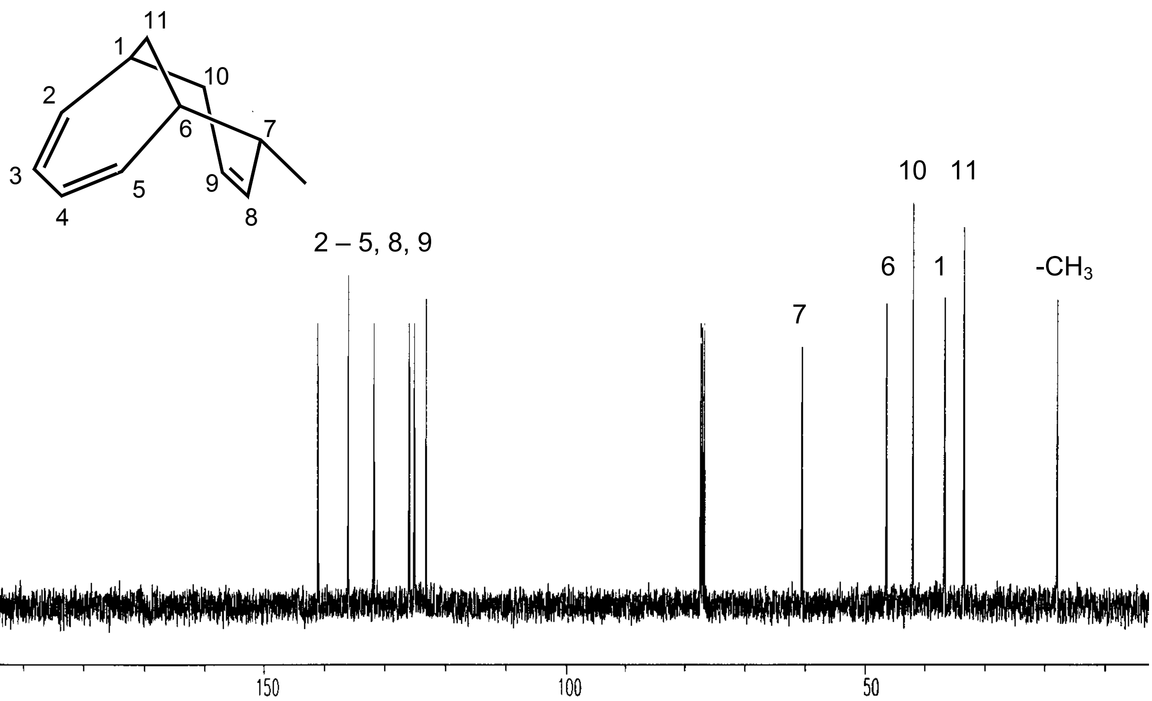



Das [13]C-NMR-Spektrum von Verbindung 36 weist im Wesentlichen ein den Verbindungen 25 und 26 ähnliches Muster auf. Die erhaltenen Signale wurden mit Hilfe des C-H-Korrelationsspektrums – ausgehend von den Protonensignalen - den jeweiligen Kohlenstoffen zugewiesen. Die C-Atome der koordinierten Doppelbindung 6-C und 7-C treten bei 121.8 und 108.3 ppm in Resonanz. Bei 97.0, 81.4 und 78.1 ppm werden die Signale der Enylkohlenstoffe 2-C, 1-C und 3-C erhalten. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 4-Position kann bei 52.0 ppm gefunden werden. Bei 33.9 und 32.2 ppm kommen die Kohlenstoffe 5-C und 9-C zu Resonanz, das *exo*-cyclische Methylen-Kohlenstoffatom bei 19.1 ppm. Das Kohlenstoff in 8-Position tritt im Korrelationsspektrum nicht aus dem Grundrauschen hervor und wurde somit dem einzig verbleibenden Signal im [13]C-NMR-Spektrum (37.1 ppm) zugeordnet.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 121.8 | (6-C) |
| | 108.3 | (7-C) |
| | 97.0 | (2-C) |
| | 81.4 | (1-C) |
| | 78.1 | (3-C) |
| | 52.0 | (4-C) |
| | 37.1 | (8-C) |
| | 33.9 | (5-C) |
| | 32.2 | (9-C) |
| | 19.1 | (<u>C</u>$H_2$X) |

### 3.3.12. 7-Methyl-bicyclo-[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31)

Abb. 3.52.: {$^1$H}Entkoppeltes $^{13}$C-NMR-Spektrum von Verbindung 31 in $CDCl_3$ bei 298 K



Das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von Verbindung 31 zeigt im Bereich der $sp^2$-Kohlenstoffe sechs Signale, die den Positionen 2-C - 5-C, 8-C und 9-C zugeordnet, aber nicht weiter differenziert werden können. Sie sind im gekoppelten Spektrum als Dubletts zu erkennen. Bei 60.5 ppm kommt 7-C zur Resonanz. Die beiden Methylenkohlenstoffe 10-C und 11-C können im Spektrum bei 41.9 ppm und 33.4 ppm gefunden werden. Im gekoppelten Spektrum werden sie als Tripletts erhalten. Die Signale bei 46.5 und 36.7 ppm werden den Kohlenstoffen 6-C und 1-C zugewiesen. Der Methylkohlenstoff tritt im gekoppelten Spektrum als Quartett bei 17.9 ppm in Resonanz.

| | | |
|---|---|---|
| δ(ppm): | 141.1 | ($sp^2$-C, d, 159 Hz) |
| | 136.1 | ($sp^2$-C, d, 157 Hz) |
| | 131.8 | ($sp^2$-C, d, 156 Hz) |
| | 126.0 | ($sp^2$-C, d, 162 Hz) |
| | 125.1 | ($sp^2$-C, d, 156 Hz) |
| | 123.2 | ($sp^2$-C, d, 155 Hz) |
| | 60.5 | (7-C, d, 125 Hz) |
| | 46.5 | (6-C, d, 134 Hz) |
| | 41.9 | (10-C, t, 135 Hz) |
| | 36.7 | (1-C, d, 133 Hz) |
| | 33.4 | (11-C, t, 133 Hz) |
| | 17.9 | ($CH_3$, q, 119 Hz) |

## 3.4. Massenspektrometrie

### 3.4.1. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11)

$[(C_{15}H_{23})Mn(CO)_3]$

Summenformel: $C_{18}H_{23}0_3Mn$

Molmasse: 342.13 g/mol

Massenspektrum: EI, 70 eV, 1mA, QT = 473 K

Tab.1.: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von Verbindung 11

| Fragment | m/z | Relative Intensität [%] |
|---|---|---|
| $M^+$ | 341.9 | 5.21 |
| (Basispeak) $M^+$ - $C_4H_6$ – 2 $CH_3$ | 258.0 | 100 |
| $C_{15}H_{23}$ | 203.1 | 9.22 |
| Mn(CO) | 83.0 | 0.98 |
| Mn | 54.9 | 12.15 |

### 3.4.2. *E*,*Z*,*Z*,*Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,9-tetraen (20)

Summenformel: $C_{37}H_{34}$

Molmasse: 478.31 g/mol

Massenspektrum: EI, 70 eV, 1mA, QT = 473 K

Tab.2.: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von Verbindung 20

| Fragment | m/z | Relative Intensität [%] |
|---|---|---|
| (Basispeak) $M^+$ | 478.0 | 100 |
| $M^+$ - $C_2H_4$ | 450.0 | 8.61 |
| $M^+$ - (Ph-$CH_2$) | 387.0 | 20.47 |
| $C_{14}H_{10}$ | 178.0 | 18.81 |
| Ph-$CH_2$ | 91.0 | 95.17 |

### 3.4.3. Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21)

Summenformel: $C_{17}H_{23}CoO_2$

Molmasse: 318.11 g/mol

Massenspektrum: EI, 70 eV, 1mA, QT = 473 K

Tab.3.: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von Verbindung 21

| Fragment | m/z | Relative Intensität [%] |
|---|---|---|
| $M^+$ | 318.0 | 15.33 |
| $M^+$ - $CH_2$-$CH_2$ | 290.0 | 23.50 |
| $M^+$ - $C_4H_6$ | 264.1 | 2.65 |
| (Basispeak) $M^+$ - 4x $CH_3$ | 258.1 | 100 |
| Co | 59.0 | 5.50 |

### 3.4.4. Hexacarbonyl-($\mu$–$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt*(Co-Co)* (23)

Summenformel: $C_{20}H_{10}Co_2O_6$

Molmasse: 463.91 g/mol

Massenspektrum: EI, 70 eV, 1mA, QT = 473 K

Tab.4.: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von Verbindung 23

| Fragment | m/z | Relative Intensität [%] |
|---|---|---|
| $M^+$ | 463.8 | 3.06 |
| $M^+$ - CO | 435.8 | 67.38 |
| $M^+$ - 2x CO | 407.8 | 43.82 |
| (Basispeak) $M^+$ - 5x CO | 323.9 | 100 |
| $C_{14}H_{10}$ | 178.1 | 92.27 |

### 3.4.5. Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-5-*endo*-Xmethyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (36)

Summenformel: $C_{13}H_{14}MnO_3X$

Molmasse: 273.06 + X g/mol

Massenspektrum: EI, 70 eV, 1mA, QT = 473 K

Tab.5.: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von Verbindung 36

| Fragment | m/z | Relative Intensität [%] |
|---|---|---|
| $M^+$ + 124.1 | 396.1 | 2.71 |
| $M^+$ + 17.0 | 300.0 | 1.06 |
| $M^+$ - H | 272.0 | 5.54 |
| (Basispeak) Mn(CO) + H | 84.1 | 100 |
| - | 43.1 | 43.3 |

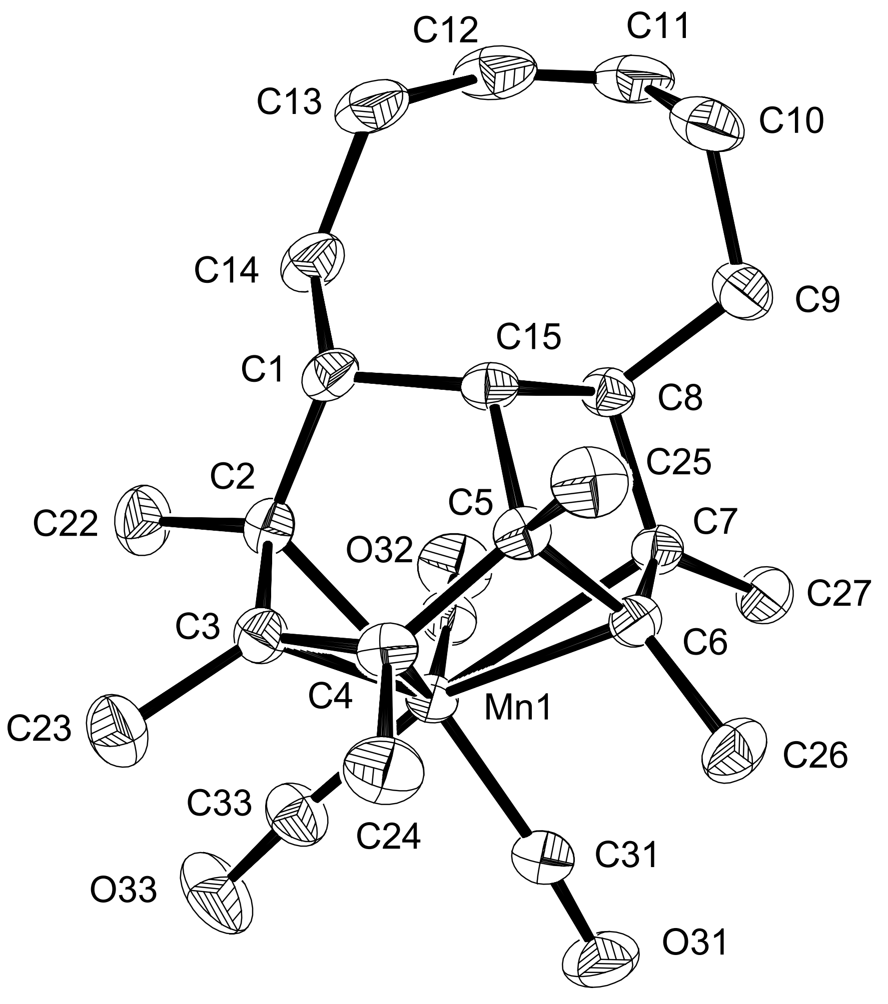
Das mit 300.0 Masseneinheiten erhaltene Fragment deutet darauf hin, daß X mit einer Differenz von 17 Masseneinheiten gegenüber dem bekannten Molekülteil eine Hydroxygruppe ist. Das typische Tms-Fragment 73.1 konnte nicht gefunden werden.

# 4. Röntgenographische Untersuchungen

## 4.1. Kristallstruktur von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{5,15}$]-pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18)

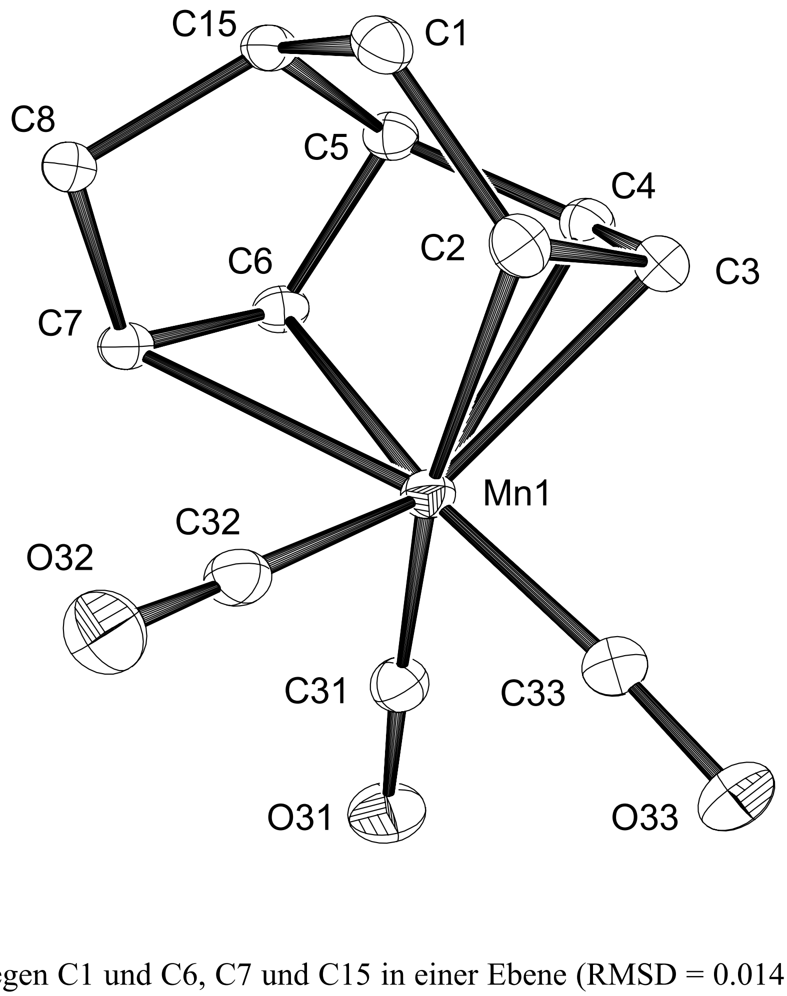
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-9,10,11,12,13,14-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.0$^{12,15}$]pentadeca-4,10,13-trien-9-yl)mangan (18) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a$ = 8.8111(5) Å, $b$ = 28.229(3) Å, $c$ = 9.0082(5) Å, β = 108.68°, Zellvolumen $V$ = 2122.6(3) Å$^3$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.1. aufgeführt. Die Lageparameter der Atome und die röntgenographischen Daten können dem Anhang entnommen werden.

Abb. 4.1.: Ortep3-Plot[55] der Molekülstruktur von Verbindung 18



Der tricyclische Ligand ist über das Trihydroinden-Fragment an das Metall koordiniert, wobei C3 und C2 mit Bindungslängen zu Mn1 von 2.188 und 2.197 Å die kürzesten Mn-C-Abstände aufweisen und die Bindung zwischen C4 und C3 mit 1.390 Å deutlich kürzer als die zwischen C3 und C2 mit 1.443 Å ist, was auf das starre Kohlenstoffgerüst zurückzuführen ist. Das Metallatom ist 1.992 Å vom Schwerpunkt des Enylsystems, das Zentrum der Doppelbindung im Fünfring 2.334 Å von Mn1 entfernt. Die Doppelbindung ist damit schwächer als das Enylsystem koordiniert. Im Sechsring spannen die Kohlenstoffatome C2 – C5 eine Ebene (RMSD = 0.033 Å)[56] auf. Entlang C2 – C5 und C1 – C5 ist der Ring mit 142° respektive 145° gefaltet. Gleichermaßen liegen C3 – C5 und C15 in einer Ebene (RMSD = 0.038 Å). Diese wird von der durch C1 und C2 verlaufenden Geraden mit 27.3° durchdrungen. Bei dieser Betrachtung ist die „Twist Boat"-Form des Sechsrings (Abb. 4.2.) besonders klar zu erkennen.

Abb.4.2.: Ortep3-Plot eines Ausschnitts aus der Molekülstruktur von Verbindung 18




Im Fünfring liegen C1 und C6, C7 und C15 in einer Ebene (RMSD = 0.014 Å). Entlang C7 – C15 ist dieser Ring mit 159.2° schwach gefaltet. Die Ebenen C1, C5, C15 und C5, C8, C15

bilden einen Diederwinkel von 126°. Die Kohlenstoffatome C22, C23 und C24 der Methlygruppen sind um 5.8, 9.1 und 5.2 Å aus der Ebene C2 – C4 ausgelenkt.
Die koordinierten Einheiten C2 - C4 und C6 - C7 sind gegenüber ungestörten $\eta^{3:2}$-Systemen in ihrer Lage zueinander um 16.6° verdreht. Die Koordinationssphäre von Verbindung 18 kann idealisiert als verzerrt trigonal bipyramidal aufgefaßt werden. Die axialen Positionen werden vom Carbonylligand C33 - O33 und dem Mittelpunkt der Doppelbindung C6 - C7 besetzt, die äquatorialen Positionen werden von den Carbonylliganden C32 - O32, C31 - O31 und dem Schwerpunkt des Enylsystems markiert. Das Metallatom liegt mit 0.09 Å nur wenig oberhalb dieser äquatorialen Ebene. Die Carbonylliganden sind entlang ihrer hypothetischen $C_3$-Achse (Schwerpunkt des $\eta^{3:2}$-Systems – Mn) nicht in idealen Winkelungen von 120° verteilt, sondern erfahren in dieser Projektionsebene eine Winkelung zwischen C31-Mn-C33 von 112.5°. (Abb. 4.3.)

Abb.4.3.: Ortep3-Plot eines Ausschnitts aus der Molekülstruktur von Verbindung 18

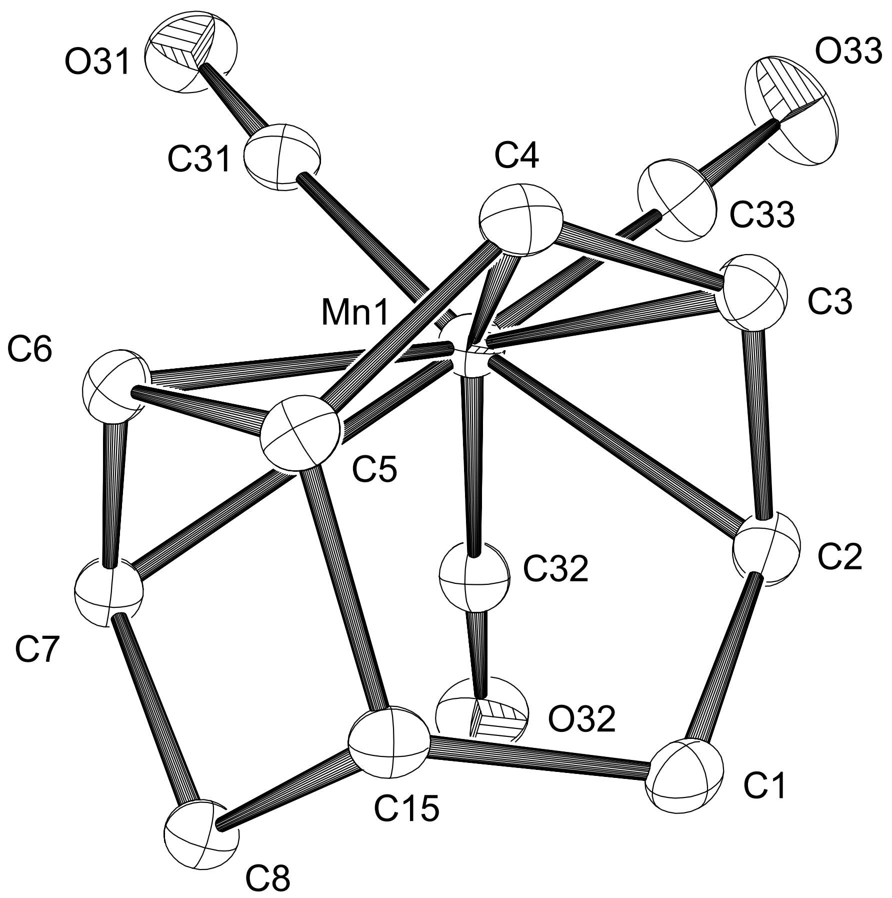


Tabelle 4.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 18

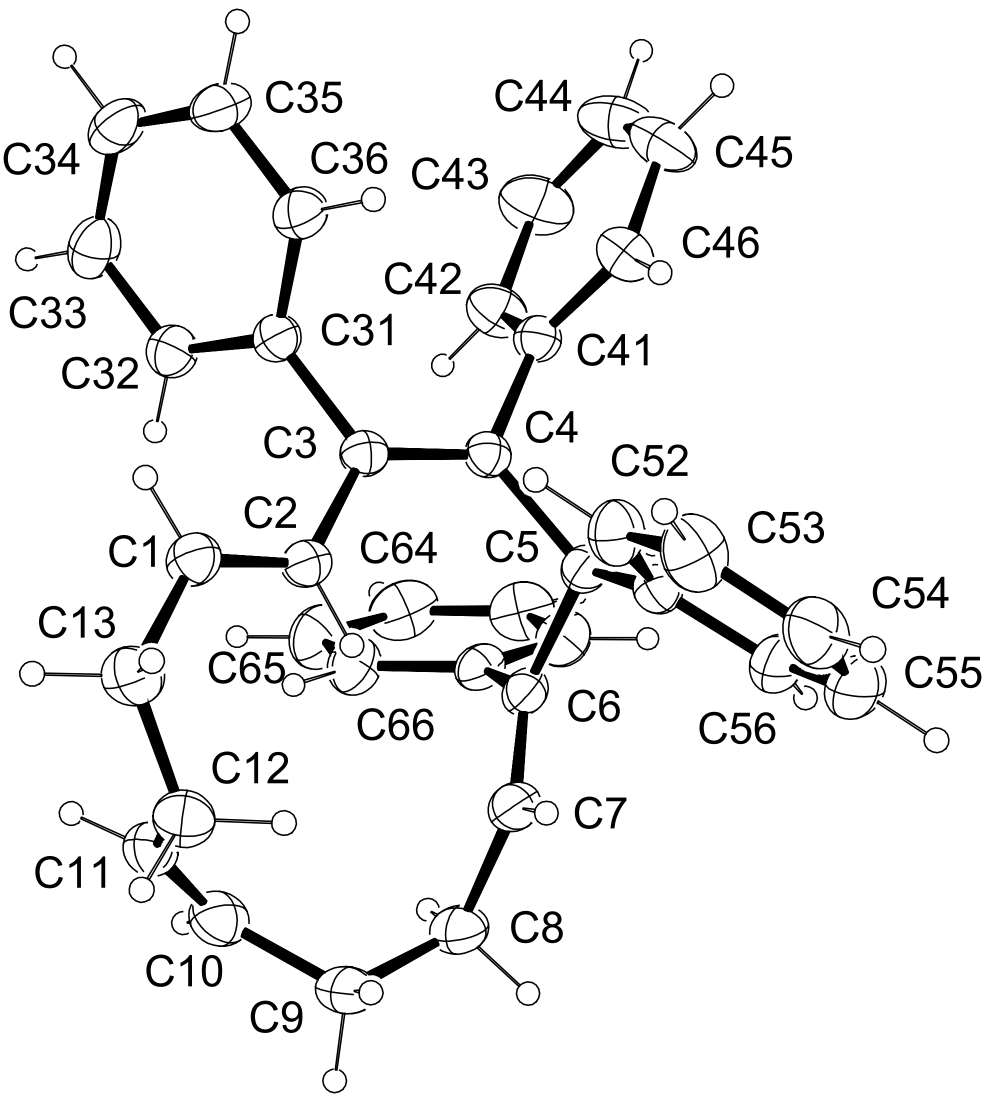
| | | | |
|---|---|---|---|
| Mn(1)-C(33) | 1.766(3) | Mn(1)-C(32) | 1.785(2) |
| Mn(1)-C(31) | 1.815(2) | Mn(1)-C(3) | 2.188(2) |
| Mn(1)-C(2) | 2.197(2) | Mn(1)-C(4) | 2.367(2) |
| Mn(1)-C(6) | 2.380(2) | Mn(1)-C(7) | 2.481(2) |
| C(5)-C(6) | 1.523(3) | C(5)-C(4) | 1.535(3) |
| C(5)-C(15) | 1.582(3) | C(4)-C(3) | 1.390(3) |
| C(3)-C(2) | 1.443(3) | C(2)-C(1) | 1.530(3) |
| C(1)-C(15) | 1.529(3) | C(31)-O(31) | 1.152(3) |
| C(32)-O(32) | 1.153(3) | C(33)-O(33) | 1.165(3) |
| C(32)-O(32) | 1.153(3) | C(33)-O(33) | 1.165(3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(33)-Mn(1)-C(32) | 91.36(11) | C(33)-Mn(1)-C(31) | 81.65(11) |
| C(32)-Mn(1)-C(31) | 99.16(10) | C(33)-Mn(1)-C(3) | 84.05(10) |
| C(32)-Mn(1)-C(3) | 124.24(9) | C(31)-Mn(1)-C(3) | 134.47(9) |
| C(33)-Mn(1)-C(2) | 91.42(10) | C(32)-Mn(1)-C(2) | 86.49(9) |
| C(31)-Mn(1)-C(2) | 171.12(9) | C(3)-Mn(1)-C(2) | 38.43(7) |
| C(31)-Mn(1)-C(6) | 84.21(9) | C(31)-Mn(1)-C(7) | 89.41(9) |
| C(3)-Mn(1)-C(7) | 111.18(8) | C(4)-Mn(1)-C(7) | 86.41(7) |
| C(6)-Mn(1)-C(7) | 32.48(7) | C(6)-C(5)-C(4) | 101.23(16) |
| C(6)-C(5)-C(15) | 103.39(15) | C(4)-C(5)-C(15) | 115.85(16) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 122.15(17) | C(4)-C(3)-C(2) | 118.29(19) |
| C(23)-C(3)-Mn(1) | 123.17(16) | O(31)-C(31)-Mn(1) | 171.1(2) |
| O(32)-C(32)-Mn(1) | 177.7(2) | O(33)-C(33)-Mn(1) | 175.6(2) |

## 4.2. Kristallstruktur von *E,Z,Z,Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20)

*E,Z,Z,Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a$ = 9.6756(8) Å, $b$ = 10.0050(8) Å, $c$ = 15.4140(12) Å, α = 85.1, β = 72.6, γ = 73.7, Zellvolumen $V$ = 1366.06(19) Å$^3$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.2. aufgeführt. Die Lageparameter der Atome und die röntgenographischen Daten können dem Anhang entnommen werden.

Abb. 4.2.: Ortep3-Plot der Molekülstruktur von *E,E,Z,E*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20)



Der Kohlenwasserstoff 20 ist an vier benachbarten Kohlenstoffatomen (C3 - C6) jeweils mit einer Phenylgruppe substituiert. Die Ebenen der beiden nahezu planaren Phenylfunktionen an C3 und C4 sind zueinander mit einem Winkel von 51.2° ausgerichtet, die Phenylgruppen an C4 und C5 schließen miteinander einen Winkel von 84.4° ein. Die Phenylgruppen an C5 und C6 stehen sich *transoid* gegenüber. Betrachtet man das Molekül entlang einer Achse, die durch die Mittelpunkte der Bindungen von C3 und C4, respektive C5 und C6 verläuft, so wird deutlich, daß die sterisch strukturbestimmenden Phenylreste verzerrt tetraedrisch angeordnet sind. Im energetischen Minimum des Einkristalls weist der 13-gliedrige Ring in erster Näherung eine Sesselform auf, mit C10, C11 und C5 als entgegengesetzte Spitzen. Erwartungsgemäß spannen die starren $C_4$-Bauelemente C9 – C12 (RMSD = 0,004 Å), C1 – C3, C13 (RMSD = 0.01 Å), C1 – C5 (RMSD = 0,03 Å) und C5 – C9 (RMSD = 0.09 Å), die die Doppelbindungen enthalten Ebenen auf. Auffällig ist die Abwinkelung von C9 – C12 gegenüber C8, C9, C12, C13 (RMSD = 0,09 Å) mit 89.9°.

Tabelle 4.2.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 20

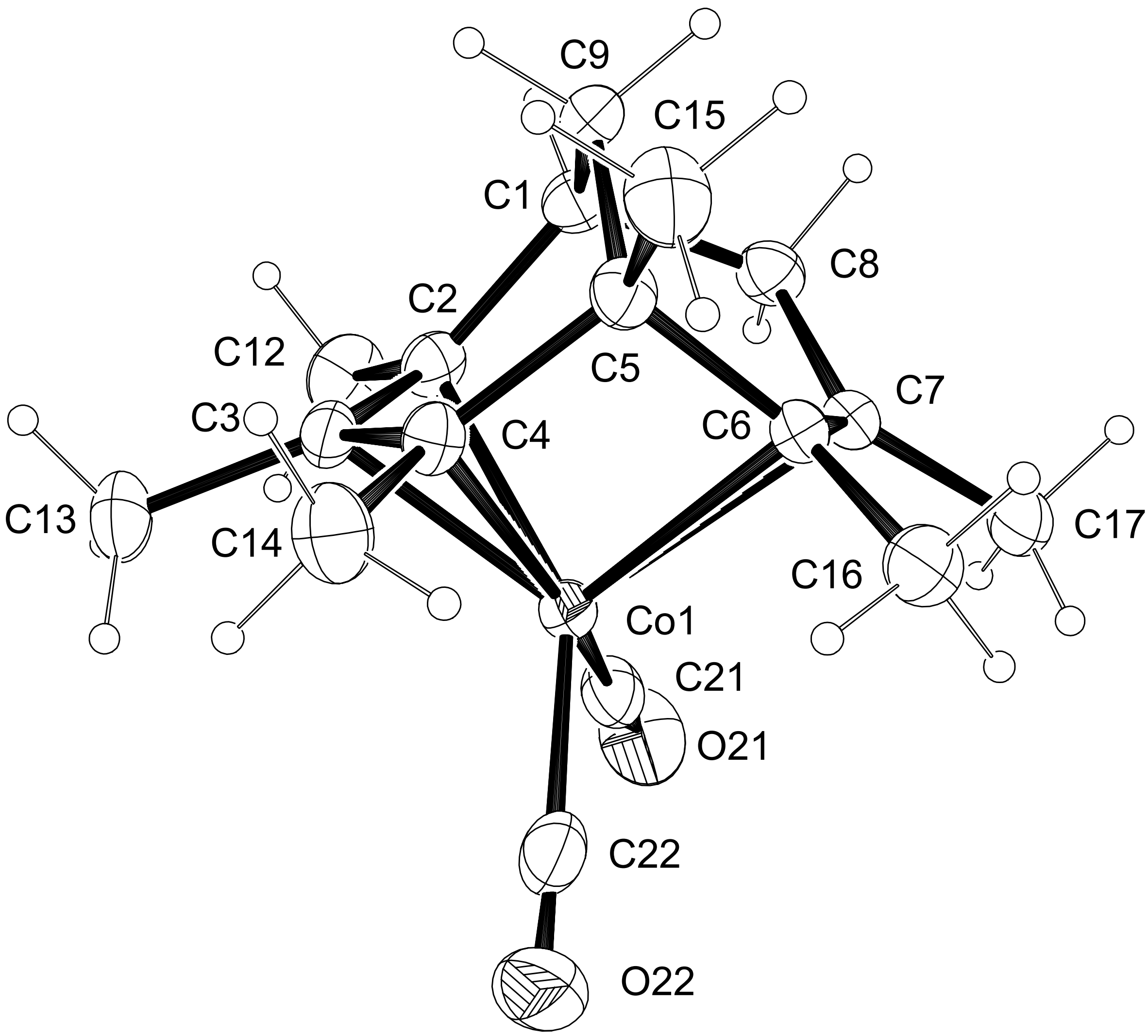
| | | | |
|---|---|---|---|
| C(1)-C(2) | 1.316(2) | C(1)-C(13) | 1.488(2) |
| C(2)-C(3) | 1.460(2) | C(3)-C(4) | 1.3470(19) |
| C(3)-C(31) | 1.491(2) | C(4)-C(41) | 1.486(2) |
| C(4)-C(5) | 1.529(2) | C(5)-C(51) | 1.521(2) |
| C(5)-C(6) | 1.531(2) | C(6)-C(7) | 1.321(2) |
| C(6)-C(61) | 1.495(2) | C(7)-C(8) | 1.500(2) |
| C(8)-C(9) | 1.527(3) | C(9)-C(10) | 1.491(2) |
| C(10)-C(11) | 1.312(3) | C(11)-C(12) | 1.486(3) |
| C(12)-C(13) | 1.511(2) | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(2)-C(1)-C(13) | 126.33(15) | C(1)-C(2)-C(3) | 126.29(14) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 123.35(13) | C(4)-C(3)-C(31) | 120.25(13) |
| C(2)-C(3)-C(31) | 116.39(12) | C(3)-C(4)-C(41) | 119.65(13) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 125.53(13) | C(41)-C(4)-C(5) | 114.82(12) |
| C(51)-C(5)-C(4) | 115.27(13) | C(51)-C(5)-C(6) | 115.38(12) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 111.33(12) | C(7)-C(6)-C(61) | 123.30(15) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 124.33(16) | C(61)-C(6)-C(5) | 112.36(13) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 128.62(18) | C(7)-C(8)-C(9) | 112.98(16) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 114.46(15) | C(11)-C(10)-C(9) | 128.18(19) |
| C(1)-C(13)-C(12) | 116.00(14) | C(36)-C(31)-C(3) | 122.08(15) |
| C(32)-C(31)-C(3) | 120.31(14) | C(42)-C(41)-C(4) | 121.82(15) |
| C(46)-C(41)-C(4) | 119.97(15) | C(52)-C(51)-C(5) | 123.81(14) |
| C(56)-C(51)-C(5) | 118.51(16) | C(66)-C(61)-C(6) | 121.01(16) |
| C(62)-C(61)-C(6) | 120.63(15) | | |

## 4.3. Kristallstruktur von Dicarbonyl ($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21)

Dicarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a$ = 7.1894(11) Å, $b$ = 13.1601(14) Å, $c$ = 16.627(3) Å, β = 96.2° und dem Zellvolumen $V$ = 1563.9(4) Å$^3$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.3. aufgeführt. Die Lageparameter der Atome und die röntgenographischen Daten können dem Anhang entnommen werden.

Abb. 4.3.: Ortep3-Plot der Molekülstruktur von Verbindung 21



Der bicyclische Ligand ist $\eta^{3:2}$ an das Metallatom koordiniert. Der Schwerpunkt des Enylsystems C2 – C4 ist 1.803 Å vom Kobaltatom entfernt. Die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung C6 und C7 sind mit Bindungsabständen zu Co1 von 2.242 Å und 2.343 Å schwächer koordiniert als die einzelnen C-Atome des Enylsystems. Die koordinierten Einheiten C2 - C4 und C6 - C7 sind gegenüber ungestörten $\eta^{3:2}$-Systemen in ihrer Lage zueinander um 14.4° verdreht. Die Koordinationssphäre von Verbindung 21 kann idealisiert als verzerrt tetraedrisch aufgefaßt werden. Die Ebenen Co1 - C21 - C22 und Co1 - M1 - M2 (M1 = Schwerpunkt C2 - C4, M2 = Mittelpunkt C6 - C7), die zwei gegenüberliegende Kanten des Tetraeders enthalten, schließen einen Winkel von 83.8° ein. Die Winkel, die M1, M2, C21 und C22 an Co1 bilden, weichen vom Tetraederwinkel (109.5°) um maximal 17.7° ab. Der von C1 - C5 und C9 gebildete Sechsring liegt in einer Bootform vor. C1, C2, C4, C5 spannen eine Ebene (RMSD = 0.07 Å) auf, von der C3 0.31 Å und C9 0.68 Å entfernt sind. Mit den Ebenen C2, C3, C4 und C1, C5, C9 bildet C1, C2, C4, C5 Diederwinkel von 24.6° bzw. 38.8°. Der zweite Sechsring nimmt eine sogenannte „Twist Boat“-Form an. C5 - C8 liegen in einer Ebene (RMSD = 0.02 Å), die von der Verbindungslinie C1 – C9 mit einem Winkel von 33.1° durchdrungen wird.

Tabelle 4.2.:Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 21

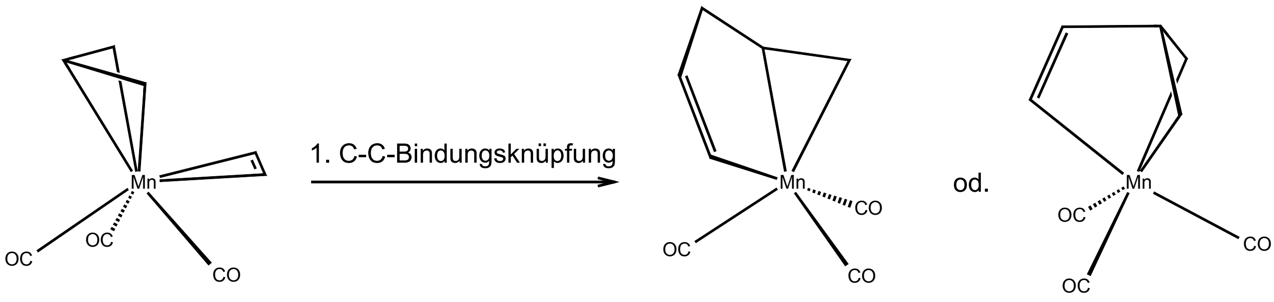
| | | | |
|---|---|---|---|
| Co(1)-C(21) | 1.747(4) | Co(1)-C(22) | 1.826(6) |
| Co(1)-C(3) | 2.034(3) | Co(1)-C(4) | 2.103(4) |
| Co(1)-C(2) | 2.108(3) | Co(1)-C(6) | 2.242(3) |
| Co(1)-C(7) | 2.343(3) | C(1)-C(9) | 1.509(6) |
| C(1)-C(2) | 1.527(5) | C(2)-C(3) | 1.419(5) |
| C(2)-C(12) | 1.518(6) | C(3)-C(4) | 1.406(6) |
| C(3)-C(13) | 1.514(5) | C(4)-C(14) | 1.501(5) |
| C(4)-C(5) | 1.547(5) | C(5)-C(9) | 1.519(5) |
| C(5)-C(15) | 1.531(6) | C(5)-C(6) | 1.552(5) |
| C(6)-C(7) | 1.366(5) | C(6)-C(16) | 1.511(5) |
| C(7)-C(17) | 1.500(5) | C(21)-O(21) | 1.139(5) |
| C(22)-O(22) | 0.964(6) | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(21)-Co(1)-C(22) | 98.6 | C(21)-Co(1)-M(1) | 124.6 |
| C(21)-Co(1)-M(2) | 105.3 | C(22)-Co(1)-M(1) | 121.0 |
| C(22)-Co(1)-M(2) | 115.3 | M(1)-Co(1)-M(2) | 91.8 |
| C(21)-Co(1)-C(22) | 98.6(2) | C(22)-Co(1)-C(3) | 112.42(17) |
| C(22)-Co(1)-C(4) | 94.98(18) | C(3)-Co(1)-C(4) | 39.69(15) |
| C(21)-Co(1)-C(2) | 91.57(18) | C(21)-Co(1)-C(6) | 122.03(16) |
| C(3)-Co(1)-C(6) | 97.98(13) | C(4)-Co(1)-C(6) | 67.72(13) |
| C(2)-Co(1)-C(6) | 93.69(14) | C(21)-Co(1)-C(7) | 89.11(15) |
| C(22)-Co(1)-C(7) | 124.05(17) | C(3)-Co(1)-C(7) | 110.12(13) |
| C(4)-Co(1)-C(7) | 95.29(13) | C(2)-Co(1)-C(7) | 84.15(13) |
| C(6)-Co(1)-C(7) | 34.59(12) | C(9)-C(1)-C(2) | 110.8(3) |
| C(3)-C(2)-C(12) | 119.7(4) | C(3)-C(2)-C(1) | 120.1(3) |
| C(12)-C(2)-C(1) | 114.1(3) | C(3)-C(2)-Co(1) | 67.19(19) |
| C(12)-C(2)-Co(1) | 121.0(3) | C(1)-C(2)-Co(1) | 105.5(2) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 116.7(3) | C(4)-C(3)-Co(1) | 72.8(2) |
| C(2)-C(3)-Co(1) | 72.81(19) | C(3)-C(4)-C(5) | 118.2(3) |
| C(3)-C(4)-Co(1) | 67.5(2) | C(5)-C(4)-Co(1) | 93.6(2) |
| C(9)-C(5)-C(15) | 107.3(3) | C(9)-C(5)-C(4) | 109.1(3) |
| C(9)-C(5)-C(6) | 110.3(3) | C(4)-C(5)-C(6) | 102.9(3) |
| C(7)-C(6)-C(16) | 121.6(3) | C(7)-C(6)-C(5) | 121.3(3) |
| C(7)-C(6)-Co(1) | 76.7(2) | C(5)-C(6)-Co(1) | 88.3(2) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 122.7(3) | C(6)-C(7)-Co(1) | 68.67(19) |
| O(21)-C(21)-Co(1) | 177.9(4) | O(22)-C(22)-Co(1) | 177.8(6) |

# 5. Diskussion und Ausblick

In η³-Allyl- und η³-Enyl-Komplexen von Übergangsmetallen stehen eine reaktive $C_3$-Einheiten zur Verfügung, die im freien Zustand als Synthon nur sehr schwer zugänglich sind. Um das Reaktionspotential solcher Komplexe auszuloten wurden exemplarisch Tetracarbonyl(η³-allyl)mangan (1), Tricarbonyl(η³-allyl)kobalt (3), Tricarbonyl(η³-cyclohexenyl)mangan oder Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) mit Alkinen thermisch oder photochemisch umgesetzt. Im ersten Schritt werden die $C_2$-Bausteine an das Metallzentrum koordiniert und reagieren dann unter C-C-Bindungsbildung mit den Allyl- oder Enyl-Einheiten weiter. Prinzipiell kann die C-C-Bindung in der Koordinationssphäre zwischen einem C-Atom des Alkinliganden und einem der terminalen oder dem zentralen C-Atom der Enyleinheit geknüpft werden. Im ersten Fall (Abb. 5.1. Struktur *A*) resultiert eine $\eta^{2:1}$-1,4-Pentadien-1-yl-, im zweiten Fall (Abb. 5.1. Struktur *B*) eine $\eta^{1:1:1}$-3-Methylen-1-buten-1,4-diyl-Gruppierung. Zahlreiche Reaktionen Übergangsmetall-koordinierter Kohlenwasserstoffe zeigen eine Bevorzugung der terminalen C-C-Bindungsbildung[37 - 39, 57].

Abb. 5.1: Mögliche Intermediate nach Anknüpfung des ersten Alkinmoleküls am Beispiel von Tetracarbonyl(η³-allyl)mangan (1)




*1* *A* *B*

Der weitere Reaktionsablauf wird natürlich auch durch Substituenteneinflüsse sterischer und elektronischer Natur der Kohlenwasserstoffliganden beeinflußt.

Im Gegensatz zu den sehr reaktiven η⁵-Pentadienyl-Komplexen verhalten sich η³-Enyl-Komplexe bei Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen eher träge. Dies lässt sich dadurch erklären, daß bei einem η⁵-Pentadienyl-Liganden die zwei zusätzlich koordinierten Kohlenstoffatome die Elektronendichte am Metallatom stärker erhöhen als im Falle eines η³-Enyl-Komplexes ein weiterer Carbonylligand. So liegen die MO's für die drei vorhandenen

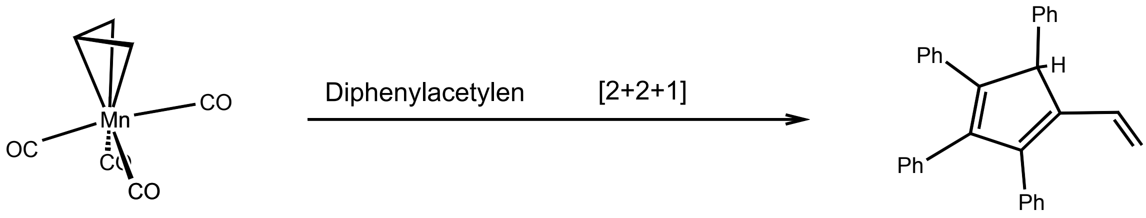
Metall-CO-Bindungen höher, was deren Bindung schwächt und somit die Abspaltung und den Austausch eines CO-Liganden durch ein koordinierbares π-System des Reaktionspartners erleichtert. Eben diese π-Bindung wird als initiierender Schritt der meisten metallorganischen Reaktionen angesehen. Cotton-Kraihanzel-Berechnungen[58, 59] für vergleichbare Systeme stützen diesen Erklärungsansatz.

Bei den folgenden hypothetischen Reaktionsverläufen der metallorganischen Synthesen werden mechanistisch strikte Vorgaben eingehalten. So sind C-C-Bindungsbildungen nur ausgehend von 18 VE-Zwischenstufen mit zwei Kohlenwasserstoff-Liganden und mindestens einer unkoordinierten π-Bindung zu erwarten. Durch Ablösung von Liganden (meistens CO) oder durch die C-C-Bindungsbildung bei Wegfall zweier Metall-Kohlenstoffbindungen resultieren 16 VE-Komplexe. Diese können wiederum - entweder durch die Koordination ungesättigter Systeme intramolekular bzw. intermolekular oder durch Anlagerung von 2e-Donorliganden wie CO, Alkenen oder Alkinen - den 18 VE-Zustand erreichen. In Ausnahmefällen können Zwischenstufen ihren Elektronenmangel durch agostische Wechselwirkungen zu H-Atomen in Nachbarschaft koordinierter Systeme oder durch oxidativen C-H-Bindungsbruch ausgleichen[60, 61].

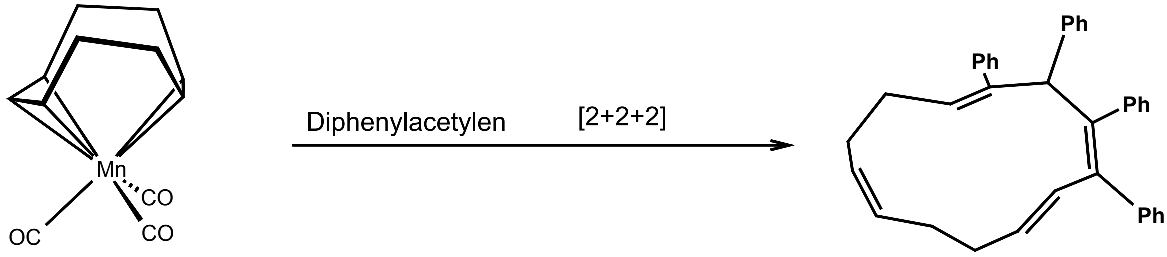
## 5.1 Mechanistische Betrachtung der Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1), Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) mit Alkinen

Die in dieser Arbeit untersuchten $\eta^3$-Allyl- und $\eta^{3:2}$-Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplexe, Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1), Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) zeigen in ihren Reaktionen mit Alkinen eindeutig die Tendenz zur Ausbildung von 1:2- und 1:3-Addukten. Die in Abbildung 5.1. aufgeführten möglichen 1:1-Addukte bieten keine geeigneten Möglichkeiten den Komplex durch die Cyclisierung des Liganden zu stabilisieren. Dies wird eher durch die Bildung eines $\eta^3$- oder $\eta^5$- bzw. $\eta^{3:2}$-koordinierbaren Liganden erreicht. Hierfür ist die Anbindung mindestens einer weiteren Alkineinheit von Nöten, was durch das Produktbild bestätigt wird. So können z. B. bei den Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Diphenylacetylen (D) und Trimethylsilylacetylen (C) und von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) mit Diphenylacetylen (D) ausschließlich 1:2-Addukte isoliert werden.

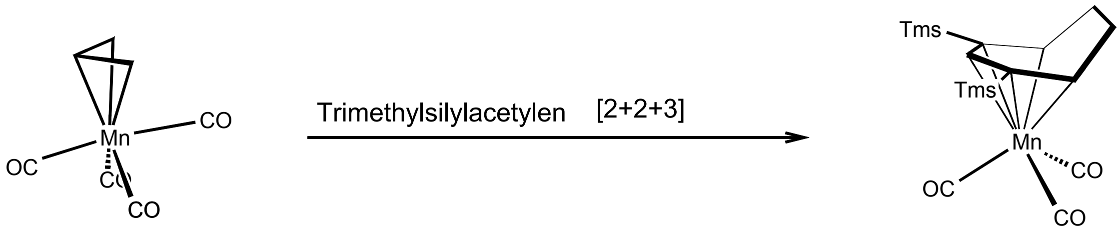
Abb. 5.2.: Cycloadditionsverhalten bei der Bildung von 1:2-Addukten




*1* *17*




*2* *20*

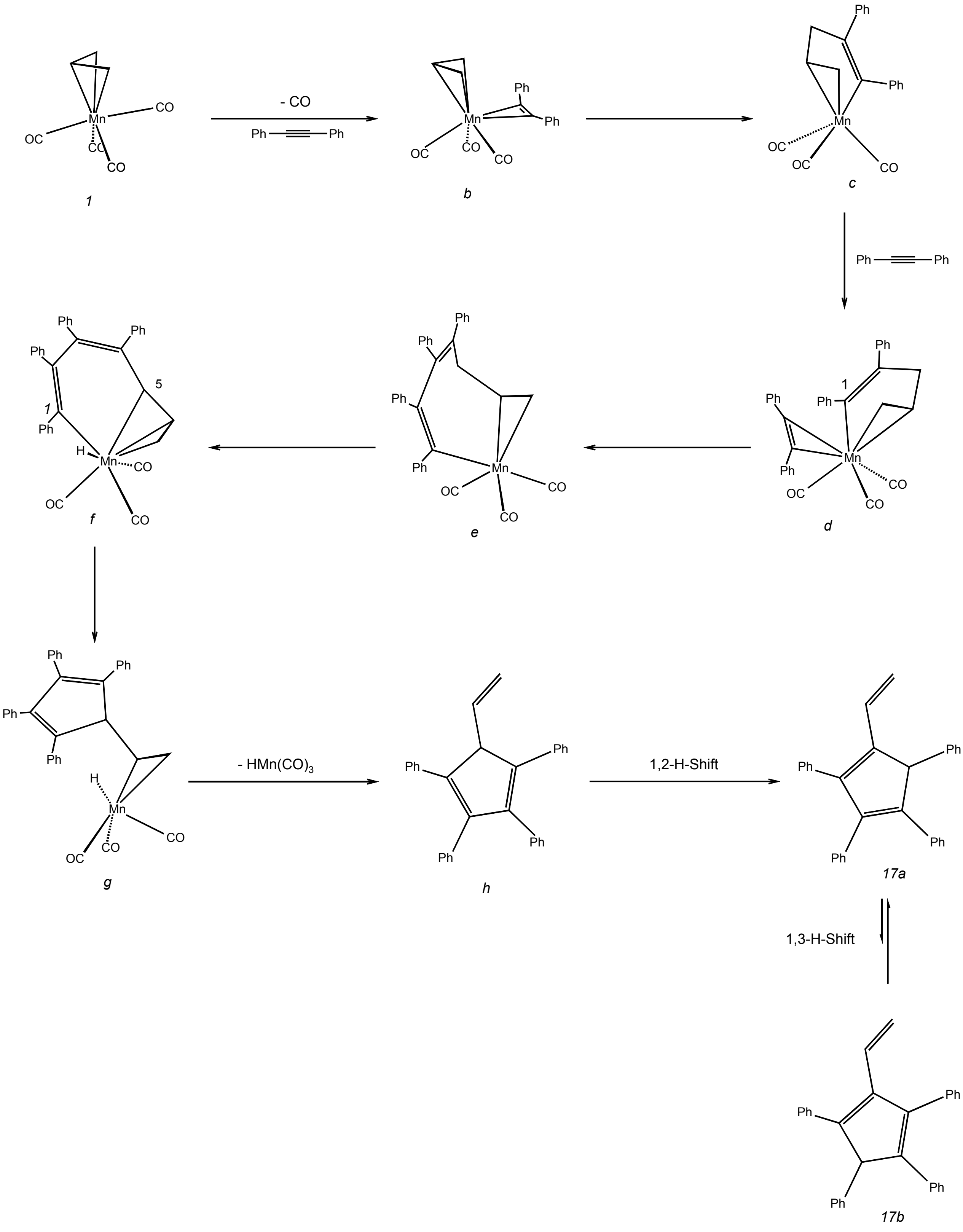



*1* *13*

Unabhängig davon, ob man vom Allyl- oder vom Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplex ausgeht, können die 1:2-Addukte drei unterschiedlichen Cycloadditionsmechanismen zugeordnet werden. Der erste beschreibt die Bildung von 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17), in welcher das Allysystem mit zwei Diphenylacetyleneinheiten in einer formalen [2+2+1]-Cycloaddition und H-Abspaltung reagiert. Der zweite Weg wird bei der Entstehung von *E*,*Z*,*Z*,*Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) beschritten. Hier wird in einer formalen [2+2+2]-Cycloaddition ein Äquivalent des Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplexes mit zwei Diphenylacetylenmolekülen kombiniert, welcher nach einer Cope-analogen Umlagerung und H-Addition den Dreizehnring 20 ergibt. Die Bildung von Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bis(trimethylsilyl)-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13) verläuft nach dem dritten Cycloadditionsmechanismus. Das Allylsystem reagiert in diesem Fall in einer formalen [2+2+3]-Cycloaddition mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyl-acetylen in einer

Kopf-Schwanz-Addition zu einem Siebenring, der nach einem 1,2-H-Shift $\eta^5$-koordiniert wird.

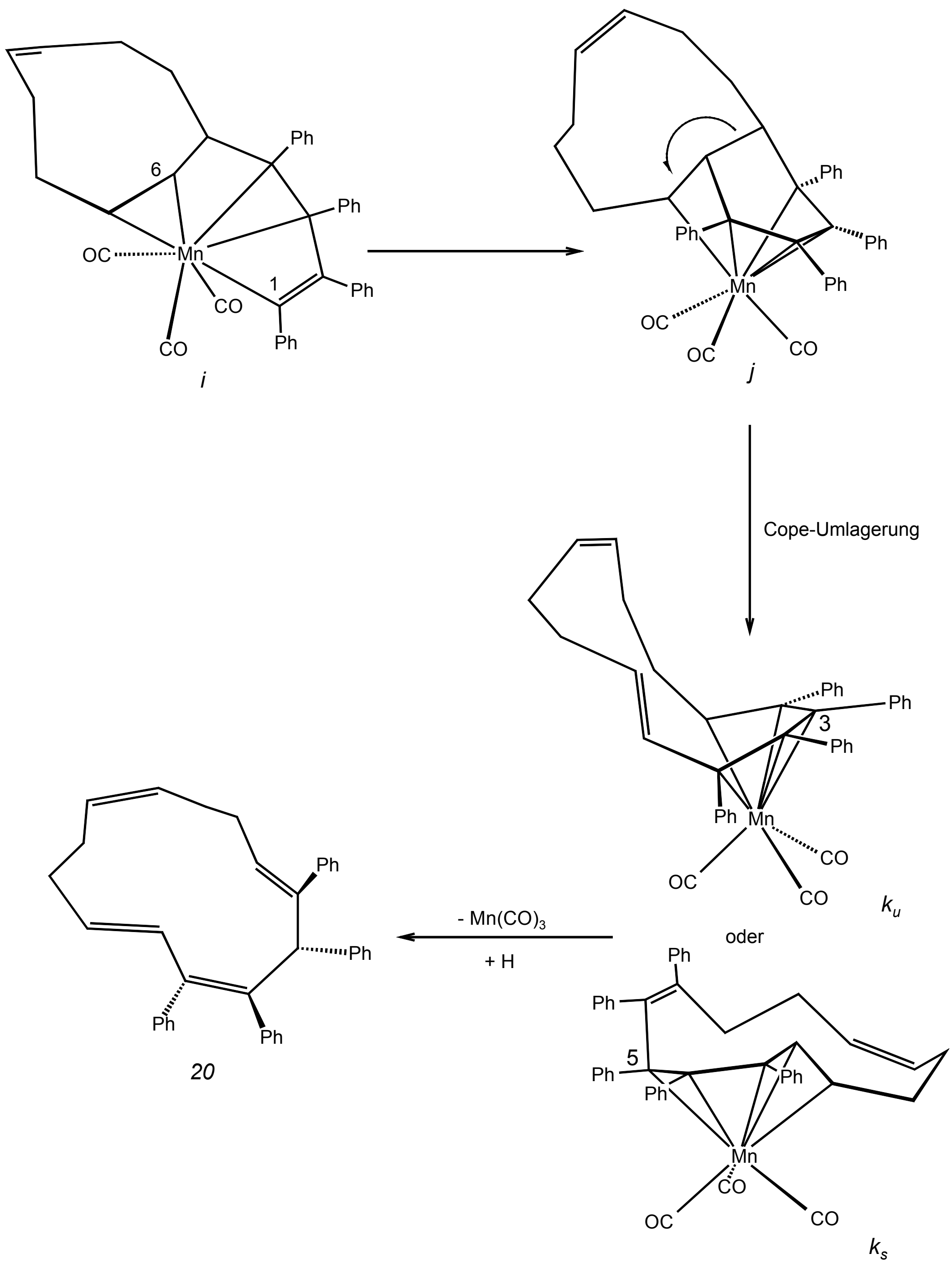
Abb. 5.3.: Hypothetischer Reaktionsverlauf für die Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Diphenylacetylen (D)



Im Falle der Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Diphenylacetylen (D) wird im ersten Schritt ein Carbonylligand abgespalten und das erste Alkinäquivalent in einer Metallacyclopropan-ähnlichen Anordnung (*b*) gebunden. In diesem Intermediat werden terminale Positionen des Allyl- und Alkinliganden C-C-verknüpft. Die hypothetische Zwischenstufe *c* enthält einen Phenyl-substituierten 1,4-Pentadien-1-yl-Liganden, der über eine $\pi$- und eine $\sigma$-Bindung an das Mangan koordiniert ist. An den 16-VE-Komplex *c* wird ein weiteres Alkinmolekül koordiniert (*d*) und in einer zweiten C-C-Verknüpfung an 1-C gebunden (*e*). Die Koordination der freien Doppelbindung wäre aufgrund des Raumbedarfs der Phenylsubstituenten energetisch ungünstig. Daher addiert offenbar das 16-VE-Metallzentrum die C-H-Bindung in 5-Position und das Intermediat *f* wird gebildet. Der 1,3,6-Heptatrien-1,5-diyl-Ligand cyclisiert in einer formalen reduktiven Eliminierung an den Positionen 1 und 5, wonach an das $HMn(CO)_3$-Fragment nur noch die exocyclische Doppelbindung koordiniert ist (*g*). Der Ligand dekomplexiert und das freigesetzte Cyclopentadienderivat (*h*) isomerisiert durch einen 1,2-H-Shift zu Verbindung 17a. Als Folge des 1,2-H-Shifts resultiert ein konjugiertes Triensystem. Nicht auszuschließen ist auch das Isomer 17b mit einem kreuzkonjugierten Triensystem, welches in einem weiteren 1,3-H-Shift gebildet werden kann. Beide Isomere sind NMR-spektroskopisch nicht eindeutig unterscheidbar.

Trotz Verwendung der gleichen Alkinkomponente wird bei der photochemische Umsetzung des Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplexes 2 kein [2+2+1] sondern ein [2+2+2]-Cycloaddukt gebildet. Setzt man einen entsprechenden Verlauf der Reaktion bis nach der zweiten C-C-Bindungsknüpfung (*e*) voraus, so zweigt hier der Reaktionspfad des Produktes 20 ab, was aus der Spannung oder dem sterischen Aufwandes des Neunrings resultieren muß.

Abb. 5.4.: Hypothetischer Reaktionsverlauf für die Umsetzungen von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) mit Diphenylacetylen (D)




Der Anknüpfung der ersten beiden Alkineinheiten findet hier bis zur Bildung des Intermediates *e* entsprechend der Reaktion mit dem Allylkomplex 1 statt. Im ersten Reaktionsschritt wird allerdings nicht CO abgespalten, sondern die Doppelbindung des Neunrings durch das erste Alkinmolekül dekomplexiert. Ausgehend von *e* führt die Koordination der 3-ständigen Doppelbindung an das Mangan zum 18-VE-Komplex *i*. Durch

C-C-Verknüpfung der Positionen 1 und 6 und Koordination der zweiten Doppelbindung entsteht Zwischenstufe *j*, die eine $\eta^{2:2:1}$-koordinierte 5-Methylen-1,3-cyclohexadien-Einheit enthält. In einer Cope-analogen Umlagerung[62] isomerisiert diese zum 2,4,6-Heptatrien-1-yl-System, welches Teil des 13-gliedrigen Ringes ist. Die $\eta^5$-Koordination dieses Systems an das Mangan kann entweder über die C-Atome 1-5 oder 3-7 erfolgen. Im ersten Fall ist die koordinierte Dienyl-Einheit S-förmig ($k_s$), um zweiten Falle U-förmig ($k_u$). Der sterische Aufwand der vier benachbarten Phenylgruppen destabilisiert vermutlich diese ansonsten durchaus stabile Anordnung, was zur Abspaltung des Kohlenwasserstoff-Liganden führt. Dieser wird naturgemäß als Radikal freigesetzt und stabilisiert sich unter Aufnahme eines H-Atoms an 3-C zu 20. Diese Position wird aus sterischen Gründen den anderen Alternativen 1-C, 5-C oder 7-C vorgezogen. Die freie Drehbarkeit am $sp^3$-Kohlenstoff ermöglicht die nahezu tetraedrische Anordnung (siehe Abb. 5.6.) der vier Phenylsubstituenten. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit wird der vermutliche Bildungsverlauf des Kohlenwasserstoffs 20 noch einmal schematisch dargestellt.

Abb. 5.5.: Schematisierte Darstellung der Bildung von Verbindung 20

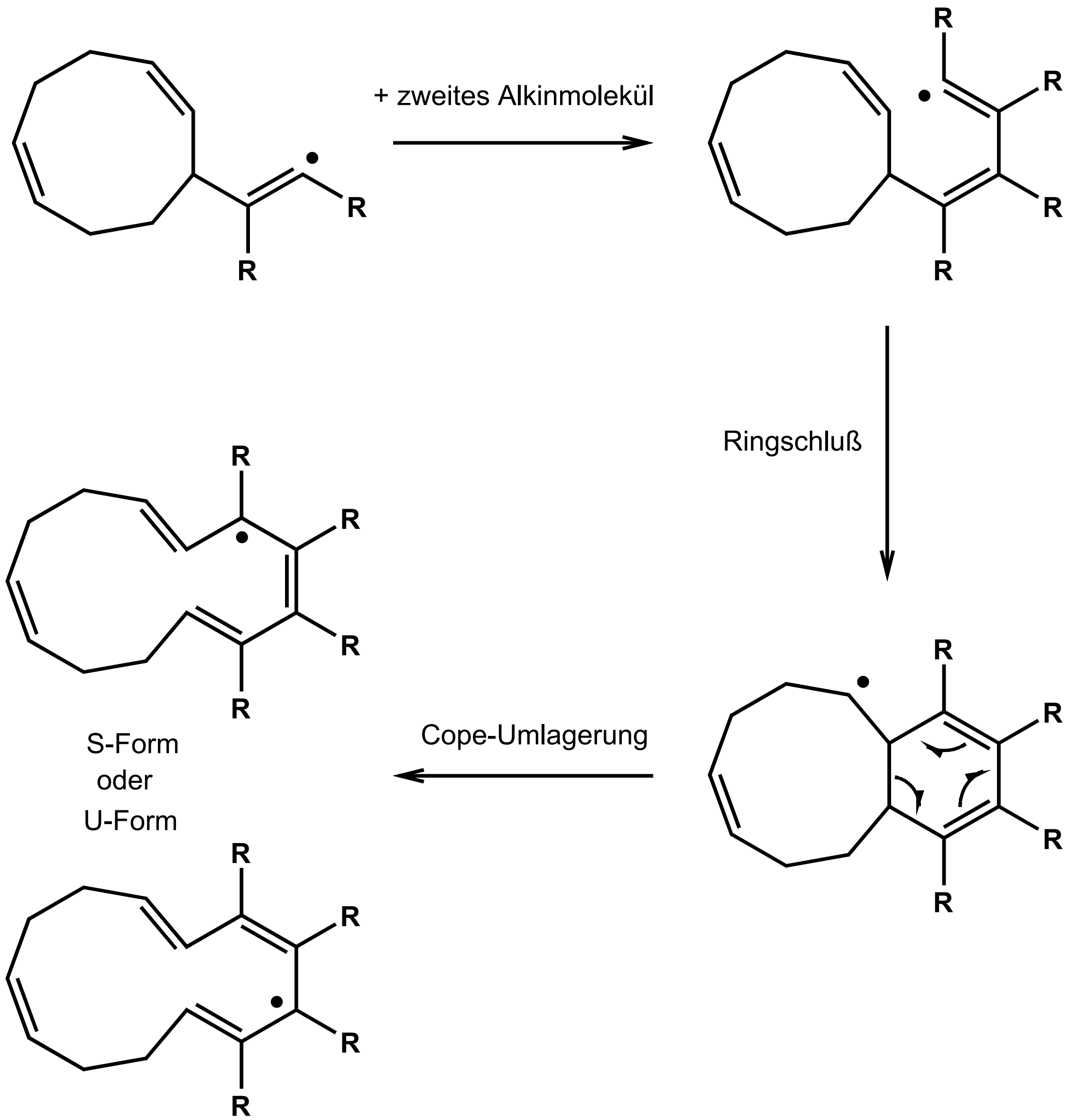
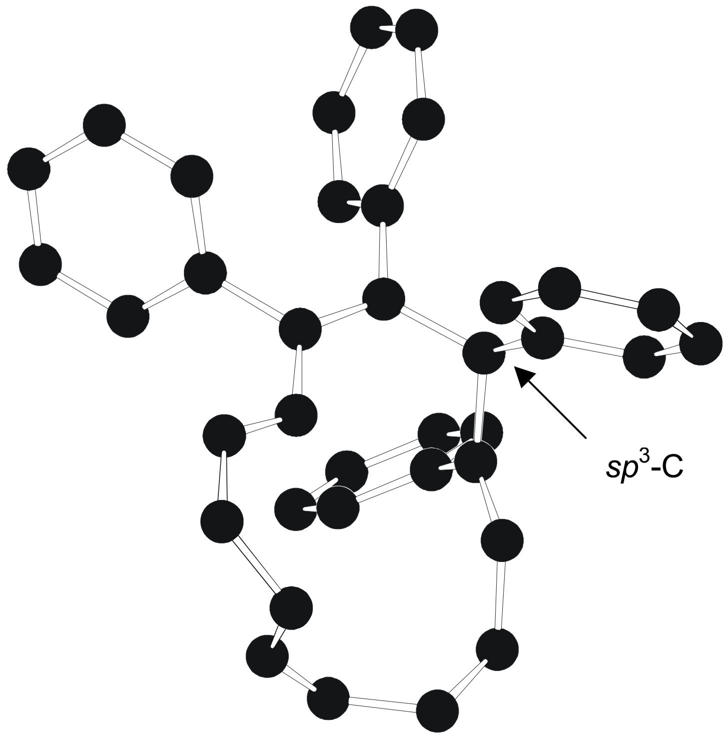
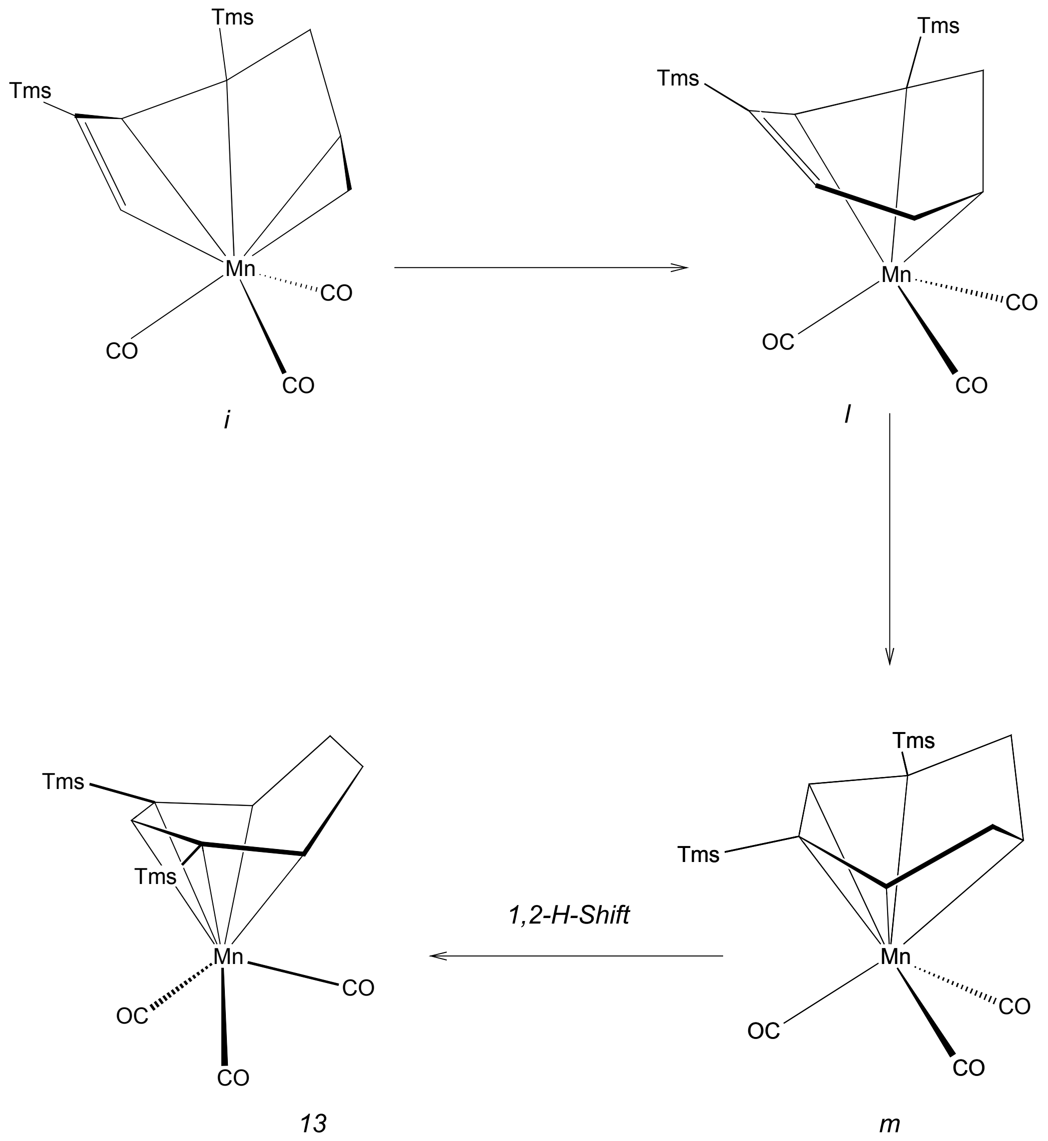


Abb. 5.6.: Kristallstruktur von 20




Der dritte mögliche Ablauf der Bildung eines 1:2-Adduktes wird im Falle der Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Trimethylsilylacetylen (C) beobachtet. Hier wird in einer formalen [2+2+3]-Cycloaddition ein $\eta^5$-koordinierter Siebenring erhalten.

Abb. 5.7.: Hypothetischer Reaktionsverlauf für die Umsetzungen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Trimethylsilylacetylen (C)




Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13) wird in hohen Ausbeuten gebildet und folgt bis zum Cyclisierungsschritt dem in Abbildung 5.3. beschriebenen Mechanismus. Nach der Zwischenstufe *e* zweigt der Bildungsweg von 13 ab und der $\eta^{2:2:1}$-koordinierte, offenkettige Ligand (*i*) cyclisiert an den beiden endständigen C-Atomen zu einem Siebenring (*l*). Die freie Doppelbindung in 2-Position wird koordiniert und der 18VE-Komplex *m* gebildet, der sich durch einen 1,2-H-Shift in die Verbindung 13 umlagert.

In den Reaktionen von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Dimethylacetylen (B), Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) mit Dimethylacetylen (B) und Trimethylsilylacetylen (C) sowie Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Dimethylacetylen (B) und *tert*-Butylacetylen (H) werden 1:3-Addukte gebildet. Auch hier laufen die Bildungsschritte bis nach der Anknüpfung des zweiten Alkinmoleküls nach dem in Abbildung 5.3. beschriebenen Muster ab. Nachfolgend wird der Ligand aber zu einem Sechsring cyclisiert, welcher an das Metall $\eta^2$- und über seine *exo*-cyclische Methylengruppe σ-gebunden ist. Die Bildung dieser Zwischenstufe beschreibt wie bei der Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) mit Diphenylacetylen (D) eine formale [2+2+2]-Cycloaddition. In Abhängigkeit vom Metallzentrum wird die dritte Alkin-komponente in einer formalen [2+3]- oder in einer *homo*[2+3]-Cycloaddition unter Ausbildung eines bicyclischen Systems eingebaut. Hier wurden in der Koordinationssphäre von Mangan mittels [2+3]-Cycloaddition Trihydroindenderivate und Kobalt-vermittelt unter *homo*[2+3]-Cycloaddition Bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl-Komplexe gebildet.

Abb.5.8.: Cycloadditionsverhalten bei der Bildung von 1:3-Addukten

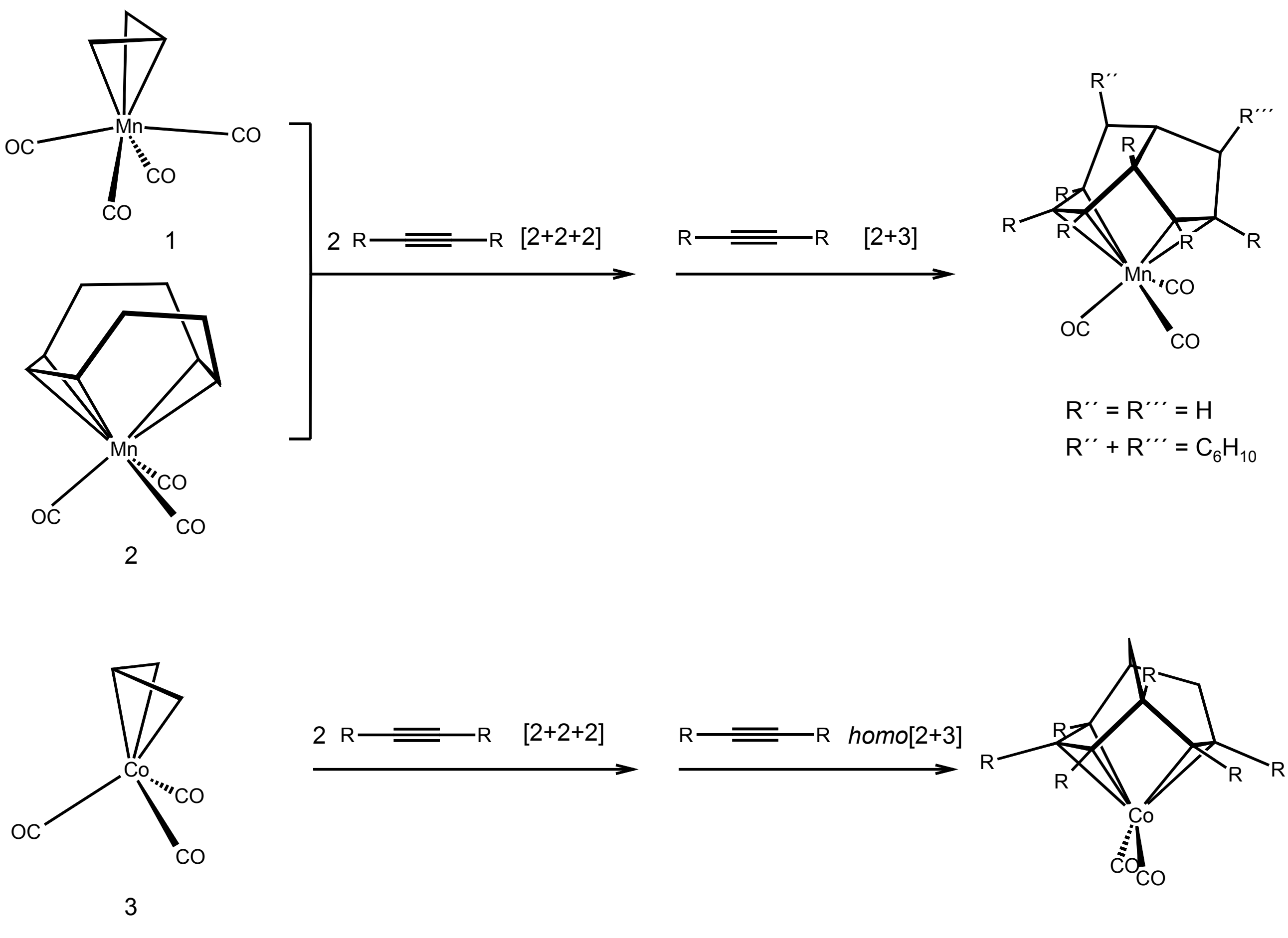
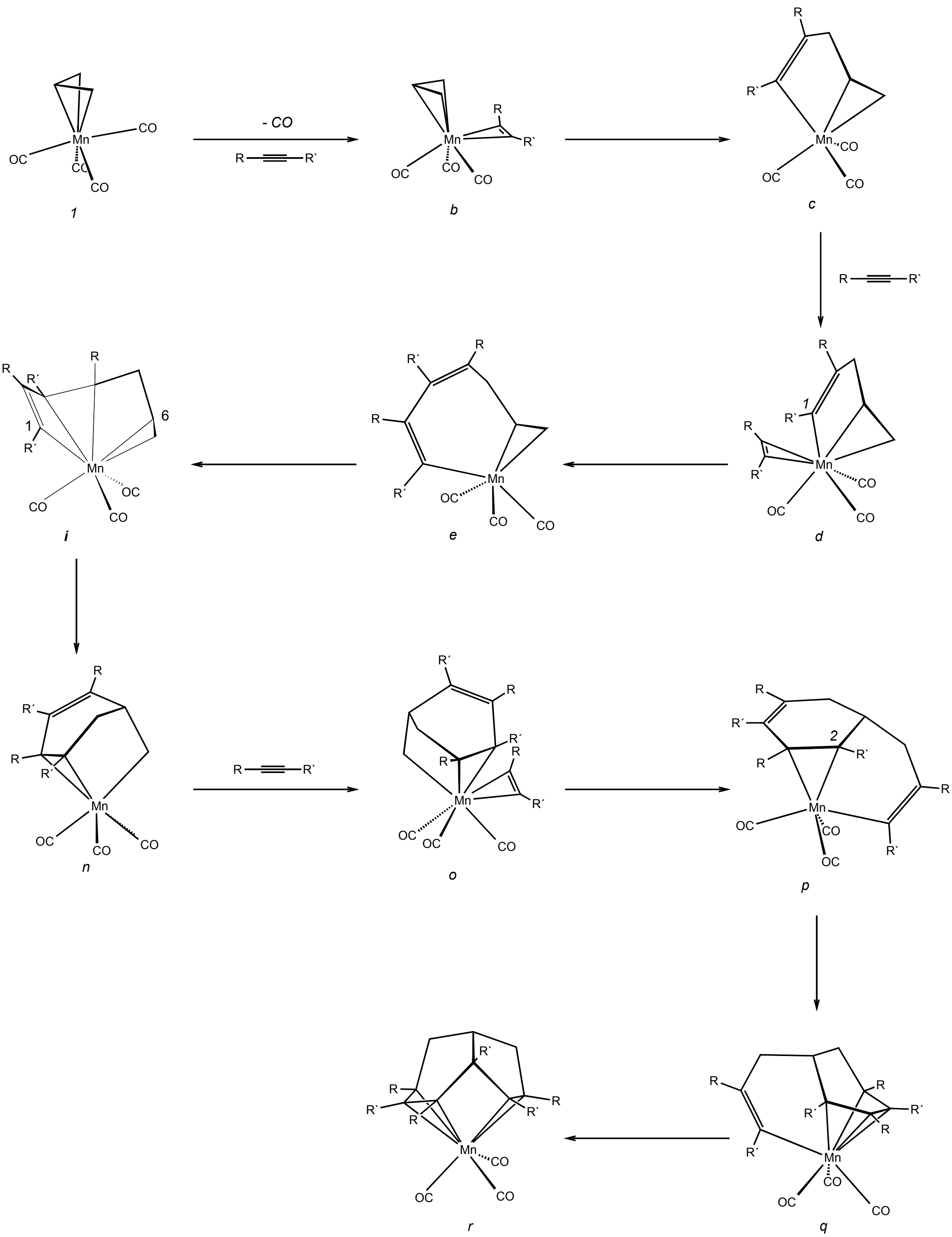


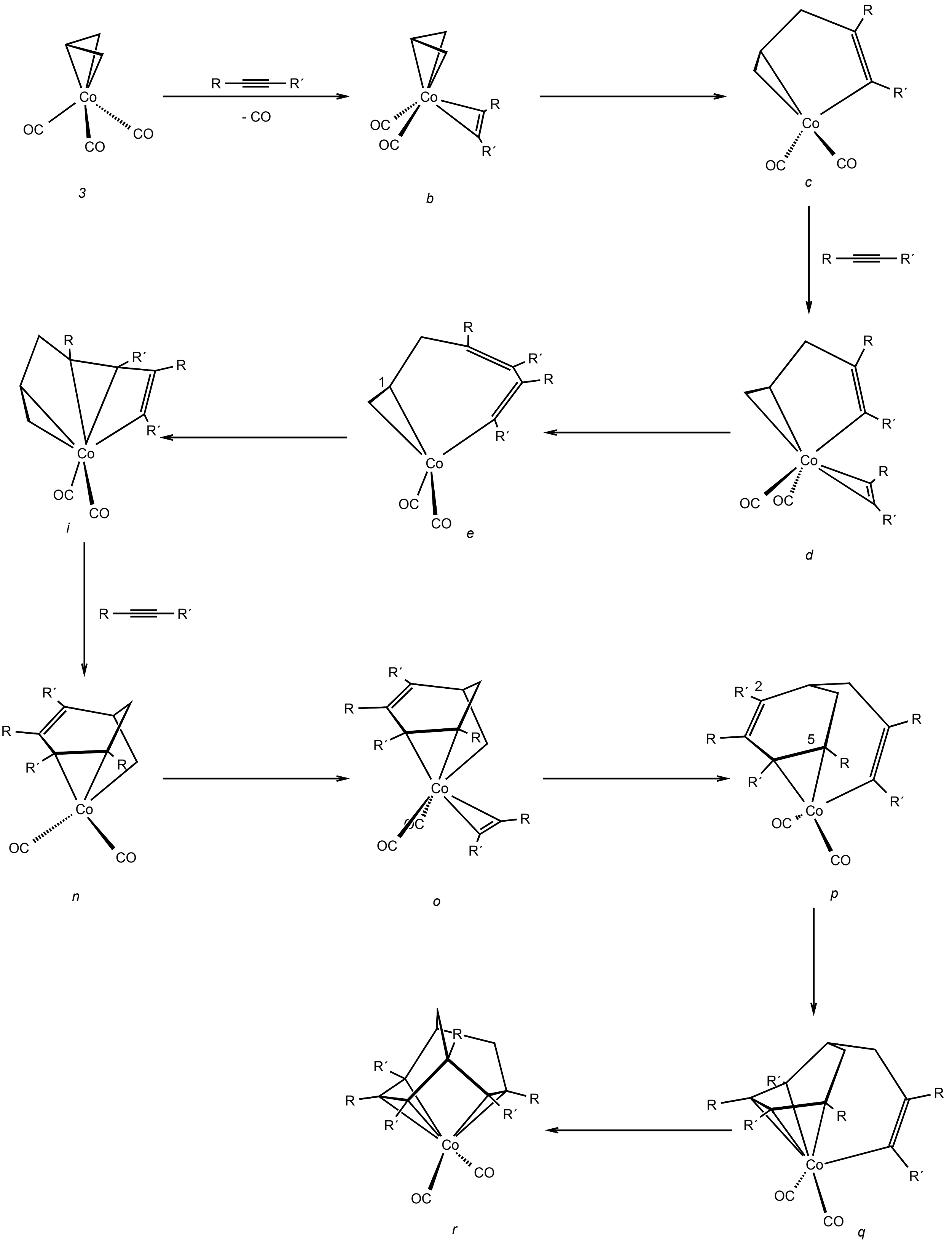
Abb. 5.9.: Hypothetischer Reaktionsverlauf für die Reaktionen der Mangankomplexe 1 und 2 mit Dimethylacetylen (B) und Trimethylsilylacetylen (C)



In obiger Abbildung wird der Reaktionsverlauf für den Allyl-Mangan-Komplex 1 dargestellt. Im ersten Schritt wird ein Carbonylligand abgespalten und das erste Alkinäquivalent in einer Metallacyclopropan-ähnlichen Anordnung (*b*) koordiniert. Danach findet die erste C-C-Bindungsbildung statt. Die hypothetische 16 VE-Zwischenstufe *c* enthält einen 1,4-Pentadien-1-yl-Liganden, bei dem die Doppelbindung in 4-Position π-koordiniert bleibt und 1-C an Mangan σ-gebunden ist. Der erste Reaktionsschritt wird wiederholt und ein weiteres Alkinmolekül π-koordiniert (*d*). Dieses wird in einem zweiten C-C-Verknüpfungsschritt an 1-C gebunden und es resultiert ein Intermediat mit einem $\eta^{2:1}$-1,4,6-Heptatrien-1-yl-Liganden (*e*), das nach Koordination der Doppelbindung in 3-Position die 18 VE-Zwischenstufe *i* ergibt. Im nächsten Reaktionsschritt wird 1-C unter Ringschluß mit 6-C verbunden, wodurch ein 16 VE-Komplex mit $\eta^{2:1}$-1-Methylen-2,4-cyclohexadien-Ligand (*n*) resultiert. Dieser kann ein drittes Äquivalent Alkin unter π-Koordination anlagern (*o*) und an das Methylen-Kohlenstoffatom anknüpfen (*p*). Nach Koordination der freien Doppelbindung im Sechsring (*q*), wird das σ-gebundene $sp^2$-Kohlenstoffatom in einem zweiten Ringschluß am 2-C angeknüpft, wodurch der bicyclische Trihydroinden-Ligand entsteht (*r*). Sämtliche 16-Elektronenkomplexe werden nur als Zwischenstufen postuliert.

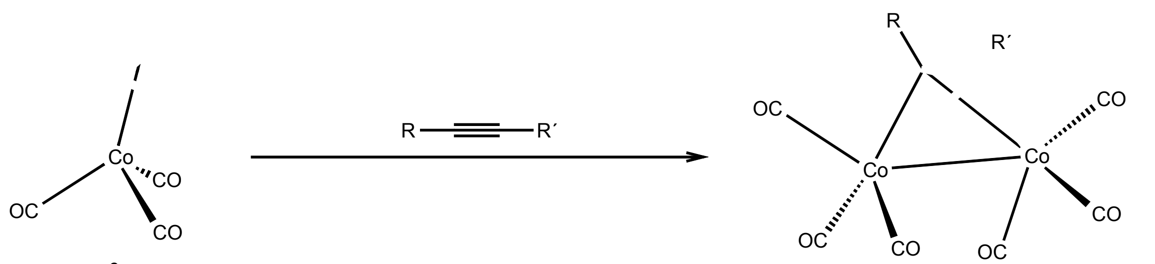
Das Produktbild der Kobaltverbindungen zeigt, daß ausgehend von der Zwischenstufe *q* ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird. Zwar kann auch hier die Bildung von 1:3-Addukten beobachtet werden, aber der zweite Ringschluß findet an einer anderen Position statt. Nach einer formalen *homo*[2+3]-Cycloaddition werden Bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl-Komplexe erhalten.

Abb. 5.10.: Hypothetischer Reaktionsverlauf der Umsetzungen von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Dimethylacetylen (B) und *tert*-Butylacetylen (H)



Die Reaktion für die Kobaltverbindung verläuft bis zur hypothetischen Zwischenstufe *q* identisch wie für den entsprechenden Mangankomplex. Es ist zu berücksichtigen, daß Kobalt als Metall der 9. Gruppe in den jeweiligen Zwischenstufen einen Kohlenmonoxid-Liganden weniger enthält. Dies hat zur Folge, daß nach der Abspaltung eines CO-Liganden alle folgenden Zwischenstufen Dicarbonyl-Kobaltfragmente besitzen, was den entscheidenden Unterschied in der Symmetrie der Intermadiate des Kobalt- resp. Mangankomplexes darstellt. So erfolgt, nachdem das dritte Alkin Metallacycloprop-anartig angelagert wurde (*o*), die dritte C-C-Verknüpfung an der *exo*-cyclischen Methylengruppe unter Bildung eines 1-Prop-2-en-1,3-diyl-2,4-cyclohexadien-Intermediates *p*. Nach Koordination der freien Doppelbindung im Sechsring (*q*) wird der zweite Ringschluß hier aber nicht wie beim Mangankomplex in 2-Position, sondern in 5-Position ausgeführt. Es entsteht auf diese Weise in einer formalen *homo*[2+3]-Cycloaddition ein Bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl System, welches an das Dicarbonylkobalt-Fragment $\eta^{3:2}$-koordiniert ist (*s*). Ein möglicher Erklärungansatz hierfür ist zum einen die Präferenz bestimmter Metalle, bestimmte Konformationen auszubilden[63, 64], die strukturell im Bezug auf die Koordinationsfähigkeit und die Kernabstände Vorteile besitzen.

Bemerkenswerterweise findet die erwartete Bildung der bicyclischen Liganden bei den Umsetzungen mit Diphenylacetylen und Trimethylsilylacetylen nicht in detektierbarem Maße statt. Statt dessen können die literaturbekannten Verbindungen 22 und 23 isoliert werden.




3

| | *22* | *23* |
|---|---|---|
| R | Tms | Ph |
| R′ | H | Ph |

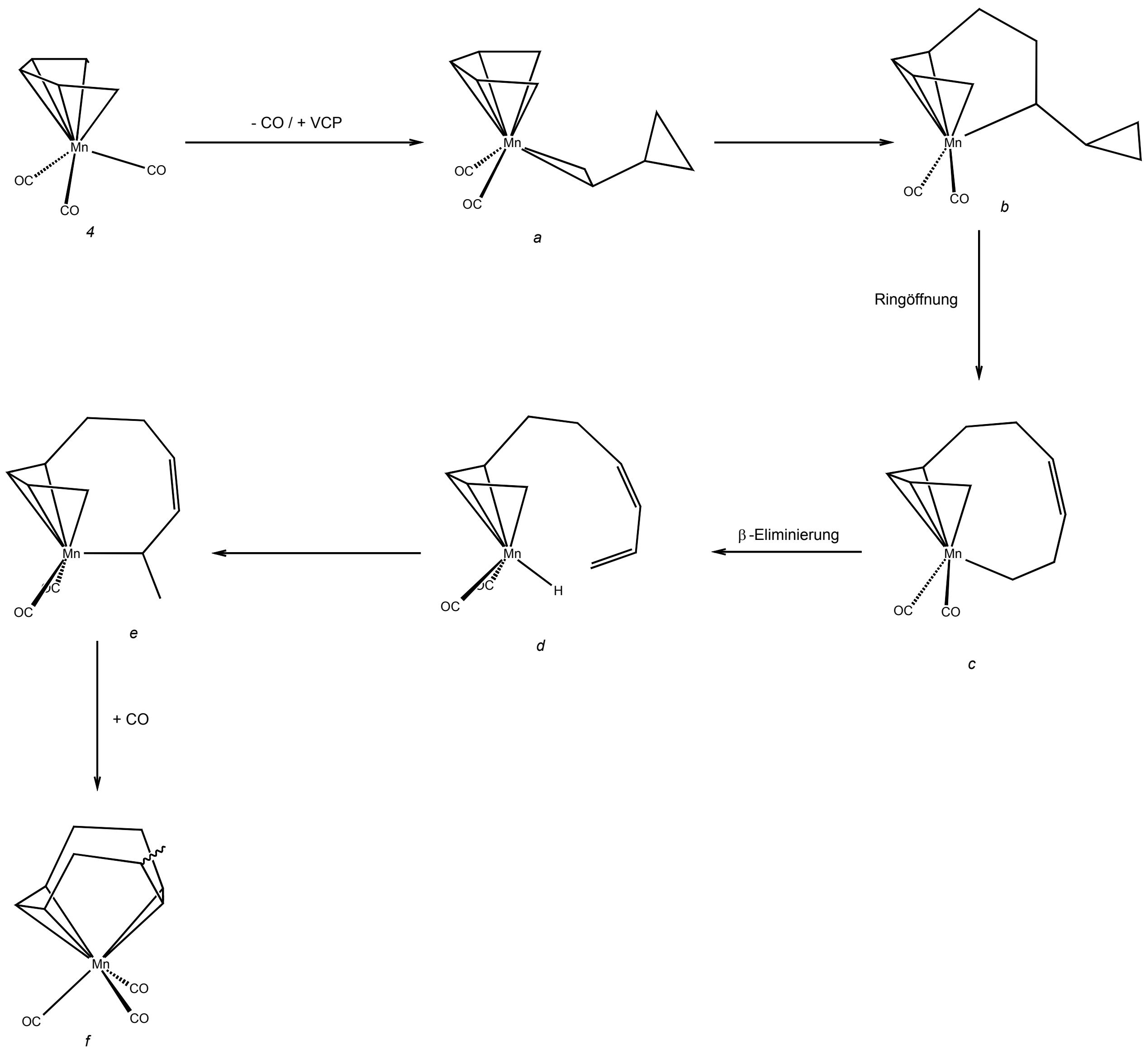
Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Bildung dieser Produkte über eine alkinverbrückte Zwischenstufe verläuft, bei der die Koordination an den Kohlenwasserstoff bestehen bleibt. Dies wäre elektronisch nur dann möglich, wenn jedes der beiden Kobaltzentren erst ein CO-Molekül abgibt und dann nach Co-Co-Bindungsbildung zwei Äquivalente Kohlenmonoxid

aufnimmt. Also findet zuerst eine Abspaltung des Allyl-Liganden und eine Metall-Metall-Bindungsknüpfung statt. Der Elektronenmangel wird durch die Anlagerung eines verbrückenden Alkinliganden ausgeglichen.
Daß bei der Umsetzung des instabileren Nonadienyl-Mangankomplexes 2 mit Ethin eine Zersetzung des Ausgangsmaterial eintritt ist leicht erklärbar, da Produkte dieser Reaktion in ihrer Löslichkeit gegenüber dem Edukt sehr wenig verändert sein sollten. Die primären Produkte sind - wie in den anderen Reaktionen beobachtet – $\eta^{3:2}$-koordiniert. Bei einer guten Löslichkeit dieser Spezies ist eine Weiterreaktion nach gleichem Schema zu erwarten, was ein uneinheitliches Produktbild erzeugt. Aus diesem Grund wurde in allen Reaktionen *n*-Pentan als Lösungsmittel verwendet. In einem unpolaren Solvens können die primären Produkte durch ihre mangelnde Löslichkeit an einer Weiterreaktion in größerem Ausmaß gehindert werden.
Auf dem ersten Blick wirkt es nicht plausibel, daß bei den Umsetzungen der Allylkomplexe 1 und 3 mit Ethin keine Reaktion stattfindet. Diese thermischen Umsetzungen mussten aufgrund der Flüchtigkeit der Alkinkomponente im Druckschlenkrohr durchgeführt werden. So war die initialisierende Abspaltung eines CO-Liganden nicht möglich, die Voraussetzung für weitere Reaktionsschritte wäre. Diese Beobachtung stützt die Hypothese, daß in Reaktionen an Metallcarbonylen eben diese Kohlenmonoxidabspaltung mit anschließender π-Koordination bestimmend für das Stattfinden einer Reaktion ist.

## 5.2. Mechanistische Betrachtung der Umsetzungen mit Vinylcyclopropan (G)

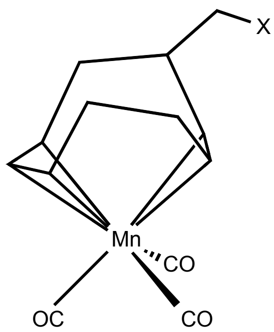
Bei den Umsetzungen mit Vinylcyclopropan (G) sollte dessen Verhalten in Reaktionen mit Metallkomplexen verschiedenen sterischen Aufwands, verschiedener elektronischer Zustände und Haptizität untersucht werden. Es fällt auf, daß bei den Ansätzen mit substituierten Mangankomplexen das Vinylcyclopropan polimerisiert, während die Metallkomplexe nahezu gar nicht involviert werden. Dies verdeutlicht, daß die photochemischen Reaktionen in einen sehr engen Fenster stattfinden, welches im Falle der Eisenverbindung 8 in Richtung der Zersetzung und für die Mangankomplexe 5 und 6 aufgrund ihrer größeren Trägheit verpasst wird. Die Reaktivität der beiden Mangankomplexe ist nicht groß genug um die photochemisch aktivierten Vinylcyclopropan-Moleküle zu binden, ehe diese mit sich selbst reagieren.
In diesem reaktiven Fenster liegt der unsubstituierte Mangankomplex 4.

Abb. 5.12.: Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung von 4 mit Vinylcyclopropan (G)



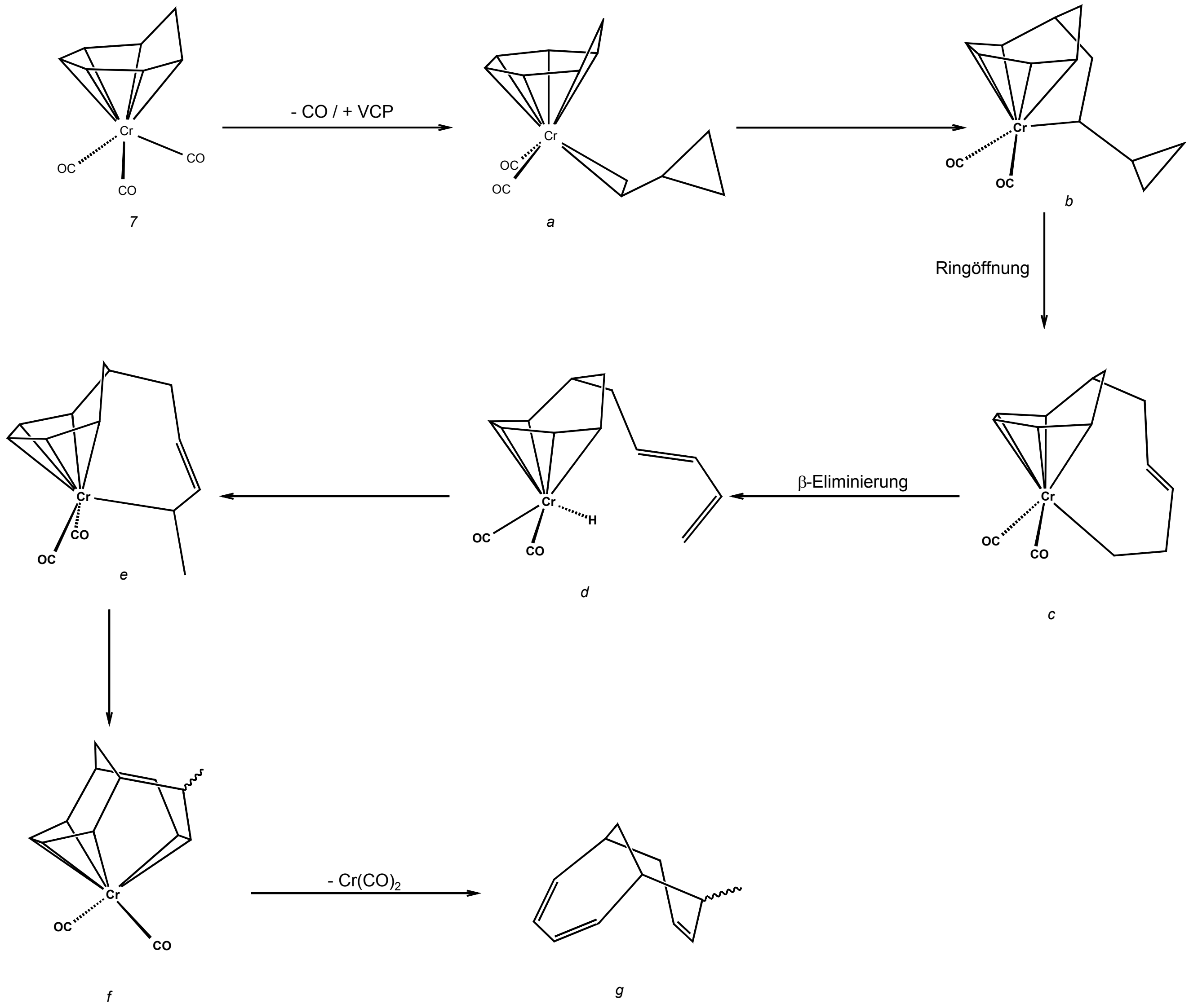

Die hier stattfindende Reaktion verläuft sehr stetig und in nahezu quantitativem Maße ab. Im ersten Reaktionsschritt wird ein Carbonylligand abgespalten und die Doppelbindung des Vinylcyclopropan (G) π-koordiniert. Unter C-C-Bindungsknüpfung addiert der Metallkomplex an die VCP-Doppelbindung und erzeugt das 16-Elektronen-Intermediat *b*. Nachfolgend öffnet sich der Cyclopropanring und die endständige Methylengruppe wird vom Metall σ-gebunden *c*. Im nächsten Schritt eliminiert das Metall mit einem Hydrid unter Bildung eines energetisch günstigen konjugierten Doppelbindungssystems *d*. Die Mangenhydrid-komponente addiert an die neu gebundene Doppelbindung unter Umkehr der Anordnung in *c* und unter Formierung einer Methylgruppe *e*. Die darauf folgende

Cyclisierung und die Aufnahme eines Kohlenmonoxidliganden (*f*) vollendet die Bildung der beiden Konstitutionsisomere 25 und 26. Darüber hinaus konnte aus dem Produktgemisch dieser Umsetzung nach HPL-chromatographischer Umsetzung ein weiterer Nona-dienylkomplex isoliert werden. Auch hier steht fest, daß Vinylcyclopropan (G) als $C_4$-Einheit mit dem Edukt cyclisiert. Es ist ebenfalls in 5-Position substituiert, aber alle Ergebnisse deuten darauf hin, das neben zwei Protonen ein weiterer, $^{1}H$- und $^{13}C$-NMR-spektroskopisch nicht aktiver Substituent (X) am exocyclischen Kohlenstoffatom gebunden ist.




Dieser kann aus dem Reaktionsverlauf heraus nicht erklärt werden. Das Massenspektrum weist neben dem ohne X erwarteten Molpeak einen Peak auf, der diesen um genau 17 Masseneinheiten überschreitet. Der Schluß liegt nahe, daß es sich bei X um eine – im Protonenspektrum durch Deuterium maskierte - Hydroxygruppe handelt. Dagegen spricht allerdings die chemische Verschiebung der beiden Protonen an diesem Kohlenstoffatom. Diese würde eher für einen Silylrest sprechen.
Bei Einsatz von Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)chrom (8) kann ein Reaktionsmechanismus nach ähnlichem Muster formuliert werden. Durch die benötigte gerade Zahl der Koordinationsstellen am Liganden zum Erreichen eines 18- oder zumindest 16VE-Elektronenzustands unterscheiden sich natürlich die Geometrien und die koordinierten Zentren während der Bildung der Produkte.

Abb. 5.13.: Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung von (7) mit Vinylcyclopropan (G)




Nachdem im ersten Schritt ein Kohlenmonoxid-Ligand durch die π-Koordination der Doppelbindung des Vinylcyclopropan ersetzt wird (*a*) addiert der Komplex unter C-C-Bindungsknüpfung und der Ausbildung einer σ-Bindung vom Metall zur exocyclischen C-H-Gruppierung an die Doppelbindung (*b*). In der darauffolgenden Ringöffnung wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung zugunsten der Bildung einer Doppelbindung aufgegeben und die endständige Methylengruppe wird an das Metall gebunden (*c*). Auch hier im Falle des Chromkomplexes eliminiert das Übergangsmetall vorübergehend mit einem Hydrid (*d*) unter Erhalt eines konjugierten Doppelbindungssystems. An dessen endständiges Zweifachbindungssystem addiert das Metallhydrid nun in umgekehrter Orientierung unter Bildung einer Methylgruppe (*e*). Der folgende Ringschluß und die Koordination an die im ehemaligen

Vinylcyclopropan gebildete Doppelbindung führen zum 16VE-Intermediat *f*. Der entsprechende Tricarbonylkomplex konnte jedoch nicht isoliert werden und unter Verlust des Metallcarbonyl-Fragmentes wird der Kohlenwasserstoff *g* erhalten. Die Methylgruppe bevorzugt zwar deutlich die äquatoriale Anordnung, also die *endo*-Verbindung, aber auch das Konformationsisomer mit der Methylgruppe in äquatorialer Position wird in geringerem Maße erhalten.

# 6. Experimenteller Teil

## 6.1. Arbeitstechniken und Geräte

Zur Gewährleistung von Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden sämtliche Arbeiten unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Das Argon (Messer Griesheim) wurde über Phosphorpentoxid getrocknet, der Stickstoff zuerst katalytisch von Sauerstoff befreit und über Molsieb getrocknet.

Die verwendeten Schlenk-Glasapparaturen wurden vor der Benutzung mehrmals evakuiert und mit Argon gefüllt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Methoden[65] absolutiert und mit Argon gesättigt.

Das für die Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Fa. Macherey-Nagel) bzw. neutrale Aluminiumoxid (Fa. Macherey-Nagel) wurde auf ca. 300°C erwärmt und am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden die Adsorbentien mit argongesättigtem Wasser deaktiviert und unter Argon aufbewahrt.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte in doppelwandigen, kühlbaren Glassäulen.

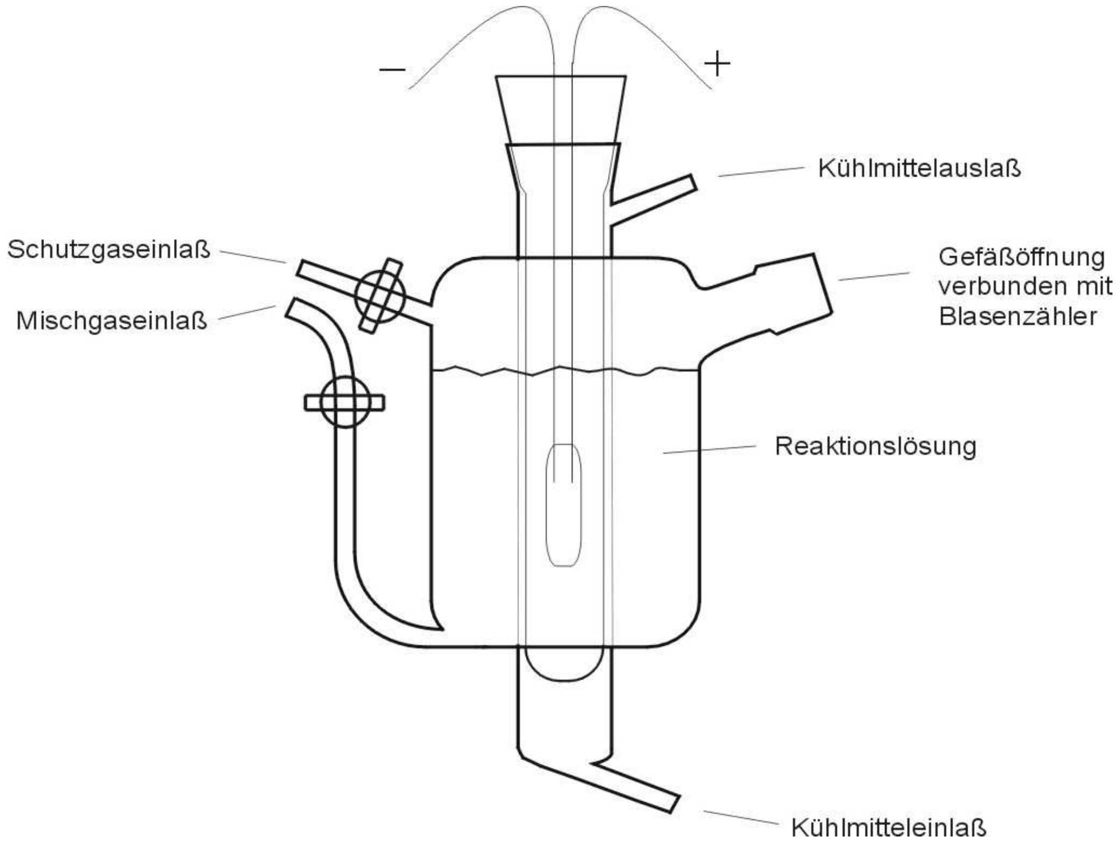
Die weitere Aufreinigung mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie wurde an einer Gerätekombination der Firma Abimed/Gilson, bestehend aus drei Pumpen (Modell 303), einen Dynamic-Mixer (Modell 811), einem Manometermodul (Modell 803c) und einem UV-Detektor (Modell 116), durchgeführt. Als Säule diente eine HPLC-Edelstahlkartusche mit Vorsäule (Fertigsäule, Abimed/Gilson, Modell Dynamax, Länge 25 cm, Innendurchmesser 21.4 mm, Füllung: Kieselgel Si 60.8 μm).

Die photochemischen Umsetzungen wurden in speziellen, kühlbaren Bestrahlungsapparaturen durchgeführt, die aus drei koaxialen Duranglasröhren bestehen, von denen die innere die Strahlungsquelle (150 Watt Quecksilberdampflampe Heraeus-Noblelight TQ 150), die äußere die Reaktionslösung aufnimmt. Durch die mittlere Kammer wird kaltes Ethanol gepumpt. Die Photoreaktoren sowie die Chromatographiesäulen wurde mittels eines Kryostaten (RUL 80 D, Lauda) gekühlt.

Während der Bestrahlung wurde ein Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um die Lösung zu durchmischen und eventuell abgespaltenes Kohlenmonoxid auszuspülen.

Photochemische Reaktionen bei erhöhter Temperatur wurden in einem Schlenk-Rundkolben durchgeführt. Der Kolben wurde mit einem Ölbad in einer Kristallisierschale erwärmt und von außen mit einer wassergekühlten UV-Lampe bestrahlt[66].

Abb. 6.1.: Reaktor für photochemische Umsetzungen



## 6.2. Analysemethoden

| | |
|---|---|
| Infrarotspektroskopie | FT-IR-Spektrometer, Perkin Elmer 16-PC,<br>$CaF_2$-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm |
| $^{1}H$-NMR-Spektroskopie | Bruker AC 200, Meßfrequenz 200.13 MHz<br>Bruker AMX 400, Meßfrequenz 400.13 MHz |
| $^{13}C$-NMR-Spektroskopie | Bruker AMX 400, Meßfrequenz 100.63 MHz |
| Massenspektrometrie | Finnigan MAT 90 |
| Kristallstrukturanalyse | Stoe IPDS |
| Atomabsorptiosspektrometrie | Perkin Elmer AA-Analyst 300 |
| Elementaranalyse | Perkin Elmer Microanalyzer Modell 2400 |

## 6.3. Abkürzungen und Systematik

Zur Charakterisierung der Signalform bei NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

| | |
|---|---|
| s | Singulett |
| d | Dublett |
| t | Triplett |
| q | Quartett |
| m | Multiplett |
| br | breit |

sowie Kombinationen der aufgeführten Multiplizitäten.

Die Angabe der chemischen Verschiebungen basiert auf der δ-Skala relativ zu Tetramethylsilan in ppm.
Die Systematik der in Kapitel 3 zur näheren Information aufgeführten Werte in Klammern stellt sich wie folgt dar:

| | |
|---|---|
| $^{1}$H-NMR-Spektren | (*Zuordnung, Integral, Signalmultiplizität, Kopplung(en)*) |
| $^{13}$C-NMR-Spektren | (*Zuordnung, Signalmultiplizität, Kopplung*) |

Die bei der Charakterisierung von Absorptionsbanden in IR-Spektren verwendeten Minuskeln geben Aussage über die Intensität der Bande.

| | | |
|---|---|---|
| v | „very strong“ | (sehr stark) |
| s | „strong” | (stark) |
| m | „medium” | (mittel) |
| w | „weak” | (schwach) |
| sh | „shoulder” | (Schulter) |

## 6.4. Ausgangsverbindungen

Handelsübliche Präparate:

| | |
|---|---|
| Acetylen | Messer-Griesheim, techn. 99.5 % |
| 2-Butin | Aldrich, 99 % |
| *tert.*-Butylacetylen | Aldrich, 98 % |
| Trimethylsilyl-acetylen | Aldrich, 98 % |
| 3-Methoxy-1-propin | Merck, 98.5 % |
| Diphenylacetylen (Tolan) | Aldrich, 98 % |
| Acetylendicarbonsäure-dimethylester | Merck, 99.5 % |
| 1,3-Butadien | Fluka, 99 % |
| 1,4-Pentadien | Aldrich, 99 % |
| 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien | Fluka, 99 % |
| 1,3-Cycloheptadien | Fluka, 97 % |
| 1,3,5-Cycloheptatrien | Fluka, 95 % |
| Allylbromid | Fluka, 99 % |
| Trimethylzinnchlorid | Fluka, 98 % |
| $Co_2(CO)_8$ | Strem Chemicals, 98% |
| $Cr(CO)_6$ | Strem Chemicals, 98% |
| $Mn_2(CO)_{10}$ | Strem Chemicals, 99 % |
| Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctadien)eisen (7) | Strem Chemicals, 95 % |

Substanzen, die nach Literaturvorschrift synthetisiert wurden:

Tricarbonyl($\eta^6$-1,3,5-cycloheptatrien)chrom (8)[51]

Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (5)[26]

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2)[36]

Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4)[67]

Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6)[67]

Verbindungen, die nach modifizierter Literaturvorschrift dargestellt wurden:

Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1):

In Abwandlung der Literaturvorschrift[43] werden 24.42 g (37 mmol ) $Mn_2(CO)_{10}$ in einem 100 ml-Rundkolben in 50 ml THF gelöst, mit 0.52 g (74 mmol) Lithium in kleinen Stücken sowie 3 g kleinen Glassplittern versetzt und bei Raumtemperatur 16 Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich in dieser Zeit von grau nach rot. Die Glassplitter und das überschüssige Lithium werden auf einer D3-Fritte gesammelt und die tiefrote Lösung in einen 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler überführt. Nun werden langsam 8.88 ml (74 mmol) Allylbromid in 5 ml THF gelöst zugetropft und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden am Rückfluß erwärmt und wieder auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck (15 mbar) entfernt und das verbleibende Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar destilliert. Das Produkt geht bei 60°C als goldgelbe Flüssigkeit über und man erhält 8.32 g (1) (55% der Theorie, bezogen auf Allylbromid).

Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3):

In Abwandlung der Literaturvorschrift[43] werden 14.79 g (37 mmol ) $Co_2(CO)_8$ in einem 100 ml-Rundkolben in 50 ml Diethylether gelöst, mit 0.52 g (74 mmol) Lithium sowie 3 g kleinen Glassplittern versetzt, und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension färbt sich von orange nach braun. Die Glassplitter und das überschüssige Lithium werden auf einer D3-Fritte gesammelt und die rostbraune Lösung in einen 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter überführt. Der Kolben wird mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch während der Zugabe von 8.88 ml (74 mmol) Allylbromid unterhalb von 0°C gehalten. Das in 5 ml Diethylether gelöste Allylbromid wird langsam zugetropft, danach wird noch etwa eine halbe Stunde unter Kühlung gerührt. Während sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, setzt eine Gasentwicklung ein, die nach etwa 1 Stunde abklingt. Zuerst wird der Diethylether und anschließend Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar und 55°C als dunkelgrüne Flüssigkeit abdestilliert. Man erhält so 8.71 g (3) (64% der Theorie, bezogen auf Allylbromid)

## 6.5. Thermische Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Acetylen (A)

In einem 100-ml-Druckschlenkrohr (dickwandiges Schlenkrohr mit Rotaflo-Ventil und Schraubverschluß mit Überwurfdeckel) werden 208 mg (1.0 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und auf 213 K abgekühlt. Nun wird ca. 5 Minuten lang langsam Acetylen durchgeleitet. Das Druckschlenkrohr wird verschlossen und 72 Stunden, anfangs bei 353 K gerührt. Die Temperatur wird im Verlauf der Reaktion bis auf 383 K erhöht. Die zur Reaktionskontrolle in regelmäßigen Abständen aufgenommenen IR-Spektren der Lösung zeigen keinerlei Veränderung.

## 6.6. Thermische Reaktion von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Dimethylacetylen (B)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und 1.5 ml (3 mmol) Dimethylacetylen (B) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 105 Minuten am Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und im Vakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4% Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1. Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 1.

2. Fraktion gelbe Zone. Die Lösung wird am Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch gereinigt. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 12,0 min wird Tricarbonyl-($\eta^{3:2}$-2,3,3a,4,5,6-hexamethyl-3a,7,7a-trihydroinden)mangan (11) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird 11 in Form oranger Nadeln erhalten. Ausbeute 66 mg (19.2 %, bezogen auf 1), IR-Spektrum 3.1.2, $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.1., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.1. $C_{18}H_{23}MnO_3$ (M = 342.12 g/mol): ber. Mn: 16.1 %, gef. Mn 16.4 % (AAS).

3. Fraktion orange Zone, wurde wegen zu geringe Substanzmenge verworfen.

4. Fraktion grüne Zone, Substanz entzog sich aufgrund rapiden Zerfalls der Identifizierung.

## 6.7. Thermische Reaktion von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Trimethylsilylacetylen (C)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und 1 ml (3 mmol) Trimethylsilylacetylen (C) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 60 Minuten am Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei orange. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und im Vakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1. Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 1.

2. Fraktion gelbe Zone, Substanzgemisch. Das Eluat wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch weiter aufgearbeitet. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 9 min wird ein aufgrund der geringen Ausbeute nicht charakterisierbarer Kohlenwasserstoff eluiert. Im $^1$H-NMR-Spektrum sind Signale für drei verschiedene Tms-Gruppen zu erkennen.
Nach 11,5 min wird Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bistrimethylsilyl-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum verbleibt 13 als gelber, öliger Rückstand. Ausbeute 125 mg (31.2 %, bezogen auf 1),IR-Spektrum 3.1.2., $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.2. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.2. $C_{16}H_{25}MnO_3Si_2$ (M = 401.14 g/mol): ber. Mn 13.7 %, gef. Mn 12.5 % (AAS).

## 6.8. Thermische Reaktion von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Diphenylacetylen (D)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und 1.5 g (4.2 mmol) Diphenylacetylen (D) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 60 Stunden am Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung zeigt danach eine deutliche Braunfärbung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1. Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 1.

2. Fraktion *n*-Pentan / Dichlormethan 10 / 1, orange Zone. Das Substanzgemisch wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Laufmittel *n*-Hexan / Dichlormethan 20 / 1, Flußrate 12 ml/min; nach einer Retentionszeit von 8 min wird 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan / Dichlormethan erhält man 17 als farblose Kristalle. Ausbeute 37 mg (9.3 %, bezogen auf 1), $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.3., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.3. $C_{31}H_{24}$ (M = 396.2 g/mol): ber. C 93.9 %; H 6.1 %, gef. C 93.6 %; H 6.2 %.
Zwei weitere Substanzen wurden detektiert, konnten aber nicht isoliert und charakterisiert werden.

3. Fraktion *n*-Pentan / Dichlormethan 1 / 1, braune Zone, wird wegen zu geringer Substanzmenge verworfen.

## 6.9. Thermische Reaktion von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (E)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und 1 ml (3 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 45 Stunden am Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung wird dabei intensiv rot. Das Lösungsmittel wird entfernt, der tiefrote, ölige Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 15 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan. Die rote Verbindung zersetzt sich stetig bei Kontakt mit dem Säulenmaterial. Geringe Mengen der sehr breiten, roten Zone konnten aufgefangen werden. Das IR-Spekrum zeigt einen Tricarbonylkomplex (1983 $cm^{-1}$ (s), 1893 $cm^{-1}$ (vs), 1882 $cm^{-1}$ (s), Strukturvorschlag 15),. Weitere analytische Methoden konnten aufgrund der Instabilität des Material nicht angewandt werden.

## 6.10. Thermische Reaktion von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit 3-Methoxy-1-propin (F)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) und 1 ml (3 mmol) 3-Methoxy-1-propin (F) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 30 min am Rückfluß gerührt. Innerhalb weniger Minuten entsteht eine intensive Rotfärbung. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt die Entstehung eines Tricarbonyl-Komplexes (2005 $cm^{-1}$ (s), 1914 $cm^{-1}$ (vs), 1896 $cm^{-1}$ (s), 1740 $cm^{-1}$ (w), Strukturvorschlag 16) an. Das Lösungsmittel wird entfernt, der tiefrote, ölige Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt bei 253 K unter Verwendung einer Säule der Länge 30 cm und des Durchmessers 2,5 cm an Kieselgel, desaktiviert mit 4 % Wasser, mit *n*-Pentan.

Die rote Verbindung zersetzt sich dabei vollständig am Säulenmaterial.

6.11.Photochemische Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Tetra-hydofuran

208 mg (1 mmol) Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) werden bei 203 K in 150 ml Tetrahydrofuran mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion ist bereits nach 15 Minuten abgeschlossen. Die nunmehr rote Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und vom Lösungsmittel befreit. Um Zersetzung zu vermeiden, wird die Substanz nicht weiter aufgearbeitet. Man erhält so 110 mg (43.6 %, bezogen auf 1) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)(tetrahydrofuran)mangan (10) als rote, zähe Masse. IR-Spektrum 3.1.2.
$C_{10}H_{13}MnO_4$ (M = 252.0 g/mol): ber. Mn 21.8 %, gef. Mn 25.7 % (AAS).

6.12. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) mit Acetylen (A)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in 150 ml *n*-Pentan gelöst, und die Reaktionslösung wird auf 238 K abgekühlt. Nach 5 minütigem, langsamen Einleiten von Acetylengas wird das Gemisch 30 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Die Ausgangsverbindung 1 wird vollständig zersetzt. Es können keine definierten Produkte isoliert werden.

6.13. Photochemische Umsetzung von 2 mit Dimethylacetylen (B)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 1.5 ml (3 mmol) Dimethylacetylen (B) werden hinzugegeben und die Lösung 60 min lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1.Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 2.

2. Fraktion gelbe Zone. Die Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch gereinigt. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 12,0 min wird Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-tricyclo[6.6.1.$0^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (18) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/ Dichlormethan fällt 18 in Form oranger, kristalliner Plättchen an. Ausbeute 66 mg (15.6 % bezogen auf 2),IR-Spektrum 3.1.2., $^{1}$H-NMR-Spektrum 3.2.4., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.4. RSA 4.1. $C_{24}H_{31}MnO_3$ (M = 422,2 g/mol): ber. Mn: 7,8 %, gef. Mn 7,8 % (AAS).

3. Fraktion *n*-Pentan, grün, zu geringe Substanzmenge.

## 6.14. Photochemische Umsetzung von 2 mit Trimethylsilylacetylen (C)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in 150 ml *n*-Hexan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 1 ml (3 mmol) Trimethylsilylacetylen (C) werden hinzugegeben und die Lösung 60 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule (*l* = 30 cm, *d* = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan

1. Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 2

2. Fraktion orange Zone. Die enthaltene Substanz entzog sich aufgrund rapiden Zerfalls der Identifizierung.

3. Fraktion gelbe Zone. Die Lösung wird am Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch

gereinigt. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min. Nach einer Retentionszeit von 11.5 min wird Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-3,5,6-tristrimethylsilyl-tricyclo-[6.6.1.$0^{5,15}$]pentadeca-3,6,11-trien-2-yl)mangan (19) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 19 als gelbes Öl. Ausbeute 13 mg (2.7 % bezogen auf (2)), $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.5. $C_{27}H_{43}MnO_3Si_3$ (M = 467.2 g/mol): ber. Mn: 11.8 %, gef. Mn 11.1 % (AAS).

## 6.15. Photochemische Umsetzung von 2 mit Diphenylacetylen (D)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) und 1.5 g (4.2 mmol) Diphenylacetylen (D) in 150 ml *n*-Hexan gelöst und auf 243 K abgekühlt. Die Lösung wird 75 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1. Fraktion gelbe Zone, Ausgangsverbindung 2.

2. Fraktion *n*-Pentan / Dichlormethan 25 / 1, orange Zone. Das Eluat wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Laufmittel *n*-Hexan / Dichlormethan 20 / 1, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 7,5 min wird *E*,*Z*,*Z*,*Z*-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan / Dichlormethan erhält man 20 als farblose, nadelförmige Kristalle. Ausbeute 35 mg (7.3 % bezogen auf 2), $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.6., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.5., RSA 4.2. $C_{37}H_{33}$ (M = 477.3 g/mol): ber. C 92.9 %; H 7.1 %, gef. C 92.8 %; H 6.4 %.

## 6.16. Photochemische Umsetzung von 2 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (E)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in 150 ml *n*-Hexan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 1 ml (3 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (E) wird hinzugegeben und die Lösung 30 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige, rote Rückstand mit 10 ml Diethylether und wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 15 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan. Die rote Verbindung zersetzt sich stetig bei Kontakt mit dem Säulenmaterial. Geringe Mengen der sehr breiten, roten Zone konnten aufgefangen werden. Das IR-Spekrum zeigt einen Tricarbonylkomplex (1980 cm$^{-1}$ (s), 1888 cm$^{-1}$ (s), 1881 cm$^{-1}$ (s), Strukturvorschlag 27). Weitere analytische Methoden konnten aufgrund der Instabilität des Material nicht angewandt werden.

## 6.17. Bestrahlung von 2 in Gegenwart von Kohlenmonoxid (G)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 260 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (2) in 150 ml *n*-Hexan gelöst und auf 243 K abgekühlt. Anstatt des normalerweise zur Durchmischung im Photoreaktor verwendeten Stickstoffs wird ein Kohlenmonoxidstrom durch die Lösung geleitet, während diese 60 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt wird. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in wenigen Millilitern *n*-Hexan aufgenommen und direkt der HPLC unterworfen.
Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 9.0 min wird Tetracarbonyl($\eta^3$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (35) eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum als gelbes Öl. Ausbeute 146 mg (50 % bezogen auf 2). $C_{13}H_{13}MnO_4$ (M = 288.04 g/mol): ber. Mn: 19.1 %, gef. Mn 20.0 % (AAS).
Nach 9.5 min eluiert Ausgangsverbindung 2 als gelbe Flüssigkeit.

## 6.18. Thermische Reaktion von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Acetylen (A)

Ein 100-ml-Druckschlenkrohr wird mit 184 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und 50 ml *n*-Hexan beschickt. Die Lösung wird auf 213 K abgekühlt und mit einer Gaseinleitungskanüle wird langsam Acetylengas eingeleitet (ca. 8 Minuten). Das Druckschlenkrohr wird verschlossen und 72 Stunden, anfangs bei 353 K gerührt. Die Reaktionstemperatur wird im Verlauf der Reaktion bis auf 383 K erhöht. Die zur Kontrolle der Reaktion in regelmäßigen Abständen aufgenommenen IR-Spektren weisen keinerlei Veränderungen auf.

## 6.19 Thermische Reaktion von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Dimethylacetylen (B)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 184 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und 1.5 ml (3 mmol) Dimethylacetylen (B) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 45 Minuten am Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan.

1.Fraktion gelb-grüne Zone, Ausgangsverbindung 3.

2. Fraktion orange Zone, liefert nach Entfernen des Lösungsmittels Dicarbonyl($^{3:2}$-2,3,4,5,6,7-hexamethyl-bicylo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (21) als orange Nadeln. Ausbeute 42 mg (13.2 %, bezogen auf 3), IR-Spektrum 3.1.1, $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.7., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.6, RSA 4.3. $C_{17}H_{23}CoO_2$ (M = 318,11 g/mol): ber. Co: 18.5 %, gef. Co 17.4 % (AAS).

3. Fraktion violette Zone, wurde wegen zu geringer Substanzmenge verworfen.

4. Fraktion blaue Zone, wurde wegen zu geringer Substanzmenge verworfen.

## 6.20. Thermische Reaktion von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit *tert*-Butylacetylen (H)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 184 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und 1.5 ml (3 mmol) *tert*-Butylacetylen (H) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 45 Minuten am Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan.

1.Fraktion gelb-grüne Zone, Ausgangsverbindung 3.

2. Fraktion orange Zone, liefert nach Entfernen des Lösungsmittels Dicarbonyl($^{3:2}$-2,4,7-tri-*tert.*-butyl-bicylo-[3.3.1.]nona-3,6-dien-2-yl)kobalt (24) als orange Nadeln. Ausbeute 27 mg (6.7 % bezogen auf 3), IR-Spektrum 3.1.1., $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.8. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.7. $C_{23}H_{35}CoO_2$ (M = 402.22 g/mol): ber. Co: 14.9 %, gef. Co 14.3 % (AAS).

## 6.21.Thermische Reaktion von Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Trimethylsilylacetylen (C)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 184 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und 1 ml (3 mmol) Trimethylsilylacetylen (C) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 15 Minuten am Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan.

1. Fraktion gelb-grüne Zone, Ausgangsverbindung 3.

2. Fraktion orange Zone. Eine zufriedenstellende Auftrennung und Säuberung der Fraktion war Aufgrund der Vielzahl der entstehenden Richtungspermutationen der angelagerten Trimethylsilylacetylen-Einheiten nicht zu erreichen. Bei HPL-chromatographischer Aufarbeitung zersetzte sich das Material vollständig.

3. Fraktion *n*-Pentan / Dichlormethan 10 / 1, orange-braune Zone. Liefert nach Entfernen des Lösungsmittels Hexacarbonyl-(μ−$\eta^{2:2}$trimethylsilylethin)dikobalt *(Co-Co)* (22) als orange-braunes Öl. Ausbeute 25 mg (13.0 %, bezogen auf (3)), IR-Spektrum 3.1.4., $^{1}$H-NMR-Spektrum 3.2.9. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.8. $C_{11}H_{10}Co_2O_6Si$ (M = 382.94 g/mol): ber. Co: 30.8 %, gef. Co 28.4 % (AAS)

6.22.Thermische Reaktion von (3) mit Diphenylacetylen (D)

In einem 100-ml-Rundkolben werden 184 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und 1.5 g (4.2 mmol) Diphenylacetylen (D) in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 60 Minuten am Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan.

1.Fraktion gelb-grüne Zone, Ausgangsverbindung 3.

2. Fraktion orange Zone. Liefert nach Entfernen des Lösungsmittels Hexacarbonyl(μ−$\eta^{2:2}$diphenylethin)dikobalt*(Co-Co)* (23) als braune Nadeln. Ausbeute 55 mg (23.6 % bezogen auf 3), $^{1}$H-NMR-Spektrum 3.2.10. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.9. $C_{20}H_{10}Co_2O_6$ (M = 463.95 g/mol): ber. Co: 25.4 %, gef. Co 23.0 % (AAS)

6.23. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) mit Vinylcyclopropan (G) -

In einer 150-ml-Betrahlungsapparatur werden 206 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4) in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 0,5 ml (1 mmol) Vinylcyclopropan (G) werden hinzugegeben und die Lösung 60 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Pentan.

1.Fraktion gelbe Zone, liefert Ausgangsverbindung 4.

2. Fraktion gelbe Zone. Die Substanz wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min, nach einer Retentionszeit von 11,0 min werden Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-*endo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$- *exo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 25 und 26 als fahlgelbes Pulver. Ausbeute gesamt 54 mg (19.7 %, bezogen auf 4), IR-Spektrum 3.1.2., $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.11. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.10. $C_{13}H_{15}MnO_3$ (M = 274.0 g/mol): ber. Mn: 20.0 %, gef. Mn 20.2 % (AAS).
Nach 12,0 min eluiert ein weiterer Tricarbonykomplex ähnlicher Zusammensetzung. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt die nicht vollständig charakterisierbare Verbindung 36 als fahlgelbes Pulver zurück. Ausbeute 31 mg, IR-Spektrum 3.1.2., $^1$H-NMR-Spektrum 3.2.12. und $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.3.11. konnten erhalten werden. $C_{13}H_{15}MnO_3X$ gef. Mn 16.8 % (AAS).

## 6.24. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (5) mit Vinylcyclopropan (G)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 232 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)mangan (5) in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 0,5 ml (1 mmol) Vinylcyclopropan (G) werden hinzugegeben und die Lösung für 45 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Beim Entfernen des Lösungsmittel fällt eine braungelbe, blasenbildende Substanz an, die nur in sehr polaren Solventien gelöst und säulenchromatographisch nicht gereinigt werden kann.

## 6.25. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6) mit Vinylcyclopropan (G)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 234 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethyl-pentadienyl)mangan (6) werden in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 0,5 ml (1 mmol) Vinylcyclopropan (G) werden hinzugegeben und die Lösung 45 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Beim Entfernen des Lösungsmittel fällt eine braungelbe, blasenbildende Substanz an, die nur in sehr polaren Solventien gelöst und säulenchromatographisch nicht gereinigt werden kann.

## 6.26. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) mit Vinylcyclopropan (G)

In einer 150-ml-Bestrahlungsapparatur werden 244 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 0,5 ml (1 mmol) Vinylcyclopropan (G) werden hinzugegeben und die Lösung 75 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid Kieselgel mit *n*-Pentan. Es konnten keine Produkte isoliert werden.

## 6.27. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)chrom (8) mit Vinylcyclopropan (G)

228 mg (1 mmol) Tricarbonyl($\eta^6$-cycloheptatrien)chrom (8) werden in 150 ml *n*-Pentan gelöst und auf 243 K abgekühlt. 0,5 ml (1 mmol) Vinylcyclopropan (G) werden hinzugegeben und die Lösung wird 60 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt. In den zur Kontrolle der Reaktion in regelmäßigen Abständen aufgenommenen IR-Spektren nimmt die Intensität der Schwingungsbanden der Ausgangsverbindung ab. Die Bildung neuer Banden wird nicht beobachtet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 10 ml Diethylether aufgenommen, mit wenig Kieselgur versetzt und am Hochvakuum zur Trockne gebracht.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung des graubraunen Reaktionsrückstandes erfolgt an einer Säule ($l$ = 30 cm, $d$ = 2,5 cm) bei 253 K unter Verwendung von mit 4 % Wasser desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan.

1. Fraktion graue Zone. Das Eluat wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Laufmittel *n*-Hexan, Flußrate 12 ml/min; nach einer Retentionszeit von 11,0 min wird 7-Methyl-bicyclo-[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31) eluiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und 31 bleibt als weißes Pulver zurück. Ausbeute 12 mg (7.5 %, bezogen auf 8), $^1$H-NMR-Spektrum 3.3.13., $^{13}$C-NMR-Spektrum 3.2.12. $C_{12}H_{16}$ (M = 160.14 g/mol).

2. Fraktion gelbe Zone, wurde wegen zu geringer Substanzmenge verworfen.

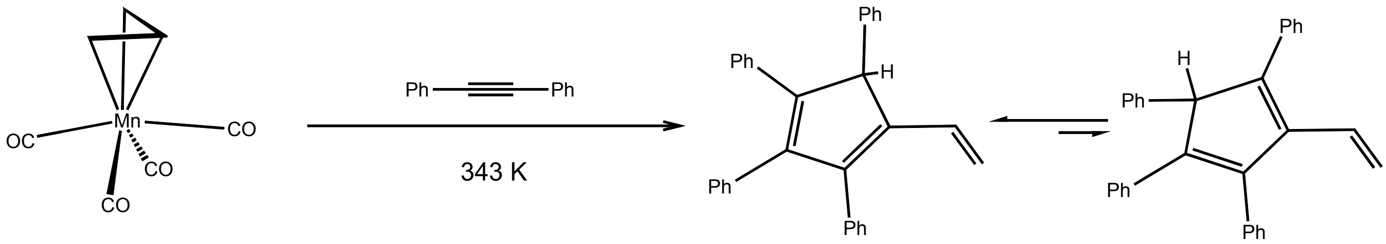
# 7. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Untersuchung der Reaktivität von $\eta^3$- und $\eta^{3:2}$-koordinierten Kohlenwasserstoffen, in der Ligandsphäre von Mangan bzw. Kobalt, gegenüber ausgewählten Alkinen, bei photochemischer oder thermischer Anregung. Hierbei wurden Alkine benutzt, deren sterische und elektronische Einflüsse Reaktionstendenzen sichtbar machen sollten. So wurden Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1), Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) und Tricarbonyl($\eta^3$-cyclohexenyl)mangan thermisch sowie Tricarbonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) photochemisch mit Acetylen (A), Dimethylacetylen (B), Trimethylsilylacetylen (C), Diphenylacetylen (D), Acetylen-dicarbonsäuredimethylester (E), 3-Methoxy-1-propin (F) und *tert*-Butylacetylen (H) umgesetzt. Verbindung 2 wurde außerdem in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Komplex 1 in THF mit UV-Licht bestrahlt. Weiterhin wurde die Reaktivität von Vinylcyclopropan (G) in photochemischen Umsetzungen mit Tricarbonyl($\eta^5$-pentadienyl)mangan (4), Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-dimethylpentadienyl)mangan (6), Tricarbonyl($\eta^5$-cycloheptadienyl)mangan (5), Tricarbonyl($\eta^4$-cycloocta-1,3,5,7-tetraen)eisen (7) und Tricarbonyl($\eta^6$-cyclohepta-1,3,5-trien)chrom (8) untersucht. Die Produkte der Umsetzungen wurden säulen- und HPL-chromatographisch gereinigt und gegebenenfalls umkristallisiert. Ihre Charakterisierung geschah mittels C,H-Analyse, ein- und zweidimensionaler $^1$H-NMR-Spektroskopie, $^{13}$C-NMR-Spektroskopie, $^1$H-$^{13}$C-NMR-Korrelatiosspektroskopie, 135DEPT-$^{13}$C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und quantitative Kobalt- und Mangan-Atomabsorptiosmessung. Von drei Produkten konnten röntgenographisch die Kristall- und Molekülstrukturen ermittelt werden.

Die Zielsetzung beider Themenkomplexe war es, durch thermische oder photochemische Energiezufuhr die Eduktkomplexe in einen reaktionsbereiten Zustand zu überführen, der C-C-Bindungsknüpfungen der eingesetzten Alkine und des Vinylcyclopropans an den koordinierten Kohlenwasserstoffliganden ermöglicht.

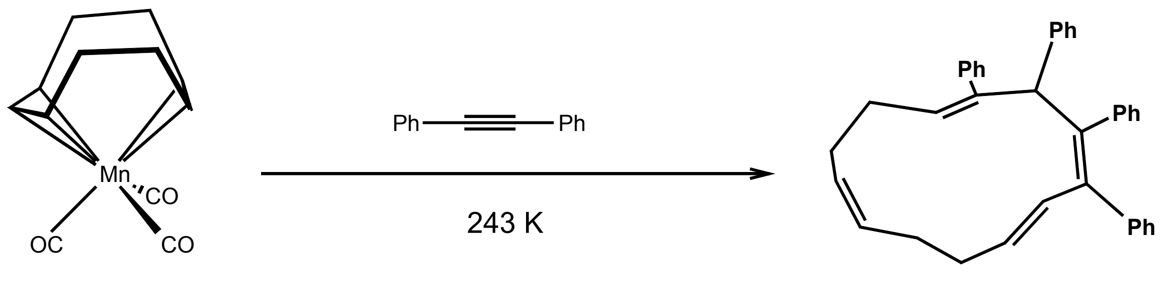
Die photochemischen bzw. thermischen Reaktionen von Allyl- und Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplexen des Mangans bzw. Kobalts mit Alkinen liefern bevorzugt 1:2- oder 1:3-Addukte. Die erhaltenen 1:2-Addukte lassen sich mit drei unterschiedlichen Cycloadditionsmechanismen erklären.

Bei der thermischen Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) in *n*-Pentan mit Diphenylacetylen (D) bildet sich in einer formalen [2+2+1]-Cycloaddition der Kohlenwasserstoff 1,2,3,4-Tetraphenyl-4-vinyl-cyclopenta-1,3-dien (17).



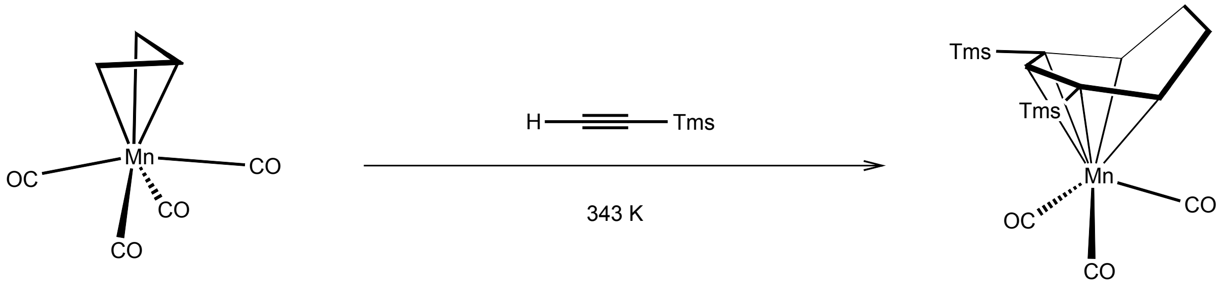

1 17

Wird hingegen Tricabonyl($\eta^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) photochemisch mit Diphenylacetylen (D) umgesetzt, entsteht in einer formalen [2+2+2]-Cycloaddition und einer Cope-analogen Umlagerung der 13-gliedrige, cyclische Kohlenwasserstoff *E*,*Z*,*Z*,*Z*-3,4,5,6-Tetraphenyl-cyclotrideca-1,3,6,10-tetraen (20).




2 20 RSA

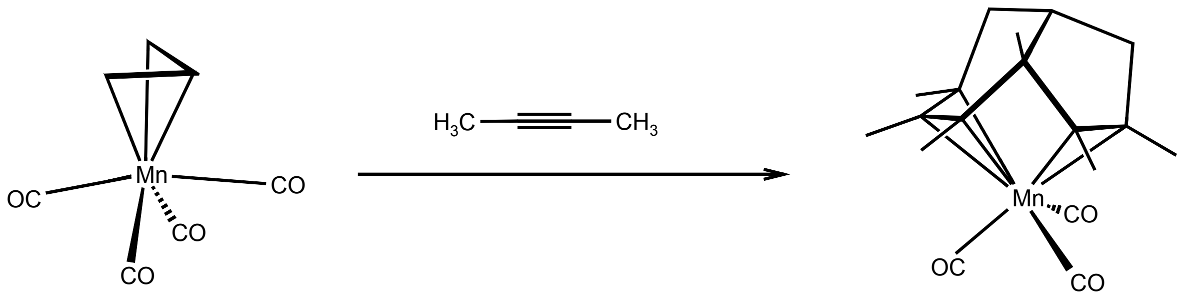
Der dritte Typ eines 1:2-Adduktes wird bei der thermischen Umsetzung von Tetracarbonyl($\eta^3$-allyl)mangan (1) mit Trimethylsilylacetylen (C) erhalten. In einer formalen [2+2+3]-Cycloaddition bildet sich nach einem 1,2-H-Shift in hohen Ausbeuten Tricarbonyl($\eta^5$-2,4-bis(trimethylsilyl)-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (13).



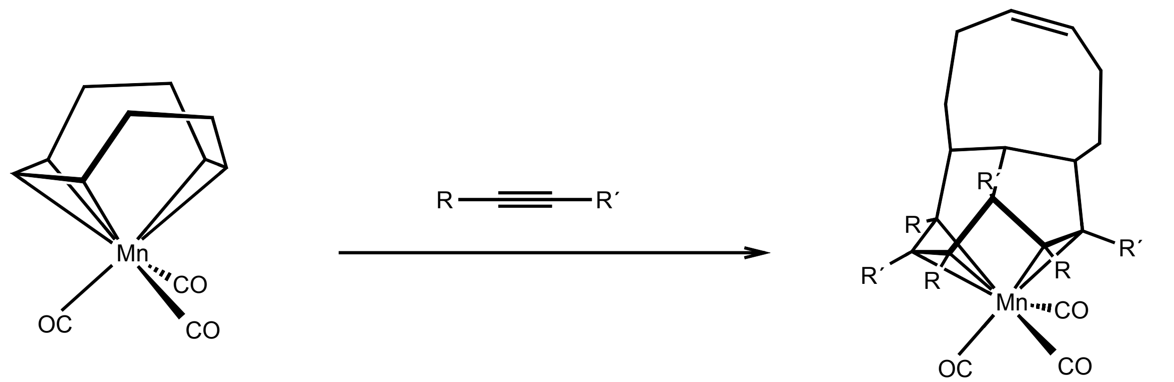

1 13

Die 1:3-Addukte bilden sich, nachdem die Liganden der Allyl- oder des Cyclonona-2,6-dien-1-yl-Komplexes mit den ersten beiden Äquivalenten der Alkine in einer formalen [2+2+2]-Cycloaddition zu entsprechend substituierten $\eta^{1:2}$-1-Methylen-2,4-cyclohexadien-Komplexen reagiert haben, auf zwei unterschiedlichen Wegen.

In der Ligandsphäre von Mangan entstehen aus diesem intermediären 1:2-Addukt und dem dritten Aquivalent Alkin in einer formalen [2+3]-Cycloaddition die entsprechend substituierten $\eta^{3:2}$-3a,7,7a-Trihydroinden-Komplexe 11, 18 und 19.



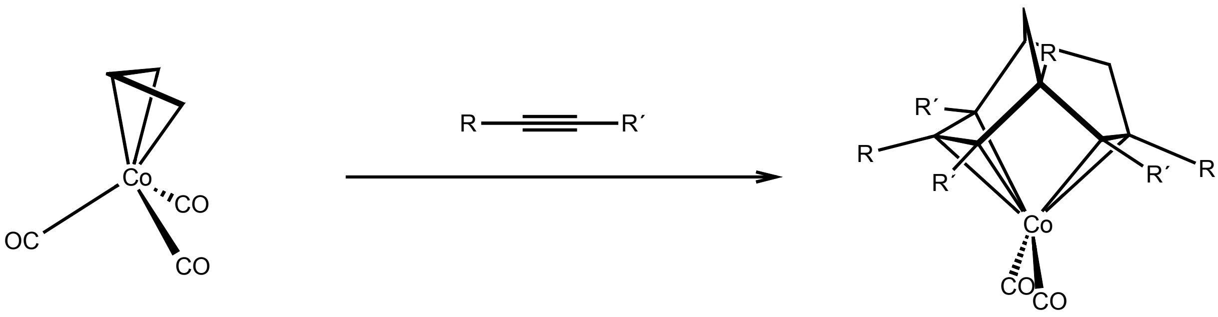

1 11




2

| | *18* (RSA) | *19* |
|---|---|---|
| R | Me | H |
| R´ | Me | Tms |

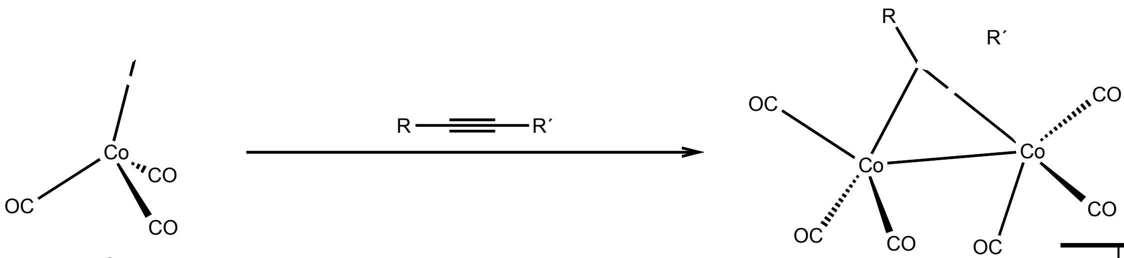
Wird jedoch Tricarbonyl($\eta^3$-allyl)kobalt (3) mit Dimethylacetylen (B) oder *tert*-Butylacetylen (G) thermisch zur Reaktion gebracht, bilden sich ausgehend von der gleichen Zwischenstufe in einer formalen *homo*[2+3]-Cycloaddition die $\eta^{3:2}$-Bicylo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-yl-Komplexe 21 und 24.




*3*

| | *21* (RSA) | *24* |
|---|---|---|
| R | Me | H |
| R´ | Me | $^t$Bu |

Bei den Reaktionen der Kobaltverbindung 3 mit Trimethylsilylacetylen oder Diphenylacetylen erfolgt die Bildung der entsprechend substituierten, literaturbekannten ($\mu$-$\eta^{2:2}$-Alkin)(hexacarbonyl)dikobalt(*Co*-*Co*)-Komplexe 22 und 23.

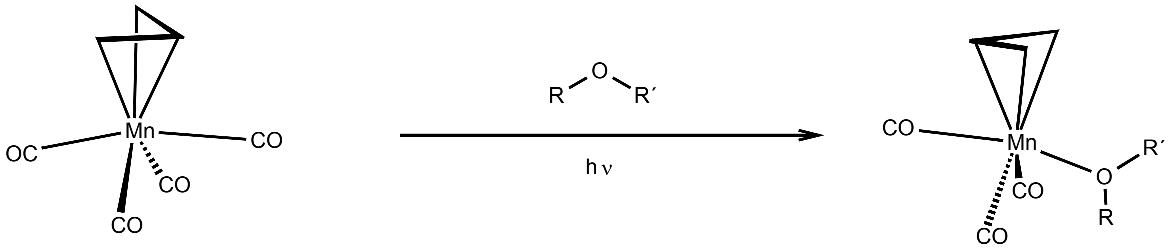



*3*

| | *22* | *23* |
|---|---|---|
| R | Tms | Ph |
| R´ | H | Ph |

Bei der Umsetzung der Allylkomplexe 1 und 3 mit Acetylen wurde keinerlei Produktbildung beobachtet. Die Reaktionsbedingungen im Druckschlenkrohr ließen eine primäre CO-Abspaltung und somit eine Reaktion nicht zu. Der Cyclononadienylkomplex 2 zersetzte sich bei der photochemischen Umsetzung mit Acetylen vollständig.

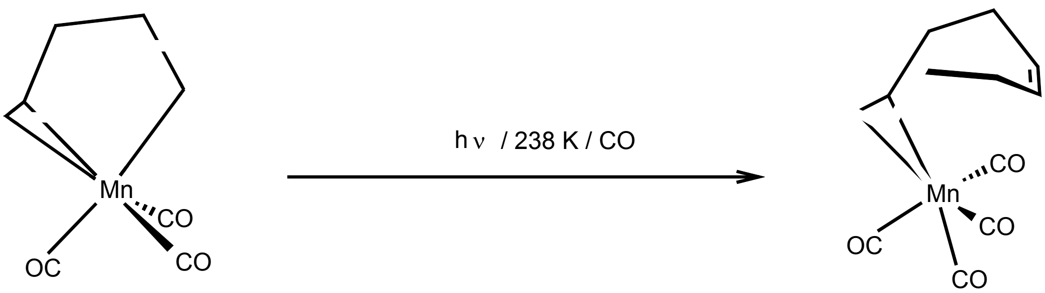
Die Reaktion der Mangankomplexe 1 und 2 mit potentiellen Sauerstoff-Donor-Liganden wie THF, oder den Alkinen E und F führte in allen Fällen zur Bildung von Sauerstoff-Donor-Koordinationsverbindungen. Diese konnten in Lösung IR-spektroskopisch detektiert werden und weisen eine für diese Art von Verbindungen beachtliche Stabilität auf.




*1*

ROR´ = THF, Methoxy-2-propin,
Acetylendicarbonsäuredimethylester

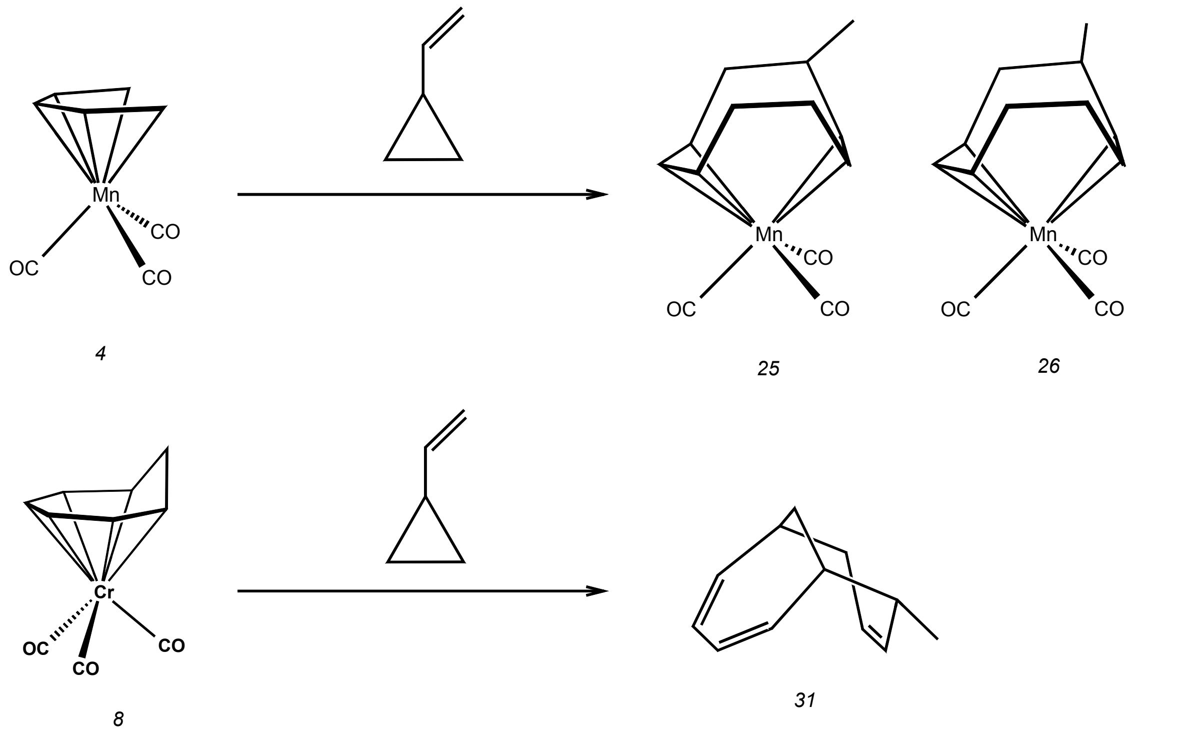
Tricarbonyl(η$^{3:CH}$-cyclohexenyl)mangan reagierte weder photochemisch noch thermisch mit den eingesetzten Alkinen. Bei weiterer Temperaturerhöhung zersetzte sich der Eduktkomplex. Wird Tricarbonyl(η$^{3:2}$-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (2) in Anwesenheit von Kohlenmonoxid mit UV-Licht bestrahlt, so entsteht der entsprechende Tetracarbonyl-Komplex 35, welcher nach Beendigung der Bestrahlung unter CO-Verlust zum Edukt 2 zurückgebildet wird.




*2*

*35*

Vinylcyclopropan (G) reagiert mit Übergangsmetall-Carbonylkomplexen nicht wie erwartet als $C_5$-Synthon sondern als methylierter $C_4$-Baustein. So reagiert Tricarbonyl(η$^5$-pentadienyl)mangan (4) mit Viylcyclopropan (G) photochemisch unter Bildung der Komplexe Tricarbonyl(η$^{3:2}$-*endo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (25) und Tricarbonyl(η$^{3:2}$-*exo*-5-methyl-cyclonona-2,6-dien-1-yl)mangan (26). Ferner wird ein zu 25 strukturähnlicher Komplex (36) erhalten, der an der Methylgruppe einen bisher nicht zu charakterisierenden Substituenten X trägt. Der Chromkomplex Tricarbonyl(η$^6$-cycloheptatrien)chrom (8) reagiert unter gleichen Bedingungen, unter Verlust des Metallfragmentes zu *endo*- und *exo*-6-Methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (31), obwohl die Reaktion von 8 mit *E*- oder *Z*-1,3-Pentadien stabile Tricarbonyl(η$^{4:2}$-6-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom-Komplexe liefert.




Das „reaktive Fenster“ dieser Umsetzungen wird von substituierten und cyclischen Pentadienyl-mangan-Komplexen verpasst, und das Vinylcyclopropan polymerisiert vor einer möglichen Verknüpfung mit dem komplexierten Kohlenwasserstoff. Wird hingegen der Eisenkomplex Tricarbonyl($\eta^4$-cyclooctatetraen)eisen (7) einer Bestrahlung in Gegenwart von Vinylcyclopropan unterzogen, wird der Bereich der kontrollierten Reaktion in der entgegengesetzten Richtung verlassen und es können keine stabilen Produkte isoliert werden.

# 8. Literaturverzeichnis


[1] P. S. Bratermann, *Reactions of coordinated Ligands,Vol.1,* Plenum Press New York, **1986**

[2] F.R.Hartley, S.Patai, *The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond, Vol.3*, John Wiley & Sons, New York, 1985

[3] R. E. Davis, T.A. Dodds, T.-H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Taucrede, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc. (96)*, **1974**, 7562

[4] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor , *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1980**, 803

[5] C. P. Casey, W. H. Miles, P. J. Fagan, K. J. Haller, *Organometallics (4)*, **1985**, 559

[6] G. Hogarth, F. Kayser, S. A. R. Knox, D. A. V. Morton, A. G. Orpen, M. L. Turner, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1988**, 358

[7] J. H. Rigby, T. L. Moore, S. Rege, *J. Org. Chem. (51)*, **1986**, 2398

[8] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krüger, C. O. Ogbu, K. Short, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc. (115)*, **1993**, 1382

[9] J. H. Rigby, *Acc. Chem. Res. (26)*, **1993**, 579

[10] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc. (106)*, **1984**, 2027

[11] A. Georg, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**

[12] M. Bochmann, *Organometallics 2, Complexes with Transition Metal-Carbon π-Bonds*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, **1994**, 79

[13] I. U. Khand, P. L. Pauson, M. J. A. Habib, *J. Chem. Research (S)*, **1978**, 346

[14] P. L. Pauson, *Tetrahedron Lett.(41)*, **1985**, 5855

[15] F. R. Heck, *Organtransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York, **1994**

[16] R. A. Henderson, *The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, **1993**

[17] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. Gordon, A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem Commun*, **1978**, 221

[18] N. G. Connelly, B. Metz, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem Commun*, **1994**, 2109

[19] Z. Goldschmidt, S. Antebi, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 271

[20] D. J. Ehnthold, R. C. Kerber, *J. Organomet. Chem. (38)*, **1979**, 139

[21] Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Organomet. Chem. (179)*, **1979**, 179

[22] P. McArdle, *J. Organomet. Chem. (144)*, **1978**, C31

[23] J. S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc. (93)*, **1971**, 262

[24] S. Boettcher, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1998**

[25] B. Booth, R. G. Hargraves, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 3445

[26] M. Melcher, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2000**

[27] H. Yasuda, H. Tani, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan (52)*, **1979**, 2036

[28] A. Bahrami, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1997**

[29] L. A. Plaquette, J. M. Photis, R. P. Micheli, *J. Am. Chem. Soc. (99)*, **1977**, 7899

[30] C. G. Kreiter, E. Michels, H. Kurz, *J. Organomet. Chem. (232)*, **1982**, 249

[31] H. Kurz, *Dissertation*, TU München, **1979**

[32] J. B. Sheridan, C. Wang, H. J. Chung, M. L. Coté, R. A. Lalancette, A. L. Rheingold , *J. Am. Chem. Soc (116)*, **1994**, 8972

[33] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *J. Organomet. Chem (301)* , **1986**, 61

[34] M. Franck-Neumann, M. Sedrati, M. Mokhi, *Angew. Chem. (98)*, **1986**, 1138

[35] C. G. Kreiter, H. Kurz, D. Neugebauer, S. Özkar, *J. Organomet. Chem. (232)*, **1982**, 257

[36] K. Lehr, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1986**

[37] E. C. Koch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1995**

[38] K. Lehr, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**

[39] S. Corr, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2001**

[40] A. Bahrami, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**

[41] P. W. Jolly, *Angew. Chem. (97)*, **1988**, 279

[42] C. M. Barzilay, A. J. Dyckman, P. A. Wender, *J. Am. Chem. Soc. (123)*, **2001**, 179

[43] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Howk, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1601

[44] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, **1985**

[45] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold Ltd., London, **1967**

[46] *WIN-NMR 2.1*, NMR-Spektren-Bearbeitungsprogramm, Bruker, **1992**

[47] *Alchemy III*, 3D Molecular Modeling Software, Tripos Associates Inc., St. Louis, Missouri, **1992**

[48] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**

[49] H. Fribolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1992**

[50] *gnmr*, NMR-Spektren Bearbeitungs- und Simulations-Software, Version 4.0.0, Ivory Soft, CHEM Research GmbH, Frankfurt, **1997**

[51] R. Eckert, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1997**

[52] S. Aime, L. Milone, R. Rossitti, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta (22)*, **1977**, 135

[53] P. Yuan, M.-J. Don, M. G. Richmond, M. Schwartz, *Inorg. Chem. (31)*, **1992**, 3491

[54] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR-Experiments, A Practical Course*, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**

[55] *Z-ORTEP*, ORTEP-Program for DOS-, Windows-, OS2-Operation Systems, Original Modified in Universität Heidelberg by L. Zsolnai, Graphics Primitives

[56] *Xanadu*, A computer Program of Crystallographic Calculations based on the Coordinates of the Atoms in the Unit Cell, P. Roberts, G. M. Sheldrick

[57] J. Krakehl, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**

[58] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc. (84)*, **1962**, 4432

[59] F. A. Cotton, *Inorg. Chem. (3)*, **1964**, 702

[60] C. G. Kreiter, M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem (302)*, **1986**, 217

[61] M. Leyendecker, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1984**

[62] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**

[63] J. Moraczewski, W. E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc. (103)*, **1986**, 4779

[64] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem (448)*, **1993**, 107

[65] *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, 20. Auflage, **1996**

[66] V. Bolik, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**

[67] D. Seyferth, E. W. Goldmann, J. Pornet, *J. Organomet. Chem. (208)*, **1981**, 189

[68] $U_{eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten $U_{ij}$-Tensors

# 9. Tabellarischer Anhang

## 9.1. Daten zur Kristallbestimmung von 18

| | | |
|---|---|---|
| Summenformel | $C_{24}H_{31}MnO_3$ | |
| Molmasse | 422.43 | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Strahlung | MoKα | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Phi-Oszillation | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | $P\,2_1/c$ | |
| Zelldimensionen | $a$ = 8.8111(5) Å | $\alpha = 90^o$ |
| | $b$ = 28.229(3) Å | $\beta = 108.681(7)^o$ |
| | $c$ = 9.0082(5) Å | $\gamma = 90^o$ |
| Zellvolumen | $V$ = 2122.6(3) Å$^3$ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.322 Mg/m$^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.643 mm$^{-1}$ | |
| Kristallgröße | 0.60 × 0.52 × 0.06 mm | |
| Gemessener θ-Bereich | 3.22 bis 25.68$^o$ | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 18485 | |
| Unabhängige Reflexe | 3888 ($R_{int}$ = 0.0457) | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch (ABST/PLATON 98) | |
| Max. und min. Transmission | 0.95093 und 0.70924 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen $F^2$ | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3888 / 0 / 259 | |
| Endgültige $R$-Werte [I > 2 σ(I)] | $R_1$ = 0.0361, $wR_2$ = 0.0915 | |
| $R$-Werte (alle Daten) | $R_1$ = 0.0452, $wR_2$ = 0.0959 | |
| Wichtungsschema | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0480P)^2+0.8115P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ | |
| *GooF* (alle Daten) | 1.073 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.435 und -0.214 eÅ$^{-3}$ | |

Tabelle 9.1.: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter[68] [$Å^2 \times 10^3$].

| | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Mn(1) | 7962(1) | 1212(1) | 7708(1) | 31(1) |
| C(5) | 9168(2) | 1240(1) | 5199(2) | 33(1) |
| C(4) | 9685(2) | 1599(1) | 6548(2) | 35(1) |
| C(3) | 8594(2) | 1895(1) | 6914(3) | 36(1) |
| C(2) | 6907(2) | 1810(1) | 6157(3) | 37(1) |
| C(1) | 6469(2) | 1713(1) | 4398(3) | 37(1) |
| C(14) | 4651(3) | 1707(1) | 3539(3) | 50(1) |
| C(13) | 4136(3) | 1610(1) | 1754(3) | 58(1) |
| C(12) | 3237(3) | 1148(1) | 1299(3) | 65(1) |
| C(11) | 3836(4) | 740(1) | 1042(3) | 62(1) |
| C(10) | 5548(3) | 651(1) | 1164(3) | 56(1) |
| C(9) | 6555(3) | 472(1) | 2793(3) | 46(1) |
| C(8) | 6579(2) | 804(1) | 4164(2) | 33(1) |
| C(7) | 7645(2) | 592(1) | 5681(2) | 33(1) |
| C(6) | 9143(2) | 782(1) | 6087(2) | 33(1) |
| C(15) | 7384(2) | 1287(1) | 4067(2) | 32(1) |
| C(25) | 10309(3) | 1226(1) | 4217(3) | 49(1) |
| C(24) | 11463(3) | 1691(1) | 7278(3) | 53(1) |
| C(23) | 9202(3) | 2312(1) | 8002(3) | 55(1) |
| C(22) | 5728(3) | 2124(1) | 6621(3) | 54(1) |
| C(27) | 7254(3) | 115(1) | 6215(3) | 44(1) |
| C(26) | 10666(3) | 524(1) | 6969(3) | 48(1) |
| C(31) | 9008(3) | 788(1) | 9199(3) | 42(1) |
| C(32) | 5956(3) | 1014(1) | 7372(3) | 41(1) |
| C(33) | 7933(3) | 1537(1) | 9376(3) | 50(1) |
| O(31) | 9539(2) | 538(1) | 10248(2) | 65(1) |
| O(32) | 4642(2) | 900(1) | 7126(2) | 62(1) |
| O(33) | 7911(3) | 1723(1) | 10522(3) | 80(1) |

Tabelle 9.2.: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mn(1)-C(33) | 1.766(3) | C(2)-C(1) | 1.530(3) |
| Mn(1)-C(32) | 1.785(2) | C(1)-C(15) | 1.529(3) |
| Mn(1)-C(31) | 1.815(2) | C(1)-C(14) | 1.540(3) |
| Mn(1)-C(3) | 2.188(2) | C(14)-C(13) | 1.550(4) |
| Mn(1)-C(2) | 2.197(2) | C(13)-C(12) | 1.513(4) |
| Mn(1)-C(4) | 2.367(2) | C(12)-C(11) | 1.316(5) |
| Mn(1)-C(6) | 2.380(2) | C(11)-C(10) | 1.498(4) |
| Mn(1)-C(7) | 2.481(2) | C(10)-C(9) | 1.536(3) |
| C(5)-C(6) | 1.523(3) | C(9)-C(8) | 1.544(3) |
| C(5)-C(4) | 1.535(3) | C(8)-C(7) | 1.512(3) |
| C(5)-C(25) | 1.538(3) | C(8)-C(15) | 1.552(3) |
| C(5)-C(15) | 1.582(3) | C(7)-C(6) | 1.363(3) |
| C(4)-C(3) | 1.390(3) | C(7)-C(27) | 1.506(3) |
| C(4)-C(24) | 1.515(3) | C(6)-C(26) | 1.509(3) |
| C(3)-C(2) | 1.443(3) | C(31)-O(31) | 1.152(3) |
| C(3)-C(23) | 1.517(3) | C(32)-O(32) | 1.153(3) |
| C(2)-C(22) | 1.523(3) | C(33)-O(33) | 1.165(3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(33)-Mn(1)-C(32) | 91.36(11) | C(3)-Mn(1)-C(4) | 35.26(8) |
| C(33)-Mn(1)-C(31) | 81.65(11) | C(2)-Mn(1)-C(4) | 64.28(7) |
| C(32)-Mn(1)-C(31) | 99.16(10) | C(33)-Mn(1)-C(6) | 156.13(10) |
| C(33)-Mn(1)-C(3) | 84.05(10) | C(32)-Mn(1)-C(6) | 109.86(9) |
| C(32)-Mn(1)-C(3) | 124.24(9) | C(31)-Mn(1)-C(6) | 84.21(9) |
| C(31)-Mn(1)-C(3) | 134.47(9) | C(3)-Mn(1)-C(6) | 92.37(8) |
| C(33)-Mn(1)-C(2) | 91.42(10) | C(2)-Mn(1)-C(6) | 100.40(7) |
| C(32)-Mn(1)-C(2) | 86.49(9) | C(4)-Mn(1)-C(6) | 59.73(7) |
| C(31)-Mn(1)-C(2) | 171.12(9) | C(33)-Mn(1)-C(7) | 164.39(9) |
| C(3)-Mn(1)-C(2) | 38.43(7) | C(32)-Mn(1)-C(7) | 77.39(9) |
| C(33)-Mn(1)-C(4) | 108.82(10) | C(31)-Mn(1)-C(7) | 89.41(9) |
| C(32)-Mn(1)-C(4) | 144.09(9) | C(3)-Mn(1)-C(7) | 111.18(8) |
| C(31)-Mn(1)-C(4) | 112.65(9) | C(2)-Mn(1)-C(7) | 98.56(7) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(4)-Mn(1)-C(7) | 86.41(7) | C(4)-C(5)-C(15) | 115.85(16) |
| C(6)-Mn(1)-C(7) | 32.48(7) | C(25)-C(5)-C(15) | 109.20(17) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 101.23(16) | C(3)-C(4)-C(24) | 119.43(19) |
| C(6)-C(5)-C(25) | 113.75(18) | C(3)-C(4)-C(5) | 122.15(17) |
| C(4)-C(5)-C(25) | 112.93(17) | C(24)-C(4)-C(5) | 117.40(18) |
| C(6)-C(5)-C(15) | 103.39(15) | C(3)-C(4)-Mn(1) | 65.30(12) |
| C(24)-C(4)-Mn(1) | 127.43(15) | C(5)-C(4)-Mn(1) | |
| 88.60(11) | | | |
| C(4)-C(3)-C(2) | 118.29(19) | C(4)-C(3)-C(23) | |
| | 119.46(19) | | |
| C(2)-C(3)-C(23) | 122.1(2) | C(4)-C(3)-Mn(1) | |
| | 79.44(12) | | |
| C(2)-C(3)-Mn(1) | 71.12(11) | C(23)-C(3)-Mn(1) | |
| | 123.17(16) | | |
| C(3)-C(2)-C(22) | 117.6(2) | C(3)-C(2)-C(1) | |
| | 113.51(18) | | |
| C(22)-C(2)-C(1) | 114.84(19) | C(3)-C(2)-Mn(1) | |
| | 70.45(11) | | |
| C(22)-C(2)-Mn(1) | 117.34(17) | C(1)-C(2)-Mn(1) | |
| | 115.88(13) | | |
| C(15)-C(1)-C(2) | 111.62(16) | C(15)-C(1)-C(14) | |
| | 114.99(18) | | |
| C(2)-C(1)-C(14) | 113.51(18) | C(1)-C(14)-C(13) | |
| | 115.8(2) | | |
| C(12)-C(13)-C(14) | 112.8(2) | C(11)-C(12)-C(13) | |
| | 126.6(3) | | |
| C(12)-C(11)-C(10) | 125.9(2) | C(11)-C(10)-C(9) | |
| | 112.7(2) | | |
| C(10)-C(9)-C(8) | 114.8(2) | C(7)-C(8)-C(15) | |
| | 103.64(15) | | |
| C(7)-C(8)-C(9) | 109.18(17) | C(15)-C(8)-C(9) | |
| | 112.19(17) | | |
| C(6)-C(7)-C(8) | 110.76(17) | C(6)-C(7)-C(27) | |
| | 124.60(18) | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(8)-C(7)-C(27) | 120.21(17) | C(6)-C(7)-Mn(1) | 69.69(12) |
| C(8)-C(7)-Mn(1) | 106.09(12) | C(27)-C(7)-Mn(1) | 112.29(15) |
| C(7)-C(6)-C(26) | 124.9(2) | C(7)-C(6)-C(5) | 111.66(17) |
| C(26)-C(6)-C(5) | 121.72(18) | C(7)-C(6)-Mn(1) | 77.83(12) |
| C(26)-C(6)-Mn(1) | 114.38(15) | C(5)-C(6)-Mn(1) | 88.41(12) |
| C(1)-C(15)-C(8) | 113.64(17) | C(1)-C(15)-C(5) | 114.68(16) |
| C(8)-C(15)-C(5) | 105.50(15) | O(31)-C(31)-Mn(1) | 171.1(2) |
| O(32)-C(32)-Mn(1) | 177.7(2) | O(33)-C(33)-Mn(1) | 175.6(2) |

Tabelle 9.3.: Anisotrope Auslenkungsparameter [Å$^2$ × $10^3$].

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:$-2\pi^2$ [ $(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$ ]

| | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mn(1) | 33(1) | 36(1) | 28(1) | 0(1) | 12(1) | -1(1) |
| C(5) | 30(1) | 38(1) | 32(1) | 4(1) | 13(1) | 1(1) |
| C(4) | 32(1) | 39(1) | 34(1) | 4(1) | 10(1) | -4(1) |
| C(3) | 40(1) | 32(1) | 36(1) | 1(1) | 13(1) | -3(1) |
| C(2) | 36(1) | 33(1) | 42(1) | 1(1) | 13(1) | 3(1) |
| C(1) | 35(1) | 34(1) | 39(1) | 9(1) | 8(1) | -1(1) |
| C(14) | 37(1) | 49(1) | 56(2) | 10(1) | 4(1) | 5(1) |
| C(13) | 48(1) | 60(2) | 49(2) | 16(1) | -8(1) | -2(1) |
| C(12) | 50(1) | 78(2) | 49(2) | 13(1) | -8(1) | -18(1) |
| C(11) | 69(2) | 66(2) | 35(1) | 7(1) | -6(1) | -27(1) |
| C(10) | 78(2) | 57(2) | 31(1) | -3(1) | 14(1) | -19(1) |
| C(9) | 60(1) | 41(1) | 36(1) | -4(1) | 17(1) | -8(1) |
| C(8) | 35(1) | 35(1) | 30(1) | 2(1) | 11(1) | -3(1) |
| C(7) | 39(1) | 34(1) | 29(1) | 3(1) | 13(1) | 2(1) |
| C(6) | 34(1) | 37(1) | 30(1) | 3(1) | 14(1) | 6(1) |
| C(15) | 34(1) | 37(1) | 26(1) | 5(1) | 10(1) | -3(1) |
| C(25) | 43(1) | 64(2) | 48(1) | 4(1) | 26(1) | -2(1) |
| C(24) | 32(1) | 66(2) | 56(2) | -3(1) | 9(1) | -8(1) |
| C(23) | 57(1) | 44(1) | 61(2) | -11(1) | 17(1) | -9(1) |
| C(22) | 50(1) | 48(1) | 67(2) | -6(1) | 22(1) | 11(1) |
| C(27) | 53(1) | 37(1) | 43(1) | 6(1) | 16(1) | -2(1) |
| C(26) | 40(1) | 54(1) | 53(2) | 9(1) | 16(1) | 16(1) |
| C(31) | 41(1) | 49(1) | 37(1) | 0(1) | 11(1) | -4(1) |
| C(32) | 45(1) | 46(1) | 36(1) | 0(1) | 19(1) | 0(1) |
| C(33) | 64(2) | 50(1) | 41(1) | -5(1) | 25(1) | -9(1) |
| O(31) | 73(1) | 71(1) | 42(1) | 19(1) | 7(1) | 7(1) |
| O(32) | 38(1) | 83(1) | 71(1) | -2(1) | 23(1) | -9(1) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| O(33) | 129(2) | 73(1) | 52(1) | -22(1) | 50(1) | -21(1) |

Tabelle 9.4.: H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].

| | *x* | *y* | *z* | *U*(eq) |
|---|---|---|---|---|
| H(5) | 6874 | 1987 | 3972 | 44 |
| H(6A) | 4214 | 2011 | 3702 | 60 |
| H(6B) | 4172 | 1467 | 4019 | 60 |
| H(7A) | 3461 | 1868 | 1203 | 70 |
| H(7B) | 5082 | 1603 | 1425 | 70 |
| H(8) | 2151 | 1152 | 1190 | 78 |
| H(9) | 3134 | 485 | 759 | 74 |
| H(10A) | 6015 | 942 | 936 | 67 |
| H(10B) | 5583 | 418 | 384 | 67 |
| H(11A) | 7648 | 425 | 2799 | 55 |
| H(11B) | 6143 | 166 | 2971 | 55 |
| H(12) | 5492 | 851 | 4206 | 40 |
| H(15) | 7423 | 1321 | 2997 | 39 |
| H(21A) | 11377 | 1158 | 4886 | 73 |
| H(21B) | 10296 | 1527 | 3720 | 73 |
| H(21C) | 9967 | 984 | 3431 | 73 |
| H(22A) | 11775 | 1947 | 6738 | 79 |
| H(22B) | 12050 | 1411 | 7199 | 79 |
| H(22C) | 11690 | 1773 | 8362 | 79 |
| H(23A) | 10100 | 2214 | 8875 | 82 |
| H(23B) | 8363 | 2426 | 8376 | 82 |
| H(23C) | 9529 | 2561 | 7444 | 82 |
| H(24A) | 6090 | 2166 | 7738 | 81 |
| H(24B) | 4691 | 1977 | 6300 | 81 |
| H(24C) | 5661 | 2427 | 6119 | 81 |
| H(25A) | 7359 | -124 | 5498 | 66 |
| H(25B) | 6174 | 117 | 6244 | 66 |
| H(25C) | 7978 | 49 | 7243 | 66 |
| H(26A) | 10418 | 266 | 7545 | 72 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H(26B) | 11385 | 739 | 7683 | 72 |
| H(26C) | 11162 | 404 | 6241 | 72 |

## 9.2. Daten zur Kristallstruktur von 20

| | | |
|---|---|---|
| Summenformel | $C_{37}H_{34}$ | |
| Molmasse | 478.64 | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Strahlung | MoK$\alpha$ | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Phi-Oszillation | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | |
| Zelldimensionen | $a$ = 9.6756(8) Å | $\alpha$ = 85.125(10)° |
| | $b$ = 10.0050(8) Å | $\beta$ = 72.568(9)° |
| | $c$ = 15.4140(12) Å | $\gamma$ = 73.653(10)° |
| Zellvolumen | $V$ = 1366.06(19) Å$^3$ | |
| Formeleinheiten pro Zelle $Z$ | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.164 Mg/m$^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.065 mm$^{-1}$ | |
| Kristallgröße | 0.36 x 0.34 x 0.24 mm | |
| Gemessener $\theta$-Bereich | 2.77 bis 25.68° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 19284 | |
| Unabhängige Reflexe | 4864 ($R_{int}$ = 0.0641) | |
| Absorptionskorrektur | Analytisch (ABST/PLATON 98) | |
| Max. und min. Transmission | 0.98497und 0.97598 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F$^2$ | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4864 / 0 / 334 | |
| Endgültige $R$-Werte [I>2$\sigma$(I)] | $R_1$ = 0.0373, $wR_2$ = 0.0826 | |
| $R$-Werte (alle Daten) | $R_1$ = 0.0751, $wR_2$ = 0.0918 | |
| Wichtungsschema | $w$=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.0490P)^2+0.0000P$] mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ | |
| *GooF* (alle Daten) | 0.802 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.117 und -0.119 eÅ$^{-3}$ | |

Tabelle 9.5.: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].

| | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C(1) | 3320(2) | 1474(2) | 663(1) | 50(1) |
| C(2) | 2607(2) | 2268(2) | 1387(1) | 43(1) |
| C(3) | 3050(2) | 2179(2) | 2220(1) | 39(1) |
| C(4) | 2497(2) | 3199(2) | 2848(1) | 39(1) |
| C(5) | 1268(2) | 4541(2) | 2824(1) | 42(1) |
| C(6) | -165(2) | 4230(2) | 2768(1) | 43(1) |
| C(7) | -821(2) | 4704(2) | 2123(1) | 50(1) |
| C(8) | -2216(2) | 4464(2) | 2005(1) | 60(1) |
| C(9) | -1959(2) | 3844(2) | 1080(1) | 64(1) |
| C(10) | -1160(2) | 2331(2) | 988(1) | 62(1) |
| C(11) | 192(2) | 1736(2) | 470(1) | 57(1) |
| C(12) | 1307(2) | 2405(2) | -150(1) | 57(1) |
| C(13) | 2907(2) | 1604(2) | -203(1) | 60(1) |
| C(31) | 4188(2) | 881(2) | 2351(1) | 41(1) |
| C(32) | 3820(2) | -372(2) | 2510(1) | 51(1) |
| C(33) | 4853(2) | -1578(2) | 2648(1) | 61(1) |
| C(34) | 6258(2) | -1552(2) | 2632(1) | 63(1) |
| C(35) | 6646(2) | -323(2) | 2472(1) | 65(1) |
| C(36) | 5622(2) | 880(2) | 2331(1) | 55(1) |
| C(41) | 3100(2) | 3067(2) | 3641(1) | 42(1) |
| C(42) | 2737(2) | 2180(2) | 4351(1) | 60(1) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(43) | 3382(3) | 2010(2) | 5048(1) | 81(1) |
| C(44) | 4400(2) | 2723(3) | 5041(2) | 83(1) |
| C(45) | 4749(2) | 3622(2) | 4354(1) | 73(1) |
| C(46) | 4095(2) | 3807(2) | 3662(1) | 56(1) |
| C(51) | 1777(2) | 5655(2) | 2173(1) | 47(1) |
| C(52) | 3093(2) | 5398(2) | 1476(1) | 59(1) |
| C(53) | 3506(3) | 6466(2) | 917(2) | 74(1) |
| C(54) | 2605(3) | 7794(2) | 1051(2) | 80(1) |
| C(55) | 1303(3) | 8069(2) | 1744(2) | 80(1) |
| C(56) | 894(2) | 7021(2) | 2305(2) | 65(1) |
| C(61) | -734(2) | 3302(2) | 3522(1) | 47(1) |
| C(62) | -1263(2) | 3755(2) | 4413(1) | 61(1) |
| C(63) | -1707(2) | 2870(2) | 5117(1) | 73(1) |
| C(64) | -1620(2) | 1542(2) | 4938(2) | 79(1) |
| C(65) | -1099(2) | 1070(2) | 4058(2) | 76(1) |
| C(66) | -657(2) | 1947(2) | 3354(1) | 61(1) |

Tabelle 9.6.: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(1)-C(2) | 1.316(2) | C(34)-C(35) | 1.367(3) |
| C(1)-C(13) | 1.488(2) | C(35)-C(36) | 1.375(2) |
| C(2)-C(3) | 1.460(2) | C(41)-C(42) | 1.374(2) |
| C(3)-C(4) | 1.3470(19) | C(41)-C(46) | 1.379(2) |
| C(3)-C(31) | 1.491(2) | C(42)-C(43) | 1.373(2) |
| C(4)-C(41) | 1.486(2) | C(43)-C(44) | 1.366(3) |
| C(4)-C(5) | 1.529(2) | C(44)-C(45) | 1.355(3) |
| C(5)-C(51) | 1.521(2) | C(45)-C(46) | 1.370(2) |
| C(5)-C(6) | 1.531(2) | C(51)-C(52) | 1.373(2) |
| C(6)-C(7) | 1.321(2) | C(51)-C(56) | 1.388(2) |
| C(6)-C(61) | 1.495(2) | C(52)-C(53) | 1.387(3) |
| C(7)-C(8) | 1.500(2) | C(53)-C(54) | 1.362(3) |
| C(8)-C(9) | 1.527(3) | C(54)-C(55) | 1.361(3) |
| C(9)-C(10) | 1.491(2) | C(55)-C(56) | 1.371(3) |
| C(10)-C(11) | 1.312(3) | C(61)-C(66) | 1.379(2) |
| C(11)-C(12) | 1.486(3) | C(61)-C(62) | 1.381(2) |
| C(12)-C(13) | 1.511(2) | C(62)-C(63) | 1.384(3) |
| C(31)-C(36) | 1.378(2) | C(63)-C(64) | 1.354(3) |
| C(31)-C(32) | 1.380(2) | C(64)-C(65) | 1.372(3) |
| C(32)-C(33) | 1.380(2) | C(65)-C(66) | 1.380(3) |
| C(33)-C(34) | 1.360(3) | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(2)-C(1)-C(13) | 126.33(15) | C(1)-C(2)-C(3) | 126.29(14) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 123.35(13) | C(4)-C(3)-C(31) | 120.25(13) |
| C(2)-C(3)-C(31) | 116.39(12) | C(3)-C(4)-C(41) | 119.65(13) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 125.53(13) | C(41)-C(4)-C(5) | 114.82(12) |
| C(51)-C(5)-C(4) | 115.27(13) | C(51)-C(5)-C(6) | 115.38(12) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 111.33(12) | C(7)-C(6)-C(61) | 123.30(15) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 124.33(16) | C(61)-C(6)-C(5) | 112.36(13) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 128.62(18) | C(7)-C(8)-C(9) | 112.98(16) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 114.46(15) | C(11)-C(10)-C(9) | 128.18(19) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 128.45(17) | C(11)-C(12)-C(13) | 112.25(15) |
| C(1)-C(13)-C(12) | 116.00(14) | C(36)-C(31)-C(32) | 117.61(14) |
| C(36)-C(31)-C(3) | 122.08(15) | C(32)-C(31)-C(3) | 120.31(14) |
| C(33)-C(32)-C(31) | 121.00(17) | C(34)-C(33)-C(32) | 120.40(18) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 119.50(16) | C(34)-C(35)-C(36) | 120.26(18) |
| C(35)-C(36)-C(31) | 121.24(18) | C(42)-C(41)-C(46) | 118.17(15) |
| C(42)-C(41)-C(4) | 121.82(15) | C(46)-C(41)-C(4) | 119.97(15) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(43)-C(42)-C(41) | 120.69(18) | C(44)-C(43)-C(42) | 120.1(2) |
| C(45)-C(44)-C(43) | 119.98(18) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.2(2) |
| C(45)-C(46)-C(41) | 120.88(19) | C(52)-C(51)-C(56) | 117.64(17) |
| C(52)-C(51)-C(5) | 123.81(14) | C(56)-C(51)-C(5) | 118.51(16) |
| C(51)-C(52)-C(53) | 120.90(18) | C(54)-C(53)-C(52) | 120.3(2) |
| C(55)-C(54)-C(53) | 119.6(2) | C(54)-C(55)-C(56) | 120.5(2) |
| C(55)-C(56)-C(51) | 121.1(2) | C(66)-C(61)-C(62) | 118.23(18) |
| C(66)-C(61)-C(6) | 121.01(16) | C(62)-C(61)-C(6) | 120.63(15) |
| C(61)-C(62)-C(63) | 120.74(19) | C(64)-C(63)-C(62) | 120.2(2) |
| C(63)-C(64)-C(65) | 120.1(2) | C(64)-C(65)-C(66) | 120.0(2) |
| C(61)-C(66)-C(65) | 120.76(19) | | |

Tabelle 9.7.: Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2$ [ $(ha^*)^2 U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$ ]

| | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C(1) | 49(1) | 51(1) | 44(1) | -2(1) | -14(1) | -6(1) |
| C(2) | 42(1) | 42(1) | 45(1) | 0(1) | -15(1) | -7(1) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C(3) | 37(1) | 40(1) | 40(1) | 3(1) | -11(1) | -12(1) |
| C(4) | 39(1) | 39(1) | 40(1) | 2(1) | -12(1) | -13(1) |
| C(5) | 45(1) | 39(1) | 43(1) | 0(1) | -14(1) | -8(1) |
| C(6) | 39(1) | 37(1) | 49(1) | -2(1) | -11(1) | -5(1) |
| C(7) | 45(1) | 44(1) | 60(1) | 4(1) | -17(1) | -9(1) |
| C(8) | 44(1) | 60(1) | 77(1) | 1(1) | -23(1) | -9(1) |
| C(9) | 56(1) | 66(1) | 80(1) | 5(1) | -38(1) | -15(1) |
| C(10) | 62(1) | 60(1) | 78(1) | 9(1) | -30(1) | -28(1) |
| C(11) | 68(1) | 48(1) | 67(1) | 6(1) | -34(1) | -20(1) |
| C(12) | 70(1) | 61(1) | 44(1) | 8(1) | -24(1) | -16(1) |
| C(13) | 62(1) | 72(1) | 42(1) | -4(1) | -15(1) | -11(1) |
| C(31) | 42(1) | 44(1) | 35(1) | -2(1) | -11(1) | -7(1) |
| C(32) | 54(1) | 48(1) | 53(1) | 2(1) | -17(1) | -14(1) |
| C(33) | 77(1) | 44(1) | 56(1) | 5(1) | -18(1) | -10(1) |
| C(34) | 68(1) | 56(1) | 53(1) | 0(1) | -24(1) | 9(1) |
| C(35) | 46(1) | 68(1) | 75(1) | -7(1) | -24(1) | 2(1) |
| C(36) | 43(1) | 52(1) | 68(1) | -4(1) | -14(1) | -9(1) |
| C(41) | 40(1) | 45(1) | 41(1) | -2(1) | -12(1) | -9(1) |
| C(42) | 66(1) | 71(1) | 52(1) | 13(1) | -24(1) | -30(1) |
| C(43) | 92(2) | 107(2) | 55(1) | 26(1) | -35(1) | -39(1) |
| C(44) | 72(1) | 130(2) | 55(1) | 4(1) | -34(1) | -27(1) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C(45) | 61(1) | 107(2) | 64(1) | -14(1) | -24(1) | -33(1) |
| C(46) | 56(1) | 67(1) | 51(1) | -1(1) | -18(1) | -24(1) |
| C(51) | 51(1) | 41(1) | 56(1) | 3(1) | -24(1) | -15(1) |
| C(52) | 71(1) | 49(1) | 59(1) | 6(1) | -16(1) | -24(1) |
| C(53) | 93(2) | 69(1) | 66(1) | 14(1) | -18(1) | -42(1) |
| C(54) | 108(2) | 58(1) | 98(2) | 30(1) | -52(2) | -47(1) |
| C(55) | 83(2) | 45(1) | 123(2) | 18(1) | -49(2) | -21(1) |
| C(56) | 61(1) | 44(1) | 94(2) | 3(1) | -29(1) | -14(1) |
| C(61) | 39(1) | 46(1) | 54(1) | 3(1) | -12(1) | -8(1) |
| C(62) | 57(1) | 60(1) | 58(1) | 1(1) | -9(1) | -14(1) |
| C(63) | 69(1) | 87(2) | 57(1) | 8(1) | -10(1) | -20(1) |
| C(64) | 72(1) | 81(2) | 75(2) | 30(1) | -13(1) | -24(1) |
| C(65) | 80(2) | 59(1) | 88(2) | 14(1) | -18(1) | -26(1) |
| C(66) | 64(1) | 53(1) | 65(1) | 4(1) | -13(1) | -19(1) |

Tabelle 9.8.: H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].

| | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| H(1) | 4162 | 763 | 695 | 60 |
| H(2) | 1738 | 2951 | 1365 | 52 |
| H(5) | 987 | 4949 | 3429 | 51 |
| H(7) | -355 | 5260 | 1684 | 60 |
| H(8A) | -2987 | 5344 | 2077 | 72 |
| H(8B) | -2581 | 3840 | 2479 | 72 |
| H(9A) | -2926 | 3985 | 970 | 77 |
| H(9B) | -1381 | 4349 | 613 | 77 |
| H(10) | -1687 | 1734 | 1342 | 75 |
| H(11) | 492 | 768 | 494 | 69 |
| H(12A) | 1121 | 3343 | 62 | 69 |
| H(12B) | 1178 | 2473 | -754 | 69 |
| H(13A) | 3083 | 674 | -425 | 72 |
| H(13B) | 3579 | 2053 | -649 | 72 |
| H(32) | 2862 | -404 | 2525 | 61 |
| H(33) | 4586 | -2413 | 2752 | 73 |
| H(34) | 6950 | -2365 | 2729 | 75 |
| H(35) | 7606 | -299 | 2459 | 78 |
| H(36) | 5902 | 1709 | 2219 | 66 |
| H(42) | 2046 | 1690 | 4359 | 72 |
| H(43) | 3127 | 1409 | 5526 | 97 |
| H(44) | 4853 | 2592 | 5506 | 99 |
| H(45) | 5434 | 4114 | 4353 | 87 |
| H(46) | 4325 | 4440 | 3201 | 67 |
| H(52) | 3716 | 4494 | 1377 | 71 |
| H(53) | 4402 | 6275 | 448 | 88 |
| H(54) | 2877 | 8508 | 671 | 95 |
| H(55) | 687 | 8976 | 1837 | 96 |
| H(56) | 10 | 7229 | 2783 | 78 |
| H(62) | -1321 | 4664 | 4541 | 73 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H(63) | -2065 | 3189 | 5714 | 88 |
| H(64) | -1914 | 949 | 5413 | 94 |
| H(65) | -1044 | 159 | 3937 | 92 |
| H(66) | -303 | 1621 | 2759 | 74 |

9.3. Daten zur Kristallstruktur von 21

| | | |
|---|---|---|
| Summenformel | $C_{17}H_{23}CoO_2$ | |
| Molmasse | 318.28 | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Strahlung | MoKα | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Phi-Rotation | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | |
| Zelldimensionen | $a$ = 7.1894(11) Å | $\alpha = 90^o$ |
| | $b$ = 13.1601(14) Å | $\beta = 96.236(19)^o$ |
| | $c$ = 16.627(3) Å | $\gamma = 90^o$ |
| Zellvolumen | $V$ = 1563.9(4) Å$^3$ | |
| Formeleinheiten pro Zelle $Z$ | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.352 Mg/m$^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.096 mm$^{-1}$ | |
| Kristallgröße | 0.62 × 0.58 × 0.28 mm | |

| | |
|---|---|
| Gemessener θ-Bereich | 3.23 bis 25.68° |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 20434 |
| Unabhängige Reflexe | 2952 ($R_{int}$ = 0.0917) |
| Absorptionskorrektur | Analytisch (ABST/PLATON 98) |
| Max. und min. Transmission | 0.75791und 0.59259 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS |
| Strukturlösung | Direkte Methoden |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen $F^2$ |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) |
| Daten / Restraints / Parameter | 2952 / 0 / 187 |
| Endgültige *R*-Werte [I>2σ(I)] | $R_1$ = 0.0472, $wR_2$ = 0.1187 |
| *R*-Werte (alle Daten) | $R_1$ = 0.0713, $wR_2$ = 0.1289 |
| Wichtungsschema | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0775P)^2+0.1563P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ |
| *GooF* (alle Daten) | 1.011 |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.423 und -0.337 eÅ$^{-3}$ |

Tabelle 9.9.: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å$^2 \times 10^3$].

| | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Co(1) | 4961(1) | 1951(1) | 3942(1) | 44(1) |
| C(1) | 1345(5) | 1950(3) | 2960(2) | 56(1) |
| C(2) | 2311(5) | 1286(3) | 3634(2) | 50(1) |
| C(3) | 2560(5) | 1650(3) | 4441(2) | 48(1) |
| C(4) | 2928(5) | 2694(3) | 4545(2) | 49(1) |
| C(5) | 2339(5) | 3415(3) | 3827(2) | 50(1) |
| C(6) | 4112(4) | 3448(3) | 3372(2) | 44(1) |
| C(7) | 4283(5) | 2834(3) | 2722(2) | 45(1) |
| C(8) | 2704(5) | 2180(3) | 2343(2) | 55(1) |
| C(9) | 716(5) | 2943(3) | 3295(2) | 55(1) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(12) | 2112(7) | 153(3) | 3476(3) | 79(1) |
| C(13) | 2564(7) | 940(4) | 5157(3) | 72(1) |
| C(14) | 3331(7) | 3150(4) | 5373(2) | 73(1) |
| C(15) | 1709(7) | 4470(4) | 4076(3) | 76(1) |
| C(16) | 5544(6) | 4257(3) | 3629(3) | 65(1) |
| C(17) | 5846(6) | 2916(3) | 2196(2) | 61(1) |
| C(21) | 6051(6) | 1008(3) | 3420(2) | 63(1) |
| C(22) | 6908(7) | 2260(4) | 4701(3) | 71(1) |
| O(21) | 6727(6) | 401(3) | 3059(2) | 102(1) |
| O(22) | 7933(6) | 2397(4) | 5110(2) | 107(2) |

Tabelle 9.10.Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

| | | | |
|---|---|---|---|
| Co(1)-C(21) | 1.747(4) | C(3)-C(13) | 1.514(5) |
| Co(1)-C(22) | 1.826(6) | C(4)-C(14) | 1.501(5) |
| Co(1)-C(3) | 2.034(3) | C(4)-C(5) | 1.547(5) |
| Co(1)-C(4) | 2.103(4) | C(5)-C(9) | 1.519(5) |
| Co(1)-C(2) | 2.108(3) | C(5)-C(15) | 1.531(6) |
| Co(1)-C(6) | 2.242(3) | C(5)-C(6) | 1.552(5) |
| Co(1)-C(7) | 2.343(3) | C(6)-C(7) | 1.366(5) |
| C(1)-C(9) | 1.509(6) | C(6)-C(16) | 1.511(5) |
| C(1)-C(8) | 1.522(5) | C(7)-C(17) | 1.500(5) |
| C(1)-C(2) | 1.527(5) | C(7)-C(8) | 1.507(5) |
| C(2)-C(3) | 1.419(5) | C(21)-O(21) | 1.139(5) |
| C(2)-C(12) | 1.518(6) | C(22)-O(22) | 0.964(6) |
| C(3)-C(4) | 1.406(6) | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(21)-Co(1)-C(22) | 98.6(2) | C(21)-Co(1)-C(7) | 89.11(15) |
| C(21)-Co(1)-C(3) | 120.75(18) | C(22)-Co(1)-C(7) | 124.05(17) |
| C(22)-Co(1)-C(3) | 112.42(17) | C(3)-Co(1)-C(7) | 110.12(13) |
| C(21)-Co(1)-C(4) | 160.05(18) | C(4)-Co(1)-C(7) | 95.29(13) |
| C(22)-Co(1)-C(4) | 94.98(18) | C(2)-Co(1)-C(7) | 84.15(13) |
| C(3)-Co(1)-C(4) | 39.69(15) | C(6)-Co(1)-C(7) | 34.59(12) |
| C(21)-Co(1)-C(2) | 91.57(18) | C(9)-C(1)-C(8) | 108.4(3) |
| C(22)-Co(1)-C(2) | 149.85(17) | C(9)-C(1)-C(2) | 110.8(3) |
| C(3)-Co(1)-C(2) | 40.00(14) | C(8)-C(1)-C(2) | 109.5(3) |
| C(4)-Co(1)-C(2) | 69.63(14) | C(3)-C(2)-C(12) | 119.7(4) |
| C(21)-Co(1)-C(6) | 122.03(16) | C(3)-C(2)-C(1) | 120.1(3) |
| C(22)-Co(1)-C(6) | 104.45(18) | C(12)-C(2)-C(1) | 114.1(3) |
| C(3)-Co(1)-C(6) | 97.98(13) | C(3)-C(2)-Co(1) | 67.19(19) |
| C(4)-Co(1)-C(6) | 67.72(13) | C(12)-C(2)-Co(1) | 121.0(3) |
| C(2)-Co(1)-C(6) | 93.69(14) | C(1)-C(2)-Co(1) | 105.5(2) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(4)-C(3)-C(2) | 116.7(3) | C(4)-C(5)-C(6) | 102.9(3) |
| C(4)-C(3)-C(13) | 121.5(3) | C(7)-C(6)-C(16) | 121.6(3) |
| C(2)-C(3)-C(13) | 121.7(4) | C(7)-C(6)-C(5) | 121.3(3) |
| C(4)-C(3)-Co(1) | 72.8(2) | C(16)-C(6)-C(5) | 116.9(3) |
| C(2)-C(3)-Co(1) | 72.81(19) | C(7)-C(6)-Co(1) | 76.7(2) |
| C(13)-C(3)-Co(1) | 120.8(3) | C(16)-C(6)-Co(1) | 110.7(2) |
| C(3)-C(4)-C(14) | 121.2(3) | C(5)-C(6)-Co(1) | 88.3(2) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.2(3) | C(6)-C(7)-C(17) | 123.8(3) |
| C(14)-C(4)-C(5) | 118.1(3) | C(6)-C(7)-C(8) | 122.7(3) |
| C(3)-C(4)-Co(1) | 67.5(2) | C(17)-C(7)-C(8) | 112.1(3) |
| C(14)-C(4)-Co(1) | 123.3(3) | C(6)-C(7)-Co(1) | 68.67(19) |
| C(5)-C(4)-Co(1) | 93.6(2) | C(17)-C(7)-Co(1) | 116.2(2) |
| C(9)-C(5)-C(15) | 107.3(3) | C(8)-C(7)-Co(1) | 98.9(2) |
| C(9)-C(5)-C(4) | 109.1(3) | C(7)-C(8)-C(1) | 110.0(3) |
| C(15)-C(5)-C(4) | 114.3(3) | C(1)-C(9)-C(5) | 109.1(3) |
| C(9)-C(5)-C(6) | 110.3(3) | O(21)-C(21)-Co(1) | 177.9(4) |
| C(15)-C(5)-C(6) | 112.9(3) | O(22)-C(22)-Co(1) | 177.8(6) |

Tabelle 9.11.: Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:$-2\sigma^2$ [ $(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$ ]

| | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co(1) | 43(1) | 44(1) | 45(1) | 5(1) | 6(1) | 2(1) |
| C(1) | 47(2) | 59(3) | 60(2) | -3(2) | -4(2) | -13(2) |
| C(2) | 48(2) | 40(2) | 63(2) | -3(2) | 6(2) | -8(2) |
| C(3) | 46(2) | 47(2) | 53(2) | 8(2) | 14(2) | -2(2) |
| C(4) | 53(2) | 49(2) | 46(2) | -1(2) | 12(2) | -3(2) |
| C(5) | 54(2) | 39(2) | 57(2) | 3(2) | 11(2) | 4(2) |
| C(6) | 45(2) | 41(2) | 45(2) | 7(2) | 4(1) | 1(1) |
| C(7) | 44(2) | 49(2) | 43(2) | 8(1) | 2(1) | -1(1) |
| C(8) | 58(2) | 59(3) | 47(2) | -3(2) | -3(2) | -2(2) |
| C(9) | 41(2) | 62(3) | 63(2) | 13(2) | 11(2) | 0(2) |
| C(12) | 92(3) | 46(3) | 100(3) | -10(2) | 14(3) | -17(2) |
| C(13) | 88(3) | 61(3) | 70(3) | 18(2) | 27(2) | -3(2) |
| C(14) | 96(3) | 74(3) | 50(2) | -10(2) | 18(2) | -2(3) |
| C(15) | 94(3) | 55(3) | 83(3) | 2(2) | 30(2) | 19(2) |
| C(16) | 71(2) | 48(3) | 73(2) | 0(2) | -6(2) | -14(2) |
| C(17) | 59(2) | 69(3) | 55(2) | 9(2) | 16(2) | 9(2) |
| C(21) | 68(2) | 57(3) | 65(2) | 14(2) | 16(2) | 13(2) |
| C(22) | 61(3) | 75(3) | 82(3) | 15(2) | 28(2) | -1(2) |
| O(21) | 129(3) | 79(3) | 105(3) | -1(2) | 45(2) | 46(2) |
| O(22) | 82(2) | 170(5) | 66(2) | 11(2) | -2(2) | 0(3) |

Tabelle 9.12.:H-Atomkoordinaten [× $10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2 \times 10^3$].

| | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| H(1) | 257 | 1588 | 2693 | 67 |
| H(8A) | 3202 | 1550 | 2153 | 66 |
| H(8B) | 2052 | 2530 | 1882 | 66 |
| H(9A) | -324 | 2825 | 3609 | 66 |
| H(9B) | 300 | 3401 | 2855 | 66 |
| H(12A) | 2912 | -212 | 3877 | 118 |
| H(12B) | 2461 | 1 | 2948 | 118 |
| H(12C) | 836 | -47 | 3504 | 118 |
| H(13A) | 3551 | 1129 | 5565 | 107 |
| H(13B) | 2759 | 255 | 4985 | 107 |
| H(13C) | 1384 | 985 | 5375 | 107 |
| H(14A) | 2192 | 3404 | 5550 | 109 |
| H(14B) | 4208 | 3698 | 5355 | 109 |
| H(14C) | 3853 | 2641 | 5744 | 109 |
| H(15A) | 1302 | 4858 | 3601 | 114 |
| H(15B) | 2736 | 4811 | 4381 | 114 |
| H(15C) | 694 | 4401 | 4403 | 114 |
| H(16A) | 6697 | 4101 | 3414 | 98 |
| H(16B) | 5753 | 4279 | 4209 | 98 |
| H(16C) | 5092 | 4905 | 3428 | 98 |
| H(17A) | 5389 | 3230 | 1691 | 91 |
| H(17B) | 6312 | 2250 | 2095 | 91 |
| H(17C) | 6835 | 3322 | 2464 | 91 |

Mein Dank gilt all Denen, die mich beim Gelingen dieser Arbeit unterstützt haben und mir bei der Vervollständigung meiner Analytik oder mancher Denkprozesse behilflich waren.