

1.3 Darstellung von Allenyliden-Komplexen

Hierbei gibt es mehrere Zugangswege zu Allenyliden-Komplexen:

1.3.1 Umwandlung eines Carben- in einen Allenyliden-Liganden

Mit dieser Methode haben *E. O. Fischer et al.* 1976 die ersten Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenylallenyliden)chrom- bzw. -wolfram-Komplexe durch Umsetzung von γ -Dimethylaminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexen mit einer Lewis-Säure und schwachen Basen durch 1,2-Eliminierung von EtOH synthetisiert (vgl. Abb. 1-3)^[21]. Mit Chrom als Zentralmetall konnten durch Variation des Aminosubstituenten noch weitere Allenyliden-Komplexe dieser Art dargestellt werden^[26]. Die als Edukte verwendeten γ -Dimethylaminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexe ließen sich durch Michael-Addition eines Amins an einen Alkynyl(alkoxy)carben-Komplex erhalten^[27].

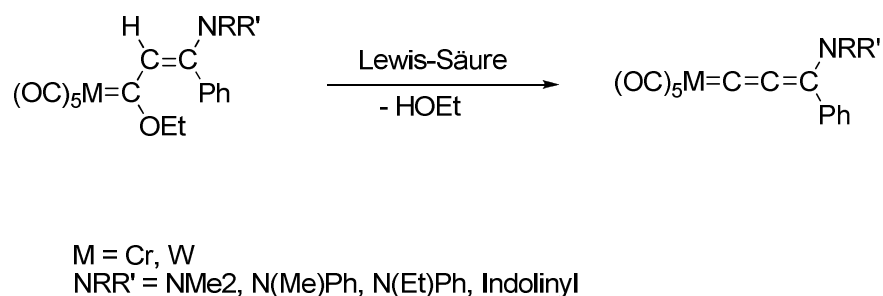


Abb. 1-3: Darstellung von Amino(phenyl)allenyliden-Komplexen durch 1,2-Eliminierung von EtOH aus γ -Aminoalkenyl(ethoxy)carben-Komplexen.

1.3.2 Einführung einer C₃-Einheit in die Koordinationssphäre eines Metalls

Ein weiterer Zugang zu Allenyliden-Komplexen besteht in der Einführung einer geeigneten C₃-Einheit. Nach dieser Methode gelang *P. Binger et al.* 1990 die Darstellung von 3,3-Diphenylallenyliden(trimethylphosphan)titanocen, dem ersten Titanallenyliden-Komplex. In dieser Reaktion wird 1,1-Dilithio-3,3-diphenylallen mit Titanocendichlorid und Trimethylphosphan umgesetzt^[28].

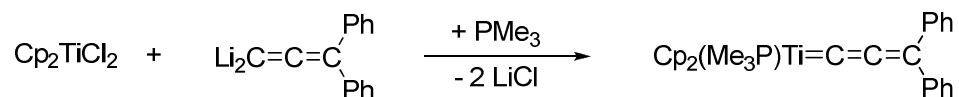


Abb. 1-4: Darstellung von 3,3-Diphenylallenyliden(trimethylphosphan)titanocen durch Austausch zweier Chloroliganden durch ein Allendianion.

Die heute gebräuchlichste Methode verwendet Alkine als C_3 -Bausteine. *H. Berke* synthetisierte 1976 als erster auf diesem Wege einen Manganallenyliden-Komplex^[22]. In einer photochemischen Reaktion stellte er durch Abspaltung eines CO-Liganden aus Cymanthren, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, und anschließende Anlagerung von Methylpropiolat, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, an die freie Koordinationsstelle den Alkinkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})]$ her. Dieser wurde durch Behandlung mit einem Überschuß von $^t\text{BuLi}$ in ein Alkynylmetallat überführt, das anschließend unter saurer Hydrolyse zum Manganallenyliden-Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(^t\text{Bu})_2]$ weiter reagierte (vgl. Abb. 1-5). In weiteren Reaktionen dieser Art konnten die Alkynylmetallate auch mit BnLi , $^c\text{HexylLi}$, $^t\text{BuLi}$ und PhLi dargestellt und mit Phosgen zu Allenyliden-Komplexen umgesetzt werden^[29-33].

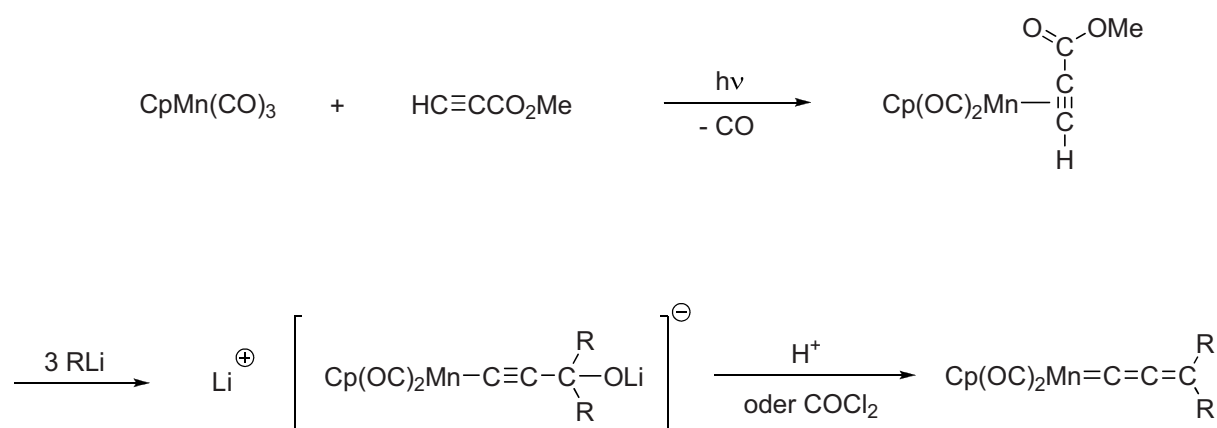
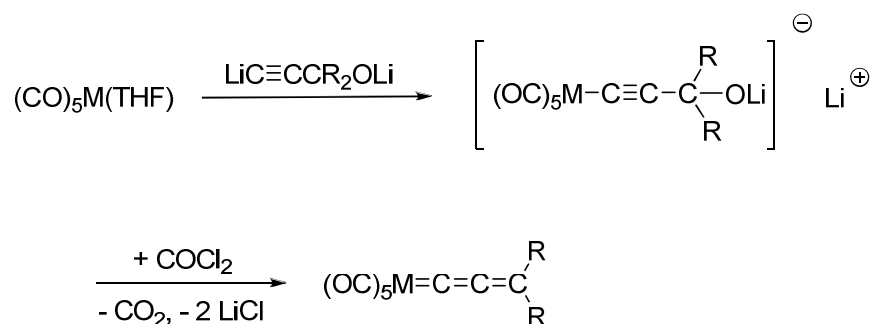


Abb. 1-5: Darstellung von Manganallenyliden-Komplexen.

1982 synthetisierte *J. P. Selegue* den kationischen Allenyliden-Komplex $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2][\text{PF}_6]$ aus $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{RuCl}]$ und 1,1-Diphenylpropargylalkohol in Gegenwart von $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$. Hierfür war keine Deprotonierung des Alkins erforderlich.

Desoxygenierende Reagentien wurden ebenfalls nicht benötigt. Zunächst wurde von einer Abspaltung des Chlorids und Bildung eines Alkin-Komplexes ausgegangen. In einem 1,2-H-Shift isomerisierte er zum Vinyliden-Komplex. Anschließend spontane Dehydratisierung generierte den Allenyliden-Komplex^[34].

H. Fischer *et al.* stellten 1994 bisarylsubstituierte Chrom- bzw. Wolframallenyliden-Komplexe ausgehend von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ bzw. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$ dar. Hierbei wurden 1,1-Bisarylpropargylalkohole dilithiiert und anschließend mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ bzw. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$ zu Alkynylmetallaten umgesetzt. Die anschließende Desoxygenierung mit Phosgen lieferte die entsprechenden Allenyliden-Komplexe (vgl. Abb. 1-6). In einigen Fällen konnte auf die Lithiierung und Desoxygenierung mit Phosgen verzichtet werden. Hierbei wurde, in Anlehnung an die von J. P. Selegue eingeführte Synthese, der Propargylalkohol direkt zugegeben. Die Wasserabspaltung verlief hier jedoch nur unvollständig, konnte jedoch durch Zugabe von DBU vervollständigt werden^[35].

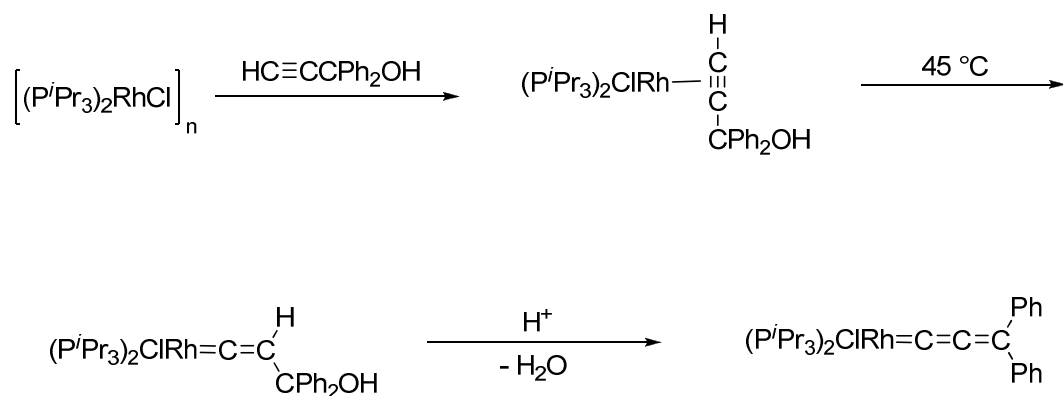


M = Cr, W

R = Ph, C₆H₄Me-*p*, C₆H₄OMe-*p*, C₆H₄NMe₂-*p*

Abb. 1-6: Darstellung von Chrom- und Wolframallenyliden-Komplexen, ausgehend von THF-Komplexen und Propargylalkoholen.

H. Werner *et al.* konnten 1993 bei der Synthese neutraler Rhodiumallenyliden-Komplexe sämtliche von J. P. Selegue postulierte Zwischenstufen isolieren. Als Primärprodukt der Reaktion von $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{RhCl}]_n$ mit 1,1-Diphenylpropargylalkohol wurde zuerst ein Rhodium- π -Alkin-Komplex isoliert, welcher bei leichter Erwärmung in den Vinyliden-Komplex isomerisierte. Mittels Säurekatalyse konnte dieser in den Rhodiumallenyliden-Komplex überführt werden^[36].

Abb. 1-7: Darstellung von $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{ClRh}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]$ mit isolierbaren Zwischenstufen.

Mit 3,3,3-Tris(dimethylamino)prop-1-in an Stelle von Propargylalkoholen und deren Derivaten als C_3 -Baustein gelang die Synthese Bis(heteroatom)-substituierter Komplexe. Für die abschließende Abstraktion einer Dimethylamino-Gruppe wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Lewis-Säure verwendet^[37].

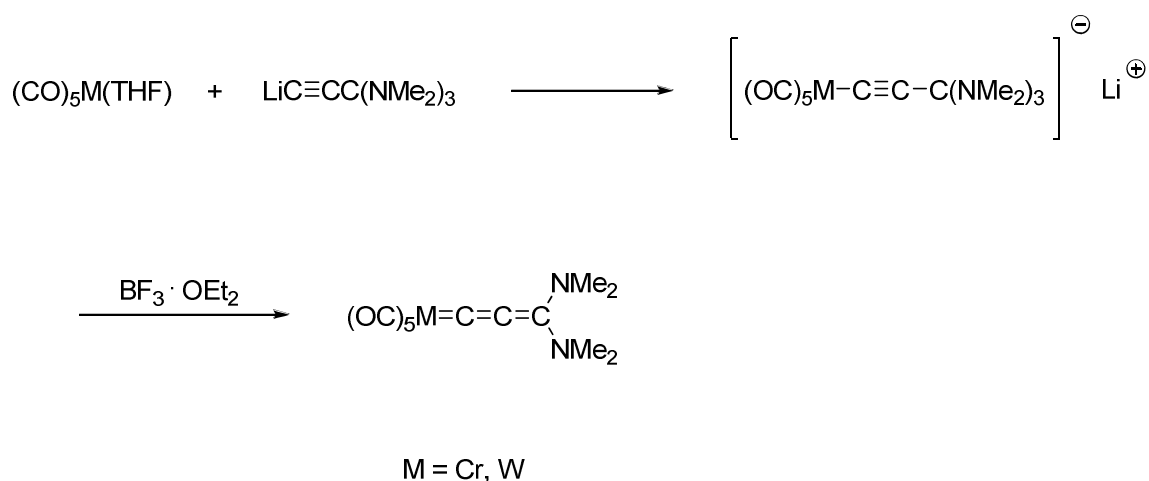


Abb. 1-8: Darstellung von Bis(dimethylamino)allenyliden-Komplexen mit 3,3,3-Tris(dimethylamino)-prop-1-in.

Einige Jahre später konnten durch Verwendung von Propiolsäureamiden als C_3 -Quelle auch Allenyliden-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Heteroatom-Substituenten hergestellt werden. Die Reaktion von deprotoniertem Propiolsäureamid mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$ bzw. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})]$ lieferte das entsprechende Alkynylmetallat, das anschließend mit Alkyl-Meerweinsalz, $[\text{R}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, unter Bildung von Allenyliden-Komplexen alkyliert werden konnte (vgl. Abb. 1-9). Diese Route eignet sich auch für die Darstellung von amino(aryl)-

substituierten Allenyliden-Komplexen bei Verwendung von deprotonierten Ethynyliminen als C_3 -Baustein^[38].

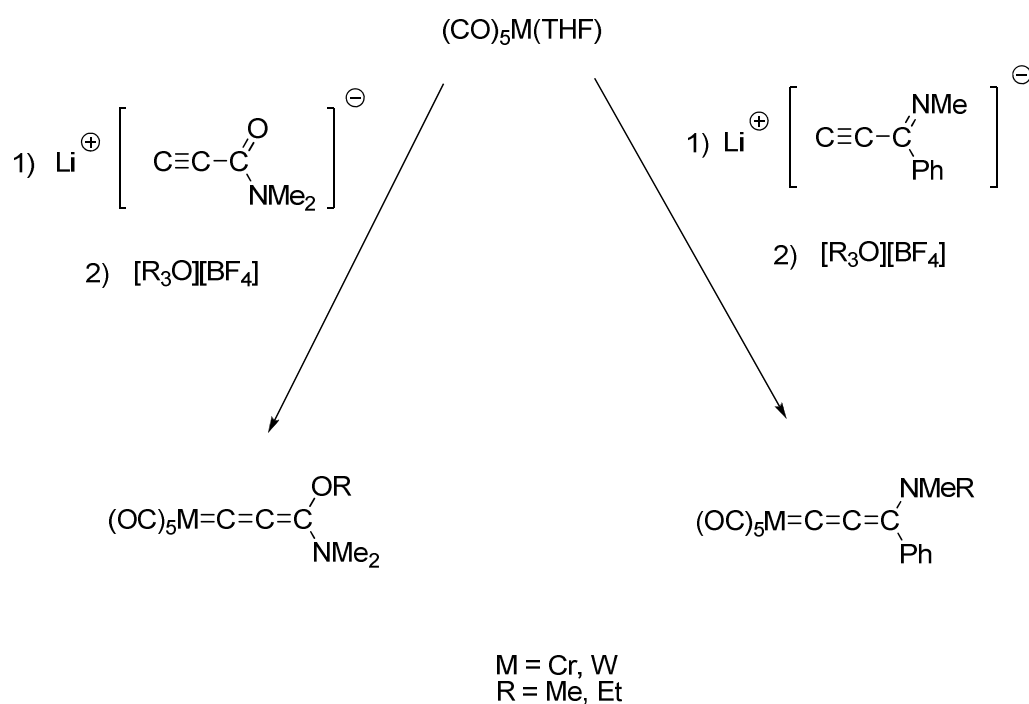


Abb. 1-9: Darstellung von Amino(alkoxy)- und Amino(aryl)allenyliden-Komplexen.

Erst kürzlich gelang die Synthese der ersten stabilen Palladium-Allenyliden-Komplexe. Hierzu wurden zuerst durch oxidative Addition von Halogenalkinen an nullwertiges Tetrakis(triphenylphosphan)palladium Palladium-Alkynyl-Komplexe hergestellt. Deren nachfolgende Behandlung mit Methyltriflat oder Alkylmerweinsalzen führte zu kationischen Palladiumallenyliden-Komplexen^[39].

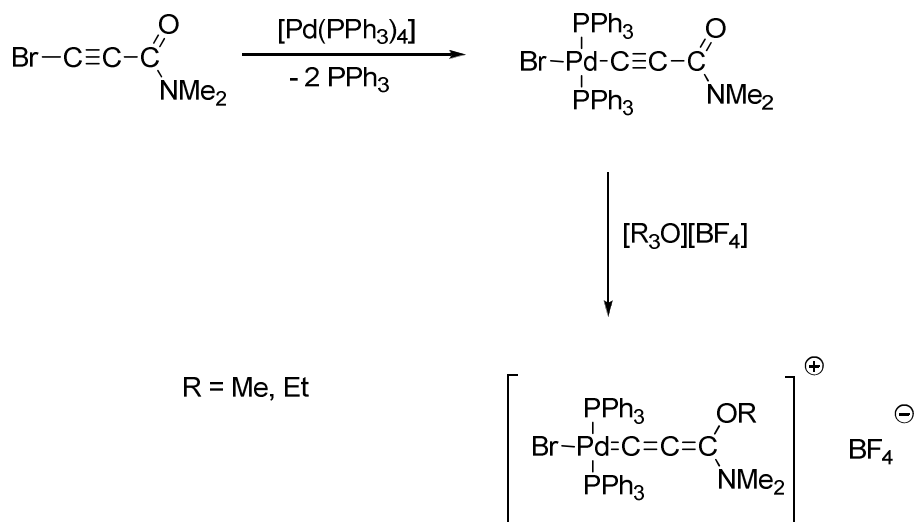


Abb.1-10: Darstellung der ersten stabilen Palladiumallenyliden-Komplexe.

1.3.3 Addition von Nukleophilen an höhere Metallacumulene

Durch Reaktion von nicht isolierbaren Butatrienyliden-Intermediaten mit Nukleophilen erhielten *M. I. Bruce et al.* 1996 Allenyliden-Komplexe. Durch Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{THF})][\text{PF}_6]$ mit Buta-1,4-diin und einem Nukleophil konnte so ein diphenylaminosubstituierter Rutheniumallenyliden-Komplex erhalten werden. Ein Butatrienyliden-Komplex wurde hierbei als Intermediat postuliert^[40].

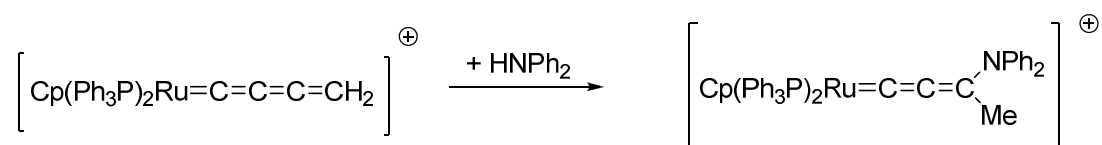


Abb. 1-11: Darstellung eines Allenyliden-Komplexes durch Umsetzung eines Butatrienyliden-Komplexes mit Diphenylamin.

Beim Versuch, aus $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{RuCl}$ und 1,1-Diphenylpentadiin in Gegenwart von $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ einen Pentatetraenyliden-Komplex zu synthetisieren, erhielten *P. H. Dixneuf et al.* schon 1991 einen kationischen Alkenyl(methoxy)allenyliden-Komplex. Hierbei addierte das als Lösungsmittel vorliegende Methanol an das C_γ -Atom des als Zwischenprodukt postulierten C_5 -Cumulens^[41]. In den folgenden Jahren konnten über diese Syntheseroute

einige neue Alkenyl(alkoxy)- und Alkenyl(amino)allenyliden-Komplexe dargestellt werden^[24, 37, 42-44].

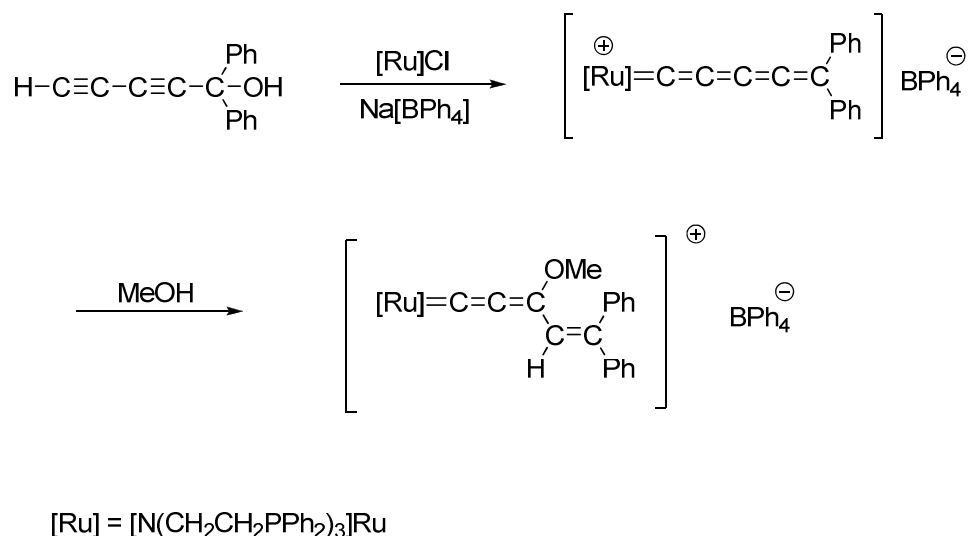


Abb. 1-12: Darstellung eines Alkenyl(alkoxy)allenyliden-Komplexes durch Reaktion eines Penta-tetraenyliden-Komplexes mit einem Nukleophil.

1.4 Reaktivität von Allenyliden-Komplexen

1.4.1 Allgemeines

Zur Erklärung der Reaktivität von Allenyliden-Komplexen müssen die mesomeren Grenzformen **A** – **D** berücksichtigt werden.

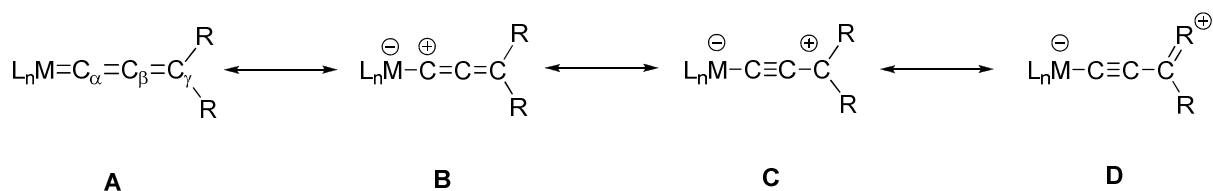


Abb. 1-13: Mesomere Grenzformen von Allenyliden-Komplexen.

Der unpolaren Grenzform **A** stehen die polaren Resonanzstrukturen **B** – **D** gegenüber. Vergleicht man nun die „reine“ Cumulenstruktur **A** mit den Grenzformen **B** – **D**, so wird

deutlich, dass mit zunehmender elektronischer Wechselwirkung der terminalen Substituenten mit dem Zentralmetall die Bedeutung von **C** und **D** erhöht wird. Dies macht sich bei stark elektronenschiebenden Substituenten am C_γ -Atom unter anderem in der Abweichung der Länge der beiden C-C-Bindungen von den Erwartungswerten für C=C-Bindungen bemerkbar^[35]. Der Erwartungswert liegt für eine reine Allen-Bindungslänge C=C=C bei 1.307 Å, für C(sp³)-C(sp)-Bindungslänge bei 1.466 Å und für eine C(sp)≡C(sp)-Bindungslänge bei 1.192 Å^[45].

MO-Rechnungen zeigen, dass für alle berechneten Systeme das HOMO hauptsächlich im Metall-Ligand-Fragment und dem C_β -Atom zentriert ist. Zudem liegt die Symmetrie-Ebene des Orbitals koplanar mit der Ebene, welche von der Allenylidenkette und den Substituenten aufgespannt wird. Elektrophile sollten also in dieser Ebene am C_β -Atom angreifen.

Im Gegensatz dazu ist das LUMO an C_α und C_γ lokalisiert und zwar senkrecht zur Allenyliden-Ebene (vgl. Abb. 1-14). Ein orbitalkontrollierter nukleophiler Angriff sollte somit an C_α oder C_γ erfolgen. Die Reaktivität von Allenyliden-Komplexen wird auch durch die Substituenten am C_γ -Atom beeinflusst. So nimmt die Reaktivität gegenüber Nukleophilen mit zunehmend e⁻-donierenden Resten am C_γ , wie z.B. Aminen, ab, was durch die energetische Anhebung des LUMOs erklärt werden kann^[46, 47].

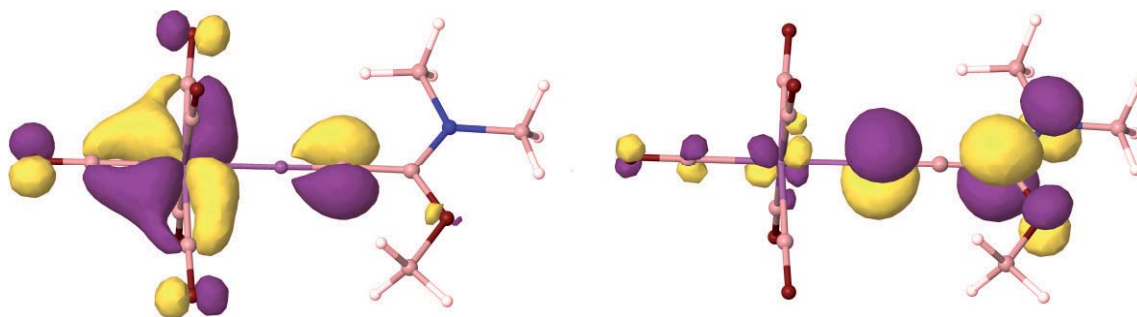


Abb. 1-14: Graphische Darstellung von HOMO (links) und LUMO (rechts) von [(CO)₅Cr=C=C=C(NMe₂)OMe].