

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen zu Metallakumulenen</b> .....	<b>1</b>
1.1	<i>Metallorganische Chemie</i> .....	1
1.2	<i>Metallakumulene</i> .....	4
1.2.1	Allgemeines .....	4
1.2.2	Carben-Komplexe .....	7
1.2.3	<i>N</i> -heterozyklische Carben-Komplexe .....	10
1.2.4	Allenyliden-Komplexe .....	13
1.3	<i>Transmetallierung</i> .....	20
1.3.1	Allgemeines .....	20
1.3.2	Carbentransfer .....	21
1.3.3	Allenylidentransfer .....	26
1.4	<i>Metallakumulene in der Katalyse</i> .....	28
1.4.1	Allgemeines .....	28
1.4.2	Metathese .....	29
1.4.3	C-C-Kupplungsreaktionen .....	30
1.5	<i>Aufgabenstellung</i> .....	33
<b>2</b>	<b>Allenyliden-Komplexe</b> .....	<b>35</b>
2.1	<i>Synthese der Ausgangsverbindungen</i> .....	35
2.2	<i>Palladiumalkinyl-Komplexe</i> .....	38

---

2.2.1	Oxidative Addition der Bromalkine an Pd(0) .....	38
2.2.2	Variation der Phosphan-Liganden .....	39
2.2.3	Austausch des Bromo-Liganden .....	44
2.2.4	Spektroskopische Ergebnisse .....	46
2.2.5	Röntgenstrukturanalysen .....	51
2.3	<i>Palladiumallenyliden-Komplexe</i> .....	54
2.3.1	Alkylierung <i>O,N</i> -substituierter Alkynyl-Komplexe .....	54
2.3.2	Alkylierung <i>O,O</i> -substituierter Alkynyl-Komplexe .....	57
2.3.3	Spektroskopische Ergebnisse .....	61
2.3.4	Röntgenstrukturanalysen .....	67
2.4	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i> .....	69
<b>3</b>	<b>Bisallenyliden-Komplexe</b> .....	<b>73</b>
3.1	<i>Palladiumbisalkinyl-Komplexe</i> .....	73
3.1.1	Kupferkatalysierte Kupplung .....	73
3.1.2	Übertragung des Liganden von Silberacetylid .....	75
3.1.3	Darstellung unsymmetrischer Bisalkinyl-Komplexe .....	76
3.1.4	Spektroskopische Ergebnisse .....	77
3.1.5	Röntgenstrukturanalysen .....	80
3.2	<i>Palladiumbisallenyliden-Komplexe</i> .....	84
3.2.1	Alkylierung der Alkynyl-Komplexe .....	84
3.2.2	Spektroskopische Ergebnisse .....	86
3.3	<i>Platinbisalkinyl-Komplexe</i> .....	89
3.3.1	Übertragung des Liganden von Silberacetylid .....	89
3.3.2	Spektroskopische Ergebnisse .....	91
3.3.3	Röntgenstrukturanalysen .....	92
3.4	<i>Platinbisallenyliden-Komplexe</i> .....	94
3.4.1	Alkylierung der Bisalkinyl-Komplexe .....	94
3.4.2	Spektroskopische Ergebnisse .....	95
3.5	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i> .....	97
<b>4</b>	<b>Katalytische Untersuchungen</b> .....	<b>103</b>
4.1	<i>Allgemeines</i> .....	103
4.2	<i>Heck-Reaktion</i> .....	104
4.3	<i>Suzuki-Reaktion</i> .....	114

---

4.4	<i>Sonogashira-Reaktion</i> .....	118
4.5	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i> .....	126
<b>5</b>	<b>Desaromatisierungsreaktionen</b> .....	<b>129</b>
5.1	<i>Allgemeines</i> .....	129
5.2	<i>Grundgedanke</i> .....	133
5.3	<i>Präparative Ergebnisse</i> .....	134
5.3.1	Screening .....	134
5.3.2	Synthese und Modifikation des KenPhos-Liganden .....	144
5.3.3	Einfluss von Naphthalin-Substituenten .....	147
5.3.4	Einfluss von Substituenten am Benzol-Ring.....	152
5.3.5	Weitere Funktionalisierungen .....	154
5.4	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i> .....	156
<b>6</b>	<b>Experimentelle Arbeiten</b> .....	<b>161</b>
6.1	<i>Metallorganischer Teil</i> .....	161
6.1.1	Arbeitstechnik .....	161
6.1.2	Spektroskopische und analytische Verfahren .....	162
6.1.3	Ausgangsverbindungen.....	164
6.1.4	Organische Vorstufen .....	166
6.1.5	Palladiumalkinyl-Komplexe .....	169
6.1.6	Palladiumallenyliden-Komplexe.....	180
6.1.7	Palladium(acetonitril)alkinyl-Komplexe.....	192
6.1.8	Palladiumbisalkinyl-Komplexe.....	196
6.1.9	Palladiumbisallenyliden-Komplexe .....	198
6.1.10	Platinbisalkinyl-Komplexe.....	202
6.1.11	Platinbisallenyliden-Komplexe .....	205
6.1.12	Koaleszenzmessungen .....	207
6.1.13	Katalyseversuche .....	208
6.2	<i>Desaromatisierungsreaktionen</i> .....	210
6.2.1	Arbeitstechnik .....	210
6.2.2	Spektroskopische und analytische Verfahren .....	211
6.2.3	Ausgangsverbindungen.....	213
6.2.4	Suzuki-Miyaura-Kupplung .....	214
6.2.5	C-N-Kupplung .....	216
6.2.6	Intramolekulare Desaromatisierung .....	224

---

6.2.7	Weitere Funktionalisierung .....	233
<b>7</b>	<b>Röntgenstrukturanalysen .....</b>	<b>237</b>
7.1	<i>Mess- und Zelldaten</i> .....	237
7.2	<i>Bindungslängen und –winkel</i> .....	243
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>271</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>279</b>
<b>10</b>	<b>Verbindungsübersicht .....</b>	<b>293</b>
10.1	<i>Metallorganischer Teil</i> .....	293
10.2	<i>Desaromatisierungsreaktionen</i> .....	296
10.3	<i>Vergleichssubstanzen</i> .....	298
<b>11</b>	<b>Dank.....</b>	<b>298</b>