


**Neue Reaktionen**  
**funktionalisierter Benzocyclobuten-Chromkomplexe:**  
**Acylophosphane, Isochromanone und**  
**bimetallische Übergangsmetallkomplexe**



DISSERTATION

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Diplom-Chemiker

**Matthias Schnebel**

geboren am 31.03.1972 in Rinteln

**2001**

Referent: Prof. Dr. Butenschön

Korreferent: Prof. Dr. Meyer

Tag der Promotion: 14.12.2001

## ABSTRACT

### **Neue Reaktionen funktionalisierter Benzocyclobuten-Chromkomplexe: Acylphosphane, Isochromanone und bimetallische Übergangsmetallkomplexe**

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Wissen über Tricarbonylchrombenzocyclobutenon- und dion-Komplexe deutlich erweitert werden. Eine Reihe interessanter Verbindungen wurde erstmals synthetisiert und strukturell untersucht. Eine neuartige Strategie mit dem Ziel der Isolierung eines *ortho*-Chinodimethan-Intermediates als  $\eta^4$ -Komplex führt durch photolytischen Ligandenaustausch in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dicarbonyl-Komplexen. Ausgehend von Tricarbonylchrombenzocyclobutendion kann durch Umsetzung mit lithiiertem Methoxyallen nach anschließender Dekomplexierung das Produkt einer außerordentlich seltenen anionischen Vinyl-Cyclobuten-Umlagerung, ein Naphthochinonderivat, erhalten werden. Die Reaktion des Benzocyclobutenon-Komplexes mit verschiedenen lithiierten aromatischen Verbindungen liefert die distalen bzw. proximalen Ringöffnungsprodukte. Weitere Vertreter bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe erhält man durch die Umsetzungen der Benzocyclobutenon- und dion-Komplexe mit lithiierten Eisenkomplexen. Dies führt in hohen Ausbeuten zu den distalen Ringöffnungsprodukten bzw. im Falle des Dions diastereoselektiv zum Monoadditionsprodukt. Das Vorliegen eines Chrom-Eisen-Komplexes konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt werden.

Ausgehend vom Benzocyclobutenon-Komplex gelang durch Umsetzung mit lithiierten Phosphanen die Darstellung einer Reihe von Acylphosphan- und Acylphosphan-Komplexen. Dabei zeigt die Bildung distaler Ringöffnungsprodukte die nucleophilen Eigenschaften des Lithiumdiisopropylphosphid (LDP). Von einem Phosphacyl-Komplex konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die Konstitution eines weiteren Phosphacyl-Komplexes wurde durch die Umsetzung mit  $\text{THFCr}(\text{CO})_5$  belegt. Als Hauptprodukte der Reaktionen mit lithiierten Phosphanen erhält man Bis(tricarbonylchrom)-Komplexe. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung des erhaltenen bimetallischen Isochromanon-Komplexes kann durch die Synthese eines Intermediates gestützt werden. Die Übertragung der Isochromanonsynthese auf die entsprechende Liganden gelang in hohen Ausbeuten.

Durch Verwendung des kommerziell erhältlichen Bis(trimethylsilyl)acetamides (BSA) konnten verschiedene Benzocyclobutenol-Komplexe unter sehr milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten erstmals erfolgreich silyliert werden.

Die Verwendung von  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  führte bei Insertionsreaktionen an verschiedenen Benzocyclobuten-Komplexen zur unerwarteten Bildung des Ligandenaustauschproduktes, das durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert werden konnte.

Durch Umsetzung des Bisacetales des Ninhydrins mit verschiedenen elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen gelang die Darstellung neuer Cycloaddukte. In Fall der Reaktion mit Fumarsäuredinitril geht man davon aus, daß bei dem Mechanismus der Bildung eine Oxacarbon-Zwischenstufe durchlaufen wird. Die eindeutige Aufklärung der Konstitution gelang durch eine Röntgenstrukturanalyse.

Acylphosphane, Ligandenaustausch, Isochromanone, BSA, bimetallische Übergangsmetallkomplexe, Oxacarbene, Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung, Chromkomplexe

## ABSTRACT

### **New reactions of functionalized Benzocyclobutene Chromium Complexes: acylphosphanes, isochromanones und bimetalic transition metal complexes**

In this thesis the knowledge about the chemistry of tricarbonylchromium-benzocyclobutenone and dione complexes could clearly be enlarged. A variety of substances were synthesized and their structure examined. A new strategy for the isolation of an *ortho*-quinodimethane intermediate as a  $\eta^4$ -complex started with a photolytical ligand exchange and lead in good yields to the corresponding dicarbonyl complexes. The product of an extraordinary rare anionic vinyl-cyclobutene-rearrangement, a naphthoquinone derivative, was obtained by adding lithiated methoxyallene to tricarbonylchromiumbenzocyclobutendione followed by decomplexation. The reactions of benzocyclobutenone complex with various lithiated aromatic compounds form the distal or proximal ring opening products. Other bimetalic chromium-iron-complexes were achieved adding lithiated iron-complexes to the benzocyclobutenone and -dione complex. The distal ring opening products are formed in high yields. In case of the dione complex one obtains the mono addition product diastereoselectively. A X-ray cristallography confirmed the formation of one of these chromium-iron-complexes.

Starting from benzocyclobutenone complex several acylphosphane and acylphosphorane complexes were synthesized adding lithiated phosphanes. The formation of distal ring opening products shows the nucleophilic properties of lithiumdiisopropylphosphide (LDP). One phosphacycle complex was characterized by X-ray, the constitution of another phosphacycle complex was confirmed by a reaction with  $\text{THFCr}(\text{CO})_5$ . Bis(tricarbonylchromium) complexes are the main products of the reactions with lithiated phosphanes. The proposed mechanism for the formation of these bimetalic isochromanone complexes could be proofed by synthesis of an intermediate. The transfer of this isochromanone synthesis to the corresponding ligands was accomplished in high yields.

The use of commercially available bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) afforded the first silylation of various benzocyclobutenole complexes under very mild conditions and in high yields.

Treatment of benzocyclobutene-complexes with  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  resulted in the unexpected formation of the ligand exchange product, which could be identified by X-ray doubtlessly.

The reaction of the bisacetals of ninhydrin with different electronpoor alkenes under irradiation conditions lead to new cycloadducts. In the case of fumarodinitrile a mechanism is proposed which includes the formation of an oxacarbene intermediate. The constitution of the product was confirmed by X-ray cristallography.

acylphosphane, ligand exchange, isochromanone, BSA, bimetalic transition metal complexes, oxacarbene, vinylcyclobutene-cyclohexadiene-rearrangement, chromium complexes

*meiner Familie,  
&  
Bärbel*

Die experimentellen Ergebnisse zu dieser Arbeit wurden in der Zeit vom Februar 1998 bis September 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich für die Überlassung des Themas, die stets freundliche Unterstützung, sowie die vielfältigen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen Dr. Alf Kakoschke, Dr. Markus Strotmann, Dr. Krishna Gopal Dongol, Herrn Dipl.-Chem. Robert-Michael Pfeiffer, Dr. Christian Clausen, Dr. Holger Ziehe, Dr. Dirk Leinweber, Dr. Uwe Behrendt, Herrn Dipl.-Chem. Marc Bartels, Herrn Dipl.-Chem. Markus Schwarz, Frau Dipl.-Mathem. Anke Kehm, Herrn Dipl.-Chem. Ingo Weidner und Herrn Dr. Nissan Ashkenazi möchte ich für die vielen, interessanten Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das herzliche Arbeitsklima danken.

Den Mitarbeitern der Spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der IR-, NMR- und MS-Spektren, insbesondere Frau D. Körtje, Frau M. Rettstedt und Herrn R. Nöthel für die schnelle Messung oxidationsempfindlicher Substanzen.

Ein besonderer Dank geht an Herrn D. Herre für die kompetente Hilfe bei allen technischen Problemen.

Herrn Dr. R. Wartchow danke ich für die schnelle Anfertigung aller Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dipl.-Chem. Markus Schwarz bin ich sehr dankbar für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für moralische Unterstützung danke ich meinen Freunden in Hannover und Bersenbrück

Nicht vergessen möchte ich hier allen Mitgliedern der Arbeitskreise Duddeck, Hoffmann, Winterfeldt, Doye, Kalesse und Kirschning für ihre Unterstützung zu danken.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen nach SEMMELHACK.	1
Abb. 2:	Planare Chiralität von Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-methoxybenzaldehyd)-chrom(0).	5
Abb. 3:	Proximale und distale Vierringöffnung bei Hydridaddition an <b>13</b> .	13
Abb. 4:	Struktur von <b>49</b> im Kristall.	25
Abb. 5:	Struktur von <b>63</b> im Kristall.	32
Abb. 6:	Stereochemischer Verlauf der [4+2]-Cycloaddition.	37
Abb. 7:	Struktur von <b>95</b> im Kristall.	50
Abb. 8:	Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe <b>102</b> und <b>104</b> .	56
Abb. 9:	Modell des Isochromanons <b>127</b> .	71
Abb. 10:	Struktur von <b>135</b> im Kristall.	75
Abb. 11:	Modell des Liganden von <b>140</b> .	77
Abb. 12:	Struktur von <b>158</b> im Kristall.	90
Abb. 13:	$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von <b>161</b> .	94
Abb. 14:	Vergleich der Elektronendichte der aromatischen Systeme von <b>14</b> , <b>13</b> , <b>159</b> und <b>162</b> .	96
Abb. 15:	Struktur von <b>189</b> im Kristall.	106
Abb. 16:	Kraftfeldrechnungen.	110

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>49</b> im Kristall.	25
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>49</b> im Kristall.	25
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>63</b> im Kristall.	32
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>63</b> im Kristall.	32
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>95</b> im Kristall.	51
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>95</b> im Kristall.	51
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>135</b> im Kristall.	75
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>135</b> im Kristall.	75
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>158</b> im Kristall.	90
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>158</b> im Kristall.	90
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>189</b> im Kristall.	107
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>189</b> im Kristall.	107

## Inhalt

<b>A</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>B</b>	<b>Hauptteil</b>	11
1.	Darstellung und Eigenschaften von Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)-chrom(0) ( <b>13</b> ) und Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>14</b> )	11
1.1	Darstellung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethylendioxy)-1-oxobenzocyclobuten]-chrom(0) ( <b>31</b> )	15
1.2	Ringöffnungstendenzen bei nucleophilen Additionen an <b>13</b> und <b>14</b>	16
2.	Versuche zur Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung an substituierten Tricarbonyl( $\eta^6$ -1- <i>endo</i> -hydroxy-1- <i>exo</i> -vinylbenzocyclobuten)chrom(0)-Komplexen	18
2.1	Umsetzung von <b>13</b> mit Natriumcyclopentadienid	20
2.2	Umsetzung von <b>13</b> mit ( <i>o</i> -Lithiobenzyl)dimethylamin	20
2.3	Umsetzung von <b>13</b> mit 2-Lithio- <i>N</i> -methylpyrrol	23
2.4	Umsetzung von <b>14</b> mit 1-Lithio-1-methoxyallen	27
3.	Darstellung bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe durch nucleophile Addition	28
<b>3.1</b>	<b>Umsetzung von 13 mit lithiierten Cyclopentadienyldicarbonyleisen-Komplexen</b>	<b>30</b>
3.2	Umsetzung von <b>14</b> mit lithiierten Eisenkomplexen	33
<b>4.</b>	<b>Baseninduzierte Vierringöffnung mit nachfolgender [4+2]-Cycloaddition an substituierten Benzocyclobutenol-Komplexen und Versuche zur Isolierung des <i>ortho</i>-Chinodimethan-Intermediates</b>	<b>35</b>
4.1	Umsetzungen von <b>15</b> mit verschiedenen Dienophilen	37
4.2	Versuche zur Isolierung des <i>ortho</i> -Chinodimethan-Intermediates	40
4.3	Photolytischer Ligandenaustausch an Aren-Tricarbonylchrom-Komplexen	43

4.4	Versuche zur Isolierung der reaktiven <i>ortho</i> -Chinodimethan-Zwischenstufe	45
5.	Reaktionen mit lithiierten Phosphanverbindungen	47
5.1	Umsetzung von <b>13</b> mit lithiierten Phosphanen	48
5.2	Umsetzung von <b>102</b> mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(0)	58
5.3	Umsetzung von <b>31</b> mit lithiierten Phosphanen	60
5.4	Umsetzung von <b>14</b> mit lithiierten Phosphanen	63
6.	Darstellung von Isochromanon- und Phosphacylverbindungen	65
6.1	Umsetzung von Benzocyclobutenon ( <b>23</b> ) mit LDP	66
6.2	Darstellung bekannter Isochromanone ausgehend vom Benzocyclobutenon ( <b>23</b> )	69
6.3	Umsetzung von 6-Methoxybenzocyclobutenon mit LDP	70
7.	Silylierungen von <i>endo</i> -Alkohol-Komplexen mit BSA	72
8.	Metallinsertionsreaktionen und Ligandenaustausch	82
8.1	Umsetzung von <b>13</b> und <b>14</b> mit verschiedenen Cobalt(I)-Komplexen	85
8.2	Cobalt(II)-Komplex-vermittelter Ligandenaustausch	89
9.	Reaktionen von 1,3-Bis(ethylendioxy)indan-2-on ( <b>29</b> ) mit Dienophilen unter photochemischen Reaktionsbedingungen	98
9.1	Umsetzungen von <b>29</b> mit elektronenarmen Alkinen unter Photolysebedingungen	102
9.2	Umsetzungen von <b>29</b> mit elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen	103
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>D</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>121</b>
1.	Allgemeines	121
1.1	Darstellung von <b>13</b> durch Komplexbildung mit Tricarbonylnaphthalin-chrom(0)	123

1.2	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethyendioxy)-1-oxobenzocyclobuten]chrom(0) ( <b>31</b> )	123
2.	Versuche zur Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung	124
2.1	Umsetzung von <b>13</b> mit Natriumcyclopentadienid	124
2.2	Umsetzung von <b>13</b> mit ( <i>o</i> -Lithiobenzyl)dimethylamin	125
2.3	Umsetzung von <b>13</b> mit 2-Lithio- <i>N</i> -methylpyrrol	126
2.4	Umsetzung von <b>14</b> mit 1-Lithio-1-methoxyallen	128
3.	Darstellung bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe	129
3.1	Umsetzung von <b>13</b> mit Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2)	129
3.2	Umsetzung von <b>13</b> mit Benzylcyclopentadienyldicarbonyleisen(+2)	130
3.3	Umsetzung von <b>14</b> mit Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2)	131
4.	Umsetzung von <b>15</b> mit verschiedenen Dienophilen	133
4.1	Umsetzung von <b>15</b> mit Indantrion	133
4.2	Umsetzung von <b>15</b> mit C <sub>60</sub> -Fulleren	134
4.3	Photolytische Ligandenaustauschreaktionen	134
4.3.1	[ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -benzocyclobuten)-chrom(0)( <b>84</b> )	135
4.3.2	[ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -1- <i>endo</i> -hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>85</b> )	136
4.3.3	[ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan]dicarbonyl( $\eta^6$ -1- <i>endo</i> -hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>86</b> )	137
5.	Phosphacyl- und Acylphosphoran-Komplexe	138
5.1	Umsetzung von <b>13</b> mit lithiierten Phosphanen	138
5.1.1	Umsetzung von <b>13</b> mit Lithiumdiisopropylphosphid	138
5.1.2	Darstellung von <b>96</b> durch Umsetzung von <b>13</b> mit anderen lithiierten Phosphanen	141
5.1.3	Umsetzung von <b>13</b> mit Lithiumdi- <i>tert</i> -butylphosphid	142
5.2.	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)- <i>o</i> -tolyl- <i>P</i> -pentacarbonylchrom(0)]chrom(0) ( <b>107</b> )	144
5.3.	Umsetzungen von <b>31</b> mit lithiierten Phosphanen	145

5.3.1	Umsetzung von <b>31</b> mit Lithiumdi- <i>tert</i> -butylphosphid	145
5.3.2	Umsetzung von <b>31</b> mit Lithiumdiphenylphosphid	146
5.4	Umsetzungen von <b>14</b> mit lithiierten Phosphanen	147
5.4.1	Umsetzung von <b>14</b> mit Lithium-di- <i>tert</i> -butylphosphid	147
5.4.2	Umsetzung von <b>14</b> mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid	148
6.	Isochroman-1-on-Systeme	148
6.1	Umsetzung von <b>23</b> mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP)	148
6.2	3-( <i>p</i> -Nitrophenyl)-isochroman-1-on	150
6.3	3-Propyl-isochroman-1-on	150
6.4	Umsetzung von 6-Methoxybenzocyclobutenon mit LDP	151
7.	Silylierungen	152
7.1	Tricarbonyl( $\eta^6$ -1- <i>endo</i> -trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>133</b> )	152
7.2	Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxo-2- <i>exo</i> -phenyl-2- <i>endo</i> -trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>135</b> )	153
7.3	Tricarbonyl( $\eta^6$ -2- <i>endo</i> -hydroxy-1-oxo-2- <i>exo</i> -vinylbenzocyclobuten)-chrom(0) ( <b>137</b> )	154
7.4	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di- <i>exo</i> -(ethoxycarbonylmethylen)-1- <i>endo</i> -hydroxy-2- <i>endo</i> -trimethyl-siloxybenzocyclobuten]chrom(0) ( <b>139</b> )	155
7.5	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di- <i>exo</i> -(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di- <i>endo</i> -trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) ( <b>140</b> )	156
7.6	Umsetzung von <b>140</b> mit Kaliumhydrid	156
7.7	Silylierung von <b>15</b> durch Umsetzung mit „Phosphor-BSA“	157
8.	Insertionsreaktionen und Ligandenaustausch	158
8.1	Umsetzung von <b>13</b> mit Co[P(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	158
8.2	Umsetzung von <b>26</b> mit <b>153</b>	159
8.3	Umsetzung von <b>14</b> mit <b>153</b>	159
8.4	Cobalt(II)-vermittelter Ligandenaustausch	160
8.4.1	Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>158</b> )	160
8.4.2	Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxo-6-methoxybenzocyclobuten)-chrom(0) ( <b>160</b> )	162

8.4.3	Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) ( <b>161</b> )	162
9.	Reaktionen von <b>29</b> mit elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen	163
9.1	Umsetzung von <b>29</b> mit Methylvinylketon	163
9.2	Umsetzung von <b>29</b> mit Acrylnitril	164
9.3	Umsetzung von <b>29</b> mit Fumarsäuredinitril	166
<b>E</b>	<b>Literaturangaben</b>	<b>168</b>

## Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung
APT	Attached Proton Test
arom.	Aromatisch
as	antisymmetrisch
ATR	Attenuated Total Reflection
ax	axial
Äq.	Äquivalent
äq	äquatorial
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br.	Breit
<sup>t</sup> Bu	<i>tertär</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nuclear Magnetic Resonance
Cp	Cyclopentadienyl C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
d	Tag
d	Dublett (im NMR-Spektrum)
δ	Chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EE	Essigester
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz

IR	Infrarotspektroskopie
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
Kap.	Kapitel
kat.	Katalytisch
konz.	konzentriert
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
Lit.	Literatur
M	molar
m	mittelstark (im IR-Spektrum)
m	Multiplett (im NMR-Spektrum)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M <sup>+</sup>	Molekülion (im MS-Spektrum)
Me	Methyl
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis (im MS-Spektrum)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
<i>p</i>	<i>para</i>
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (im IR-Spektrum)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
o.	oder
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (im NMR-Spektrum)
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
q	Quartett
R	organischer Rest
s	stark (im IR-Spektrum)
s	Singulett (im NMR-Spektrum)
s.	siehe

S.	Seite
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
Tab.	Tabelle
<i>Tert</i>	tertiär
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
u.	und
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
w	schwach (im IR-Spektrum)
Zers.	Zersetzung

## A Einleitung

Die Chemie von Arentricarbonylchrom(0)-Komplexen fasziniert schon seit der Entdeckung des Benzoltricarbonylchroms vor mehr als 40 Jahren metallorganisch forschende Chemiker.<sup>1</sup> Zahlreiche Veröffentlichungen mit Anwendungen in der diastereoselektiven und der enantioselektiven Synthese,<sup>2</sup> der Darstellung chiraler Liganden und sogar der Totalsynthese komplizierter Naturstoffe zeugen vom hohen synthetischen Wert dieser Verbindungsklasse.<sup>3,4,5</sup>

Dabei ermöglicht die Koordination des  $\pi$ -Systems eines Aromaten an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment sowohl aufgrund des elektronischen als auch des sterischen Einflusses verschiedenste Reaktionen. Diese sind dabei häufig ohne die Koordination eines solchen Fragments nicht, oder nur unter wesentlich aufwendigeren Bedingungen, durchführbar.<sup>6</sup>

Die Komplexierung des Arens an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment verläuft über einen schrittweisen Mechanismus, bei dem unter Kohlenmonoxidabspaltung eine freie Koordinationsstelle am Chromatom geschaffen wird. Dadurch wird eine reaktive 16-Elektronen-Spezies generiert, die ihren Elektronenmangel durch Koordination an eine Doppelbindung des Arens absättigt. Nach der Abspaltung zweier weiterer Carbonylliganden und Koordination der verbleibenden zwei Doppelbindungen des Arens an das Chromatom entsteht ein die 18-Elektronen-Regel erfüllender ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom-Komplex.

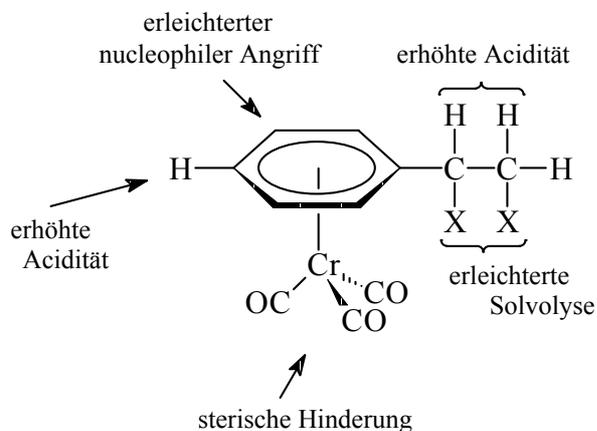
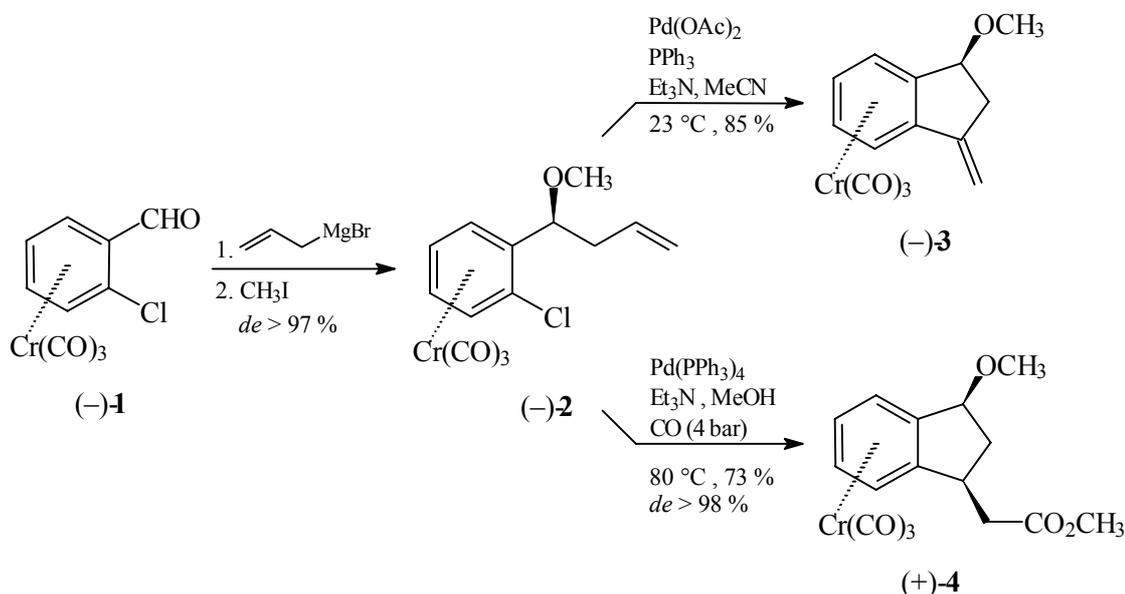


Abb. 1: Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen nach SEMMELHACK.<sup>7</sup>

Die Koordination an ein Tricarbonylchrom(0)-Fragment verändert dabei sowohl die sterische als auch elektronische Reaktivität des Arens.

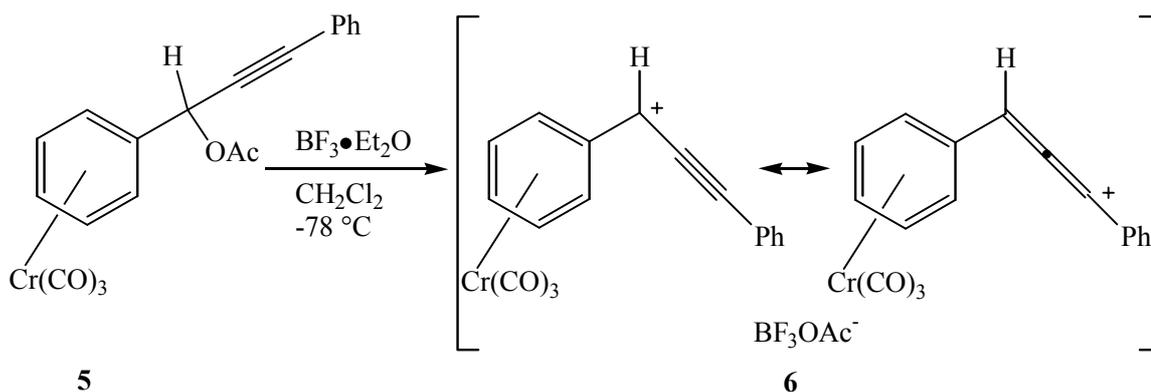
Das Metall blockiert mit seinen drei weiteren Liganden eine Seite des Aromaten und schirmt diesen sterisch fast vollständig ab, so daß Reaktionspartner vorzugsweise von der dem Chromatom abgewandten Seite den Arenliganden angreifen. Diese Seitendifferenzierung führt bei Umsetzungen am komplexierten Ligandensystem häufig zu einer sehr hohen Stereoselektivität, was sich beispielsweise Kündig et al. kürzlich in einer intramolekularen Heck-Cyclisierung zunutze machten.<sup>8,9</sup>



Die Anlagerung des Allylmagnesiumbromides an (-)-1 erfolgt bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu diastereoselektiv in einem *exo*-Angriff an die Aldehydfunktion. Diese ist bei dieser Temperatur coplanar zum Ring und *anti*-ständig zum *ortho*-Substituenten angeordnet.<sup>10</sup> Der enantiomerenreine Alkenylchlorbenzol-Komplex (-)-2 kann nun durch intramolekulare Heck-Reaktion zu (-)-3 umgesetzt werden. Unterdrückt man die konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung durch Verwenden einer CO-Atmosphäre, so kann die planare Chiralität des Komplexes zur Generierung eines weiteren Stereozentrums genutzt werden. Kontrollexperimente belegen, daß die Diastereoselektivität der Carbopalladierung durch die chirale Information am Metall vermittelt wird.

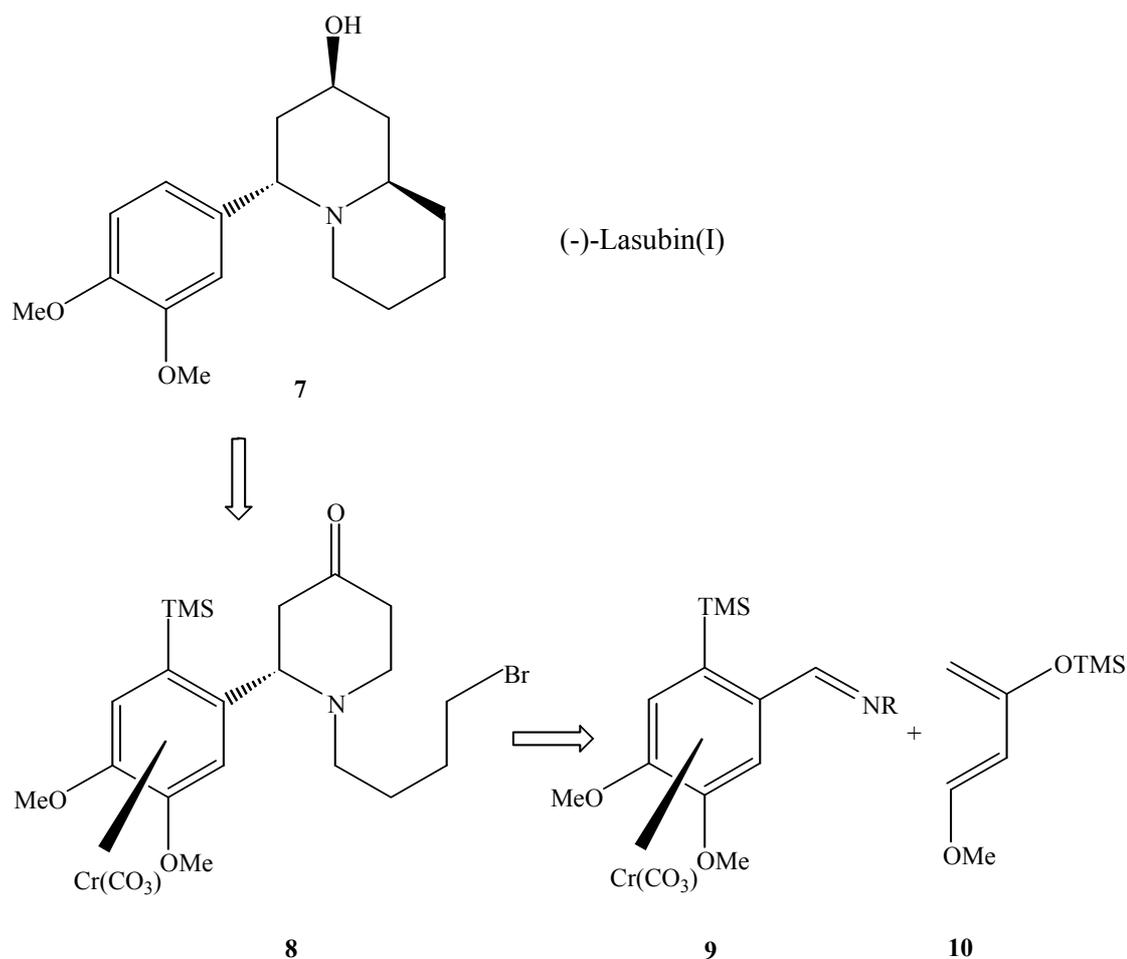
Die elektronischen Auswirkungen der Komplexierung des Arens konnte bereits Semmelhack demonstrieren. Er zeigte, daß das Tricarbonylchrom(0)-Fragment einen Elektronenakzeptor mit der vergleichbaren Stärke eines *para*-Nitrosubstituenten darstellt.<sup>11</sup> Dies führt zur Bevorzugung nucleophiler Substitutionen am aromatischen Ringsystem, da dieses aufgrund seiner geringeren Elektronendichte besser als das unkomplexierte Aren in der Lage ist, eine negative Ladung zu stabilisieren. Weiterhin zeichnet sich das komplexierte Ligandensystem sowohl durch eine höhere Acidität der Ringprotonen als auch der Protonen in benzylicher Position aus.

Eine besonders bemerkenswerte Eigenheit des Chrom-Fragmentes ist die mögliche Stabilisierung positiver Ladung an der benzylichen Position. Dies ist nicht auf die Akzeptoreigenschaften zurückführbar, so daß man davon ausgeht, daß benzyliche Kationen über eine „through space“-Wechselwirkung durch besetzte Metall-*d*-Orbitale stabilisiert werden.<sup>12</sup> Müller et al. gelang es, das Arentricarbonylchrom(0)-stabilisierte Propargylkation **6** zu generieren und spektroskopisch zu charakterisieren.<sup>13</sup> Sowohl Resultate von „extended Hückel-Rechnungen“ als auch NMR-spektroskopische Befunde zeigen, daß die positive Ladungsdichte des ambidenten Elektrophils **6** in allenylischer Position weniger stark lokalisiert ist als in propargylicher.<sup>14</sup>



Ein weiterer großer Vorteil liegt in der leicht verlaufenden Dekomplexierung von  $\eta^6$ -Arentricarbonylchrom(0)-Verbindungen zur Rückgewinnung der Ligandensysteme gerade in aufwendigen Naturstoffsynthesen. Sie läßt sich unter sehr milden oxidativen Bedingungen, wie dem Aussetzen an Luftsauerstoff und Sonnenlicht meist quantitativ ausführen. Im technischen Maßstab muß aus ökologischen und ökonomischen Gründen

Chrom in der Oxidationsstufe 0 verwendet werden, was sich durch Erhitzen in siedendem Pyridin<sup>15</sup> oder durch Aufpressen von Kohlenmonoxid<sup>16</sup> unter Bildung von Hexacarbonylchrom erreichen läßt. Kündig et al. machten sich die Methode der Dekomplexierung bei der Synthese des Lythraceae Alkaloides (-)-Lasubin(I) (**7**) zu nutze.<sup>17</sup>



Schlüsselschritte in dieser Reaktionsfolge sind die Erzeugung eines enantiomerenreinen planar chiralen Arylaldehydtricarbonylchrom(0)-Komplexes, eine hoch regio- und diastereoselektive Aza-Diels-Alder Cycloaddition und eine intramolekulare Radikalcyclisierung bei der ein Chinolizidinon-Intermediat **8** entsteht. Dieses wird dann nach Reduktion, Desilylierung und Dekomplexierung in den enantiomerenreinen Naturstoff **7** überführt. Der Dekomplexierungsschritt gelingt hierbei durch nur 30 minütiges Aussetzen mit Licht und Luft in 84 % Ausbeute.

Eine signifikante Eigenschaft der Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe ist der Verlust der  $\sigma$ -Spiegelebene des aromatischen Systems.<sup>18</sup> Prochirale Aromaten werden so durch Anlagerung des Tricarbonylchrom(0)-Fragments zu planar-chiralen Verbindungen.

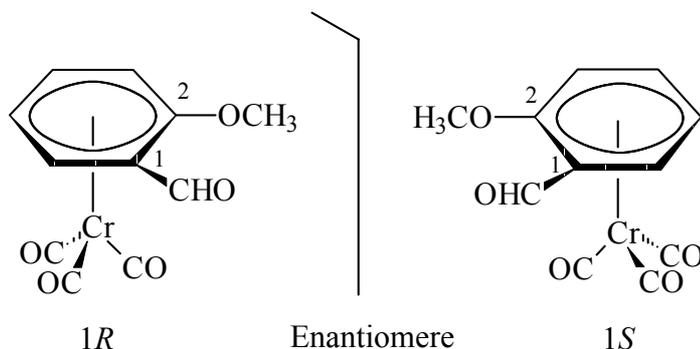
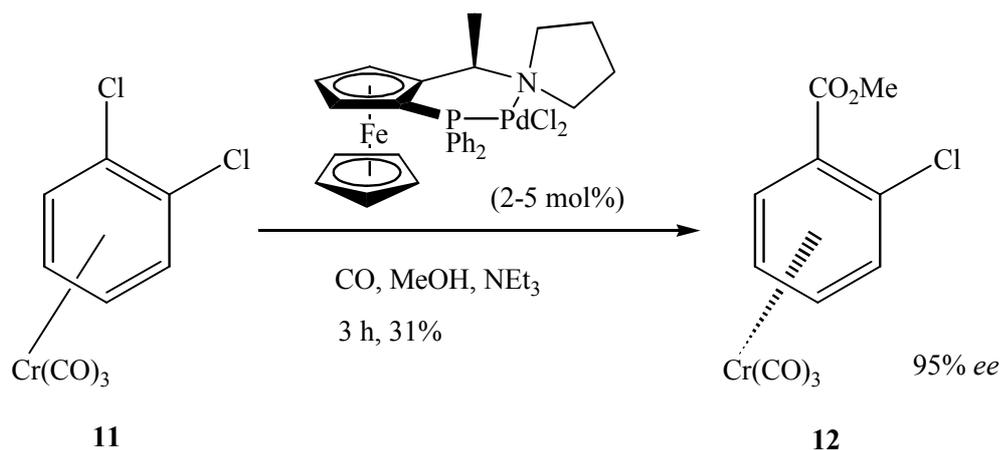


Abb. 2: Planare Chiralität von Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-methoxybenzaldehyd)chrom(0).

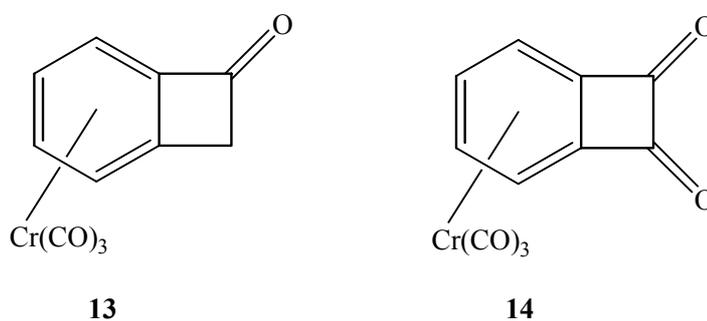
Diese planare Chiralität kann mit Hilfe der erweiterten CIP-Nomenklatur beschrieben werden.<sup>19</sup> Durch gedankliche Verbindung des Chromatoms mit jedem der sechs Ringatome lassen sich die Sequenzregeln eindeutig anwenden. Dabei ist es eindeutig, wenn lediglich die absolute Konfiguration an C-1 angegeben wird.

Die meisten Methoden zur Darstellung enantiomerenreiner planar-chiraler  $\pi$ -Komplexe bedienen sich der klassischen Racematspaltung oder der asymmetrischen Synthese. In einigen wenigen Fällen wurde eine katalytisch-enantioselektive Vorgehensweise beschrieben.<sup>20,21</sup>

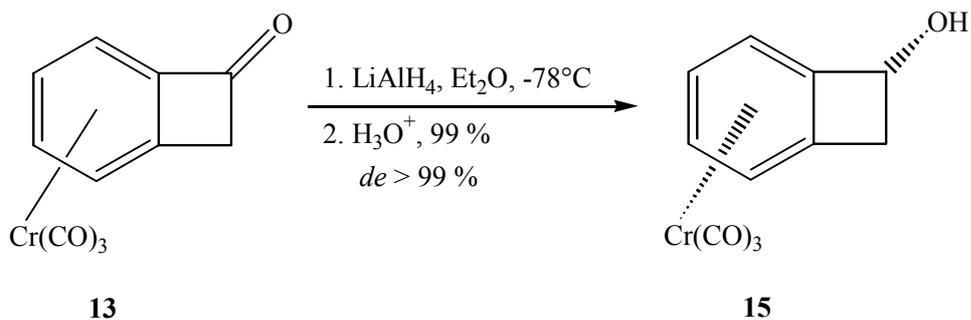
Schmalz et al. beschrieben kürzlich die enantioselektive Methoxycarbonylierung von (1,2-Dichlorbenzol)-tricarbonylchrom(0) (**11**) in hohen Enantiomerenüberschüssen. Die Übertragung der chiralen Information erfolgt durch einen chiralen Ferrocenligand.<sup>22</sup>



Ein aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der Tricarbonylchromkomplexe ist die Chemie der vierringannellierten Arenkomplexe. Wey und Butenschön<sup>23</sup> gelang die Darstellung einer Reihe substituierter ( $\eta^6$ -Benzocyclobuten)tricarbonylchrom(0)-Komplexe, wobei dem 1-Oxo- und dem 1,2-Dioxobenzocyclobuten-Komplex **13** und **14** Schlüsselrollen zukommen.



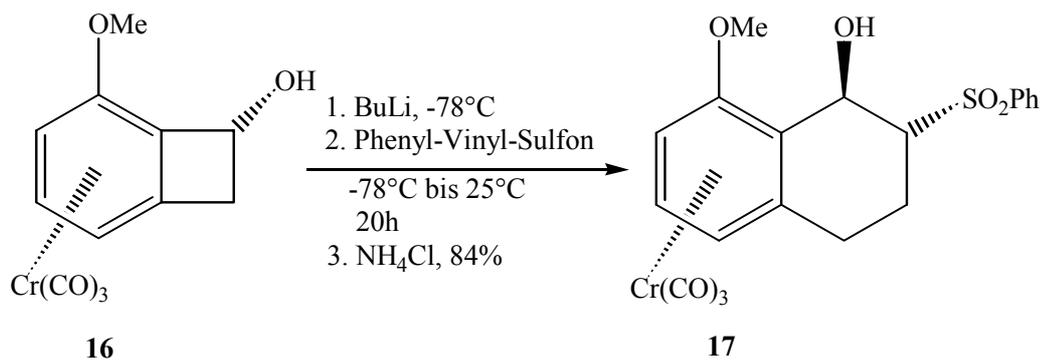
Die hohe Elektrophilie der Ketocarbonylkohlenstoffatome wird durch den Elektronenzug des Tricarbonylchrom(0)-Fragments, der über das gesamte planare und rigide Ligandensystem wirken kann, deutlich verstärkt. Zudem besitzen die Systeme die Tendenz, durch die Addition von Nucleophilen an die Ketocarbonylkohlenstoffatome die hohe Ringspannung abzubauen. Die gesteigerte Reaktivität läßt sich am folgenden Beispiel belegen: **13** wird bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei  $-78^\circ\text{C}$  in Diethylether in 99 % Ausbeute augenblicklich reduziert, was am sofortigen Farbwechsel von orange nach gelb zu verfolgen ist.<sup>23</sup>



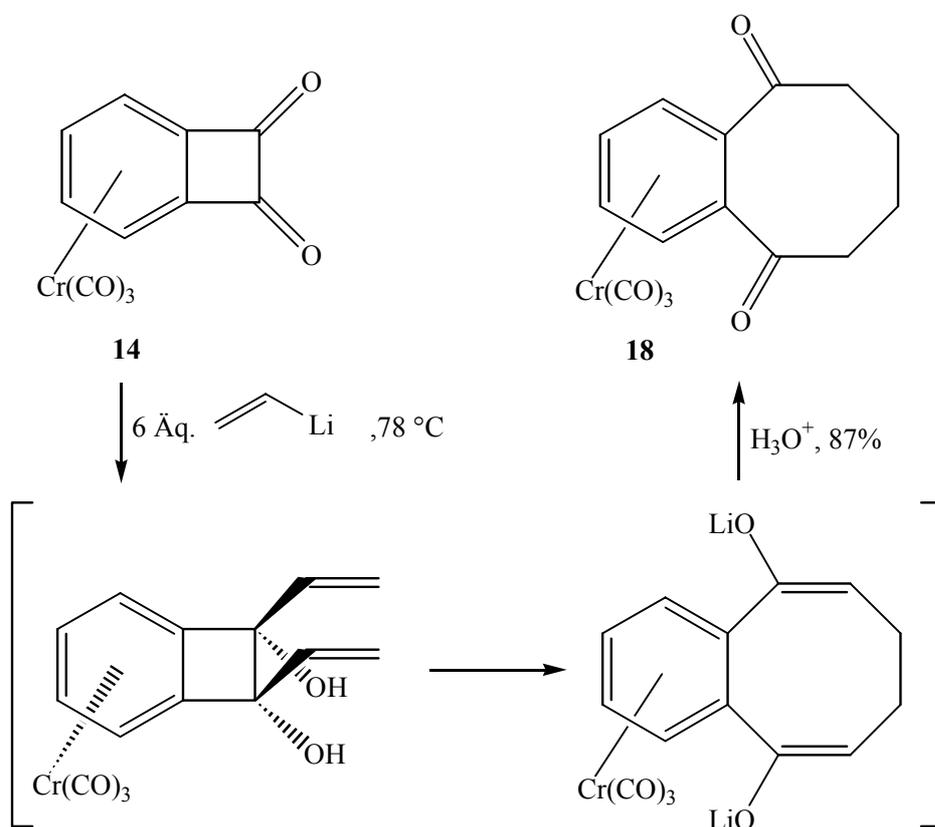
Im Vergleich dazu wird das unkomplexierte 1-Oxobenzocyclobuten in siedendem Diethylether erst innerhalb von 30 min. in 89 % Ausbeute reduziert.<sup>24</sup> Der Elektronenzug des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes wirkt demnach, begünstigt durch die parallele Anordnung der  $\pi$ -Orbitale von Ketogruppe und Arenring über das gesamte rigide Ligandensystem.

Ein sehr interessantes Merkmal der vierringanellierten Arenkomplexe ist die Vierringöffnung unter Bildung eines *ortho*-Chinodimethan-Komplexes, einer reaktiven Zwischenstufe. Diese kann in Gegenwart eines Dienophils in einer [4+2]-Cycloaddition abgefangen werden. An den entsprechenden unkomplexierten Ligandensystemen sind eine Vielzahl von Reaktionen bekannt, bei denen die Vierringöffnung photochemisch oder thermisch initiiert wird.<sup>25</sup>

Substituenten mit Donorcharakter am anellierten Vierring begünstigen eine Ringöffnung. So gelang Wey und Butenschön<sup>26</sup> die Reaktionssequenz aus Vierringöffnung und anschließender [4+2]-Cycloaddition an Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) mit elektronenarmen Dienophilen unter sehr milden Bedingungen. Der am Aren methoxy-substituierte-Komplex **16** reagiert in entsprechender Weise durch Abfangen der reaktiven *ortho*-Chinodimethan-Zwischenstufe und unter Rearomatisierung zum [4+2]-Cycloaddukt. Im Fall der Reaktion mit Phenyl-Vinylsulfon als Dienophilkomponente erhält man den substituierten Tetralin-Komplex **17** in 84 % Ausbeute diastereomerenrein.<sup>27</sup>



Die doppelte Addition von Vinylolithium an **14** lieferte ein besonders interessantes Ergebnis. Butenschön et al.<sup>28</sup> erhielten nicht den erwarteten zweifachen Allylkohol-Komplex, sondern das durch dianionische Oxy-Cope-Umlagerung gebildete Tricarbonyl( $\eta^6$ -benzocycloocten-5,10-dion)chrom(0) (**18**).

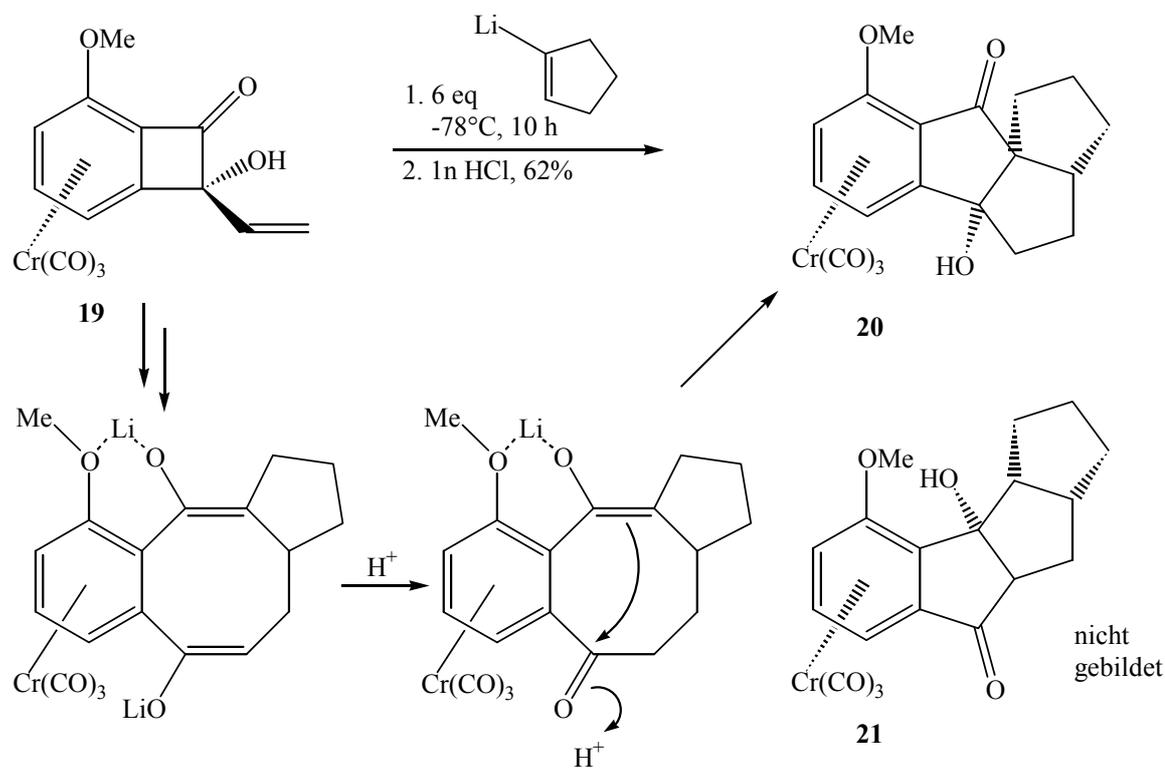


Diese unter sehr milden Bedingungen stattfindende Umlagerung wird am unkomplexierten Ligandensystem von zahlreichen Nebenreaktionen und schlechter Ausbeute begleitet.<sup>29</sup> Als Erklärung läßt sich hier einerseits die günstige synperiplanare Anordnung der Vinylgruppen im Di-endo-diolat und andererseits der Verlust der Ringspannung beim Übergang vom Vier- zum Achtring nennen. Der Einfluß des

Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes auf die Reaktionsfolge ist anschaulich unmittelbar klar. Durch die Erhöhung der Elektrophilie der Ketokohlenstoffatome wird zum einen die zweifache Addition von Vinylolithium begünstigt, zum anderen gelangen die beiden Vinylgruppen nur durch die sterische Abschirmung einer Seite des Ligandensystems diastereoselektiv in die für Cope-Umlagerungen von 1,2-Divinylcyclobutanen wichtige synperiplanare Anordnung.<sup>30</sup>

Eine Übertragung dieser Umlagerung von Vinylolithium-Verbindungen auf Allenyllithium-Verbindungen gelang Voigt mit der zweifachen Addition von 1-Lithio-1-methoxyallen an **14**. Das Achtringprodukt wurde dabei allerdings nicht erhalten, sondern das Produkt einer sich der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung anschließenden diastereoselektiven intramolekularen Aldolreaktion.<sup>31</sup>

Die Einführung einer Methoxygruppe am aromatischen Ring bedingt eine Symmetrierniedrigung. Dies führt bei der Reaktion von **19** mit verschiedenen Nucleophilen zu einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung gefolgt von einer intramolekularen Aldoladdition bei der nur eines der zwei denkbaren Produkte in hoher Ausbeute entsteht.<sup>27</sup>



Dieses Resultat zeigt eindrucksvoll den dirigierenden Einfluß des Methoxysubstituenten, der durch Chelatisierung die selektive Monoprotonierung des Di(enolat)intermediats bedingt.

Benzocyclobutene ermöglichen eine Reihe weiterer interessanter Umlagerungsreaktionen. Die Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung führt ebenso wie die [4+2]-Cycloaddition zu Tetralin-Derivaten.<sup>32</sup>

In der Regel werden dabei vinylsubstituierte Cyclobutene durch Zufuhr thermischer Energie unter Ausnutzung der Ringspannung zur Umlagerung gebracht. Anionisch initiierte Umlagerungen, wie sie im Falle der Tricarbonylchrom-Komplexe stattfinden können, beschränken sich dagegen auf einige wenige Beispiele.<sup>33</sup>

Auf Basis der Arbeiten von Wey,<sup>23</sup> Brands,<sup>34</sup> Voigt<sup>31</sup> und Ziehe<sup>35</sup> soll in dieser Arbeit die Chemie der Tricarbonylchrom-Komplexe des Benzocyclobutenons **13** und -dions **14** weiter vertieft werden, wobei sich verschiedene Schwerpunkte herauskristallisieren lassen.

Besonderes Interesse beansprucht hierbei die Synthese weiterer [4+2]-Cycloaddukte ausgehend vom Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) und in noch stärkerem Maße die mögliche Isolierung des postulierten *ortho*-Chinodimethan-Intermediates am Chrom-Komplex.

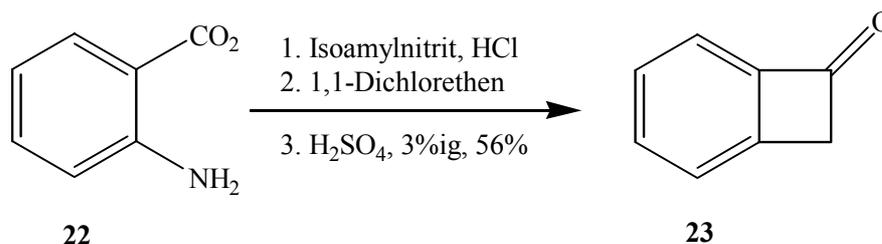
Eine weitere wichtige Fragestellung ergibt sich aus der bemerkenswerten Ringöffnungstendenz der Komplexe **13** und **14** bei nucleophilen Additionsreaktionen. Der Einfluß des Nucleophils auf den distalen bzw. proximalen Bindungsbruch sollte dabei noch eingehender untersucht werden.

Auch die Übertragung am Liganden bekannter Reaktionssequenzen auf die entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexe scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein. Auf diese Art und Weise kann unter Ausnutzung der Eingangs erwähnten elektronischen und sterischen Einflüsse die bekannte Chemie der Komplexe **13** und **14** tiefgreifend erweitert werden.

## B Hauptteil

### 1. Darstellung und Eigenschaften von Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) und Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**)

Die Darstellung des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) beginnt nach Dürr et al.<sup>36</sup> sowie South und Liebeskind<sup>37</sup> mit der Synthese des unkomplexierten Benzocyclobutenons (**23**). Dies geschieht durch Diazotierung von Anthranilsäure (**22**) mit Isoamylnitrit unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlendioxid. Das instabile Arin-Zwischenprodukt reagiert sofort in einer [2+2]-Cycloaddition mit 1,1-Dichlorethen zum 1,1-Dichlorbenzocyclobuten. Nach der Hydrolyse mit 3%iger Schwefelsäure erhält man Benzocyclobutenon (**23**) in 56 % Ausbeute.



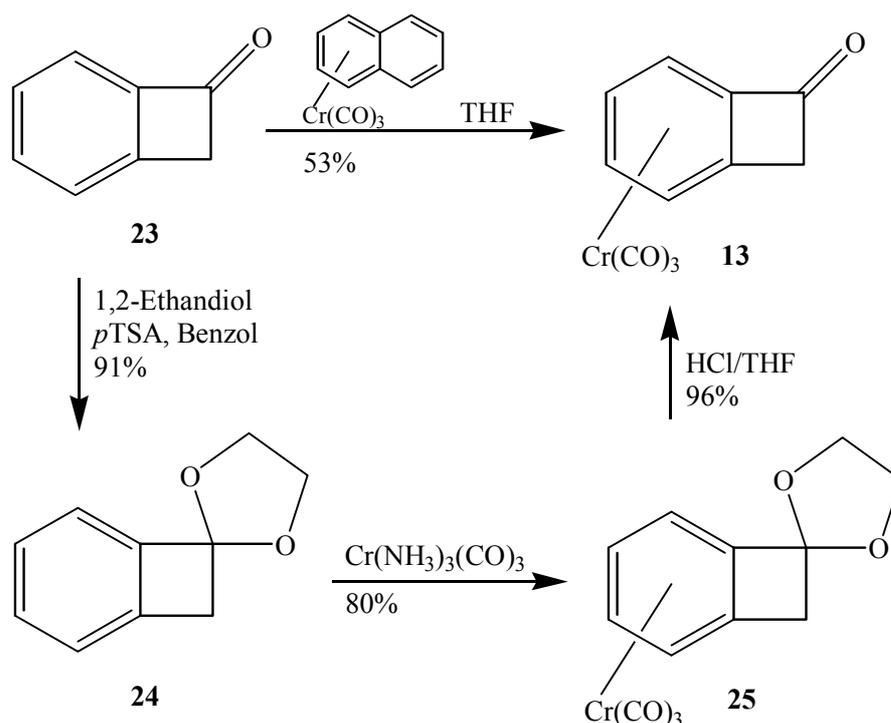
Die Synthese von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht und stetig verbessert. Die Wahl des Komplexierungsreagenzes hängt dabei im allgemeinen von der thermischen Belastbarkeit sowie den elektronischen Verhältnissen des Liganden ab.<sup>38</sup> Einen fördernden Einfluß auf die Komplexierung besitzen elektronenschiebende Gruppen am Aromaten, während sich elektronenarme Aromaten wie **23** nur langsam oder zum Teil gar nicht in die entsprechenden Komplexe überführen lassen.

Eine einfache und gängige Methode besteht in der Umsetzung des freien Arens mit Hexacarbonylchrom(0). Um die dabei benötigten hohen Temperaturen zu erreichen, arbeitet man in Lösungsmitteln wie Dibutylether<sup>39</sup> oder Decalin.<sup>40</sup> Durch Zugabe geringer Mengen Lewis-basischer Cosolvenzien wie THF, Butylacetat oder  $\alpha$ -Picolin läßt sich die Komplexierungstemperatur deutlich erniedrigen und die Ausbeute erhöhen<sup>41</sup>. Für thermisch empfindliche Verbindungen eignen sich

Komplexierungsreagenzien wie Triammintricarbonylchrom(0),<sup>42</sup> Triacetonitril-tricarbonylchrom(0),<sup>43</sup> Tricarbonyltripropionitrilchrom(0), Tricarbonyltripyridin-chrom(0)<sup>44</sup> und Pentacarbonyl(2-picolin)chrom(0),<sup>45</sup> da hier die thermische Abspaltung der Liganden schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abläuft. Während der Triammintricarbonylchrom(0)-Komplex sehr leicht Ammoniak verliert, es entweicht als Gas aus dem Reaktionsgemisch, muß die entsprechende Reaktion mit Komplexen schwerflüchtiger Amine durch Binden der Liganden an Lewissäuren unterstützt werden.<sup>46</sup> Mit Tetracarbonyl( $\eta^4$ -dien)chrom(0)-Komplexen wie Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) oder Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)chrom(0) lassen sich Arene unter wesentlich mildereren Bedingungen komplexieren, als mit Hexacarbonylchrom.<sup>47,48</sup> Eine weitere Methode besteht in der Verwendung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (Kündig-Reagenz), bei der die Übertragung des Chromfragmentes schon bei Temperaturen von 25-70 °C gelingt.<sup>49</sup>

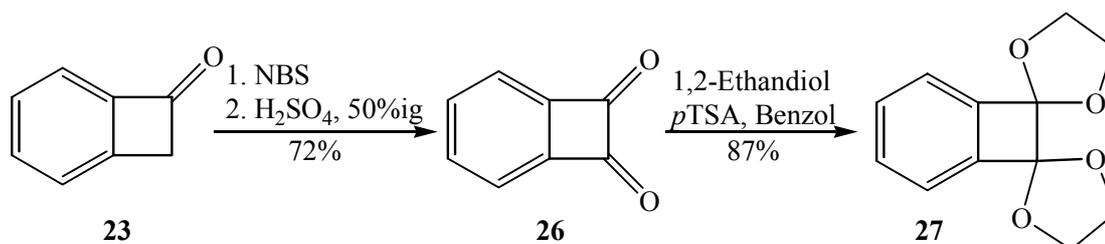
Zur Darstellung des Chromkomplexes des Benzocyclobutenons **13** können nun zwei Wege beschrrieben werden. Da sich Benzocyclobutenon (**23**) mit den üblichen Komplexierungsreagenzien nicht oder nur in geringer Ausbeute komplexieren läßt, beschreibt die Literatur<sup>50</sup> den Umweg über das Acetal **24**, welches durch Umsetzung von Benzocyclobutenon (**23**) mit 1,2-Ethandiol in Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure entsteht.

Die Komplexierung von **24** mit Triammintricarbonylchrom gelingt in 82 % Ausbeute, die chromhaltigen Nebenprodukte dieser Reaktion lassen sich durch mehrtägige Extraktion des Acetalkomplexes mit Petrolether abtrennen. Die Entschützung der Ketofunktion erfolgt unter stark sauren Bedingungen. Sie läßt sich sowohl im Zweiphasensystem mit konzentrierter Salzsäure und Methylenchlorid,<sup>23</sup> als auch im Einphasensystem mit konzentrierter Salzsäure in Tetrahydrofuran<sup>51</sup> durchführen. Man erhält **13** als orangerores, lichtempfindliches Pulver in einer Ausbeute von 96 %.



Die zweite Methode, die innerhalb dieser Arbeit Anwendung fand, besteht in der Verwendung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (Kündig-Reagenz) als Komplexierungsreagenz.<sup>52</sup> Hiermit gelingt trotz des starken Elektronenzuges der Carbonylfunktion die direkte Komplexierung des Benzocyclobutenons (**23**) in siedendem THF in einem dickwandigen Schlenkrohr innerhalb von 30 min in 53 % Ausbeute. Dieser Weg eignet sich besonders für die Darstellung kleinerer Mengen (< 1 g) von Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**), da trotz der geringeren Ausbeute die Zeitersparnis in diesem Fall von entscheidendem Vorteil ist.

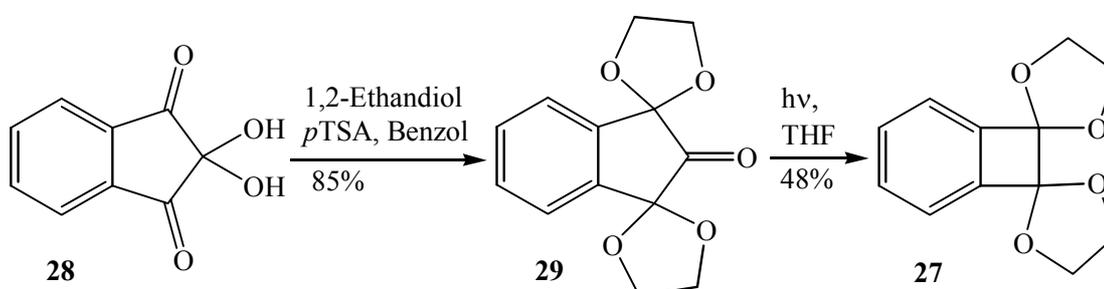
Zur Synthese des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) wird die  $\alpha$ -Position in **23** mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan radikalisch bromiert. Die Hydrolyse des erzeugten geminalen Dibromides mit halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 100 °C führt nach wässriger extraktiver Aufarbeitung und Säulenfiltration zu 1,2-Dioxobenzocyclobuten **26** in Form blaßgelber Kristalle.<sup>53</sup>



In diesem Fall ist das Aren so elektronenarm, daß eine direkte Komplexierung von **26** mittels Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (Kündig-Reagenz) nicht bzw. nur in sehr geringer Ausbeute (< 5 %) zum Erfolg führt.

Daher wird zur Synthese von **14** das Diketon **26** mit 1,2-Ethandiol in das entsprechende zweifache Acetal **27** überführt,<sup>54</sup> das sich durch Umkristallisation in einem Essigester/Petrolether-Gemisch reinigen läßt und in Form farbloser Kristalle ausfällt.

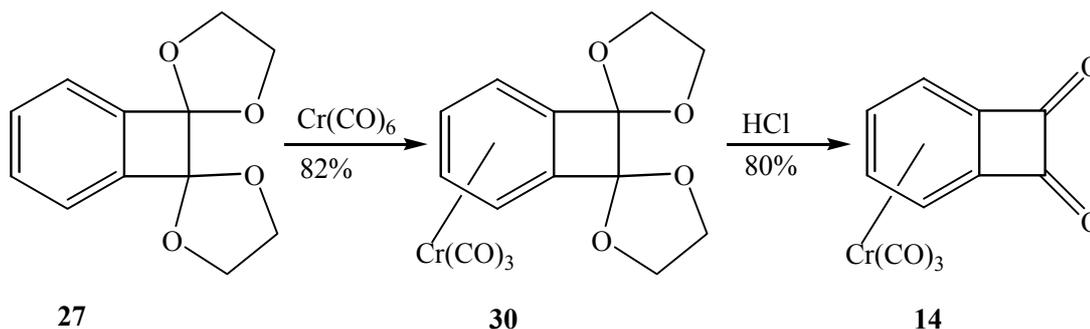
Butenschön und Leinweber fanden kürzlich einen neuen Darstellungsweg zur Synthese von **27**, der einige Vorteile bietet. Dabei wird käufliches Ninhydrin (**28**) mit 1,2-Ethandiol selektiv in das 1,3-Bis(ethylendioxy)-2-indanon (**29**) überführt und anschließend photochemisch decarbonyliert.<sup>55</sup>



Neben der deutlich höheren Effizienz im Vergleich zum bisher beschrittenen Syntheseweg zu **27** zeichnet sich die neue Synthese durch die Verwendung kommerziell erhältlicher Grundchemikalien aus. Zudem kann gegenüber der Liebeskind-Synthese<sup>37</sup> von **27** auf die Verwendung toxischer, chlorierter Lösungsmittel bzw. Reagenzien und die Synthese des explosiven Diazoniumsalzes verzichtet werden.

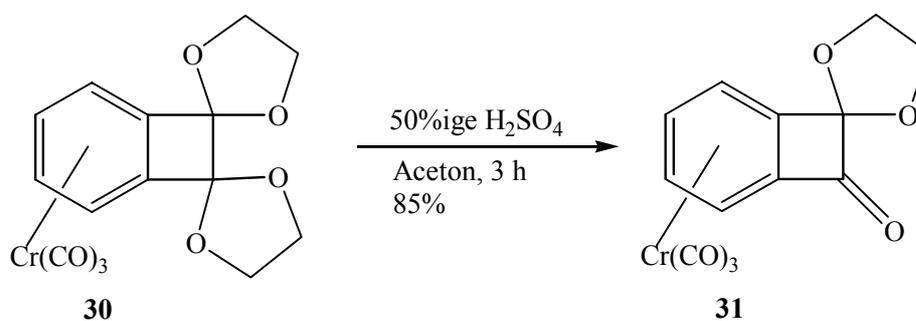
Die Komplexierung erfolgt in diesem Fall mit Hexacarbonylchrom in einem Dibutylether/Tetrahydrofuran-Gemisch (10:1) und führt in 82 % Ausbeute zum Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-bis(ethylendioxy)benzocyclobuten]chrom(0) (**30**). Der Acetal-komplex **30** fällt als gelbes, mäßig luftempfindliches Pulver an. Die Acetalspaltung

erfolgt im Zweiphasensystem mit konz. Salzsäure.<sup>56</sup> Nach vollständiger Reaktion entsteht in DCM eine tiefrote Suspension. Durch wässrige extractive Aufarbeitung kann **14** nach anschließender Kristallisation aus Diethylether in 80 % Ausbeute als dunkelroter Feststoff erhalten werden. In kristalliner Form und unter Lichtausschluß ist Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) an der Luft über Monate, unter Argon über Jahre lagerfähig.



### 1.1 Darstellung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethylenedioxy)-1-oxobenzocyclobuten]chrom(0) (**31**)

Die erste Darstellung des in guten Ausbeuten isolierbaren Monoacetals des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) gelingt durch die Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-bis(ethylenedioxy)benzocyclobuten)chrom(0) (**30**) mit 50%iger Schwefelsäure in Aceton. Das in 85 % Ausbeute isolierte Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethylenedioxy)-1-oxobenzocyclobuten]chrom(0) (**31**) liegt als helloranger, feinpulvriger Feststoff vor, der nicht luftstabil ist. Bereits nach 24 h an der Luft ist eine sichtbare Zersetzung [Grünfärbung durch Chrom(III)] feststellbar.



Für die einfache Entschützung von **30** ist eine Reaktionszeit von drei Stunden ausreichend. Längere Reaktionszeiten sowie die Verwendung anderer Säuren führen nicht zu einer vermehrten Produktbildung, sondern nur zum Auftreten eines höheren Anteils des Benzocyclobutendion-Komplexes **14**.

Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution von **31**. Die Zerfallsreihe im Massenspektrum, in der ausgehend vom  $M^+$ -Peak  $m/z = 312$  dreimal Kohlenmonoxid abgespalten wird, sowie die starken Chrom-Carbonylbanden und die Vierringketonschwingung im IR-Spektrum weisen auf **31** hin. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den Acetal-Signalen das erwartete ABCD-System im Bereich  $\delta = 5-6$  für die Protonen des komplexierten Arensystems. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Signalen der beiden Acetalkohlenstoffatome bei  $\delta = 67.2$  und  $\delta = 67.3$  sowie des Ketocarbonylkohlenstoffatoms bei  $\delta = 190.0$ .

## 1.2 Ringöffnungstendenzen bei nucleophilen Additionen an **13** und **14**

Nucleophile Additionsreaktionen an **13** und **14** sind bereits mehrfach untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, daß sowohl Temperatur, Reaktionsdauer sowie die chemischen Eigenschaften der verwendeten Nucleophile Einfluß auf die Produktzusammensetzung ausüben. Einige unerwartete proximale Vierringöffnungen wurden bereits von Butenschön<sup>57</sup> beschrieben. Dort wurde versucht, durch Deprotonierung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-*exo*-(5-hexenyl)-1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten]chrom(0) eine distale Vierringöffnung unter Bildung eines *ortho*-Chinodimethans mit anschließender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition zu erzielen. Hier erhielt man jedoch nur das Produkt einer proximalen Vierringöffnung. Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei der Reaktion von **13** und **14** mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Nucleophilen gemacht, bei der die unerwarteten proximalen Öffnungsprodukte isoliert wurden. Zur Deutung dieser Befunde kann ein Gleichgewicht mehrerer negativ geladener Spezies in Betracht gezogen werden.

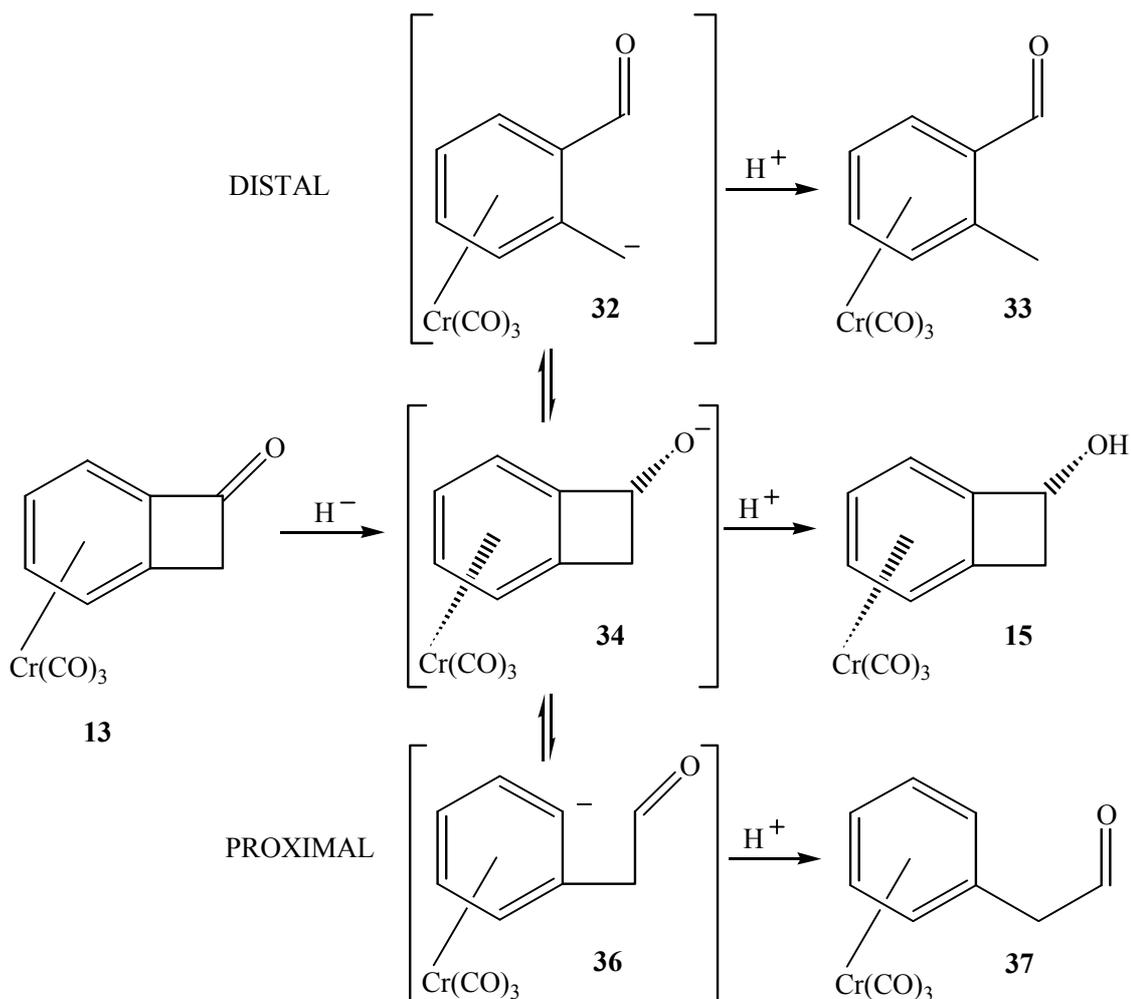


Abb.3: Proximale und distale Vierringöffnung bei Hydridaddition an **13**

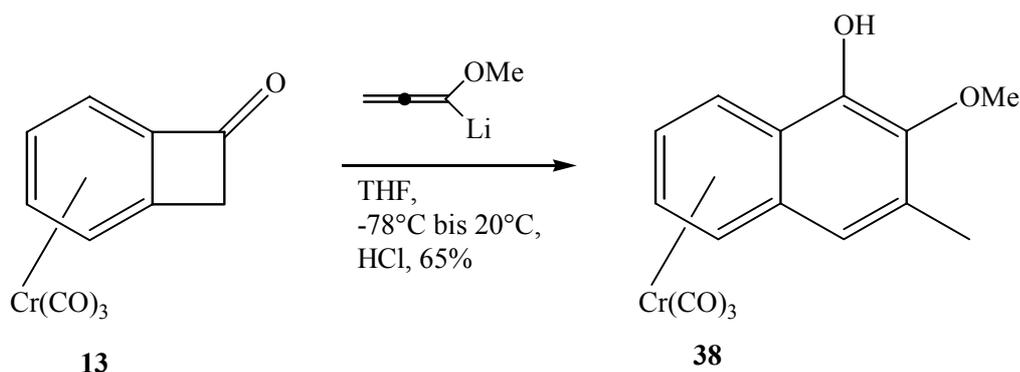
Nach dem Angriff eines Nucleophils bei tiefer Temperatur bildet sich zunächst das negativ geladene Alkoholat **34**. Die anschließende Hydrolyse bei tiefer Temperatur führt ausschließlich zum Alkohol-Komplex **15**. Bei Erhöhung der Temperatur bilden sich Gleichgewichte mehrerer Spezies aus. Die negative Ladung kann nun nicht nur am Sauerstoffatom, sondern auch - begünstigt durch die Acceptorwirkung des Tricarbonylchrom-Fragmentes - am Aromaten (**36**) oder in benzyli-scher Position (**32**) stabilisiert werden. Die Lage des Gleichgewichtes hängt dabei in entscheidendem Maße von der Temperatur<sup>58</sup> und der Art des Gegenkations ab.<sup>59</sup>

## 2. Versuche zur Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung an substituierten Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxy-1-*exo*-vinylbenzocyclobuten)chrom(0)-Komplexen

Aufgrund ihrer distalen oder auch proximalen Ringöffnung ermöglichen Benzocyclobuten-Derivate eine Vielzahl von Folgereaktionen. Von besonderem Interesse sind dabei Ringerweiterungsreaktionen zu Tetralin-Derivaten, die durch distale Vierringöffnung zustande kommen. Die für die Ringerweiterung um zwei Kohlenstoffatome benötigten C<sub>2</sub>-Synthesebausteine können sowohl durch inter- als auch durch intramolekulare Reaktionen eingefügt werden.

Einen Spezialfall der intramolekularen Ringerweiterung stellt die 1-Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung dar. Sie verläuft in der Regel thermisch in siedendem Toluol, Xylol oder Decalin.<sup>32</sup> In der Literatur sind nur wenige Beispiele Alkoxyanion-beschleunigter Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerungen beschrieben.<sup>33</sup>

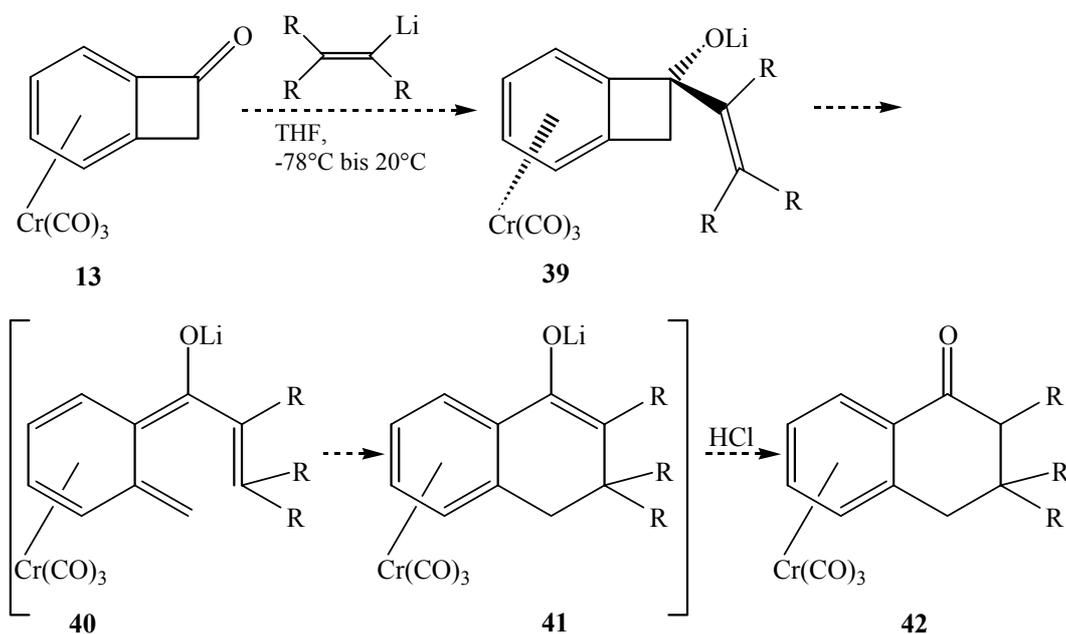
An den Chromaren-Komplexen sind bislang erst zwei Beispiele bekannt. In einem Fall konnte Ziehe bei der Addition von 1-Lithio-1-methoxyallen an **13** den Naphtholkomplex **38** generieren, welcher durch Umlagerung und anschließende Isomerisierung entsteht.<sup>60</sup>



Eine Übertragung der thermisch initiierten Vinylcyclobuten-Umlagerung auf die Tricarbonylchrom-Komplexe dürfte sich aufgrund der thermischen Instabilität der Komplexe als schwierig erweisen. Ähnlich zur Ringöffnung und [4+2]-Cycloaddition führte erst - von einer Ausnahme abgesehen<sup>61</sup> - eine alkoxy-anionisch beschleunigte Reaktionsführung zum Erfolg. Die Übertragung dieses Konzeptes auf die Chromaren-

Komplexe sollte bei vinylsubstituierten Hydroxybenzocyclobuten-Komplexen zu den entsprechenden Tetralon-Komplexen führen.

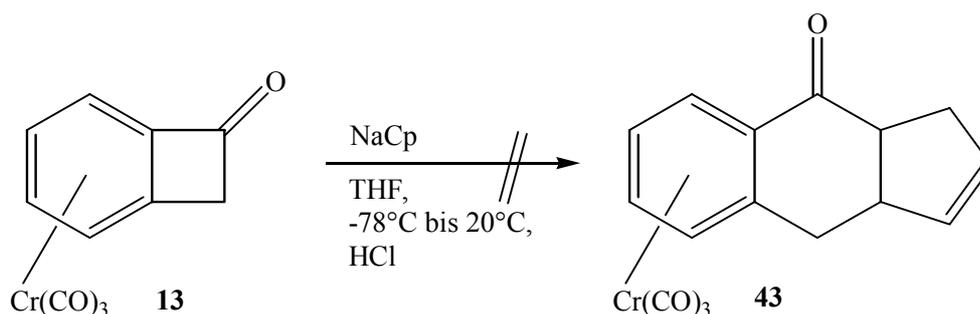
Wird das nach der Addition sich zunächst bildende Lithiumalkoholat **39** erwärmt, verschiebt sich das beschriebene Gleichgewicht in Richtung der distalen oder proximalen Ringöffnungsprodukte. Die Bildung eines reaktiven *ortho*-Chinodimethans **40** und eine sich anschließende Cyclisierung unter Rearomatisierung führt zu den entsprechenden Tetralonderivaten **42**.



Aufbauend auf den Ergebnissen und Erkenntnissen von Ziehe, Bartels<sup>62</sup> und Clausen<sup>63</sup> sollten in diesem Sinne eine Reihe von lithiierten Vinylderivaten hinsichtlich einer stattfindenden Addition und nachfolgender Vinylcyclobuten-Umlagerung getestet werden. Hierbei sind vor allem aromatische Systeme von hohem Interesse, da diese in einem Schritt einen leichten Zugang zu polycyclischen hochfunktionalisierten Molekülen bieten.

## 2.1 Umsetzung von **13** mit Natriumcyclopentadienid

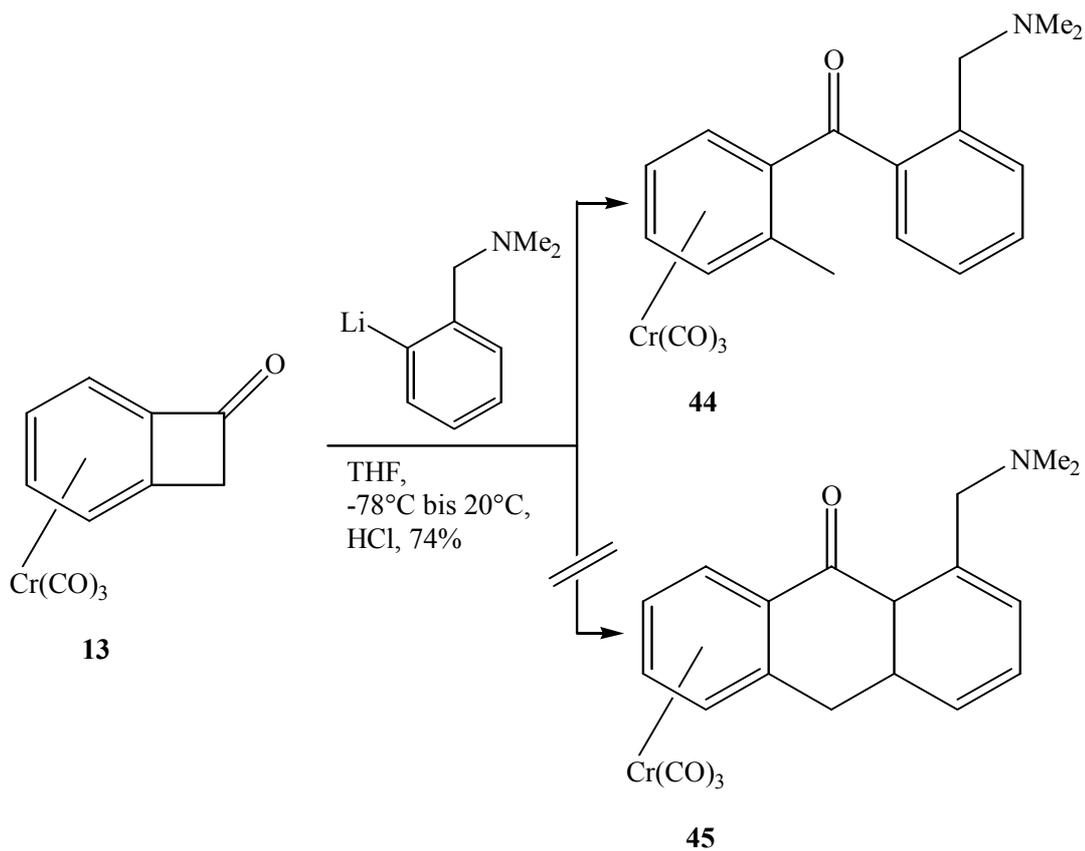
Als Einstieg in die Chemie der Vinylcyclobuten-Umlagerung wird NaCp mit **13** zur Reaktion gebracht. Dabei erhält man nach der Aufarbeitung ein Produktgemisch, welches säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Bildung verschiedener Additionsprodukte, die aber nicht auf das Entstehen eines Umlagerungsproduktes hinweisen.



Das Problem könnte in diesem Fall in der fehlenden Selektivität der Cp-Addition liegen, wobei die Lage der resultierenden Cyclopentadien-Doppelbindungen zufällig verteilt ist. Weiterhin müßte bei einer erfolgreichen Umlagerung die Resonanzenergie des Aromaten aufgebracht werden. Zusätzlich besteht auch die Möglichkeit einer sich an die Ringöffnung anschließende Doppeladdition an **13**, worauf im folgenden noch eingegangen wird.

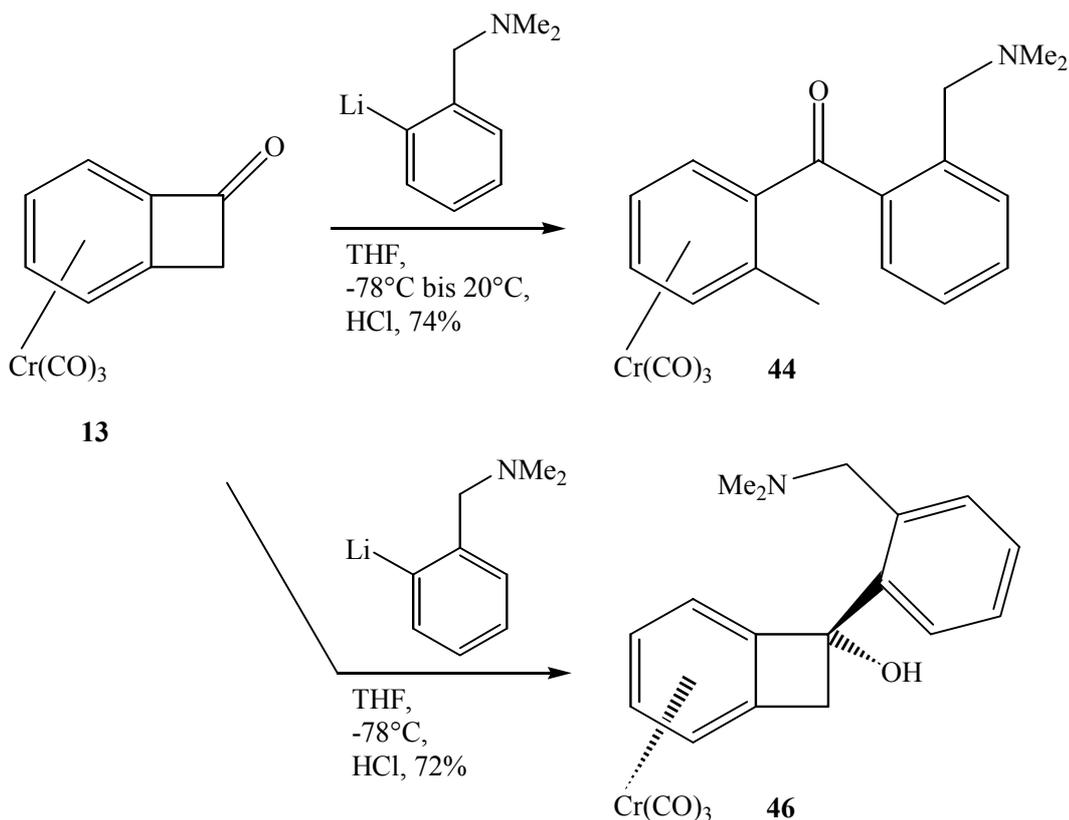
## 2.2 Umsetzung von **13** mit (*o*-Lithiobenzyl)dimethylamin

Die Addition von lithiiertem Benzyl dimethylamin an **13** bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließendes Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  führt nicht zum Produkt einer Vinylcyclobuten-Umlagerung, sondern es wird das Ergebnis einer distalen Ringöffnung beobachtet. Man erhält **44** in 74 % Ausbeute als oranges Öl.



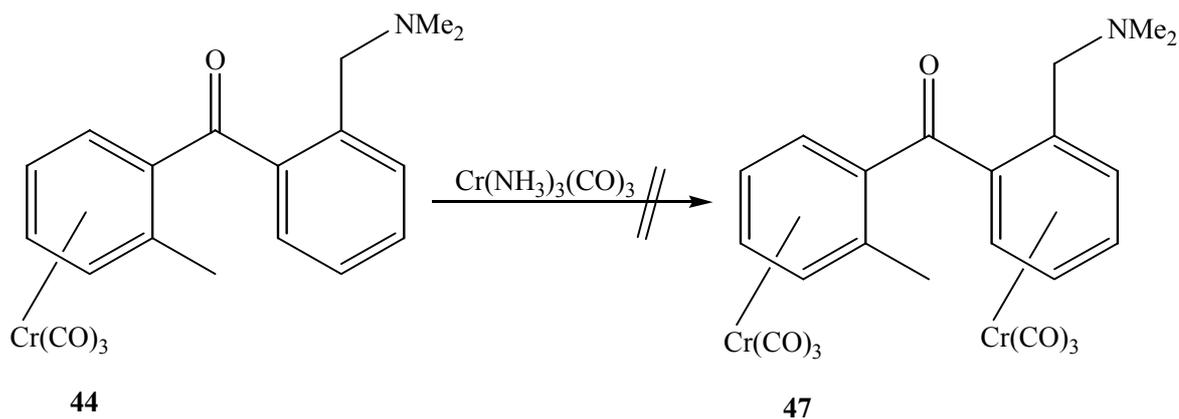
Die erhaltenen spektroskopischen Daten belegen die angenommene Konstitution von **44**. Im IR-Spektrum wird die charakteristische Ketonabsorption bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Methylengruppe an C-3 ein Singulett bei  $\delta = 2.50$  liefert. Die Protonen des komplexierten Aromaten treten als ein ABCD-System bei  $\delta = 5.4$  bis  $\delta = 5.92$  in Resonanz.

Wird dagegen bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  hydrolysiert, beobachtet man wie in der Literatur beschrieben keine Ringöffnung sondern die Bildung des Additionsproduktes **46**. Die Verbindung fällt als gelber Feststoff in 72 % Ausbeute an.



Die Verbindungen **44** und **46** sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Auch im vorliegenden Fall scheint die Tendenz des Benzyl dimethylamin-Fragments die Aromatizität beizubehalten stärker zu sein als die Neigung zur Bildung des erwarteten Dihydroanthracenon-Derivates **45**.

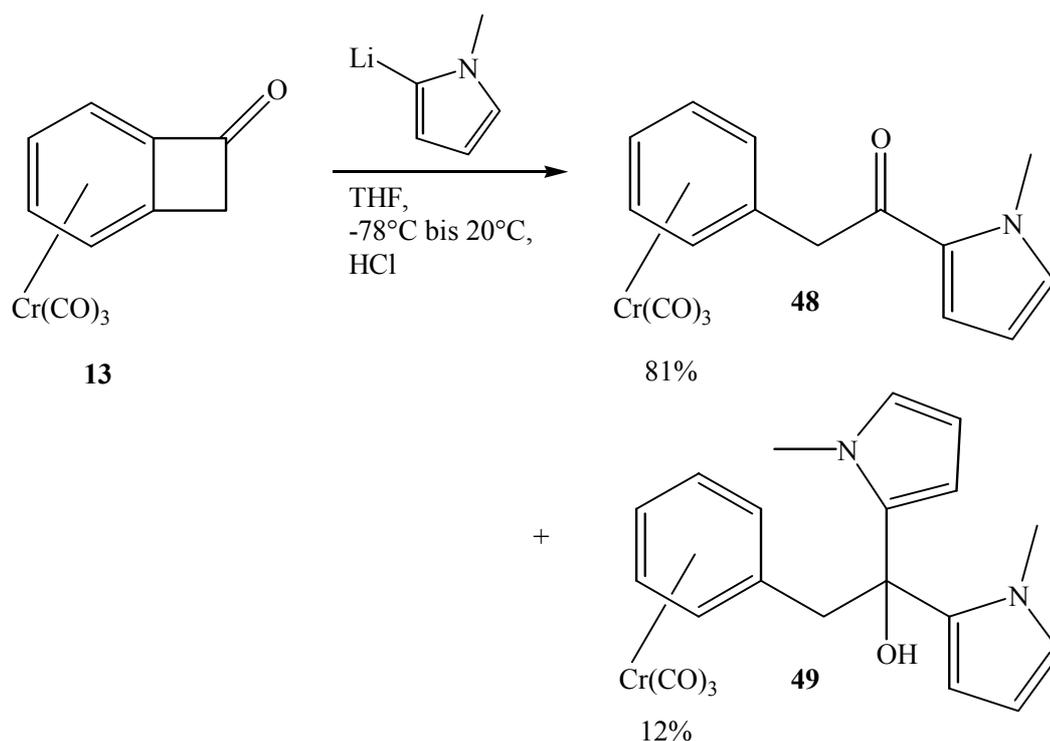
Das gebildete **44** stellt den Vorläufer eines Bis(tricarbonylchrom)komplexes **47** dar, welcher hinsichtlich einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den beiden Chromatomen auch in Bezug auf cyclovoltammetrische Messungen ein gewisses Interesse beansprucht. In dieser Verbindung scheint eine solche Metall-Metall-Interaktion aufgrund der sp<sup>2</sup>-verbrückten komplexierten aromatischen Systeme durchaus möglich zu sein. Aus diesem Grund wird **44** unter Standardkomplexierungsbedingungen mit Triamin-tricarbonylchrom zur Reaktion gebracht. Eine Komplexierung des Arens kann nicht beobachtet werden, es wird nur Startmaterial sowie Ligand zurückerhalten. Dies steht mit der häufig gemachten Erfahrung in Einklang, daß eine zweifache Komplexierung zweier Arene in einem Molekül sich meist als schwierig erweist.



### 2.3 Umsetzung von **13** mit 2-Lithio-*N*-methylpyrrol

Die Umsetzung von **13** mit 2-Lithio-*N*-methylpyrrol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  liefert erstaunlicherweise weder das 1-Vinylcyclobuten-Umlagerungsprodukt, noch das Produkt einer distalen Ringöffnung.

Nach der Reinigung des Reaktionsgemisches konnten zum einen das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanon]chrom(0) (**48**) als oranger Feststoff erhalten werden. Zum anderen wurde nach mehrmaliger Umkristallisation das doppelte Additions- und distale Ringöffnungsprodukt Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,1-bis-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanol]chrom(0) (**49**) in Form gelber Kristalle isoliert und analysiert.



Die erhaltenen Spektren bestätigen die angenommene Konstitution von **48**, denn im IR-Spektrum erkennt man eine Ketonsschwingung bei  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben dem Singulett für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 3.9$  ein Multiplett für die fünf hochfeldverschobenen Protonen des komplexierten Aromaten bei  $\delta = 5.66$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird für das Ketonkohlenstoffatom ein Signal bei  $\delta = 185.5$  beobachtet, und das Massenspektrum liefert den Molekülionenpeak  $m/z = 335$  und das charakteristische Fragmentierungsmuster mit dem schrittweisen Verlust der CO-Liganden.

Aus einer Pentan/Diäthylether-Mischung (2:1) lassen sich von **49** bei  $-28^\circ\text{C}$  innerhalb von vier Monaten Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

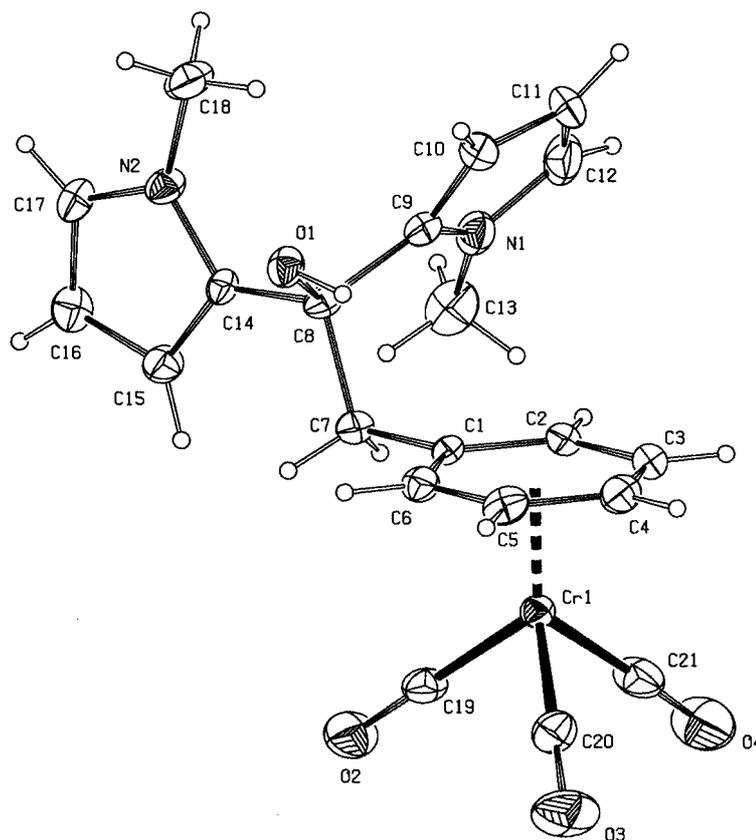


Abb.4: Struktur des Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,1-bis-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanol]chrom(0) (**49**)

C1-C7	1.507(10)	C10-C11	1.397(14)	N1-C9	1.363(10)
C4-C5	1.394(12)	C15-C16	1.402(11)	N1-C13	1.468(12)
C7-C8	1.540(9)	Cr-C19	1.796(9)	N2-C14	1.375(8)
C8-C14	1.489(10)	Cr-C4	2.218(8)	N2-C18	1.454(10)
C8-C9	1.515(11)	O1-C8	1.442(8)		

Tab.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **49** im Kristall

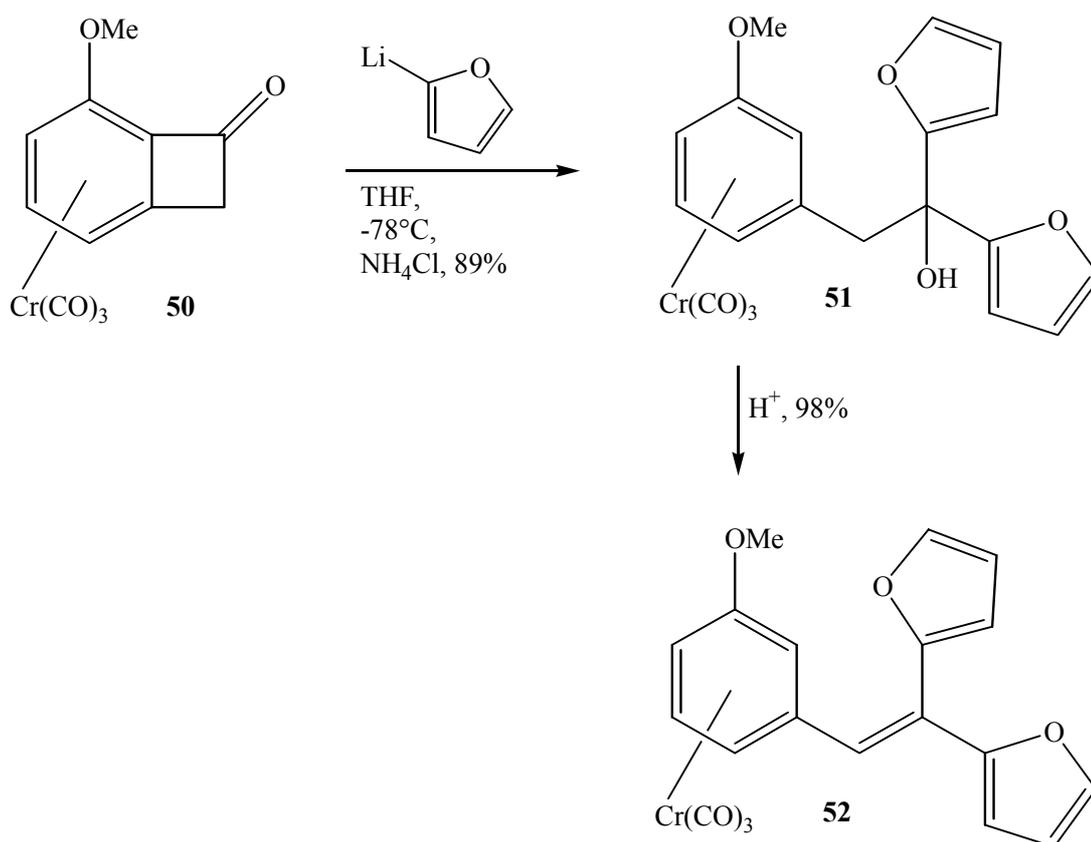
C4-Cr-C1	78.7(3)	C3-C4-Cr1	71.9(4)	O1-C8-C7	107.7(6)
C17-N2-C14	109.9(6)	C1-C7-C8	112.6(6)	N2-C14-C15	105.5(6)
C2-C1-C6	118.2(7)				

Tab.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **49** im Kristall

Das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,1-bis-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanol]chrom(0) (**49**) kristallisiert in der triclinen Raumgruppe P-1 mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die synthetisierten Tricarbonylchrom-Komplexe **48** und **49** finden in der Literatur bisher keine Erwähnung und sind das Produkt einer unerwarteten proximalen Vierringöffnung. Diese Art der Ringöffnung wurde bisher vor allem bei der Addition von Hetero-Atom-Nucleophilen an **13** und **14** beobachtet.<sup>57</sup>

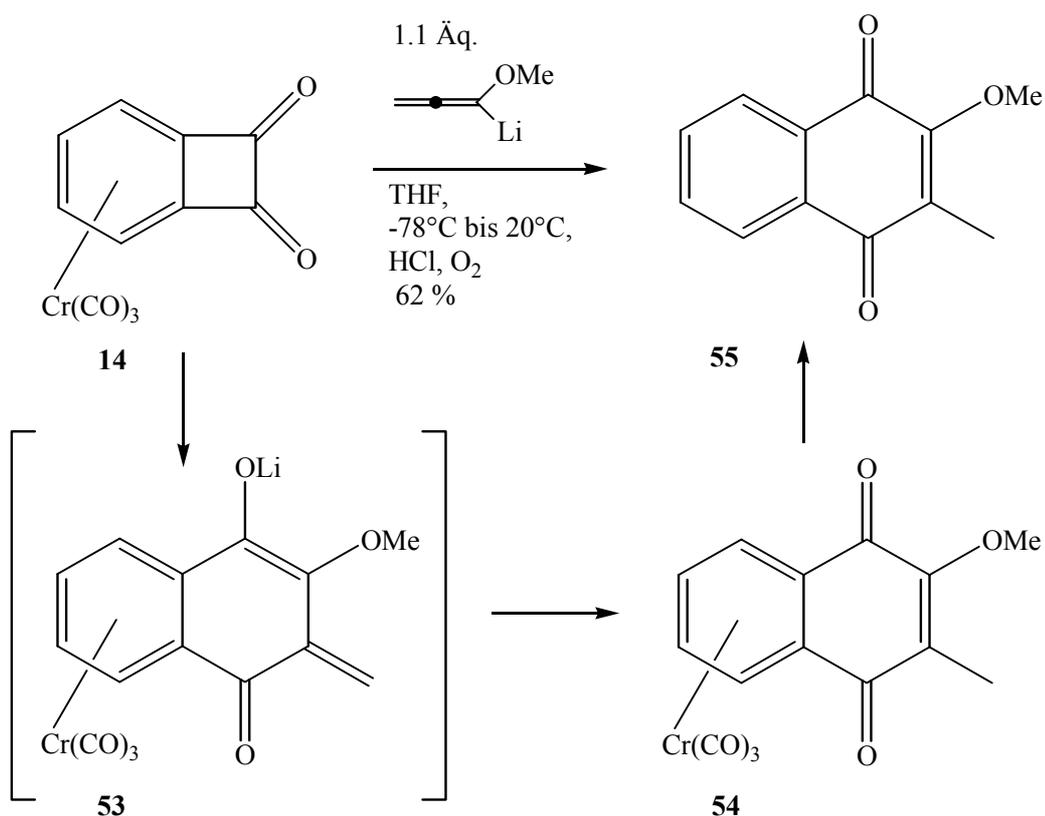
Ein ähnlicher Fall einer zweifachen Addition an **13** wurde bereits von Dongol beschrieben.<sup>27</sup> Er erhielt bei der Reaktion von **50** mit lithiiertem Furan unter anderem das doppelte Additionsprodukt **51**, welches sich durch Eliminierung sehr leicht in das Styrol-Derivat **52** umwandeln läßt.



## 2.4 Umsetzung von 14 mit 1-Lithio-1-methoxyallen

Die Verwendung des lithiierten Methoxyallens war bei der Reaktion mit Komplex **13** wie erwähnt erfolgreich verlaufen und hatte zur Bildung von **38** geführt. Daher wird dieses hochreaktive Nucleophil mit dem Benzocyclobutendion-Komplex **14** umgesetzt. In diesem Versuch wird nach der Addition an **14** nach langsamen Erwärmen wie bereits zuvor bei 20°C hydrolysiert. Man erhält einen tiefroten Rückstand, der aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit nicht spektroskopisch untersucht werden kann. Durch das Einwirken von Licht und Luftsauerstoff kann er jedoch fast quantitativ dekomplexiert werden, und man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das 2-Methoxy-3-methyl-[1,4]naphthochinon (**55**).

Es handelt sich dabei um das Produkt einer anionischen Vinyl-Cyclobuten-Umlagerung, welches durch Isomerisierung von **53** direkt das Naphthochinon-Derivat **54** bildet, das dann zu **55** oxidativ dekomplexiert wird.



Durch Spektrenvergleich kann die Verbindung **55** zweifelsfrei identifiziert werden.<sup>64</sup> Das Naphthochinon **55** birgt ein hohes synthetisches Potential und beansprucht

Interesse, denn es hat in biologischen Tests bereits eine Inhibitoraktivität gegen die *Reverse Transcriptase* des *avian myxoblastosis Virus* gezeigt.<sup>65</sup>

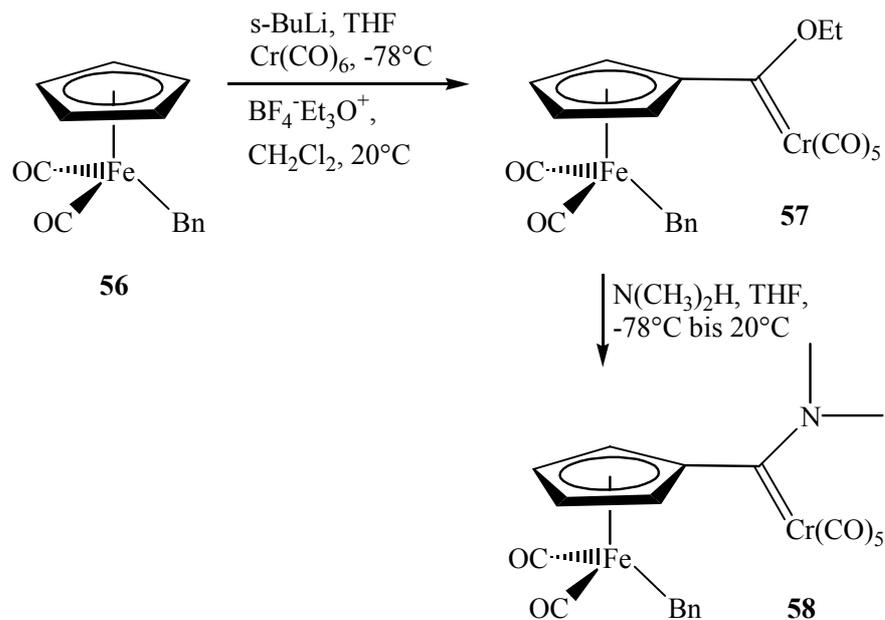
Weitere Versuche zur vollständigen Charakterisierung und Isolierung des Tricarbonylchrom-Komplexes **54** schlugen bislang fehl. Ein Erklärungsversuch für die hohe Instabilität von **54** geht davon aus, daß der entstehende Naphthochinon-Komplex schon für sich ein starkes Oxidationsmittel darstellt und es so zur einer Autodekomplexierung kommen könnte, die in hohen Ausbeuten den Liganden **55** liefert.

Bei der anionisch induzierten Ringöffnung des Benzocyclobutenol-Komplexes zum *ortho*-Chinodimethan hat sich gezeigt, daß sich ein Abfang des reaktiven Diens in [4+2]-Cycloadditionen auf die reaktiven acceptorsubstituierten Dienophile beschränkt.<sup>[20a]</sup> Ein ähnlicher Sachverhalt wird bei der Vinylcyclobuten-Umlagerung beobachtet, denn nur die Verwendung des reaktiven Methoxyallens führt zum Erfolg.

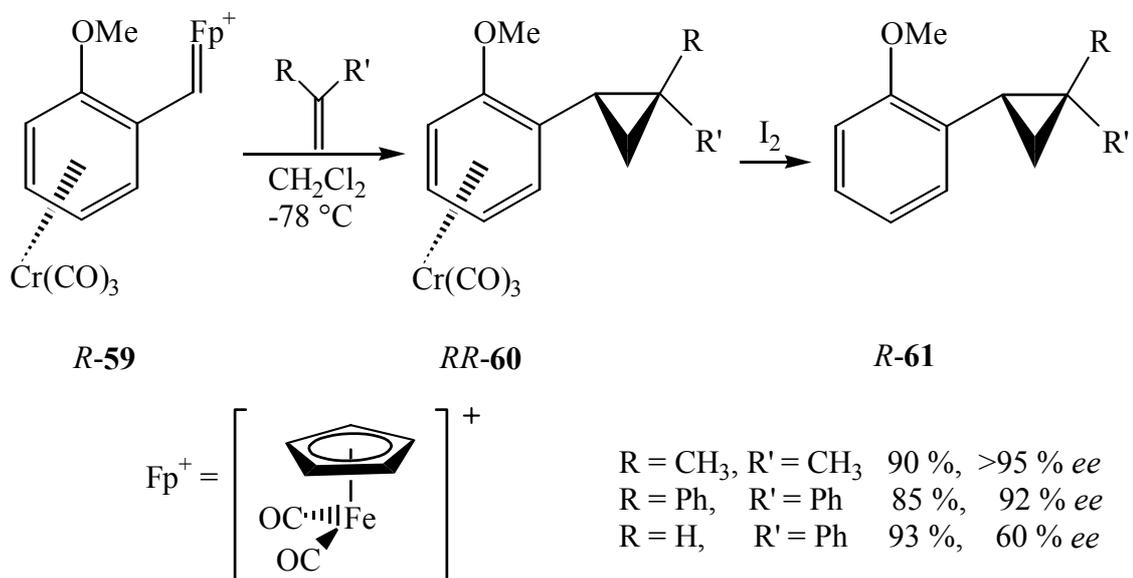
### **3. Darstellung bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe durch nucleophile Addition an **13** und **14****

Übergangsmetallkomplexe mit mehr als einem Metallatom haben unter anderem wegen möglicher intermetallischer Wechselwirkungen Bedeutung. Dabei sind sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der bimetallischen Komplexe von hohem Interesse.

Butenschön et al.<sup>66</sup> kombinierten die intensiv erforschten Verbindungsklassen der Halbsandwich-Komplexe und der Fischer-Carbene. Sie generierten die ersten Halbsandwich-Cyclopentadienyl-Komplexe des Eisens, bei denen am Cyclopentadienring ein Carben-Komplex gebunden ist. Die Umsetzung von **56** mit *s*-BuLi und Chromhexacarbonyl führt zum entsprechenden Produkt **57**. Eine anschließende Reaktion mit Aminen öffnet den Zugang zur bislang weniger untersuchten Substanzklasse der Aminocarbenkomplexe.<sup>67</sup>



Eine anderen bimetalischen Carbenkomplex verwendeten Hossain et al.<sup>68</sup> in einer enantio- und diastereoselektiven Cyclopropan synthese.

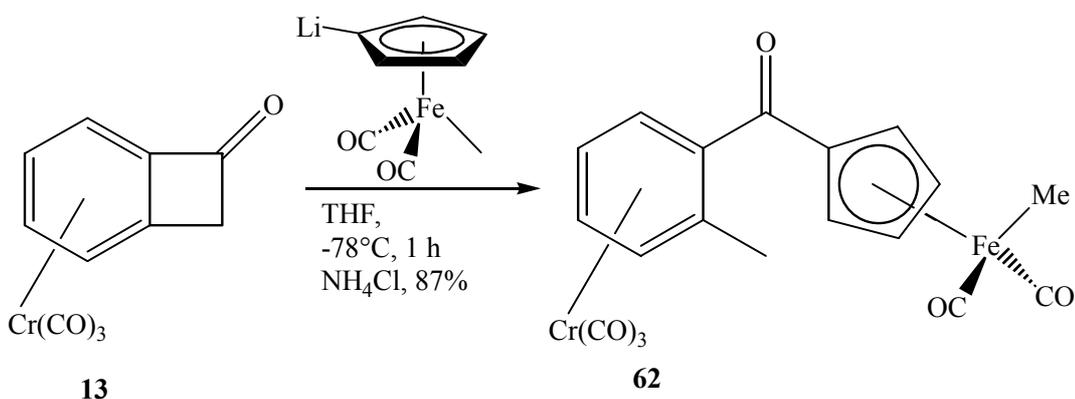


Das bimetalliche, planar chirale Kation **59** reagiert mit verschiedenen terminalen Alkenen bei niedrigen Temperaturen zum entsprechenden Cyclopropanderivat **60**. Die Übertragung der chiralen Information gelingt durch den sterischen Einfluß des Tricarbonylchrom-Fragments, welches eine Seite des Arens völlig abschirmt. Nach der

Dekomplexierung erhält man in guten Ausbeuten und hohen Enantiomerenüberschüssen die Produkte **61**.

### 3.1 Umsetzung von **13** mit lithiierten Cyclopentadienyldicarbonylisen-Komplexen

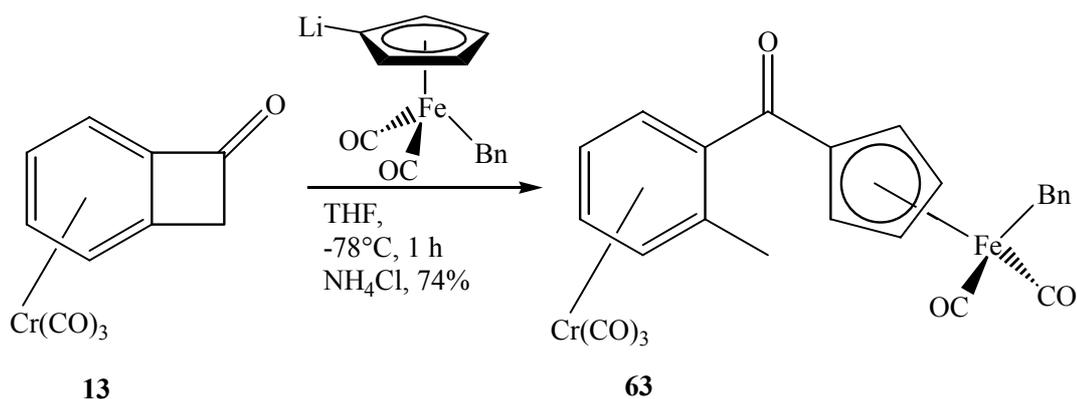
Durch die Deprotonierung des Cyclopentadienringes des Eisenkomplexes mit *s*-BuLi erhält man ein Nucleophil, welches zur Reaktion mit der Ketofunktionalität an **13** befähigt ist. Die Reaktion erfolgt durch Zutropfen einer vorgekühlten THF-Lösung des lithiierten Eisen-Komplexes bei  $-78\text{ °C}$  zum in THF gelösten Keton **13**. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde wird mittels gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Nach der wässrigen extraktiven Trennung und säulenchromatographischen Aufarbeitung isoliert man einen orangeroten Feststoff, das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -Dicarbonyl(methyl)(2-methylbenzoyl)-eisen(+2)]chrom(0) (**62**) in 87 % Ausbeute. Hierbei handelt es sich um das Produkt einer sich an die nucleophile Addition anschließenden distalen Ringöffnung.



Die erhaltenen spektroskopischen Daten entsprechen der vorgeschlagenen Konstitution von **62**. Neben den starken Schwingungen der CO-Liganden erkennt man im IR-Spektrum eine Ketonabsorption bei  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Eisen die charakteristische starke Verschiebung in das hohe Feld. Das Signal erscheint als Singulett bei  $\delta = 0.23$ . Einen weiteren Beleg für ein distales Ringöffnungsprodukt stellt das Signal der Wasserstoffatome der

benzylischen CH<sub>3</sub>-Gruppe dar. Man erkennt ein Singulett bei  $\delta = 2.31$ , zusätzlich zeigt das Spektrum für die Wasserstoffatome des Cp-Ringes das erwartete AA'BB'-System bei  $\delta = 5.28$  und  $\delta = 5.59$ . Das Massenspektrum liefert einen weiteren Hinweis auf die bimetallische Verbindung **62**. Ausgehend vom Molekülionenpeak  $m/z = 446$  wird in charakteristischer Weise der schrittweise Verlust der insgesamt fünf Kohlenmonoxid-Liganden detektiert.

Die Substanzklasse der bimetallischen ketonverbrückten Komplexe wird durch die Umsetzung eines Benzyl-substituierten Eisenkomplexes mit **13** erweitert. Auch in diesem Fall kann nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung das Produkt einer distalen Ringöffnung isoliert und charakterisiert werden. Es wird in 74 % Ausbeute der orange Feststoff **63** erhalten.



Die Auswertung sämtlicher Spektren belegt die angenommene Konstitution von **63**. Wie im Fall von **62** lassen die Ketonschwingung bei 1652 cm<sup>-1</sup> und das erhaltene Singulettssignal der benzylischen Wasserstoffatome bei  $\delta = 2.36$  nur den Schluß zu, daß das nach der Addition entstandene Alkoholatanion eine distale Öffnung des Vierringes erfahren hat. Unterstützt wird diese Annahme durch das ABCD-System der Wasserstoffatome des komplexierten Aromaten zwischen  $\delta = 5.51$  und  $\delta = 6.13$ . Wie im vorherigen Fall detektiert das Massenspektrum den charakteristischen Verlust der fünf CO-Liganden.

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **63** in Diethylether mit Pentan lassen sich innerhalb von fünf Tagen bei -29 °C Kristalle erhalten. Belegt wird die Konstitution von **63** durch die erhaltene Kristallstrukturanalyse.

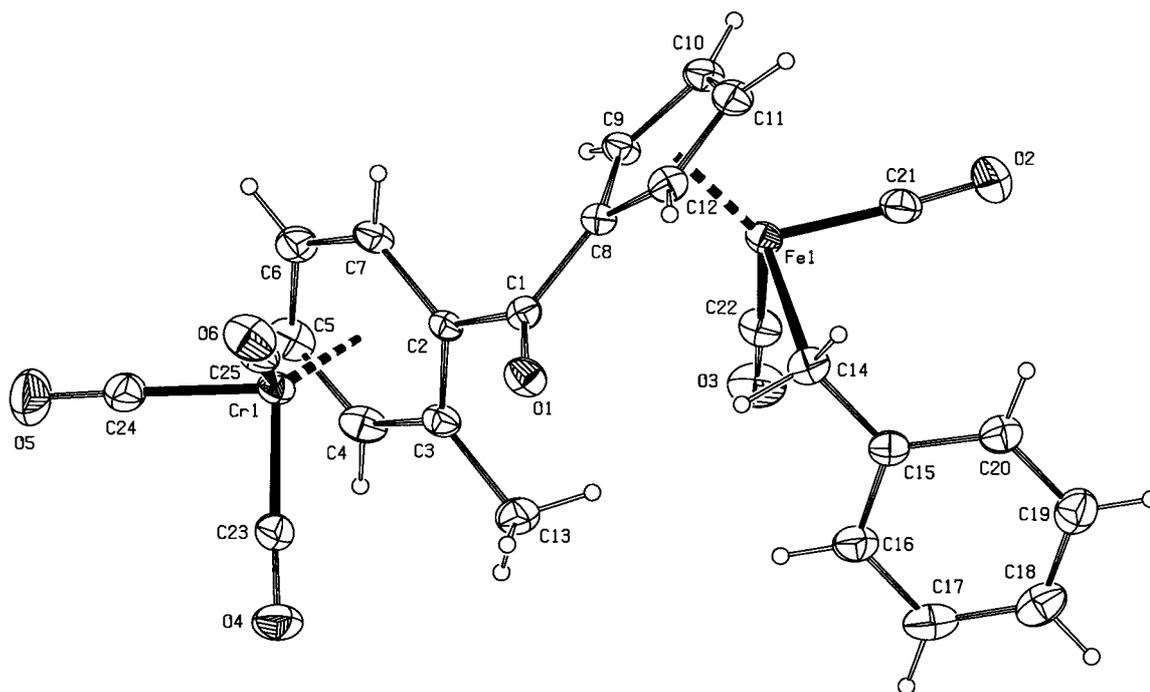


Abb.5: Struktur von **63**

C1-C2	1.506(5)	C8-C9	1.440(5)	C14-C15	1.488(6)
C2-C3	1.413(5)	C9-C10	1.396(6)	C17-C18	1.372(7)
C3-C13	1.510(6)	Cr-C23	1.833(5)	Fe-C21	1.729(5)
C1-C8	1.467(5)	Cr-C5	2.204(5)	Fe-C14	2.068(4)
C3-C4	1.412(6)	O1-C1	1.217(4)	Fe-C12	2.109(4)

Tab.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **63** im Kristall

C8-C1-C2	116.7(3)	C2-C3-C13	122.3(4)	O2-C21-Fe	177.0(4)
C3-C2-C1	122.8(4)	C15-C14-Fe	119.2(3)	O4-C23-Cr	177.2(4)
C7-C2-C1	117.9(4)				

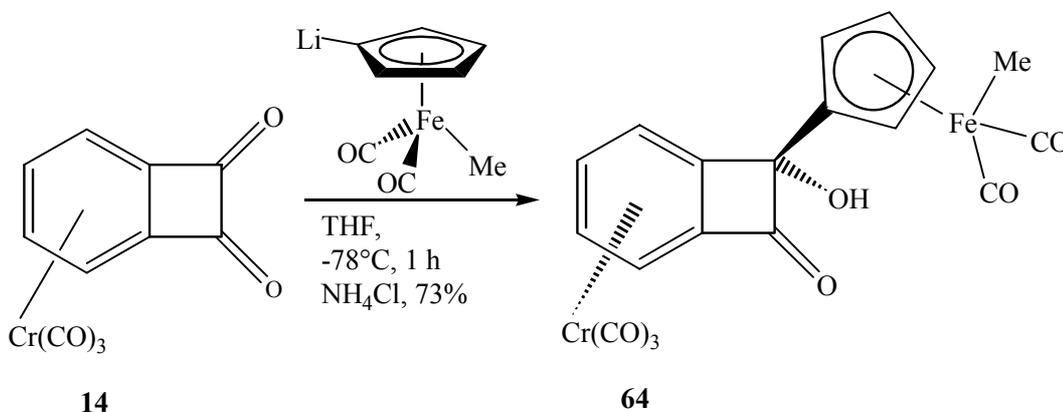
Tab.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **63** im Kristall

**63** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe P-1 mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Die synthetisierten bimetalischen Verbindungen **62** und **63** beinhalten ein vollständig durchkonjugiertes System zwischen den beiden komplexierten Aromaten. Dadurch sollte ein Elektronenaustausch zwischen den beiden Metallen ermöglicht werden. Ein ähnliches durchkonjugiertes bimetalliches System konnte von Bitterwolf et al. synthetisiert werden. Ihnen gelang ausgehend von lithiiertem Benzoltricarbonylchrom die Darstellung eines Cyclopentadienyl-Mangan-Benzol-Chromkomplexes.<sup>69</sup>

### 3.2 Umsetzung von **14** mit lithiierten Eisenkomplexen

Inwieweit sich diese Additions- und Ringöffnungsreaktionen auf den entsprechenden Benzocyclobutendion-Komplex **14** übertragen lassen sollte die folgende Reaktion zeigen. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wird **14** mit dem lithiierten Eisenkomplex umgesetzt. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung führt in 73 % zum bimetalischen Komplex **64**. Das einfache Additionsprodukt fällt als tieferer, mäßig stabiler, diastereomerenreiner Feststoff an.



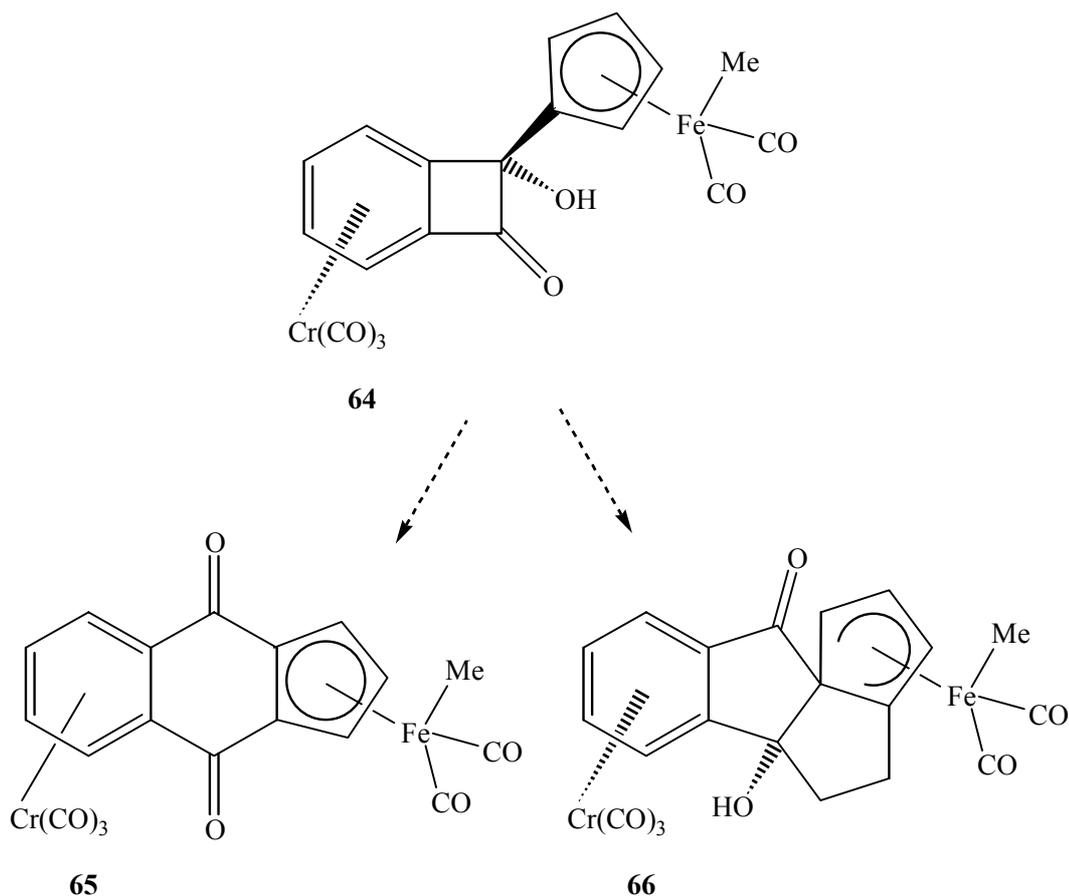
Die Bildung von Ringöffnungsprodukten sowie von zweifachen Additionsprodukten kann in dieser Reaktion nicht beobachtet werden. Weiterhin führt auch die Verwendung von überstöchiometrischen Mengen an Eisenkomplex zu keinem doppelten Additionsprodukt. Dies legt den Schluß nahe, daß eine Reaktion beider Ketonfunktionen aufgrund von sterischen Gründen nicht möglich ist.

Die spektroskopischen Daten von **64** bestätigen die vorgeschlagene Konstitution. Im IR-Spektrum ist neben den starken CO-Liganden-Absorptionen auch die Schwingung des Vierringketons bei  $1747\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale

der, wie bereits erwähnt, stark hochfeldverschobenen Wasserstoffatome der Methylgruppe am Eisen als Singulett bei  $\delta = 0.22$ . Weiterhin treten die Wasserstoffatome des Cp-Ringes als ein ABCD-System in Resonanz. Als ein zusätzlicher Hinweis auf ein einfaches Additionsprodukt ist das ABCD-System der Protonen am komplexierten Aren bei  $\delta = 5.37$  bis  $\delta = 5.89$  anzusehen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die diastereotopen Kohlenmonoxid-Liganden des Eisens bei  $\delta = 216.19$  und  $\delta = 216.22$ , die Liganden des Chroms liegen bei  $\delta = 228.9$ . Wie in den beiden vorherigen Fällen, detektiert das Massenspektrum auch in diesem Fall ausgehend vom  $\text{M}^+$ -Peak  $m/z = 460$  die schrittweise Abspaltung der fünf CO-Gruppen der beiden Metalle.

Es läßt sich vermuten, daß eine doppelte Addition aufgrund von sterischen Gründen nicht stattfindet. Der Raumanpruch des ersten addierten Eisenkomplexes ist so groß, daß eine Annäherung eines zweiten Nucleophils an die Ketonfunktionalität nicht möglich ist.

Die synthetisierten Verbindungen **62**, **63** und **64** stellen einige der wenigen Vertreter von Arentricarbonylchrom-Cyclopentadiendicarbonyleisen-Verbindungen dar. Sie beinhalten ein hohes synthetisches Potential für vielfältige sich anschließende Reaktionen. Dabei wären nucleophile Additionen anderer Halbsandwichkomplexe zu trimetallischen Analoga des Triphenylmethanols besonders interessant. Desweiteren könnte eine Umsetzung von **64** mit Base nach Erwärmen zum Produkt einer anionisch beschleunigten Vinyl-Cyclobuten-Umlagerung führen. Eine Umsetzung mit lithiierten Vinyl-Derivaten würde das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung liefern.



Weiterhin sollten cyclovoltammetrische Messungen an **62**, **63** und **64**, die an Substanzen wie **57** bereits durchgeführt wurden, wegen möglicher intermetallischer Wechselwirkungen ein erhebliches Interesse beanspruchen.<sup>70</sup>

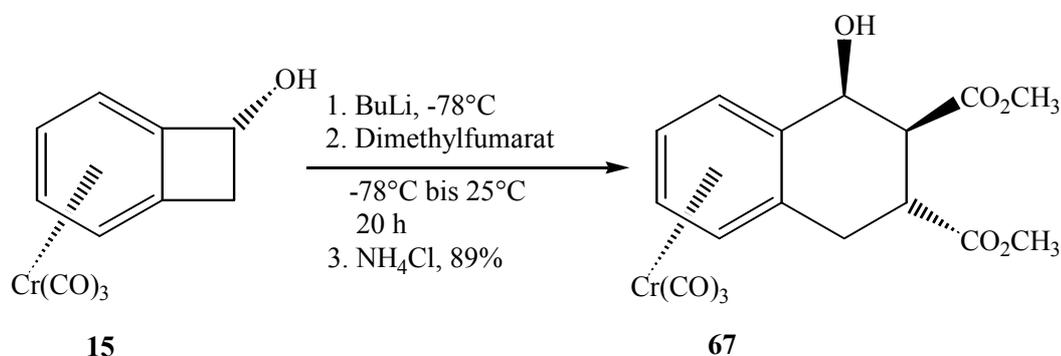
#### 4. Baseninduzierte Vierringöffnung mit nachfolgender [4+2]-Cycloaddition an substituierten Benzocyclobutenol-Komplexen und Versuche zur Isolierung des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates

In der Synthese größerer und anspruchsvoller Kohlenstoffgerüste finden Cycloadditionen von *ortho*-Chinodimethanen mit Dienophilen häufig Verwendung. Ein Beispiel dafür ist die Darstellung von Anthracyclin-Derivaten. Beim Aufbau dieses Grundgerüsts sind eine Vielzahl von [4+2]-Cycloadditionen möglich, von denen einige über die reaktiven *ortho*-Chinodimethan-Intermediate verlaufen.<sup>71</sup>

Die Vierringöffnung wird in den meisten Fällen thermisch initiiert. Dabei bedarf es beim unsubstituierten Benzocyclobuten Temperaturen um 180 °C.<sup>23</sup> Die

Verwendbarkeit dieser Reaktionssequenz wird dadurch natürlich deutlich eingeschränkt. Eine Herabsetzung der Ringöffnungstemperatur auf 80 °C bzw. 20 °C erreicht man durch Donor-Substituenten am Vierring, wie z. B. Hydroxy- oder Amino-Gruppen.<sup>72</sup> Auf diese Weise wird die Reaktion auch für thermisch nicht stark belastbare Reagenzien anwendbar. Eine Anwendung der thermischen [4+2]-Cycloaddition auf ( $\eta^6$ -Benzocyclobuten)tricarbonylchrom(0)-Komplexe blieb jedoch bis auf ein sehr spezielles Beispiel erfolglos.<sup>61</sup>

Da die Vierringöffnungstemperatur mit zunehmender Elektronendonator-Wirkung der Substituenten sinkt, wurde der Donor-Effekt noch weiter verstärkt. Die Generierung eines Alkoholates am Vierring führt dazu, daß die Ringöffnung nicht mehr thermisch durch Erhitzen initiiert werden muß, sondern schon unterhalb von 20 °C abläuft. Dieses von Choy und Yang<sup>73</sup> gefundene Konzept ließ sich unabhängig voneinander von Butenschön<sup>74,57,26</sup> und Kündig<sup>75</sup> auf die entsprechenden Chromkomplexe übertragen. Wie bereits erwähnt, führt die Reaktion von **16** mit Phenylvinylsulfon in 84 % Ausbeute diastereoselektiv zum Tetralin-Komplex **17**. Die Umsetzung von **15** mit Dimethylfumarat liefert in 89 % Ausbeute ebenfalls diastereoselektiv den Tetralin-Komplex **67**.



Der Mechanismus dieser Reaktion wird wie folgt gedeutet: Aufgrund sekundärer Orbitalwechselwirkungen verläuft die [4+2]-Cycloaddition *endo*-stereoselektiv.<sup>76</sup> Dies resultiert in der *cis*-Konfiguration von Hydroxy- und benachbarter Esterfunktion. Die Alkoholatgruppe zeigt bei dem intermediär gebildeten *ortho*-Chinodimethan nach außen, es bildet sich eine *E*-Doppelbindung aus. Während bei dieser Reaktion die Cycloaddition vollständig diastereoselektiv verläuft, erhält man beim unkomplexierten Ligandensystem bei thermischer Vierringöffnung ein Diastereomergemisch (*cis/trans* = 60:40).

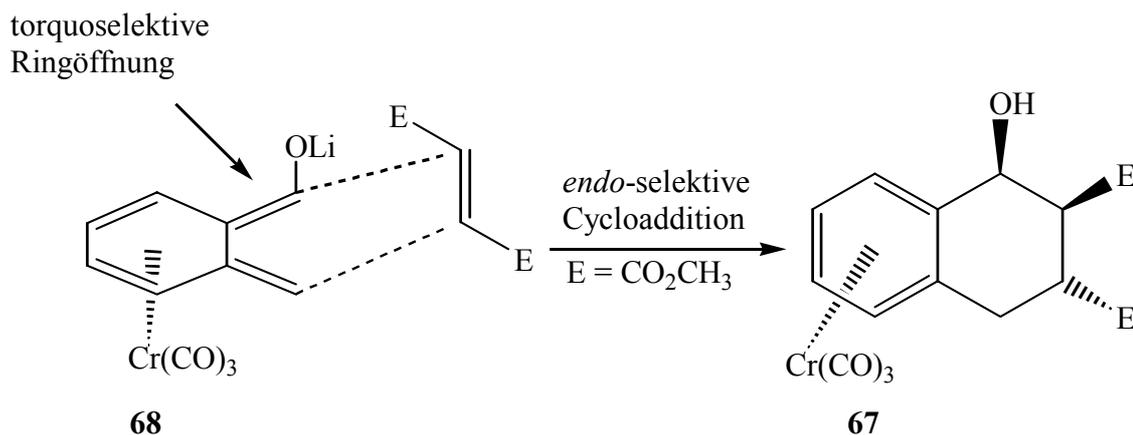
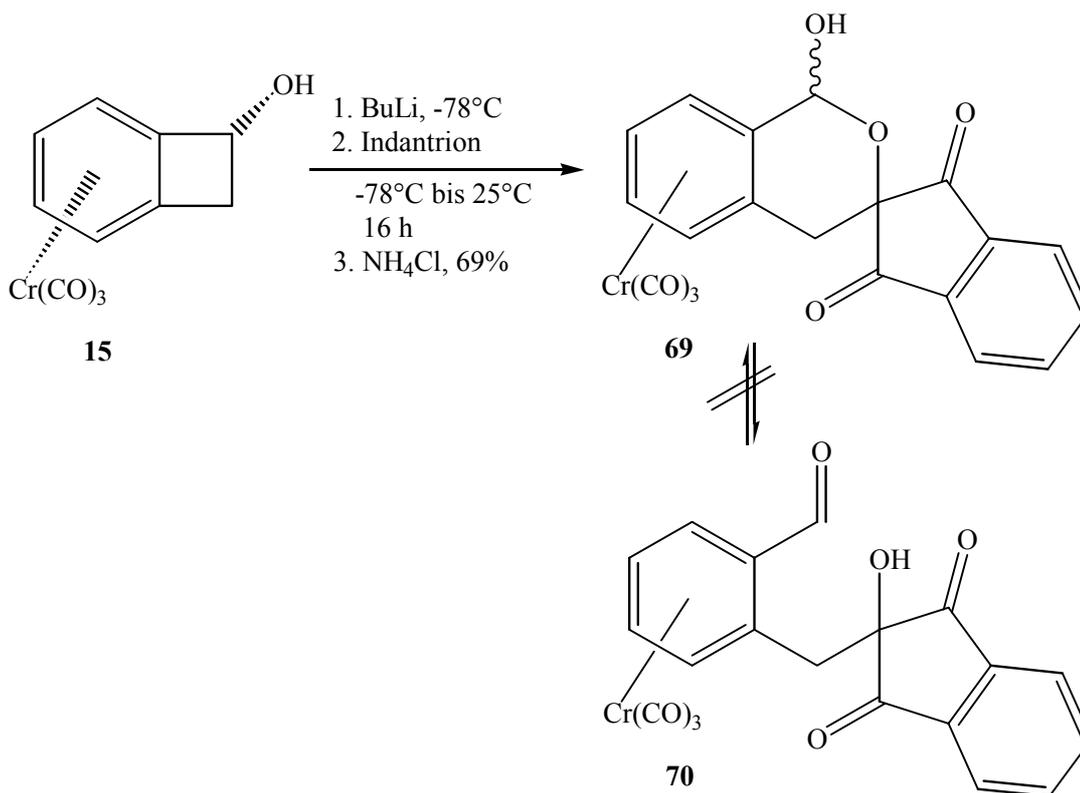


Abb. 6: Stereochemischer Verlauf der [4+2]-Cycloaddition

Brands und Butenschön<sup>26,57,77</sup> stellten bei der Untersuchung dieser Reaktionssequenz fest, daß die Reaktion nur dann in guten Ausbeuten abläuft, wenn elektronenarme Dienophile verwendet werden. Eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition konnte bislang nicht beobachtet werden.<sup>78</sup>

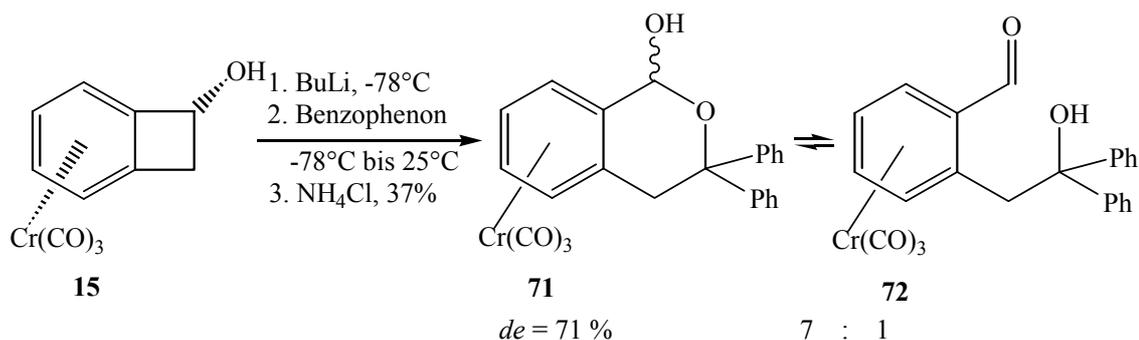
#### 4.1 Umsetzungen von **15** mit verschiedenen Dienophilen

Basierend auf den bekannten Ergebnissen wurden verschiedene Dienophile mit dem Benzocyclobutenolkomplex **15** umgesetzt. Die Deprotonierung des Alkohols mit Butyllithium bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließende Zugabe des hochreaktiven Indantrions liefert nach der Aufarbeitung und Reinigung das Produkt einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion.

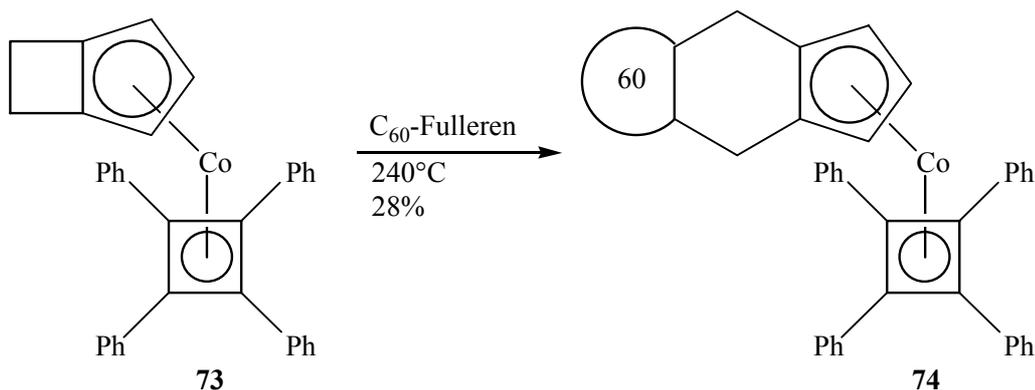


Die [4+2]-Cycloaddition führt in 69 % Ausbeute zu dem cyclischen Halbacetal **69**, das als ein 1:1-Diastereomergemisch vorliegt ( $^1\text{H-NMR}$ ). Dies zeigt, daß das Indantrion als elektronenarmes Dienophil in der Lage ist, mit dem *ortho*-Chinodimethan-Komplex in einer [4+2] Cycloaddition zu reagieren. Bemerkenswert ist in diesem Fall das nicht erwartete Diastereomenverhältnis, welches auf eine Anomerie des Halbacetals hindeutet. Der entsprechende Hydroxyaldehyd **70** kann anhand der Spektren jedoch nicht beobachtet werden.

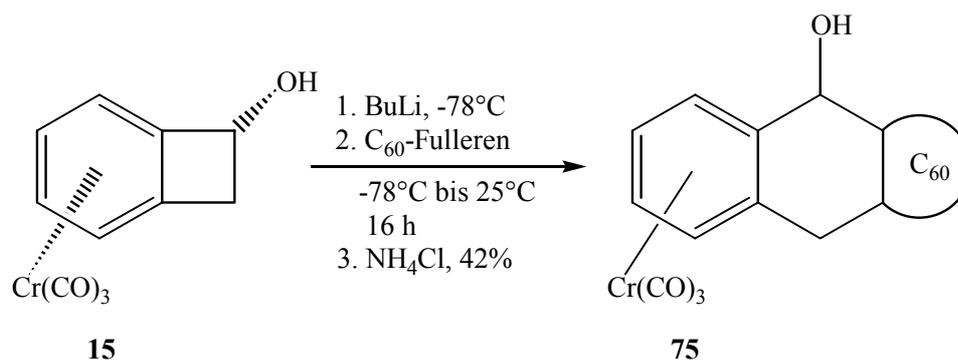
Auch Ziehe führte bereits Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit dem Benzocyclobutenolkomplex **15** durch. Bei der Verwendung von Benzophenon als Dienophilkomponente, erhielt er ein Gemisch aus Halbacetal **71** und Hydroxyaldehyd **72**.<sup>35</sup>



Fullerene rufen seit ihrer Entdeckung in der organischen Chemie ein großes Interesse hervor. Diese auch als „bucky-balls“ bezeichneten aromatischen Kohlenstoff-Verbindungen wurden schon erfolgreich in vielen Reaktionen eingesetzt.<sup>79</sup> Butenschön et al. gelang es unter anderem Fullerene als Dienophile zu verwenden.<sup>80</sup> Sie erhielten bei der Umsetzung von **73** mit C<sub>60</sub>-Fulleren das entsprechende Cycloaddukt **74**.



Eine Verwendung von Fullerenen als Dienophilkomponente in der oben beschriebenen Diels-Alder-Reaktion ist daher von hohem Interesse. Setzt man den Benzocyclobutenol-Komplex **15** unter den oben erwähnten Bedingungen mit C<sub>60</sub>-Fulleren um, so erhält man nach der Aufarbeitung einen tiefroten Rückstand. Ein Problem der Aufarbeitung und auch des spektroskopischen Nachweises liegt in der schlechten Löslichkeit des C<sub>60</sub>-Fullerens begründet. Während reines C<sub>60</sub> in THF schwer löslich ist, zeigt sich das Produkt in diesem Lösungsmittel bedingt löslich.

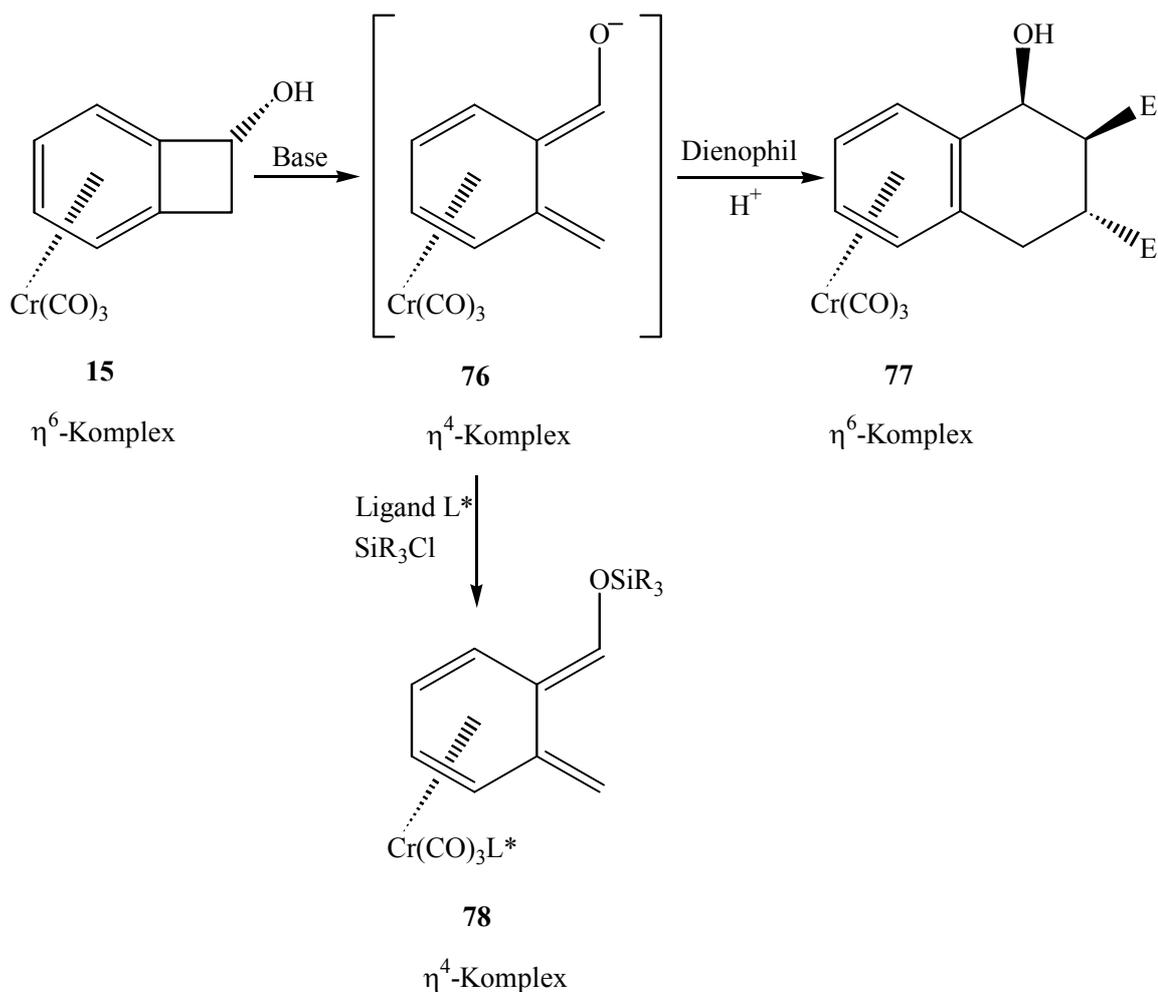


Neben der Löslichkeit deutet das IR-Spektrum des tiefroten Feststoffes auf ein mögliches Diels-Alder-Produkt hin. Man erkennt die charakteristischen Absorptionen des Alkohols bei  $3351\text{ cm}^{-1}$  und die der Kohlenmonoxidliganden bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  und  $1866\text{ cm}^{-1}$ . Das FAB-Spektrum kann nicht aufklären, ob es sich um eine einfache oder mehrfache Addition an  $\text{C}_{60}$  handelt, jedoch erkennt man das Fragment des Fulleren bei  $m/z = 720$ .

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in vielen organischen Solventien gelang es bislang nicht ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erhalten, von der für einen klaren Strukturbeweis erforderlichen Qualität.

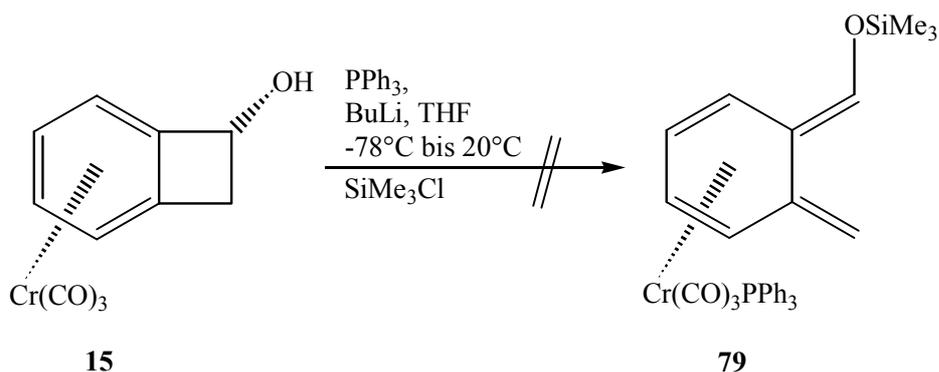
#### 4.2 Versuche zur Isolierung des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates

Der Mechanismus der [4+2]-Cycloaddition verläuft auch am Tricarbonylchrom-Komplex über ein *ortho*-Chinodimethan-Intermediat. Bislang ist es keiner Arbeitsgruppe gelungen, diese reaktive Zwischenstufe am Chromkomplex zu isolieren bzw. zu charakterisieren. Im *ortho*-Chinodimethan-Intermediat ändert sich die Haptizität des Chromfragmentes. Aus dem  $\eta^6$ -Komplex wird kurzzeitig das  $\eta^4$ -Intermediat **76** gebildet, welches dann unter Rearomatisierung mit dem Dienophil zum  $\eta^6$ -Produkt-Komplex **77** abreagiert. Diese Haptizitätsänderung ist ein vielversprechender Ansatz zur Isolierung des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates **76**.



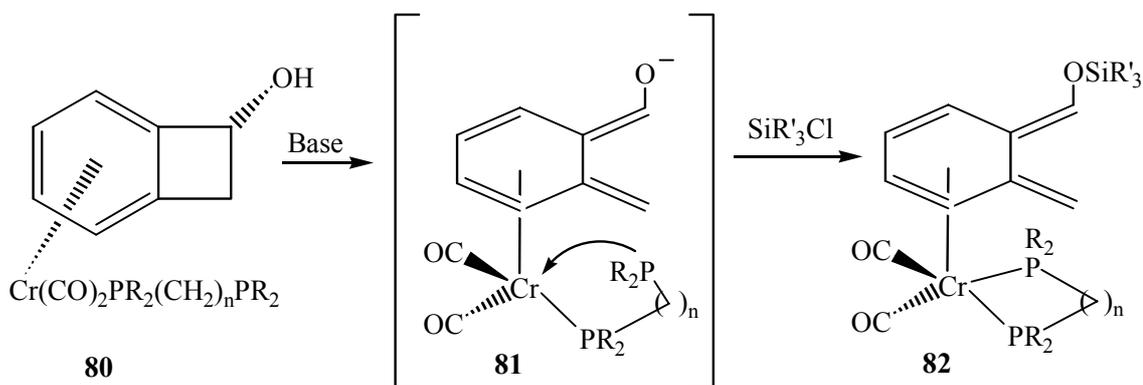
Durch das Anbieten von Liganden könnte der Chromkomplex als eine  $\eta^4$ -Spezies **78** abgefangen und so eine Rearomatisierung zu **77** verhindert werden. Gleichzeitig sollte sich das Enolat als ein Silylether schützen lassen.

Ein erster Ansatz besteht in der Verwendung eines hohen Überschusses an Triphenylphosphin als potentiellm Liganden und dem Abfangen des Enolates mit Trimethylsilylchlorid.



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigt ausschließlich die Bildung der beiden möglichen distalen und proximalen Ringöffnungsprodukte. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches kann kein Signal eines komplexierten Phosphoratoms beobachtet werden. Dieses Ergebnis läßt einige Rückschlüsse auf die Natur des *ortho*-Chinodimethans zu, denn selbst ein sehr hoher Überschuß an Phosphanliganden führt nicht zu einer Haptizitätsänderung. Der Grund hierfür könnte in Lebenszeit des Intermediates begründet liegen. Wie bereits zuvor erwähnt, liegt die reaktive *ortho*-Chinodimethan-Zwischenstufe neben den Anionen der distalen und proximalen Ringöffnung vor. Welches dieser drei möglichen Moleküle nun bevorzugt generiert wird, ist bislang nicht bekannt.

Aus diesem Grund wird der Ansatzpunkt zur Isolierung des *ortho*-Chinodimethans geändert. Die Verwendung von zweizähligen Phosphanliganden sollte die Isolierung des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates **82** vereinfachen. Durch die intramolekulare Absättigung des Chroms mittels eines Liganden könnte so eine bessere, entropisch begünstigte Stabilisierung des  $\eta^4$ -Komplexes **81** erreicht werden. Die Reaktion verliefte aufgrund der Nähe wesentlich schneller als im ersten Fall, zudem spielten Verdünnungsfaktoren keine Rolle.

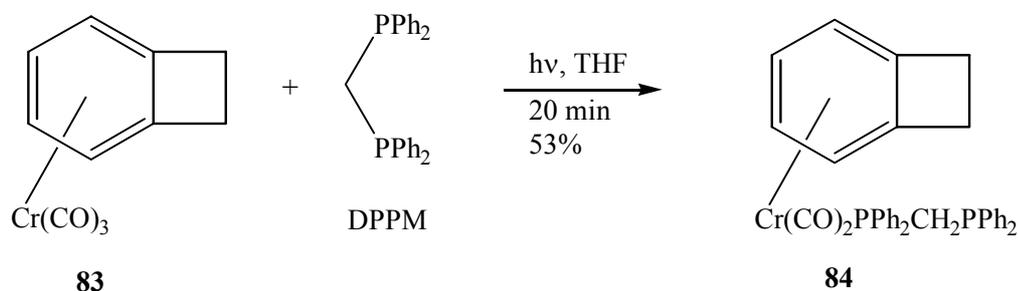


Einige Beispiele dieser Art  $\eta^4$ -Chrom-Komplexe sind in der Literatur bereits beschrieben worden.<sup>81</sup> Kreiter et al. synthetisierten hierbei eine Reihe von Dicarboxylhexadien-Komplexen, die zweizählige Phosphanliganden enthalten.<sup>82</sup>

### 4.3 Photolytischer Ligandenaustausch an Arentricarbonylchrom-Komplexen

$\eta^6$ -Arentricarbonylchrom-Komplexe reagieren in Anwesenheit von Liganden wie Phosphanen, DMSO oder Pyridin unter Photolysebedingungen unter Kohlenmonoxidabspaltung und Ligandenaustausch.<sup>83</sup> Um zu klären, ob sich diese Reaktion auf komplexierte Benzocyclobutenkomplexe übertragen läßt, wird zunächst ein Vorversuch unternommen. Da Tricarbonylchrom-Komplexe lichtempfindlich sind, müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß eine vorzeitige Dekomplexierung vermieden wird.

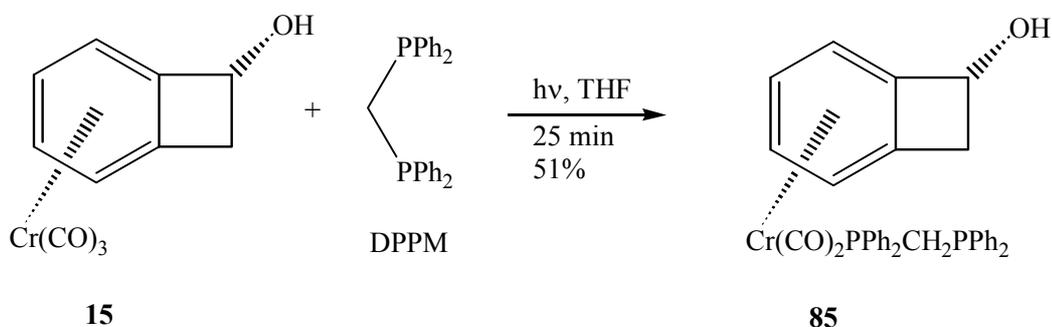
Der unsubstituierte Benzocyclobutenkomplex **83** wird unter photochemischen Reaktionsbedingungen mit DPPM in THF umgesetzt. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Reaktionslösung von gelb nach hellrot. Nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle wird die Reaktion abgebrochen, als vermehrt dekomplexierter Ligand detektiert wird. Man erhält nach der Aufarbeitung in 53 % das erwartete Ligandenaustauschprodukt **84** als oranges Öl.



Das Produkt erweist sich bei der Aufarbeitung und Reinigung als sehr empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln und Licht. Die Neigung zur Dekomplexierung ist dabei noch wesentlich ausgeprägter, als bei den Tricarbonylchrom-Komplexen. Ähnliches

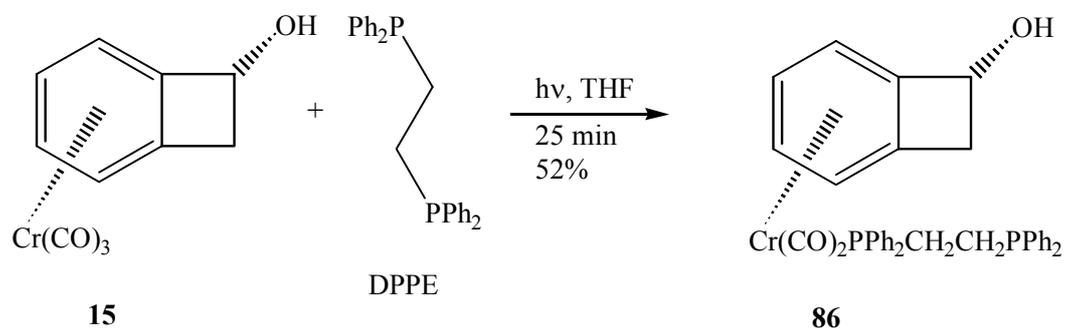
Verhalten wird auch bei den im Nachfolgenden synthetisierten Dicarbylchrom-Komplexen beobachtet. Ein doppelter Ligandenaustausch wird übereinstimmend mit entsprechenden Literaturberichten in keinem Fall erreicht.<sup>84,85</sup>

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird der Benzocyclobutenolkomplex **15** mit dem zweizähligen Phosphanliganden DPPM zur Reaktion gebracht. Die Bestrahlung wird nach 25 min beendet, die Farbe der Lösung hat sich von zitronengelb nach orange verändert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung kann in 51 % Ausbeute ein orange-roter Feststoff isoliert werden, das  $[\eta^1\text{-Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl}(\eta^6\text{-1-endo-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0)$  (**83**).



Die spektroskopischen Daten stehen mit der angenommenen Konstitution von **85** in Einklang. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die im Vergleich zum Tricarbonylchrom-Komplex **15** noch weiter ins hohe Feld verschobenen Resonanzsignale der Protonen des komplexierten Aromaten als ein ABCD-System zwischen  $\delta = 3.92$  bis  $\delta = 5.33$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man das Signal des benzylichen Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 42.4$  und die der Kohlenmonoxidliganden bei  $\delta = 240.6$  und  $\delta = 240.7$  jeweils als ein durch das Phosphoratom aufgespaltenes Dublett ( $J_{\text{C,P}} = 20.8$  Hz bzw. 21.5 Hz). Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum unterstreicht den einfachen Ligandenaustausch der Reaktion. Zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von jeweils  $J_{\text{P,P}} = 68.1$  Hz belegen, daß sich die Phosphoratom chemisch stark unterscheiden. Während das komplexierte Phosphoratom bei  $\delta = 82.7$  erscheint, erkennt man das des freien Phosphans bei  $\delta = -25.1$ .

Die Verwendung von DPPE als weiterem zweizähligen Phosphanliganden führt in einer ähnlichen Ausbeute zum Dicarboxylchrom-Komplex **86**.

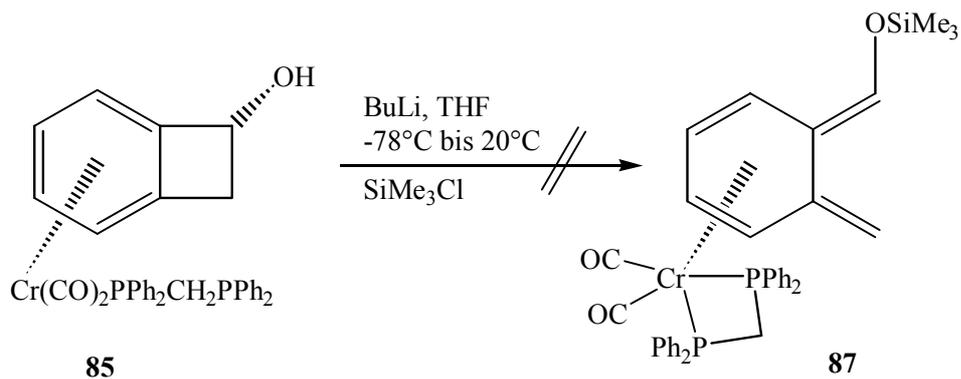


Auch in diesem Beispiel liefert das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einen eindeutigen Hinweis zur Strukturaufklärung von **86**. Man erkennt die Signale der beiden Phosphoratome als zwei Dubletts bei  $\delta = -10.8$  und  $\delta = 85.2$ .

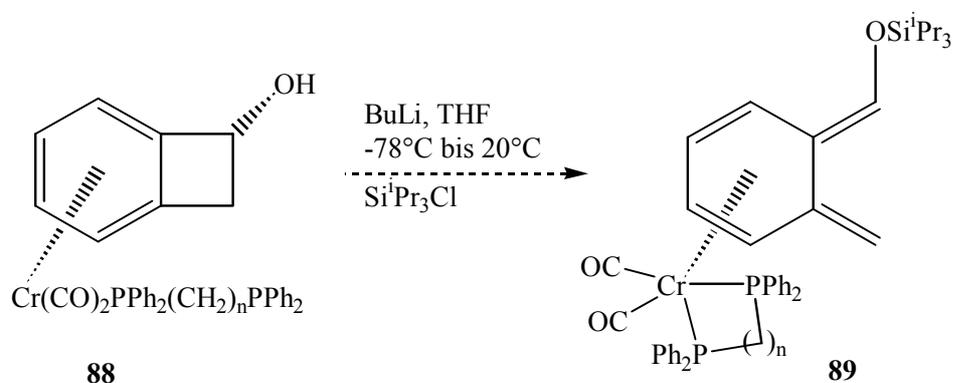
Im Falle einer späteren Reaktion zu einem  $\eta^4$ -Komplex sollte daher gerade die Phosphorspektroskopie einen wichtigen Hinweis auf das Abfangen eines *ortho*-Chinodimethan-Intermediates liefern können. Das Signal des unkomplexierten Phosphoratoms würde in dieser Situation nicht mehr auftreten.

#### 4.4 Versuche zur Isolierung der reaktiven *ortho*-Chinodimethan-Zwischenstufe

Der synthetisierte Dicarboxylchrom-Komplex **85** wird mit Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  deprotoniert und auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Nach der Zugabe eines vierfachen Überschusses an Trimethylsilylchlorid wird die Reaktion aufgearbeitet. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes gibt keinen Hinweis auf einen  $\eta^4$ -Chrom-Komplex **87**, bei dem beide Phosphoratome an das Chromatom gebunden sind.



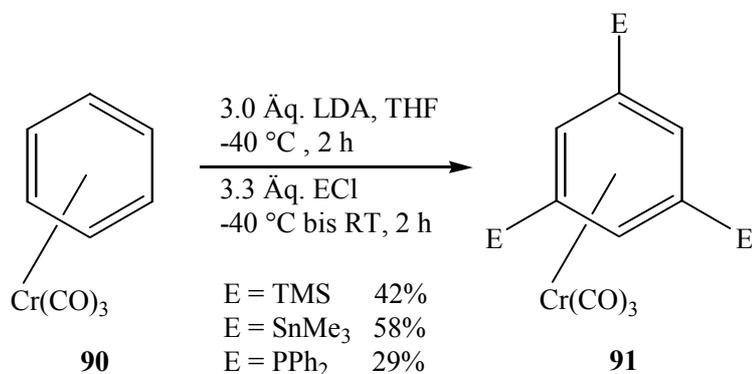
Um die Stabilität des Enolethers zu erhöhen, könnte in weiteren Versuchen das entstehende Alkoholat mit Triisopropylchlorid als Elektrophil abgefangen. Diese Silylschutzgruppe vereinfachte vor allem die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes. Die Umsetzung der beiden Dicarboxylchromkomplexe **85** und **86** mit Butyllithium sollte in diesem Fall das gewünschte Intermediat **89** generieren. Weiterführende Untersuchungen zum Abfang des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates stehen noch aus.



## 5. Reaktionen mit lithierten Phosphanen

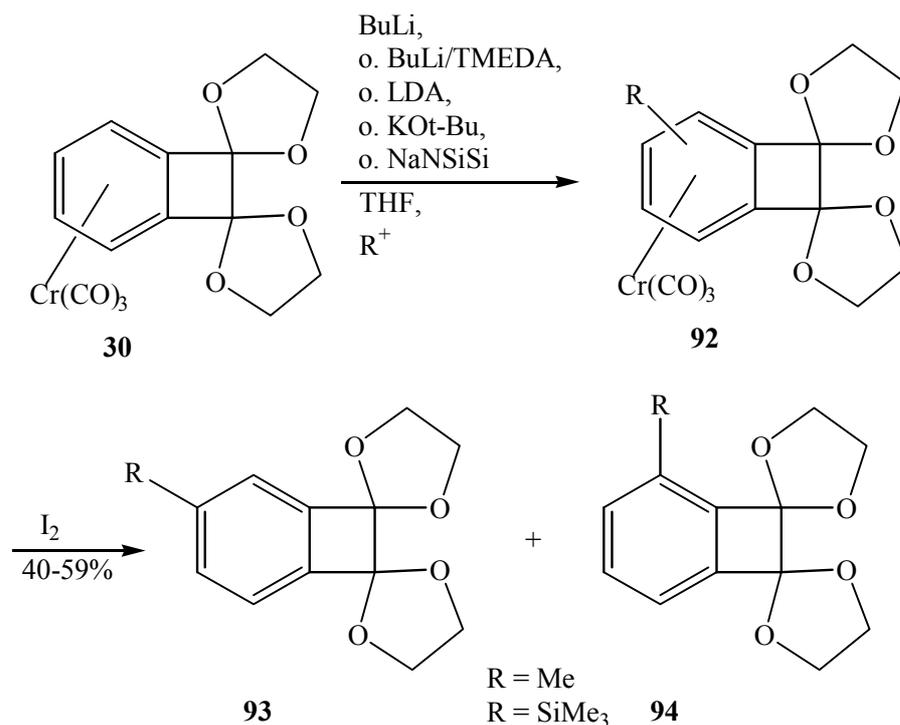
Arenetricarbonylchrom-Komplexe lassen sich aufgrund des Elektronenzugs des Tricarbonylchrom-Fragments leichter deprotonieren als die entsprechenden Arenliganden. Diese Eigenschaft ist in der Literatur ausführlich beschrieben und in diversen Reaktionen untersucht worden.<sup>86,87,88,89</sup>

Gibson et al.<sup>90</sup> berichten über die Generierung eines dreifachen Anions am Benzol-Tricarbonylchromkomplex **90** durch mehrfache Deprotonierung mit LDA. Durch Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen erhält man Zugang zu 1,3,5-trisubstituierten Benzolkomplexen.



Wey konnte zeigen, daß Deprotonierungen an komplexierten Benzocyclobuten-Systemen eine schlechte Regioselektivität aufweisen.<sup>23</sup> Analoge Regioselektivitäten erhält man bei der Deprotonierung des Bisacetal-Komplexes **30** mit Base und anschließender Zugabe eines Elektrophils.

Diese Resultate können weder durch Verwendung verschiedener Basen, noch durch Variation von Reaktionsdauer und Temperatur entscheidend verändert werden. So führt die Umsetzung von **30** mit anschließender oxidativer Dekomplexierung in jedem Fall zu einem 2:1 Gemisch der Produkte **93** und **94**.

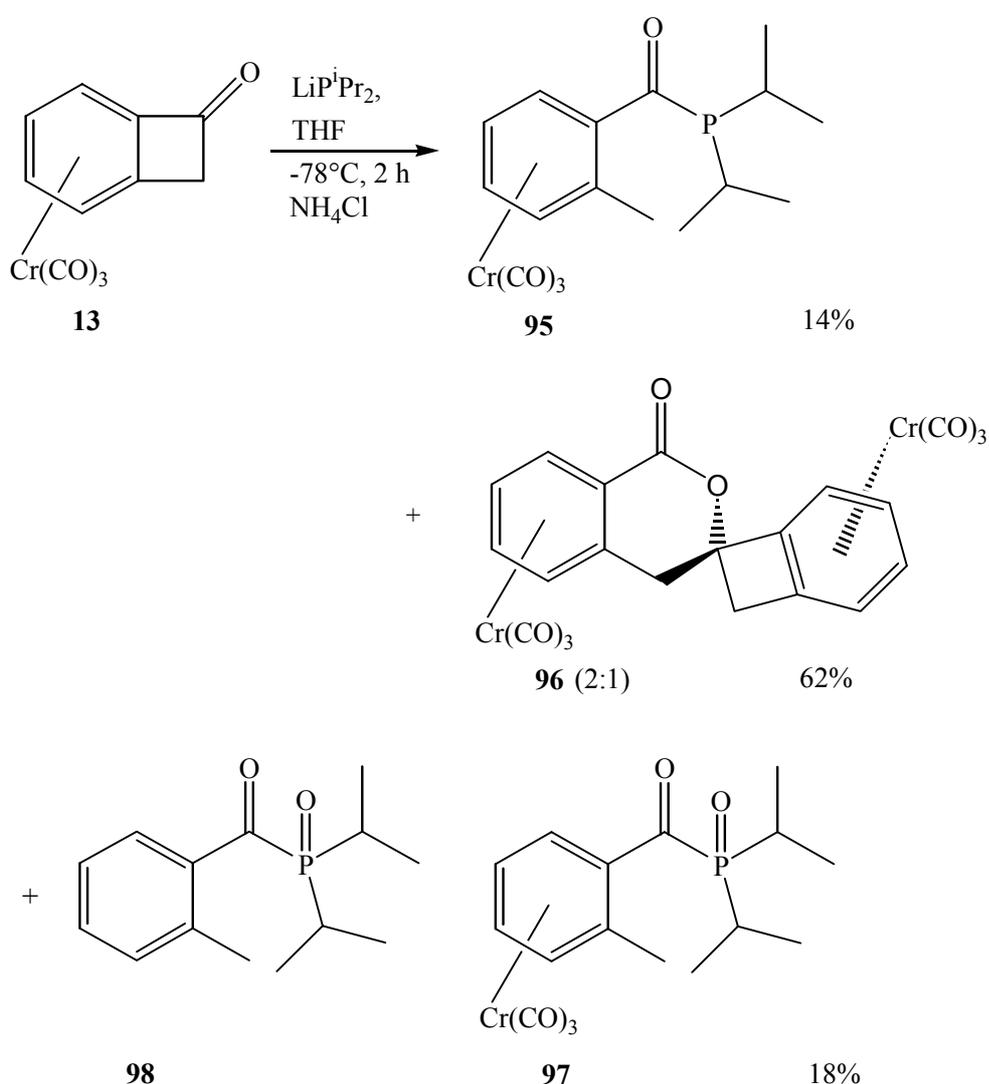


## 5.1 Umsetzung von 13 mit lithiierten Phosphanen

LDA wird wie oben erwähnt in vielen Deprotonierungsreaktionen als nicht nucleophile Base eingesetzt, mit der sich die aciden Protonen von Arentricarbonylchrom-Komplexen abspalten lassen. Basierend auf diesen Erkenntnissen stellt sich die Frage, inwiefern das Phosphoranalogen des LDA, Lithiumdiisopropylphosphid (LDP), als Deprotonierungsreagenz für die Komplexe **13** und **14** fungieren kann. In diesem Falle müßte wie beim Stickstoffvertreter eine Abspaltung der aciden Protonen des komplexierten Arens beobachtet werden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß im Gegensatz zum LDA der nucleophile Charakter der Verbindung stärker zum Tragen kommt und eine Addition an das Keton erreicht wird. LDP kann wie das Stickstoffanalogon durch Deprotonierung des Diisopropylphosphans mit Butyllithium erhalten werden.

Eine Lösung aus Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) in THF wird vorgekühlt (−78 °C) zu einer −78 °C kalten Lösung von **13** in THF getropft. Dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigt bereits nach wenigen Minuten die Bildung eines Produktes. Nach zwei Stunden wird die Reaktion hydrolytisch

aufgearbeitet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung können drei Fraktionen isoliert werden. Als Hauptprodukt erhält man in 62 % Ausbeute den bimetallichen komplexierten Tetracyclus **96**. Dieser fällt als gelboranger Feststoff als 2:1 Diastereomergemisch an. Als Nebenprodukt kann weiterhin das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(diisopropylphosphanyl)-*o*-tolyl-methanon]chrom(0) (**95**) als rotes Öl identifiziert werden. Bei der dritten Fraktion handelt es sich nach Analyse der spektroskopischen Daten um ein Gemisch aus dem Chromkomplex Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(diisopropylphosphinoyl)-*o*-tolyl-methanon]chrom(0) (**97**) und seinem Liganden Diisopropylphosphinoyl-*o*-tolyl-methanon (**98**).



Die erhaltenen spektroskopischen Daten stehen mit den vorgeschlagenen Konstitutionen im Einklang. Beim Komplex **95** erkennt man im zugehörigen IR-Spektrum neben den Carbonylbanden der Kohlenmonoxidliganden die Bande der Phosphacyl-Funktion bei

1633  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale der endständigen Wasserstoffatome der Isopropylgruppen bei  $\delta = 1.29$  und  $\delta = 1.40$  jeweils mit einer durch das Phosphoratom bedingten Aufspaltung von  $^3J = 13.7$  Hz bzw.  $^3J = 14.1$  Hz. Einen Beleg für die distale Ringöffnung liefert das Singulett der benzylichen Protonen bei  $\delta = 2.47$ . Das komplexierte Arensystem läßt die zugehörigen aromatischen Protonen als ABCD-System in Resonanz treten. Das Signal des Phosphacylkohlenstoffatoms liegt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 216.9$  und zeigt die erwartete Phosphoraufspaltung mit  $^1J_{\text{P,C}} = 46.6$  Hz. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein Singulett bei  $\delta = 31.4$ , und das Massenspektrum detektiert ausgehend vom Molekülionenpeak  $m/z = 372$  den schrittweisen Verlust der drei Kohlenmonoxidliganden.

Durch Übersichten einer gesättigten Diethyletherlösung von **95** mit Pentan gelingt es, bei  $-28$  °C Kristalle zu erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

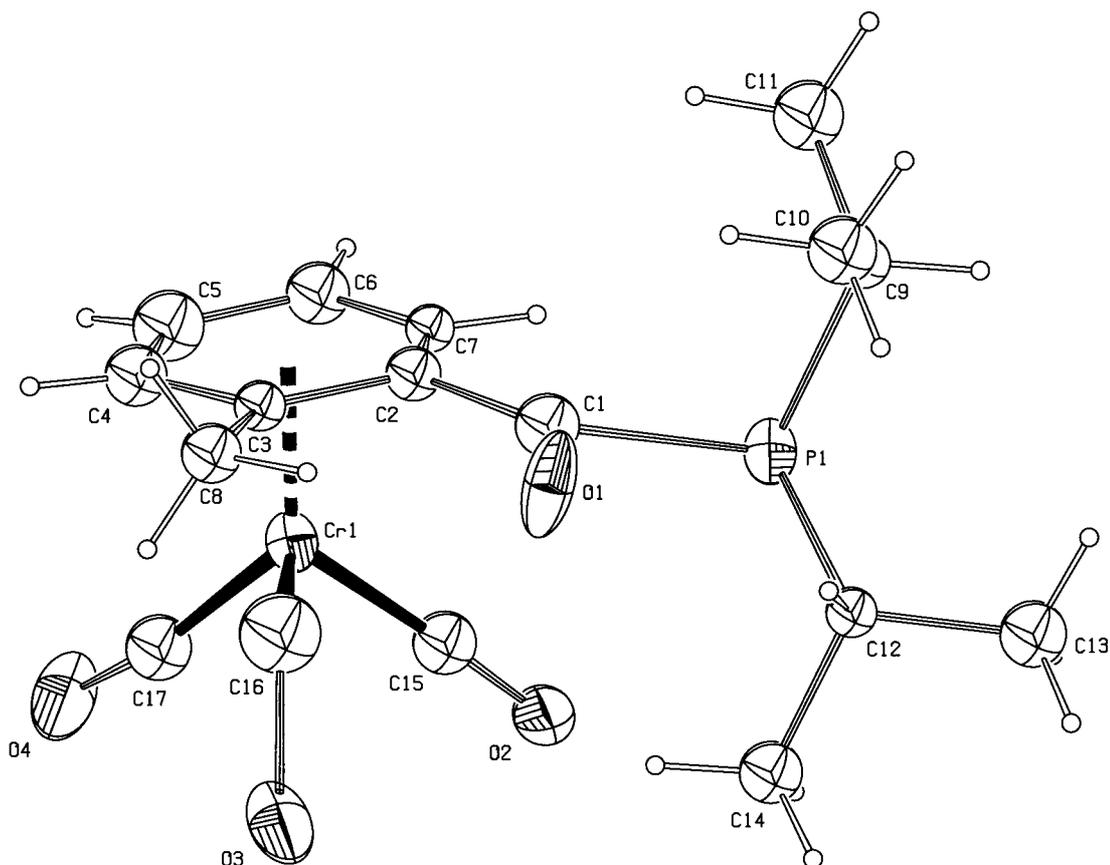


Abb.7: Struktur des Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(diisopropylphosphanyl)-*o*-tolyl-methanon]chrom(0) (**95**)

C1-C2	1.52(4)	C9-C11	1.54(3)	O1-C1	1.18(4)
C2-C3	1.38(3)	C9-C10	1.63(3)	C1-P	1.93(2)
C3-C8	1.50(3)	Cr-C17	1.73(4)	C9-P	1.92(2)
C2-C7	1.18(3)	Cr-C7	2.13(3)	C12-P	1.88(2)
C3-C4	1.36(3)	Cr-C3	2.22(3)		

Tab.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **95** im Kristall

C2-C1-P	114.0(3)	C8-C3-Cr	134.0(2)	C1-P-C12	99.0(14)
C2-C1-O1	134.0(3)	C3-C2-C1	114.0(3)	C9-P-C12	103.0(11)
O1-C1-P	114.0(3)			C1-P-C9	95.2(13)

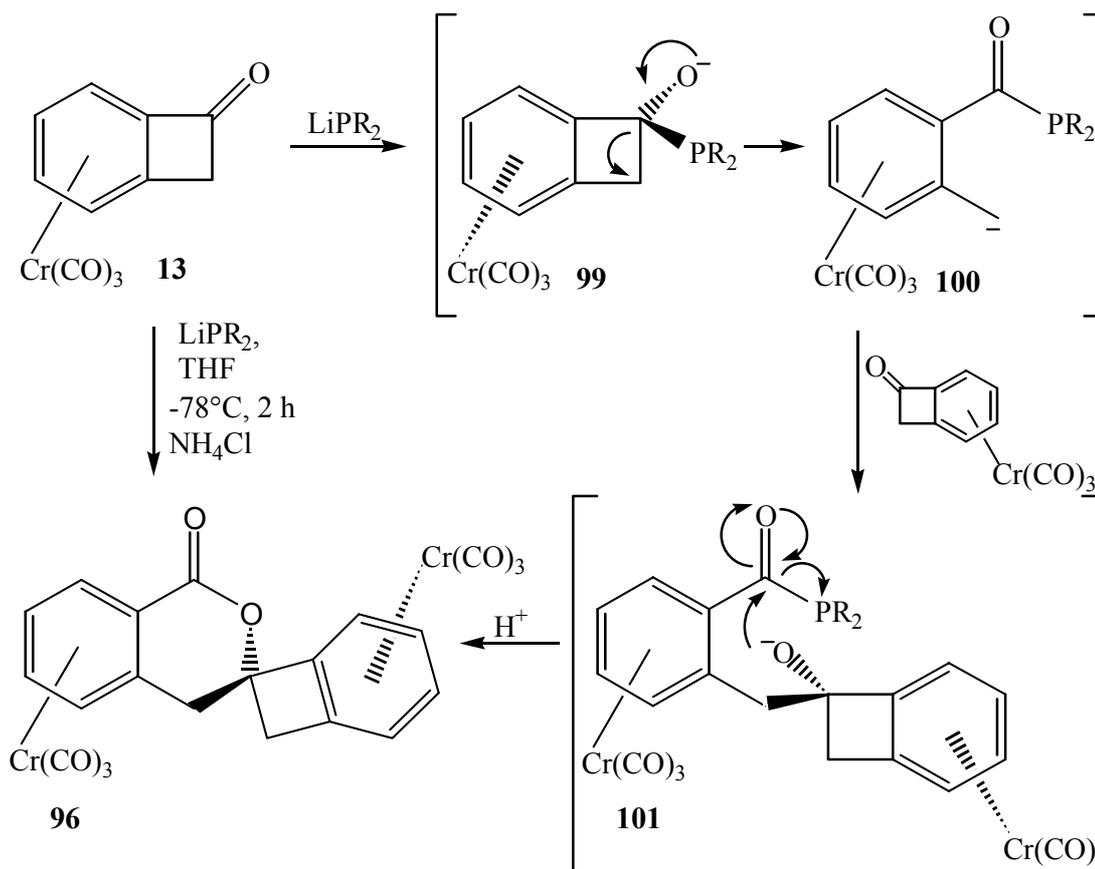
Tab.6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **95** im Kristall

**95** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe mit 2 Molekülen in einer Elementarzelle. Die oben aufgeführten Daten stammen von einem der beiden Moleküle. Die mäßige Qualität der erhaltenen Daten hängt mit dem Schmelzpunkt der Verbindung zusammen, die Kristalle begannen während der Messung zu schmelzen. Eine Röntgenstrukturanalyse bei tieferen Temperaturen sollte die Qualität der Daten erhöhen. Der Abstand C1-P beträgt 1.93 Å und liegt damit in der Größenordnung einer typischen C-P-Bindung. Dies bedeutet, daß ein partieller Doppelbindungscharakter dieser C-P-Bindung ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz zur Amid-Funktion interagiert das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms nicht nennenswert mit den p-Orbitalen der Carbonylfunktion. Hier kommt der größere Atomradius des Phosphors zum Tragen, durch den die Orbitalüberlappung gegenüber dem Stickstoff verschlechtert wird.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Konstitutionsbestimmung von **95** kann das nicht aufgetrennte Gemisch der beiden Phosphoranverbindungen **97** und **98** spektroskopisch eindeutig analysiert werden. Neben den sehr ähnlichen Absorptionen im Infrarotspektrum und chemischen Verschiebungen im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Komplexe **95** und **97** zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum abweichende Signale zu **95**. Man erkennt zwei Singulets, die sich eindeutig den Produkten **97** und **98** zuordnen lassen.



Die diastereotopen Wasserstoffatome an C-9 treten bei **96** bei  $\delta = 3.33$  und  $\delta = 3.46$  jeweils als ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J = -14.1$  Hz in Resonanz. Die acht Protonen der komplexierten Arene finden sich alle im Bereich  $\delta = 5.30 - 6.38$ . Das Signal des quartären Kohlenstoffatom C-9 erkennt man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 81.8$ , und die Signale der Kohlenmonoxidliganden finden sich bei  $\delta = 231.0$  und  $\delta = 232.5$ .

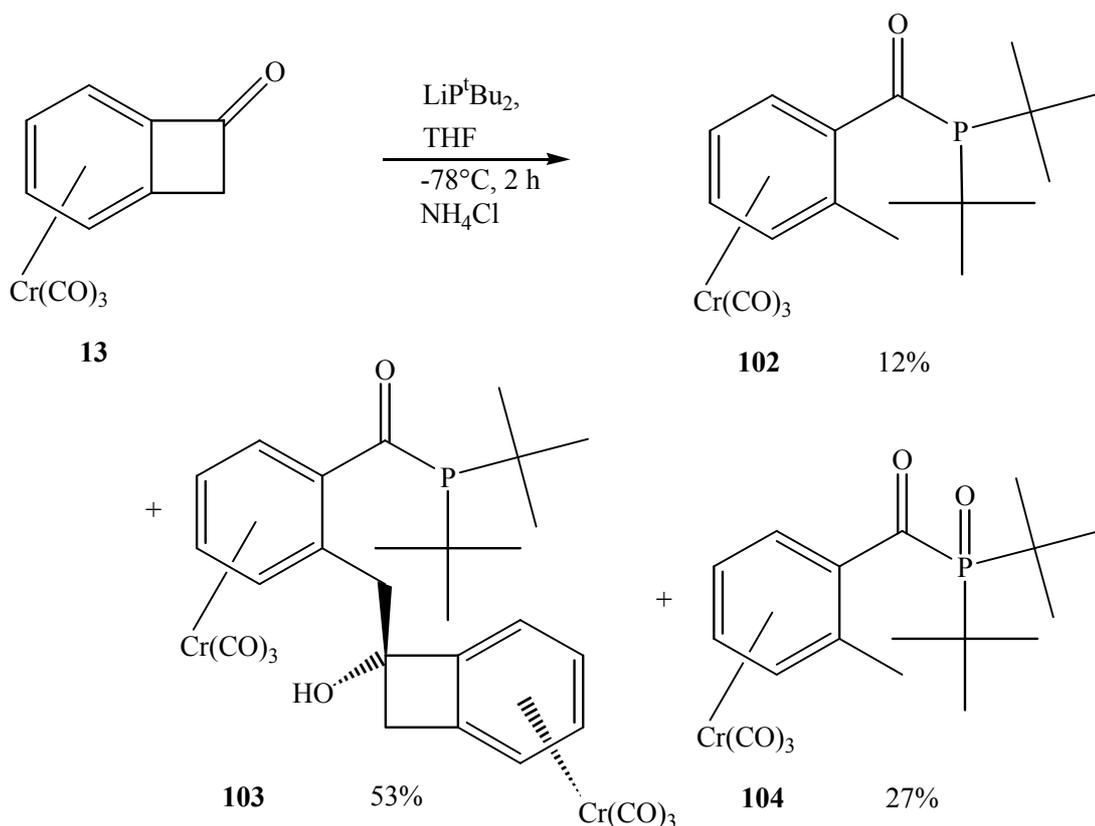


Die unerwartete Bildung von **96** kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden: Im ersten Schritt erfolgt die Addition des Phosphannukleophils an die Ketofunktion von **13**. Das entstandene Alkoholat **99** öffnet den Vierring nun distal und generiert das Intermediat **100**, bei dem die negative Ladung benzylich stabilisiert ist. Durch Reaktion mit einem weiteren Molekül **13** entsteht das bimetallische Alkoholat **101**. Dabei ist davon auszugehen, daß die Addition von der dem Chrom abgewandten Seite her erfolgt. Durch diese Annahme wird die relative Konfiguration des Endprodukts **96** näher erklärt. Man erhält nur zwei Diastereomere von **96** obwohl das Molekül drei Chiralitätselemente aufweist. Das bedeutet, daß die Addition des zweiten Moleküls **13**

diastereoselektiv verlaufen dürfte. Das Alkoholat **101** greift im nächsten Schritt die eigene Carbonylfunktion an und eine anschließende Abspaltung des Phosphid-Anions bildet das Isochromanonderivat **96**. Die Nebenprodukte **95** und **97** unterstützen den vorgeschlagenen Reaktionsweg, stellen sie doch die Hydrolyseprodukte des Intermediates **100** dar. Die Reaktion des benzyllischen Anions **101** mit einem weiteren Molekül **13** legt den Schluß nahe, daß das gebildete Anion ein wesentlich besseres Nucleophil als das lithiierte Phosphan darstellt. Weiterhin scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Addition wesentlich geringer als die des zweiten Angriffs auf **13** zu sein. Sobald sich das erste distale Ringöffnungsintermediat **100** gebildet hat, reagiert dieses mit einer weiteren Ketofunktion zum Alkoholat **101** weiter.

Die Bedeutung von Isochromanon-Systemen und entsprechende Literaturerwähnungen werden in Kapitel 6 umfassend erörtert. Recherchen ergaben, daß der Bis(tricarbonylchrom)-Komplex **96** den bislang einzigen Fall eines bimetallischen komplexierten Isochromanonsystems darstellt. Die Synthese eines monometallischen Tricarbonyl-Isochromanon-Komplexes und die Trennung der Enantiomere mittels HPLC gelang Bitterwolf et al.<sup>91</sup>

Zur weiteren Untersuchung der Entstehungsweise von **96** wird **13** mit einem anderen lithiierten Dalkylphosphan zur Reaktion gebracht. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man bei der Umsetzung mit  $\text{LiP}^t\text{Bu}_2$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF nach Hydrolyse, Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung drei Fraktionen. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(di-*tert*-butylphosphanyl)-*o*-tolyl-methanon]chrom(0) (**102**), welches in 12 % Ausbeute als rotes Öl anfällt. Die mittlere Fraktion (rotes Öl, 53 %) wird als Bis{Tricarbonyl- $\eta^6$ -di-*tert*-butylphosphanyl-[2-(7-hydroxy-bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-ylmethyl)-phenyl]-methanon}chrom(0) (**103**) identifiziert. Als dritte Fraktion erhält man in 27 % Ausbeute ein rotes Öl, das als das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(di-*tert*-butylphosphinoyl)-*o*-tolyl-methanon]chrom(0) (**104**) identifiziert wurde.



Die beiden Produkte **102** und **104** sind erneut das Ergebnis einer sich an die Addition an den Benzocyclobutenon-Komplex **13** anschließenden distalen Ringöffnung. Die Oxidation des Phosphoratoms an **104** erfolgt, wie bereits zuvor vermutet, entweder bei der Synthese des Phosphans oder der wässrigen extraktiven Aufarbeitung der Reaktion.

Die vorliegenden spektroskopischen Daten stehen mit den vorgeschlagenen Konstitutionen in Einklang. Ein signifikanter und charakteristischer Unterschied der beiden Komplexe liegt in der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Während man für den Phosphacylkomplex **102** ein Singulett bei  $\delta = 44.7$  beobachtet, erkennt man das Signal des Phosphorankomplexes **104** bei  $\delta = 56.8$ . Ein anderes interessantes Phänomen wird beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen ersichtlich.

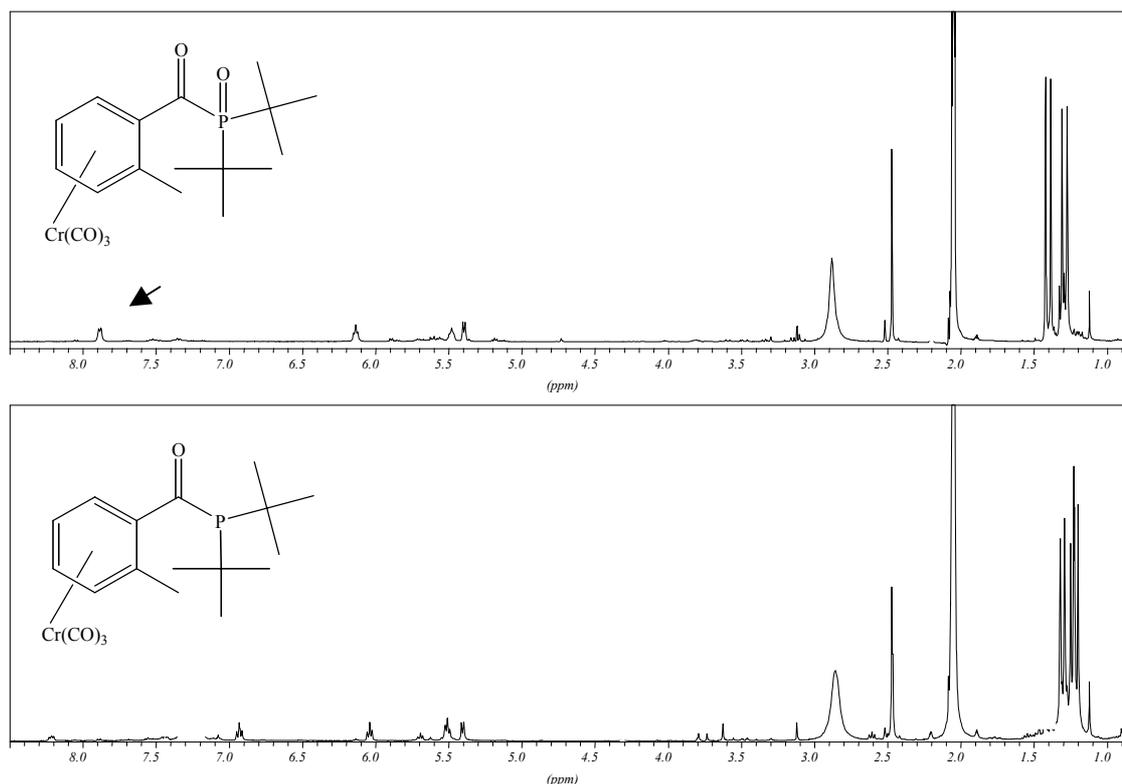


Abb.8: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **104** (oben) und **102** in  $[\text{D}_6]$ -Aceton

Die Signale der Wasserstoffatome der komplexierten Aromaten von **102** und **104** verschieben sich, wie bei auch anderen Arentricarbonylcarbonylchrom-Komplexen üblich nach hohem Feld. Allerdings wird ein Wasserstoffatom des komplexierten Aromaten des Komplexes **104** nicht verschoben und tritt bei  $\delta = 7.88$  in Resonanz. Diesen markanten Unterschied beobachtet man ebenfalls beim Vergleich der Isopropyl-substituierten Komplexe **95** und **97**.

Das Hauptprodukt der obigen Reaktion ist der Bis(tricarbonylchrom)komplex **103**, der im Gegensatz zur vorherigen Umsetzung kein komplexiertes Isochromanonderivat darstellt. In diesem Fall erfolgt kein intramolekularer Ringschluß, und das Molekül enthält noch eine  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ -Einheit.

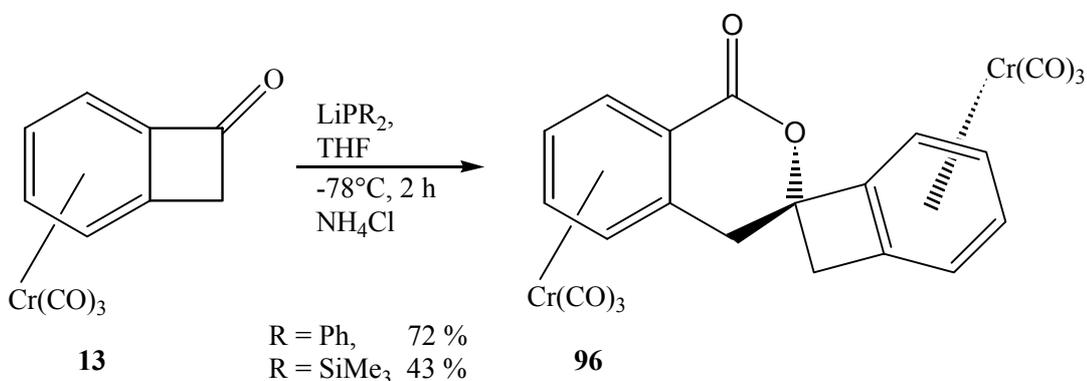
Die spektroskopischen Daten bestätigen die vorgeschlagene Konstitution von **103**. Im IR-Spektrum absorbiert die Phosphacylfunktion bei  $1629\text{ cm}^{-1}$ . Eine ähnliche Wellenzahl konnte bei den synthetisierten Phosphacyl-Komplexen beobachtet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.21$  und  $\delta = 1.28$  jeweils als ein Dublett mit der charakteristischen Aufspaltung von  $^3J_{\text{P,H}} = 11.4\text{ Hz}$  bzw.  $^3J_{\text{P,H}} = 12.2\text{ Hz}$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man die Phosphacylfunktion bei  $\delta = 216.4$  als ein Dublett. Die Aufspaltung des Signals aufgrund

des benachbarten Phosphoratoms beträgt  $^1J_{P,C} = 53.6$  Hz. Die Kohlenmonoxidliganden treten bei  $\delta = 231.3$  und  $\delta = 233.3$  in Resonanz, und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = 41.0$ .

Die Darstellung von **103** wird als ein Beleg dafür gewertet, daß der vorgeschlagene Mechanismus der Bildung von **96** korrekt ist. Das in diesem Fall isolierte **103** entspricht dem Hydrolyseprodukt des postulierten Intermediates **101**. Ein Grund für den nicht erfolgten Ringschluß zum komplexierten Isochromanon könnte in dem hohen sterischen Anspruch der beiden tertiären Butylgruppen zu suchen sein, die den intramolekularen Angriff des Alkoholates auf die Carbonylfunktion offenbar nicht zulassen.

In wieweit die Bildung von **96** von den verwendeten Phosphanen abhängt und ob sie nur auf Phosphaalkylverbindungen beschränkt ist, sollten zusätzliche Beispiele näher erklären.

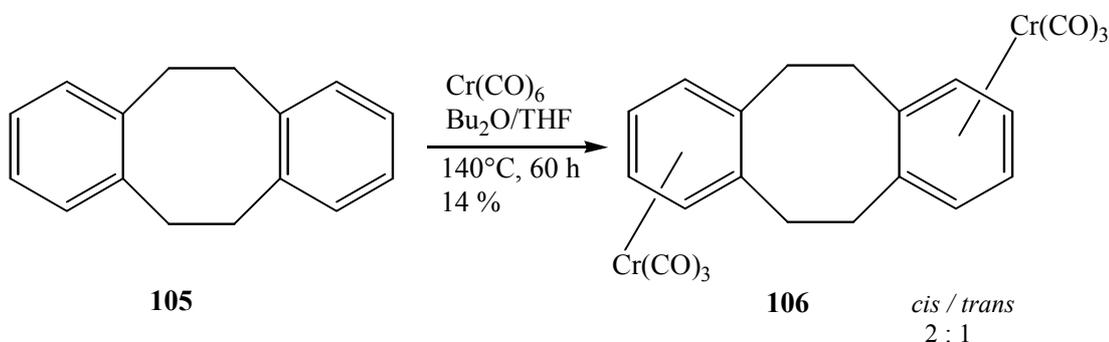
Die Verwendung weiterer lithiiertes Phosphane ergibt bei der Reaktion mit **13** unter den gleichen Bedingungen das erwartete bimetallische Isochromanonprodukt **96**.



Dabei führt die Verwendung von Diphenylphosphan zur höchsten Ausbeute, **96** wird in 72 % gebildet. Ähnliche Additions- und Ringöffnungsnebenprodukte wie bei der Umsetzung mit lithiierten Dialkylphosphanen werden nicht isoliert. Ein Grund hierfür liegt in der Empfindlichkeit von Diphenylacylphosphanen, welche auch am Ligandensystem bisher kaum untersucht wurden. In der Literatur wird ein sofortiges Abreagieren zu diversen Phosphorsäurederivaten beschrieben.<sup>92,93</sup> Entsprechendes könnte auch auf die hochreaktiven Phosphor-Silylverbindungen zutreffen. Die

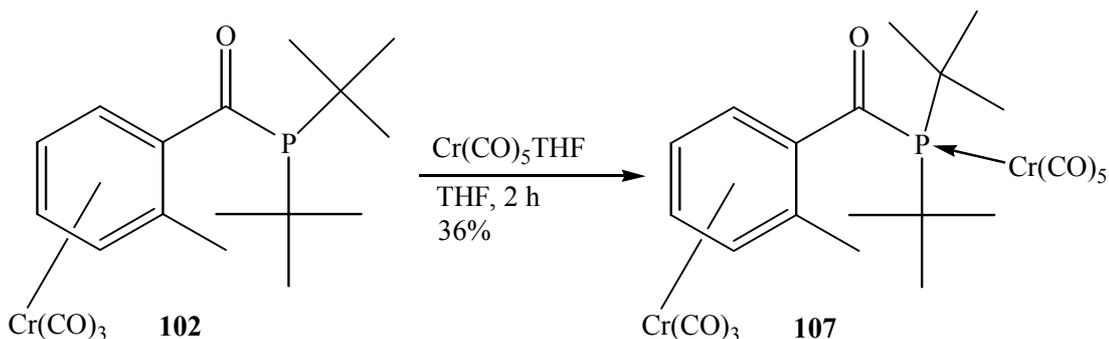
erhaltenen Ausbeuten an **96** unterstreichen, daß der sterische Anspruch der Phosphane den intramolekularen Ringschluß zum Isochromanonderivat beeinflusst. So wird im Falle der *tert*-Butylgruppen kein Ringschluß beobachtet, während die Verwendung der sterisch kleinsten Gruppen (Phenyl) zur höchsten Ausbeute führt.

Die in der obigen Reaktionen synthetisierten **96** und **103** stellen zwei der wenigen Beispiele von Bis(aren)tricarbylchromkomplexen dar. Diese Verbindungsklasse findet in der Literatur bislang kaum Erwähnung.<sup>63</sup> Eines der seltenen Beispiele beschreiben Fakhri et al.,<sup>94</sup> die in ihrer Synthese in nur 14 % Ausbeute den Bis(tricarbyl-chrom)-Komplex **106** isolieren konnten. Hieran nahmen sie ausführliche Kristallstrukturuntersuchungen vor.



## 5.2 Umsetzung von (102) mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom (0)

Ein Abfangexperiment könnte die postulierte Struktur des Phosphacyl-Komplexes **102** zusätzlich bestätigen. Im Gegensatz zum Phosphanoxidkomplex **104** sollte es möglich sein, das freie Elektronenpaar des Phosphors zur Bindungsbildung an ein Übergangsmetall zu nutzen. Dazu wird der entsprechende Komplex mit  $\text{Cr(CO)}_5(\text{THF})$  in THF umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abkondensiert. Anhand von Spektren der hochempfindlichen Rohsubstanz läßt sich im Reaktionsgemisch die Bildung von **107** nachweisen.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man das Auftreten neuer Signale, die nicht vom Startmaterial stammen. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen treten nun bei  $\delta = 1.54$  als ein Dublett mit einer Kopplung von  $J = 13.2$  Hz in Resonanz. Die Signale der benzylichen Protonen erscheinen als Singulett bei  $\delta = 2.38$ . Einen wichtigen Hinweis auf die Bildung von **107** liefert das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Hier erkennt man neben dem Signal des Startmaterials einen neuen Peak bei  $\delta = 115.9$ . Dies entspricht der typischen chemischen Verschiebung eines dem Chrom benachbarten Phosphoratoms. Zusätzlich wird im FAB-Spektrum der Molekülionenpeak mit 592 detektiert.

Das Ergebnis stellt eindrucksvoll unter Beweis, daß es sich bei der eingesetzten Verbindung nicht um den Phosphanoxid-Komplex **104** handeln kann. Nur der Phosphacylkomplex **102** ist in der Lage, ein freies Elektronenpaar für die Bindungsgenerierung zur Verfügung zu stellen.

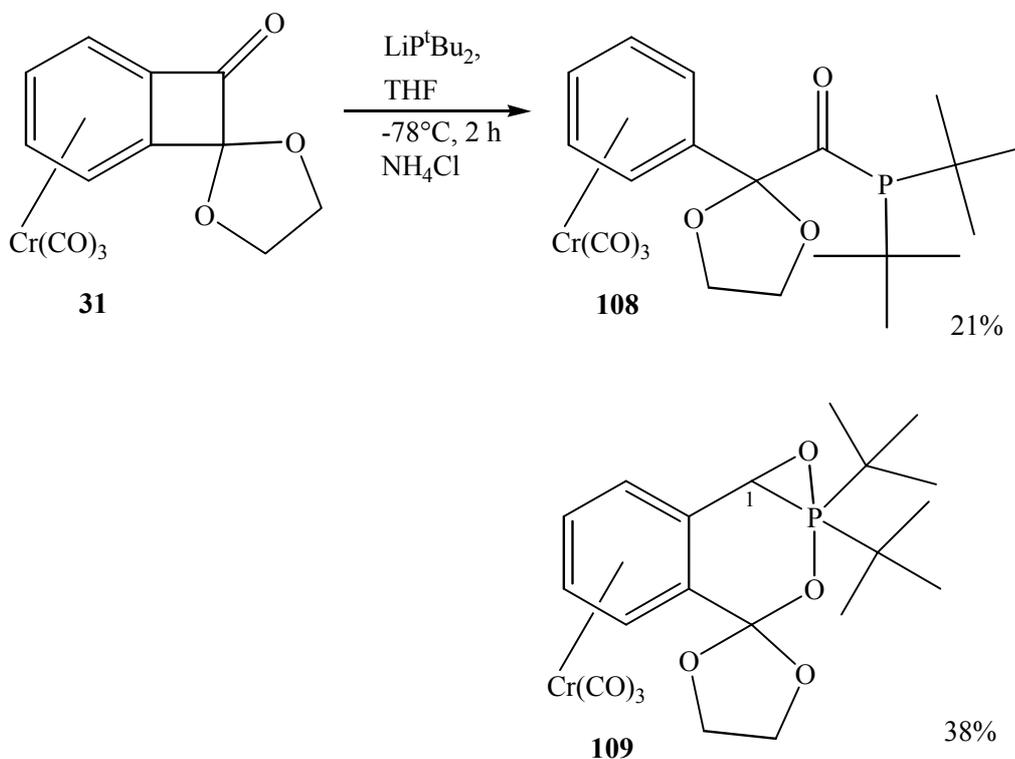
Weiterhin läßt das Resultat den Schluß zu, daß wie bereits anhand der Kristallstruktur des Komplexes **95** sichtbar wurde, der partielle Doppelbindungscharakter zwischen C-1 und dem Phosphor nicht sehr stark ausgeprägt ist. Die Bindungslänge zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Phosphor entspricht in der Größenordnung einer P-C-Einfachbindung. Im Fall einer stärkeren Beteiligung des freien Elektronenpaares wäre eine Reaktion zum bimetallicen Komplex **107** ausgeschlossen.

Das freie Elektronenpaar des Phosphors ist nicht in der Lage mit dem p-Orbital der Carbonylfunktion in Wechselwirkung zu treten. Gründe hierfür liegen im Atomradius (110 pm) des Phosphoratoms und vor allem in dem höheren s-Charakter des freien Elektronenpaares im Vergleich zum Stickstoffanalogon.

### 5.3 Umsetzungen von 31 mit lithiierten Phosphanen

Eine Übertragung der Phosphacylkomplex-Synthese sowie der intermolekularen Isochromanon-Darstellung soll durch Umsetzung von lithiierten Phosphanen mit anderen substituierten Benzocyclobutenon-Komplexen erreicht werden.

Als erstes wird der Arentricarbonylchrom-Komplex **31** unter den oben genannten Reaktionsbedingungen mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung können zwei Fraktionen isoliert werden. Man erhält in 21 % das Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-ethylendioxy-2-phenyl-acetyl-di-*tert*-butylphosphid)chrom(0) (**108**) als gelb-orangen Feststoff, sowie in 38 % Ausbeute einen gelben Feststoff **109**.

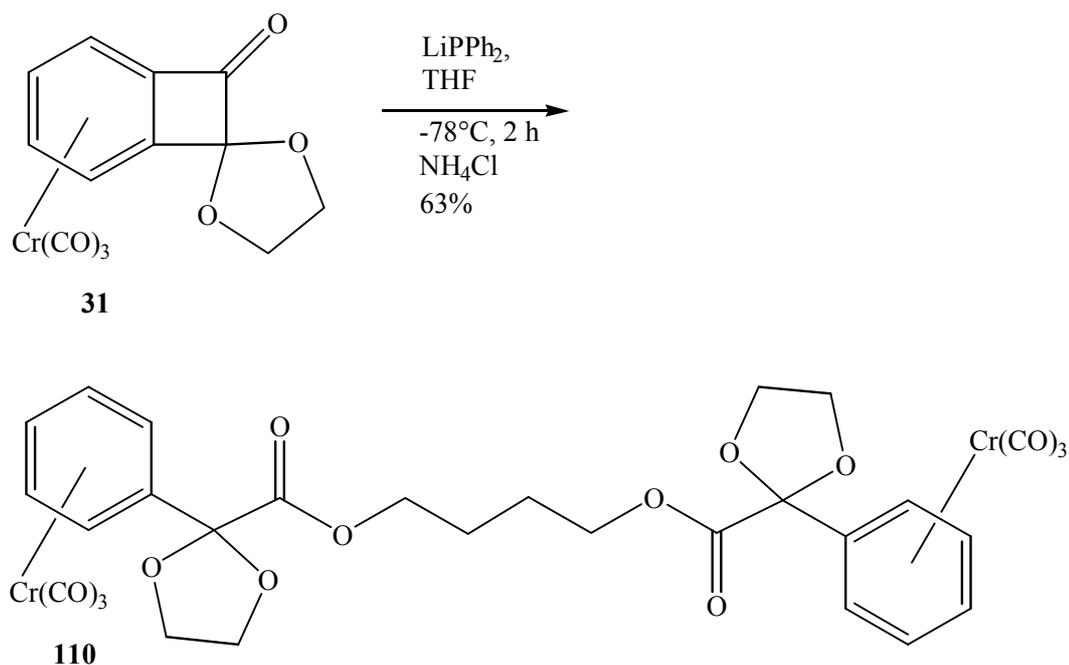


Die spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution von **108**. Im IR-Spektrum erkennt man neben den Schwingungen der CO-Liganden die Carbonylfunktion bei  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist die Dublettsignale der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.16$  ( $^3J_{\text{P,H}} = 11.6\text{ Hz}$ ) und bei  $\delta = 1.34$  ( $^3J_{\text{P,H}} = 11.6\text{ Hz}$ ) auf, während die fünf Protonen des komplexierten Aromaten bei  $\delta = 5.43$  bis  $6.15$  in Resonanz treten. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = 44.1\text{ Hz}$ . Im Massenspektrum wird

ausgehend vom Molekülionenpeak  $m/z = 458$  der schrittweise Verlust der Kohlenmonoxidliganden detektiert. Bei der Verbindung **108** handelt es sich um ein in der Literatur bislang unbekanntes proximales Ringöffnungsprodukt. Nach der Addition des Nucleophils erfolgt keine distale Ringöffnung, da die Stabilisierung des Anions an der geschützten Carbonylfunktion nicht favorisiert wird. Stattdessen öffnet der Vierring proximal unter Generierung eines Arentricarbonylchrom-stabilisierten aromatischen Anions, welches nach der Hydrolyse zum Phosphanylderivat **108** führt.

Die Charakterisierung der zweiten Fraktion erweist sich als äußerst schwierig. Aufgrund der erhaltenen Daten ist davon auszugehen, daß es sich bei dem erhaltenen Feststoff um den Komplex **109** handelt. Anhand der erhaltenen Spektren können folgende Aussagen getroffen werden: Bei der Verbindung handelt es sich um eine Arentricarbonylchromverbindung, die am Aromaten eine 1,2-Disubstitution aufweist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Protonen des komplexierten Aromaten als ein ABCD-System. Zusätzlich enthält das Molekül die eingesetzte Acetalgruppe, sowie zwei *tert*-Butylgruppen, welche an ein Phosphoratom gebunden sind. Das Kohlenstoffatom C-1 wird mit  $J = 60.1$  Hz aufgespalten. Dies spricht für eine direkte Nachbarschaft des Phosphoratoms. Die chemische Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms (HMBC-Messung), welches die Acetalgruppe trägt bei  $\delta = 129.1$  sowie die Aufspaltung von  $J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz deuten auf die vorgeschlagene Konstitution hin. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum findet man ein Singulettsignal bei  $\delta = 59.7$  Hz. 1D-NOESY-Messungen zeigen, daß das Wasserstoffatom 1-H mit einer *tert*-Butylgruppe sehr stark mit der anderen weniger stark in Wechselwirkung tritt. Zusätzlich findet man einen NOE zu einem Wasserstoffatom des Aromaten. Ein 1D-TOCSY-Spektrum belegt, daß das 1-H Wasserstoffatom bei  $\delta = 5.62$  in Resonanz tritt. Die Molekülmasse wird mit  $m/z = 474$  detektiert. Dies verdeutlicht die Addition einer  $\text{P}(\text{O})^{\text{t}}\text{Bu}_2$ -Einheit. Das Fehlen eines doppelten Signalsatzes führt zu der Annahme, daß **109** diastereoselektiv gebildet worden ist. Die relative Konfiguration, kann jedoch anhand der erhaltenen Spektren nicht bestimmt werden.

Die Verwendung von Diphenylphosphan führt zu einem anderen Ergebnis. Nach der Reaktion und Aufarbeitung isoliert man in 63 % Ausbeute einen gelben Feststoff, der als das [1,4-bis(2-ethylendioxy-2-phenyl)acetylbutan]tricarbonylchrom(0) (**110**) identifiziert wird.

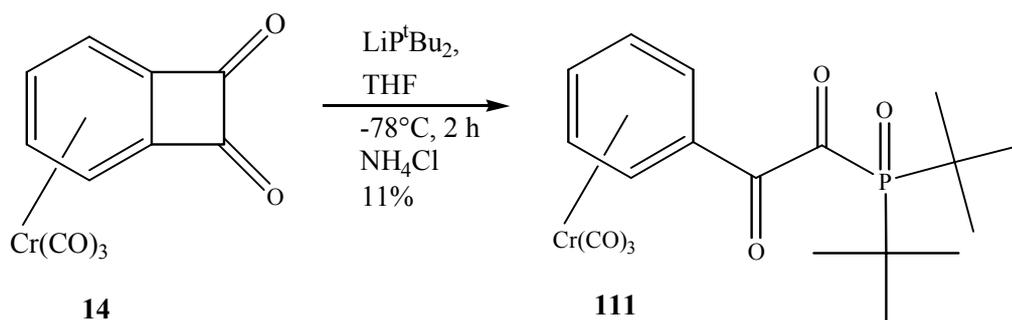


Die spektroskopischen Daten entsprechen der vorgeschlagenen Konstitution von **110**. Im IR-Spektrum erkennt man eine signifikante Esterschwingung bei  $1744 \text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenso wie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Signale. So treten die komplexierten aromatischen Kohlenstoffatome bei  $\delta = 90.3$ ,  $\delta = 93.8$  und  $\delta = 95.4$  in Resonanz, die Esterfunktion findet sich bei  $\delta = 167.9$ . Im FAB-MS wird der Molekülionenpeak  $m/z = 714$  detektiert, was einen wichtigen Hinweis auf den Bis(tricarbonylchrom)komplex **110** darstellt.

Die Bildung von **110** muß auf eine Beteiligung des Lösungsmittels THF an der Reaktion zurückgeführt werden. In der Literatur werden Ringöffnungen des THF unter Einfluß lithierter Verbindungen beschrieben.<sup>95</sup> In diesem Fall wird wahrscheinlich unter dem Einfluß des Phosphids das Lösungsmittel geöffnet. Dieses reagiert dann mit zwei Molekülen **31** unter Bildung des symmetrischen Bis(tricarbonylchrom)-Komplexes **110**. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bislang ungeklärt und Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

## 5.4 Umsetzung von **14** mit lithiierten Phosphanen

Analog den Reaktionen des Benzocyclobutenon-Komplexes **13** wird **14** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit lithiiertem Di-*tert*-butylphosphan umgesetzt. Nach der Aufarbeitung kann in 11 % Ausbeute ein tiefrotes Produkt isoliert werden. Die schlechte Ausbeute ist auf Probleme bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung zurückzuführen. Die Substanz absorbiert auf dem Kieselgel und läßt sich auch mit Methanol nur zum Teil eluieren.



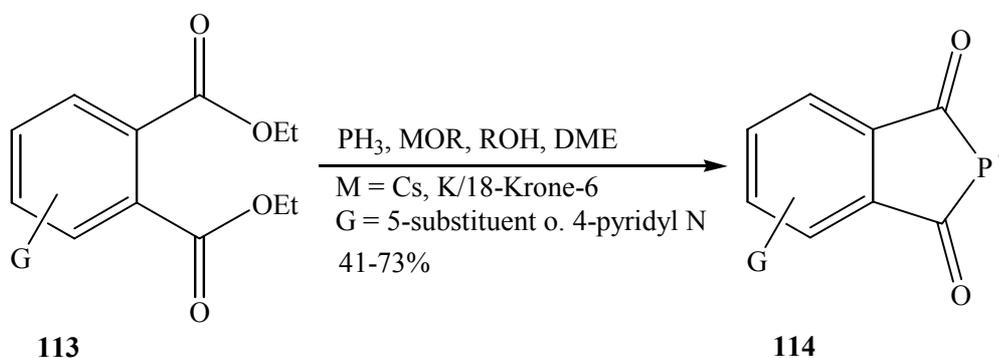
Die Konstitution der erhaltenen Substanz kann nicht vollständig aufgeklärt werden. Für die angenommene Struktur von **111** sprechen neben den starken Absorptionen der CO-Liganden bei  $1959$  und  $1870\text{ cm}^{-1}$  die charakteristische Schwingung einer Phosphacylfunktion bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein Signal bei  $\delta = 66.2$ . Weiterführende Untersuchungen zur endgültigen Strukturaufklärung von **111** stehen noch aus.

Setzt man den Benzocyclobutendion-Komplex **14** mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  um, so erhält man nach der Aufarbeitung einen tiefroten Feststoff **112**, dessen Konstitution nicht vollständig aufgeklärt werden kann. Folgende Aussagen können jedoch getroffen werden. Das IR-Spektrum zeigt neben den Absorptionen der Kohlenmonoxidliganden ( $1974$  und  $1902\text{ cm}^{-1}$ ) eine Schwingung bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man die Signale der 18 Wasserstoffatome der beiden Trimethylsilylgruppen. Im Bereich des komplexierten Aromatensystems treten acht Wasserstoffatome -vier Dubletts, vier doppelte Dubletts- in Resonanz. Auch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt die zugehörigen Kohlenstoffatome des komplexierten Aromaten. Zusätzlich beobachtet man zwei Signale von Kohlenmonoxidliganden bei  $\delta = 229.1$  und  $\delta = 229.8$ . Erstaunlicherweise wird keine Resonanz einer Keto- oder Phosphacylfunktion sichtbar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei  $\delta = -16.8$ . Das FAB-Spektrum belegt, daß das

Molekül aus zwei Startmolekülen **14** und einer  $P(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit bestehen muß, denn der Molekülionenpeak von **112** wird mit 713 detektiert.

Sowohl Phosphacyl- wie auch Acylphosphanoxid-Tricarbonylchrom-Komplexe sind in der Literatur bislang überhaupt nicht erwähnt worden. Selbst über die entsprechenden Liganden sind nur wenige Beispiele bekannt.<sup>96,97,98,99,100</sup>

Die Veröffentlichungen beschreiben dabei fast ausschließlich die Synthese.<sup>101,102,103</sup> Lindner et al. gehen dagegen näher auf die Reaktivität von Aroyl- und Acyldiphenylphosphanen ein,<sup>92</sup> während Kostyanovskii et al. einen Zusammenhang zwischen den Barrieren der pyramidalen Inversion des Phosphors und der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Acylphosphinen herstellen.<sup>104</sup> Kürzlich beschrieben O'Brien et al. die Synthese von Alkalimetall-Phthaloylphosphiden.<sup>105</sup>



Ausgehend von substituierten Phthalsäurediethylestern gelang ihnen die Insertion von Phosphor unter Bildung eines geladenen Phosphids. Als Gegenion fungiert in diesem Fall Cäsium, oder ein Kronenether stabilisiert das Phosphid.

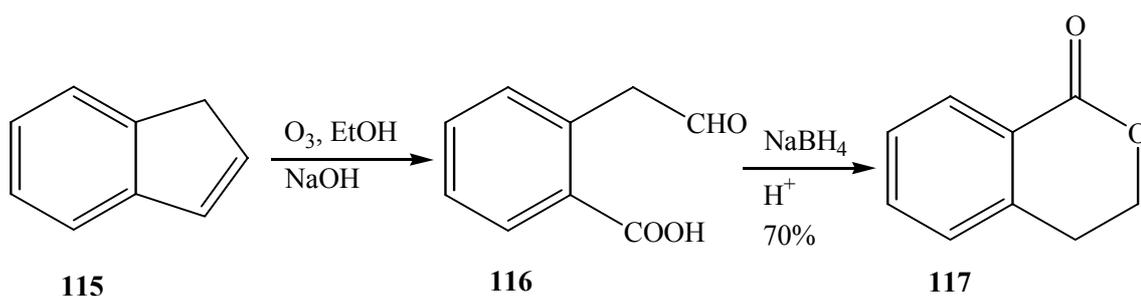
Ein Grund für die wenige Forschung, die über diese Substanzklassen bekannt ist liegt sicherlich darin begründet, daß viele organische Phosphor-Verbindungen hochtoxische Eigenschaften besitzen. Sie können als wirksame Insektizide<sup>106,107</sup> oder sogar als Nervenkampfstoffe (Tabun, Sarin, Soman) eingesetzt werden. Die Substanzen sind zum Teil so giftig, daß selbst das Einatmen der Dämpfe schwere Schäden am Nervensystem zur Folge hat.<sup>108,109</sup>

Die angeführten Reaktionen veranschaulichen eindrucksvoll, daß die Verwendung von lithiierten Phosphanen in mehreren Fällen zum bimetalischen Isochromanon-Komplex **96**, sowie zum Bistricarbonylchrom-Intermediat **103** führt. Weiterhin erhält man ausgehend von Benzocyclobutenon-Komplexen einen sehr einfachen und schnellen

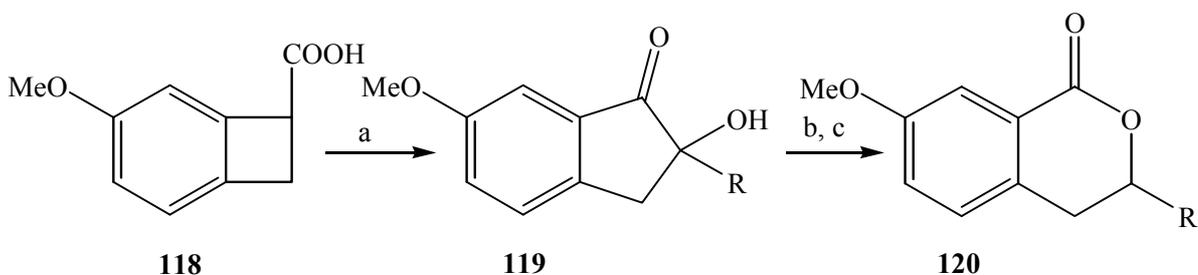
Zugang zur völlig unerforschten Substanzklasse der Phosphacyl- und Acylphosphoran-Tricarbonyl-Komplexe.

## 6. Darstellung neuer Isochromanon- und Phosphacylverbindungen

Die Verbindungsklasse der Isochromanone stellt einen wichtigen Zweig der organischen Chemie dar. Da Isochromanonsysteme Bestandteil vieler Naturstoffe sind,<sup>110,111</sup> beschreiben zahlreiche Untersuchungen ihre Darstellung<sup>112</sup> und ihr chemisches Verhalten.<sup>113</sup> Es sind dabei anionisch getriebene<sup>114</sup> als auch photochemisch<sup>115</sup> oder FVP-induzierte<sup>116</sup> Synthesen publiziert worden. Eine übliche Methode zur Darstellung des Isochroman-1-on besteht in der Ozonolyse von Inden. Nach der anschließenden selektiven Reduktion und saurer Aufarbeitung erhält man in 70 % Gesamtausbeute **117**.



Eine Synthese ausgehend von einem substituierten Benzocyclobuten beschreiben Fukumoto et al.,<sup>114</sup> die durch eine Anion-vermittelte Ringerweiterung verschiedene Isochromanone darstellen konnten.



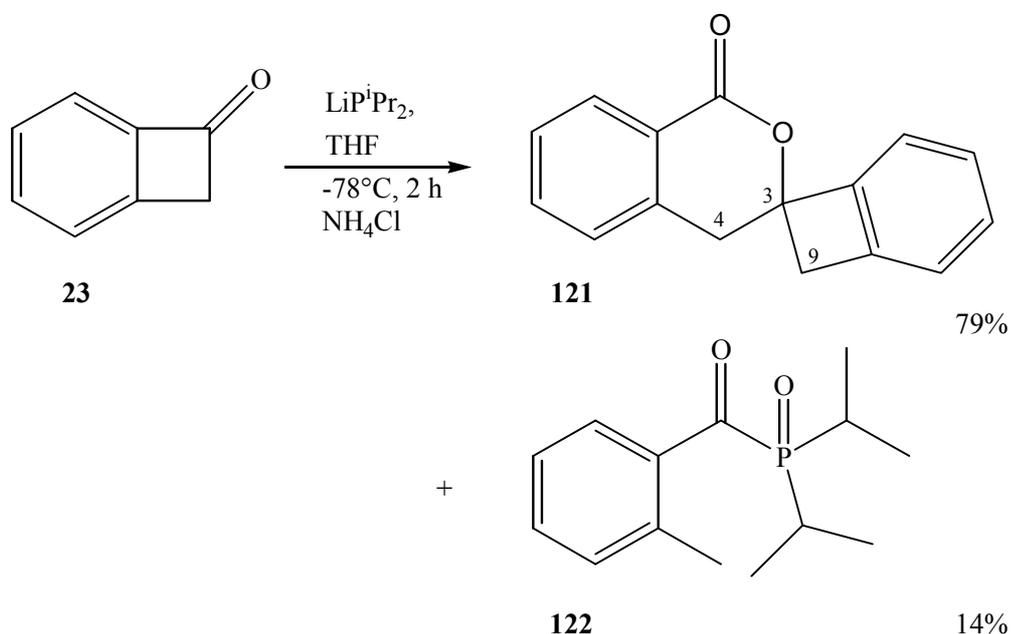
a) 2.2 Äq. LDA, RCO<sub>2</sub>Me, dann MoOPH; b) H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>; c) NaBH<sub>4</sub> dann H<sup>+</sup>

R = Et, 47%  
 R = Cy, 63%  
 R = Ph, 74%

In Kapitel 5 ist über die Darstellung des Bis(tricarbonylchrom)-Komplexes **96** berichtet worden, der ein komplexiertes Isochromanonderivat darstellt. Die Reaktionssequenz aus nucleophiler Addition, distaler Ringöffnung und anschließender Abspaltung der Phosphangruppe sollte auf die entsprechenden Liganden übertragen werden. Man erhält auf diese Art einen einfachen Zugang zur wichtigen Substanzklasse der Isochromanon-Systeme.

### 6.1 Umsetzung von Benzocyclobutenon (**23**) mit LDP

Das Benzocyclobutenon (**23**) wird bei  $-78\text{ °C}$  mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) zur Reaktion gebracht. Die nach zwei Stunden erfolgende Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung liefert zwei Produkte.. In 79 % Ausbeute kann das Spiroisochromanon **121** als farbloser Feststoff isoliert werden. Man erhält als Nebenprodukt (14 %) das (Diisopropyl-phosphanoyl)-*o*-tolyl-methanon (**122**) als hellgelbes Öl.

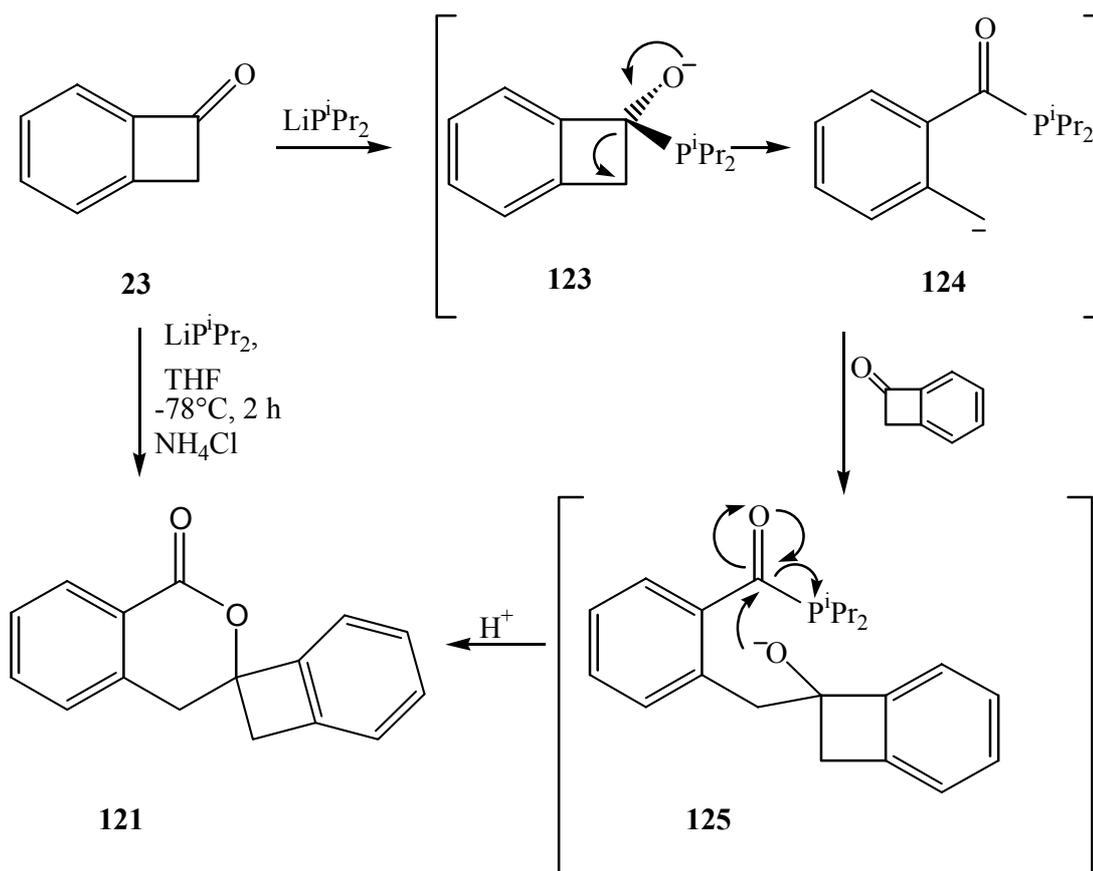


Die Bildung des bislang nicht beschriebenen Acylphosphorans **122** wird durch die spektroskopischen Daten belegt. Im IR-Spektrum absorbiert die Ketofunktion bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Wasserstoffatome der

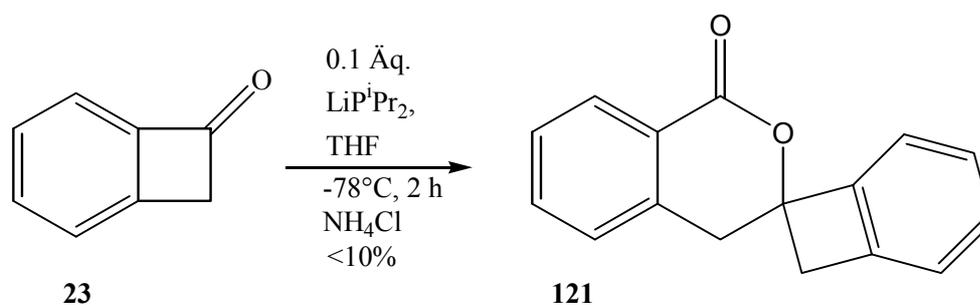
Isopropyl-Methylgruppen bei  $\delta = 1.16$  mit einer Aufspaltung von  $J = 7.15$  Hz. Im Gegensatz zum entsprechenden Tricarbonylchromkomplex ist hier nur ein Signal zu erkennen. Dies legt den Schluß nahe, daß in **122** beide Isopropylgruppen äquivalent sind. Beim Komplex ist dies aufgrund der räumlichen Anordnung offensichtlich nicht der Fall. Die benzyllischen Wasserstoffe treten als ein Singulett bei  $\delta = 2.52$  in Resonanz. Für die aromatischen Protonen zeigt sich ein ABCD-System, wobei in charakteristischer Weise ein Wasserstoffatom sehr stark ins tiefe Feld verschoben wird ( $\delta = 8.98$ ). Dies stimmt mit den am Komplex gemachten Beobachtungen überein (vgl. Abb. 9). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefert für die Carbonylfunktion ein Dublett bei  $\delta = 210.9$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{P,C}} = 60.1$  Hz. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt als einen weiteren Beleg für **122** ein Singulettsignal bei  $\delta = 56.5$ . **122** stellt damit einen weiteren Vertreter der wenig untersuchten Substanzklasse der Benzoylphosphorane dar.

Die spektroskopische Analyse des Isochromanons **121** gelingt durch Vergleich mit dem entsprechenden Chrom-Komplex **96**. Die Esterfunktion absorbiert im Infrarot bei charakteristischen  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der sehr ähnlichen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgt anhand von Inkrementberechnungen. Das sekundäre Vierringkohlenstoffatom C-9 tritt bei  $\delta = 35.5$  das sekundäre Sechsringskohlenstoffatom C-4 bei  $\delta = 43.9$  in Resonanz. Das quartäre C-3-Atom liefert ein Signal bei  $\delta = 84.3$  und für die Esterfunktion erkennt man ein Signal bei  $\delta = 164.0$ . Das Massenspektrum detektiert den Molekülionenpeak  $m/z = 236$  mit 100 %.

Die Bildung von **121** kann mit dem vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung der Komplexverbindung **96** in Einklang gebracht werden. Nach der nukleophilen Addition erfolgt ein distaler Ringbruch, der zu einem benzyllischen Anion **124** führt. Dieses attackiert ein weiteres Molekül **23** unter Ausbildung eines Alkoholates **125**, welches nun den Isochromanon-Ring schließt und den Ester **121** generiert. Dabei verläßt das Phosphoranion als Fluchtgruppe das Molekül.



Das abgehende Phosphidanion könnte in der Lage sein, ein weiteres Benzocyclobutenonmolekül **23** nucleophil anzugreifen, welches entsprechend dem oben postulierten Mechanismus weiterreagiert. In diesem Fall sollte eine katalytische Menge an lithiierten Phosphan ausreichen, um die Isochromanon-Synthese zu ermöglichen. Zur Überprüfung der Katalyseaktivität des zugegebenen Phosphans wird der obige Versuch unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Die eingesetzte Menge des Phosphans wird auf ein Zehntel der äquimolaren Ketonmenge reduziert.

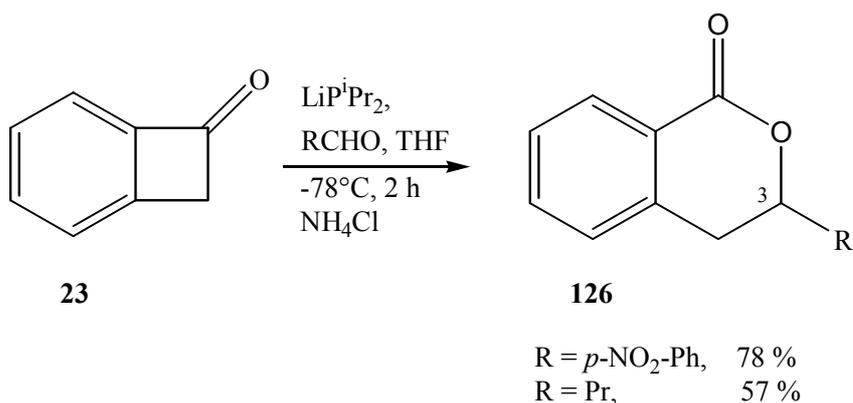


Nach beendeter Reaktion kann das Isochroman-System **121** in weniger als 10 % Ausbeute isoliert werden. Dies bedeutet, daß ein mehrmaliges Reagieren des Phosphananions nicht beobachtet wird und somit katalytische Aktivität ausgeschlossen werden kann.

## 6.2 Darstellung bekannter Isochromanone ausgehend vom Benzocyclobutenon (**23**)

Die Reaktion des gebildeten benzylichen Anions mit einem weiteren Benzocyclobutenonmolekül (**23**) wird von der Reaktionsführung entscheidend beeinflusst. Daher kann eine Ausweitung der Synthese auf bekannte Isochromanonderivate nur durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen erreicht werden.

Eine hochverdünnte Lösung von **23** wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zu einer Lösung des lithiierten Phosphan getropft. So erreicht man die beinahe vollständige Addition zum benzylichen Phosphacylanion und verhindert ein vorzeitiges Weiterreagieren zu **121**. Nach Zugabe entsprechender Carbonylverbindungen können auf diese Weise in guter Ausbeute die beiden Isochromanonderivate **126** synthetisiert werden.



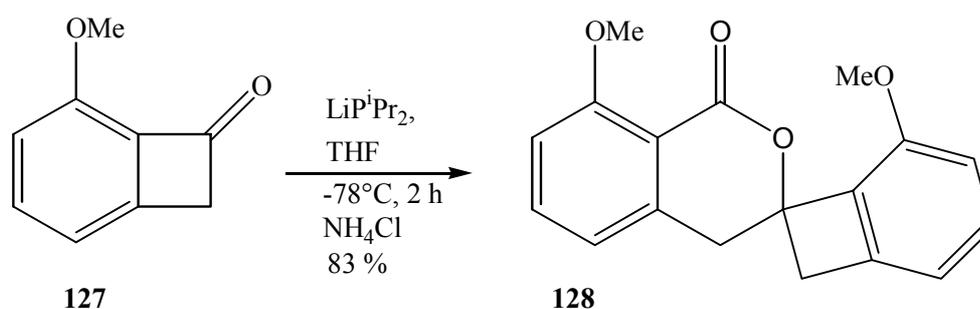
Die Identifizierung der beiden in der Literatur beschriebenen Verbindungen gelingt durch den Spektrenvergleich.<sup>117,118</sup> Charakteristisch sind dabei die Absorptionen der Esterschwingungen im IR-Spektrum sowie die chemische Verschiebung des Protons 3-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Diese Ergebnisse belegen eindrucksvoll, daß die Isochromanon-Synthesesequenz ausgehend vom Benzocyclobutenon via Phosphan-Addition- und Eliminierung auf verschiedene Carbonylverbindungen anzuwenden ist. Im Vergleich zu anderen Synthesen von Isochromanon-Verbindungen überzeugen hier vor allem die niedrigen Temperaturen, die einfache Reaktionsführung sowie die kurze Reaktionsdauer. Ausgehend vom leicht zugänglichen Benzocyclobutenon (**23**) wird so der Zugang zur Isochromanon-Verbindungs-klasse einfach und effektiv ermöglicht. Einen Nachteil stellen in diesem Fall sicherlich die verwendeten lithiierten Phosphane dar.

### 6.3 Umsetzung von 6-Methoxybenzocyclobutenon mit LDP

Eine Übertragung der phosphor-vermittelten Isochromanon-Synthesesequenz auf substituierte Benzocyclobutenone ist das Ziel der folgenden Umsetzung.

Das 6-Methoxybenzocyclobutenon (**127**) wird unter den oben angeführten Reaktionsbedingungen mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Reinigung kann das Isochromanonderivat **128** in 83 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden.



Die Analyse der spektroskopischen Daten sowie der Vergleich mit den ähnlichen Daten der Verbindung **121** belegen die Konstitution von **128**. Dies ist um so erstaunlicher, als die distale Ringöffnung an dem methoxy-substituierten Benzocyclobutenon **127** bisher kaum beobachtet worden ist.<sup>119</sup> Bei Umsetzung mit lithiierten Nucleophilen wurde bislang lediglich über einfache Addition oder einen anschließenden proximalen Bindungsbruch berichtet.<sup>27</sup> Dies ist somit ein seltenes Beispiel, bei dem ein nucleophiler Angriff auf **127** zum Nachfolgeprodukt einer distalen Ringöffnung führt.

Den räumlichen Anspruch des Isochromansystems **127** veranschaulicht ein Modell des Moleküls.<sup>120</sup> Die Bildung von **127** verdeutlicht die Übertragbarkeit der Isochromanonsynthese auf substituierte aromatische Verbindungen und eröffnet somit einen guten Zugang zur Substanzklasse der Isochromanone.

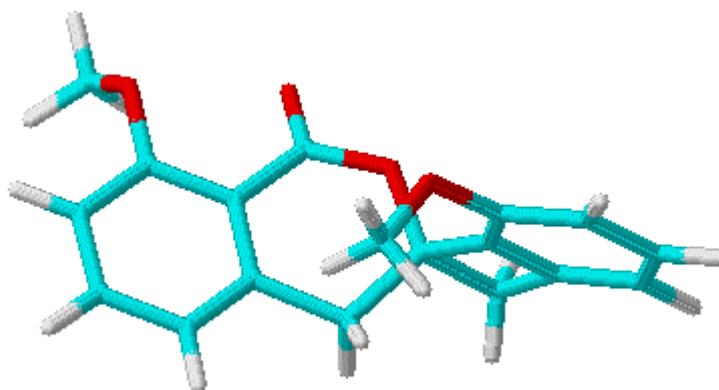
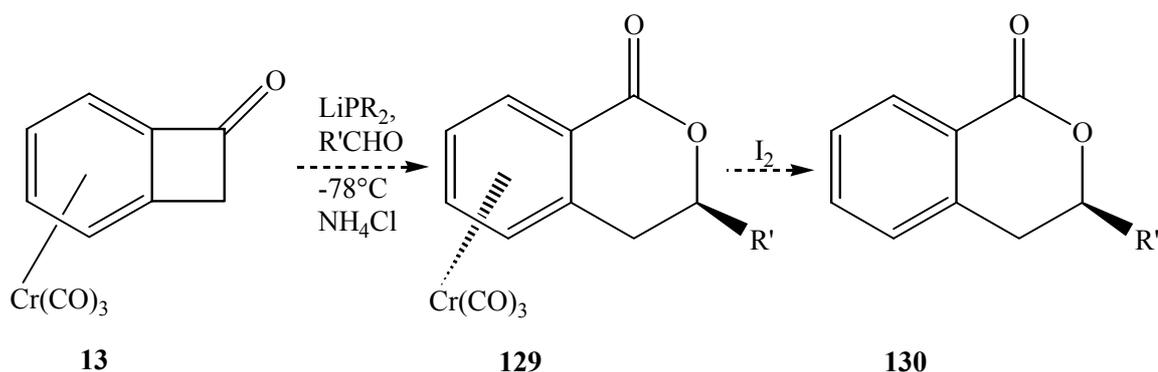


Abb.9: Modell des Isochromanons **127**

Der sterische Einfluß des Tricarbonylchrom-Fragmentes der Benzocyclobutenon-Komplexe könnte eine Steuerung der Konfiguration des asymmetrischen Zentrums C-3 ermöglichen. Im Falle einer diastereoselektiven *exo*-Addition an das benzyliche Anion sollte man nach der Dekomplexierung auf diesem Weg einfachen Zugang zu enantiomerenreinen Isochromanon-Verbindungen erhalten.

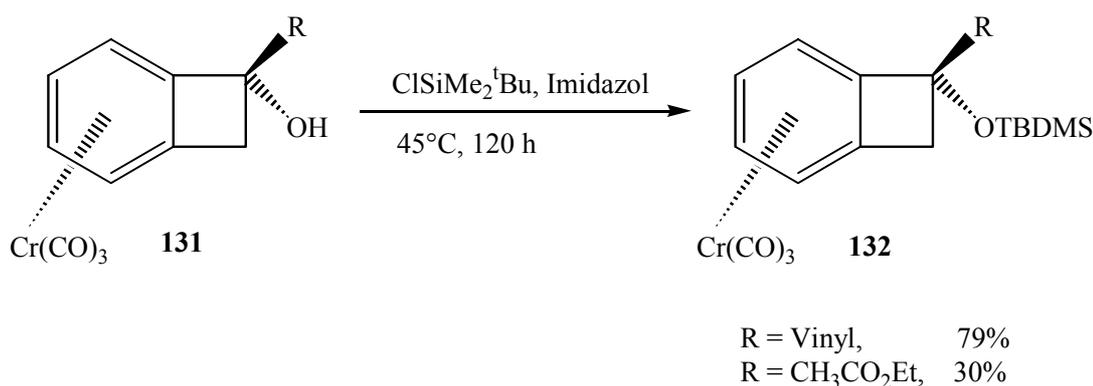


Die Verwendung von enantiomerenreinen **13** sollte weiterhin die Chance bieten, die Isochromanone **126** und **129** in enantiomerenreiner Form zu erhalten.

## 7. Silylierungen von *endo*-Benzocyclobutenol-Komplexen mit BSA

Die organische Synthese bedient sich schon seit langem einiger effizienter Methoden, um unerwünschte Reaktionen zu unterdrücken, bzw. unmöglich zu machen. Die reaktiven sensitiven Funktionen werden dabei vorübergehend stillgelegt, d. h. vor der Reaktion „geschützt“, um sie dann nach Wunsch durch Abspaltung der Schutzfunktion wieder aktivieren zu können. Die Entwicklung von immer neueren und substratspezifischeren Schutzgruppen ist seit jeher ein interessantes Thema, das in der Literatur unter einer Vielzahl von Aspekten diskutiert wird.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Aufmerksamkeit nun vor allem auf eine bestimmte Art von reaktiven Funktionen gelenkt, den *endo*-Alkoholen der komplexierten Benzocyclobutenolderivate. Bei diesen Alkoholfunktionen erwies es sich bisher als schwierig, sie als Ether oder Silylether zu schützen, wobei die Ausbeuten oft schlecht waren. Begründet wurde dies mit dem räumlichen Anspruch des Tricarbonylchrom-Fragments, daß eine Annäherung des Schutzgruppensubstrates stark einschränkt. Auch können nur Methoden eingesetzt werden, die die Ringöffnungstendenz des gebildeten Alkoholates berücksichtigen.<sup>35</sup> So beschreiben Wey<sup>23</sup> und Kündig<sup>61</sup> die großen Probleme bei der Darstellung des Ethylethers von **131**. Brands konnte diverse Silylether von **131** mit TMS- und TBDMS-Schutzgruppen isolieren, jedoch gelang die Synthese nur unter zum Teil extremen Bedingungen.<sup>34</sup>

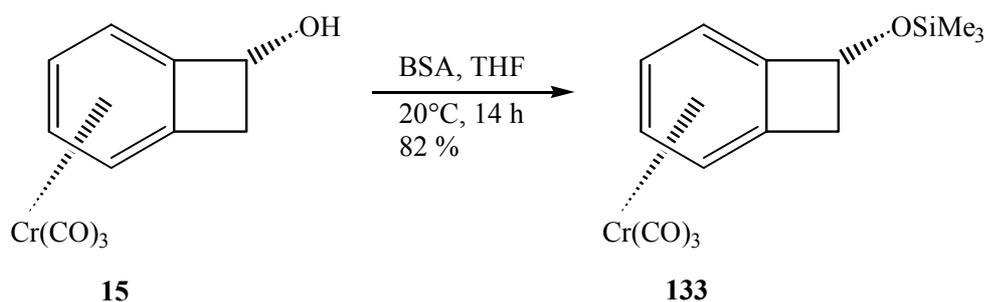


Begründet werden die schlechten Ausbeuten mit dem sterischen Anspruch von Ester- und Silylgruppe einerseits, sowie der Blockierung der Reaktionsseite des Liganden durch das koordinierende Tricarbonylchrom-Fragment andererseits.

Auf der Suche nach erfolgversprechenden alternativen Silylierungsreagenzien ergaben intensive Literaturrecherchen, daß seit einiger Zeit das (N,O)Bis(trimethylsilyl)acetamid mit großem Erfolg Einzug in die Schutzgruppenchemie gehalten hat. Dieses Reagenz ist leicht aus Acetamid und Trimethylsilylchlorid synthetisierbar<sup>121</sup> oder kann günstig bei einigen Chemikalienanbietern erworben werden. Dabei sind der Anwendung des BSA kaum Grenzen gesetzt. Sowohl einfache Silylierungen von Alkoholen<sup>122</sup> und Aminen<sup>123</sup> als auch Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen Substraten<sup>124</sup> verlaufen in guten bis sehr guten Ausbeuten. Weiterhin finden Anwendungen in der Naturstoffsynthese<sup>125</sup> sowie Mehrfachsilylierungen<sup>126</sup> Erwähnung. Auch am Liganden, dem Benzocyclobutenol zeigt die Umsetzung mit BSA eine hohe Effizienz, der entsprechende Silylether konnte von Wallace et al. in 88 % Ausbeute isoliert werden.<sup>127</sup>

Dies war Anlaß mittels BSA verschieden substituierte Verbindungen des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzo-cyclobuten)chrom(0) in die entsprechenden Silylether zu überführen.

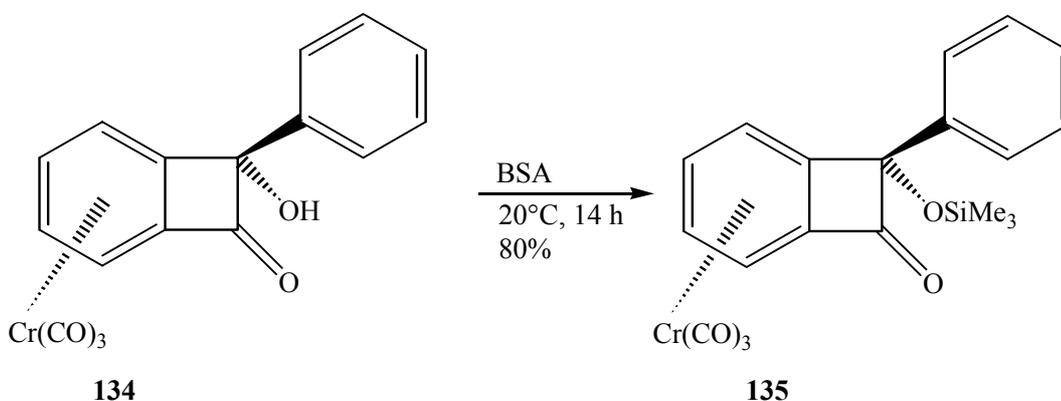
Man läßt Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) bei Raumtemperatur 14 Stunden in einer Lösung aus THF und kommerziell erhältlichen BSA rühren. Nach der Aufarbeitung können 82 % des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**133**) in Form eines zitronengelben Feststoffes isoliert werden.



Die spektroskopischen Daten von **133** stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution in Einklang. Das IR-Spektrum zeigt die intensiven Schwingungen der CO-Liganden bei 1974  $\text{cm}^{-1}$  und 1888  $\text{cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$  und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ähnliche Signale wie im Startmolekül **15**, zusätzlich ist jedoch das Signal der Trimethylsilylgruppe in charakteristischer Weise bei  $\delta = 0.21$  bzw. bei  $\delta = -0.2$  zu

erkennen. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 328$  und mit dem schrittweisen Verlust von Kohlenmonoxid das charakteristische Fragmentierungsmuster von Arentricarbonylchrom-Komplexen.

Die Übertragung dieser Reaktion auf einen *endo*-Benzocyclobutenol-Komplex gelingt unter entsprechenden Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-*endo*-hydroxy-1-oxo-2-*exo*-phenylbenzocyclobuten)chrom(0) (**134**) mit BSA. Nach der Aufarbeitung und Reinigung kann der erwünschte Silylether Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxo-2-*exo*-phenyl-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**135**) in 80 % Ausbeute isoliert werden.



Sämtliche spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution von **135**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man deutlich ein ABCD-System für die ins hohe Feld verschobenen Signale der Protonen des Arensystems im Bereich  $\delta = 5-6$ , die der Protonen der Phenylgruppe bei  $\delta = 7.3 - 7.5$ , sowie ein scharfes Singulett bei  $\delta = 0.08$  für die Protonen der Trimethylsilylgruppe. Die Zerfallsreihe im Massenspektrum, in der ausgehend vom  $\text{M}^+$ -Peak  $m/z = 418$  dreimal Kohlenmonoxid abgespalten wird, sowie die starken Chrom-Carbonylbanden und die Vierringketonschwingung bei  $1748\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum weisen auf **135** hin.

Zusätzlich gelang es durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **135** in Diethylether bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von drei Tagen Kristalle zu erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Diese konnte die Konstitution von **135** zweifelsfrei bestätigen.

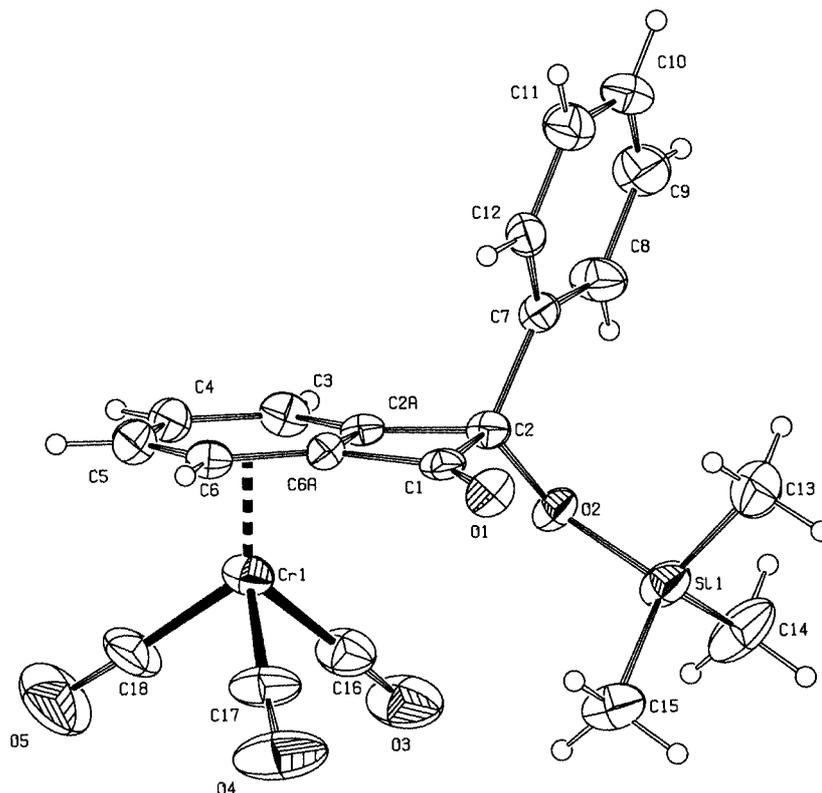


Abb.10: Struktur des Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-endo-trimethylsiloxy-1-oxo-2-exo-vinylbenzocyclobuten)chrom(0) (**135**)

C1-C2	1.570(5)	C4-C5	1.409(5)	O1-C1	1.214(4)
C1-C6a	1.466(5)	C10-C11	1.367(5)	O2-C2	1.407(4)
C2-C7	1.511(4)	Cr-C5	1.161(4)	Si-O2	1.670(3)
C2-C2a	1.524(5)	Cr-C6a	2.172(4)	Si-C14	1.851(3)
C3-C2a	1.391(5)	Cr-C18	1.813(5)		

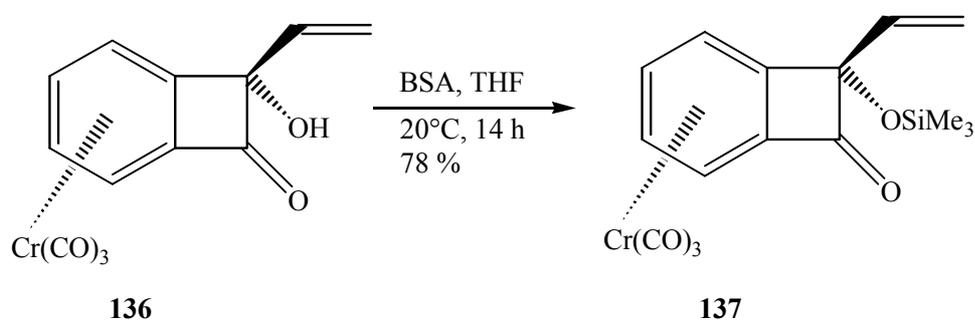
Tab.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **135** im Kristall

O2-Si-C13	110.1(2)	C6a-C1-C2	89.7(4)	O1-C1-C6a	137.6(4)
O2-Si-C14	103.4(2)	C2a-C2-C1	83.5(3)	O1-C1-C2	132.7(4)
C2-O2-Si	126.7(2)	O2-C2-C1	117.8(3)	C5-C4-Cr	71.2(2)

Tab.8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **135** im Kristall

**135** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Man erkennt, daß keiner der CO-Liganden unter dem annellierten Vierring lokalisiert ist und die Trimethylsilylgruppe vom Ring wegsteht.

Um einen direkten Vergleich zu den von Brands erzielten Ergebnissen zu bekommen, wird der vinylsubstituierte Komplex **136** mit BSA im Überschuß in THF als Solvens versetzt. Nach 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur kann nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der entsprechende Silylether Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-*endo*-trimethylsiloxy-1-oxo-2-*exo*-vinylbenzocyclobuten)chrom(0) (**137**) in 78 % Ausbeute als orangefarbener Feststoff isoliert werden.

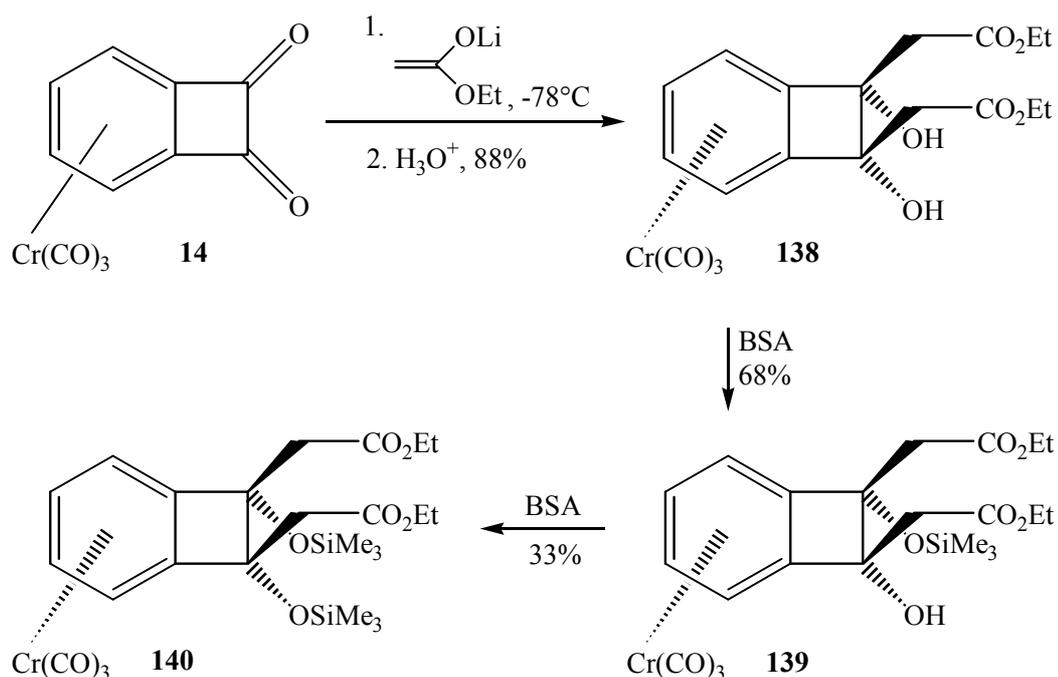


Dies entspricht einer 212% igen Ausbeutesteigerung gegenüber den Literaturdaten, in der bei dieser Reaktion unter Verwendung von SiMe<sub>3</sub>Cl und Triethylamin als Base **137** nur in 25 % Ausbeute dargestellt werden konnte. Die ermittelten spektroskopischen Daten von **137** stimmen mit den Literaturwerten sehr gut überein.

Diese sehr ermutigenden Ergebnisse waren Anlaß, sterisch noch stärker gehinderte Systeme einzusetzen. Die Einführung von zwei Ethylacetat-Resten sollte die Möglichkeit eines Angriffs des Silylierungsreagenzes weiter herabsetzen und so das Potential des BSA ausreizen. Die zweifache Addition an den Benzocyclobutendion-Komplex **14** gelingt bei  $-78^\circ\text{C}$  in 88 % Ausbeute diastereoselektiv zum Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-ethoxycarbonylmethylen-1,2-di-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**138**).

Danach setzt man das hochsymmetrische **138** unter oben erwähnten Bedingungen mit Bis(trimethylsilyl)acetamid um. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein

wenig luftstabiles gelbes Öl in 68 % Ausbeute. Dabei handelt es sich nach der Auswertung aller spektroskopischen Daten und insbesondere der Integration im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum um den einfachen Silylether Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1-*endo*-hydroxy-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]-chrom(0) (**139**).



Nach dieser einfachen Silylierung wird **139** noch einmal mit einem Überschuß an BSA in THF als Lösungsmittel versetzt und für weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung können 33 % eines gelben Feststoffes des Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) (**140**) isoliert werden.

Dabei erweist sich die Reinigung als sehr schwierig, da es den Anschein hat, als ob ein Teil der Substanz auf dem deaktivierten Kieselgel absorbiert wird, bzw. reagiert. Dies könnte die relativ bescheidene Ausbeute erklären.

Das erhaltene Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-ethoxycarbonylmethylen-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**140**) wird spektroskopisch charakterisiert. Die erhaltenen Daten können eindeutig zugeordnet werden. So zeigt das IR-Spektrum die erwartete Bande der Esterschwingung bei  $1736\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein hochsymmetrisches System und die Integration des  $\text{SiMe}_3$ -Signals bei  $\delta = 0.25$

entspricht den erwarteten 18 Wasserstoffatomen. Bei  $\delta = 5.05$  bzw.  $5.61$  treten die stark hochfeldverschobenen Wasserstoffatome des komplexierten Aromaten als ein AA'BB'-System in Resonanz. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Estersignale bei  $\delta = 169.4$  und die Signale der Carbonylliganden liegen bei  $\delta = 232.2$ . Auch das Massenspektrum steht mit der postulierten Konstitution von **140** in Einklang.

Wie hoch allein der sterische Anspruch des Liganden ist, veranschaulicht das folgende Modell.<sup>128</sup> Zusätzlich muß nun auch noch das große Tricarbonylchrom-Fragment unter der  $\pi$ -Wolke des Arens auf der *endo*-Seite Platz finden.

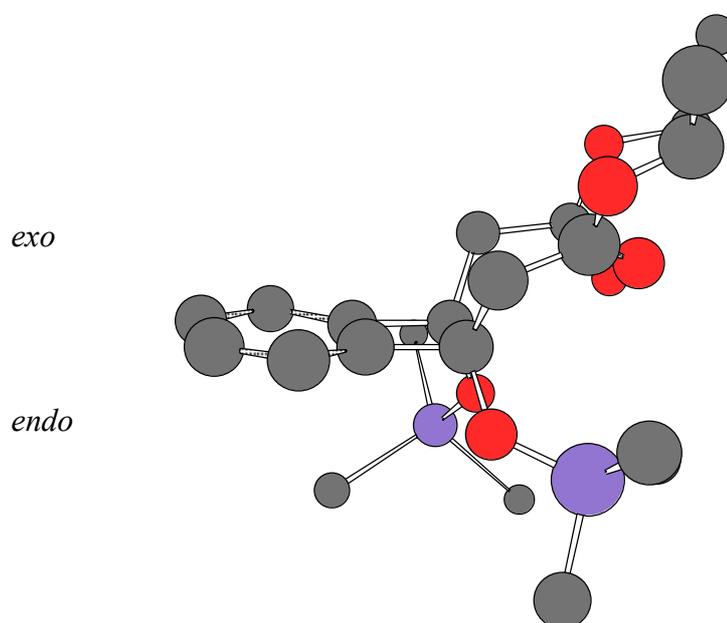
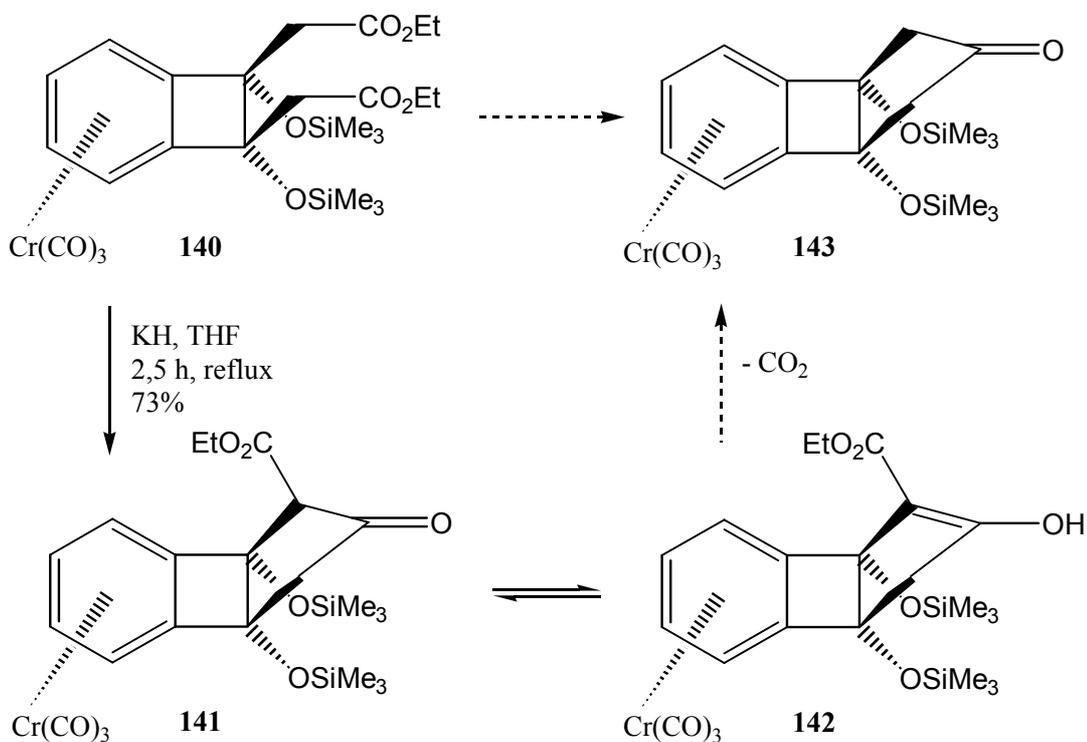


Abb.11: Berechnetes Modell des Liganden von **140**

Der synthetische Wert des bissilylierten Komplexes **140** ist beträchtlich, da er einen sehr guten Zugang zu einer bis dahin kaum erforschten polycyclischen Stoffklasse bietet. Eine Deprotonierung an der  $\alpha$ -Position führt zu einer intramolekularen Cyclisierung (Dieckmann-Kondensation), die anschließend einen Tricarbonylchromkomplex liefert, welcher dann nach Decarboxylierung einen  $C_5$ -symmetrischen hochfunktionalisierten polycyclischen Metallkomplex generiert.

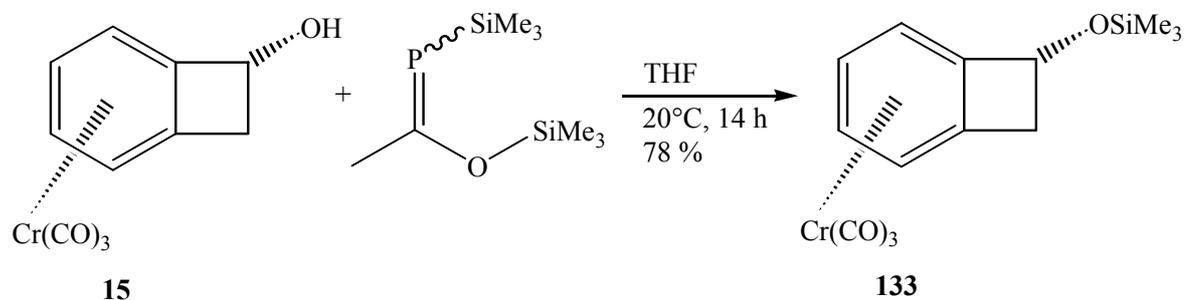
Durch die Umsetzung von **140** mit Kaliumhydrid als nicht nucleophiler Base in THF gelingt nach zweistündigem Rühren unter Rückfluß die Dieckmann-Kondensation in einer Ausbeute von 73 %. Man erhält nach der sauren Aufarbeitung **141** als ein hochempfindliches gelbes Öl, welches stark zur Dekomplexierung neigt.



Daß es sich bei **141** um eine 1,3-Diketoester-Verbindung handelt, die sehr leicht zu **142** tautomerisieren kann, erkennt man im IR-Spektrum an der nicht mehr vorhandenen Esterschwingung. Stattdessen wird eine Absorption bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterstützen diese Vermutung. Deutlich zu erkennen sind hier ein ABCD-System für die Protonen am komplexierten Aromaten, sowie zwei verschiedene Signale für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 0.13$  und  $\delta = 0.37$ . Die beiden diastereotopen Wasserstoffatome des Fünfringes treten bei  $\delta = 3.03$  und  $\delta = 3.23$  jeweils als ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^2J = -18.7\text{ Hz}$  in Resonanz. Die hohe Dekomplexierungstendenz von **141** wird während der Messungen deutlich, denn sowohl das Einloggen, als auch die spätere Zuordnung der Signale erweisen sich als äußerst schwierig. Die abschließende Decarboxylierung zur Bildung von **143** gelang bisher aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **141** nicht. Weder der komplexierte Tricyclus **141** noch der entsprechende Ligand sind bisher in der Literatur beschrieben

worden. Funktionalisierte Sechsring-Vierring-Fünfring-Systeme finden nur in wenigen Beispielen Erwähnung.<sup>129</sup>

Abschließend wird das Phosporanalogon des BSA mit **15** unter den Standardsilylierungsbedingungen umgesetzt. Die Darstellung dieses Reagenzes erfolgt nach Slany et al. aus  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  durch Zugabe von Acetylchlorid.<sup>130</sup> Das Phosphor-BSA entspricht somit einer Zwischenstufe auf dem Weg zur Darstellung von Phosphoralkinen. Nach der Umsetzung kann der entsprechende Silylether-Komplex **133** in 78 % Ausbeute synthetisiert werden.



Das Silylierungspotential des „Phosphor-BSA“ liegt damit nach dem Vergleich der Ausbeuten ungefähr in der selben Größenordnung wie das des (N,O)-Bis(trimethylsilyl)acetamids. Bislang ist in der Literatur nicht über Silylierungen oder weitere Reaktionen dieser Phosphorverbindung berichtet worden. Die Bildung von **133** stellt somit den ersten Fall dar, bei dem das Phosphor-BSA als Silylierungsreagenz erfolgreich eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse, insbesondere die Darstellung des Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxy-benzocyclobuten]chrom(0) (**140**) verdeutlichen in eindrucksvoller Weise, wie einfach sich die Überführung eines sterisch sehr stark gehinderten *endo*-Metallkomplex-Alkohols in einen Trimethylsilylether bewerkstelligen läßt.

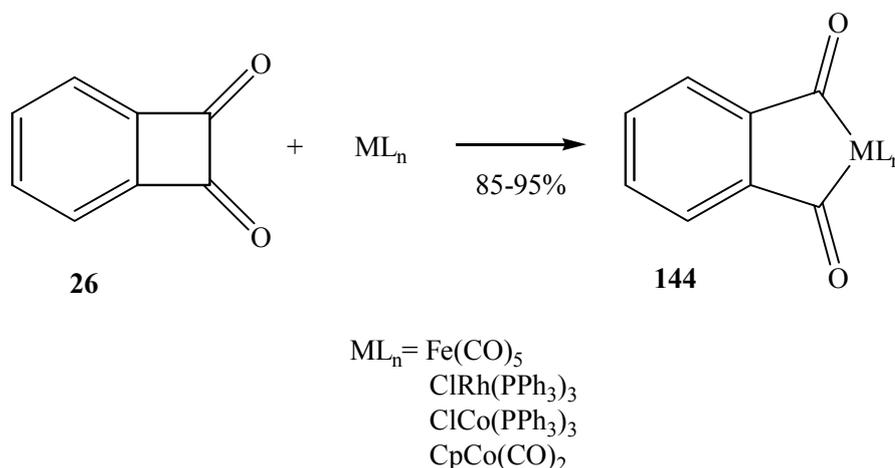
Das (N,O)Bis(trimethylsilyl)acetamid hat sich dabei als ein Reagenz mit einem sehr hohen Silylierungspotential herausgestellt, welches unter extrem milden Bedingungen

und in sehr hohen Ausbeuten eine Veretherung der *endo*-Alkohole von Aren-Tricarbonylchrom(0)-Komplexen ermöglicht.

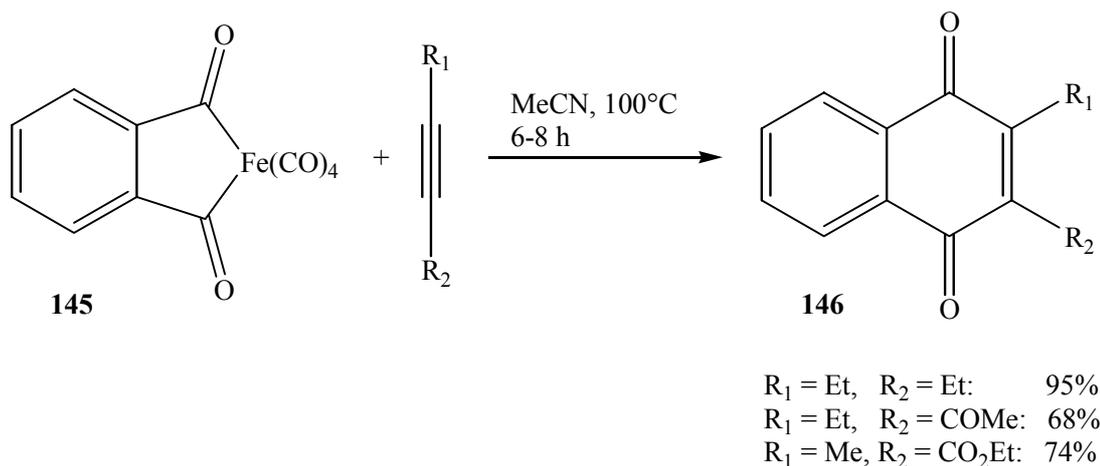
## 8. Insertionsreaktionen und Ligandenaustausch

Der Einzug von Übergangsmetallen in die klassische organische Chemie hat auf vielen Feldern der Synthese stattgefunden.<sup>131</sup> Dabei bieten Reaktionen in der organischen Übergangsmetallchemie einige überzeugende Vorteile. Metallorganische Reaktionen ermöglichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Vernüpfungen unter sehr milden und neutralen Reaktionsbedingungen.<sup>132</sup> Dabei werden häufig Kohlenstoffbindungen in selektiven und effizienten Reaktionsschritten generiert.<sup>133</sup> Desweiteren ermöglicht spezielles Ligandendesign bei Übergangsmetallkomplexen chemische Abläufe in sterischer oder elektronischer Weise zu kontrollieren.

Einige viel beachtete Veröffentlichungen auf diesem Gebiet stammen von Stang et al.<sup>134</sup> und Liebeskind<sup>135</sup> et. al., die sich speziell mit der Chemie von funktionalisierten Benzocyclobutenen beschäftigt.<sup>37,136</sup> Auf der Basis von Arbeiten von Kang<sup>137</sup> gelang es Liebeskind ausgehend vom Benzocyclobutendion (**26**) durch Metallinsertion verschiedene Phthaloylmetallkomplexe **144** darzustellen.<sup>138</sup>



Durch Umsetzung dieser Übergangsmetallkomplexe mit unterschiedlichen Alkinen in hochsiedenden Lösungsmitteln erhält man diverse Naphthochinonderivate.<sup>139</sup>



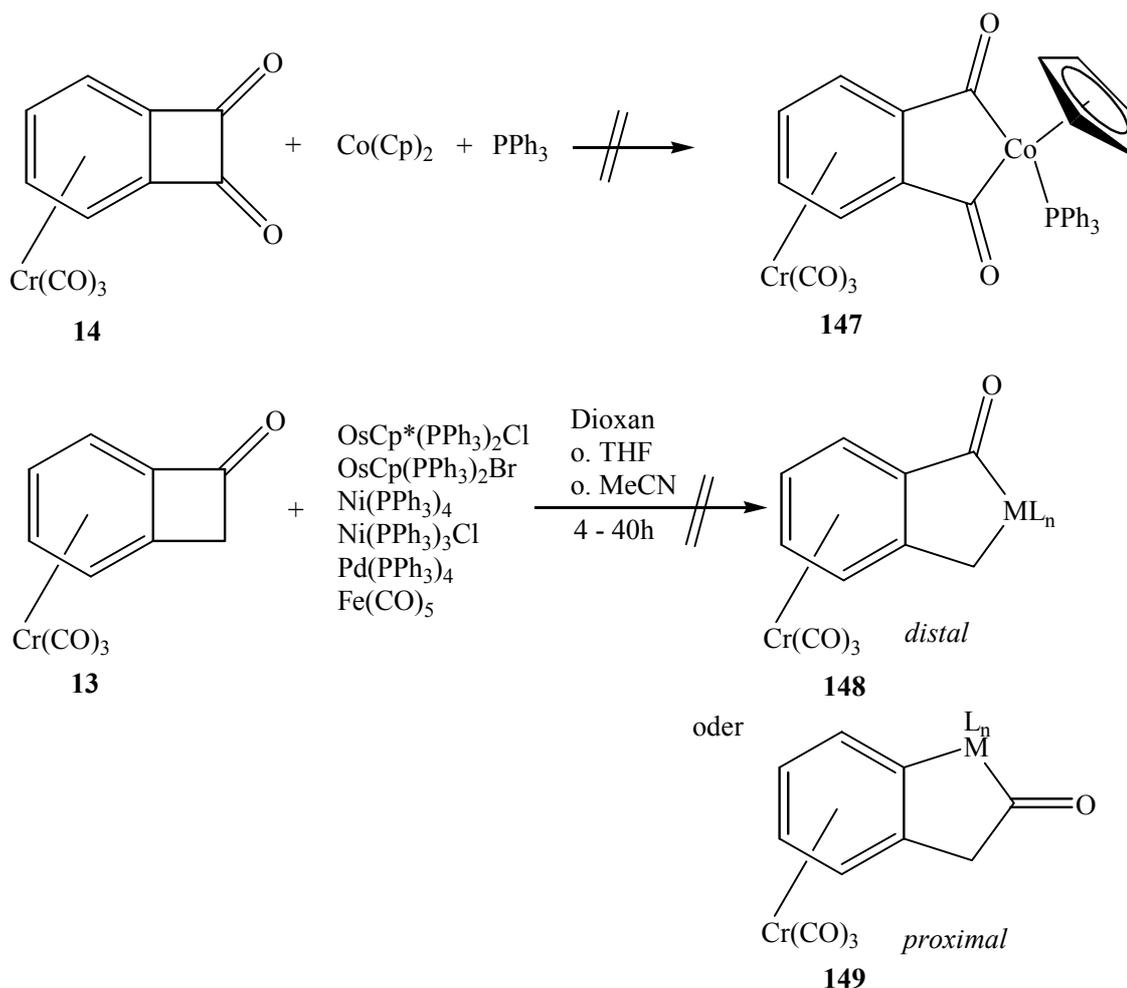
Basierend auf diesen Ergebnissen ergab sich nun die Herausforderung, diese Art der Metallinsertionsreaktionen auf die entsprechenden Tricarbonylchrom(0)komplexe zu übertragen. Dies ist von Interesse, da die Ringöffnungstendenz der Komplexe **13** und **14** aufgrund des starken Elektronenzuges des Tricarbonylchrom-Fragments noch um ein wesentliches höher liegt, als die der entsprechenden Liganden. So sollte eine Metall-Insertion in den Viering leichter als den bei Liebeskind beschriebenen Systemen zu bewerkstelligen sein.

Als Produkte dieser Insertionsreaktionen könnten dabei neuartige hochinteressante bimetallische Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden, die durch selektive Oxidation eines der Metalle zu den entsprechenden Tricarbonylchrom(0)-Naphthochinon-Komplexen führten.

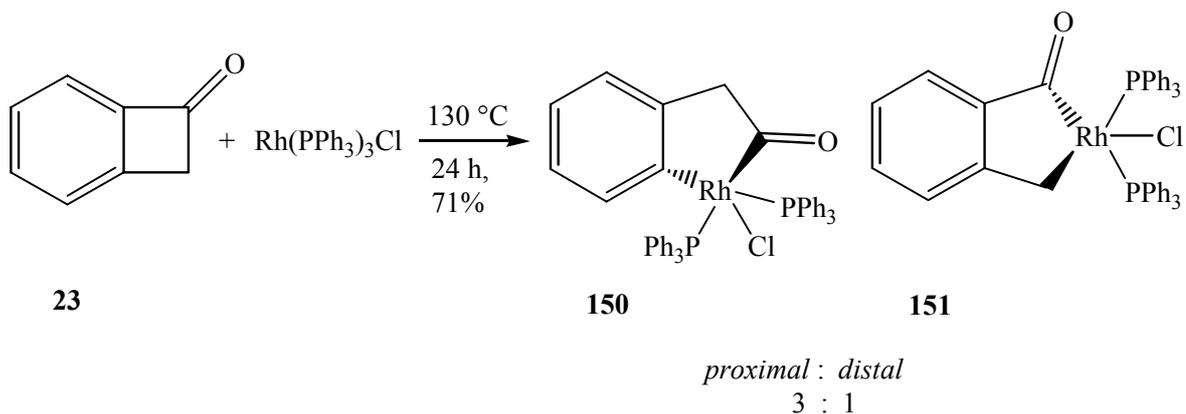
Zusätzlich zur erhöhten Ringöffnungstendenz ist eine sinnvolle Auswahl der Liganden bei den Umsetzungen sehr hilfreich. Daher werden größtenteils Übergangsmetallkomplexe verwendet, die thermisch leicht abspaltbare Liganden wie z.B. Triphenylphosphin tragen. Auf diese Weise sollte eine Insertion noch weiter vereinfacht werden.

Eine Vielzahl der zur Reaktion gebrachten Übergangsmetallkomplexe führen nicht zu den erwarteten bimetallischen Phthaloyl-Komplexen **148** oder **149**.

Die Änderung der Reaktionsdauer als auch der Temperatur bewirkt dabei keine Produktbildung.



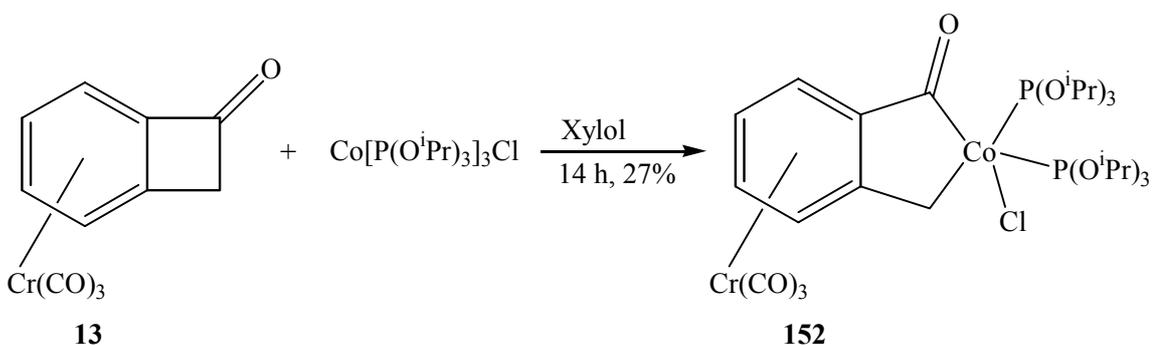
Eine zum Teil beobachtete Farbänderung deutet auf evtl. intermediär entstandene Insertionsprodukte hin, jedoch konnten sich diese nach der Aufarbeitung nicht isolieren und analytisch eindeutig nachweisen lassen. In allen Fällen erhielt man entweder die eingesetzten Komplexe nahezu quantitativ zurück oder es konnte nur der entsprechende Ligand isoliert werden. In diesen Fällen hat den Anschein, daß die gebildeten Produkte eine sehr hohe Oxidationsempfindlichkeit aufweisen. Dies führt in Anwesenheit kleinster Mengen von Oxidationsmitteln zur sofortigen Dekomplexierung. Ähnliche Beobachtungen machte Liebeskind, der bei den Insertionsreaktionen von Benzocyclobutenonderivaten nur über zwei erfolgreiche Umsetzungen berichtet. So erhält dieser bei der Reaktion von Benzocyclobutenon (**23**) mit  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  ein Isomerengemisch der beiden Insertionsprodukte **150** und **151**.<sup>140</sup>



Wie im obigen Beispiel zu erkennen ist, besteht bei der Umsetzung mit **13** die Möglichkeit der Bildung eines Produktgemisches, da das Metall nicht nur distal, sondern auch proximal am Vierring insertieren kann. Allerdings läßt sich die Produktverteilung durch die hohen Temperaturen in Richtung einer proximalen Insertion verschieben.<sup>141</sup>

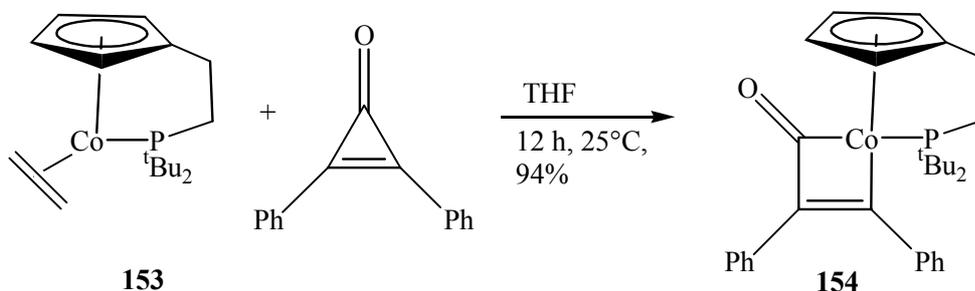
### 8.1 Umsetzung von **13** und **14** mit verschiedenen Cobalt(I)-Komplexen

Eine Übertragung der Insertionsreaktionen auf die entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexe soll durch folgende Umsetzung gelingen. Der Benzocyclobutenon-Komplex **13** wird mit  $\text{Co}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_3\text{Cl}$  versetzt und 14 h in Xylol als Lösungsmittel erhitzt. Nach der Aufarbeitung isoliert man das hoch oxidationsempfindliche Insertionsprodukt **152** als tiefgrünes Öl in 27 % Ausbeute. Dabei erweist sich die Aufarbeitung als recht schwierig, da das Produkt nur durch mehrmalige Extraktion mit absoluten Lösungsmitteln von den Edukten abgetrennt werden kann.



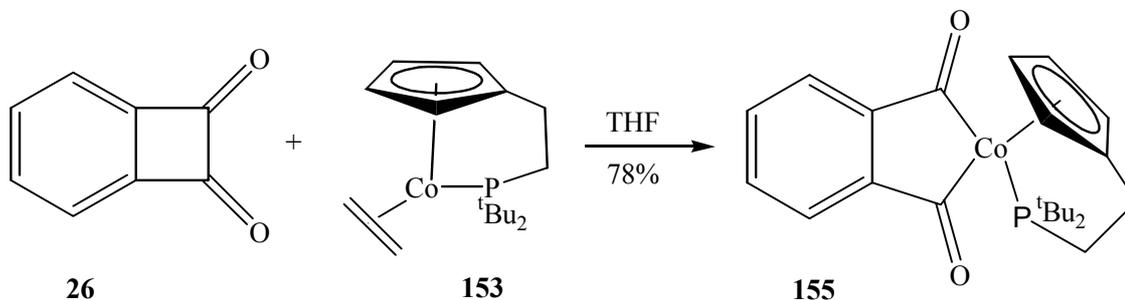
Anhand der erhaltenen Daten lässt sich nicht vollständig klären, ob es sich bei **152** um das distale oder um das proximale Insertionsprodukt handelt. Die spektroskopischen Daten deuten jedoch auf die Konstitution von **152** hin. Im IR-Spektrum erkennt man sowohl die starken Schwingungen der CO-Liganden bei  $1968\text{ cm}^{-1}$  und  $1896\text{ cm}^{-1}$ , als auch das Fehlen der Vierringketonabsorption. Das Massenspektrum zeigt nicht den Molekülionenpeak, jedoch stimmt das Fragmentierungsmuster der beobachteten Peaks mit dem des postulierten Komplexes überein. So wird zum Beispiel ein Fragment mit  $m/z = 521$  detektiert, was dem Verlust eines  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -Liganden entspricht. Desweiteren treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die 36 Wasserstoffatome der Isopropylgruppen als ein breites Singulett bei  $\delta = 1.34$  in Resonanz, und die Protonen des komplexierten Aromaten erkennt man als ein ABCD-System als Multipllett bei  $\delta = 5.46$  bis  $5.71$ . Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = -1.0$ . Die Konfiguration der Liganden am asymmetrischen Cobaltatom konnte bisher nicht eindeutig bestimmt werden.

Ein anderer vielversprechender Ansatz zur Metallinsertion besteht in der Verwendung des Cp-verbrückten Cobaltkomplexes **153**, der seine hohe Reaktivität gegenüber gespannten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen schon eindrucksvoll unter Beweis gestellt hatte.<sup>142</sup> Setzt man **153** mit 2,3-Diphenylcycloproponen um,<sup>143</sup> so erhält man den Metallacyclobutenonkomplex **154**, bei dem der Ethenligand den Cobaltkomplex verläßt und es zu einer Insertion des Metalls in den Dreiring kommt.



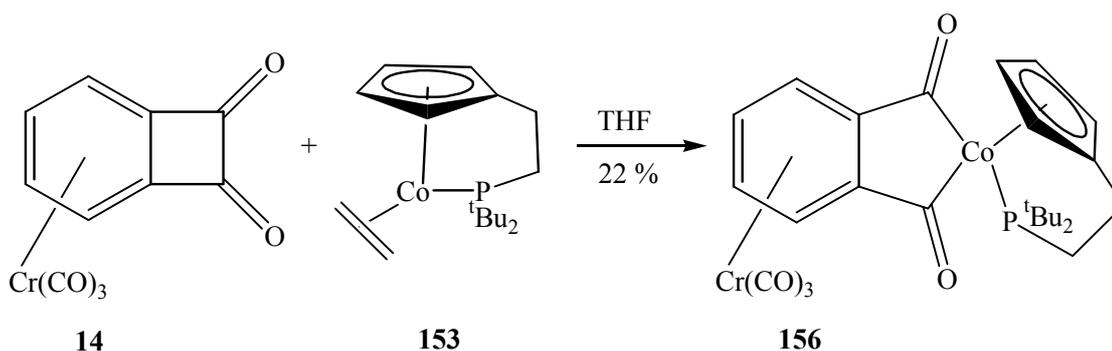
Um die Insertionsreaktivität von **153** zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit A. Kakoschke der Cobaltkomplex mit dem Liganden Benzocyclobutendion (**26**) in THF

zur Reaktion gebracht. Man erhält nach zwei Stunden Erhitzen unter Rückfluß in THF den bislang nicht literaturbekannten Phthaloyl-Cobalt-Komplex **155** als roten luftstabilen Feststoff in 78 % Ausbeute.



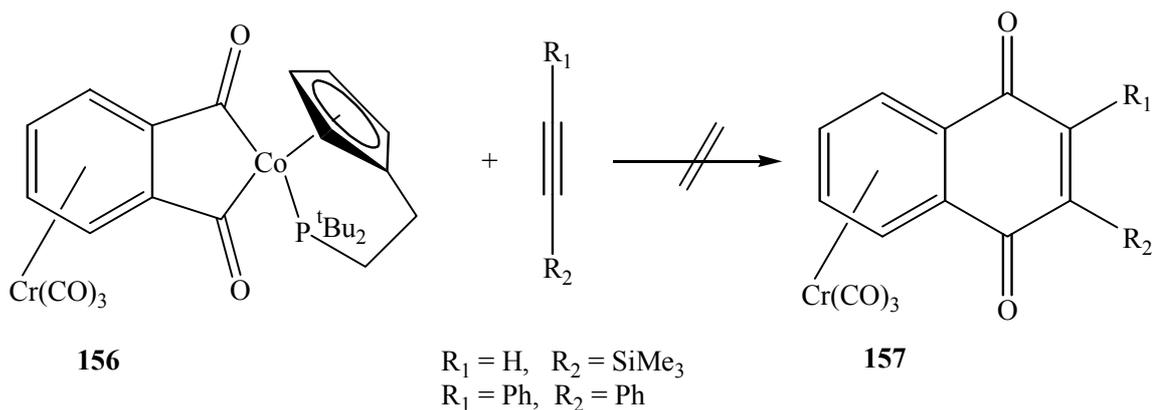
Die spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution von **155**. Wie in der Literatur bei ähnlichen Komplexen beschrieben, verschieben sich im IR-Spektrum die Schwingungen des Vierringdiketons um  $1780\text{ cm}^{-1}$ , die Carbonylbanden erscheinen bei  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$  erkennt man jeweils ein AA'BB'-System für die aromatischen Protonen ( $\delta = 7.31$  und  $7.55$ ) und für die Wasserstoffatome am Cyclopentadienring ( $\delta = 4.55$  und  $4.92$ ). Die verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind aufgrund des Phosphoratoms stark aufgespalten als zwei Multipletts bei  $\delta = 2.37$  und  $2.80$  ersichtlich. Ebenso zeigen die tertiären Butylgruppen bei  $\delta = 1.14$  die typische Dublett-Aufspaltung mit  $J = 12.9\text{ Hz}$ . Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum erscheint ein sehr stark verbreitertes Signal bei  $\delta = 61.6$ , welches die Komplexierung des Phosphorseitenarms an das Cobaltatom bestätigt.<sup>144</sup>

Dieses Ergebnis führt dazu, die gleichen Reaktionsbedingungen auch auf die Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) mit **153** zu übertragen. Nach der Aufarbeitung, einer Filtration über eine P4-Schutzgasfritte, kann in 22 % Ausbeute ein tiefroter Feststoff **156** isoliert werden. Dieser zeigt sich jedoch in vielen gängigen organischen Solventien als gar nicht oder nur schwer löslich. Dagegen überrascht die hohe Stabilität der Verbindung, welche sich nur langsam durch Licht oder Luft dekomplexieren lässt. Ein Grund hierfür könnte die Bildung eines Co(III)-Komplexes sein, die in einigen Fällen als luftstabil beschrieben werden.<sup>142</sup>



Die Produktbildung von **156** kann durch die vorliegenden spektroskopischen Daten eindeutig gestützt werden. So erkennt man im IR-Spektrum zum einen die starken Banden der CO-Liganden bei  $1968\text{ cm}^{-1}$  und  $1884\text{ cm}^{-1}$  und, wie schon vorher beim Liganden erwähnt, die Carbonylschwingungen bei charakteristischen  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 565$ . Desweiteren findet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal bei  $\delta = 60.7$ , das für einen komplexierten Phosphorseitenarm spricht. Die Konfiguration am Cobaltatom ist bislang noch nicht restlos geklärt worden. Aufgrund des großen Raumannspruches der tertiären Butylreste, werden sich diese aber sicherlich in möglichst großer Entfernung zum Tricarbonylchrom-Fragment anordnen. Das insertierte Cobaltatom liegt bei **156** in der gleichen  $\pi$ -Ebene wie der komplexierte Aromat und die beiden Ketofunktionen. Daher wäre aus elektronischen Gründen auch eine Delokalisation der Elektronen der beiden Metalle über das gesamte konjugierte System denkbar. Diese Delokalisierung müßte mit einer permanenten wechselseitigen Änderung der Oxidationsstufen beider Metalle einhergehen. Hier sollten cyclovoltammetrische Messungen einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung dieser Systeme leisten.

Die anschließende Umsetzungen dieses bimetallichen Komplexes **156** mit Tolan oder Trimethylsilylacetylen führen nicht zu den entsprechenden Naphthochinon-Komplexen **157**. Auch nach oxidativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte lediglich der Ligand **155** nachgewiesen werden.



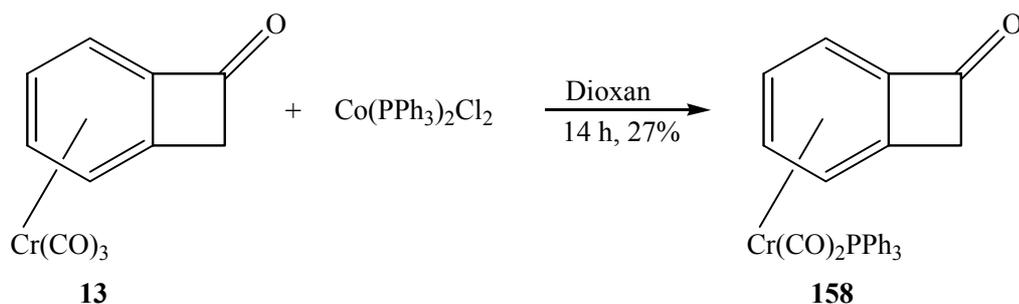
Ein Grund für die ausbleibende Reaktion wird der hohe sterische Anspruch der tertiären Butylgruppen am Phosphoratom sein, was die Annäherung des Alkins erschwert. Das Tricarbonylchrom-Fragment schirmt eine Seite des bimetallichen Komplexes weiter ab, so daß eine Reaktion zum Naphthochinon-Derivat ausbleibt.

Weitergehende Untersuchungen, die die Oxidationsempfindlichkeit des Cobalt-Chrom-Komplexes näher klären könnten, sowie Reaktionen mit z.B. elektronenarmen Alkinen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zudem könnten cyclovoltammetrische Untersuchungen die Struktur von **156** näher aufklären. Es wird dann ersichtlich, ob es sich bei dem Redoxprozeß um einen reversiblen Fall handelt. Dies wäre ein Beleg für Möglichkeit eines Metall-Metall-Shifting der Elektronen über das konjugierte System.

## 8.2 Cobalt(II)-Komplex-vermittelter Ligandenaustausch

Ein völlig anderes Ergebnis der Insertionsreaktionen kann bei der Umsetzung von **13** mit  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  beobachtet werden. Nach 14 stündigem Erhitzen unter Rückfluß in Dioxan als hochsiedendem Lösungsmittel wurde kein Metallinsertionsprodukt isoliert, sondern in 27 % Ausbeute ein roter Feststoff. Dieser konnte nach der Auswertung aller spektroskopischen Daten eindeutig als das Dicarboxyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxo-benzocyclobuten)chrom(0) (**158**) identifiziert werden. Weiterhin erhält man 41 % an nicht reagiertem Edukt **13** zurück



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich die Signale der stark hochfeldverschobenen Wasserstoffatome des komplexierten Aromaten als ABCD-System im Bereich zwischen  $\delta = 4.38$  bis  $5.39$ . Die Triphenylphosphan-Gruppe erkennt man als ein Multipllett bei  $\delta = 7.42$ . Auch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt deutlich die durch das Phosphoratom aufgespaltenen  $\text{PPh}_3$ -Kohlenstoffatome sowie zwei Dubletts für die Kohlenmonoxidliganden bei  $\delta = 238.9$  und  $\delta = 239.0$  mit einer Kopplungskonstante von ca. 20 Hz. Zusätzlich tritt im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum lediglich ein Singulett bei  $\delta = 86.5$  in Resonanz. Eine eindeutige Aufklärung der Konstitution von **158** gelang durch eine Kristallstrukturanalyse. Ausgehend von einer gesättigten Lösung von **158** in einem TBME/Petrolethergemisch gelang es nach sechs Tagen bei  $-29\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle zu erhalten, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen werden konnten.

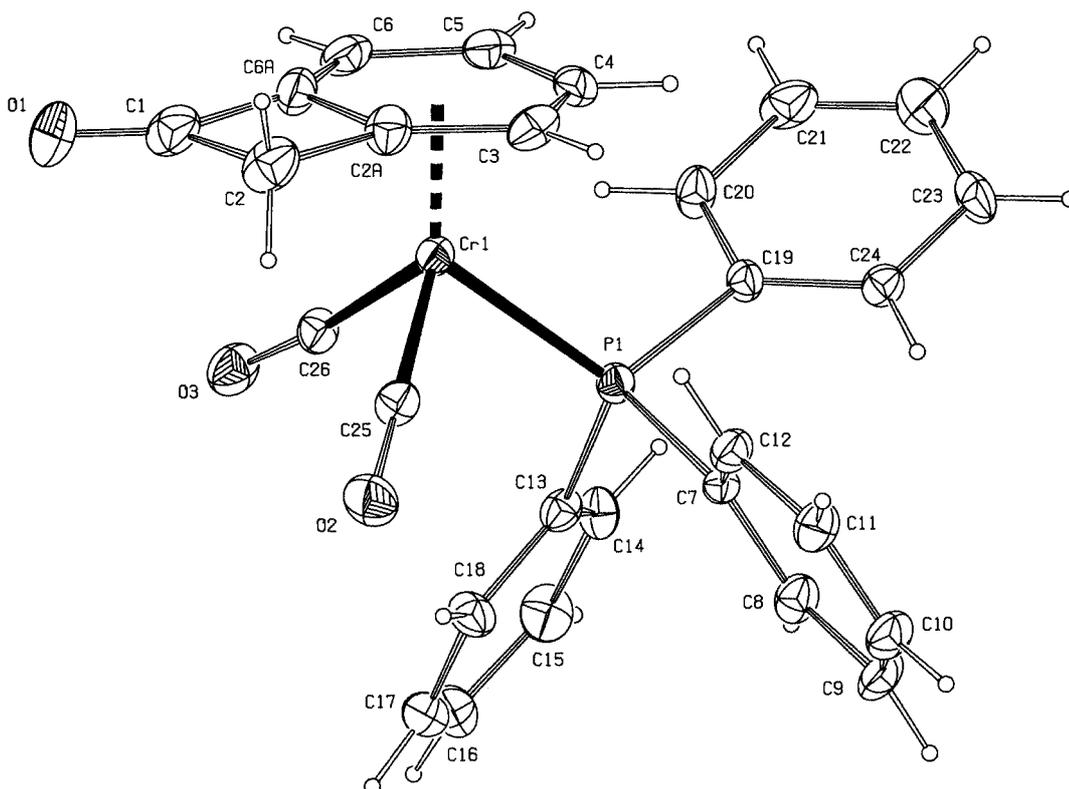


Abb.12: Struktur des Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**158**)

C1-C2	1.58(2)	O1-C1	1.164(13)	C4-C5	1.373(12)
C1-C6a	1.503(13)	P-C7	1.825(7)	C2a-C6a	1.451(12)
C6-C6a	1.365(12)	Cr-C26	1.846(10)	C2a-C3	1.410(12)
C7-C8	1.381(10)	Cr-P	2.336(2)	C2-C2a	1.526(12)
C8-C9	1.398(10)				

Tab.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **158** im Kristall

C25-Cr-C3	98.0(4)	C4-Cr-P	89.4(2)	C2a-C2-C1	84.5(8)
C26-Cr-C3	165.6(4)	C6a-Cr-P	164.5(3)	C3-C2a-C6a	120.7(9)
C25-Cr-P	87.8(2)	C6a-C1-C2	90.4(10)	C6a-C2a-C2	94.8(9)

Tab.10: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **158** im Kristall

Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**158**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 21/a mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die vorliegende Kristallstruktur von **158** stellt einen der wenigen bekannten Fälle einer Röntgenstrukturanalyse von Benzocyclobutenon-Komplexen dar. Danach wird in **158** diejenige Konformation am weitesten populiert sein, in der der räumlich anspruchsvolle Triphenylphosphan-Ligand auf der sterisch weniger gehinderten Seite des Komplexes, entfernt von der Ketofunktion und dem *endo*-Methylen-Wasserstoffatom orientiert ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit NOE-Experimenten an ähnlichen Tricarbonylchrom-Komplexen.<sup>23</sup>

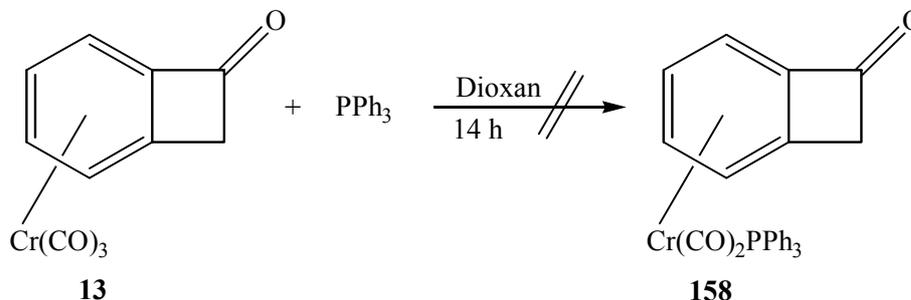
Der gravierendste Unterschied bestand bei dieser Reaktion gegenüber den anderen Insertionsreaktionen in der Oxidationsstufe des Cobalts. Während die Verwendung von Co(I)-Komplexen zu einer Metallinsertion in den Vierring führt, erhält man bei der Umsetzung mit einem weniger reaktiven Co(II)-Komplex das Produkt eines Ligandenaustausches.



Eine Erklärung hierfür könnte die Stabilität der gebildeten Insertionskomplexe liefern. Während die Reaktion eines Co(I)-Komplexes durch oxidative Addition einen stabilen Co(III)-Komplex liefert, erhielte man bei der Verwendung eines Co(II)-Komplexes ein entsprechendes Co(IV)-Produkt. Diese sind nun bei weitem nicht so stabil wie die Co(III)-Komplexe.

Ligandenaustauschreaktionen sind in der Literatur zahlreich beschrieben worden. Dabei werden Kohlenmonoxidliganden meistens durch photolytische Umsetzungen oder durch das Erwärmen abgespalten bzw. gegen andere Liganden substituiert.<sup>83</sup> In diesem Fall erfolgt der Austausch eines Liganden jedoch unter Einwirkung eines Metalls. Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit weitergehend untersucht.

Um auszuschließen, daß der Einbau des Triphenylphosphinliganden aus thermischen Gründe erfolgt, wird **13** in Anwesenheit eines fünffachen Überschusses an  $\text{PPh}_3$  in Dioxan für 14 h unter Rückfluß erhitzt.

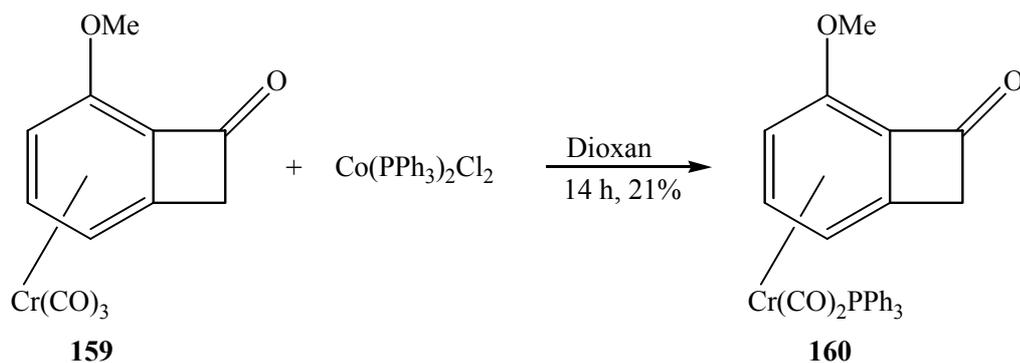


Nach der Aufarbeitung kann jedoch nur der Eduktkomplex **13** sowie geringe Mengen von dekomplexierten Benzocyclobutenon (**23**) isoliert werden. Dieses Kontrollexperiment zeigt, daß bei der Ligandenaustauschreaktion der zugesetzte Cobalt-Komplex eine entscheidende aktive Rolle spielt.

Um weiter ausschließen zu können, daß das  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  den Austausch von Kohlenmonoxid gegen  $\text{PPh}_3$  evtl. sogar katalytisch beeinflussen könnte, wird eine Umsetzung von **13** mit 0.1 Äquivalenten des Cobaltkomplexes in Anwesenheit eines dreifachen Überschusses von Triphenylphosphin durchgeführt.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen kann jedoch nach der Aufarbeitung nur das Produkt einer stöchiometrischen Reaktion isoliert werden. In diesem Fall zeigt der Cobalt-Komplex für den Ligandenaustausch also keine katalytische Aktivität.

Zur weiteren Klärung der Ligandenaustauschaktivität des Cobalt-Komplexes, wird dieser unter den gleichen Bedingungen mit dem Methoxy-substituierten Komplex **159** zur Reaktion gebracht. Das Ligandenaustauschprodukt **160** kann nach der Aufarbeitung in 21 % Ausbeute als rotes Öl isoliert werden. Zusätzlich werden 42 % der Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

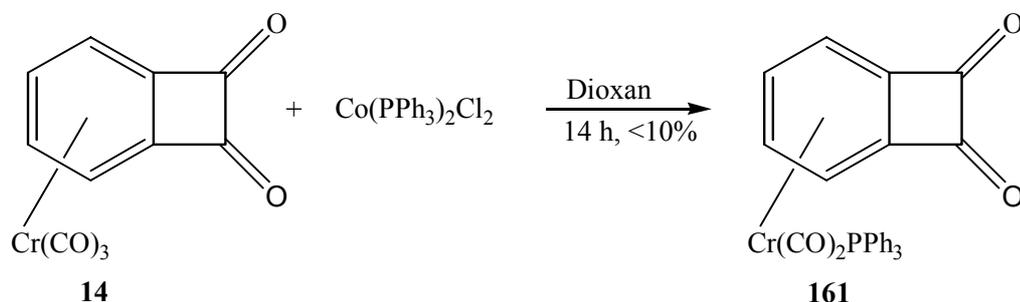


Um eine sehr schnelle und qualitative Beurteilung des synthetisierten Moleküls zu ermöglichen, wurde zunächst ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Als ein charakteristischer Hinweis auf die Produktbildung von **160** ist dabei das Singulett bei  $\delta = 75.1$  anzusehen.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird eine Umsetzung mit dem Benzocyclobutendion-komplex **14** durchgeführt. Wie bereits zuvor erwähnt, bewirkt die zweite Carbonylfunktionalität von **14** einen noch stärkeren Elektronenzug als bei **13**.

Nach der Reaktion und der säulenchromatographischen Reinigung wird in hohen Ausbeuten der Ligand Benzocyclobutendion (**26**) isoliert. Es hat den Anschein, daß der gebildete Komplex **161** bei den relativ hohen Reaktionstemperaturen schnell dekomplexiert und sehr oxidationsempfindlich ist.

Der nach der Aufarbeitung erhaltene dunkle Rückstand wird in einem weiteren Versuch aufgrund seiner Empfindlichkeit sofort ohne säulenchromatographische Reinigung spektroskopisch untersucht.



Einen eindeutigen Hinweis auf das Ligandenaustauschprodukt **161** liefert ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 74.8$ , welches die erwartete charakteristische chemische Verschiebung zeigt. Das zusätzliche Signal bei  $\delta = -4.5$  stammt von Triphenylphosphin,

welches durch Dekomplexierung während der Messung frei wird. Dieses unterstreicht wie bereits erwähnt die hohe Empfindlichkeit von **161**.

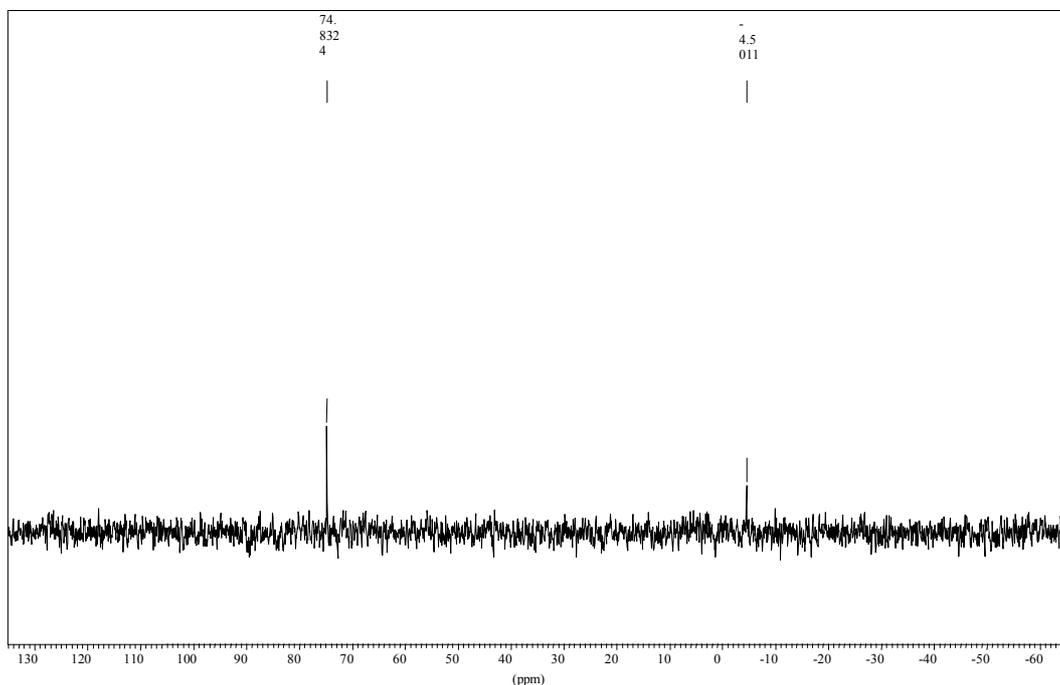
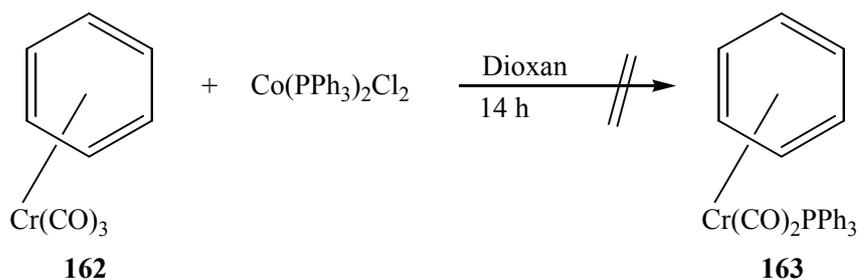


Abb. 14:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **161**

Bei der Betrachtung des Mechanismus der Ligandenaustauschreaktion stellt sich die Frage inwieweit die Reaktion auch auf andere Arentricarbonylchrom-Komplexe übertragbar ist.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wird der einzige nicht funktionalisierte Vertreter dieser Substanzklasse, das Benzoltricarbonylchrom (**162**) unter den oben erwähnten Bedingungen mit dem Cobalt-Komplex umgesetzt. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung kann nur Edukt und kein Ligandenaustauschprodukt isoliert werden.



Dieses Ergebnis zeigt, daß die thermische Stabilität des Benzol-Komplexes hoch genug ist, um die Reaktionstemperaturen unbeschadet zu überstehen, da keine Dekomplexierung beobachtet wird. Der Grund für die fehlende Reaktion muß also in der Beschaffenheit des verwendeten Substrates zu suchen sein. Die Elektronendichte am komplexierten Aren ist in diesem Fall im Vergleich zu den Komplexen **13**, **14** und **159** durch das Fehlen elektronenziehender Funktionalitäten erhöht. Dies bedingt eine stärkere Rückbindung der Carbonylliganden an das Chromatom, so daß die Substitution durch den Phosphanliganden erschwert wird.

Ein Zusammenwirken von elektronischen und elektrochemischen Faktoren bedingt demnach den Ligandenaustausch von Kohlenmonoxid gegen Triphenylphosphin bei dieser Art von Reaktionen. Die Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Der Ligandenaustausch findet lediglich in Anwesenheit des Cobalt(II)-Komplexes statt, eine rein thermische begründete Substitution ist daher auszuschließen.
2. Die CO-Substitution tritt nur ein, wenn bei der Umsetzung äquimolare Mengen an Cobalt-Komplex zugesetzt werden, Katalyseaktivität konnte nicht festgestellt werden.
3. Bisher beschränkt sich der Ligandenaustausch auf Tricarbonylchrom-Komplexe die zumindest eine Ketonfunktionalität tragen. Die Reaktion mit Tricarbonylchrom-Benzol führt zu keinem PPh<sub>3</sub>-substituierten Produkt.

Dies deutet darauf hin, daß die Elektronendichte des komplexierten Aromaten und damit die Bindungsstärke der Chrom-Kohlenmonoxid-Bindung von entscheidender Bedeutung für die Substitution ist.

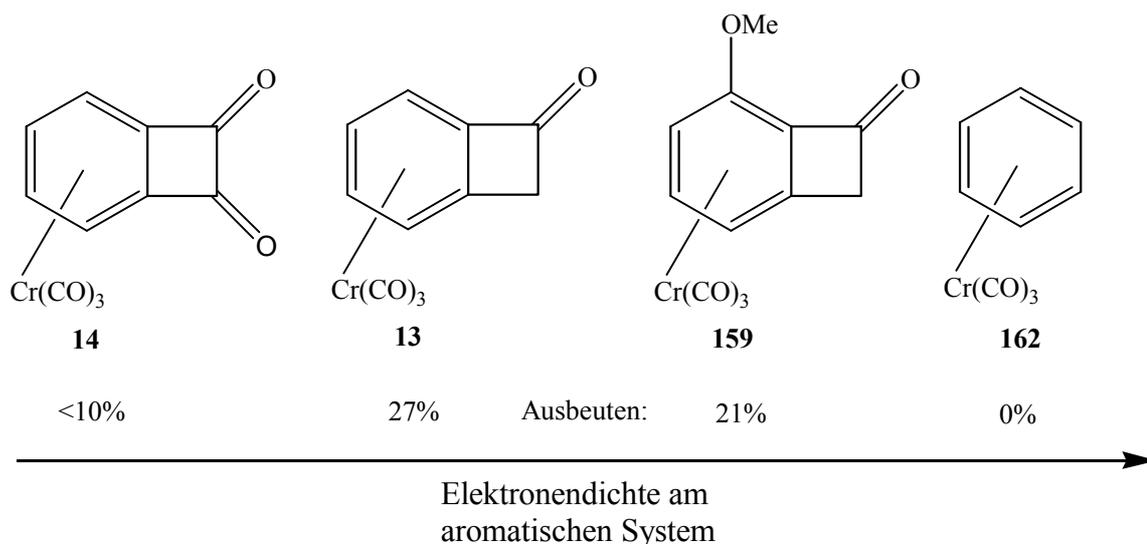
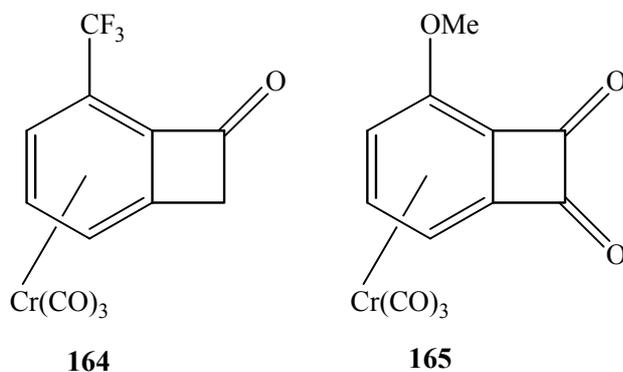


Abb.14: Vergleich der Elektronendichte der aromatischen Systeme von **14**, **13**, **159** und **162**

Es wird zu klären sein, in wie fern die verwendete Cobalt-Verbindung als effizienter, Ligandenaustausch-Vermittelnder Komplex Verwendung finden kann.

Dabei gilt es noch einige Faktoren zu entschlüsseln. So könnte durch eine Modifizierung des Cobalt-Komplexes auch die Übertragung anderer Phosphanliganden wie z.B. von Trialkylphosphanen bewerkstelligt werden. Weiterhin ist es von Interesse, diesen Ligandentransfer auf möglichst viele Arentricarbonylchrom-Komplexe zu übertragen.

Desweiteren sollte eine Variation der Elektronendichte durch entsprechende Substituenten am komplexierten Aromaten den elektronischen Einfluß auf den Ligandenaustausches näher erklären. Die im Arbeitskreis Butenschön bereits erfolgreich verwendeten Verbindungen **164** und **165** bieten sich für analoge Untersuchungen und dem entsprechend verbundene Einordnung in die obige Reaktivitätsreihe an.



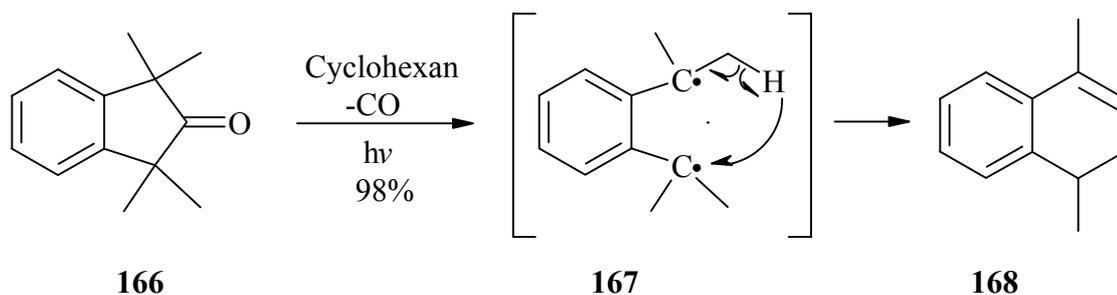
Eine weitere Frage ergibt sich daraus, daß der Mechanismus dieser sehr spezifischen Ligandenaustauschreaktion bislang nicht restlos geklärt werden konnte. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema stehen daher noch aus.

## 9. Umsetzungen von 1,3-Bis(ethyldioxy)indan-2-on (29) mit Dienophilen unter photochemischen Reaktionsbedingungen

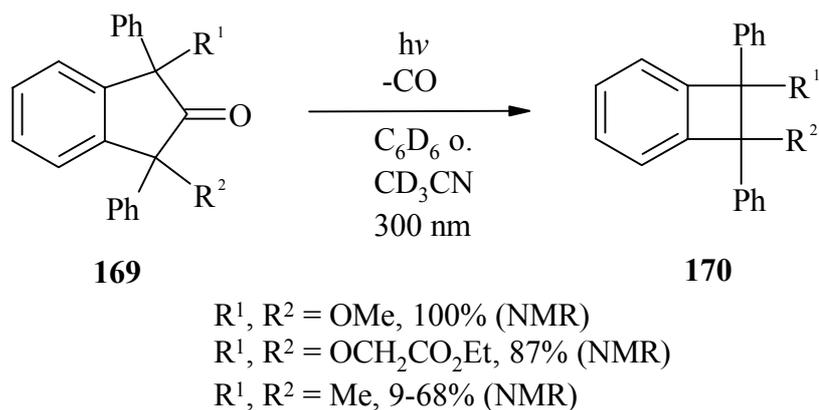
Seit mehr als 60 Jahren versteht man unter einer Norrish-Typ-I-Reaktion die photochemisch induzierte Spaltung von Ketonen und Aldehyden, bei der die Bindung zwischen der Carbonylgruppe und einem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom gebrochen wird ( $\alpha$ -Spaltung).<sup>145,146</sup> Die gebildeten Radikale können dabei durch Rekombination, Decarbonylierung oder Disproportionierung zu einer Vielzahl von Produkten reagieren.<sup>147,148</sup>

Aufgrund der dadurch bedingten uneinheitlichen Produktverteilung und schlechten Selektivität hat die Decarbonylierung cyclischer Ketone in der organischen Synthesechemie selten Anwendung gefunden. So entsteht bei der Bestrahlung von 2-Indanonon nicht unbedingt unter Verlust von Kohlenmonoxid das entsprechende Ringverengungsprodukt, ein Benzocyclobutenderivat, sondern die intermediär gebildeten *ortho*-Chinodimethane versuchen der Bildung eines gespannten Vierrings durch andere Reaktionen auszuweichen.

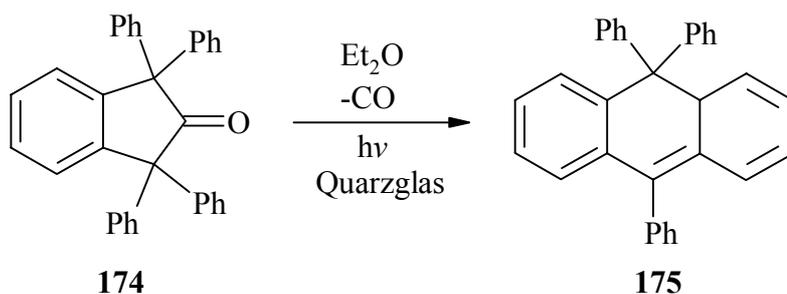
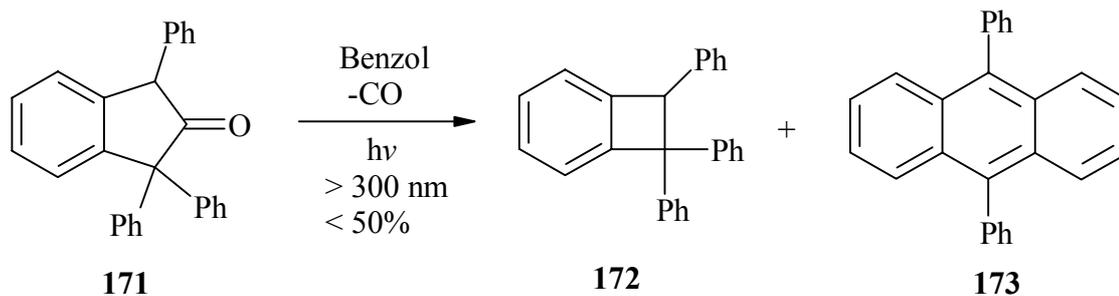
Setzt man beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethylindan-2-on Photolysebedingungen aus, erhält man nicht das durch Decarbonylierung und folgender Radikalrekombination erwartete 1,1,2,2-Tetramethylbenzocyclobuten, sondern das durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung gebildete Styrollderivat **168**.



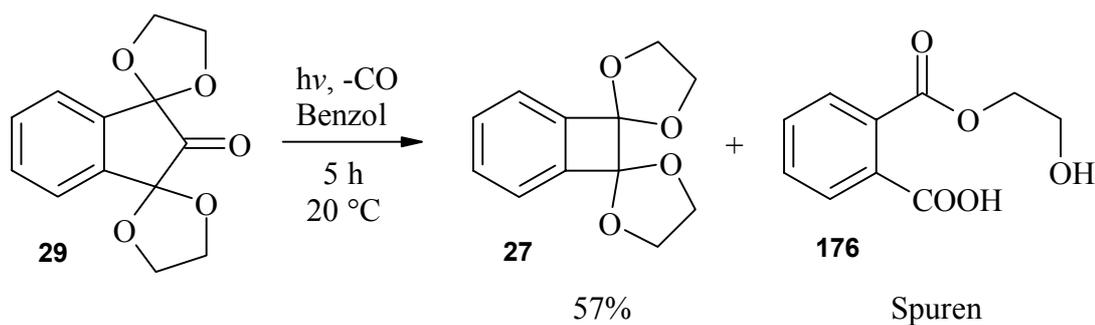
Sustmann et al. führten eine Reihe von Abfangreaktionen von Stickstoffmonoxid mit *ortho*-Chinodimethanen zur Synthese von 1,1,3,3-tetrasubstituierten Indan-2-on-Derivaten durch. Diese konnten in guten Ausbeuten durch photochemisch induzierte CO-Abspaltung in die entsprechenden Benzocyclobutene **170** überführt werden.<sup>149</sup> Offensichtlich werden die intermediär erzeugten Radikale durch die Phenylsubstituenten stabilisiert.



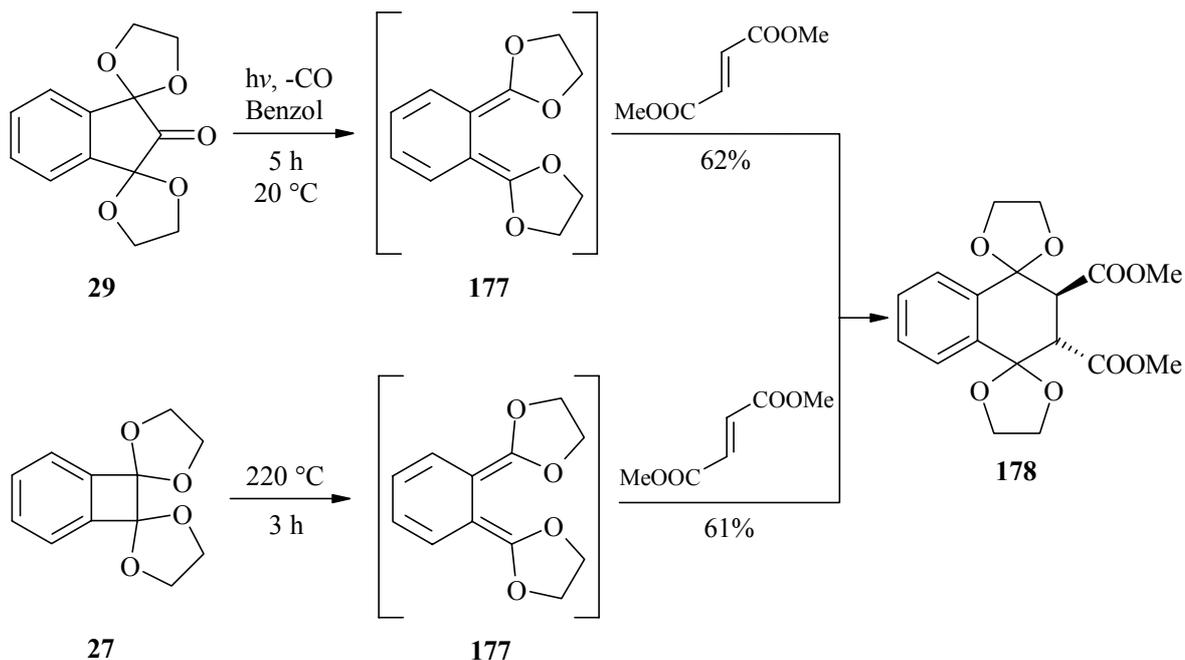
Die Arbeitsgruppe um Scaiano<sup>150</sup> konnte in ähnlicher Weise bei der Bestrahlung von 1,1,3-Triphenylindan-2-on (**171**) neben dem Anthracenderivat **173** das Benzocyclobutenderivat **172** als Nebenprodukt nachweisen, während die vergleichbare Umsetzung des 1,1,3,3-Tetraphenylindan-2-ons (**174**) ausschließlich zum Anthracenderivat **175** führt.<sup>151</sup>



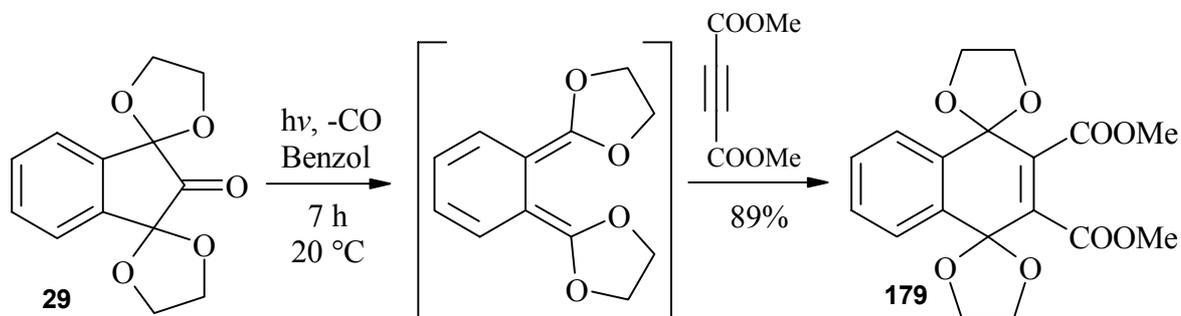
Butenschön et al. gelang es hingegen, das durch Radikalkombination gebildete 1,2-Bis(ethyldioxy)benzocyclobuten (**27**) in 48 % Ausbeute zu synthetisieren.<sup>55</sup> Die Ausbeute konnte im Zuge dieser Arbeit durch Verwendung von wasserfreiem Benzol als Lösungsmittel auf 57 % erhöht werden. Das von Leinweber als Nebenprodukt beschriebene (2-Hydroxyethyl)phthalat **176** fällt so nur in Spuren an.



Die Bildung eines intermediären *ortho*-Chinodimethan-Intermediates **177** durch Photolyse und CO-Eliminierung konnte durch Abfangexperimente mit Dienophilen belegt werden. Durch Verwendung von Dimethylfumarat erhält man in 62 % Ausbeute Bis(ethyldioxy)tetralin-*trans*-dicarbonsäuredimethylester (**178**), welches zuvor schon von Wey durch thermische Vierringöffnung von **27** und Diels-Alder-Reaktion mit Dimethylfumarat dargestellt worden war.<sup>23</sup>

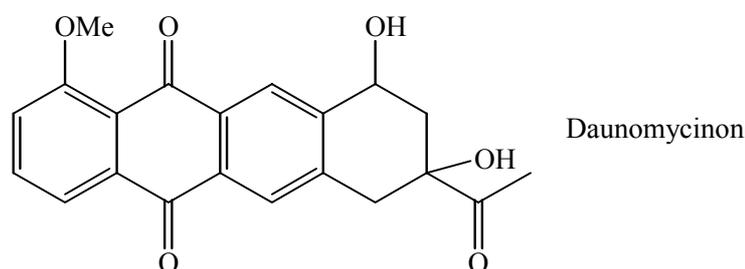


Dementsprechend gelang Leinweber unter Photolysebedingungen die Reaktion von **29** mit Dimethylbutindioat in 89 % Ausbeute zum Naphthochinon-Derivat **179**.<sup>152</sup>



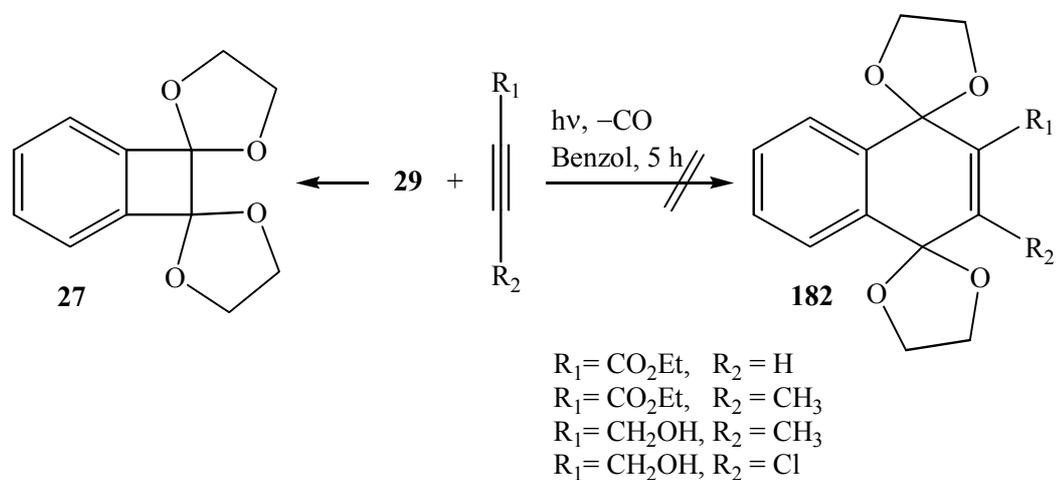
1,3-Bis(ethylendioxy)indan-2-on (**29**) ist in guter Ausbeute und in großem Maßstab aus käuflichem Ninhydrin (**28**) darstellbar und kann durch photochemische Umsetzung mit Alkinen und anschließender Deacetalisierung zur Erzeugung von Naphthochinonderivaten dienen. Auf diesem Wege erhält man einen einfachen Zugang zu einer Substanzklasse, die im Hinblick auf zahlreiche Naturstoffe von erheblichem Interesse ist. Zum Beispiel weisen Vitamin K (**180**) und Daunomycinon (**181**)<sup>153</sup> dieses Strukturelement auf.<sup>154</sup> Durch die Wahl der Reste des Alkins sind die Substituenten an

C-2 und C-3 von **182** variierbar und können daher zu diesen Naphthochinonderivaten führen.<sup>155</sup>



### 9.1 Umsetzungen des Diacetals **29** mit elektronenarmen Alkinen unter photochemischen Reaktionsbedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst versucht, elektronenarme Alkine einzusetzen, die durch Photodecarbonylierung die entsprechenden substituierten Naphthochinon-Derivate liefern sollten.

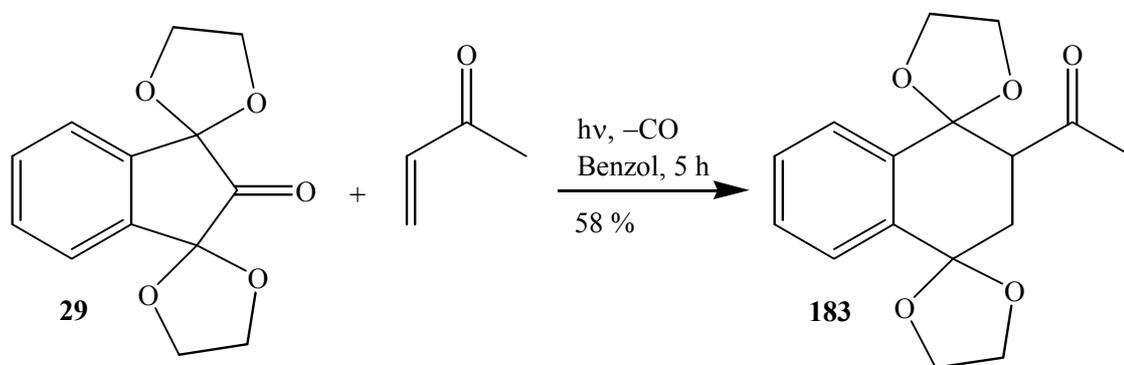


Die Umsetzung von **29** mit einer Reihe von Dienophilen unter Photolysebedingungen führt jedoch nicht zum erwarteten Produkt **182**, sondern in jedem Fall zum Bis(ethylenedioxy)-benzocyclobuten (**27**), dem Ergebnis der Radikalrekombination. Es ist anzunehmen, daß bei den verwendeten Alkinen der elektronenziehende Charakter nicht hoch genug ist um, die [4+2]-Cycloaddition zu ermöglichen.

## 9.2 Umsetzungen von **29** mit elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen

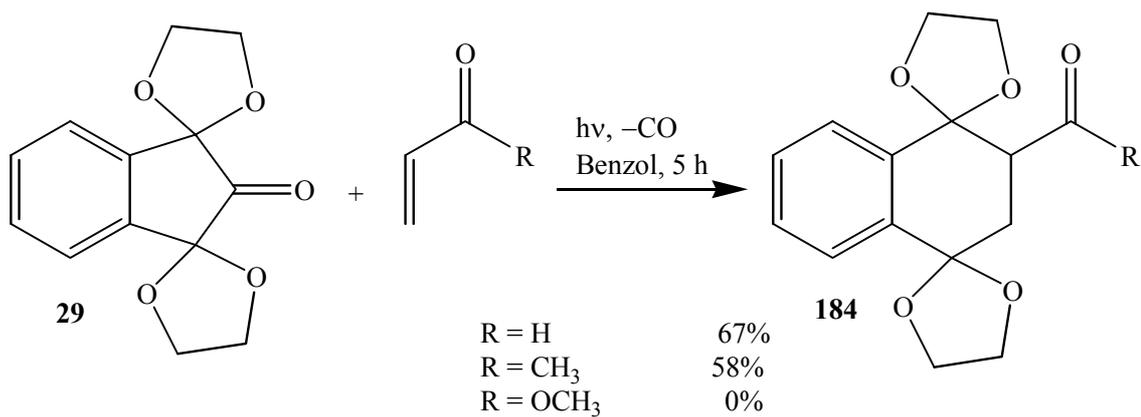
Bei der photolytisch induzierten Reaktion von **29** mit elektronenarmen Alkenen konnten weiterführend einige interessante Produkte isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Die Umsetzung von **29** mit Methyl-Vinyl-Keton unter Photolysebedingungen liefert in 58 % Ausbeute das racemische Gemisch 2-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-bis(ethylenedioxy)-naphthalin (**183**).

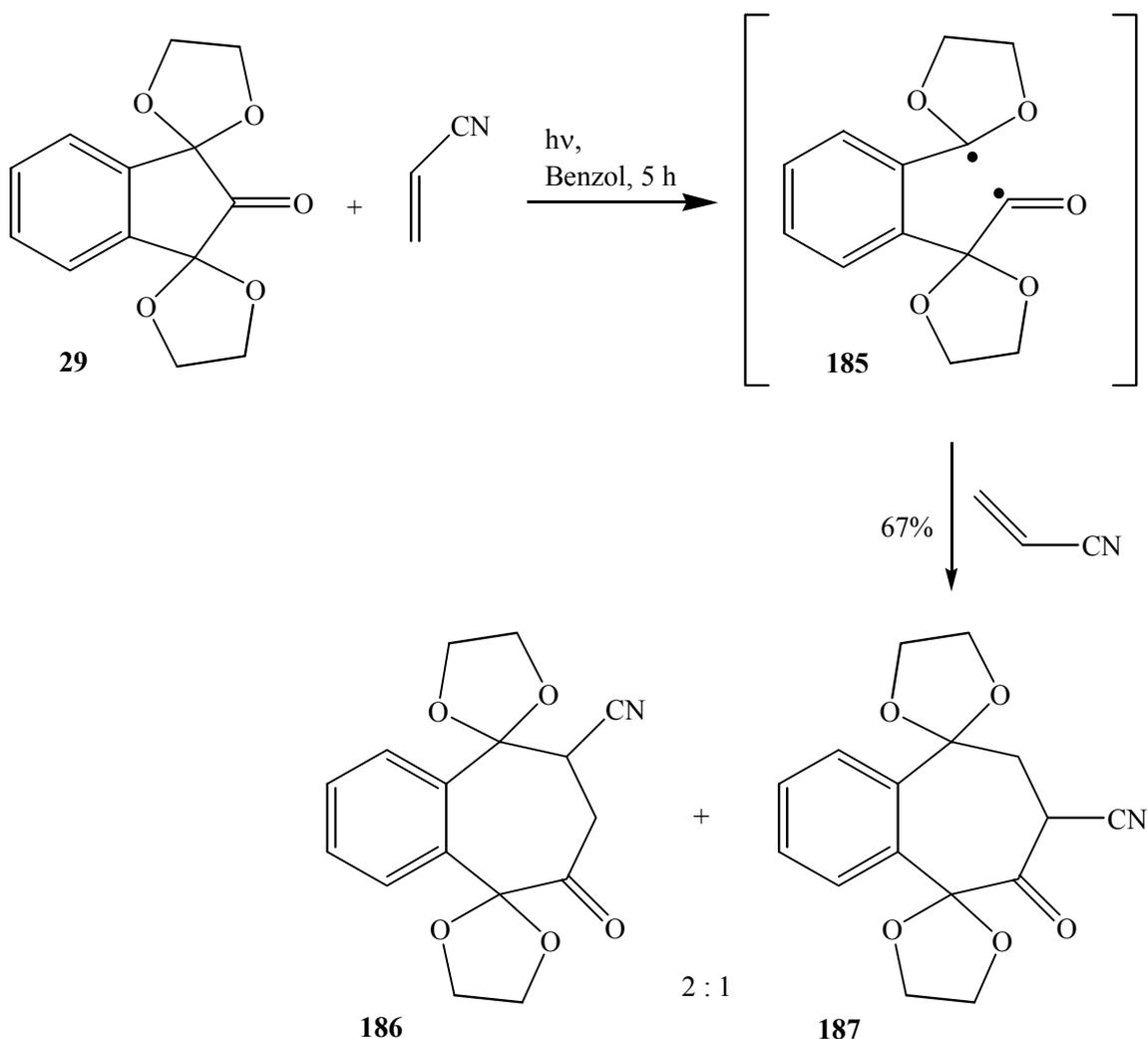


Sämtliche spektroskopische Daten bestätigen die Konstitution der nicht literaturbekannten Verbindung **183**. Die Zerfallsreihe im Massenspektrum, zeigt ausgehend vom  $\text{M}^+$ -Peak  $m/z = 290$  die Abspaltung einer  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Einheit, welche ebenso wie die Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei  $1704\text{ cm}^{-1}$  auf **183** hinweist. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein doppeltes Dublett für das Wasserstoffatom 2-H bei  $\delta = 3.50$  mit den charakteristischen Kopplungskonstanten einer *cis*- ( $J = 3.1\text{ Hz}$ ) und einer *trans*-Kopplung ( $J = 11.7\text{ Hz}$ ).

Während die Verwendung von Propenal zu 67 % iger Produktausbeute an **184** führt, ergab die Umsetzung mit Methylacrylat kein isolierbares Diels-Alder-Produkt. Dieser Aspekt verdeutlicht die Reaktivitätsunterschiede der verwendeten Dienophile. Die Reaktivität nimmt erwartungsgemäß mit abfallendem elektronenziehenden Charakter von der Aldehyd- über die Keton- zur Esterfunktion ab.



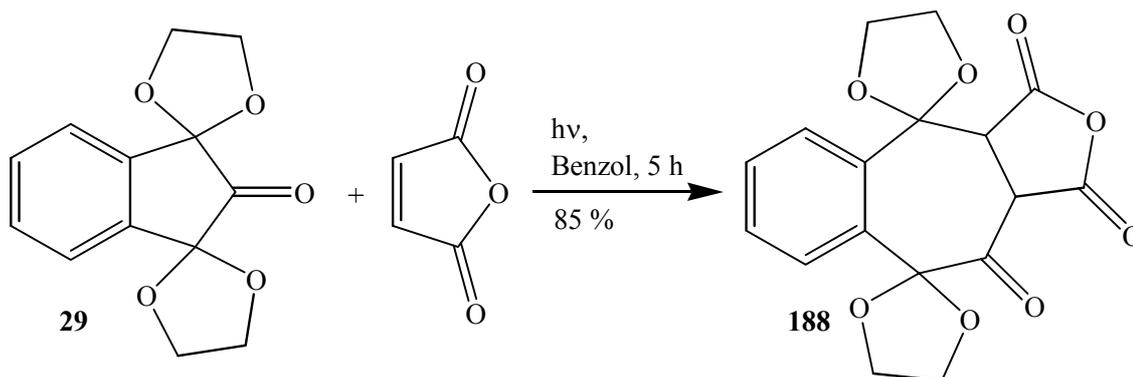
Bei der Verwendung von Acrylnitril als Dienophil sollte analog der Umsetzung mit Dimethylfumarat das entsprechende Sechsringsystem synthetisiert werden. Als einzige Produkte konnten bei dieser Photolyse jedoch die beiden Siebenringketone 5,9-Bis-(etylendioxy)-8-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-benzocyclohepten-6-carbonitril (**186**) und 5,9-Bis(etylendioxy)-6-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-benzocyclohepten-7-carbonitril (**187**) als nicht aufgetrenntes Gemisch (2:1) in 67 % Ausbeute isoliert werden.



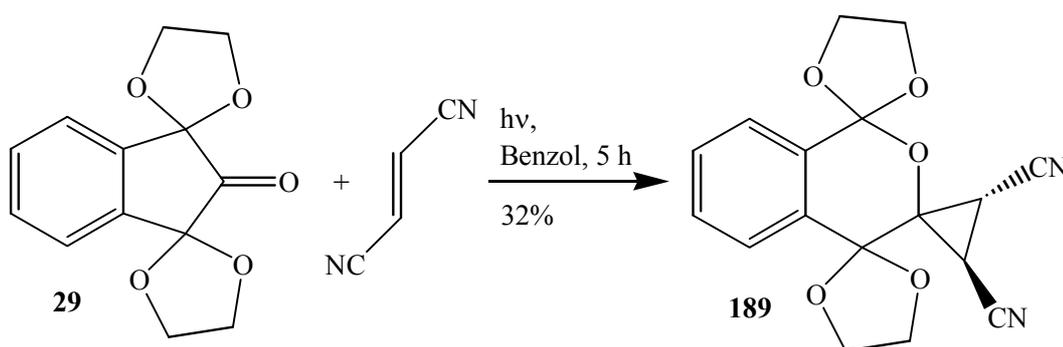
Die beiden Produkte **186** und **187** sind nicht literaturbekannt und entstehen, wenn nach dem ersten radikalischen Bindungsbruch keine Decarbonylierung, sondern eine sofortige Insertion von Acrylnitril in das Diradikal **185** stattfindet.

Die erhaltenen Mischspektren erlauben auf Grund von Signalintensität und Inkrementberechnungen eine eindeutige Zuordnung der Signale. Im IR-Spektrum liegen die Ketonschwingungen bei  $1703\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1679\text{ cm}^{-1}$ . Die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome und der C-2 Kohlenstoffatome betragen  $\delta = 198.9$  und  $\delta = 30.8$  bzw.  $\delta = 197.4$  und  $\delta = 36.5$ . Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 301$  detektiert.

Das Ergebnis entspricht der Beobachtung von Leinweber, der durch Bestrahlung von **29** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid das analoge Siebenringprodukt **188** ohne vorherige CO-Abspaltung isolieren konnte.



Ein besonders interessantes Ergebnis liefert die Umsetzung von 1,3-Bis(ethylenedioxy)indan-2-on (**29**) unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Fumarsäuredinitril als Dienophilkomponente. In diesem Fall entsteht nicht der, der Reaktion mit Dimethylfumarat entsprechende Sechsring. Auch konnte kein Siebenringsystem nachgewiesen werden. Beim in 32 % Ausbeute isolierten 6:7-Benzo-5,8-bis(ethylenedioxy)-4-oxaspiro[2.5]octan-*trans*-1,2-dicarbonitril (**189**) handelt es sich hingegen um ein System, dessen Konstitution sich wegen der fünf einander benachbarten Kohlenstoffatome erst durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachweisen ließ. Diese nicht literaturbekannte Verbindung **189** besteht dabei aus einem pentacyclischen System, einem *ortho*-Ester und fällt nach der Aufarbeitung als stabiler farbloser Feststoff an.



Die spektroskopischen Daten von **189** stehen mit der Kristallstrukturanalyse im Einklang. Die Schwingungen der Nitrilgruppen findet man im Infrarot-Spektrum bei  $2253\text{ cm}^{-1}$ , die Schwingungsbande einer Carbonylfunktion ist erwartungsgemäß nicht erkennbar. Die chemischen Verschiebungen der Cyclopropyl-Kohlenstoffatome sind im

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in charakteristischer Weise bei hohem Feld bei  $\delta = 13.0$  und  $13.7$  zu erkennen. Die zugehörigen Wasserstoffatome treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 2.43$  bzw.  $2.62$  jeweils als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $J = 7.0$  Hz in Resonanz, während man für die Protonen des Aromaten ein ABCD-System bei  $\delta = 7.4$  bis  $7.5$  beobachtet.

Die für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle konnten aus einer Chloroform/Cyclohexan-Mischung erhalten werden.

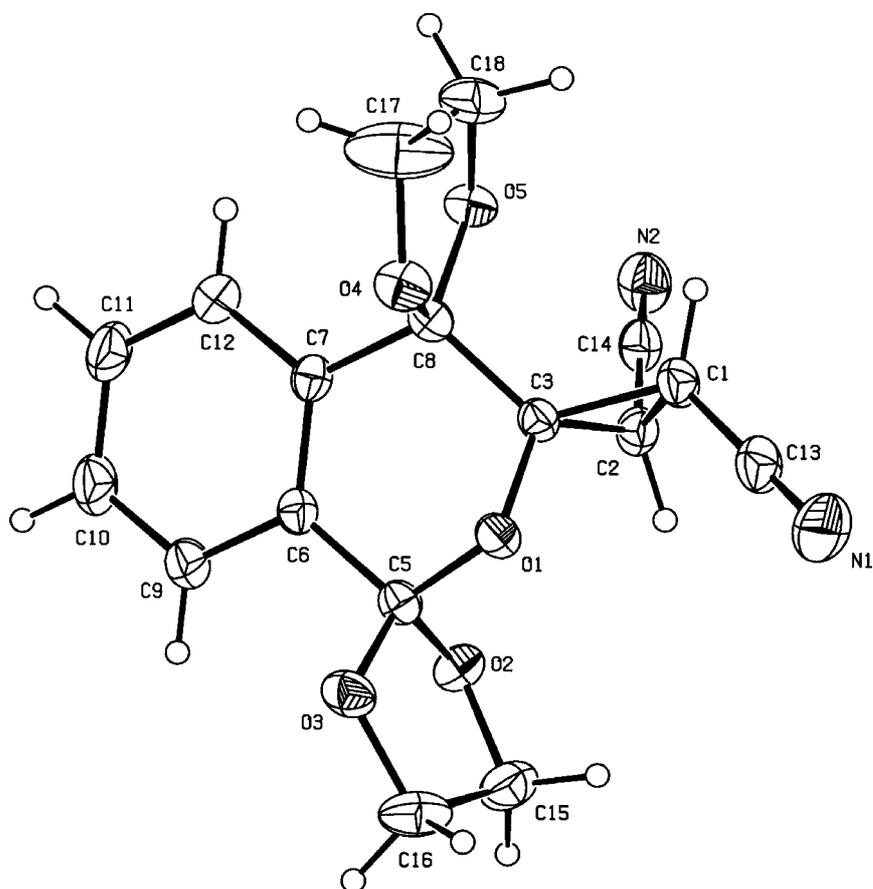


Abb. 15: Struktur von **189** im Kristall

C1-C2	1.519(2)	C6-C9	1.389(2)	O1-C3	1.392(2)
C2-C3	1.505(2)	C7-C12	1.391(2)	O1-C5	1.444(2)
C3-C8	1.506(2)	C9-C10	1.367(2)	O2-C5	1.383(2)
C5-C6	1.502(2)	C10-C11	1.383(2)	O3-C5	1.384(2)
C6-C7	1.388(2)	C11-C12	1.368(2)		
C7-C8	1.511(2)				

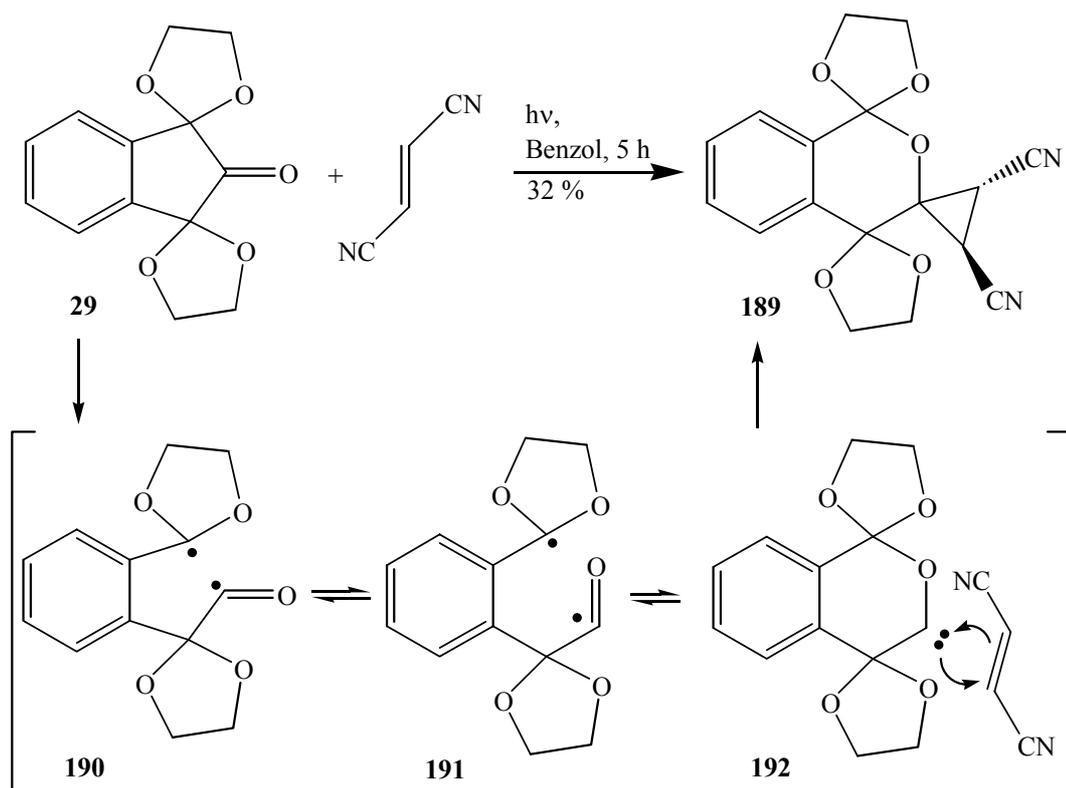
Tab.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **189** im Kristall

C1-C3-C2	60.76(11)	C3-C8-C7	107.92(14)	O1-C3-C8	111.81(12)
C5-C6-C7	122.21(14)	C3-O1-C5	113.33(12)	O1-C5-C6	111.53(14)
C6-C7-C8	120.20(14)				

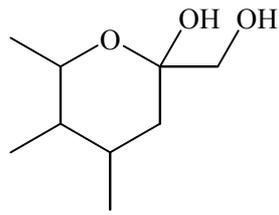
Tab.12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **189** im Kristall

Die Verbindung **189** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca$  mit zwei Molekülen in einer Elementarzelle, die in erster Näherung einem Enantiomerenpaar entsprechen. Das anisotropische Ellipsoid von C-17 des einen Moleküls legt eine geteilte Position für dieses Atom nahe, es wurde jedoch keine aufgespaltene Position erkannt. Das Maximum der „Differenz-Fourier-Synthese“ befindet sich in Nachbarschaft von C-17 und H-11. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der leichten Unordnung von C-17 begründet.

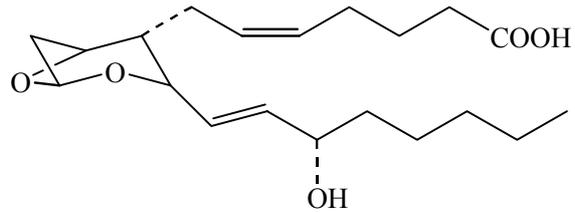
Erklärbar wird die vorliegende Reaktion, wenn man davon ausgeht, daß wie vorhergesagt im ersten Schritt eine Bindung photolytisch gespalten wird und das Diradikal **190** entsteht. Im folgenden findet nun keine Decarbonylierung statt, sondern es wird unter Bildung eines *ortho*-Esters ein Oxacarbon **192** generiert. Dieses Intermediat kann anschließend in einer [2+1]-Cycloaddition mit der Doppelbindung des Fumarsäuredinitrils zum Spiro-Produkt **189** weiterreagieren.



Die Bildung cyclischer Oxacarbene unter Photolysebedingungen wurde 1964 zuerst von Yates et al. anhand der Reaktion von Cycloamphenonen beschrieben.<sup>156</sup> Seit dieser Zeit sind einige Fälle solcher Ringerweiterungen in der Literatur erwähnt worden, die sich jedoch vor allem auf Cyclobutanone beschränken.<sup>157</sup> Hingegen sind derartige photolytische Reaktionen von Cyclopentenon-Verbindungen bisher kaum beobachtet worden. Die wenigen Beispiele beschränken sich unter anderem auf Cycloamphanone oder stereochemische Untersuchungen an 3-Oxacyclopentanonen.<sup>158</sup> Weiterhin wird in den Synthesen von Pederol (**193**)<sup>159</sup> und Thromboxan A<sub>2</sub> (**194**)<sup>160</sup> über entsprechende Oxacarbon-Intermediate berichtet.

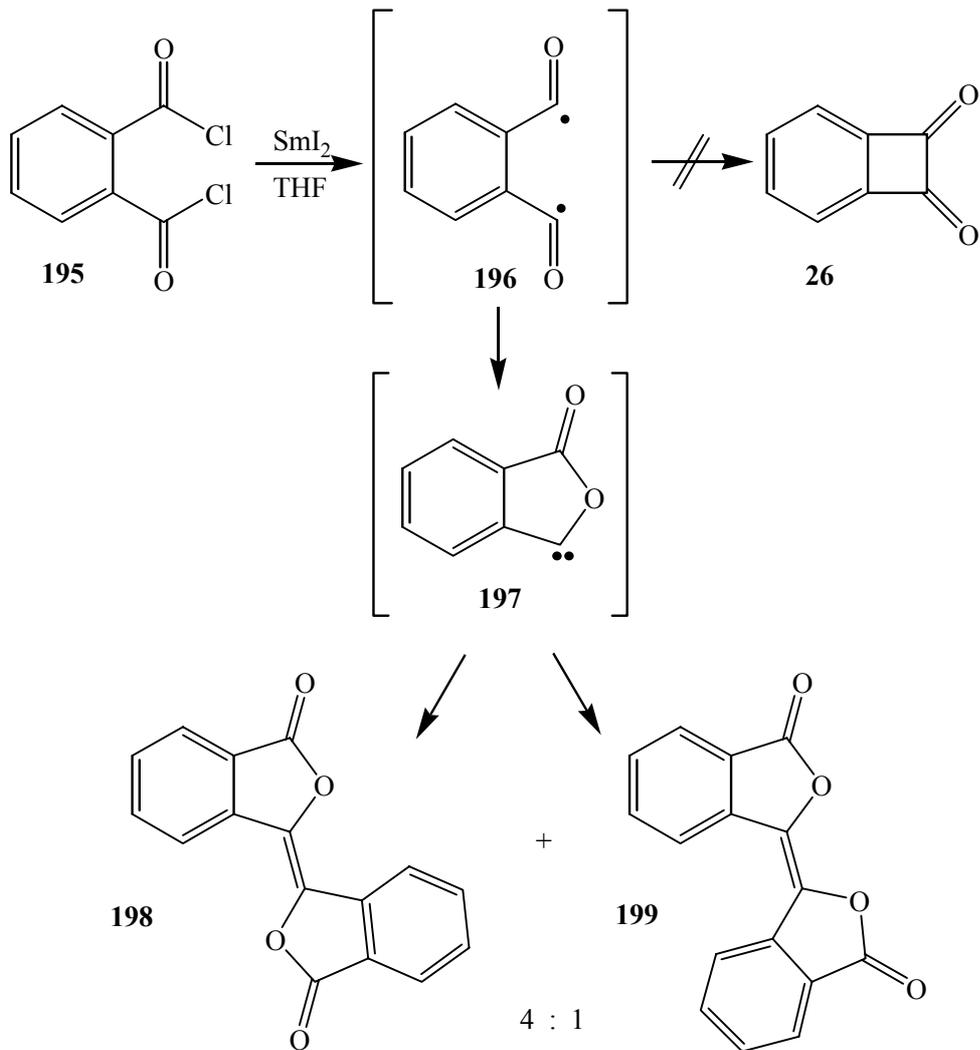


Pederol **193**



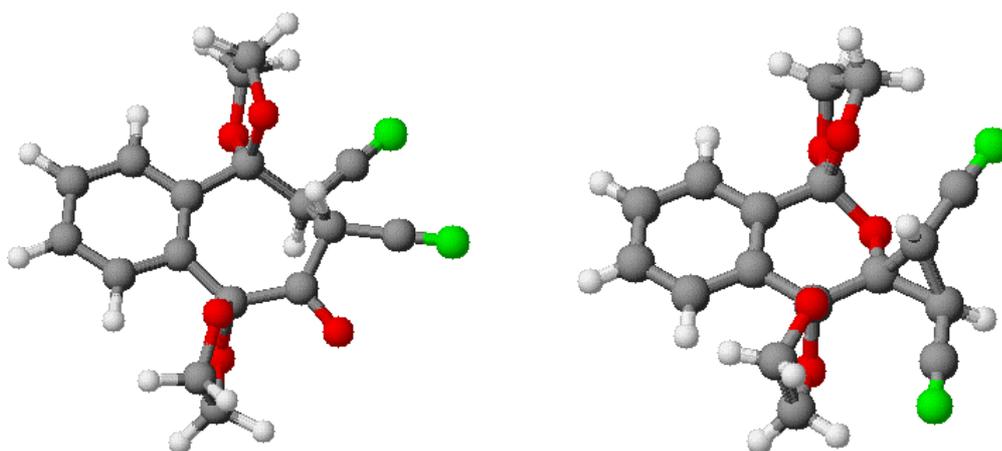
Thromboxan A<sub>2</sub> **194**

Die Bildung eines ähnlichen Oxacarbon-Intermediates **197** postulierte kürzlich Weidner, dessen Reaktion des zweifachen Säurechlorides **195** unter radikalischen Bedingungen nicht den erwarteten Ringschluß zum Benzocyclobutendion (**26**), sondern unter anderem die Bildung eines intermolekular gebildeten Produktgemisches an **198** und **199** ergab.<sup>161</sup>



Bei der Reaktion von **29** mit Fumarsäuredinitril konnte eine solche intermolekulare Carben-Carben-Interaktion nicht beobachtet werden. Ein Spektrum des Reaktionsgemisches lieferte keinen Hinweis auf ein entsprechendes Dimerisierungsprodukt. Aufgrund der hohen Verdünnung und der Reaktionsgeschwindigkeit der abschließenden [2+1]-Cycloaddition scheint eine solche Reaktion nicht favorisiert zu sein.

Kraftfeldrechnungen (MM2, MCMM)<sup>162</sup> ergaben, daß das Spirosystem **189** um ca. 20 kcal/mol energiereicher ist, als das isomere Siebenringprodukt **200**. Dies wird als ein Hinweis gewertet, daß die Bildung von **189** nicht auf thermodynamische sondern auf kinetische Gründe zurückzuführen sein muß.



Siebenring **200**:  $E = 145.20$  kcal/mol

Spirosystem **189**:  $E = 165.52$  kcal/mol

Abb.16: Kraftfeldrechnungen

Nach intensiver Literaturrecherche ist davon auszugehen, daß es sich bei der Synthese von **189** nicht nur um den seltenen Fall einer Cyclopentanon-Ringerweiterung handelt, sondern dies auch der erste Fall ist, bei der eine solche Reaktion einen *ortho*-Ester liefert.

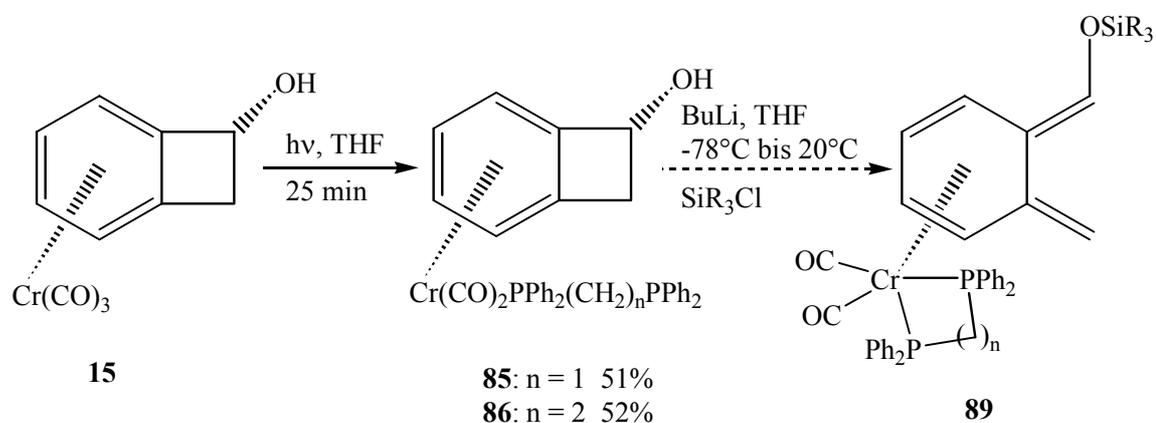
Gegenstand weiterer Forschung wird die Übertragung der photolytisch induzierten Naphthochinonsynthese auf andere Substanzklassen sein. Als Beispiel seien hier nur die pharmakologisch interessanten Verbindungen Phthiokol oder Vitamin K angeführt.<sup>163</sup>

## C Zusammenfassung

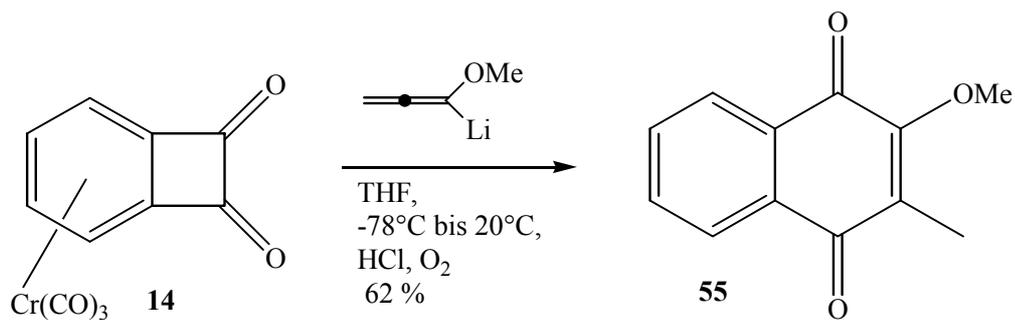
Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Wissen über Tricarbonylbenzocyclobutenon- und -dion-Komplexe deutlich erweitert werden. Eine Reihe interessanter Verbindungen konnte erstmals synthetisiert und strukturell untersucht werden.

Die Chemie der baseninduzierten Vierringöffnung des Benzocyclobutenol-Komplexes **15** mit nachfolgender [4+2]-Cycloaddition konnte durch die Reaktion mit Indantrion und C<sub>60</sub>-Fulleren um zwei weitere interessante Beispiele erweitert werden.

Eine neuartige Strategie mit dem Ziel der Isolierung des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates als  $\eta^4$ -Komplex führte zur Synthese von **85** und **86**. Durch photolytischen Ligandenaustausch konnten diese Produkte in guten Ausbeuten erstmals synthetisiert werden. Erste Versuche zum intramolekularen Abfang des *ortho*-Chinodimethan-Intermediates **89** schlugen fehl. Weiterführende Untersuchungen sind Gegenstand intensiver Forschung.

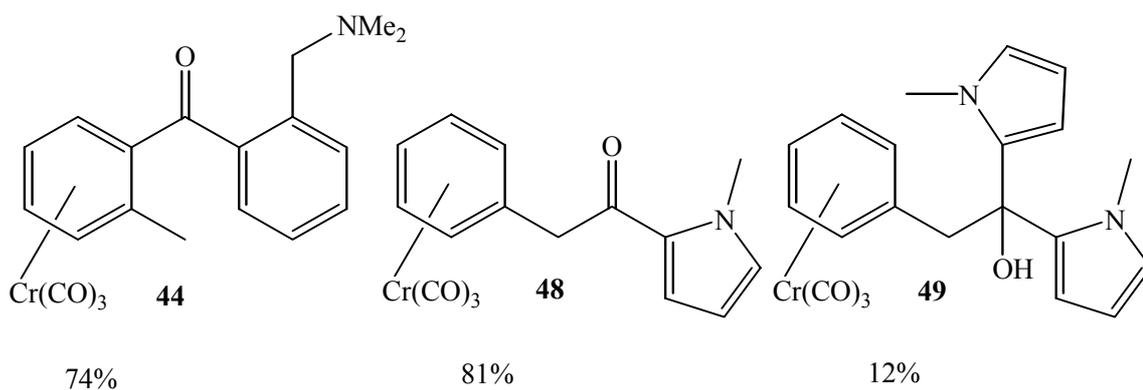


Ausgehend von **14** gelang es, nach anschließender Dekomplexierung das Produkt einer außerordentlich seltenen anionischen Vinyl-Cyclobuten-Umlagerung, das Naphthochinonderivat **55**, zu generieren.

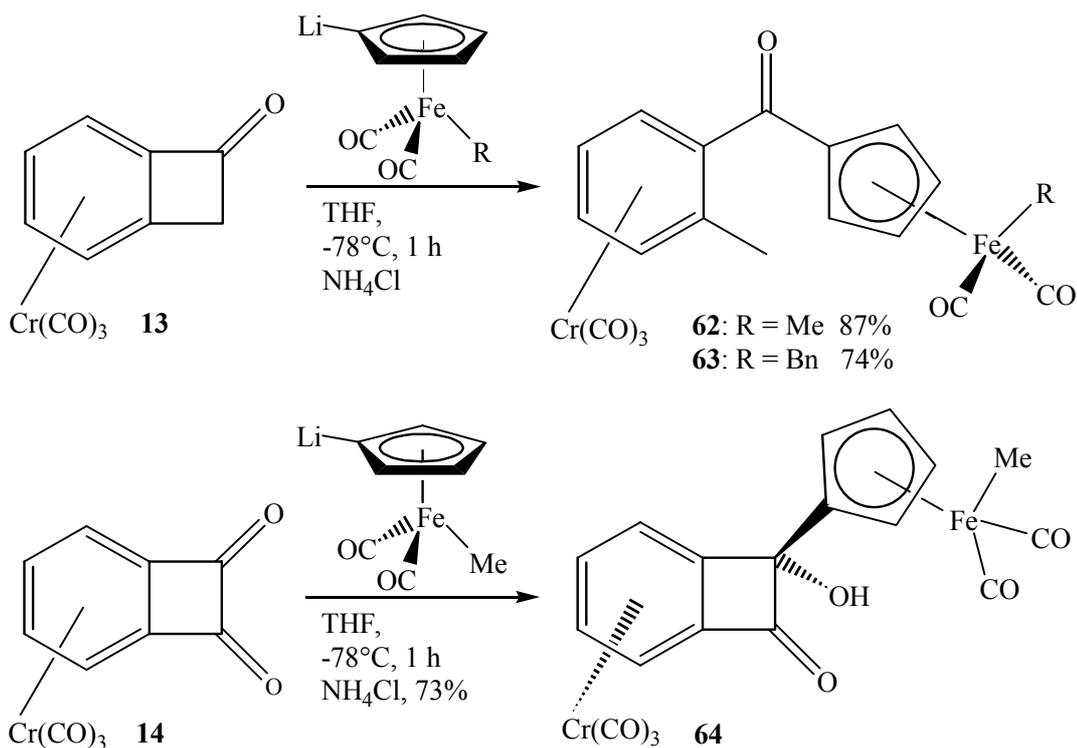


Die Bildung von **55** stellt somit den erst dritten Fall einer solchen Umlagerung an einem Arentricarbonylchromkomplex dar.

Die Reaktionen des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) mit (*o*-Lithiobenzyl)dimethylamin und 2-Lithio-*N*-methylpyrrol unter den gleichen Reaktionsbedingungen lieferten die distalen bzw. proximalen Ringöffnungsprodukte **44**, **48** und **49**. Dabei konnten Kristalle des Diadditionsproduktes **49** röntgenspektroskopisch untersucht werden.

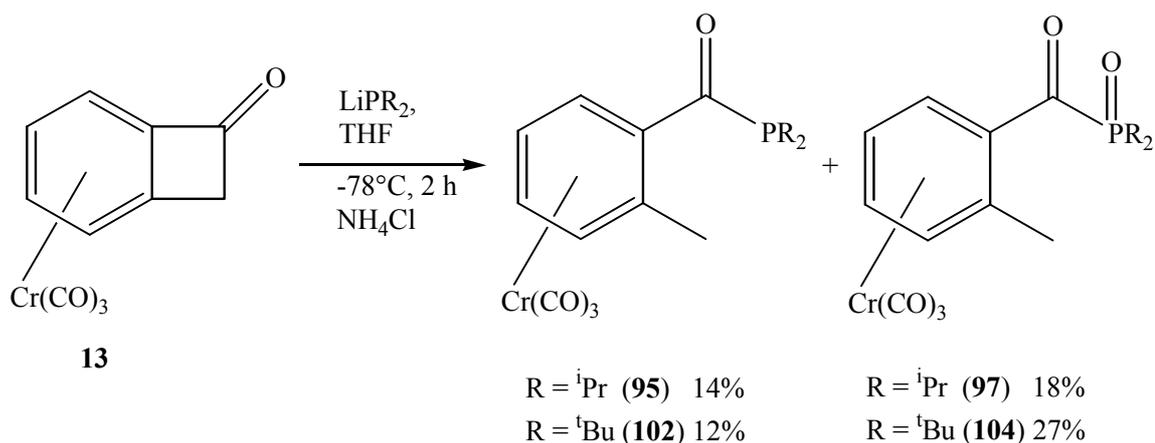


Die Umsetzung von **13** und **14** mit lithiierten Eisenkomplexen führt in hohen Ausbeuten zu den distalen Ringöffnungsprodukten **62** und **63** bzw. diastereoselektiv zum Monoadditionsprodukt **64**. Alle drei Produkte sind weitere Vertreter bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe, die unter anderem hinsichtlich cyclovoltammetrischer Messungen wegen möglicher intermetallischer Wechselwirkungen ein erhebliches Interesse beanspruchen.

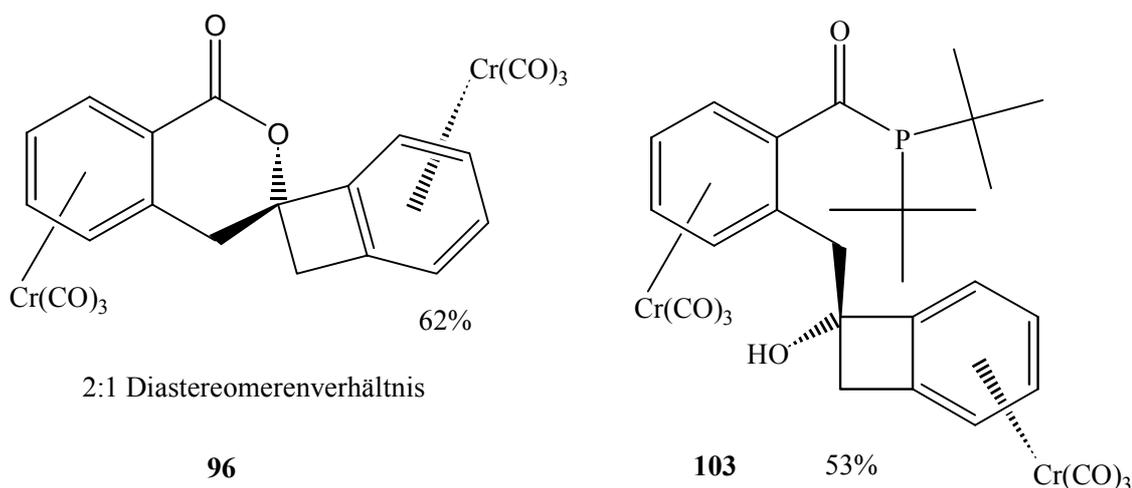


Vom Chrom-Eisen-Komplex **63** konnten für Röntgenstrukturen geeignete Kristalle erhalten werden. Damit gehört **63** zu den wenigen strukturell untersuchten Komplexen dieser Art.

Ausgehend vom Benzocyclobutenon-Komplex **13** gelang durch Umsetzung mit lithiierten Phosphanen die Darstellung einer Reihe von Acylphosphan- und Acylphosphoran-Komplexen. Diese Verbindungsklassen sind bislang nicht in der Literatur erwähnt worden. Weiterhin konnte die Frage geklärt werden, ob das Phosphoranalogen des LDA, das Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) als Base oder als Nucleophil wirkt: Die Bildung der distalen Ringöffnungsprodukte **95** und **97** zeigten die nucleophilen Eigenschaften. Vom Phospacyl-Komplex **95** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Damit stellt **95** den bislang ersten und einzigen Vertreter der Substanzklasse der Benzoylphosphan-Komplexe dar, der strukturell analysiert werden konnte.

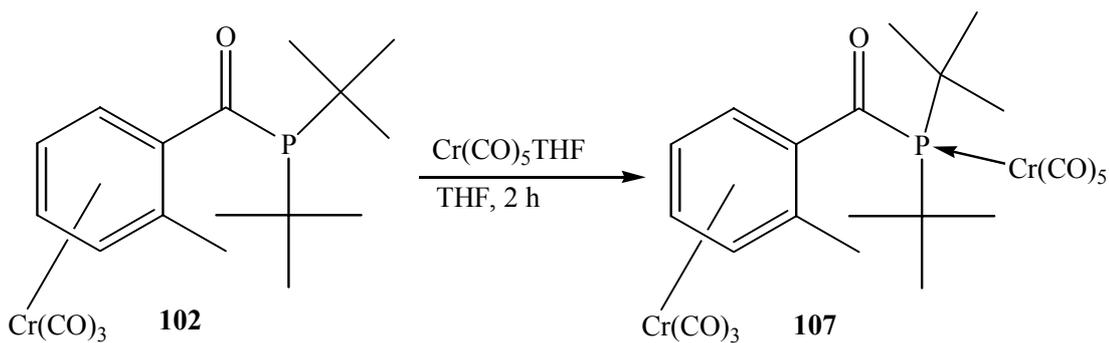


Als Hauptprodukte der obigen Reaktionen von **13** mit  $\text{LiP}^i\text{Pr}_2$  und  $\text{LiP}^t\text{Bu}_2$  wurden die beiden Bis(tricarbonylchrom)-Komplexe **96** und **103** erhalten.



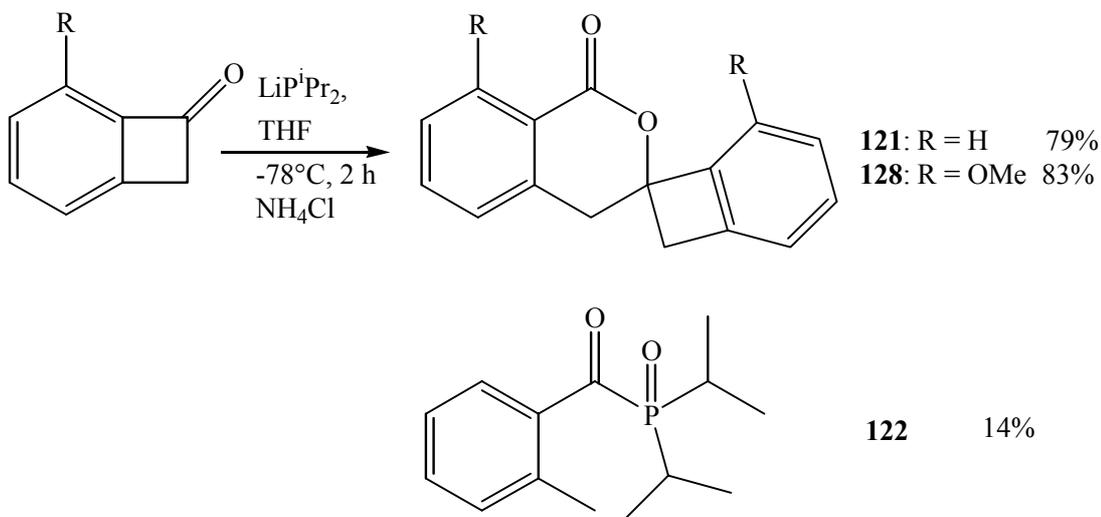
**96** entsteht in einem Diastereomenverhältnis von 2:1 und stellt den ersten Fall eines zweifach komplexierten Isochromanonsystems dar. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von **96** kann durch die Synthese von **103** gestützt werden, denn **103** entspricht dem Hydrolyseprodukt eines postulierten Intermediates.

Die Konstitution des Phosphacyl-Komplexes **102** konnte durch die Umsetzung mit  $\text{THFCr}(\text{CO})_5$  belegt werden. Der synthetisierte bimetallische Komplex **107** verdeutlicht die Unterschiede zwischen Carbonsäureamiden und Acylphosphanen. Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms überlappt im Gegensatz zum Stickstoffanalogon nicht mit den p-Orbitalen des Carbonylkohlenstoffs, so daß die Koordination an  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  erfolgen kann.



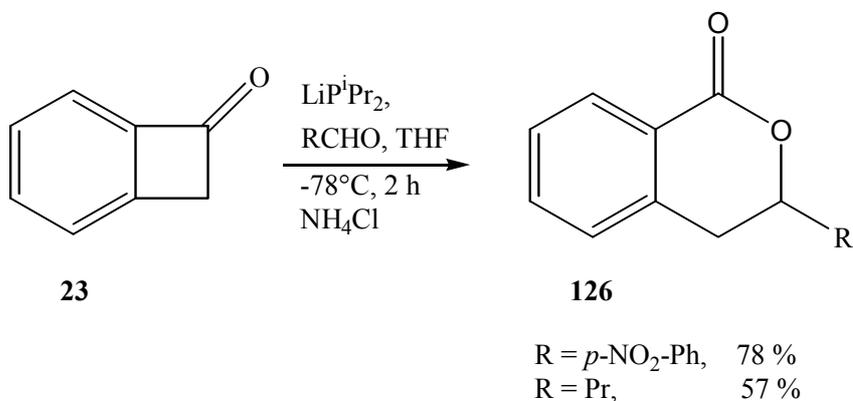
Weiterhin konnten durch Umsetzung mit verschiedenen lithiierten Phosphanen die Tricarbonylchrom-Komplexe **108**, **109**, **111** und **112** erstmals dargestellt werden.

Die Übertragung der Isochromanonsynthese auf entsprechende Liganden gelang in hohen Ausbeuten bei der Synthese der nicht literaturbekannten Verbindungen **121** und **128**.

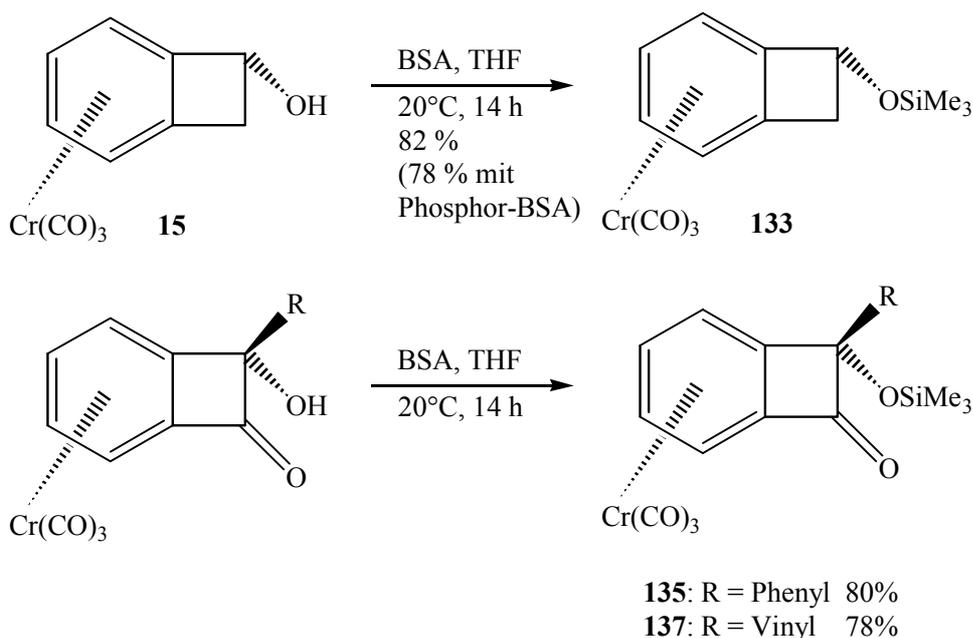


Dabei konnte in einem Fall als Nebenprodukt das Benzoylphosphoran **122** isoliert werden. **122** stellt damit einen weiteren Vertreter dieser wenig untersuchten Substanzklasse dar. Die Verwendung katalytischer Mengen von LDP führten nicht zur Bildung eines Isochromanons. Die Darstellung literaturbekannter Isochromanone gelang mit der Synthese von **126**. Es wird zu klären sein, inwieweit sich diese neue Isochromanonsynthese auch auf andere Ketone und Aldehyde übertragen lässt.

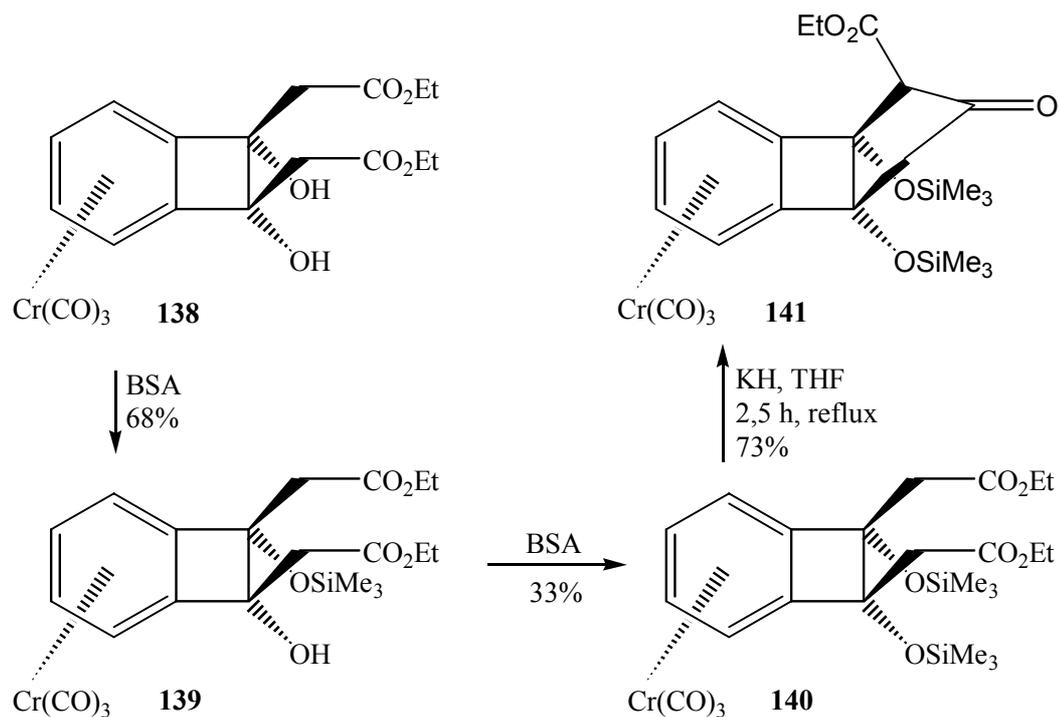
Insbesondere cyclische Ketone sind hier attraktiv, da sie zu spiro-annellierten Isochromanonen führen sollten.



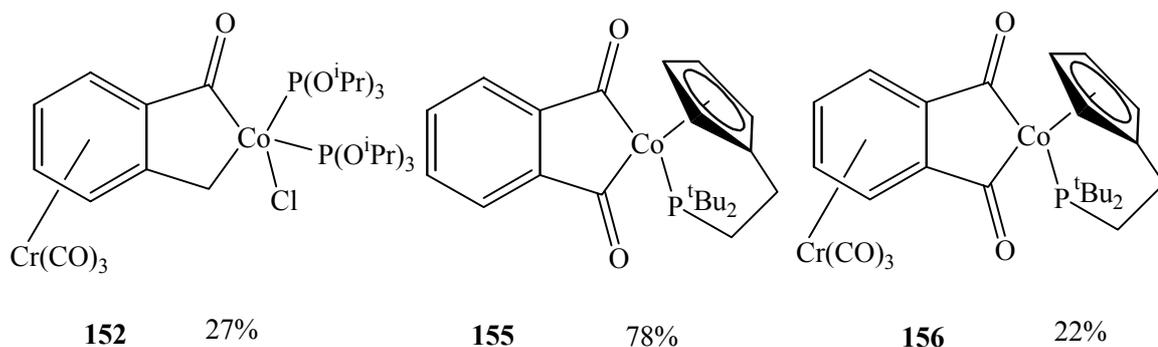
Durch Verwendung des kommerziell erhältlichen Bis(trimethylsilyl)acetamides (BSA) konnten verschiedene Benzocyclobutenol-Komplexe unter sehr milden Reaktionsbedingungen erfolgreich silyliert werden. Die in hohen Ausbeuten erhaltenen Verbindungen **133**, **135**, **137** und **139** verdeutlichen, daß sich das BSA als ein gutes Silylierungsreagenz von *endo*-Alkohol-Komplexen herausgestellt hat. **133** wird bei der Umsetzung von **15** mit dem Phosphoranalogon des BSA in nahezu gleicher Ausbeute gebildet. Bislang sind in der Literatur keine derartigen Umsetzungen von Phosphor-BSA beschrieben worden.



Vom Komplex **137** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf sterisch sehr anspruchsvolle Komplexe gelang bei der Synthese der zweifach silylierten Verbindung **140**. Diese bildet nach einer Dieckmann-Kondensation den tricyclischen Komplex **141**, welcher einer der wenigen Komplexe mit bifunktionalisiertem 6-4-5-Ringsystem ist.

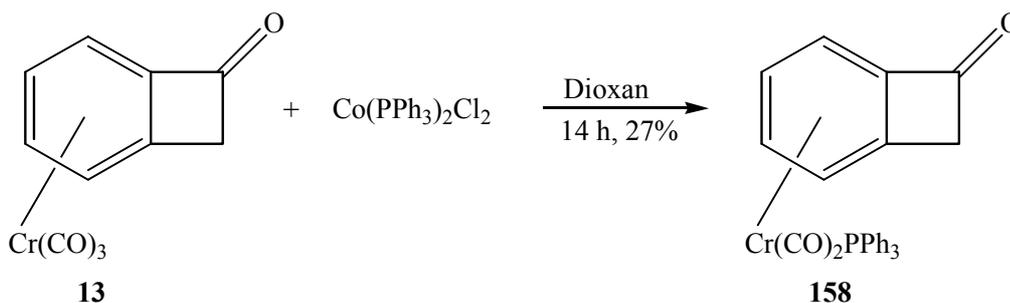


Die Übertragung literaturbekannter Metall-Insertionsreaktionen auf die Komplexe **13** und **14** gelang in den meisten Fällen nicht, die neuen Verbindungen **152**, **155** und **156** konnten jedoch isoliert und charakterisiert werden.



Erste Versuche zur Naphthochinonsynthese ausgehend von **155** und **156** führten nicht zum Erfolg. Die Verwendung anderer Alkine sollte daher Gegenstand weiterer Forschung sein.

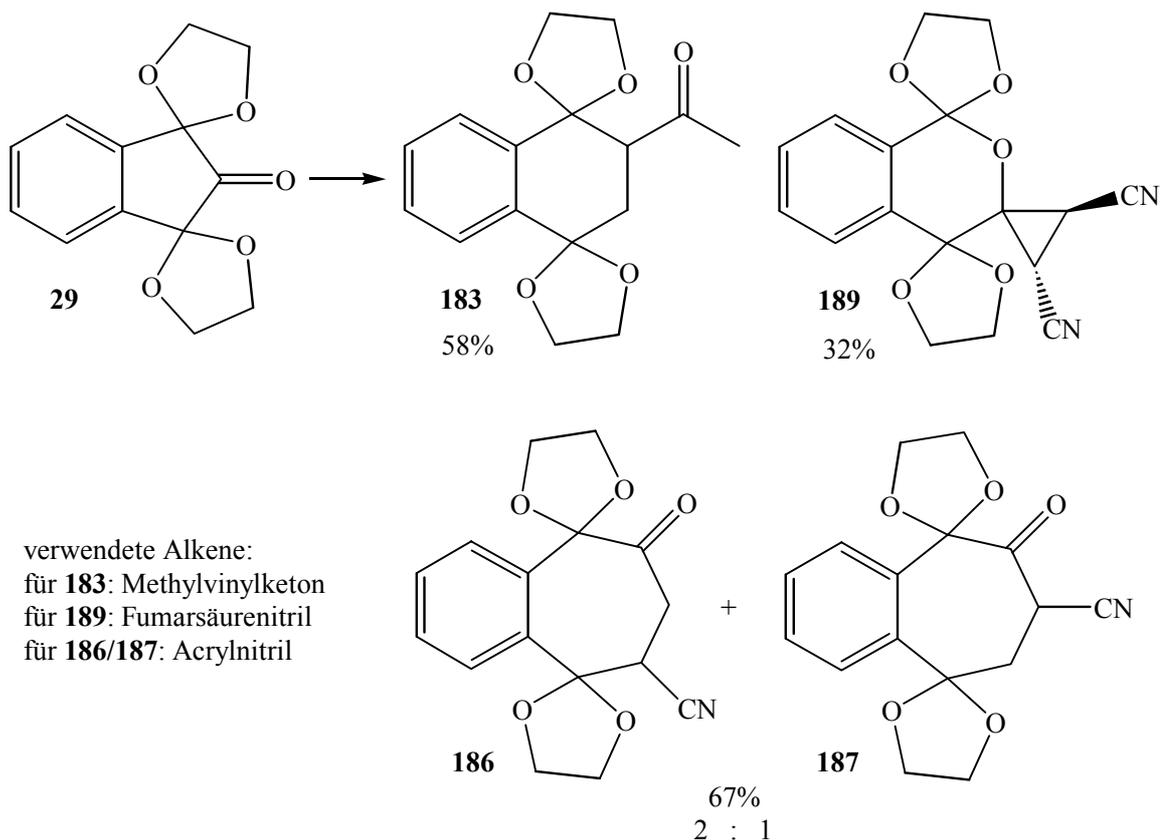
Die Verwendung eines Co(II)-Komplexes führte bei den Insertionsreaktionen zur unerwarteten Bildung des Ligandenaustauschproduktes **158**. Diese ungewöhnliche Art des Ligandenaustausches ist in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.



**158** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert werden. Untersuchungen zur Bildung von **158** zeigten, daß der verwendete Co(II)-Komplex eine entscheidende Rolle beim Ligandenaustausch spielen muß. In Abwesenheit des Co(II)-Komplexes wird **158** nicht gebildet. Weiterhin konnte keine Katalyseaktivität des Co(II)-Komplexes beobachtet werden. Umsetzungen mit anderen Tricarbonylchromkomplexen zeigten, daß bei dieser Ligandenaustauschreaktion die Elektronendichte am komplexierten Aromaten die Produktbildung beeinflusst. Der Mechanismus dieses sehr spezifischen Ligandenaustausches konnte bislang nicht abschließend geklärt werden und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eine Übertragung der Ligandenaustauschreaktion auf andere Tricarbonylchrom-Komplexe gelang bei der Synthese von **160** und **161**.

Durch Umsetzung des Bisacetales des Ninhydrins **29** mit verschiedenen elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen gelang die Darstellung der neuen Cycloaddukte **183**, **186**, **187** und **189**.



Das Produkt **189** deutet darauf hin, daß bei dem Mechanismus seiner Bildung eine Oxacaben-Zwischenstufe durchlaufen wird. Die eindeutige Aufklärung der Konstitution von **189** gelang durch eine Röntgenstrukturanalyse. Dabei ist davon auszugehen, daß es sich bei der Synthese von **189** nicht nur um den seltenen Fall einer Cyclopentanon-Ringerweiterung handelt, sondern dies auch der erste Fall ist, bei der eine solche Reaktion einen *ortho*-Ester liefert. Die Umsetzung mit verschiedenen elektronenarmen Alkinen schlug dagegen fehl. Es wurde ausschließlich das entsprechende Vierring-Decarbonylierungsprodukt isoliert.

Abschließend kann festgestellt werden, daß das Spektrum der Chemie der Arentricarbonylchrom-Komplexe erheblich erweitert wurde. So konnten durch verschiedene, zum Teil völlig neuartige Reaktionen, Ligandenaustauschprodukte erhalten werden, die als Ausgangssubstanzen zur Isolierung eines *ortho*-Chinodimethan-Intermediates dienen können. Neben der Darstellung einiger bimetallischer Übergangsmetallkomplexe wurde durch Umsetzung mit lithiierten Phosphanen der Zugang zu mehreren Substanzklasse effizient eröffnet. So konnte eine

neuartige Synthesemethode diverser Isochromanone etabliert werden, zusätzlich wurde der Zugang zu den bislang völlig unbekannten Substanzklassen der Phosphacyl- und Acylphosphoran-Komplexe ermöglicht. Weiterhin konnten die Schwierigkeiten der Silylierung von *endo*-Alkoholen von Tricarbonylchromkomplexen erfolgreich überwunden werden. Auch die Chemie der photolytisch induzierten Cycloaddition konnte um vier wichtige Beispiele erweitert werden. Die vorliegenden Ergebnisse bieten sich dem synthetisch arbeitenden Chemiker als Grundlage für viele weitere interessante Umsetzungen an.

## D Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

Alle Reaktionen mit oxidations- und luftempfindlichen Verbindungen wurden mit der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Gefäße wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen mit einer Gasflamme im Hochvakuum von Luft - und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Argon gesetzt. Zur Lagerung wurden alle Verbindungen in Schlenkgefäßen unter Argon aufbewahrt.

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, THF, Benzol und Toluol wurden über Natrium/Kalium-Legierung bzw. Natrium bis zur Blaufärbung zugesetzten Benzophenons unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Ethanol wurde über Natrium, Pentan und Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Lösungsmitteln durchgeführt, die mittels eines durchgeleiteten Argonstroms von Luftsauerstoff befreit worden waren.

Zur Flashchromatographie<sup>164</sup> wurde Kieselgel der Firma J. T. Baker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 µm als stationäre Phase verwendet. Für die Trennung metallorganischer Verbindungen wurde das Kieselgel 24 h im Hochvakuum ausgeheizt und dann unter Argon gesetzt.

Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturziten hergestellt oder käuflich erworben. Die kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen wurden wie erhalten zur Synthese eingesetzt.

Analytische Methoden:

*Infrarot-Spektren* wurden als kapillarer Film, KBr-Preßling, in Chloroform gelöst oder als ATR-Spektren mit den Spektrometern ISS 25 der Firma Bruker, FT 580 und FT 1710 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Wellenzahl charakteristischer Absorptionen ist in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und die Signale gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz) und AVS 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen

beziehen sich entweder auf  $\delta_{\text{TMS}} = 0$  oder auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als innerer Standard. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett. Verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (50.3 MHz) und AVS 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS oder die jeweiligen Lösungsmittelsignale.<sup>165</sup> Die Signalmultiplizitäten werden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. Die Phasen der Signale werden durch (+) und (-) angezeigt, wobei ein (+) eine positive Phase für C und CH<sub>2</sub>, ein (-) eine negative Phase für CH und CH<sub>3</sub> bedeutet. Zur Zuordnung der Signale sind die Verbindungen mit nummerierten C-Atomen angegeben.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (161.9 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85 %ige wässrige Phosphorsäure.

[D<sub>6</sub>]-Benzol, [D<sub>8</sub>]-THF wurden über Na/K-Legierung getrocknet, [D<sub>6</sub>]-Aceton, CDCl<sub>3</sub> über Molekularsieb (3Å), und CD<sub>3</sub>CN wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Alle Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert.

Massenspektren, FAB-Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden mit den Geräten AM 400 der Firma Finnegan und VG-Autospec der Firma Fisons gemessen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotential sowie angegebener Temperatur. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf den mit 100 % angegebenen Basispeak. FAB (Fast Atom Bombardment) Massenspektren wurden mit *ortho*-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Caesium als Ionenquelle am VG-Autospec durchgeführt.

Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Rapid der Firma Häraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

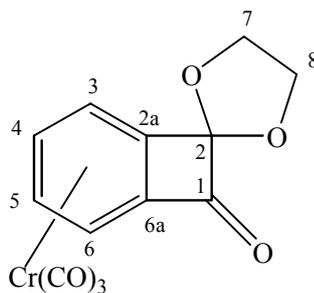
Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi-Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Numerierung der Atome von Verbindungen erfolgt willkürlich.

## 1.1 Darstellung von **13** durch Komplexierung mit Tricarbonylnaphthalinchrom(0)

118 mg (1 mmol) Benzocyclobutenon (**23**) und 264 mg (1 mmol) Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0) werden in 15 mL THF gelöst und in einem dickwandigen Schlenkrohr zwei Stunden ohne Druckausgleich erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach orange. Man kondensiert das THF ab und reinigt das erhaltene orange Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:3). Man erhält 134 mg (0.53 mmol, 53 %) des Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) als orangefarbenen Feststoff.<sup>166</sup>

## 1.2 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethylendioxy)-1-oxobenzocyclobuten]chrom(0) (**31**)



**31**

150 mg (0.42 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-bis(ethylendioxy)benzocyclobuten]chrom(0) (**30**) werden in 10 mL Aceton gelöst, mit 1.5 mL 50 %iger  $H_2SO_4$  versetzt und anschließend 3 h intensiv gerührt. Die gelbe Lösung verfärbt sich dabei orange. DC-Kontrolle zeigt neben einem neuen Spot sowohl noch Startmaterial **30**, als auch ein wenig doppelt entschütztes Diketon **14**. Die Lösung wird mit 10 mL Wasser und 20 mL TBME versetzt. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene orange Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (400x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) gereinigt, und man erhält 111 mg (0.36 mmol, 85 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -2-(ethylendioxy)-1-oxobenzocyclobuten]chrom(0) (**31**) als orangefarbenen Feststoff. Smp. 136 °C.

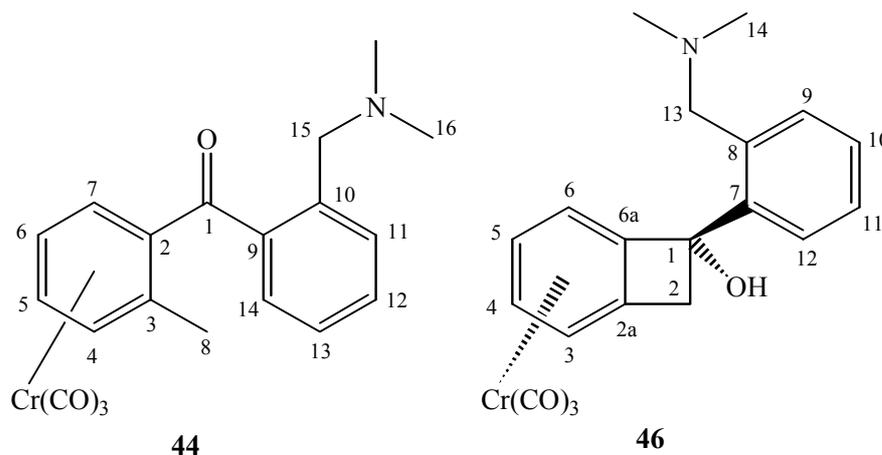
IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (w) cm<sup>-1</sup>, 2932 (w) 1992 (s, CO), 1932 (s, CO), 1780 (m, CO-Keton) 1120 (m), 1100 (w), 1076 (m), 1012 (m), 948 (w), 860 (w), 612 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 4.19 (m, 4H, 7-H, 8-H), 5.71 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 6.2 Hz, 4-H), 5.9 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.2 Hz, 5-H), 6.01 (d, 1H, 3-H), 6.26 (d, 1H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 67.2 (+, C-7 o. C-8), 67.3 (+, C-7 o. C-8), 85.9 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 87.3 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 93.3 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 94.7 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 107.9 (+, C-2), 120.1 (+, C-2a), 125.6 (+, C-6a), 190.0 (+, C-1), 229.8 (+, CO). - MS (70 eV, 120 °C): *m/z* (%) = 312 (15) [M<sup>+</sup>], 284 (8) [M<sup>+</sup>-CO], 256 (3) [M<sup>+</sup>-2CO], 228 (28) [M<sup>+</sup>-3CO], 200 (15), 148 (10), 128 (24), 104 (38), 52 (100) [Cr<sup>+</sup>].

## 2. Versuche zur Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung

### 2.1 Umsetzung von 13 mit Natriumcyclopentadienid

250 mg (0.98 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) werden in 20 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Man versetzt tropfenweise mit einer -78 °C kalten Lösung von 150 mg (1.68 mmol) NaCp in 15 mL THF. Anschließend rührt man für drei Stunden bei dieser Temperatur und protoniert dann mit 10 mL Ammoniumchloridlösung. Man läßt auf 20 °C erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene orange Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) unterzogen. Eine spektroskopische Analyse zeigt ein komplexes Produktgemisch, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

## 2.2 Umsetzung von 13 mit (*o*-Lithiobenzyl)dimethylamin



250 mg (0.98 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) werden in 20 mL THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gibt diese Lösung tropfenweise zu einer  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 691 mg (4.9 mmol) (*o*-Lithiobenzyl)dimethylamin in 10 mL THF.

a) Man rührt 2.5 h und läßt auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen.

b) Man rührt für drei Stunden bei dieser Temperatur.

Anschließend wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 10 mL wss. Ammoniumchloridlösung protoniert. Man läßt auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen.

a) (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2). Man erhält 282 mg (0.73 mmol, 74 %) Tricarbonyl{ $\eta^6$ -[(2-dimethylaminomethyl)phenyl]-*o*-tolyl-methanon}chrom(0) (**44**) als oranges Öl.

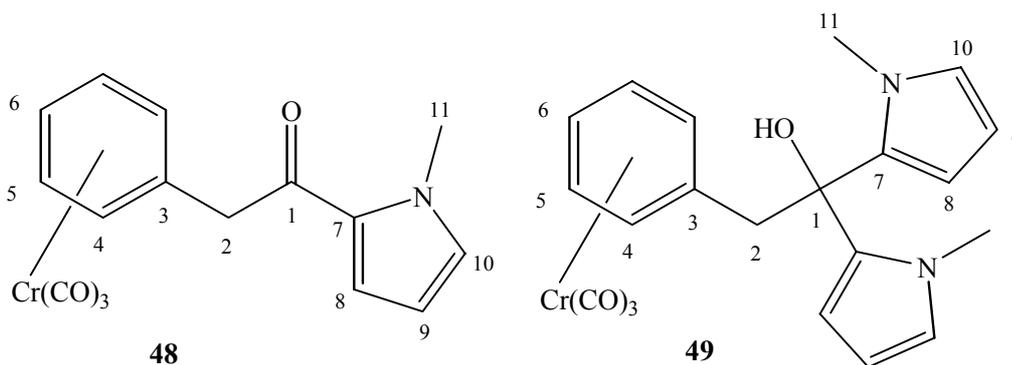
b) (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:1). Man erhält 275 mg (0.71 mmol, 72 %) Tricarbonyl{ $\eta^6$ -1-*exo*-[(2-dimethylaminomethyl)phenyl]-1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten}chrom(0) (**46**) als gelbes Öl.

**44**: IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2963\text{ cm}^{-1}$  (m), 2824 (w), 1976 (s, CrCO), 1905 (s, CrCO), 1665 (m, Keton), 1456 (w), 1097 (s), 1015 (s), 928 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.96$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (d,  $^2J = 14.1\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ),

3.60 (d,  $^2J = 14.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.40 (dd,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, arom.-H), 5.53 (m, 2H, arom.-H), 5.92 (dd,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, arom.-H), 7.43 (m, 4H, Ph). - MS (70eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 334 (6) [M<sup>+</sup>-2CO], 306 (12) [M<sup>+</sup>-3CO], 262 (15), 254 (100), 238 (74), 195 (93), 165 (34), 91 (37), 58 (51), 52 (10) [Cr<sup>+</sup>].

**46:** IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2927$  cm<sup>-1</sup> (m), 2855 (w), 1972 (s, CrCO), 1900 (s, CrCO), 1467 (w), 1099 (m), 1011 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 2.25$  (s, 6H, 14-H), 3.18 (d,  $^2J = 12.7$  Hz, 1H, 13-H), 3.43 (m, 2H, 2-H), 4.07 (d,  $^2J = 12.7$  Hz, 1H, 13-H), 5.30 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 5.62 (m, 2H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.26 (d, 1H, 3-H). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta = 43.4$  (-, C-14), 49.0 (+, C-2), 62.3 (+, C-13), 80.9 (+, C-1), 87.4 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 88.0 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 91.9 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 95.4 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 114.3 (+, C-2a), 120.4 (+, C-6a), 126.6 (-, C-9 o. C-10 o. C-11 o. C-12), 127.6 (-, C-9 o. C-10 o. C-11 o. C-12), 127.7 (-, C-9 o. C-10 o. C-11 o. C-12), 132.4 (-, C-9 o. C-10 o. C-11 o. C-12), 136.1 (+, C-8), 142.7 (+, C-7), 233.6 (+, CO). - MS (70eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 390 (9) [M<sup>+</sup>], 306 (11) [M<sup>+</sup>-3CO], 253 (100), 238 (69), 195 (75), 179 (40), 105 (64), 91 (82), 57 (43), 45 (12). - C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>NCr (389.37): ber. C 61.70, H 4.92, N 3.60; gef. C 62.00, H 5.07, N 2.13.

### 2.3 Umsetzung von 13 mit 2-Lithio-*N*-methylpyrrol



2.6 mL (4.16 mmol) *tert*-Butyllithium (1.6 M in Pentan) werden bei -78 °C zu 540 mg (6.6 mmol) *N*-Methylpyrrol (frisch destilliert) in 5 mL THF getropft. Man läßt innerhalb von 1.5 h auf 20 °C erwärmen. Bei -78 °C erfolgt anschließend die Zugabe von 250 mg

(0.98 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) in 20 mL THF. Man läßt nach zwei Stunden auf 20 °C erwärmen und hydrolysiert dann bei -78 °C mit 10 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung. Man läßt wieder auf 20 °C erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) unterzogen. Es werden zwei Fraktionen isoliert.

a) 266 mg (0.79 mmol, 81 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanon]chrom(0) (**48**) als helloranger Feststoff. Smp. 129 °C

b) 49 mg (0.12 mmol, 12 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,1-bis-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-2-phenylethanol]chrom(0) (**49**) als gelbe Kristalle (mehrfach aus Diethylether/Pentan (1:3) umkristallisiert).

**48:** IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2977 cm<sup>-1</sup> (w), 1973 (s, CrCO), 1890 (s, CrCO), 1649 (m), 1526 (w), 1406 (m), 1240 (w), 1066 (m), 966 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 3.90 (br, 5H, 2-H, 11-H), 5.66 (m, 5H, 4-H, 5-H, 6-H), 6.17 (dd, 1H, 9-H), 7.09 (m, 1H, 8-H), 7.27 (dd, 1H, 10-H). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 36.6 (-, C-11), 43.8 (+, C-2), 92.2 (-, C-6), 94.5 (-, C-4 o. C-5), 95.3 (-, C-4 o. C-5), 107.87 (+, C-3), 107.94 (-, C-9), 119.9 (-, C-8), 129.6 (+, C-7), 132.0 (-, C-10), 185.5 (+, C-1), 233.6 (+, CO). - MS (70eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 336 (2) [M<sup>+</sup>+1], 335 (4) [M<sup>+</sup>], 279 (13) [M<sup>+</sup>-2CO], 251 (100) [M<sup>+</sup>-3CO], 223 (28), 199 (6), 132 (6), 108 (40), 73 (10), 52 (32) [Cr<sup>+</sup>]. - C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NCr (335.277): ber. C 57.32, H 3.91, N 4.18; gef. C 57.48, H 4.14, N 3.70.

**49:** IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2962 cm<sup>-1</sup> (m), 1968 (s, CrCO), 1893 (s, CrCO), 1601 (w), 1459 (w), 1410 (w), 1095 (s), 1016 (s), 865 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 3.23 (s, 6H, 11-H), 3.26 (s, 2H, 2-H), 5.09 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, 4-H), 5.47 (dd, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H, 6-H), 5.53 (dd, 2H, 5-H), 5.91 (dd, 2H, 8-H), 6.02 (dd, 2H, 9-H), 6.59 (dd, 2H, 10-H). - MS (70eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 418 (2) [M<sup>+</sup>+2], 417 (6) [M<sup>+</sup>+1], 416 (13) [M<sup>+</sup>], 398 (15) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 332 (18) [M<sup>+</sup>-3CO], 314 (100), 263 (20), 218 (3), 191 (3), 157 (6), 108 (4), 57 (8), 52 (7) [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cr: ber. 416.0868, gef. 416.0873.

Kristallstrukturanalyse von **49**:

$C_{21}H_{20}CrN_2O_4$ , Molekulargewicht 416.39, Kristallsystem triclinic, Raumgruppe P-1,  $a = 6.984(2)$ ,  $b = 12.443(4)$ ,  $c = 12.488(4)$  Å,  $\alpha = 65.74$ ,  $\beta = 86.64$ ,  $\gamma = 84.01$  °,  $V = 983.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.406$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 432$  e,  $\mu = 0.610$  mm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.74 x 0.39 x 0.22 mm, Stoe IPDS area detector Diffraktometer,  $T = 300$  K,  $Mo_{K\alpha} = 0.71073$  Å,  $2\theta_{\text{min}} = 1.80$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 20.92$ , 6904 gemessene Reflexe ( $\pm 7$ ,  $\pm 12$ ;  $\pm 12$ ), 1969 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 95.6%,  $R(I) = 0.0834$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $F^2$ ),  $R = 0.0662$ ,  $R_w = 0.1761$ , min./max. Restelektronendichte  $-0.337/0.660$  e Å<sup>-3</sup>.

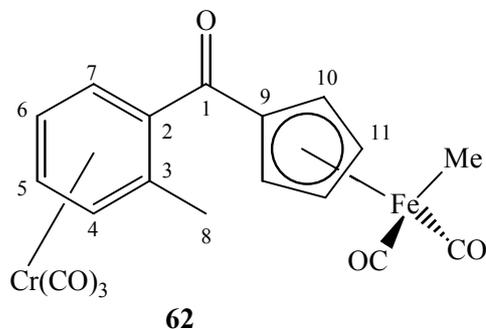
## 2.4 Umsetzung von **14** mit 1-Lithio-1-methoxyallen

150 mg (2.14 mmol) Methoxyallen werden in 5 mL THF gelöst und auf  $-50$  °C gekühlt. 1.33 mL (0.83 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan werden langsam zugetropft. Man läßt auf  $-30$  °C erwärmen und rührt weitere 30 min. Eine Lösung aus 200 mg (0.75 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) in 10 mL THF wird bei  $-78$  °C langsam zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei zunächst gelb, dann tiefrot. Man läßt das Reaktionsgemisch über 16 h auf  $20$  °C erwärmen und hydrolysiert anschließend bei  $-78$  °C mit 5 mL 2 N Salzsäure. Man läßt auf  $20$  °C erwärmen und gibt jeweils 10 mL TBME und Wasser zu. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase bis zur Farblosigkeit der organischen Phase mit jeweils 10 mL TBME extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 10 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Rohprodukt an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (80x20 mm, TBME/Petrolether 3:1). Man erhält 104 mg (0.51 mmol, 62 %) **55** als gelben Feststoff.

Identifiziert durch Spektrenvergleich<sup>64</sup>

### 3. Darstellung bimetallischer Chrom-Eisen-Komplexe

#### 3.1 Umsetzung von 13 mit Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2)

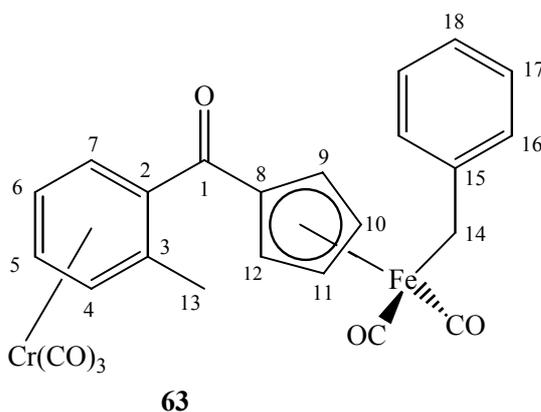


2.25 mL (3.1 mmol) *sec*-Butyllithium (1.3 M in Hexan) werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 579 mg (3.0 mmol) Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2) in 15 mL THF getropft. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur, dabei färbt sich die Lösung schwarz. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt anschließend die tropfenweise Zugabe von 250 mg (0.98 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) in 15 mL THF. Man rührt drei Stunden in der Kälte und hydrolysiert dann bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 10 mL wss. Ammoniumchloridlösung. Man läßt auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene rote Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) unterzogen. Es werden 371 mg (0.85 mmol, 87 %) **62** als oranger Feststoff isoliert. Smp.  $121\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2964\text{ cm}^{-1}$  (w), 2897 (w), 2018 (s, FeCO), 1955 (s, CrCO), 1897 (s, CrCO), 1874 (s, CrCO), 1649 (m, Keton), 1521 (w), 1458 (m), 1373 (w), 1297 (m), 1174 (w), 1095 (m), 1038 (m), 801 (m), 693 (w), 626 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 0.24$  (s, 3H, FeCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, 8-H), 5.28 (m,  $^3J = 2.76$  Hz, 2H, Cp), 5.51 (m, 2H, arom.-H), 5.59 (m,  $^3J = 2.13$  Hz, 2H, Cp), 5.89 (dd,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, arom.-H), 6.11 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 1H, arom.-H). - MS (70eV,  $140^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 447 (3)  $[\text{M}^+ + 1]$ , 446 (6)  $[\text{M}^+]$ , 390 (6)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ , 362 (29)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 334 (3)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 306 (100)  $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$ , 263 (5), 235 (6), 206 (5), 153 (4), 124 (3), 91 (9), 56 (3)  $[\text{Fe}^+]$ , 52 (18)

[Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>FeCr: ber. 445.9545, gef. 445.9547. - C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>FeCr (445.95):  
ber. C 51.15, H 3.16; gef. C 51.24, H 3.28.

### 3.2 Umsetzung von 13 mit Benzylcyclopentadienyldicarbonylisen(+2)



1.3 mL (1.7 mmol) *sec*-Butyllithium (1.3 M in Hexan) werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 423 mg (1.58 mmol) Benzylcyclopentadienyldicarbonylisen(+2) in 15 mL THF getropft. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur, dabei färbt sich die Lösung schwarz. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt anschließend die tropfenweise Zugabe von 200 mg (0.8 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) in 15 mL THF. Man rührt drei Stunden in der Kälte und hydrolysiert dann bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 10 mL Ammoniumchloridlösung. Man läßt auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) unterzogen. Es werden 305 mg (0.58 mmol, 74 %) **63** als oranger Feststoff isoliert. Smp.  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

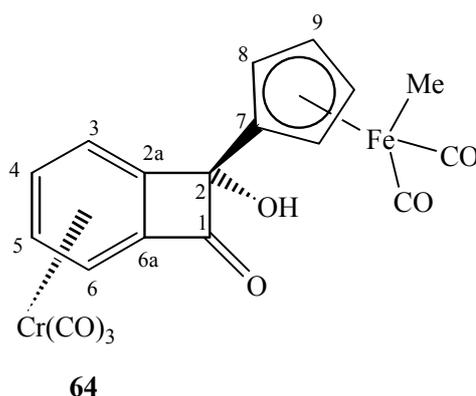
IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2976\text{ cm}^{-1}$  (m), 2932 (w), 2016 (m, FeCO), 1972 (s, CrCO), 1904 (s, CrCO), 1652 (w, Keton), 1600 (w), 1488 (w), 1456 (w), 1364 (w), 1284 (w), 1228 (w), 1076 (m), 1048 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 2.36$  (s, 3H, 13-H), 2.87 (s, 2H, 14-H), 5.16 (dd, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz, 2H, 9-H, 12-H), 5.51 (m, 2H, 4-H, 6-H), 5.58 (m, 2H, 10-H, 11-H), 5.90 (dd, 1H, 5-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 6.40 Hz, 1H, 7-H), 6.96 (m, 1H, 18-

H), 7.11 (m, 4H, 16-H, 17-H). - MS (70eV, 180°C):  $m/z$  (%) = 523 (4) [ $M^{+1}$ ], 522 (7) [ $M^{+}$ ], 466 (10) [ $M^{+}-2CO$ ], 410 (6) [ $M^{+}-4CO$ ], 382 (38) [ $M^{+}-5CO$ ], 347 (12), 319 (10), 289 (8), 262 (10), 228 (21), 165 (8), 143 (11), 91 (100), 65 (17), 57 (12) [ $Fe^{+}$ ], 52 (52) [ $Cr^{+}$ ]. - HRMS  $C_{25}H_{18}O_6FeCr$ : ber. 521.985788, gef. 521.972717.

Kristallstrukturanalyse von **63**:

$C_{25}H_{18}CrFeO_6$ , Molekulargewicht 522.24, Kristallsystem triclinic, Raumgruppe P-1,  $a = 7.225(6)$ ,  $b = 12.423(6)$ ,  $c = 14.399(8)$  Å,  $\alpha = 109.28(4)$ ,  $\beta = 101.18(6)$ ,  $\gamma = 102.58(6)$  °,  $V = 1140.0(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{ber.} = 1.521$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 532$  e,  $\mu = 1.152$  mm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.37 x 0.33 x 0.09 mm, Stoe AED2 four circle Diffraktometer,  $T = 300$  K,  $MoK\alpha = 0.71073$  Å,  $2\theta_{min} = 1.56$ ,  $2\theta_{max} = 22.50$ , 5982 gemessene Reflexe ( $\pm 7$ ,  $\pm 13$ ;  $\pm 15$ ), 2991 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 100%,  $R(I) = 0.0434$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $F^2$ ),  $R = 0.0366$ ,  $R_w = 0.0754$ , min./max. Restelektronendichte – 0.324/0.256 e Å<sup>-3</sup>.

### 3.3 Umsetzung von **14** mit Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2)



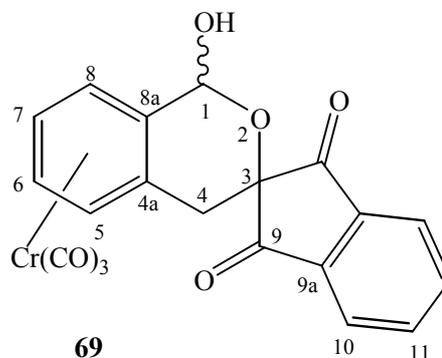
1.49 mL (2.24 mmol) *sec*-Butyllithium (1.3 M in Hexan) werden bei  $-78$  °C zu 432 mg (2.24 mmol) Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(+2) in 15 mL THF getropft. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur, dabei färbt sich die Lösung schwarz. Bei  $-78$  °C erfolgt anschließend die tropfenweise Zugabe von 100 mg (0.37 mmol)

Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) in 15 mL THF. Man rührt 2.5 h in der Kälte und hydrolysiert dann bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 10 mL wss. Ammoniumchloridlösung. Man läßt auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL Essigester bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene dunkelrote Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) unterzogen. Es werden 124 mg (0.3 mmol, 73 %) **64** als roter Feststoff isoliert. Smp  $123\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3391\text{ cm}^{-1}$  (w, OH), 3099 (w), 2964 (w), 1972 (s, FeCO), 1937 (s, CrCO), 1890 (s, CrCO), 1747 (m, Keton), 1496 (w), 1452 (w), 1404 (w), 1378 (w), 1166 (w), 1097 (m), 1072 (m), 1029 (m), 912 (w), 827 (m), 801 (m), 643 (m), 613 (m), 591 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 (s, 1H, OH), 4.66 (m, 2H, Cp), 4.74 (m, 1H, Cp), 5.03 (m, 1H, Cp), 5.37 (dd,  $^3J = 5.5\text{ Hz}$ ,  $^3J = 5.7\text{ Hz}$ , 1H, 4-H o. 5-H), 5.54 (dd,  $^3J = 5.5\text{ Hz}$ ,  $^3J = 5.8\text{ Hz}$ , 1H, 4-H o. 5-H), 5.63 (d,  $^3J = 6.0\text{ Hz}$ , 1H, 2-H), 5.89 (d,  $^3J = 5.64\text{ Hz}$ , 1H, 6-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta = 0.9$  (–,  $\text{CH}_3$ ), 84.4 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 84.8 (–, Cp), 85.0 (–, Cp), 85.6 (–, Cp), 85.7 (–, Cp), 86.2 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 91.9 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 92.1 (+, C-2), 92.2 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 99.9 (+, *ipso* Cp), 103.9 (+, C-6a), 126.4 (+, C-2a), 185.3 (+, C-1), 216.19 (+, FeCO), 216.22 (+, FeCO), 228.9 (+, CrCO). - MS (70eV,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 460 (2) [ $\text{M}^+$ ], 404 (4) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 376 (8) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 348 (28) [ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ], 320 (38) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ], 292 (100) [ $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ ], 221 (30), 192 (14), 152 (20), 121 (31), 80 (36), 56 (17) [ $\text{Fe}^+$ ], 52 (79) [ $\text{Cr}^+$ ].

## 4. Umsetzung von 15 mit Dienophilen

### 4.1 Umsetzung von 15 mit Indantrion

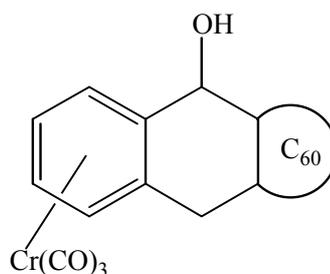


Zu 100 mg (0.39 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) in 15 mL THF gibt man bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.5 mL Methyllithium-Lösung (1.1 M in Hexan) und rührt eine halbe Stunde. Anschließend tropft man zu der orangen Lösung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  125 mg (0.78 mmol) Indantrion 10 mL THF. Man läßt über Nacht aufwärmen und hydrolysiert die tiefrote Lösung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 5 mL wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Man läßt auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 10 mL Essigester bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (270x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) unterzogen. Es werden 112 mg (0.27 mmol, 69 %) **69** als gelbes Öl isoliert.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3369\text{ cm}^{-1}$  (w, OH), 3089 (w), 2930 (w), 1956 (s, CO), 1861 (s, CO), 1752 (m, Aldehyd.), 1717 (s, Keton), 1591 (w), 1057 (w), 1422 (w), 1388 (w), 1192 (m), 1156 (w), 1055 (m), 936 (m), 891 (w), 734 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 3.82$  (d,  $^2J = -16.6\text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 4.14 (d,  $^2J = -16.6\text{ Hz}$ , 1H, 4-H) 8.08 (m, 4H, arom.H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 39.7$  (+, C-4), 88.1 (-), 88.3 (-), 89.1 (+, C-1), 89.2 (-), 89.3 (-), 90.5 (-), 91.1 (-), 93.8 (-), 94.4 (-), 114.1 (+), 114.2 (+), 119.5 (+), 119.8 (+), 123.6 (-, arom.C), 123.7 (-, arom.C), 136.8 (-, arom.C), 136.9 (-, arom.C), 138.8 (+, *ipso*-C) 139.0 (+, *ipso*-C), 193.0 (+, CO), 194.2 (+, CO), 232.8 (+, CrCO), 233.4 (+, CrCO), - MS (70eV,  $120^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 355

(1), 281 (1)  $[M^+ - 3CO]$ , 256 (39), 254 (34), 198 (12), 172 (100), 142 (68), 104 (40), 76 (29), 52 (93)  $[Cr^+]$ .

#### 4.2 Umsetzung von 15 mit C<sub>60</sub>-Fulleren



Zu 20 mg (0.08 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) in 5 mL THF gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 52  $\mu\text{L}$  Methyllithium-Lösung (1.5 M in Hexan) und läßt eine halbe Stunde rühren. Anschließend tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  50 mg (0.07 mmol) C<sub>60</sub>-Fulleren in 2 mL Xylol zu. Man läßt über Nacht aufwärmen und hydrolysiert mit 5 mL Methanol. Die Lösungsmittel werden abkondensiert und der tiefrote Rückstand mit THF aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dick mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und man erhält 32 mg (0.03 mmol, 42 %) eines rotbraunen Feststoffes.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3351$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 2962 (m), 1959 (s, CrCO), 1866 (s, CrCO), 1630 (w), 1527 (w), 1444 (m), 1415 (w), 1012 (s), 864 (w), 793 (s), 702 (w), 658 (m). FAB: 974, 902, 825, 752, 720 (C<sub>60</sub>), 551.

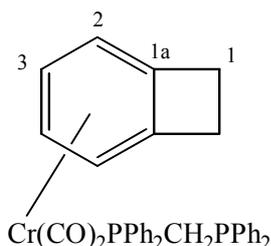
#### 4.3 Photolytische Ligandenaustauschreaktionen

##### AAV 1:

1 Äq. Chromkomplex und 1.5 Äq. Phophanligand werden in 100 mL THF gelöst und in einer Tauschschichtapparatur (Quarz-Einsatz, Hg-Hochdruckdampfampe HPK 125 W Philips) 20-30 min bei  $20^\circ\text{C}$  bestrahlt. Dabei wird ein leichter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die Lösung verändert dabei ihre Farbe. Nach Abkondensieren

des Lösungsmittels bleibt ein Öl bzw. Feststoff zurück, welcher durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt wird.

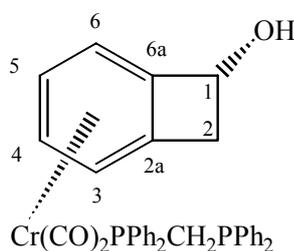
#### 4.3.1 [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -benzocyclobuten)chrom(0) (**84**)



**AAV 1:** 200 mg (0.83 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -benzocyclobuten)chrom(0) und 480 mg (1.25 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)methan in 100 mL THF. 20 min Photolyse, dabei Farbänderung von gelb nach orange. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) liefert 262 mg (0.44 mmol, 53 %) [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -benzocyclobuten)chrom(0) (**84**) als oranges Öl.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2932 (m), 1878 (s, CrCO), 1817 (s, CrCO), 1582 (w), 1480 (w), 1434 (m), 1182 (w), 1092 (w), 1027 (w), 818 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 2.80$  (m, 2H, *endo*- o. *exo*-1-H), 2.93 (m, 2H, *endo*- o. *exo*-1-H), 3.26 (br, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.26 (br, 2H, 2-H o. 3-H), 4.81 (br, 2H, 2-H o. 3-H), 7.27-7.50 (m, 20H, Ph). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 29.1$  (+, C-1), 35.3 (+, m,  $\text{CH}_2$ ), 84.4 (-, C-2 o. C-3), 89.7 (-, C-2 o. C-3), 110.4 (+, C-1a), 127.4 - 128.2 (-, m, Ph), 132.1 (-, m, Ph), 139.1 - 140.5 (+, m, *ipso* Ph), 240.4 (d, +,  $^2J_{\text{C,P}} = 20.7 \text{ Hz}$ , CO), 240.6 (d, +,  $^2J_{\text{C,P}} = 20.8 \text{ Hz}$ , CO). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = -25.3$  (d,  $J_{\text{P,P}} = 76.0 \text{ Hz}$ ), 85.1 (d,  $J_{\text{P,P}} = 76.0 \text{ Hz}$ ). - FAB: 596  $[\text{M}^+]$ , 568  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 436.

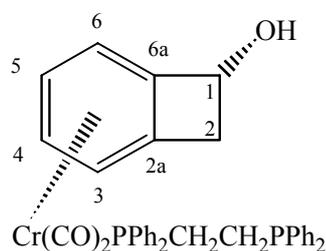
### 4.3.2 [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**85**)



**AAV 1:** 500 mg (1.95 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) und 1000 mg (2.5 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)methan in 110 mL THF. 25 min Photolyse, dabei Farbänderung von gelb nach orange. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (400x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) liefert 608 mg (0.99 mmol, 51 %) [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)methan]dicarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**85**) als oranges Öl.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3368 cm<sup>-1</sup> (w), 3053 (w), 2964 (w), 1868 (s, CrCO), 1812 (s, CrCO), 1585 (w), 1480 (m), 1432 (m), 1400 (w), 1195 (m), 1091 (m), 1050 (s), 737 (m), 692 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.11 (d, <sup>2</sup>J<sub>exo 2,endo 2</sub> = -13.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>exo 2,1</sub> = 1.9 Hz, 1H, *exo*-2-H), 3.21 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>endo 2,1</sub> = 5.1 Hz, 1H, *endo* 2-H), 3.92 (m, 1H, 5-H), 4.54 (m, 2H, 3-H, 4-H), 5.07 (m, 1H, 1-H), 5.33 (d, 1H, 6-H), 7.32-7.61 (m, 20H, Ph). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 35.1 (+, m, CH<sub>2</sub>), 42.4 (+, C-2), 69.6 (-, C-1), 84.4 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 86.3 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 87.5 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 95.0 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 109.1 (+, C-2a o. C-6a), 112.3 (+, C-2a o. C-6a), 128.2 (-, m, Ph), 132.7 (-, m, Ph), 138.9 (+, m, *ipso* Ph), 240.6 (d, +, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 21.5 Hz, CO), 240.7 (d, +, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.8 Hz, CO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -25.1 (d, J<sub>P,P</sub> = 68.1 Hz), 82.7 (d, J<sub>P,P</sub> = 68.1 Hz). - C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cr (612.563): ber. C 67.62, H 4.93; gef. C 66.97, H 5.02.

### 4.3.3 [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan]dicarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzo-cyclobuten)chrom(0) (86)



**AAV 1:** 300 mg (1.17 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) und 800 mg (2.3 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)ethan in 120 mL THF. 20 min Photolyse, dabei Farbänderung von gelb nach orange. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) liefert 242 mg (0.61 mmol, 52 %) [ $\eta^1$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan]-dicarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzo-cyclobuten)chrom(0) (**86**) als oranges Öl.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3368 cm<sup>-1</sup> (w), 3053 (w), 2964 (w), 1868 (s, CrCO), 1812 (s, CrCO), 1585 (w), 1480 (m), 1432 (m), 1400 (w), 1195 (m), 1091 (m), 1050 (s), 737 (m), 692 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 2.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>exo 2,endo 2</sub> = -13.7 Hz, 1H, *exo* 2-H), 3.40 (dd, <sup>2</sup>J<sub>endo 2,exo 2</sub> = -13.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>endo 2,1</sub> = 5.1 Hz, 1H, *endo* 2-H), 3.79 (m, 1H, 5-H), 4.28 (m, 1H, 3-H o. 4-H), 4.48 (m, 1H, 3-H o. 4-H), 5.03 (m, 1H, 1-H), 5.27 (d, <sup>3</sup>J = 5.63 Hz, 1H, 6-H), 7.30-7.41 (m, 20H, Ph). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 21.7 (+, m, CH<sub>2</sub>), 21.8 (+, m, CH<sub>2</sub>), 42.4 (+, C-2), 69.6 (-, C-1), 84.4 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 86.2 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 87.1 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 95.0 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 108.8 (+, C-2a o. C-6a), 112.3 (+, C-2a o. C-6a), 128.2 (-, m, Ph), 132.7 (-, m, Ph), 139.3 (+, m, *ipso* Ph), 240.6 (d, +, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 21.6 Hz, CO), 240.7 (d, +, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.5 Hz, CO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -10.8 (d, J<sub>P,P</sub> = 43.3 Hz), 85.2 (d, J<sub>P,P</sub> = 36.7 Hz).

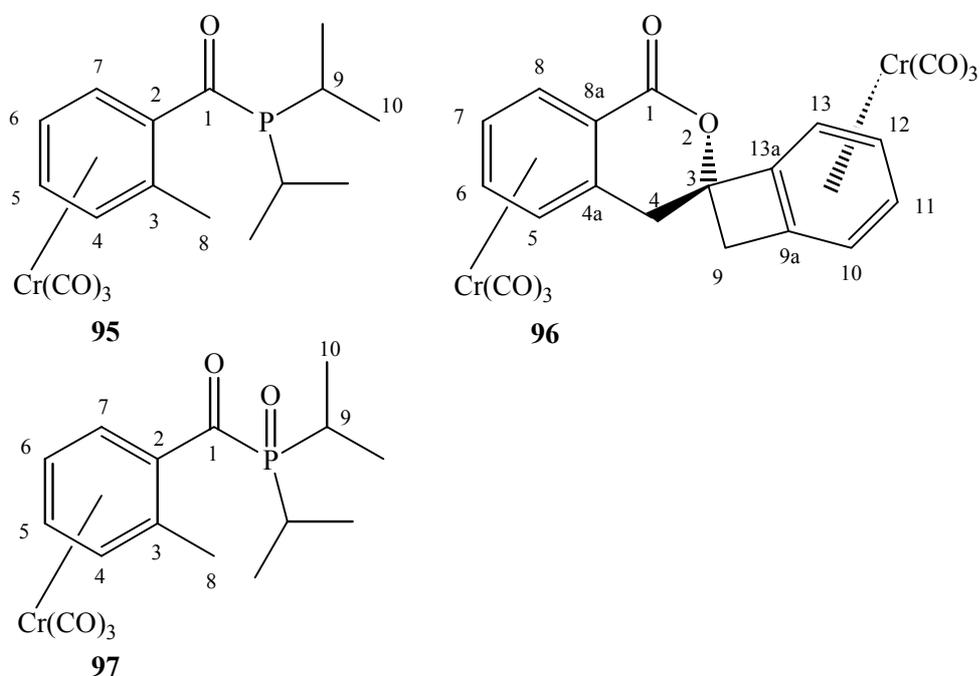
## 5. Phosphacyl- und Acylphosphoran-Komplexe

### AAV 2:

Eine verdünnte Lösung des entsprechenden Benzocyclobutenons in THF wird auf  $-78$  °C gekühlt und tropfenweise mit einer verdünnten, auf  $-78$  °C vorgekühlten Lösung des lithiierten Phosphans in THF versetzt. Im Verlauf der Zugabe erfolgt ein Farbumschlag nach tiefbraun. Nach zwei Stunden Rühren bei  $-78$  °C wird mit 10 mL gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung oder 10 mL 1N Salzsäure protoniert. Man läßt auf  $20$  °C erwärmen, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 15 mL TBME bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

### 5.1 Umsetzung von 13 mit lithiierten Phosphanen

#### 5.1.1 Umsetzung von 13 mit Lithiumdiisopropylphosphid



AAV 2: 300 mg (1.20 mmol) **13** und 300 mg (2.42 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 20 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach tiefrot. Hydrolyse mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung.

Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (280x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) liefert drei Fraktionen.

I. 62 mg (0.17 mmol, 14 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(diisopropylphosphanyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (**95**) als rotes Öl

II. 189 mg (0.37 mmol, 62 %) **96** als oranger Feststoff. Smp. 98 °C (Zers.).

III. 84 mg (0.22 mmol, 18 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(diisopropylphosphinoyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (**97**) als rotes Öl.

**95**: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3052 cm<sup>-1</sup> (w), 2963 (m), 2869 (w), 1979 (s, CrCO), 1910 (s, CrCO), 1633 (m, CO), 1458 (w), 1386 (w), 1264 (s), 1098 (s), 1016 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.14 (m, 12H, 10-H), 2.16 (m, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.1 Hz, 1H, 9-H), 2.32 (m, 1H, 9-H), 2.40 (s, 3H, 8-H), 5.00 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, arom.-H), 5.14 (dd, 1H, arom.-H), 5.65 (dd, 1H, arom.-H), 6.53 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1H, arom.-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 18.4 (–, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, C-10), 20.5 (–, C-8), 23.7 (–, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.5 Hz, C-10), 24.3 (+, m, C-9), 86.6 (–, C-6), 91.6 (–, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C-4), 95.6 (–, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C-6), 97.7 (–, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-7), 102.6 (+, C-3), 110.4 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.1 Hz, C-2), 216.9 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 46.6 Hz, C-1), 231.0 (+, CO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 31.4 (s). - MS (70eV, 80°C): *m/z* (%) = 372 (3) [M<sup>+</sup>], 344 (3) [M<sup>+</sup>–CO], 316 (15) [M<sup>+</sup>–2CO], 288 (41) [M<sup>+</sup>–3CO], 260 (16), 218 (19), 176 (33), 119 (100), 91 (36), 52 (43) [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>PCr: ber. 372.058258, gef. 372.058258. - C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>PCr (372.05): ber. C 54.84, H 5.69; gef. C 53.61, H 6.81.

**96**: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup> (w), 2964 (w), 2932 (w), 1980 (s), 1912 (s), 1740 (m, Ester), 1600 (w), 1520 (w), 1420 (w), 1096 (s), 1012 (m), 928 (w), 808 (m). - MS (70eV, 180°C): *m/z* (%) = 508 (23) [M<sup>+</sup>], 372 (29) [M<sup>+</sup>–4CO–Cr], 340 [M<sup>+</sup>–6CO], 288 (65), 244 (51), 202 (50), 150 (24), 136 (31), 91 (29), 52 (100) [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>: ber. 507.934237, gef. 507.933990. - C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub> (508.32): ber. C 50.98, H 2.38; gef. C 50.44, H 2.45.

Daten des Hauptdiastereomers:

**96a**: <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 3.33 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = –14.1 Hz, 1H, 9-H), 3.46 (d, <sup>2</sup>J = –14.1 Hz, 1H, 9-H), 3.53 (m, 1H, 4-H), 3.68 (m, 1H, 4-H), 5.30 (m, 1H, arom.-H), 5.82 (m, 1H), 5.66-5.73 (m, 3H), 6.06 (dd, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, arom.H), 6.21 (d, <sup>3</sup>J =

6.5 Hz, 1H, arom.-H), 6.38 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 1H, 8-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 34.1$  (+, C-9), 44.8 (+, C-4), 81.8 (+, C-3), 86.3 (+, C-8a), 87.0 (-, arom.-C), 88.2 (-, arom.-C), 90.17 (-, arom.-C), 90.21 (-, arom.-C), 90.4 (-, arom.-C), 95.15 (-, arom.-C), 95.19 (-, arom.-C), 96.1 (-, arom.-C), 108.9 (+, C-9a), 113.31 (+, C-4a o. C-13a), 113.35 (+, C-4a o. C-13a), 162.0 (+, C-1), 231.0 (CO), 232.5 (CO). -

Daten des anderen Diastereomers:

**96b**):  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 5.99$  (dd,  $^3J = 6.40$  Hz, 1H, arom.-H), 6.30 (d,  $^3J = 6.65$  Hz, 1H, 8-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 33.7$  (+, C-9), 44.7 (+, C-4), 82.0 (+, C-3), 86.7 (+, C-8a), 86.9 (-, arom.-C), 87.9 (-, arom.-C), 91.3 (-, arom.-C), 92.1 (-, arom.-C), 93.1 (-, arom.-C), 94.9 (-, arom.-C), 95.2 (-, arom.-C), 96.1 (-, arom.-C), 108.3 (+, C-9a), 113.5 (+, C-4a o. C-13a), 114.4 (+, C-4a o. C-13a), 162.1 (+, C-1), 231.2 (+, CO), 232.4 (+, CO).

**97**: im Gemisch mit Ligand:

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2971$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2876 (w), 1987 (s, CrCO), 1918 (s, CrCO), 1632 (m, CO), 1462 (w), 1388 (w), 1176 (m), 1150 (m), 1026 (w), 882 (w). -  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14 - 1.27$  (m, 12H, 10-H), 2.26 - 2.38 (m, 2H, 9-H), 2.43 (s, 3H, 8-H), 4.96 (d,  $^3J = 6.24$  Hz, 1H, 4-H), 5.14 (m, 1H, 6-H), 5.75 (m, 1H, 5-H), 7.25 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 1H, 7-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta = 15.3$  (-, C-8), 21.5 (-, m, C-10), 35.2 (-, m, C-9), 86.9 (-, C-5), 91.3 (-, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2.5$  Hz, C-7), 96.0 (-, C-4), 97.2 (+, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 42.4$  Hz, C-2), 100.1 (-, C-6), 110.7 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.9$  Hz, C-3), 207.3 (+, d,  $^1J_{\text{P,C}} = 63.2$  Hz, C-1), 230.2 (+, CO). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 57.7$  (s). - MS (70eV, 25°C):  $m/z$  (%) = 252 (8)  $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3]$ , 134 (2)  $[\text{P}(\text{O})(\text{tPr})_2]$ , 119 (100), 84 (31), 52 (1)  $[\text{Cr}^+]$ .

Kristallstrukturanalyse von **95**:

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{CrO}_4\text{P}$ , Molekulargewicht 372.31, Kristallsystem triclinic, Raumgruppe P-1,  $a = 10.018(3)$ ,  $b = 13.233(4)$ ,  $c = 14.603(4)$  Å,  $\alpha = 104.93(3)$ ,  $\beta = 90.01(3)$ ,  $\gamma = 93.54(3)$  °,  $V = 1866.7(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.325$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 776$  e,  $\mu = 0.713$   $\text{mm}^{-1}$ , Kristallgröße 0.30 x 0.26 x 0.22 mm, Stoe IPDS area detector Diffraktometer,  $T = 300$  K,  $\text{MoK}\alpha = 0.71073$  Å,  $2\theta_{\text{min}} = 1.60$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 21.01$ , 8407 gemessene Reflexe ( $\pm 10$ ,  $\pm 13$ ;  $\pm 14$ ), 3732 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 95.6%,  $R(I) =$

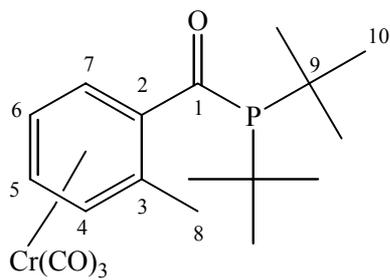
0.1566, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $F^2$ ),  $R = 0.1446$ ,  $R_w = 0.2875$ , min./max. Restelektronendichte – 0.407/0.915 e Å<sup>-3</sup>.

### 5.1.2 Darstellung von **96** durch Umsetzung von **13** mit anderen Phosphanen

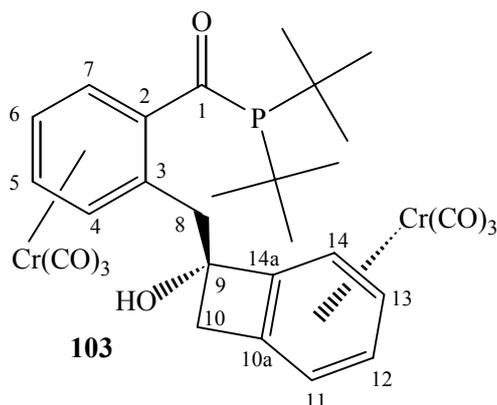
250 mg (0.98 mmol) **13** und 230 mg (1.2 mmol) Lithiumdiphenylphosphid in 20 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach tiefrot. Hydrolyse mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (280x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) liefert 182 mg (0.36 mmol, 73 %) **96**.

100 mg (0.39 mmol) **13** und 74 mg (0.4 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid in 20 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach tiefrot. Hydrolysieren mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (140x20 mm, TBME/Petrolether 1:3) liefert 43 mg (0.08 mmol, 43 %) **96**.

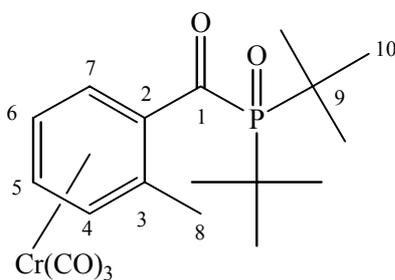
### 5.1.3 Umsetzung von **13** mit Lithiumdi-*tert*-butylphosphid



**102**



**103**



**104**

**AAV 2:** 150 mg (0.60 mmol) **13** und 180 mg (1.20 mmol) Lithiumdi-*tert*-butylphosphid in 20 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach tiefrot. Hydrolyse mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) liefert drei Fraktionen.

I. 29 mg (0.07 mmol, 12 %) Tricarbonyl[η<sup>6</sup>-(di-*tert*-butylphosphanyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (**102**) als rotes Öl

II. 104 mg (0.16 mmol, 53 %) **103** als rotes Öl.

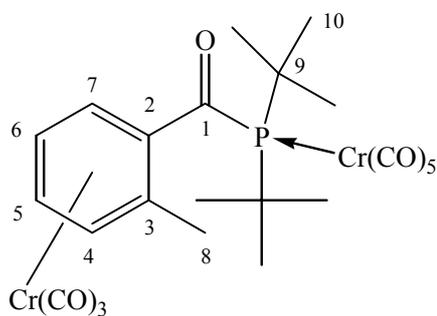
III. 67 mg (0.16 mmol, 27 %) Tricarbonyl[η<sup>6</sup>-(di-*tert*-butylphosphinoyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (**104**) als rotes Öl.

**102:** IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2864 (w), 1970 (s, CrCO), 1895 (s, CrCO), 1632 (m, CO), 1462 (w), 1365 (w), 1170 (m), 1031 (w), 895 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, 9H, 10-H), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.2 Hz, 9H, 10-H), 2.47 (s, 3H, 8-H), 5.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.4 Hz, 1H, 4-H), 5.50 (m, 1H, 6-H), 6.04 (m, 1H, 5-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 7.0 Hz, 1H, 7-H). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 44.7 (s).

**103:** IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (m), 2864 (w), 1981 (s, CrCO), 1900 (s, CrCO), 1629 (m), 1515 (w), 1471 (w), 1433 (w), 1366 (w), 1230 (w), 1166 (m), 1092 (m), 1060 (w), 1017 (m), 909 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.2 Hz, 9H, <sup>t</sup>Bu), 2.99 (d, <sup>2</sup>J = -14.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.20 (d, <sup>2</sup>J = -13.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.50 (d, <sup>2</sup>J = -13.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, <sup>2</sup>J = 14.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.14 (m, 1H, arom.H), 5.55 (m, arom.H), 5.61 (m, arom.H), 5.69 (m, arom.H), 7.18 (m, arom.H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 30.2 (-, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz, C-16), 32.7 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.2 Hz, C-15), 34.2 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.5 Hz, C-15), 40.5 (+, C-10), 46.3 (+, C-8), 78.6 (+, C-9), 88.1(-, arom.C), 88.7 (-, arom.C), 89.0 (-, arom.C), 90.4 (-, arom.C), 92.7 (-, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, C-4 o. C-6), 95.1 (-, arom.C), 97.7 (-, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C-4 o. C-6), 100.8 (-, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.7 Hz C-7), 102.5 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 34.0 Hz, C-2), 111.4 (+, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, C-3), 113.5 (+, C-14a), 121.8 (+, C-10a), 216.4 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 53.6 Hz, C-1), 231.3 (+, CrCO), 233.3 (+, CrCO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 41.0 (s). - MS (70eV, 150°C): *m/z* (%) = 486 (3) [M<sup>+</sup>-6CO], 462 (5), 434 (50), 406 (13), 378 (25), 350 (9), 314 (18), 289 (83), 245 (58), 198 (29), 146 (14), 119 (19), 92 (34), 57 (100), 52 (93) [Cr<sup>+</sup>]. - C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>O<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>P (654.533): ber. C 53.05, H 4.77; gef. C 53.96, H 4.75.

**104:** IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2962 cm<sup>-1</sup> (m), 2904 (w), 1983 (s, CrCO), 1909 (s, CrCO), 1628 (m, CO), 1474 (w), 1400 (w), 1230 (m), 1097 (s), 1016 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.7 Hz, 9H, 10-H), 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.0 Hz, 9H, 10-H), 2.47 (s, 3H, 8-H), 5.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.1 Hz, 1H, 4-H), 5.47 (m, 1H, 6-H), 6.13 (m, 1H, 5-H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 5.8 Hz, 1H, 7-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 20.2 (-, C-8), 25.8 (-, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24.3 Hz, C-10), 26.2 (-, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24.0 Hz, C-10), 36.2 (+, m, C-9), 87.9 (-, C-6), 92.8 (-, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C-7), 97.8 (-, C-5), 99.3 (+, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-3), 100.5 (-, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.4 Hz, C-4), 112.2 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.7 Hz, C-2), 208.9 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 56.7 Hz, C-1), 231.2 (+, CO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 56.8 (s). - MS (70eV, 100°C): *m/z* (%) = 360 (32) [M<sup>+</sup>-2CO], 332 (100) [M<sup>+</sup>-3CO], 305 (44), 249 (60), 189 (48), 119 (93), 91 (21), 52 (48) [Cr<sup>+</sup>].

5.2 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(di-*tert*-butylphosphanoyl)-*o*-tolyl]-*P*-pentacarbonylchrom(0)]chrom(0) (**107**)



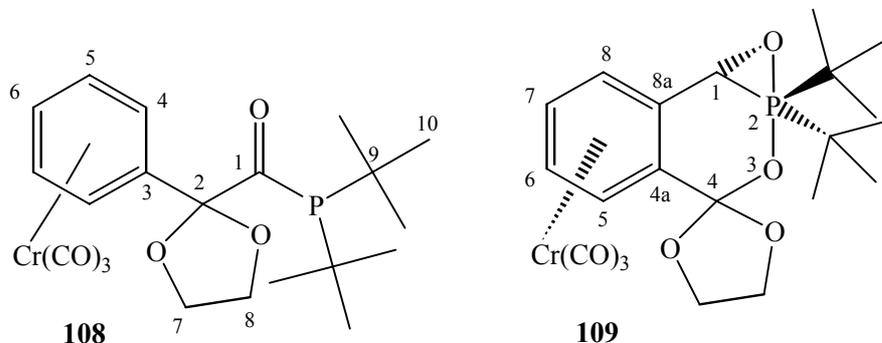
**107**

10 mg (0.025 mmol) **102** werden in 5 mL THF gelöst und bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer frisch hergestellten orangen Lösung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(0) in THF getropft. Man läßt auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen und rührt für zwei Stunden. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dicke Kieselgur-beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Der Ether wird abkondensiert und der gleiche Filtriervorgang mit Pentan als Lösungsmittel wiederholt. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein rotes Produkt, in dem neben dem Startmaterial **102** und dessen Liganden das Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(di-*tert*-butylphosphanoyl)-*o*-tolyl-*P*-pentacarbonylchrom(0)]chrom(0) (**107**) nachgewiesen werden kann.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$  (m), 2905 (w), 2060 (w), 1973 (m), 1933 (s), 1650 (w), 1413 (w), 1068 (s), 1016 (s), 864 (m), 795 (s), 660 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 1.54$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.2$  Hz, 18H, 10-H), 2.38 (s, 3H, 8-H), 5.22 (d,  $^3J_{4,5} = 6.52$  Hz, 1H, 4-H), 5.48 (m, 1H, 6-H), 5.58 (m, 1H, 5-H), 6.09 (d,  $^3J_{7,6} = 7.4$  Hz, 1H, 7-H). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 115.9$  (s). - FAB: 592 [M<sup>+</sup>].

## 5.3 Umsetzungen von 31 mit lithiierten Phosphanen

### 5.3.1 Umsetzung von 31 mit Lithiumdi-*tert*-butylphosphid



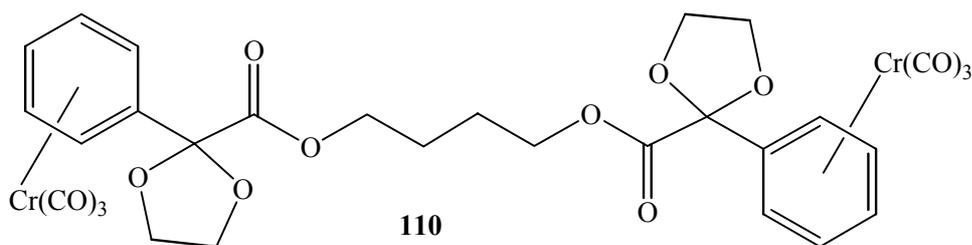
**AAV 2:** 150 mg (0.48 mmol) **31** und 261 mg (2.1 mmol) Lithiumdi-*tert*-butylphosphid in 20 mL THF. Hydrolyse mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) liefert 46 mg (0.1 mmol, 21 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-ethylendioxy-2-phenylacetyl-di-*tert*-butylphosphid)chrom(0) (**108**) als gelb-orangen Feststoff (Smp. 132 °C) und 39 mg (0.12 mmol, 26 %) **31**. Als dritte Fraktion, 86 mg (0.18 mmol, 38 %) **109**, wird ein gelber Feststoff isoliert (Smp. 112 °C Zers.)

**108:** IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2925 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2860 (w), 1970 (s, CrCO), 1886 (s, CrCO), 1763 (m), 1608 (w), 1466 (m), 1315 (m), 1179 (w), 1105 (w), 1076 (m), 1020 (m), 945 (m), 810 (w), 664 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.16$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.6$  Hz, 9H, 10-H), 1.34 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.55$  Hz, 9H, 10-H), 4.27 (m, 4H, 7-H u. 8-H), 5.43 (dd,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, 5-H), 5.7 (m, 2H, 6-H u. 4-H), 5.87 (dd,  $^3J = 6.28$  Hz, 1H, 5-H), 6.15 (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, 4-H) -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 44.1$  (s). - MS (70eV, 90°C):  $m/z$  (%) = 460 (2)  $[\text{M}^++2]$ , 459 (5)  $[\text{M}^++1]$ , 458 (13)  $[\text{M}^+]$ , 373 (19)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 302 (21), 246 (14), 177 (100), 165 (50), 133 (26), 105 (14), 57 (43), 52 (10)  $[\text{Cr}^+]$ .

**109:** IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2905 (w), 1964 (s, CrCO), 1896 (m, CrCO), 1874 (s, CrCO), 1697 (w), 1526 (m), 1474 (m), 1318 (m), 1138 (m), 1109 (m), 1081 (m), 1041 (s), 1017 (m), 948 (m), 801 (m), 660 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.21$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.7$  Hz, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.38 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.3$  Hz, 9H,  $^t\text{Bu}$ ) 4.30

(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.48 (dd, <sup>3</sup>J = 6.03 Hz, 1H, arom.-H), 5.61 (d, <sup>3</sup>J = 2.89 Hz, 1H, benzyl.-H), 5.85 (dd, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1H, arom.-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, arom.-H), 6.20 (d, <sup>3</sup>J = 6.02 Hz, 1H, arom.-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT): δ = 24.4 (-, CH<sub>3</sub>), 26.2 (-, CH<sub>3</sub>), 36.1 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 55.3 Hz, <sup>t</sup>Bu), 37.1 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 54.2 Hz, <sup>t</sup>Bu), 65.5 (+, CH<sub>2</sub>), 66.3 (+, CH<sub>2</sub>), 75.6 (-, d, <sup>1</sup>J = 60.1 Hz, C-1), 85.2 (-, arom.-C), 89.8 (-, arom.-C), 90.1 (-, arom.-C), 95.2 (-, arom.-C), 103.8 (+), 114.6 (+), 128.4 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz), 232.3 (+). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 59.7 (s). - MS (70eV, 120°C): *m/z* (%) = 476 (2) [M<sup>+</sup>+2], 475 (8) [M<sup>+</sup>+1], 474 (21) [M<sup>+</sup>], 391 (37) [M<sup>+</sup>-3CO], 335 (15), 303 (47), 247 (15), 177 (100), 133 (17), 105 (19), 57 (13), 52 (9) [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>PCr: ber. 474.089952, gef. 474.090179.

### 5.3.2 Umsetzung von 31 mit Lithiumdiphenylphosphid (LDP)



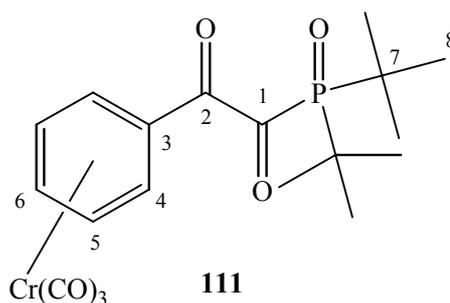
**AAV 2:** 100 mg (0.39 mmol) **31** und 173 mg (0.9 mmol) Lithiumdiphenylphosphid in 15 mL THF. Hydrolyse mit wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:2), 88 mg (0.13 mmol, 63 %) **110** als gelber Feststoff. Smp. 124 °C (Zers.).

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup> (w), 2903 (w), 1965 (s, CrCO), 1882 (s, CrCO), 1744 (m, CrCO), 1592 (w), 1477 (w), 1435 (m), 1413 (w), 1110 (m), 1028 (m), 948 (w), 830 (w), 745 (w), 698 (w), 659 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 2.35 (q, 4H, CCH<sub>2</sub>C), 4.19 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>C), 4.23 (m, 8H, Acetal-H), 5.52 (dd, 4H, *m*-H), 5.76 (dd, 2H, *p*-H), 5.87 (d, 4H, *o*-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT): δ = 32.6 (+, CH<sub>2</sub>), 64.5 (+, OCH<sub>2</sub>), 66.4 (+, Acetal-C), 90.3 (-, *o*-Cs o. *m*-C), 93.8 (-, *o*-Cs o. *m*-C), 95.4 (-, *p*-C), 109.1 (+, C-2), 116.7 (+, C-3), 167.9 (+, C-1), 232.8 (+, CrCO). - MS (70eV, 180°C): *m/z* (%) = 446 (3), 385 (20), 357 (10) [1/2 M<sup>+</sup>], 329 (38),

300 (100), 272 (15), 241 (27), 214 (49), 173 (32), 149 (39), 129 (43), 105 (28), 77 (19), 52 (48) [Cr<sup>+</sup>]. - FAB: 714 [M<sup>+</sup>].

## 5.4 Umsetzung von 14 mit lithiierten Phosphanen

### 5.4.1 Umsetzung von 14 mit Lithiumdi-*tert*-butylphosphid



**AAV 2:** 150 mg (0.56 mmol) **14** und 130 mg (0.85 mmol) Lithiumdi-*tert*-butylphosphid in 15 mL THF. Hydrolysieren mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (260x30 mm, TBME/Petrolether 2:1, dann MeOH) liefert 26 mg (0.06 mmol, 11 %) Tricarbonyl[η<sup>6</sup>-1-(di-*tert*-butylphosphoranoyl)-2-oxo-2-phenylethan]chrom(0) (**111**) als tiefrotes Öl.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (w), 1959 (s, CrCO), 1870 (s, CrCO), 1610 (m, CrCO), 1449 (w), 1370 (m), 1228 (w), 1133 (w), 1048 (w), 939 (w), 816 (w), 724 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 1.30 (m, 18H, 8-H), 5.37 - 6.60 (m, br, 5H, arom.-H) - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 66.2 (s). - MS (70eV, 160°C): *m/z* (%) = 346 (100) [M<sup>+</sup>-3CO], 301 (4), 213 (20), 187 (4), 157 (6), 145 (5), 106 (6), 89 (11), 73 (8), 57 (16).

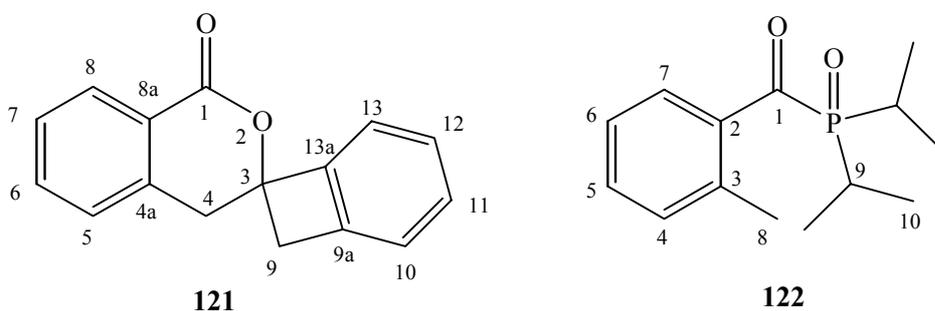
## 5.4.2 Umsetzung von 14 mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid

AAV 2: 100 mg (0.37 mmol) **14** und 137 mg (0.74 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid in 15 mL THF. Hydrolyse mit wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Florisil (200x30 mm, TBME/Pentan 2:1, dann EE), 37 mg (0.05 mmol, 28 %) **112** als rotes Öl.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962 cm<sup>-1</sup> (m), 1974 (m, CrCO), 1902 (m, CrCO), 1680 (w), 1512 (w), 1407 (w), 1080 (s), 1012 (s), 925 (w), 794 (s), 704 (w), 660 (w) - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.37 (d, 18-H, SiMe<sub>3</sub>). Die Zuordnung der Signale zu den zwei aromatischen Systemen erfolgt anhand eines H,H-COSY-Spektrums. A: 5.23 (dd, 1H), 5.39 (d, 1H), 5.72 (dd, 1H), 6.12 (d, 1H). B: 5.30 (dd, 1H), 5.54 (m, 2H), 5.98 (d, 1H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, BB):  $\delta$  = 2.4 (m, SiMe<sub>3</sub>), 83.9 (arom.-C), 86.3 (arom.-C), 88.1 (arom.-C), 89.3 (arom.-C), 92.6 (arom.-C), 92.7 (arom.-C), 92.9 (arom.-C), 94.2 (arom.-C), 112.0 (*ipso*-C), 117.8 (*ipso*-C), 124.7 (*ipso*-C), 129.5 (*ipso*-C), 229.1 (CrCO), 229.8 (CrCO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = -16.8 (s). - FAB: 714 [M<sup>+</sup>], 630, 579, 547, 530, 494, 307, 189.

## 6. Isochroman-1-on-Systeme

### 6.1 Umsetzung von 23 mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP)



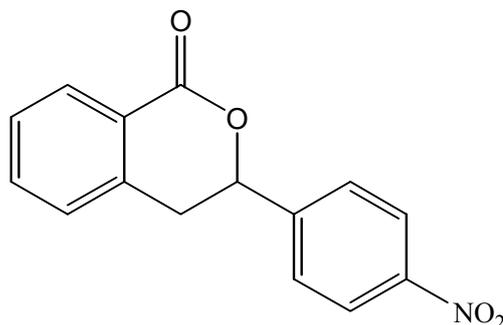
AAV 2: 200 mg (1.70 mmol) Benzocyclobutenon (**23**) und 261 mg (2.1 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 20 mL THF. Hydrolyse mit wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether

1:2) liefert 158 mg (1.34 mmol, 79 %) 2:3,7:8-Dibenzo-6-oxo-5-oxa-spiro[3.5]nonan (**121**) als farbloser Feststoff (Smp. 119 °C) und als zweite Fraktion 60 mg (0.24 mmol, 14 %) (Diisopropyl-phosphinoyl)-*o*-tolyl-methanon (**122**) als hellgelbes Öl.

**121**: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3043 cm<sup>-1</sup> (w), 2930 (w), 1718 (s, Ester), 1607 (w), 1459 (m), 1288 (s), 1119 (s), 1084 (m), 1031 (m), 934 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 3.45 (m, 2H, 4-H), 3.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 2H, 9-H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, 1H, 10-H), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>12,11</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.5 Hz, 1H, 12-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.5 Hz, 1H, 13-H), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>11,10</sub> = <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, 1H, 11-H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.5 Hz, 1H, 5-H), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.5 Hz, 1H, 7-H), 7.67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 7.5 Hz, 1H, 6-H), 8.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 7.8 Hz, 1H, 8-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 35.5 (+, C-4), 43.9 (+, C-9), 84.3 (+, C-3), 120.6 (-, C-12), 123.8 (-, C-11), 124.4 (-, C-13), 125.5 (+, C-8a), 127.6 (-, C-7), 128.1 (-, C-10), 129.4 (-, C-5), 130.3 (-, C-8), 133.8 (-, C-6), 138.6 (+, C-9a), 141.1 (+, C-4a), 146.1 (+, C-13a), 164.0 (+, C-1). - MS (70eV, 25°C): *m/z* (%) = 238 (5) [M<sup>+</sup>+2], 237 (20) [M<sup>+</sup>+1], 236 (100) [M<sup>+</sup>], 208 (84) [M<sup>+</sup>-CO], 179 (38), 136 (37), 90 (60), 77 (8). - HRMS C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: ber. 236.038730, gef. 236.083649.

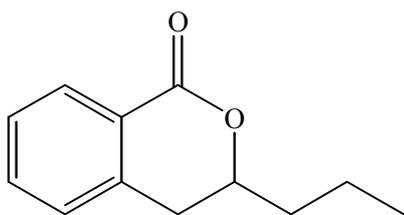
**122**: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2972 cm<sup>-1</sup> (m), 2876 (m), 1638 (s, CO), 1459 (m), 1291 (m), 1175 (m), 1149 (m), 1026 (w), 929 (w), 826 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.16 (m, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 2.39 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.39 (m, 2H, arom.-H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, arom.-H), 8.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, arom.-H, 1H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 15.3 (-, CHCH<sub>3</sub>), 21.0 (-, m, PCHCH<sub>3</sub>), 26.0 (-, m, CH<sub>3</sub>), 126.1 (-, C-4), 131.9 (-, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-3), 133.4 (-, C-6), 134.0 (-, C-5), 137.3 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 39.1 Hz, C-2), 138.8 (+, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, C-7), 210.9 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 60.1 Hz, C-1). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.5 (s). - MS (70eV, 25°C): *m/z* (%) = 253 (2) [M<sup>+</sup>+1], 252 (11) [M<sup>+</sup>], 236 (2) [M<sup>+</sup>-O], 149 (2), 136 (6), 119 (100) [P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>], 91 (27).

## 6.2 3-(*p*-Nitrophenyl)-isochroman-1-on<sup>117</sup>



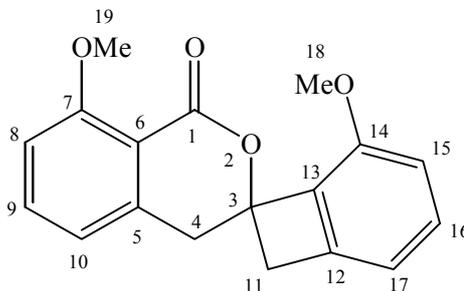
201 mg (1.62 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 50 mL THF werden auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 1.5 h tropfenweise mit einer  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 126 mg (1.1 mmol) Benzocyclobutenon (**23**) in 15 mL THF versetzt. Im Verlauf der Zugabe verfärbt sich die anfangs farblose Lösung tiefrot. Nach beendeter Zugabe läßt man eine halbe Stunde rühren und tropft dann innerhalb von 20 min 242 mg (1.6 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd in 15 mL THF hinzu. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb. Man rührt weitere 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und hydrolysiert bei dieser Temperatur durch Zugabe von 5 mL 1 N Salzsäure. Nach dem Erwärmen auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 10 mL TBME extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abkondensiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (270x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) erhält man 339 mg (1.26 mmol, 78 %) 3-(*p*-Nitrophenyl)isochroman-1-on als hellgelbes Öl. Identifiziert durch Spektrenvergleich

## 6.3 3-Propyl-isochroman-1-on<sup>118</sup>



788 mg (6.4 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 50 mL THF werden auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 2 h tropfenweise mit einer  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 500 mg (4.2 mmol) Benzocyclobutenon (**23**) in 20 mL THF versetzt. Im Verlauf der Zugabe verfärbt sich die anfangs farblose Lösung tiefrot. Nach beendeter Zugabe läßt man eine Stunde rühren und tropft dann 310 mg (4.2 mmol) Butanal hinzu. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb. Man rührt weitere 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und hydrolysiert durch Zugabe von 10 mL wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Nach dem Erwärmen auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 20 mL TBME extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abkondensiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (330x30mm, TBME/Petrolether 1:1) erhält man 454 mg (2.4 mmol, 57 %) 3-Propyl-isochroman-1-on als hellgelbes Öl. Identifiziert durch Spektrenvergleich

#### 6.4 Umsetzung von 6-Methoxybenzocyclobutenon mit LDP



**AAV 2:** 500 mg (3.78 mmol) 6-Methoxybenzocyclobutenon (**127**) und 503 mg (4.05 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 30 mL THF. Hydrolyse mit wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:2), 232 mg (3.13 mmol, 83 %) 2:3,7:8-di(*o*-methoxybenzo)-6-oxo-5-oxa-spiro[3.5]nonan (**128**) als farblosen Feststoff. Smp.  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$  (w), 2839 (w), 1726 (s, Ester), 1597 (m), 1585 (m), 1476 (s), 1368 (w), 1274 (s), 1238 (m), 1181 (w), 1084 (s), 1046 (s), 982 (m), 820 (w), 772 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.17$  (m, 2H, 4-H, 11-H), 3.33 (d,  $^2J = 14.05$  Hz, 1H, 4-H), 3.58 (d,  $^2J = 15.95$  Hz, 1H, 11-H), 3.75 (s, 3H, 18-H), 3.97 (s,

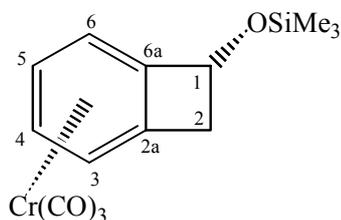
3H, 19-H), 6.69 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1H, 15-H), 6.74 (d,  $^3J = 7.15$  Hz, 17-H), 6.82 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, 8-H), 6.96 (d,  $^3J = 8.53$  Hz, 1H, 10-H), 7.27 (dd,  $^3J = 8.41$  Hz, 1H, 16-H), 7.49 (dd,  $^3J = 7.53$  Hz, 1H, 9-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , BB):  $\delta = 38.0$  (C-11), 44.4 (C-4), 56.6 (C-19), 56.7 (C-18), 83.3 (C-3), 111.4 (C-10), 112.2 (C-15), 114.5 (C-6), 116.3 (C-17), 120.1 (C-8), 130.6 (C-13), 132.6 (C-16), 135.1 (C-9), 141.2 (C-5), 143.2 (C-12), 154.4 (C-14), 161.6 (C-7), 162.3 (C-1). - MS (70eV, 110°C):  $m/z$  (%) = 298 (3)  $[\text{M}^++2]$ , 297 (16)  $[\text{M}^++1]$ , 296 (32)  $[\text{M}^+]$ , 282 (17), 266 (41), 238 (24), 209 (37), 179 (53), 149 (84), 122 (100), 106 (44), 87 (37), 74 (31). - HRMS  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : ber. 296.104859, gef. 296.104645.

## 7. Silylierungen

### AAV 3: Silylierungen mit Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA)

Eine verdünnte Lösung des Benzocyclobutenol-Komplexes in THF wird bei 20 °C tropfenweise mit einem Überschuß an BSA versetzt. Nach 14 h Rühren bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an zuvor mit Triethylamin desaktiviertem Kieselgel oder durch Kristallisation gereinigt.

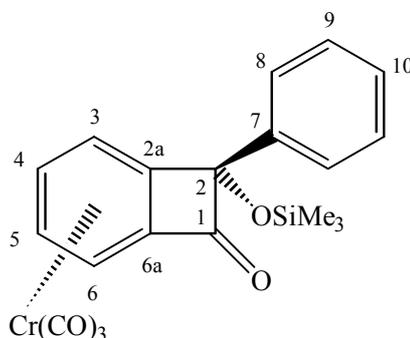
#### 7.1 Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (133)



AAV 3: 256 mg (1 mmol) **15** und 5 mL BSA in 40 mL THF. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:2), 268 mg (0.82 mmol, 82 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**133**) als zitronengelber Feststoff. Smp. 104°C (Zers.).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2961 cm<sup>-1</sup> (m), 1974 (s, CrCO), 1888 (s, CrCO), 1513 (w), 1425 (w), 1391 (w), 1347 (w), 1261 (m), 1178 (w), 1149 (m), 1089 (m), 1071 (m), 1015 (m), 661 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.21 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 2.98 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, <sup>2</sup>J = -13.8 Hz, *endo*-2-H), 3.35 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.14 Hz, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz, *exo*-2-H), 4.94 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 4-H), 5.12 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1-H), 5.19 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 5-H), 5.35 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 3-H), 5.5 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.15 Hz, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = -0.2 (-, SiMe<sub>3</sub>), 41.9 (+, C-2), 68.0 (-, C-1), 87.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 88.3 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 88.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 92.5 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 112.7 (+, C-2a), 118.6 (+, C-6a), 233.0 (+, CO). - MS (70eV, 25°C): *m/z* (%) = 330 (3) [M<sup>+</sup>+2], 329 (8) [M<sup>+</sup>+1], 328 (24) [M<sup>+</sup>], 313 (3), 272 (9), 244 (51) [M<sup>+</sup>-3CO], 229 (23), 213 (13), 188 (6), 126 (100), 96 (7), 73 (5), 52 (33) [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SiCr: ber. 328.022297, gef. 328.022156. - C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SiCr (328.364): ber. C 51.21, H 4.91; gef. C 49.63, H 5.56.

## 7.2 Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxo-2-*exo*-phenyl-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**135**)



**AAV 3:** 100 mg (0.29 mmol) **134** und 2 mL BSA in 15 mL THF. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (150x30 mm, TBME/Petrolether 1:1), 97 mg (0.232 mmol, 80 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxo-2-*exo*-phenyl-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten) chrom(0) (**135**) als orangeroter Feststoff. Smp. 130 °C (Zers.).

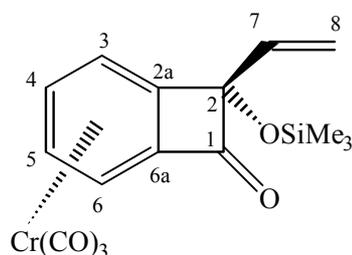
IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3067 cm<sup>-1</sup> (w), 2971 (w), 1978 (s, CrCO), 1913 (s, CrCO), 1748 (s, Keton), 1495 (m), 1447 (w), 1400 (m), 1244 (m), 1199 (m), 1125 (m), 1102 (m), 1065 (m), 1032 (w), 903 (w), 871 (m), 839 (s), 751 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.08 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 5.22 (dd, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H, 5-H), 5.44 (dd, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1H, 4-H), 5.58 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, 3-H), 5.75 (d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H, 6-H), 7.33 (m, 3H, *m*- u. *p*-H), 7.45 (m, 2H, *o*-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 0.8 (-, SiMe<sub>3</sub>), 83.9 (-, C-5), 84.5 (-, C-3), 90.8 (-, C-6), 92.4 (-, C-4), 96.5 (+, C-2), 103.4 (+, C-6a), 126.4 (-, *o*-C), 130.6 (-, *m*- u. *p*-C), 130.6 (+, C-2a), 139.6 (+, *ipso*-C), 188.2 (+, C-1), 229.5 (+, CO). - MS (70eV, 80°C): *m/z* (%) = 420 (3) [M<sup>+</sup>+2], 419 (5) [M<sup>+</sup>+1], 418 (12) [M<sup>+</sup>], 362 (8) [M<sup>+</sup>-2CO], 334 (14) [M<sup>+</sup>-3CO], 319 (21), 306 (11), 291 (13), 244 (13), 165 (9), 126 (100), 73 (10), 52 [Cr<sup>+</sup>]. - HRMS C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>SiCr: ber. 418.032862, gef. 418.032990.

### Kristallstrukturanalyse von **135**:

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>CrO<sub>5</sub>Si, Molekulargewicht 418.43, Kristallsystem monoclinic, Raumgruppe P 21/n, *a* = 8.198(1), *b* = 19.046(3), *c* = 13.497(2) Å,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 107.59(2),  $\gamma$  = 90 °, *V* = 2008.9(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber.</sub> = 1.384 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 864 e,  $\mu$  = 0.656 mm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 1.02 x 0.09 x 0.06 mm, Stoe IPDS area detector Diffraktometer, *T* = 300 K, Mo<sub>K $\alpha$</sub>  = 0.71073 Å,  $2\theta_{\min}$  = 1.91,  $2\theta_{\max}$  = 24.18, 12556 gemessene Reflexe ( $\pm 9$ ,  $\pm 21$ ;  $\pm 15$ ), 3198 unabhängige Reflexe [*I* > 2 $\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 98.4%, *R*(*I*) = 0.0837, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*F*<sup>2</sup>), *R* = 0.0268, *R*<sub>w</sub> = 0.0328, min./max. Restelektronendichte -0.294/0.237 e Å<sup>-3</sup>.

### 7.3 Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-*endo*-hydroxy-1-oxo-2-*exo*-vinylbenzocyclobuten)-chrom(0) (**137**)

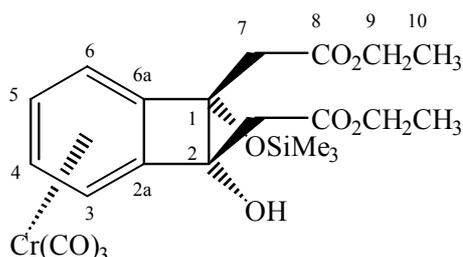


**AAV 3**: 100 mg (0.34 mmol) **136** und 1 mL BSA in 10 mL THF. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (150x30 mm, TBME/Petrolether

1:1) liefert 86 mg (0.27 mmol, 78 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-*endo*-hydroxy-1-oxo-2-*exo*-vinylbenzocyclobuten)chrom(0) (**137**) als orangeroten Feststoff.

Identifiziert durch Spektrenvergleich<sup>34</sup>

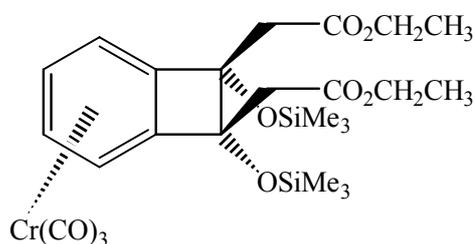
#### 7.4 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1-*endo*-hydroxy-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) (**139**)



AAV 3: 150 mg (0.34 mmol) **138** und 2 mL BSA in 10 mL THF. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) liefert 119 mg (0.23 mmol, 68 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1-*endo*-hydroxy-2-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]-chrom(0) (**139**) als dunkelgelbes Öl.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2984 cm<sup>-1</sup> (w), 1977 (s, CrCO), 1908 (s, CrCO), 1735 (m, Ester), 1446 (w), 1371 (w), 1342 (w), 1254 (m), 1198 (m), 1144 (m), 1024 (w), 842 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.24 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, 10-H, 14-H), 2.80 (m, 4H, 7-H, 11-H), 4.21 (m, 4H, 9-H, 13-H), 5.08 (dd, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1H, 4-H o. 5-H), 5.21 (dd, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1H, 4-H o. 5-H), 5.75 (m, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, 2-H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 1.5 (-, SiMe<sub>3</sub>), 14.1 (-, C-10, C-14), 38.9 (+, C-7 o. C-11), 40.5 (+, C-7 o. C-11), 61.0 (+, C-9, C-13), 81.6 (+, C-2), 84.1 (+, C-1), 87.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 88.7 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 90.4 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 91.9 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 120.5 (+, C-2a), 121.4 (+, C-6a), 169.3 (+, C-8, C-12), 231.8 (CO).

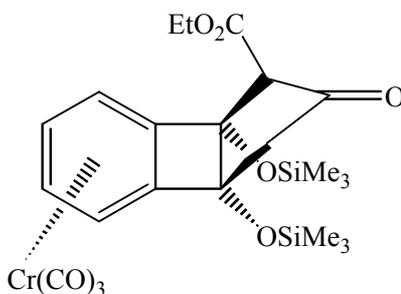
7.5 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) (**140**)



100 mg (0.19 mmol) **139** und 5 mL BSA in 10 mL THF. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) 38 mg (0.06 mmol, 33 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) (**140**) als dunkelgelbes Öl.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959  $\text{cm}^{-1}$  (w), 1965 (s, CrCO), 1880 (s, CrCO), 1736 (m, Ester), 1446 (w), 1370 (w), 1341 (w), 1250 (m), 1188 (m), 1138 (m), 1026 (m), 842 (s). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.25 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.26 (br, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (br, 4H, CCH<sub>2</sub>C), 4.13 (br, 4H, OCH<sub>2</sub>C), 5.05 (br, 2H, arom.H), 5.61 (br, 2H, arom.H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , BB):  $\delta$  = 1.5 (SiMe<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 60.8 (OCH<sub>2</sub>), 84.4 (C-1), 86.3 (arom.-C), 87.9 (arom.-C), 120.6 (*ipso*-C), 169.4 (Ester), 232.2 (CO). - MS (70eV, 50°C):  $m/z$  (%) = 330 (4) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ], 246 (21), 219 (10), 162 (51), 135 (26), 105 (100), 89 (17), 73 (26), 52 (9) [ $\text{Cr}^+$ ].

7.6 Umsetzung von **140** mit Kaliumhydrid



37 mg (0.06 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2-di-*exo*-(ethoxycarbonylmethylen)-1,2-di-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten]chrom(0) (**140**) werden in 10 mL THF gelöst und bei 20 °C mit 4 mg (0.1 mmol) Kaliumhydrid versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 2.5 h unter Rückfluß und erhält eine grünliche Lösung. Diese wird mit 5 mL Wasser und 5 mL Essigester versetzt. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit je 5 mL Essigester bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene grünliche Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (100x30 mm, TBME/Petrolether 2:1) gereinigt und man erhält 25 mg (0.05 mmol, 73 %) **141** als gelbgrünes Öl.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962 cm<sup>-1</sup> (w), 1962 (s, CrCO), 1869 (s, CrCO), 1702 (w), 1643 (m), 1571 (m), 1509 (w), 1421 (m), 1196 (m), 1161 (m), 1055 (s), 1028 (s), 897 (m), 798 (s), 661 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 0.13 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.37 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.03 (d, <sup>2</sup>J = -18.7 Hz, 1H, CCH<sub>2</sub>C), 3.23 (d, <sup>2</sup>J = -18.7 Hz, 1H, CCH<sub>2</sub>C), 4.19 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>C), 4.41 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>C), 5.14 (dd, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, arom.H), 5.44 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, arom.H), 5.52 (dd, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, arom.H), 5.86 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, arom.H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 0.7 (-, SiMe<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>), 38.1 (+, CH<sub>2</sub>), 39.2 (-, CH), 60.2 (+, OCH<sub>2</sub>), 84.4 (C-1), 82.5 (-, arom.-C), 87.8 (-, arom.-C), 89.1 (+, *ipso*-C), 91.2 (-, arom.-C), 94.3 (-, arom.-C), 117.2 (+, *ipso*-C), 168.4 (+, Ester), 198.1 (+, Keton), 232.9 (+, CO).

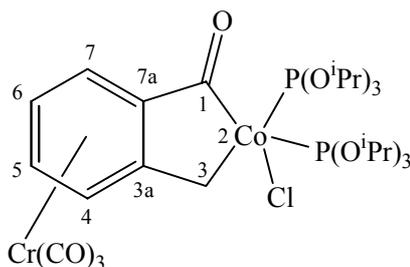
### 7.7 Silylierung von **15** durch Umsetzung mit „Phosphor-BSA“

260 mg (1.33 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-hydroxybenzocyclobuten)chrom(0) (**15**) werden in 20 mL THF gelöst und bei 20 °C mit 5 mL einer Lösung von (E/Z)-(Trimethylsiloxyethyl)trimethylsilylphosphanyliden<sup>130</sup> in THF versetzt. Man läßt für 14 h bei 20 °C rühren. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man ein oranges Öl. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (200x30 mm, TBME/Petrolether 1:2) liefert 340 mg (1.04 mmol, 78 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-*endo*-trimethylsiloxybenzocyclobuten)chrom(0) (**133**) als zitronengelben Feststoff.

Identifiziert durch Spektrenvergleich mit **133**.

## 8. Insertionsreaktionen und Ligandenaustausch

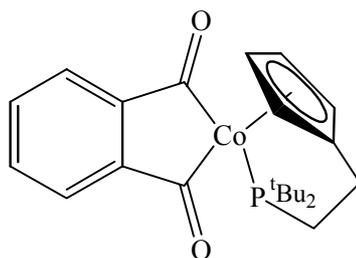
### 8.1 Umsetzung von **13** mit $\text{Co}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_3\text{Cl}$



200 mg (0.79 mmol) **13** und 490 mg (0.79 mmol)  $\text{Co}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_3\text{Cl}$  werden in 20 mL Xylol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dick mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der gleiche Filtriervorgang mit Pentan als Lösungsmittel wiederholt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 142 mg (0.21 mmol, 27 %) **152** als ein tiefgrünes Öl.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2932 (m), 1968 (s, CrCO), 1896 (s, CrCO), 1716 (w), 1600 (w), 1452 (w), 1384 (m), 1176 (m), 1076 (s), 1000 (s), 972 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.34$  (s, 36H, 9-H), 2.15 (br, 1H, 3-H), 2.21 (br, 1H, 3-H), 4.69 (br, 6H, 8-H), 5.46-5.71 (m, 4H, arom-H). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, D8-THF):  $\delta = -0.01$  (br). - MS (70eV, 60°C):  $m/z$  (%) = 580 (9), 521 (9)  $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ , 468 (100), 410 (6), 367 (16), 319 (6), 260 (13), 208 (4), 173 (12); 125 (10), 99 (14), 52 (10)  $[\text{Cr}^+]$ .

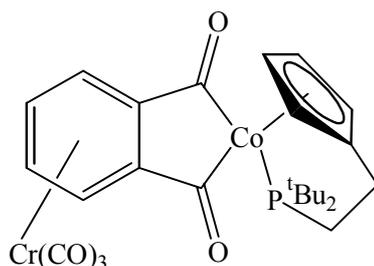
## 8.2 Umsetzung von 26 mit 153



100 mg (0.76 mmol) Benzocyclobutendion (**26**) werden bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 10mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 368 mg (1.14 mmol) Co-Komplex **153** in 20 mL THF versetzt. Man läßt auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen und erhitzt dann 6 h unter Rückfluß. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dick mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und man erhält als roten Feststoff 254 mg (0.59 mmol, 78 %) **155**. Smp.  $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3012\text{ cm}^{-1}$  (w), 2964 (m), 2924 (m), 2868 (w), 1616 (s, Keton), 1568 (s), 1472 (w), 1392 (w), 1368 (w), 1180 (s), 1140 (m), 1096 (w), 1016 (m), 880 (s), 820 (m), 772 (w), 640 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.14$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.93$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.55 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, 2H, Cp), 4.92 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, 2H, Cp), 7.31 (m, 2H, AA'BB', arom.H), 7.55 (m, 2H, AA'BB', arom.H). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 61.6$  (br). - MS (70eV,  $130^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 343 (6), 317(6), 311 (25), 255(7), 191 (11), 143 (70), 101 (34). -  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PCo}$  (428.395): ber. C 64.09, H 7.06; gef. C 63.65, H 7.11.

## 8.3 Umsetzung von 14 mit 153

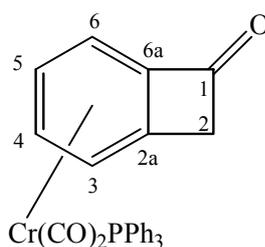


100 mg (0.37 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) werden bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in 10 mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 120 mg (0.37 mmol) Co-Komplex **153** in 10 mL THF versetzt. Man läßt auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen und erhitzt dann 6 h unter Rückfluß. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dick mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und man erhält als roten Feststoff 46 mg (0.08 mmol, 22 %) **156**.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3064\text{ cm}^{-1}$  (w), 2952 (s), 2904 (m), 2872 (m), 1968 (s, CrCO), 1884 (s, CrCO), 1608 (s, Keton), 1568 (s), 1476 (s), 1444 (w), 1392 (s), 1200 (w), 1136 (s), 1020 (w), 936 (w), 816 (m), 720 (w), 652 (m). Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erlauben keine eindeutige Signalzuordnung. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):  $\delta = 60.75$  (s, br). - MS (70eV,  $250^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 565 (15)  $[\text{M}^+]$ , 403 (17), 375 (19), 323 (15), 306 (95), 291 (45), 251 (28), 225 (25), 182 (28), 166 (29), 134 (37), 122 (59), 105 (100), 77 (62), 57 (73), 52 (26)  $[\text{Cr}^+]$ . -  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{PCrCo}$  (564.466): ber. C 55.32, H 5.32; gef. C 49.42, H 5.43.

## 8.4 Cobalt(II)-vermittelter Ligandenaustausch

### 8.4.1 Dicarboxyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**158**)



250 mg (0.98 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**13**) werden mit 641 mg (0.98 mmol)  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  in 40 mL Dioxan für 14 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (270x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) gereinigt. Man erhält neben 102 mg (0.40 mmol, 41 %) **13** 129 mg (0.26 mmol, 27 %) **158**.

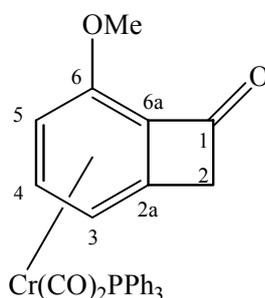
Dicarbonyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**158**). Smp. 95 °C (Zers.)

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3072 cm<sup>-1</sup> (m), 2923 (w), 1993 (s, CrCO), 1908 (s, CrCO), 1760 (s) (Keton), 1585 (m), 1504 (w), 1434 (m) (PPh), 1388 (w), 1308 (w), 1280, (w), 1167 (w), 1142 (m), 1092 (m), (962) (m), 874 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 3.85 (d, 1H, <sup>2</sup>J = -15.9 Hz, 2-H), 3.98 (d, 1H, <sup>2</sup>J = -15.9 Hz, 2-H), 4.38 (m, 1H, 4-H o. H-5), 5.02 (m, 1H, 4-H o. H-5), 5.34 (m, 1H, <sup>2</sup>J = 6.0 Hz, 3-H o. 6-H), 5.39 (m, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 3-H o. 6-H), 7.42 (m, 15H, Ph). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 51.7 (+, C-2), 83.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 85.8 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 87.8 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 93.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 99.3 (+, C-2a), 112.8 (+, C-6a), 127.8 (-, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, *m*-Ph), 129.2 (-, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, *p*-Ph), 132.5 (-, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.8 Hz, *o*-Ph), 137.9 (+, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 35.7 Hz, *ipso*-Ph), 185.4 (+, C-1), 238.9 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.5 Hz, CO), 239.0 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.0 Hz, CO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 86.5 (s) - MS (70eV, 90°C): *m/z* (%) = 489 (2) [M<sup>+</sup>+1], 432 (2) [M<sup>+</sup>-2CO], 401 (4), 355 (9), 281 (8), 262 (100) [PPh<sub>3</sub>], 221 (8), 183 (66), 147 (10), 108 (24), 73 (18), 51 (5). - C<sub>28</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>PCr (488.434): ber. C 68.85, H 4.33; gef. C 67.32, H 4.34.

#### Kristallstrukturanalyse von **158**:

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>CrO<sub>3</sub>P, Molekulargewicht 488.42, Kristallsystem monoclinic, Raumgruppe P 21/a, *a* = 9.197(2), *b* = 20.264(4), *c* = 12.770(2) Å,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 98.62,  $\gamma$  = 90 °, *V* = 2353.0(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber.</sub> = 1.379 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1008 e,  $\mu$  = 0.582 mm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.63 x 0.24 x 0.07 mm, Stoe IPDS area detector Diffraktometer, *T* = 300(2) K, *Mo*<sub>K $\alpha$</sub>  = 0.71073 Å,  $2\theta_{\min}$  = 2.46,  $2\theta_{\max}$  = 24.20, 8440 gemessene Reflexe ( $\pm 10$ ,  $\pm 23$ ;  $\pm 14$ ), 2446 unabhängige Reflexe [*I*>2 $\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 64.8%, *R*(*I*) = 0.1336, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*F*<sup>2</sup>), *R* = 0.0610, *R*<sub>w</sub> = 0.0930, min./max. Restelektronendichte – 0.237/0.210 e Å<sup>-3</sup>.

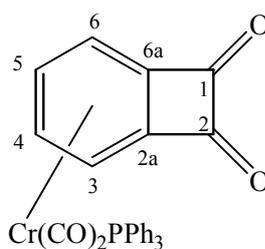
#### 8.4.2 Dicarboxyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxo-6-methoxybenzocyclobuten)chrom(0) (160)



200 mg (0.70 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxo-6-methoxybenzocyclobuten)chrom(0) (**159**) werden zusammen mit 290 mg (0.44 mmol)  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  in 30 mL Dioxan gelöst und für 14 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:3) gereinigt. Man erhält neben 83 mg (0.29 mmol, 42 %) **159** 76 mg (0.15 mmol, 21 %) Dicarboxyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1-oxo-6-methoxybenzocyclobuten) chrom(0) (**160**).

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2963 (w), 1931 (s, CrCO), 1865 (s, CrCO), 1770 (m), 1605 (w), 1576 (w), 1481 (m), 1434 (m), 1156 (w), 1088 (m), 1026 (m), 997 (m), 906 (w), 786 (w), 694 (m), 655 (m), 634 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.71$  (s, 3H, OMe), 4.05 (m, 2H, 2-H), 4.75 (m, 1H, arom.H), 5.02 (m, 1H, arom.H), 5.54 (m, arom.H), 7.36-7.5 (m, 15H, Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.1$  (s).

#### 8.4.3 Dicarboxyltriphenylphosphin( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (161)

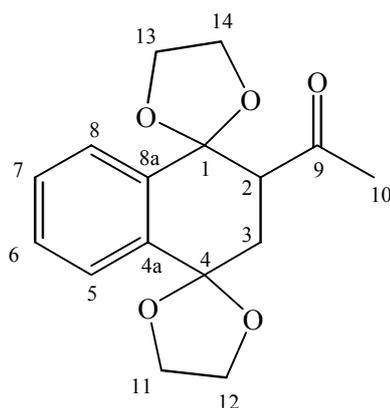


100 mg (0.37 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**14**) werden mit 171 mg (0.26 mmol)  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  in 30 mL Dioxan für 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält 45 mg (0.34 mmol, 93 %) des Liganden **26**. Der Versuch wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt und der grüne Reaktionsrückstand wird nach dem Entfernen des Dioxans in Diethylether aufgenommen und über eine P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach dem Abkondensieren des Ethers wird der tiefrote Rückstand spektroskopisch untersucht.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3077 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2962 (w), 1977 (s, CrCO), 1872 (s, CrCO), 1764 (m, Keton), 1587 (w), 1515 (w), 1480 (w), 1434 (m), 1186 (w), 1087 (m), 1019 (m), 798 (m), 743 (w), 699 (m), 638 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 5.7\text{-}6.3$  (m, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 7.4-8.0 (m, 15H, Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 74.8$  (s).

## 9. Reaktionen von **29** mit elektronenarmen Alkenen unter Photolysebedingungen

### 9.1 Umsetzung von **29** mit Methylvinylketon

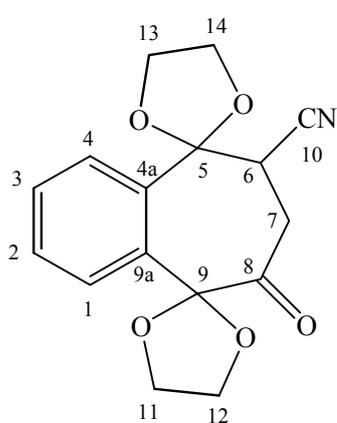


1.00 g (4 mmol) 1,3-Bis(ethylenedioxy)indan-2-on (**29**) und 1.13 g (16 mmol) Methylvinylketon werden in 100 mL wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Benzol gelöst und in einer Tauchschichtapparatur (Pyrex-Einsatz, Hg-Hochdruckdampfampe HPK 125 W Philips) 5 h bei 20°C bestrahlt. Dabei wird ein leichter Argonstrom durch

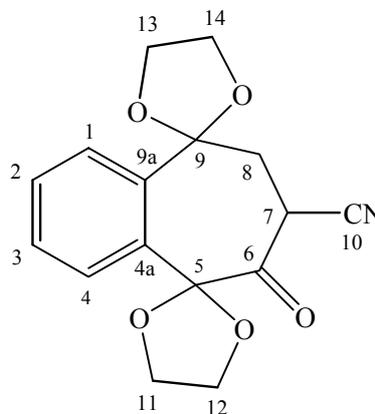
die Reaktionslösung geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, welches durch Säulenchromatographie (250x30 mm TBME/Petrolether 1:2,) gereinigt wird. 634 mg (1.84 mmol, 58 %), 2-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-bis(ethylendioxy)-naphthalin (**183**) als farblosen Feststoff. Smp. 113°C.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2890 (w), 1704 (m, Keton), 1452 (w), 1372 (w), 1356 (w), 1304 (m), 1217 (m), 1180 (m), 1144 (m), 1061 (s), 1045 (s), 1026 (s), 946 (s), 927 (s), 853 (w), 775 (s). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.22 (dd,  $^3J_{endo-3,exo-3} = -13.8$  Hz,  $^3J_{endo-3,2} = 3.1$  Hz, 1H, *endo*-3-H), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.61 (dd,  $^3J_{exo-3,endo-3} = -13.8$  Hz,  $^3J_{exo-3,2} = 11.7$ , 1H, *exo*-3-H), 3.50 (ddd,  $^3J_{2,exo-3} = 11.7$ ,  $^3J_{2,endo-3} = 3.1$  Hz, 1H, 2-H), 4.01 - 4.30 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.36 - 7.46 (m, 4H, arom. H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  = 31.3 (–, C-10), 34.1 (+, C-3), 54.6 (–, C-2), 64.5 (+, C-11 o. C-12 o. C-13 o. C-14), 64.6 (+, C-11 o. C-12 o. C-13 o. C-14), 65.8 (+, C-11 o. C-12 o. C-13 o. C-14), 66.6 (+, C-11 o. C-12 o. C-13 o. C-14), 106.1 (+, C-4), 107.6 (+, C-1), 124.4 (–, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8), 126.2 (–, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8), 129.1 (–, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8), 129.2 (–, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8), 137.1 (+, C-4a), 138.8 (+, C-8a), 207.9 (+, C-9). - MS (70eV, 60°C):  $m/z$  (%) = 290 (2) [ $\text{M}^+$ ], 247 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ ], 220 (42), 203 (3), 176 (9), 148 (100), 133 (17), 104 (41), 76 (16). - HRMS  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$ : ber. 290.115424, gef. 290.115753.

## 9.2 Umsetzung von 29 mit Acrylnitril



**186**



**187**

1.00 g (4 mmol) 1,3-Bis(ethylendioxy)indan-2-on (**29**) und 1.13 g (20 mmol) Acrylnitril werden in 100 mL wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Benzol in einer Tauchschichtapparatur (Pyrex-Einsatz, Hg-Hochdruckdampfampe HPK 125 W Philips) 5 h bei 20°C bestrahlt. Dabei wird ein leichter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, welches säulenchromatographisch (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) gereinigt wird. 806 mg (2.68 mmol, 67 %), Gemisch aus **186** und **187** als farblosen Feststoff.

Gemisch:

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2892 (w), 2118 (w, CN), 1703 (m, Keton), 1679 (m, Keton), 1599 (m), 1456 (w), 1402 (w), 1357 (m), 1286 (s), 1252 (m), 1221 (m), 1175 (m), 1140 (m), 1083 (s), 1027 (s), 986 (m), 947 (s), 893 (w), 767 (s), 653 (w), 577 (m), 537 (m). - MS (70eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 302 (1) [ $M^+ + 1$ ], 301 (3) [ $M^+$ ], 271 (4), 248 (2), 237 (7), 220 (70), 201 (18), 187 (65), 162 (39), 148 (100), 133 (53), 104 (60), 76 (52). - HRMS  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ : ber. 301.095023, gef. 301.095032.

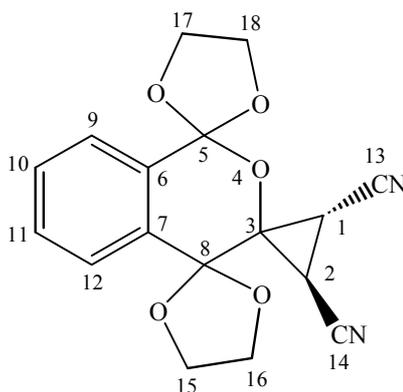
5,9-Bis(ethylendioxy)-8-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten-6-carbonitril

**186**: -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.81 (m, 2H, H-7), 3.40 (dd,  $^3J_{6,endo-7}$  = 7.65 Hz, 1H, 6-H), 3.89 - 4.30 (m, 8H, Acetal-H), 7.40-7.80 (m, 4H, arom.-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  = 36.6 (+, C-7), 37.6 (-, C-6), 65.8 (+, Acetal-C), 65.9 (+, Acetal-C), 66.2 (+, Acetal-C), 66.6 (+, Acetal-C), 106.6 (+, C-5), 106.9 (+, C-9), 117.3 (+, C-10), 125.7 (-, arom-C), 128.4 (-, arom-C), 129.7 (-, arom-C), 129.9 (-, arom-C), 134.8 (+, C-9a), 135.4 (+, C-4a), 197.4 (+, C-8).

5,9-Bis(ethylendioxy)-6-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten-7-carbonitril

**187**: -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.13 (m, 2H, H-8), 3.70 (dd,  $^3J_{7,exo-8}$  = 14.18 Hz,  $^3J_{7,endo-8}$  = 6.9 Hz, 1H, 7-H), 3.89 - 4.30 (m, 8H, Acetal-H), 7.40-7.80 (m, 4H, arom.-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  = 30.9 (-, C-7), 45.0 (+, C-8), 65.6 (+, Acetal-C), 65.8 (+, Acetal-C), 65.9 (+, Acetal-C), 67.2 (+, Acetal-C), 108.4 (+, C-9), 109.6 (+, C-5), 118.8 (+, C-10), 126.8 (-, arom.-C), 127.4 (-, arom.-C), 128.2 (-, arom.-C), 129.7 (-, arom.-C), 131.1 (+, C-5a), 135.6 (+, C-9a), 199.0 (+, C-6).

### 9.3 Umsetzung von **29** mit Fumarsäuredinitril



1.00 g (4 mmol) 1,3-Bis(ethylenedioxy)indan-2-on (**29**) und 1.57 g (20 mmol) Fumarsäuredinitril werden in 100 mL wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Benzol gelöst und in einer Tauchschichtapparatur (Pyrex-Einsatz, Hg-Hochdruckdampfampe HPK 125 W Philips) 5 h bei 20°C bestrahlt. Dabei wird ein leichter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, welches durch Säulenchromatographie (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:1) gereinigt wird. 404 mg (1.28 mmol, 32 %), 6:7-Benzo-5,8-bis(ethylenedioxy)-4-oxaspiro[2.5]oktan-*trans*-1,2-dicarbonitril (**189**) als farblosen Feststoff. Smp. 123°C.

IR (Golden Gate ATR):  $\tilde{\nu} = 3043 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2977 (w), 2906 (w), 2251 (w), 1477 (w), 1452 (w), 1318 (m), 1210 (m), 1146 (m), 1049 (s), 1033 (s), 976 (m), 945 (s), 871 (w), 763 (m), 732 (w), 653 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.44$  (d,  $^3J = 7.03$  Hz, 1H, H-1 o. H-2), 2.63 (d,  $^3J = 7.03$  Hz, 1H, H-1 o. H-2), 4.25-4.41 (m, 8H, Acetal-H), 7.37 - 7.48 (m, 4H, arom.-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , BB):  $\delta = 14.5$  (C-1 o. C-2), 15.2 (C-1 o. C-2), 65.1 (Acetal-C), 65.6 (Acetal-C), 66.2 (Acetal-C), 66.7 (Acetal-C), 68.1 (C-3), 101.3 (C-8), 114.1 (C-13 o. C-14), 114.6 (C-13 o. C-14), 119.6 (C-5), 123.6 (arom.-C), 127.4 (arom.-C), 129.9 (arom.-C), 130.4 (arom.-C), 131.1 (C-6 o. C-7), 135.5 (C-6 o. C-7). - MS (70eV, 140°C):  $m/z$  (%) = 326 (2) [ $\text{M}^+$ ], 283 (2), 253 (2), 220 (27), 200 (6), 176 (10), 148 (100), 104 (31), 76 (15).

Kristallstrukturanalyse von **189**:

$C_{17}H_{14}N_2O_5$ , Molekulargewicht 326.30, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $Pc a b$ ,  $a = 9.984(2)$ ,  $b = 21.952(4)$ ,  $c = 28.004(6)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 6138(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.413$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2720$  e,  $\mu = 0.106$  mm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.85 x 0.63 x 0.15 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer,  $T = 300$  K,  $Mo_{K\alpha} = 0.71073$  Å,  $2\theta_{\text{min}} = 2.36$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 26.01$ , 68463 gemessene Reflexe ( $\pm 12$ ,  $\pm 26$ ;  $\pm 34$ ), 6014 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten: 99.7%,  $R(I) = 0.0895$ , Absorptionskorrektur: semi-empirisch, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $F^2$ ),  $R = 0.0378$ ,  $R_w = 0.0741$ , min./max. Restelektronendichte – 0.343/0.562 e Å<sup>-3</sup>.

---

## E Literaturangaben

- <sup>1</sup> E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535; b) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13*, 458; c) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**, Kap. 10; d) S. G. Davies, T. D. McCarthy, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York **1995**, 1039-1070; e) A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133; f) M. Uemura, in *Advances in Metal Organic Chemistry*, Vol. 2 (Ed.: L. S. Liebeskind), JAI, London **1989**, 195-245.
- <sup>2</sup> M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 643-658; b) S. U. Son, H. Y. Jang, I. S. Lee, Y. K. Chung, *Organometallics* **1998**, *17*, 3236-3239; c) G. B. Jones, M. Guzel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2023-2026; d) G. B. Jones, S. B. Heaton, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 261-272.
- <sup>3</sup> G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Conturier, J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2207-2208; b) H. G. Schmalz, S. Siegel, A. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2947-2950; c) A. Majdalani, H. G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4545-4548; d) A. Majdalani, H. G. Schmalz, *Synlett* **1997**, *11*, 1303-1305; e) T. K. M. Shing, H.-F. Chow, I. H. F. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3713-3716; f) K. Schellhaas, H. G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 57-66.
- <sup>4</sup> G. B. Jones, J. E. Mathews, M. Guzel, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1123-1126.
- <sup>5</sup> C. A. Merlic, M. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4804-4807.
- <sup>6</sup> N. F. Masters, N. Mathews, G. Nechvatal, D. A. Widdowson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5955-5970.
- <sup>7</sup> F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Library B* **1976**, *1*, 361-395.

- 
- <sup>8</sup> H. Ratni, B. Crousse, G. Bernadinelli, E. P. Kündig, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1852-1860.
- <sup>9</sup> B. Crousse, L.-H. Xu, G. Bernadinelli, E. P. Kündig, *Synlett* **1998**, 658-660.
- <sup>10</sup> C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7823; b) L. A. Bromley, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 139-156.
- <sup>11</sup> M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 768-770; b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-556.
- <sup>12</sup> L. Haynes, R. Pettit, in *Carbonium Ions* (Ed.: G. A. Olah, P. R. Schleyer), Wiley, New York **1975**; b) M. Uemura, T. Minami, Y. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 119-125; c) S. G. Davies, *Synlett* **1993**, 323-332.
- <sup>13</sup> A. Netz, K. Polborn, T. J. J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3441-3445; b) J. J. Müller, A. Netz, *Organometallics* **1998**, *17*, 3609-3614.
- <sup>14</sup> A. Netz, T. J. J. Müller, *Organometallics* **2000**, *19*, 1452.
- <sup>15</sup> A. Solladié-Cavallo, *Polyhedron* **1985**, *4*, 901-927.
- <sup>16</sup> H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587-608.
- <sup>17</sup> H. Ratni, E. P. Kündig, *Org. Lett.* **1999**, Vol.1, No. 12.
- <sup>18</sup> A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133.
- <sup>19</sup> R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385-417.

- 
- 20 S. Siegel, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2456.
- 21 M. Uemura, H. Mishimura, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 107-110.
- 22 B. Gotov, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2001**, *11*, 1753-1756.
- 23 H. G. Wey, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1990**.
- 24 L. Horner, P. V. Subramaniam, K. Eiben, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *714*, 91-111.
- 25 J. L. Charlton, K. Koh, G. L. Plourde, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3279-3282.
- 26 H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 871-873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 880-881.
- 27 K. G. Dongol, Dissertation, Universität Hannover **2001**.
- 28 M. Brands, R. Goddard, H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 285-287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 267-269.
- 29 C. Clausen, Diplomarbeit, Universität Hannover **1995**.
- 30 J. P. Barnier, J. Olliver, J. Salaün, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2525-2528.
- 31 B. Voigt, Dissertation, Universität Hannover **1997**.
- 32 a) D. N. Hickman, K. J. Hodgetts, P. S. Mackman, T. W. Wallace, J. M. Wardleworth, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2235-2260. - b) B. J. Arnold, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1034-1035. - c) B. J. Arnold, P. G. Sammes, T. W. Wallace, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 415-420. P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405-422. - d) A. A. Frimer, J. Weiss, H. E.

- 
- Gottlieb, J. L. Wolk, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 780-792. - e) K. Kobayashi, Y. Kanno, S. Seko, H. Suginome, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 780-781.
- 33 a) J. J. Bronson, R. L. Danheiser in *Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, Ed.; Pergamon Press, Oxford **1991**; Vol. 5; S. 999-1035. - b) J. S. Swenton, D. K. Anderson, D. K. Jackson, L. Narasimhan, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4825-4836. - c) L. A. Spangler, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1800-1806. - d) L. A. Spangler, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 828-829. - e) J. S. Swenton, D. K. Anderson, C. E. Coburn, A. P. Haag, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4633-4642.
- 34 M. Brands, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1993**.
- 35 H. Ziehe, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- 36 H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala, M. Jones Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 973-980.
- 37 M. S. South, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3815-3821.
- 38 A. Solladié-Cavallo, *Polyhedron* **1985**, *4*, 901-927.
- 39 A. L. Mahaffy, J. Hamilton, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1986**, *16*, 137-139.
- 40 M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 115-118; b) M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 147-150.
- 41 A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154-158.
- 42 M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 185-192; b) G. A. Moser, M. D. Rausch, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 37-48; c) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1787.

- 
- <sup>43</sup> K. Öfele, E. Dotzauer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 211-220; b) E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons, K. Sonogashira, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 359-374; c) G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 347-352.
- <sup>44</sup> W. Holzapfel, F. W. H. Kruger, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 99-107.
- <sup>45</sup> C. P. Tate, J. M. Augl, W. R. Knippel, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433-434; b) B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *11*, 1837-1846.
- <sup>46</sup> K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732-1736.
- <sup>47</sup> R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München **1967**; b) H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 260-263; c) H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 265-270; d) J. Falbe in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E 18, Teil 1, **1986**, 206.
- <sup>48</sup> M. Strotmann, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2273-2284.
- <sup>49</sup> E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763-2772; b) V. Desorby, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 1288-1297; c) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. J. Bernadinelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183-200; d) M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 115-118; e) M. S. Loft, D. A. Widdowson, T. J. Mowlem, *Synlett* **1992**, 135-136; f) J. Leresche, Dissertation, Université de Genève **1993**.
- <sup>50</sup> M. Schnebel, Diplomarbeit, Universität Hannover **1997**.
- <sup>51</sup> a) M. Brands, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1993**; b) M. Brands, H. G. Wey, R. Krömer, C. Krüger, H. Butenschön, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 253-265.

- 
- 52 E. Kündig, persönliche Mitteilung.
- 53 M. P. Cava, D. R. Napier, R. J. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2076-2079.
- 54 M. P. Cava, R. P. Stein, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1866-1869.
- 55 D. Leinweber, H. Butenschön, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6385-6386.
- 56 H. G. Wey, P. Betz, I. Topalovic, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *411*, 396-374.
- 57 M. Brands, H. G. Wey, R. Goddard, H. Butenschön, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 175-186.
- 58 M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranouth, W. Wulff, A. Yamashita, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3957-3965.
- 59 H. Ziehe, Diplomarbeit, Universität Hannover **1994**.
- 60 H. Ziehe, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Chem.* **1999**, 823-835.
- 61 E. P. Kündig, G. Bernadinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 421-423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 407-409.
- 62 M. Bartels, Diplomarbeit, Universität Hannover **1999**.
- 63 C. Clausen, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- 64 L. S. Liebeskind, S. Iyer, C. F. Jewell, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *51*, 3065-3067.
- 65 J. Johnson, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 994-998.

- 
- <sup>66</sup> U. Behrendt, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- <sup>67</sup> M. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>68</sup> Q. Wang, M. F. Mayer, C. Brennan, F. Yang, D. S. Grubisha, D. Bennett, M. M. Hossain, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4881-4891.
- <sup>69</sup> G. Yapp, A. L. Rheingold, S. C. Everly, T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 1-7.
- <sup>70</sup> U. Behrendt, R.-M. Pfeifer, R. Wartchow, H. Butenschön, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 891-895.
- <sup>71</sup> K. Krohn, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 788-805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 790-807.
- <sup>72</sup> W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1990**, S. 191.
- <sup>73</sup> R. A. Ewin, N. S. Simpkins, *Synlett* **1996**, 317-318.
- <sup>74</sup> a) M. Brands, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1993**. - b) M. Brands, H. G. Wey, R. Krömer, C. Krüger, H. Butenschön, *Liebigs Ann.* **1995**, 253-265.
- <sup>75</sup> a) E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1713-1715. - b) E. P. Kündig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7363-7378.
- <sup>76</sup> P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405-422.
- <sup>77</sup> M. Brands, H. G. Wey, R. Krömer, C. Krüger, H. Butenschön, *Liebigs Ann.* **1995**, 253-265.

- 
- <sup>78</sup> H. Ziehe Dissertation, Universität Hannover **1998**; M. Brands Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1993**.
- <sup>79</sup> a) T. Müller, B. Kräutler, A. Duarte-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3225-3235; b) T. Tago, T. Minowa, Y. Okada, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8461; c) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1929; d) K. Müllen, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 601-603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559-561.
- <sup>80</sup> H. Butenschön, M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 579-582.
- <sup>81</sup> C. G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau, M. A. Bruck, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39*, 1553-1564.
- <sup>82</sup> C. G. Kreiter, M. Kotzian, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 295-308.
- <sup>83</sup> W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2859-2861.
- <sup>84</sup> K. Krohn, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 788-805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 790-807.
- <sup>85</sup> M. F. Semmelhack, W. Seufert, L. Keller, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 183.
- <sup>86</sup> J. D. Dudones, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8037-8040.
- <sup>87</sup> S. G. Davies, T. Loveridge, M. F. C. C. Teixeira, J. M. Clough, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 3405-3412.
- <sup>88</sup> I. K. Sebhat, Y.-L. Tan, R. Wilhelm, A. J. P. White, D. J. Williams, D. A. Widdowson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6121-6134.

- 
- <sup>89</sup> S. Pache, C. Botuha, R. Franz, E. P. Kündig, J. Einhorn, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2436-2451.
- <sup>90</sup> S. E. Gibson, S. A. Saladin, S. Sur, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 2011-2012.
- <sup>91</sup> T. L. Hubler, T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 119-125.
- <sup>92</sup> D. Hübner, E. Lindner, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2574-2590.
- <sup>93</sup> G. Vordermaier, E. Lindner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1456-1463.
- <sup>94</sup> A. M. Zenouz, S. A. Fakhri, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 6-11.
- <sup>95</sup> a) I. Weidner, Diplomarbeit, Universität Hannover **1999**.; b) Homer J. Simpson, persönliche Mitteilung.
- <sup>96</sup> G. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *14*, 267-283.
- <sup>97</sup> D. Fenske, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 359-362.
- <sup>98</sup> A. R. Barron, S. W. Hall, A. H. Cowley, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1753-1754.
- <sup>99</sup> C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, D. G. van Derveer, B. A. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, *16*, 1665-1668.
- <sup>100</sup> K. Isleib, E. Priebe, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 3183-3189.
- <sup>101</sup> A. P. Stewart, S. Tripett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1263-1270.
- <sup>102</sup> H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener, K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 149-155.

- 
- <sup>103</sup> G. Vordermaier, G. Frey, H. Lesiecki, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 763-772.
- <sup>104</sup> I. I. Chervin, M. D. Isobaev, Yu. I. El'natanov, S. M. Shikhaliev, L. V. Bystrov, R. G. Kostyanovskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSR, Seriya Khimicheskaya*, **1981**, *8*, 1769-1776.
- <sup>105</sup> R. C. Nelson, J. B. Johnson, D. J. Congdon, J. H. Nedrelow, B. A. O'Brien, *Organometallics* **2001**, *20*, 1705-1708.
- <sup>106</sup> a) G. Schrader, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 471; b) G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1963**.
- <sup>107</sup> K. H. Büschel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1977**.
- <sup>108</sup> I. Stark, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, *3*, 96-106.
- <sup>109</sup> J. C. Holden: „Binary nerve gas production“, *Science* **1982**, *216*, 495.
- <sup>110</sup> *Comprehensive Natural Products Chemistry Vol.8* **1999**, 241.
- <sup>111</sup> a) S. Kitanaka, M. Takido, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 1292-1294; b) M. Yamato, K. Hashigaki, M. Ikeda, H. Ohtake, K. Tasaka, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 194-198.
- <sup>112</sup> a) B. Leuchs, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 1017; b) T. Kanda, S. Kato, T. Sugino, N. Kambe, A. Ogawa, N. Sonoda, *Synthesis* **1995**, 1102-1106; c) L. Ollero, L. Castedo, D. Dominguez, *Syn. Lett.* **1997**, 1047-1048; d) U. Usieli, S. Sarel, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1703-1708; e) D. Lurche, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1677-1694; f) D. Bailey, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 633; g) R. C. Larock, H. Song,

- 
- Synth. Commun.* **1989**, *19*, (9-10), 1463-1470; h) R. C. Larock, S. Varaprath, H. H. Lau, C. A. Fellows, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5274-5284.
- <sup>113</sup> J. W. Butcher, D. A. Claremon, *Synthesis* **1993**, *2*, 211-212.
- <sup>114</sup> K. Shishido, K. Hiroya, A. Yamashita, Y. Tokunaga, K. Fukumoto, *Heterocycles* **1990**, *30*, 253-256.
- <sup>115</sup> K. Kobayashi, A. Konishi, Y. Kanno, H. Suginome, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 111-115.
- <sup>116</sup> M. Bandyopadhyay, K. Datta, S. K. Gorai, D. Mal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3677-3680.
- <sup>117</sup> P. Bovicelli, P. Lupattelli, B. Crescenzi, A. Sanetti, R. Bernini, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14719-14728.
- <sup>118</sup> T. Kanda, S. Kato, T. Sugino, N. Kambe, A. Ogawa, N. Sonoda, *Synthesis* **1995**, 1102-1106.
- <sup>119</sup> Dongol, persönliche Mitteilung.
- <sup>120</sup> Modellberechnung mit Hilfe des Programmes: ACD/3D, Version 4/52, April 2000.
- <sup>121</sup> J. F. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3390-3395.
- <sup>122</sup> a) E. White, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4241-4244; b) S. C. Datta, R. W. Franck, R. Tripathy, G. J. Quigley, L. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8472-8478.
- <sup>123</sup> S. Rajeswari, R. J. Jones, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5099-5102.

- 
- <sup>124</sup> a) G. E. Gutowski, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *37*, 3433-3436; b) M. Yoshida, K. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2566-2572; c) J. M. Saad, Y. Hui, J. K. Rupprecht, J. E. Anderson, J. F. Kozlowski, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2751-2756.
- <sup>125</sup> a) H.-S. Dang, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* **1992**, *7*, 1095-1101; b) M. H. Rabinowitz, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6081-6084; c) A. M. Thompson, J. W. Blunt, H. G. Murray, N. B. Perry, L. K. Pannell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1992**, *11*, 1335-1342.
- <sup>126</sup> a) J. R. Hwu, D. A. Anderson, N. Wang, M. M. Buchner, P. Gani, S.-C. Tsay, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1667-1671; b) U. H. Brinker, K. Gomann, R. Zorn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 893-894; c) A. C. Gyorkos, J. K. Stille, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8465-8472.
- <sup>127</sup> M. Azadi-Ardakani, T. W. Wallace, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5939-5952.
- <sup>128</sup> Chem3D Pro, Version 5.0a37, **1999**, CambridgeSoft Corporation.
- <sup>129</sup> a) A. J. Boulton, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2549-2553; b) B. M. Trost, W. B. Herdle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1988-1990; c) G. Kaupp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 182-204; d) L. Lombardo, D. Wege, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3945-3952; e) M. N. Paddon-Row, B. V. Lap, H. K. Patney, R. N. Warrener, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1493-1503; f) J. W. Barton, V. D. Lee, M. K. Shepherd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1985**, 1407-1412.
- <sup>130</sup> M. Slany, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, *12*, 1262-1266.
- <sup>131</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672-673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644-645.
- <sup>132</sup> J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402-409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333-340.

- 
- <sup>133</sup> R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.
- <sup>134</sup> L. Song, A. M. Arif, P. J. Stang, *Organometallics* **1990**, *9*, 2792-2797.
- <sup>135</sup> S. L. Baysdon, M. S. South, S. Iyer, J. P. Leeds, L. S. Liebeskind, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5839-5853.
- <sup>136</sup> R. V. Stevens, G. S. Bisacchi, *Tetrahedron* **1982**, *47*, 2393.
- <sup>137</sup> J. W. Kang, S. McVey, P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3189.
- <sup>138</sup> a) S. South, S. L. Baysdon, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4181; b) L. F. Jewell, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 305-319.
- <sup>139</sup> J. Yin, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5726-5727.
- <sup>140</sup> M. A. Huffman, L. S. Liebeskind, W. T. Pennington, *Organometallics* **1992**, *11*, 255-266.
- <sup>141</sup> S. L. Baysdon, L. S. Liebeskind, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C73.
- <sup>142</sup> A. Kakoschke, Dissertation, Universität Hannover **2000**.
- <sup>143</sup> N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- <sup>144</sup> A. Kakoschke, persönliche Mitteilung.
- <sup>145</sup> R. G. W. Norrish, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 1521-1528.
- <sup>146</sup> J. N. Pitts, Jr., J. K. S. Wan, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, S. Patai, Ed., Wiley, New York **1966**, 823-916.
- <sup>147</sup> J. S. Swenton, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 217-226.

- 
- 148 J. M. Coxon, B. Halton, *Organic Photochemistry*, Cambridge Chemistry Press, London **1974**, 58-78.
- 149 T. Paul, M. A. Hassan, H.-G. Korth, R. Sustmann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6835-6848.
- 150 J. C. Netto-Ferreira, V. Wintgens, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6851-6854.
- 151 G. Quinkert, W.-W. Wiersdorf, M. Finke, K. Opitz, F.-G. von der Haar, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2302-2325.
- 152 D. Leinweber, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- 153 K. Krohn, H. Rieger, E. Broser, P. Schiess, S. Chen, T. Strubin, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 943-948.
- 154 T. N. Van, B. Kesteleyn, N. De Kimpe, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4213-4219.
- 155 B. Lipshutz, S. Kim, P. Mollard, K. L. Stevens, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1241-1253.
- 156 P. Yates, L. Kilmurry, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1739-1742.
- 157 a) P. Yates, R. O. Loutfy, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 209-216; b) W.-D. Stohrer, P. Jakobs, K. H. Kaiser, G. Wiech, G. Quinkert, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *46*, 181; c) M. C. Pirrung, V. K. Chang, C. V. De Amicis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5824-5831.
- 158 P. Yates, L. Kilmurry, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1563-1564; b) R. S. Grewal, D. J. Burnell. P. Yates, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 759-760; c) K. Switlak, D. He, P. Yates, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2579-2580.

- 
- <sup>159</sup> M. C. Pirrung, P. M. Kenney, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2335-2336.
- <sup>160</sup> S. W. Jones, F. Scheinmann, B. J. Wakefield, D. Middlemiss, R. F. Newton, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1986**, 1260-1261.
- <sup>161</sup> C. Clausen, I. Weidner, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3799-3806.
- <sup>162</sup> Berechnungsprogramm: Maestro, Version 2.0.004, Schrodinger Inc. 1999-2000.
- <sup>163</sup> The Merck Index; 10 ed.; M. Windholz, S. Budavari, R. F. Blumetti, E. S. Otterbein, Ed.; Merck & Co., Inc.: Rahway NJ, **1983**.
- <sup>164</sup> W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- <sup>165</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart **1983**, 52.
- <sup>166</sup> E. P. Kündig, persönliche Mitteilung.