

**Photochemische Reaktionen von
1,3,5,7-Cyclooctatetraen und 1,3,5-Cyclooctatrien mit Alkinen
in der Ligandensphäre von Chrom**

Vom Fachbereich der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
»Doktor der Naturwissenschaften«
genehmigte Dissertation

(D386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Veit Bolik

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. C. G. Kreiter

Kaiserslautern 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

16. Juli 1999

Dekan:

Prof Dr.-Ing. S. Ernst

Prüfungskommission:

Vorsitzender:

Prof Dr.-Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. C. G. Kreiter

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Januar 1997 und Juli 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter

drücke ich meinen tiefsten Dank für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis aus, sowie für seine wertvollen Anregungen und sein wohlwollendes Interesse und Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Auch danke ich ihm für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung meiner Arbeit.

Christine

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Präparative Ergebnisse.....	6
2.1.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) mit Alkinen (a).....	6
2.1.1.	Überblick.....	6
2.1.2.	Reaktionen mit Diphenylethin (5) und 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6).....	8
2.1.3.	Reaktionen mit Trimethylsilylethin (7) und 3,3-Dimethyl-1-butin (8).....	9
2.1.4.	Reaktivität mit 2-Butin (9) und 3-Hexin (10).....	10
2.2.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) mit Alkinen (b).....	12
2.2.1.	Überblick.....	12
2.2.2.	Reaktionen mit Diphenylethin (5) und 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6).....	13
2.2.3.	Reaktionen mit Trimethylsilylethin (7) und 3,3-Dimethyl-1-butin (8).....	14
2.2.4.	Reaktionen mit 2-Butin (9).....	15
2.3.	Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) mit Cyclooctatrien.....	16
2.4.	Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) mit Cycloheptatrien.....	17
2.5.	Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB) mit Cobaltocen.....	18
3.	Spektroskopie.....	20
3.1.	IR-Spektroskopie.....	20
3.1.1.	Tricarbonyl-chrom(0)-Komplexe.....	20

3.1.2.	Tetracarbonyl-chrom(0)-Komplexe.....	21
3.2.	Protonenresonanzspektroskopie.....	22
3.2.1.	Tricarbonylkomplexe und freie Kohlenwasserstoffe.....	23
3.2.1.1.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (6aAk).....	23
3.2.1.2.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (5aAk).....	25
3.2.1.3.	7,8-Diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (5aA).....	27
3.2.1.4.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (6bAk).....	29
3.2.1.5.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (5bAk).....	31
3.2.1.6.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo- [6.4.2.1 ^{2,7} .0 ^{9,12}]pentadeca-3,5,13-trien)chrom(0) (4c).....	33
3.2.2.	Tetracarbonylkomplexe und Kohlenwasserstoffe vom Typ aB und aC	36
3.2.2.1.	Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (7aBk).....	36
3.2.2.2.	6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB).....	39
3.2.2.3.	Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyl- tricyclo[6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (9aCk).....	41
3.2.2.4.	3,4,9,10-Tetramethyl- tricyclo[6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (9aC).....	44
3.2.3.	Unkomplexierte Kohlenwasserstoffe vom Typ bB und bC	47
3.2.3.1.	6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]dodeca-6,9-dien (7bB).....	47
3.2.3.2.	3,4,9,10-Tetramethyl- tricyclo[6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (9bC).....	49
3.2.4.	(η^5 -Cyclopentadienyl){ $\eta^{2:2}$ -1,9-bis(trimethylsilyl)- tetracyclo[8.2.0 ^{4,7} .0 ^{6,10}]dodeca-2,8,11-trien}cobalt (7d).....	52

3.3.	^{13}C-NMR-Spektroskopie.....	55
3.3.1.	Tricarbonylkomplexe und freie Kohlenwasserstoffe.....	56
3.3.1.1.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (6aAk).....	56
3.3.1.2.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (5aAk).....	58
3.3.1.3.	7,8-Diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (5aA).....	59
3.3.1.4.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (6bAk).....	61
3.3.1.5.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenyl- bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (5bAk).....	62
3.3.1.6.	Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo- [6.4.2.1 ^{2,7} .0 ^{9,12}]pentadeca-3,5,13-trien)chrom(0) (4c).....	63
3.3.2.	Tetracarbonylkomplexe und Kohlenwasserstoffe vom Typ aB und aC	66
3.3.2.1.	Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (7aBk).....	66
3.3.2.2.	6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB).....	68
3.3.2.3	Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyltricyclo- [6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (9aCk).....	70
3.3.2.4.	3,4,9,10-Tetramethyltricyclo- [6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (9aC).....	73
3.3.3.	Kohlenwasserstoffe vom Typ bB und bC	75
3.3.3.1.	6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0 ^{4,8} .0 ^{5,12}]- dodeca-6,9-dien (7bB).....	75
3.3.3.2.	3,4,9,10-Tetramethyltricyclo- [6.2.2.0 ^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (9bC).....	77
3.3.4.	(η^5 -Cyclopentadienyl){ $\eta^{2:2}$ -1,9-bis(trimethylsilyl)- tetracyclo[8.2.0 ^{4,7} .0 ^{6,10}]dodeca-2,8,11-trien}cobalt (7d).....	78

4.	Röntgenografische Kristall- und Molekülstruktur- untersuchung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB).....	81
5.	Diskussion.....	85
5.1.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5,7cyclooctatetraen)chrom(0) mit Alkinen (a).....	85
5.1.1.	Mechanismus der metallvermittelten Reaktionen.....	85
5.1.2.	Stabilitätseigenschaften der synthetisierten Komplexe.....	94
5.2.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) mit Alkinen (b).....	95
5.3.	Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) mit Cyclooctatrien.....	96
5.4.	Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB) mit Cobaltocen.....	98
6.	Experimenteller Teil.....	100
6.1.	Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte.....	100
6.2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	102
6.3.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5,7cyclooctatetraen)chrom(0) (1) mit Alkinen.....	102
6.3.1.	Diphenylethin (5).....	103
6.3.2.	1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6).....	105
6.3.3.	Trimethylsilylethin (7).....	107
6.3.3.1.	Komplex 7aBk.....	107
6.3.3.2.	Kohlenwasserstoff 7aB.....	110
6.3.4.	3,3-Dimethyl-1-butin (8).....	111
6.3.5.	2-Butin (9).....	115
6.3.6.	3-Hexin (10).....	120

6.4.	Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) (2) mit Alkinen.....	124
6.4.1.	Diphenylethin (5).....	124
6.4.2.	1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6).....	126
6.4.3.	Trimethylsilylethin (7).....	128
6.4.4.	3,3-Dimethyl-1-butin (8).....	129
6.4.5.	2-Butin (9).....	131
6.4.5.1.	Säulenchromatografische Aufarbeitung.....	131
6.4.5.2.	Aufarbeitung an der HPLC.....	133
6.5.	Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- (η^6-1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) (2) mit Cycloheptatrien (11).....	135
6.6.	Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6-1,3,5-cyclo- heptatrien)chrom(0) (3) in Gegenwart von Cyclooctatrien (4).....	135
6.7.	Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo- [9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB) mit Cobaltocen (13).....	137
7.	Zusammenfassung.....	140
8.	Literaturverzeichnis.....	145
9.	Anhang:	
	Daten zur Röntgenspektroskopischen	
	Untersuchung von 7aB.....	148

1. Einleitung und Problemstellung

Durch die Berichte von Pettit und Mitarbeitern 1974 über die photochemisch induzierte metallvermittelte Cycloaddition zwischen Tricarbonyl(η^4 -cycloheptatrien)eisen(0) und elektronenarmen Alkinen [1], sind C-C-Verknüpfungsreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallen in das Interesse der metallorganischen Chemie gerückt.

Von der ersten durch Chrom vermittelten Cycloaddition wurde 1978 von Kreiter und Mitarbeitern berichtet [2]. Bei der photochemisch induzierten Reaktion von Tricarbonyl-(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) (**3**) mit 1,3-Dienen entstehen über eine [6+4]-Cycloaddition Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7-trien)chrom(0)-Komplexe.

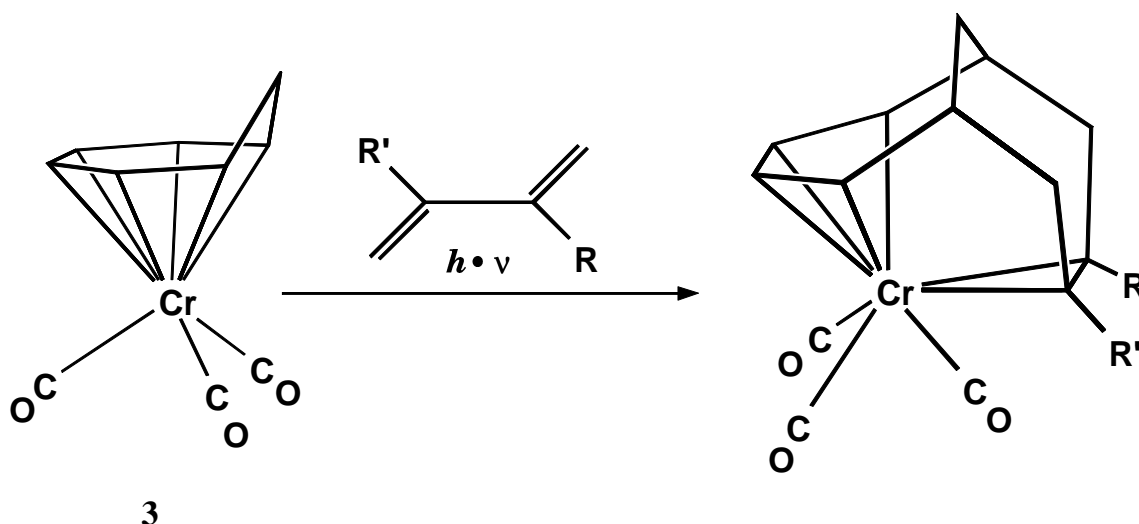


Abb. 1.1. Photochemische Reaktionen von **3** mit Dienen.

Seitdem ist die präparative Bedeutung von Tricarbonylchrom-Komplexen sowohl in der metallorganischen, als auch in der organischen Chemie stetig gewachsen. Viele polycyclische Kohlenwasserstoffe, die auf herkömmlichem organischem Weg nur schwer oder nicht zugänglich sind, können in einfachen metallvermittelten Reaktionen mit hohen Ausbeuten hergestellt werden [3].

In diesem Zusammenhang wurde von Kreiter und Mitarbeitern das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) gegenüber acyclischen und cyclischen Dienen unter photochemischen Bedingungen untersucht [2, 4, 5, 6]. Studiert wurde hierbei auch die Reaktivität von Fulvenen mit **3** [7, 8]. Die photochemischen Reaktionen zwischen Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptfulven)chrom(0) mit konjugierten Dienen lieferten teilweise

isolierbare Zwischenstufen, die Rückschlüsse auf den Mechanismus der Cycloadditionen zulassen [9, 10].

Rigby und Mitarbeiter untersuchten die Selektivität und die synthetischen Möglichkeiten der thermischen und photochemischen Cycloadditionsreaktionen von Tricarbonyl-(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) mit Alkenen, Alkinen und Dienen [11, 12]. Bei geeigneter Reaktionsführung entstehen als Produkte unkomplexierte, substituierte Kohlenwasserstoffe, die als Grundkörper Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien, Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien und Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien enthalten.

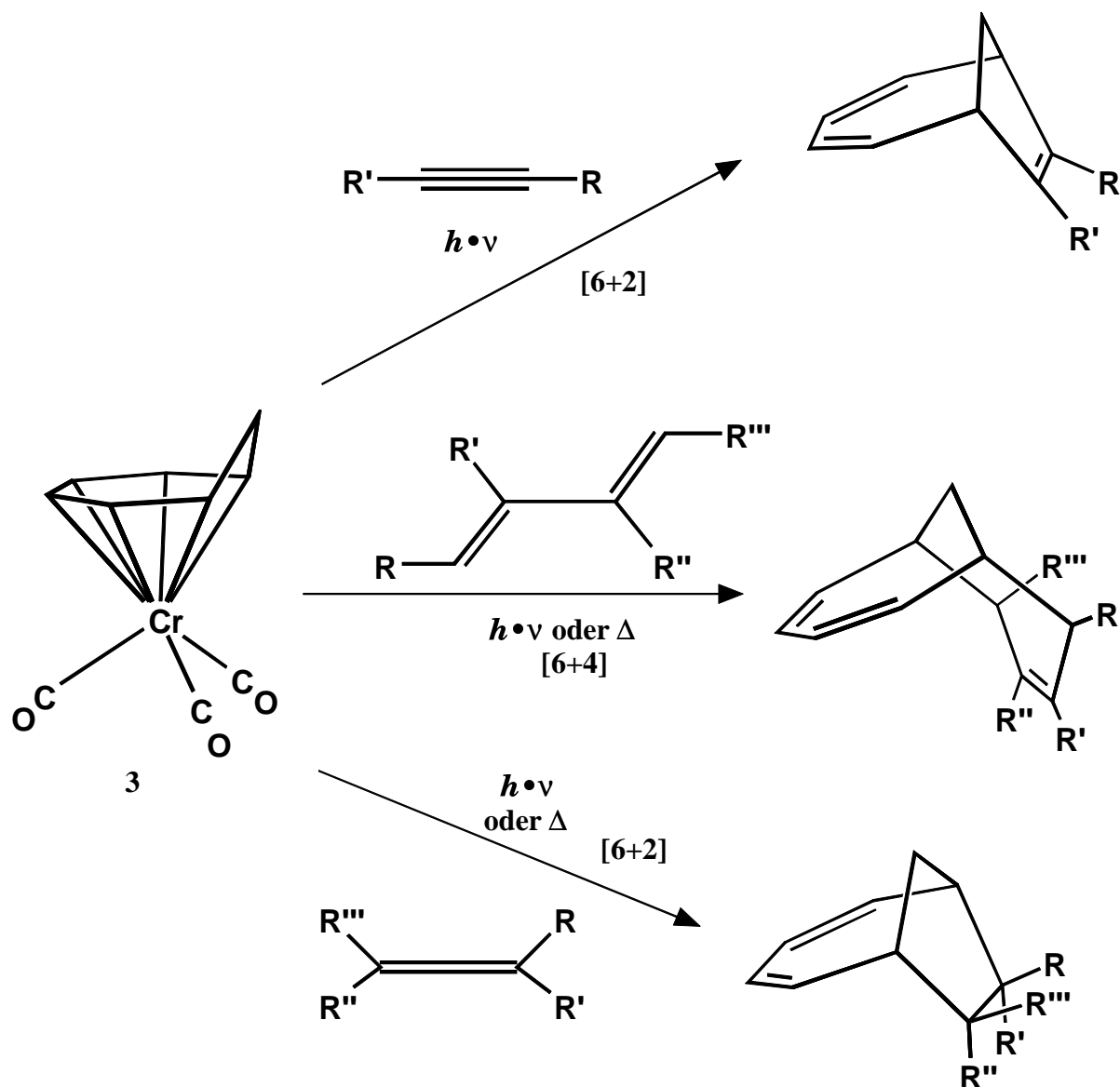


Abb. 1.2. Reaktionsprodukte der Umsetzungen von **3** mit Olefinen.

Als Cyclo trien-Liganden sind auch Heterocyclen wie Tropon, Azepin und Thiapin-1,1-dioxid für [6+2]- und [6+4]-Cycloadditionen geeignet [11f-g, 13]. Die entstehenden Produkte haben analoge Grundgerüste wie bei den Umsetzungen mit **3**. Mit sterisch aufwendig substituierten Alkinen wurden Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien)chrom(0)-Komplexe durch [6+2]-Cycloadditionen [12], mit räumlich weniger anspruchsvollen Alkinen, andere kompliziertere Ringsysteme erhalten. Sheridan berichtete 1996 erstmals über Tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-diene als Produkte einer Tandem-[5+2]-*homo*-[5+2]-Cycloaddition von 2-Butin und 3-Hexin an Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)(triphenylstannyl)chrom(0) [14]. Rigby und Sheridan berichten beide noch im gleichen Jahr von der Synthese von Tetracyclen mit dem Tetracyclo[8.1.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,8-dien-Grundgerüst durch Tandem-[6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloaddition von Alkinen an Tricarbonyl-(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) [15, 16].

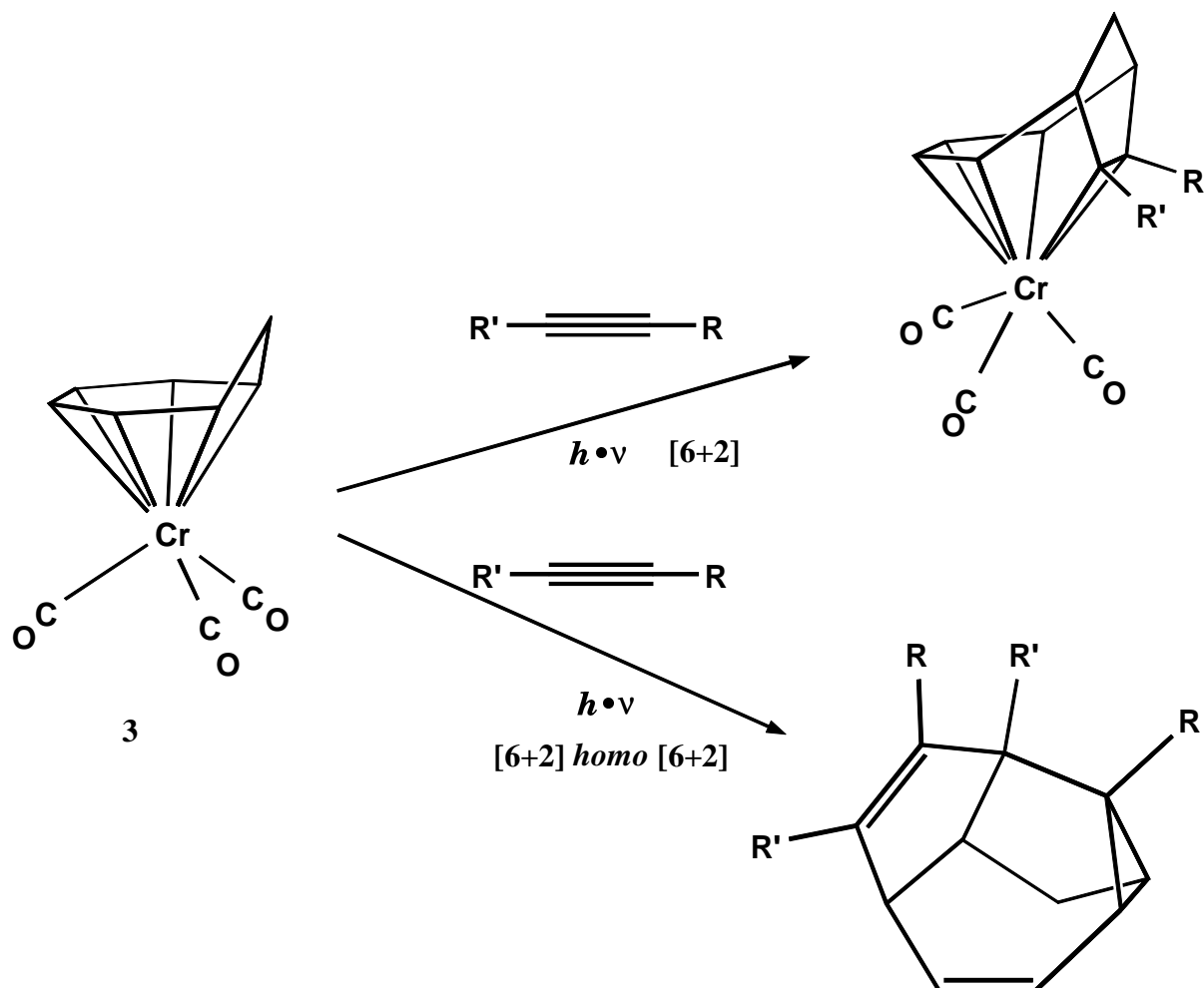


Abb. 1.3. Produkte der photochemischen [6+2]-Cycloaddition und Tandem [6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloaddition von Alkinen an **3**.

Rigby führte diese Untersuchungen auch an Tricarbonyl(η^6 -thiopin-1,1-dioxid)chrom(0) und mit Trimethylsilylethin an Tricarbonyl(η^6 -cyclooctatrien)chrom(0) durch. Nach seinen Beobachtungen gelingt nur mit endständigen Alkinen die Bildung dieser Tetracyclen, während Sheridan deren Synthese auch mit beidseitig substituierten Alkinen gelang. Werden Komplexe vom Typ Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.1]nonatrien)chrom(0) als Ausgangsmaterial verwendet, können mit verschiedenen Alkinen ebenfalls Tetracyclen erhalten werden. Sowohl Rigby als auch Sheridan konnten jedoch keine Komplexe der Tetracyclen isolieren. Bei früheren Untersuchungen der photochemischen Reaktionen von Tricarbonyl(η^4 -cycloheptatrien)eisen(0) mit elektronenarmen Alkinen durch M. Green wurde bereits 1975 die Bildung von Tetracyclo[8.1.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,8-dien festgestellt. M. Green gelang hierbei aus der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^4 -cycloheptatrien)eisen(0) mit Hexafluor-2-butin die Isolierung des Tricarbonyl($\eta^{2:2}$ -tetra-4,5,6,11-trifluormethyltetracyclo-[8.1.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,8-dien)eisen(0)-Komplexes [17].

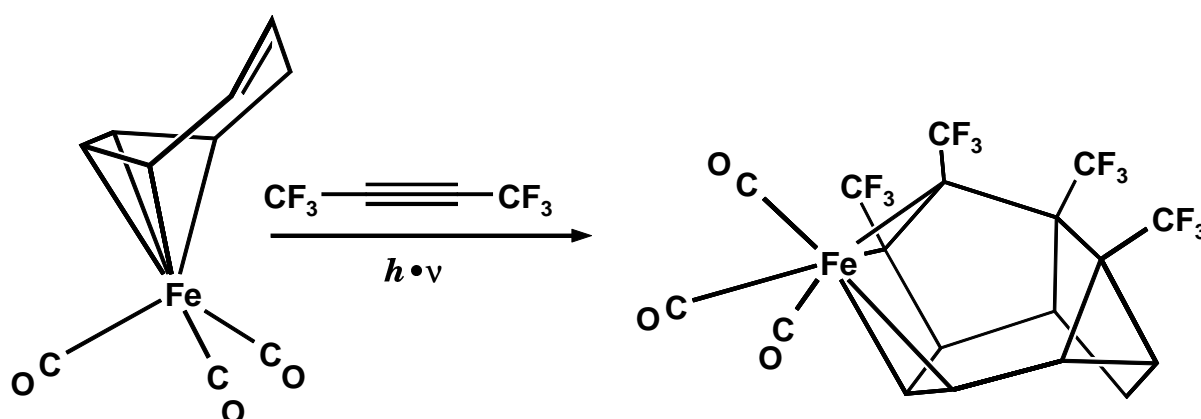


Abb. 1.4. Darstellung von Tricarbonyl($\eta^{2:2}$ -tetra-4,5,6,11-trifluormethyltetracyclo-[8.1.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,8-dien)eisen(0).

Bei den Versuchen, die Cycloadditionsreaktionen auf Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) (**1**) zu übertragen, ist es bisher gelungen durch [6+2]-Cycloaddition mit Dienen Tricarbonylchromkomplexe mit Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-Liganden zu erhalten. Nur mit 1,3-Butadien konnte auch das Addukt einer [6+4]-Cycloaddition isoliert werden [18]. Die Übertragung gelingt auch auf Reaktionen mit Pentafulvenen [19]. Über Reaktionen von **1** mit Alkinen wird bisher nur von Rigby berichtet.

Er beschreibt die Darstellung des freien 7,8-Bis(methoxycarbonyl)bicyclo[4.2.2]nona-2,4,7-trien durch die photochemische Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester [20].

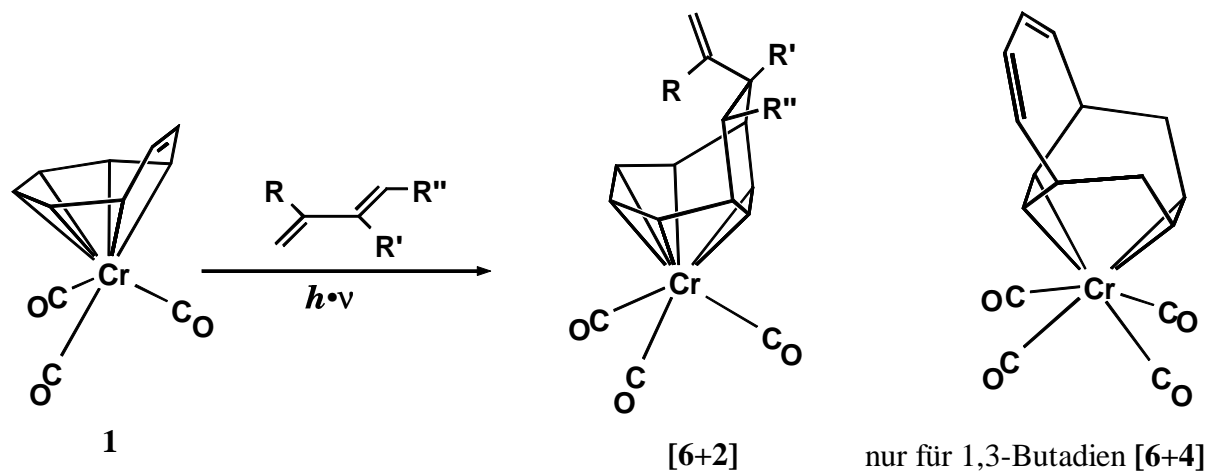


Abb. 1.5. Photochemische Umsetzungen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)-chrom(0) (**1**) mit Dienen.

Da über Reaktionen von **1** mit Alkinen bisher kaum berichtet wurde, eröffnet sich vor diesem Hintergrund die Fragestellung, inwieweit der bisherige Kenntnisstand metallvermittelter Cycloadditionen auf Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) und auf Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) übertragen und erweitert werden kann. Hierbei soll das Augenmerk auf die Produkte der photochemischen Reaktionen dieser beiden Chromkomplexe mit unterschiedlich substituierten Alkinen gerichtet werden. Das Interesse wird insbesondere auf die Einflüsse des Substitutionsmusters der Alkine (endständige und beidseitig substituierte Alkine; symmetrisch sowie unsymmetrisch) auf das Produktbild gerichtet. Es soll weiterhin überprüft werden, ob neben der direkten photochemischen Reaktionsführung auch die thermische über einen photochemisch erzeugten Solvens-Komplex möglich ist.

2. Präparative Ergebnisse

2.1. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)-chrom(0) mit Alkinen (a)

2.1.1. Überblick

Zu der dunkelroten Lösung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) (**1**) in Diethylether werden jeweils im fünffach molaren Überschuss Diphenylethin (**5**), 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**), Trimethylsilylethin (**7**), 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**), 2-Butin (**9**) und 3-Hexin (**10**) gegeben. Während der 30- bis 60-minütigen Bestrahlung ist ein Farbänderung nach hellrot bei **5** und **6** und nach gelb bzw. goldgelb bei **7**, **8** und **9**, **10** festzustellen.

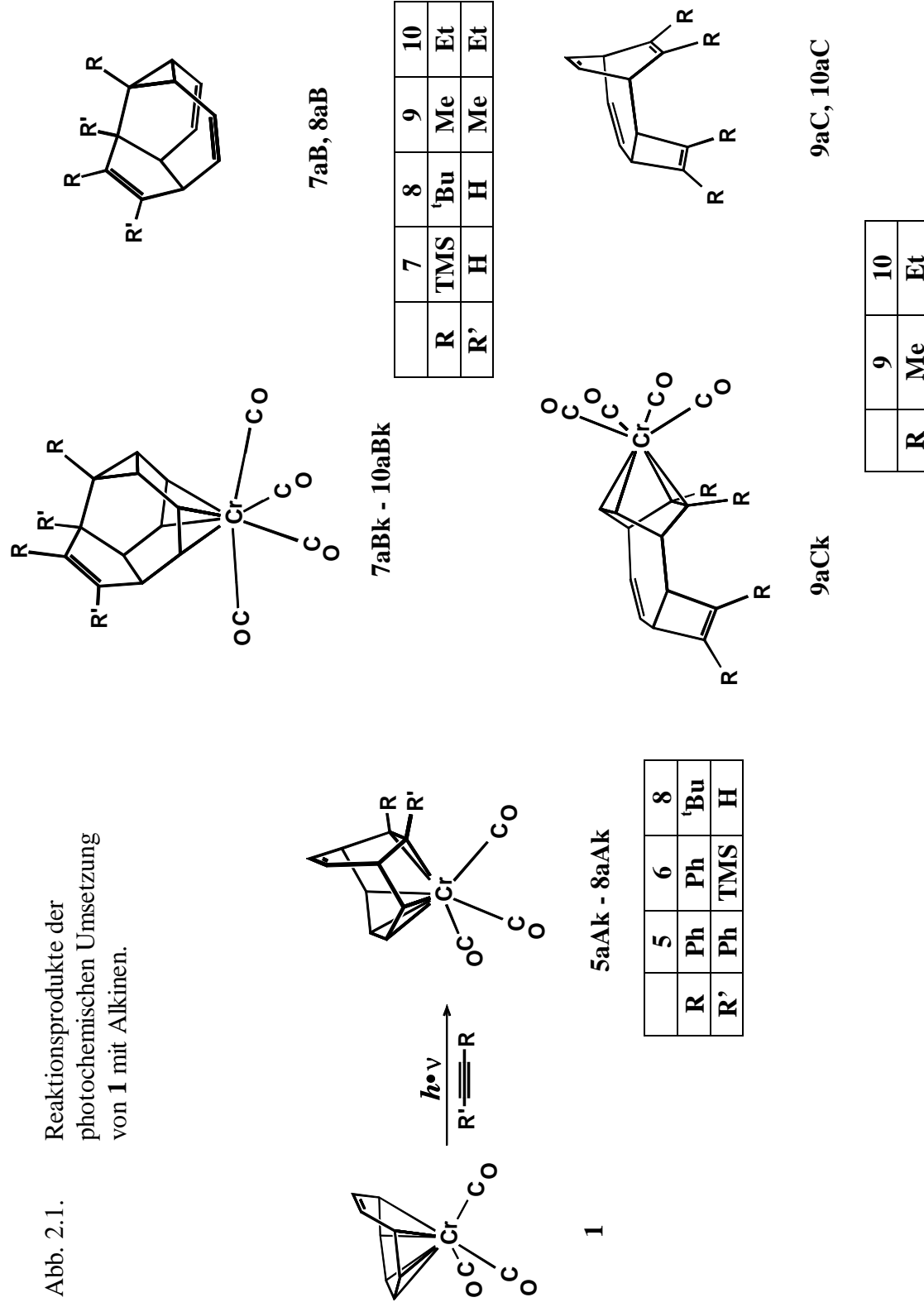
Bei den Reaktionen werden je nach Reaktant drei Typen von Produkten mit folgenden Grundstrukturen gebildet:

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**aAk**)
- Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**aBk**)
- Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -tricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (**aCk**)

Der Komplextyp **aAk** entsteht durch [6+2]-Cycloaddition der Alkine an den chromkoordinierten Cyclooctatetraen-Liganden. Typ **aBk** und **aCk** sind das Produkt zweier nacheinander ablaufender Cycloadditionen. Bei **aBk** findet eine [6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloaddition mit gleichzeitiger Dreiringbildung, bei **aCk** nacheinander eine [6+2]- und eine [2+2]-Cycloaddition statt. Die resultierenden Kohlenwasserstoffe bleiben am Chrom koordiniert.

Zusätzlich zu den photochemischen Umsetzungen wurde auch versucht, einen reaktiven Solvenskomplex von **1** auf thermischem Wege mit den Alkinen zur Reaktion zu bringen. Hierzu wird **1** in THF bei 203 K bestrahlt, um ein CO gegen ein THF Molekül zu ersetzen. Im IR-Spektrum kann die Bildung eines THF-Komplexes jedoch nicht beobachtet werden. Auch eine Variation der Temperatur führt zu keinem Ergebnis. Lediglich die Zersetzung von **1** ist festzustellen.

Abb. 2.1. Reaktionsprodukte der photochemischen Umsetzung von **1** mit Alkinen.

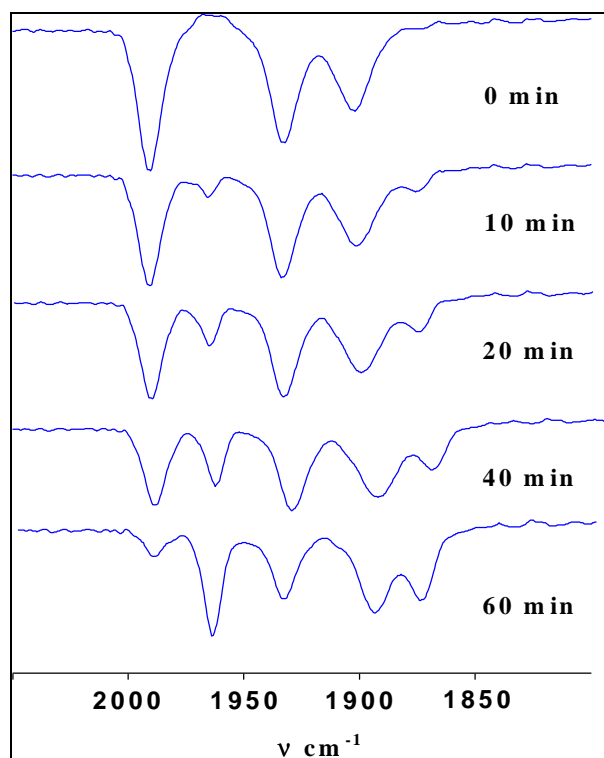


Im Weiteren werden alle Umsetzungen von **1** mit Alkinen und die daraus folgenden Addukte erläutert. Die photochemischen Reaktionen mit den Alkinen Acetylen, Acetylen-dicarbonsäuredimethylester, Bistrimethylsilylethin und 1,4-Dichlor-2-butin führten zu keinem Ergebnis.

2.1.2. Reaktionen mit Diphenylethin (**5**) und 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**)

Bei der Bestrahlung ist bereits 10 Minuten nach der Zugabe der Alkine **5** bzw. **6** im IR-Spektrum ein Intensitätsverlust der ν -CO Banden des Eduktes **1** bei 1990, 1932 und 1902 cm^{-1} erkennbar. Bei der Reaktion mit **5** entstehen bei 1972 cm^{-1} und 1874 cm^{-1} zwei neue Banden. Zwei weitere neu entstehende Banden bei 1935 cm^{-1} und 1905 cm^{-1} sind von den Eduktbanden 1932 cm^{-1} und 1902 cm^{-1} überlagert. Es entsteht so der Eindruck, dass diese Eduktbanden bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme scheinbar zu größeren Wellenzahlen verschoben werden. Für **6** bilden sich drei neue Banden bei 1965 cm^{-1} , 1875 cm^{-1} und bei 1898 cm^{-1} . Letztere ist anfänglich von der Eduktbande bei 1902 cm^{-1} überlagert. (Abb. 2.2.)

Abb. 2.2.
IR-Reaktionskontrolle der
photochemischen Umsetzung
von **1** mit **6**.



Durch die säulenchromatografische Aufarbeitung wird jeweils ein hellroter Komplex isoliert, der mittels IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als vom Typ **aAk** charakterisiert wird.

Die entstandenen 1:1-Cycloaddukte sind für Alkin **5** bzw. **6**:

- **5** → Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**5aAk**),
- **6** → Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**6aAk**).

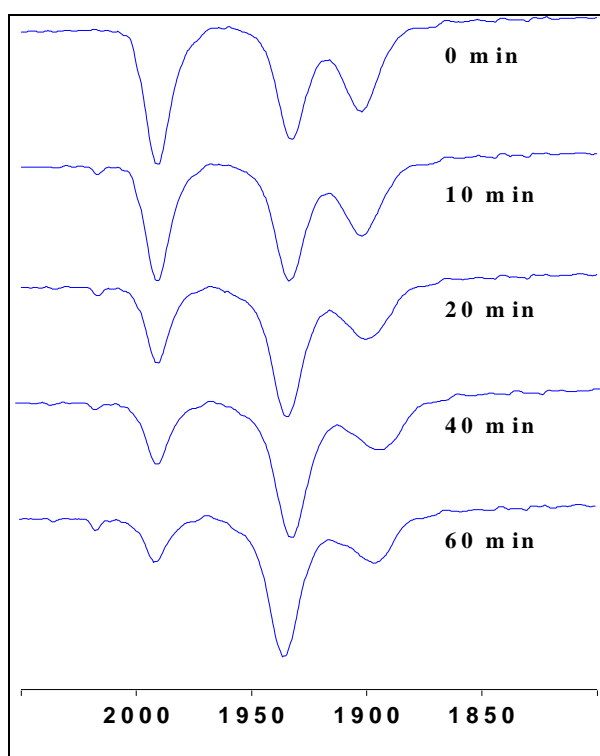
Beide Produkte sind luft- und hydrolyseempfindlich und nur bei 233 K längere Zeit lagerbar.

2.1.3. Reaktionen mit Trimethylsilylethin (7) und 3,3-Dimethyl-1-butin (8)

Bei der IR-Reaktionskontrolle kann 15 Minuten nach Beginn der Bestrahlung mit den Reaktanten eine Abnahme der beiden äußeren ν -CO Banden von **1** beobachtet werden. Die mittlere Bande (1932 cm^{-1}) wächst hingegen scheinbar bei gleichzeitiger Verschiebung zu größeren Wellenzahlen (1935 cm^{-1}). Dies lässt darauf schließen, dass sich eine neu entstehende Bande mit der abnehmenden Eduktbande überlagert. Die Eduktbande bei 1902 cm^{-1} wird entsprechend intensitätsschwächer und gleichzeitig zu kleineren Wellenzahlen verschoben. (Abb. 2.3.)

Abb. 2.3.

IR-Reaktionskontrolle der photochemischen Umsetzung von **1** mit **7**.



Bei der säulenchromatografischen Aufarbeitung der Reaktionsgemische werden jeweils gelbe Fraktionen, bestehend aus den Produktkomplexen des Typs **aBk** und den freien Kohlenwasserstoffen **aB**, isoliert. Die Charakterisierung erfolgt durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die jeweils erhaltenen 2:1-Cycloaddukte sind für Alkin **7** und **8**:

- **7** → Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**7aBk**)
6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**),
- **8** → Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(*tert*-butyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**8aBk**)
6,12-Bis(*tert*-butyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**8aB**).

Die Komplexe sind luftempfindlich und thermolabil. Sie sind nicht analysenrein isolierbar (vgl. 6.3.3.). Zur Unterstützung der Bildung des Tetracarbonylkomplexes wird CO nach der Bestrahlung in die Reaktionslösung eingeleitet. Die Stabilisierung des Komplexes bzw. eine Ausbeuteverbesserung gelingt auf diese Weise jedoch nicht. Die Bestrahlung in Pentan statt in Ether führt unter gleichen Bedingungen zu denselben Ergebnissen, wobei sich die Reaktionszeit ungefähr verdoppelt. Die Liganden können durch die Ablösung von Chrom mittels $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ analysenrein dargestellt werden. Sie sind bei Raumtemperatur längere Zeit lagerbar und offensichtlich wenig empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Für die Reaktion mit 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**) wird bei der säulenchromatografischen Aufarbeitung der hellrote Komplex Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-*tert*-butylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen) (**8aAk**) vom Typ **aAk** als Nebenprodukt in geringen Mengen isoliert. Die Identifikation erfolgt durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie.

2.1.4. Reaktivität mit 2-Butin (**9**) und 3-Hexin (**10**)

Die Änderung der $\nu\text{-CO}$ Banden während der Reaktion von **1** mit 2-Butin (**9**) bzw. 3-Hexin (**10**) entsprechen den unter 2.1.3. beschriebenen Beobachtungen. Die Aufarbeitung der

Reaktionsgemische an einer mit Aluminiumoxid beschickten Säule liefert jeweils ein Haupt- und ein Nebenprodukt; beide sind 2:1-Addukte.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Hauptprodukte ergibt, dass es sich um die dekomplexierten Kohlenwasserstoffe **9aC** und **10aC** der entsprechenden Komplexe vom Typ **aCk** handelt. Nur für die Umsetzung mit 2-Butin kann der Komplex **9aCk** im Gemisch mit dem freien Tricyclus beobachtet werden. Mit den Alkinen **9** und **10** entstehen somit folgende Produkte:

- **9** → Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (**9aCk**),
3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (**9aC**)
- **10** → 3,4,9,10-Tetraethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**10aC**).

Der Komplex **9aCk** ist nicht analysenrein isolierbar, er zersetzt sich auf der Säule und ist luft- und hydrolyseempfindlich sowie thermolabil. Die dekomplexierten Kohlenwasserstoffe sind gelbliche, mäßig luftempfindliche Öle, die nur gekühlt längere Zeit haltbar sind.

Die Nebenprodukte der Reaktionen werden als Komplexe des Typs **aBk** identifiziert.

- **9** → Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -5,6,7,12-tetramethyltetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**9aBk**)
- **10** → Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -5,6,7,12-tetraethyltetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**10aBk**)

Beide Komplexe sind gelbe, feine, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver, die nur gekühlt über längere Zeit stabil sind.

Um die Ausbeute an Komplexen des Types **aBk** zu steigern, wird der Überschuss an den Alkinen **9** und **10** variiert. Eine signifikante Einflussnahme auf die Reaktion ist aber nicht feststellbar.

2.2. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)-chrom(0) mit Alkinen (b)

2.2.1. Überblick

Zu der roten Lösung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) (**2**) in Diethylether werden jeweils in fünffach molarem Überschuss Diphenylethin (**5**), 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**), Trimethylsilylethin (**7**), 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**) und 2-Butin (**9**) gegeben. Während der 30- bis 60-minütigen Bestrahlung ist bei **5** und **6** eine Farbänderung zu hellrot und bei **7**, **8** und **9** zu gelb bzw. goldgelb festzustellen.

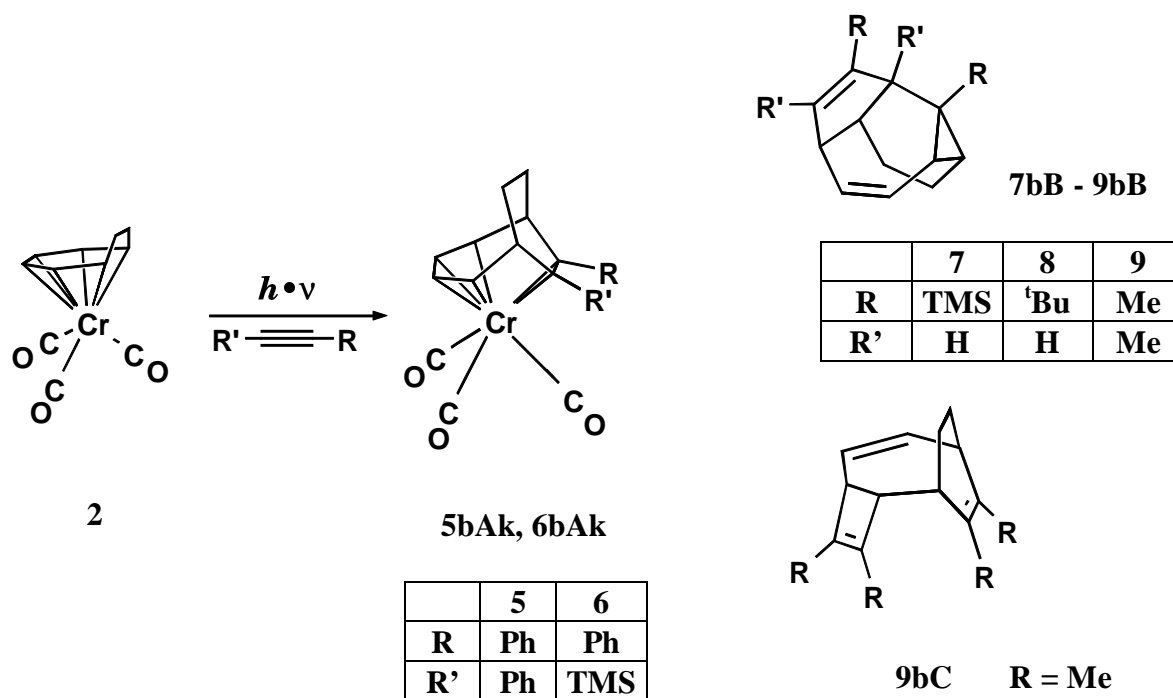
Je nach Reaktant werden drei Typen von Reaktionsprodukten mit folgenden Grundstrukturen gebildet:

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**bAk**)
- Tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**bB**)
- Tricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (**bC**)

Wie aus den Grundkörpern und der Übersicht (Abbildung 2.4.) zu ersehen ist, wird nur bei der [6+2]-Cycloaddition am chromkomplexierten Cyclooctatrien ein Komplex vom Typ **bAk** erhalten. Die Kohlenwasserstoffe **bB** und **bC** resultieren durch Dekomplexierung nach Tandemcycloadditionen zweier Alkine an den Cyclooctatrien-Liganden. Die IR-Spektren der entsprechenden Fraktionen der chromatografischen Aufarbeitung zeigen keine Banden im ν -CO Bereich.

Für den Ausgangskomplex **2** wird auch untersucht, ob eine thermische Reaktionsführung über einen THF-Komplex möglich ist. Wie auch bei **1** kann im IR-Spektrum jedoch nicht die Entstehung eines THF-Komplexes, sondern nur die langsame Zersetzung von **2** beobachtet werden.

Im Weiteren werden alle Umsetzungen von **2** mit Alkinen und die daraus folgenden Addukte erläutert. Die photochemischen Umsetzungen mit Acetylen und Bistrimethylsilylethin führten zu keinem Ergebnis.

Abb. 2.4. Reaktionsprodukte der photochemischen Umsetzung von **2** mit Alkinen.

2.2.2. Reaktionen mit Diphenylethin (**5**) und 1-Phenyl-2-trimetylsilylethin (**6**)

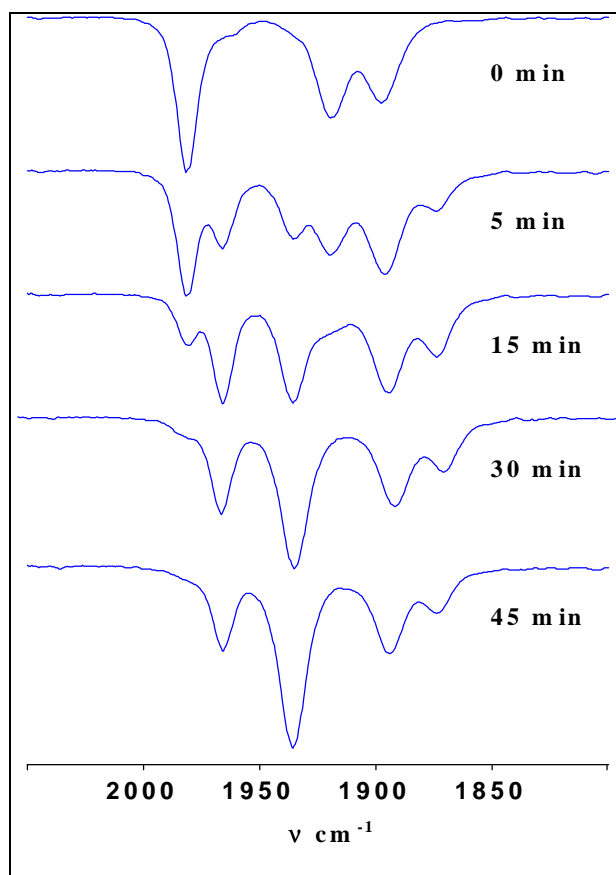
Bereits nach 5 Minuten Bestrahlung in Gegenwart der Alkine **5** und **6** ist im IR-Spektrum ein Intensitätsverlust der ν -CO Banden des Eduktes **2** bei 1981, 1919 und 1898 cm^{-1} zu beobachten. Neue Banden entstehen bei 1973 cm^{-1} und 1935 cm^{-1} , sowie bei 1894 cm^{-1} . Die letzte Bande setzt sich anfänglich aus einer Überlagerung der Eduktbande bei 1898 cm^{-1} und der neu entstehenden Bande zusammen. Für **6** entsteht zusätzlich bei 1871 cm^{-1} eine neue Bande (Abb. 2.5.).

Nach der säulenchromatografischen Aufarbeitung wird jeweils ein hellroter Komplex isoliert, der mittels IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als vom Typ **bAk** charakterisiert wird. Die gebildeten 1:1-Cycloaddukte sind für die Alkine **5** und **6**:

- **5** \rightarrow Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**5bAk**),
- **6** \rightarrow Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**6bAk**).

Beide Produkte sind gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlich und nur bei 233 K längere Zeit haltbar.

Abb. 2.5.
IR-Reaktionskontrolle der
photochemischen Umsetzung
von **2** mit **6**.



2.2.3. Reaktion mit Trimethylsilylethin (**7**) und 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**)

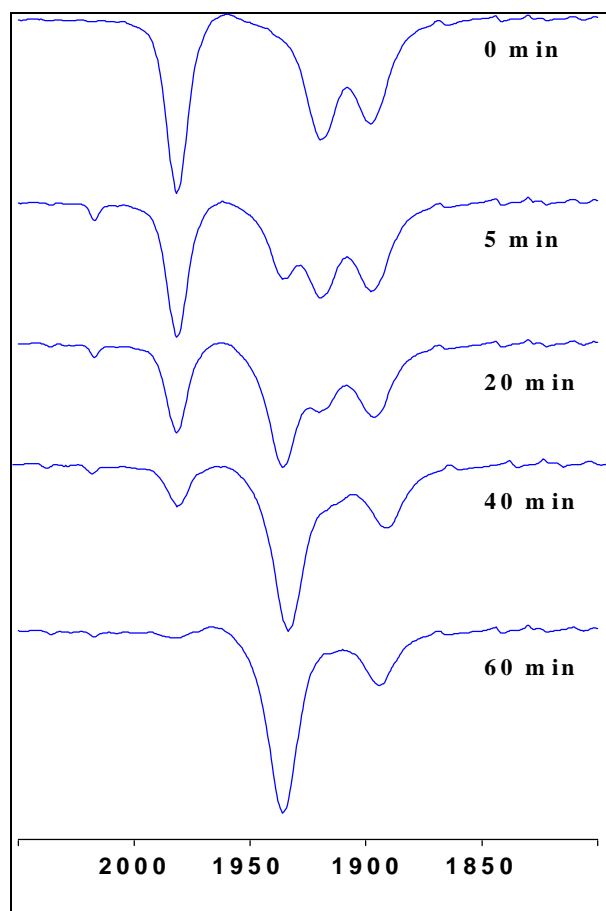
Die IR-Reaktionskontrolle lässt bei der Umsetzung mit den Alkinen **7** und **8** bereits 5 Minuten nach Beginn der Bestrahlung eine Abnahme der ν -CO Banden von **2** erkennen. Bei 1935 cm^{-1} bildet sich eine neue Bande. Aus der anfänglichen Überlagerung der Eduktbande bei 1898 cm^{-1} mit einer weiteren Produktbande entsteht die neue Bande bei 1894 cm^{-1} (Abb. 2.6.).

Mittels der säulenchromatografischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden jeweils Produkte des Typs **bB** isoliert. Die Charakterisierung erfolgt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die synthetisierten 2:1-Verbindungen sind somit für **7** und **8**:

- **7** → 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**7bB**),
- **8** → 6,12-Bis(*tert*-butyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**8bB**).

Beide Produkte sind farblose Öle und bei Raumtemperatur längere Zeit lagerbar.

Abb. 2.6.
IR-Reaktionskontrolle der
photochemischen Umsetzung
von **2** mit **7**.



2.2.4. Reaktion mit 2-Butin (**9**)

Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt das gleiche Bild wie bei den Reaktionen mit **7** und **8**. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und der Trennung mittels der HPLC wird ein Haupt- und ein Nebenprodukt, beides dekomplexierte 2:1-Addukte, isoliert. Durch die Kernresonanzspektroskopie wird das Hauptprodukt der Umsetzung mit **9** als Verbindung von Typ **bC** identifiziert.

- **9** → 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (**9bC**)

Das farblose Öl ist bei Raumtemperatur kaum empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Das Nebenprodukt wird charakterisiert als Verbindung von Typ **bB**.

- **9** → 5,6,7,12-Tetramethyltetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**9bB**)

Das farblose Öl scheint nicht luft- oder hydrolyseempfindlich zu sein.

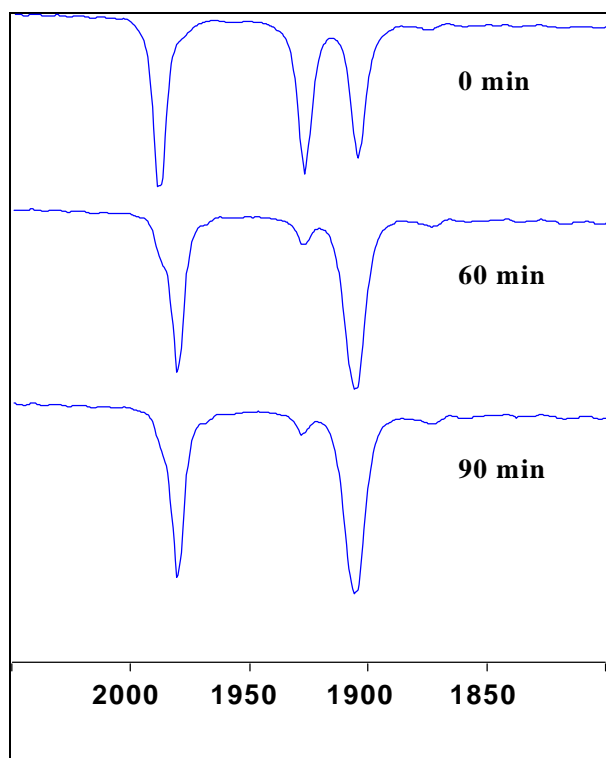
Eine Einflussnahme auf den Reaktionsablauf durch Änderung des Überschusses an 2-Butin ist nicht feststellbar.

2.3. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-chrom(0) mit Cyclooctatrien

Die Bestrahlung von **3** in Gegenwart von Cyclooctatrien (**4**) bei 263 K in Pentan wird IR-spektroskopisch verfolgt. Schon nach 15 Minuten ist eine deutliche Intensitätsabnahme der ν -CO Banden von **3** (1989, 1928, 1906 cm^{-1}), sowie die Entstehung zweier neuer Banden bei 1981 cm^{-1} und 1907 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 2.7.).

Abb. 2.7.

IR-Reaktionskontrolle der Bestrahlung von **3** in Gegenwart von **4**. (siehe weitere Erläuterung)



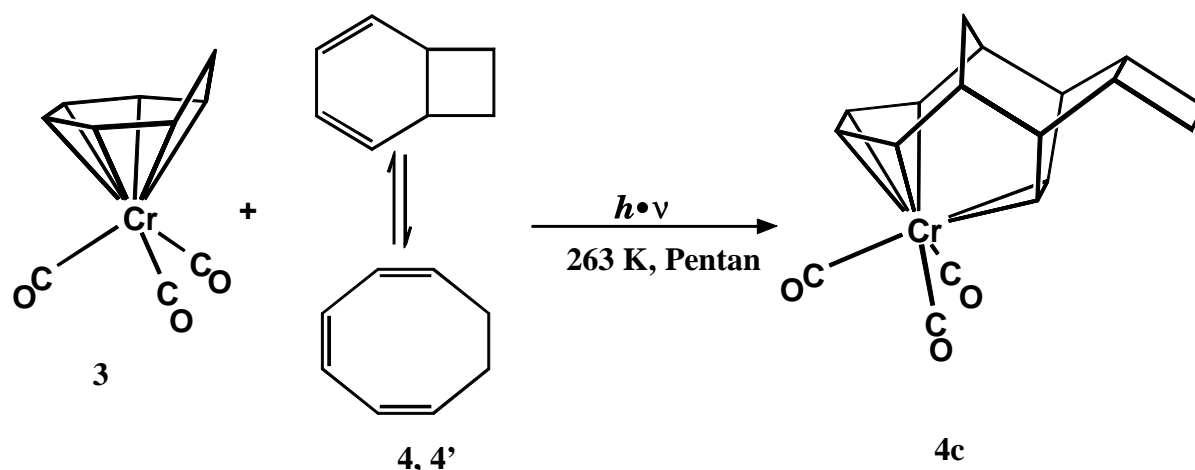


Abb. 2.8. Photochemische Reaktion von **3** in Gegenwart von **4**.

Nach 90 Minuten wird die Bestrahlung beendet. Nach der säulenchromatografischen Aufarbeitung wird ein orangenes Produkt isoliert. Die Charakterisierung durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert die Verbindung als

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo[6.4.2.1^{2,7}.0^{9,12}]pentadeca-3,5,13-trien)chrom(0) (**4c**).

Der Komplex ist ähnlich luft- und hydrolyseempfindlich wie die Ausgangsverbindung **3**.

Bei dieser [6+4]-Cycloaddition reagiert nicht das Cyclooctatrien selbst, sondern dessen valenzisomeres Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**4'**) selektiv mit dem chromkomplexierten Cycloheptatrien-Liganden.

2.4. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)-chrom(0) mit Cycloheptatrien

Um zu untersuchen, ob am chromkomplexierten Cyclooctatrien eine photochemisch induzierte C-C-Verknüpfung mit Cycloheptatrien stattfindet, wird **2** bei 263 K in Gegenwart von **11** in Pentan bestrahlt.

Nach 2,5 Stunden wird die Bestrahlung abgebrochen. Die IR-Reaktionskontrolle zeigt die Abnahme der ν -CO Banden von **2**, während drei neue Banden entstehen, die dem Chromtricarbonylkomplex des Cycloheptatriens zugeordnet werden können. Durch die säulenchromatografische Aufarbeitung wird **3** neben dem Ausgangskomplex **2** isoliert. Es

werden keine weiteren Produkte beobachtet. Bei dieser Reaktion findet nur ein Ligandenaustausch statt.

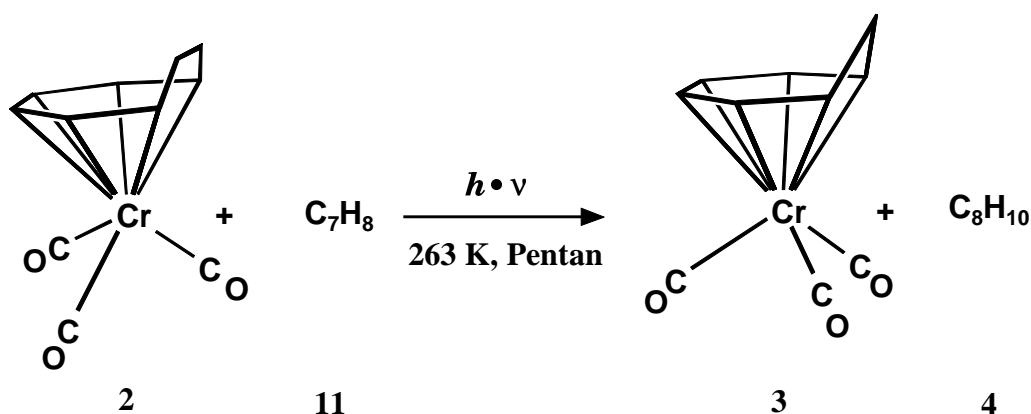


Abb.2.9. Photochemische Reaktion von **2** in Gegenwart von **11**.

2.5. Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**) mit Cobaltocen

Der dekomplexierte Kohlenwasserstoff **7aB** aus der Photoreaktion von **1** mit **7** wird mit Cobaltocen und Lithiumpulver in THF bei 273 K unter Argon umgesetzt [30]. Nach der vorsichtigen Aufarbeitung wird der in Pentan lösliche Anteil des Reaktionsgemisches an Al₂O₃ chromatografiert, wobei ein Gemisch aus **7aB** und dem Cobaltkomplex **7d** gewonnen wird. Durch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen wird der Cobaltkomplex als

- (η⁵-Cyclopentadienyl){η^{2:2}-1,9-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[8.2.0^{4,7}.0^{6,10}]dodeca-2,8,11-trien}cobalt (**7d**)

identifiziert.

Bei dieser Reaktion verändert sich das Gerüst des Tetracyclus **7aB** durch eine kobaltkatalysierte Cope-artige Umlagerung. Das Valenzisomer wird an das η⁵-Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragment koordiniert.

Der braunrote ölige Komplex lässt sich nicht von **7aB** trennen. Bei Kristallisationsversuchen kristallisiert nur der freie Kohlenwasserstoff **7aB** unvollständig aus. Der Komplex ist

empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und nur bei Kühlung (233 K) längere Zeit haltbar.

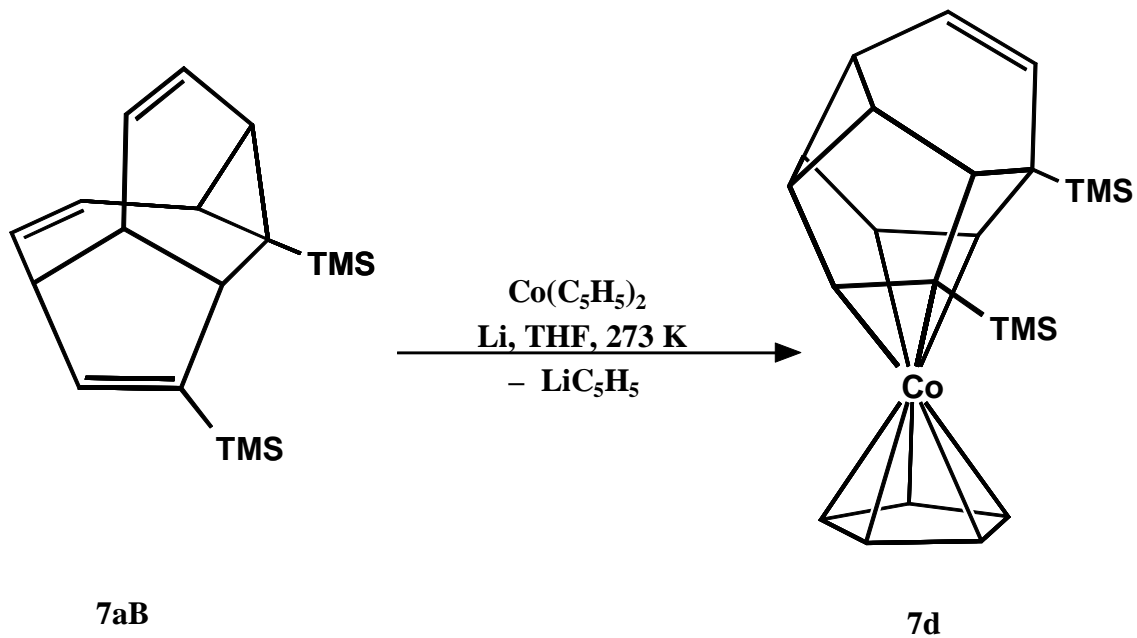


Abb. 2.10. Umsetzung von **7aB** mit Cobaltocen.

3. Spektroskopie

3.1. IR-Spektroskopie

Die ν -CO-Absorptionsbanden von Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen, die im Bereich von 1600 bis 2200 cm^{-1} erscheinen, lassen aus Lage, Anzahl und Intensität der Banden Rückschlüsse auf die Konstitution der Komplexe zu [21].

Alle IR-spektroskopischen Untersuchungen werden an Pentan-Lösungen der Komplexe durchgeführt. Die Intensität der Banden wird mit vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, und w = schwach gekennzeichnet.

Die unkomplexierten Kohlenwasserstoffe (**5aA**, **7aB**, **8aB**, **9aC**, **10aC**, **7bB**, **8bB**, **9bC**) sowie der Komplex **7d** zeigen naturgemäß keine ν -CO Banden.

3.1.1. Tricarbonyl-chrom(0)-Komplexe

Die Komplexe der Typen **aAk** und **bAk** mit dem Bicyclo[4.2.2]decatetraen-Grundgerüst zeigen jeweils drei ν -CO Banden ($2A_1 + B_2$). Dies ist typisch für faciale $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen und spiegelt deren lokale C_s -Symmetrie wider.

Komplex	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$		
5aAk	1978 (vs)	1915 (s)	1884 (s)
6aAk	1971 (vs)	1903 (s)	1885 (s)
8aAk	1973 (vs)	1904 (s)	1881 (s)
5bAk	1980 (vs)	1916 (s)	1883 (s)
6bAk	1972 (vs)	1903 (s)	1884 (s)
4c	1981 (vs)	1907 (vs)	

Tab. 3.1.1. Lage und Intensität der ν -CO Banden der Tricarbonyl-chrom(0)-Komplexe **5aAk**, **6aAk**, **8aAk**, **5bAk**, **6bAk**, **4c**.

Eine zufällige Entartung der Schwingungsrassen bei Tricarbonylkomplexen äußert sich im Auftreten von nur zwei Banden. Diese Entartung täuscht für das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment eine lokale C_{3v} -Symmetrie vor, wie beim Komplex **4c** zu beobachten ist.

3.1.2. Tetracarbonyl-chrom(0)-Komplexe

Die Komplexe der Typen **aBk** und **aCk** haben im IR-Spektrum jeweils vier ν -CO Banden ($2A_1 + B_1 + B_2$). Dies belegt die *cis*-Anordnung der koordinierten C-C-Doppelbindungen am $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment.

Komplex	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$			
7aBk	2024 (s)	1942 (s)	1929 (vs)	1898 (vs)
8aBk	2024 (s)	1942 (s)	1927 (vs)	1896 (vs)
9aBk	2024 (s)	1942 (s)	1930 (vs)	1898 (vs)
10aBk	2024 (s)	1942 (s)	1929 (vs)	1897 (vs)
9aCk	2066 (w)	1987 (vs)	1949 (s)	1940 (m)

Tab. 3.1.2. Lage und Intensität der ν -CO Banden der Tetracarbonyl-chrom (0)-Komplexe **7aBk**, **8aBk**, **9aBk**, **10aBk**, **9aCk**.

Die relativ hohen Wellenzahlen der ν -CO Banden des Komplexes **9aCk**, im Vergleich zu den Werten der Tetracarbonylkomplexe des Typs **aBk**, deuten auf eine schwächere $\text{Cr} \rightarrow \text{CO}$ -Rückbindung hin. Diese muss als Folge einer verringerten Elektronendichte am Chrom verstanden werden, und weist auf eine schwächere Koordination des Liganden hin.

3.2. Protonenresonanzspektroskopie

Mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie können die Konstitutionen aller im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen ermittelt werden. Aus der Analyse der chemischen Verschiebungen, der Intensitäten und der Spinmultiplizitäten, sowie mit Hilfe von selektiven $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimenten und zweidimensionalen H,H-korrelierten COSY Experimenten, kann eine sichere Konstitutionsermittlung erfolgen. In einigen Fällen werden J -H-aufgelöste Spektren aufgenommen, um Spinmultiplizitäten und chemische Verschiebungen zu ermitteln. Die experimentellen Parameter aller Resonanzspektren werden an Hand von Simulationsrechnungen [CIII] validiert und ggf. ergänzt. In vielen Fällen gelingt es so die Kopplungskonstanten von Resonanzsignalen zu ermitteln, die auf herkömmlichem Weg eine Auswertung nicht zulassen. Bei Spektren höherer Ordnung, wie sie bei Verbindungen mit reduziertem Signalsatz auftreten, werden die Kopplungsparameter ausschließlich durch Simulation ermittelt.

Die Spektren werden bei Messfrequenzen von 200,13 MHz bzw. 400,13 MHz aufgenommen. Den Angaben der chemischen Verschiebung liegt die δ -Skala zugrunde, relativ zu Tetramethylsilan mit dem Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als internem Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz, in der Regel ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, angegeben.

Die Multiplizitäten werden folgendermaßen bezeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, d^3 = Doppeldoppeldublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, dtt = Doppeltripeltriplett, q = Quartett, m = Multiplett, usw.

Im Weiteren sind den jeweils beschriebenen Verbindungen stets eine Tabelle mit Lage und Zuordnung der Resonanzsignalen, sowie die Molekülstruktur nachgestellt.

3.2.1. Tricarbonylkomplexe und freie Kohlenwasserstoffe

3.2.1.1. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**6aAk**)

Das Protonenresonanzspektrum von **6aAk** in Abbildung 3.2.1. zeigt im aromatischen Bereich zwei Multipletts mit einer relativen Intensität von 2:3. Beide Multipletts sind den Phenylprotonen zuzuordnen. Im olefinischen Bereich sind sieben Signale mit der relativen Intensität von 2:1:1:1:1:1:1 beobachtbar. Bei 0,25 ppm liegt ein Singulett mit der relativen Intensität von 9. Dieses Signal wird den Methylgruppen der Trimethylsilylgruppe zugeordnet. Die übrigen acht Protonen bilden ein zusammenhängendes Achtspinsystem und gehören somit zum Achtring-Fragment. Aus dem Kopplungskonstantendiagramm in Abb. 3.2.2. und aus den Signalmultiplizitäten der Resonanzen ist zu ersehen, dass jeweils gleiche Signale paarweise auftreten. Hierin spiegelt sich die gestörte C_s -Symmetrie des Komplexes wider.

Die beiden Protonen des Multipletts bei 5,47 ppm haben nahezu die gleiche chemische Verschiebung und sind gegenüber den anderen olefinischen Protonen deutlich tieffeldverschoben. Aus Entkopplungsexperimenten und einem H,H-COSY-Experiment ist zu ersehen, dass sie mit den Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H den AB-Teil eines ABXY-Spinsystems bilden. Das Multiplett wird daher den Protonen 9-H und 10-H der nichtkoordinierten olefinischen Brücke zugeordnet. Die vier Resonanzsignale zwischen 4,6 ppm und 3,5 ppm werden mit den Protonen 3-H, 4-H und 2-H, 5-H korreliert, die ein ABMN-Spinsystem bilden. Sie sind somit die Protonen des chromkoordinierten Dien-Fragments. 3-H und 4-H bilden den AB-Teil und zeigen neben einer allylische Kopplung von 0,7 Hz zu 2-H und 5-H, jeweils ein 4J -Kopplung von 0,7 Hz zu den Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H. Die Protonen 2-H und 5-H koppeln zusätzlich über fünf Bindungen mit $^5J = 0,3$ Hz. Die Protonen 1-H und 6-H koppeln ebenfalls homoallylisch mit 0,2 Hz. Die 4J - und 5J -Kopplungen sind durch Simulationsrechnungen bestimmt und teilweise als Kreuzsignale im H,H-COSY-Spektrum beobachtbar.

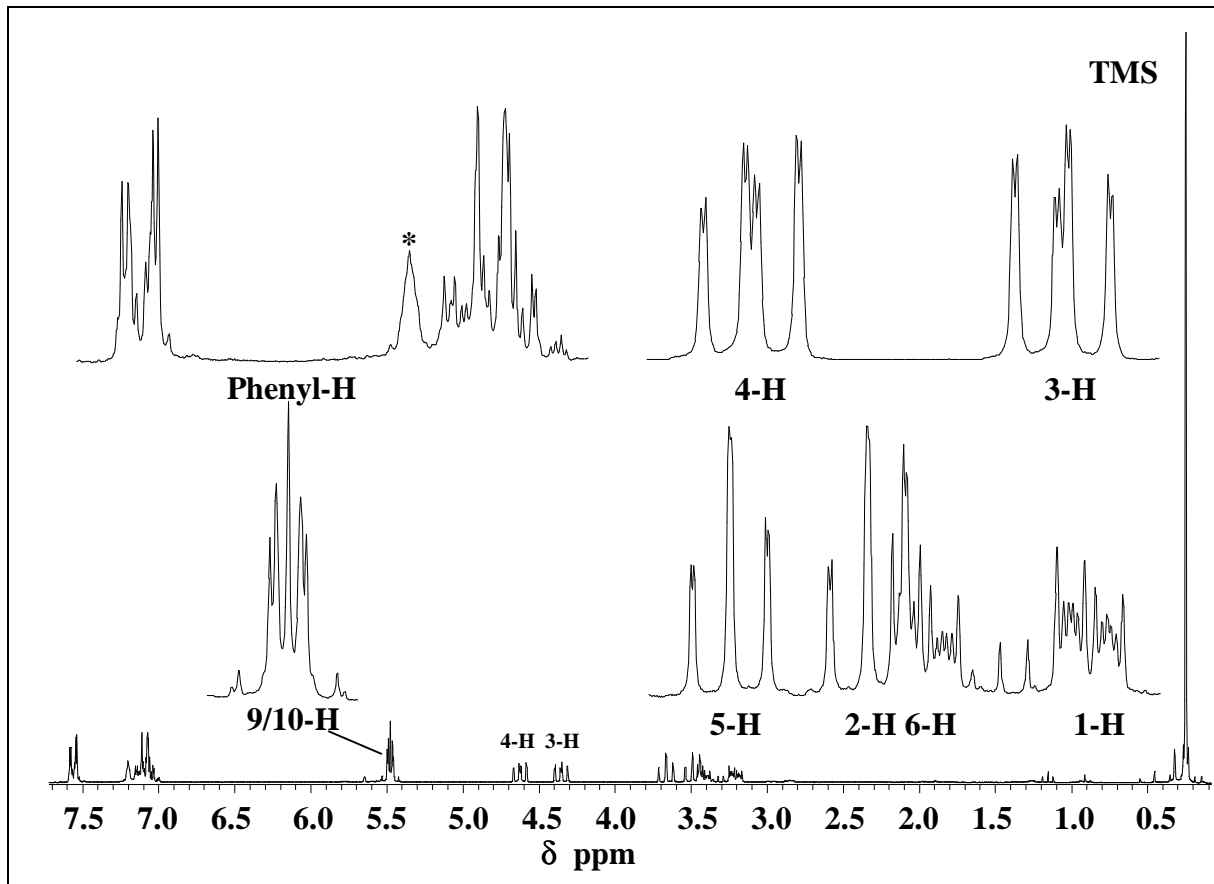
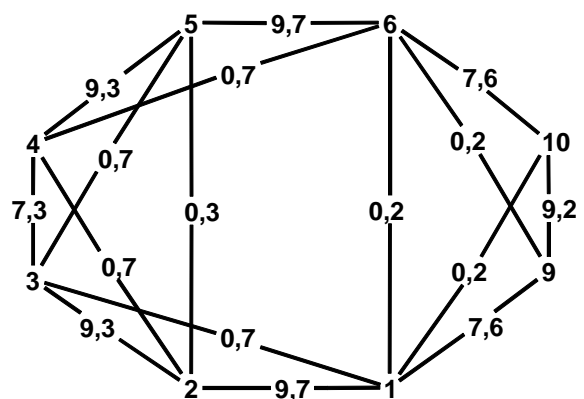
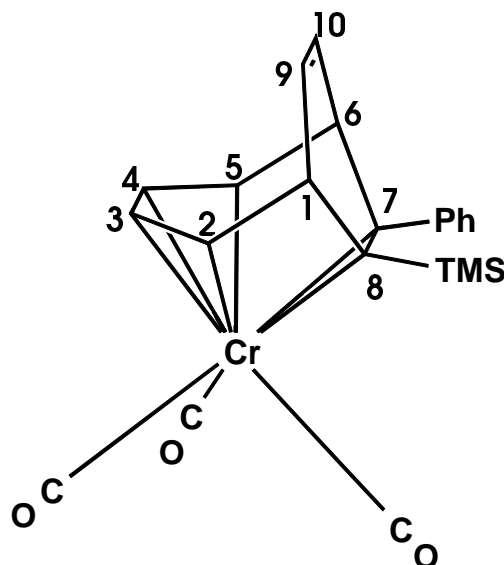


Abb. 3.2.1. Protonenresonanzspektrum von Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilyl-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**6aAk**)
 (* C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

Abb. 3.2.2.
 Protonensorten-Kopplungskonstanten-
 diagramm von **6aAk**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.55	m	<i>o</i> -Ph
7.10	m	<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph
5.47	m	9/10-H
4.63	d^3	4-H
4.36	d^3	3-H
3.67	d^3	5-H
3.50	d^3	2-H
3.42	m	6-H
3.21	m	1-H
0.25	s	Si((CH) ₃) ₃



Tab. 3.2.1. ¹H-NMR-Daten und Konstitution von Komplex **6aAk**
(C₆D₆, 293 K, 200,13 MHz).

3.2.1.2. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**5aAk**)

Die C_s-Symmetrie des Komplexes wird im olefinischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.2.3.) durch einen reduzierten Signalsatz von 4 Resonanzen verifiziert. Im aromatischen Bereich finden sich die Protonen der beiden Phenylgruppen in Form zweier Multipletts mit den relativen Intensitäten von 2:3 wieder. Die anderen Signale haben jeweils eine relative Intensität von 1. Das Kopplungsdiagramm in Abbildung 3.2.4. wird durch selektive Entkopplungsexperimente ermittelt. Die Kopplungsparameter werden vollständig errechnet. Die Protonen der nichtkoordinierten Brücke 9-H und 10-H sind am stärksten tieffeldverschoben und bilden mit den Protonen 1-H und 6-H den AA'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems.

Die mit den Resonanzen bei 5,17 ppm und 4,60 ppm korrelierten Protonen des Dien-Fragments 2-H, 3-H, 4-H und 5-H sind aufgrund der Abschirmung durch das Chrom zu höherem Feld verschoben. Sie bilden ein AA'MM'-Spinsystem mit ähnlichen Kopplungskonstanten wie bei **6aAk**, woraus ähnliche sterische Verhältnisse abgeleitet werden können. Für diesen Komplex werden keine ⁵J-Fernkopplungen errechnet.

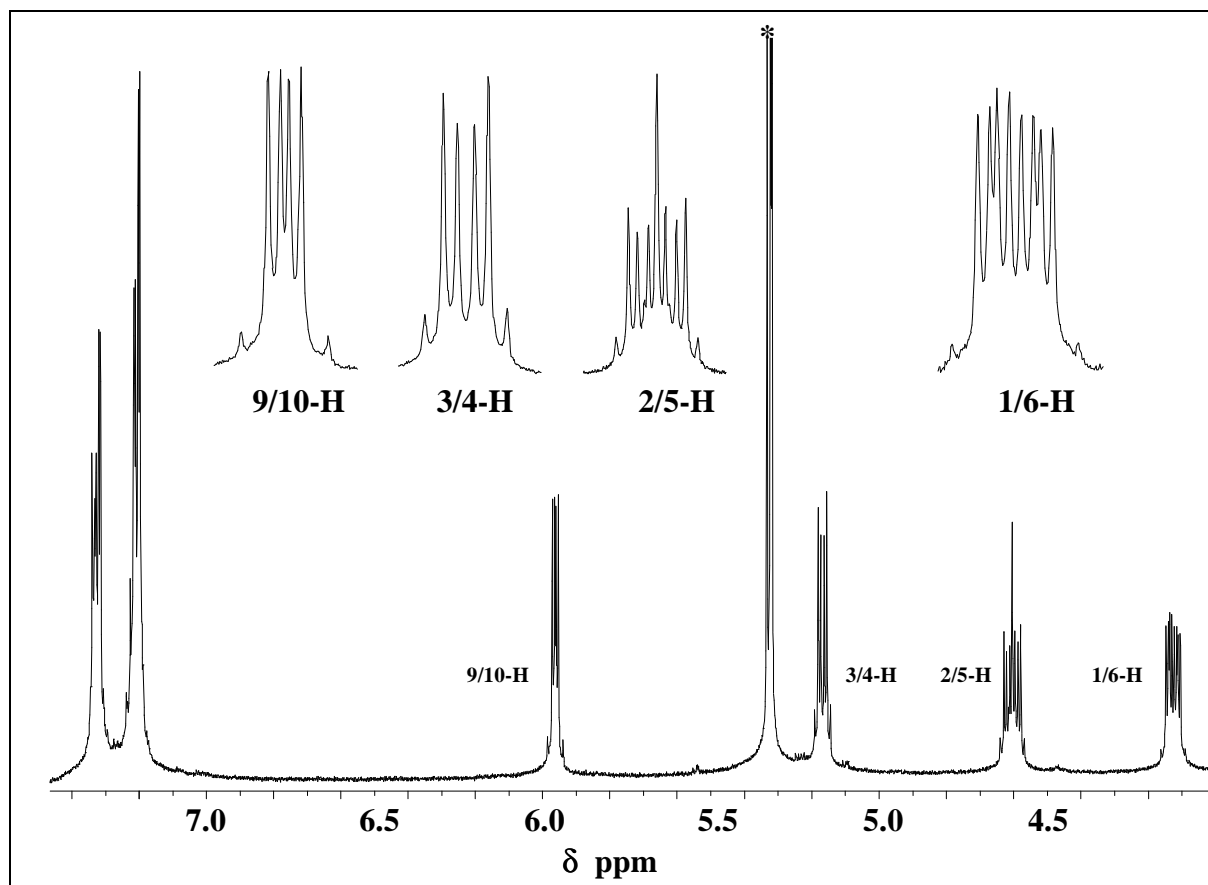
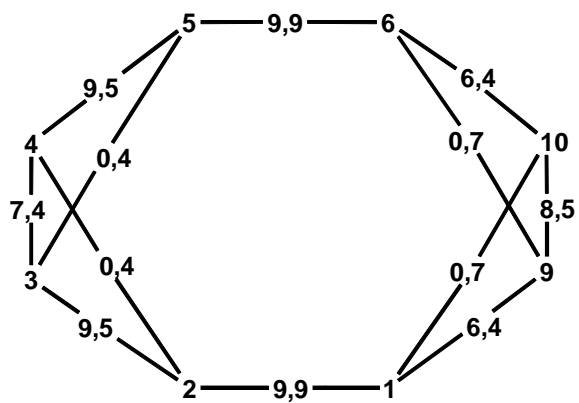


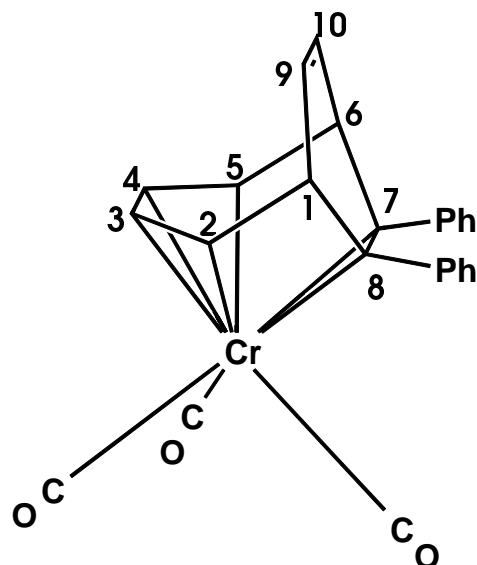
Abb. 3.2.3. ^1H -NMR-Spektrum von **5aAk** ($^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 293 K, 400,13 MHz).

Abb. 3.2.4.

Protonensorten-Kopplungskonstanten-
diagramm von **5aAk**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.45	m	<i>o</i> -Ph
7.21	m	<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph
5.96	m	9/10-H
5.17	m	3/4-H
4.60	m	2/5-H
4.12	m	1/6-H



Tab. 3.2.2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Konstitution von **5aA** (CD_2Cl_2 , 293 K, 400,13 MHz).

3.2.1.3. 7,8-Diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (**5aA**)

Die Verbindung **5aA** ist aus der Literatur bekannt, und wurde interessanterweise erstmalig über die thermische Reaktion von Tricarbonyl(η^4 -cyclooctatetraen)eisen(0) mit Tolan dargestellt [22]. Die Angaben zu den $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind jedoch im Bezug auf Zuordnung und Kopplungskonstanten unvollständig [23]. Daher wird hier das Protonenresonanzspektrum eingehender untersucht.

Der Bicyclus **5aA** hat, wie seine C_s -Symmetrie erwarten lässt, im Protonenresonanzspektrum einen reduzierten Signalsatz (Abb. 3.2.5.). Im aromatischen Bereich jenseits von 7 ppm treten die Phenylprotonen mit zwei Multipletts der relativen Intensität von 2:3 in Resonanz. Zwischen 6,2 ppm und 3,4 ppm sind die vier Signale der acht Ringprotonen zu beobachten. Deutlich ist die Trennung in drei Signale im olefinischen und einem Signal im aliphatischen Bereich. Die letztere Resonanz wird den Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H zugeordnet. Die anderen sechs Protonen sind an olefinische Kohlenstoffatome gebunden und treten somit bei tieferem Feld in Resonanz. Auffällig ist der Unterschied der chemischen Verschiebung der Protonen der Dieneinheit im Vergleich zu den entsprechenden Protonen des Komplexes. Die Dienprotonen von **5aA** sind stärker zu tieferem Feld verschoben. Die nun nicht mehr an das Chrom koordinierten Doppelbindungen bewirken eine stärkere Entschirmung der Protonen und damit den Tieffeld-Shift. Somit ändert sich auch das Spinsystem von AA'MM' im Komplex zu AA'BB' im freien Bicyclus. Aus dem Kopplungsdiagramm in Abbildung 3.2.6.

ist zu erkennen, dass die Kopplungskonstanten der Dienprotonen deutlich von denen im Komplex abweichen. Der bindungsweitende Einfluss der Chromorbitale auf die π -Orbitale des Dien-Fragments wird aus den kleineren Kopplungskonstanten im Komplex deutlich.

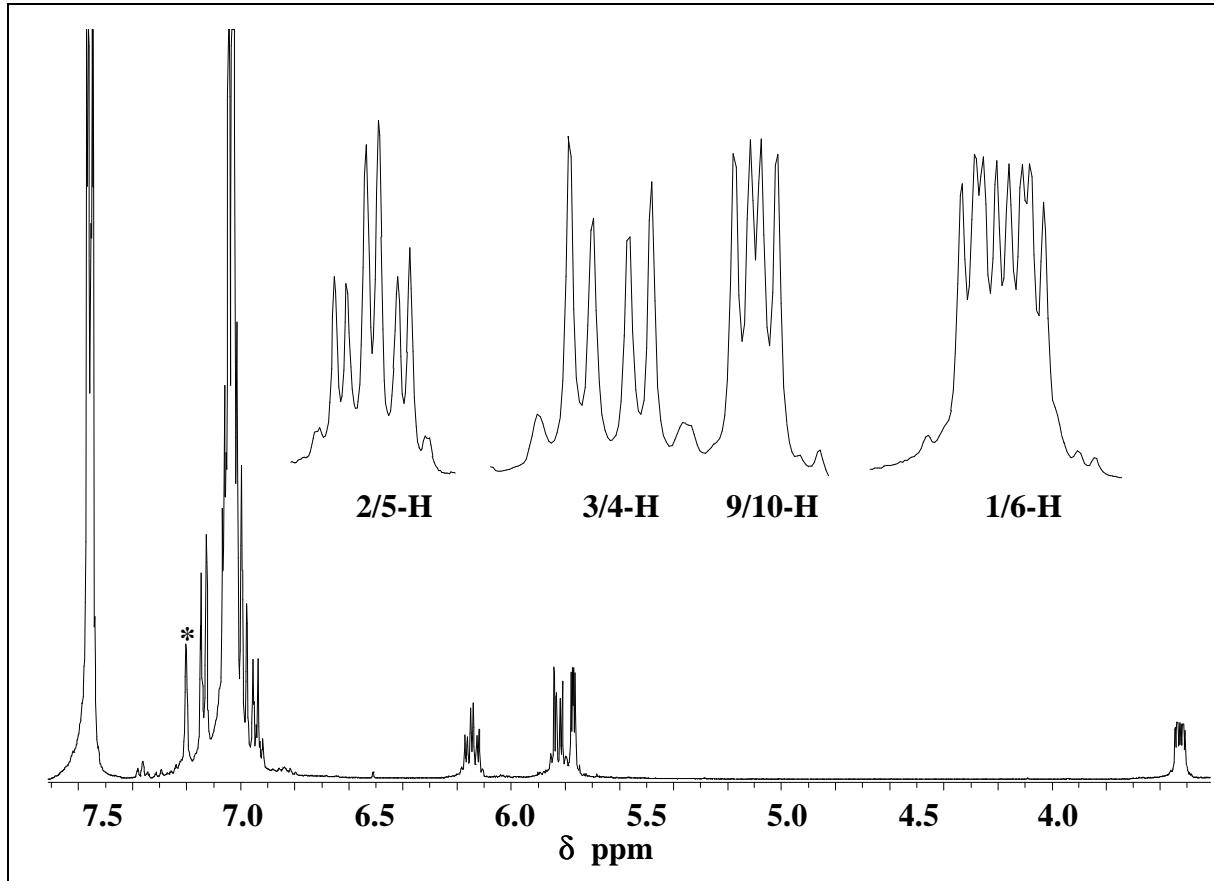
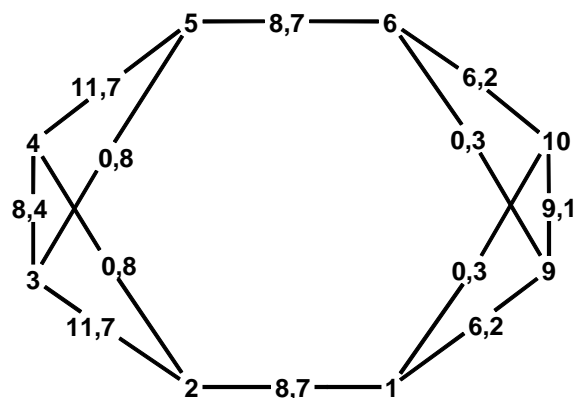


Abb. 3.2.5. ^1H -NMR-Spektrum von **5aA** ($^*\text{C}_6\text{D}_6$, 293 K, 400,13 MHz).

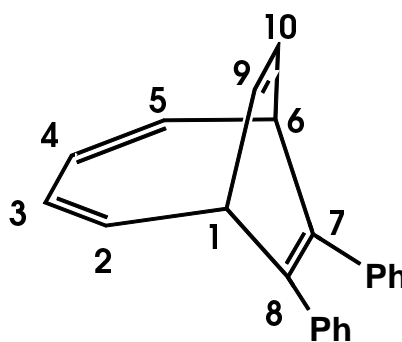
Abb. 3.2.6.

Protonensorten-Kopplungskonstanten-
diagramm von **5aA**.



Die Vertauschung der Reihenfolge der Protonensignale 9/10-H und 2/5-H gegenüber dem Komplex, ist ebenfalls durch die fehlende Koordination zu erklären. (Zum Vergleich wurde hierzu der Komplex in C_6D_6 vermessen).

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.55	m	<i>o</i> -Ph
7.04	m	<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph
6.14	m	2/5-H
5.82	m	3/4-H
5.76	m	9/10-H
3.52	m	1/6-H



Tab. 3.2.3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Konstitution von **5aA** (C_6D_6 , 293 K, 400,13 MHz).

3.2.1.4. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**6bAk**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.2.7.) von **6bAk** zeigt insgesamt 12 Resonanzsignale der relativen Intensität von 2:3:1:1:1:1:1:1:2:1:1:9. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppe erscheinen als zwei Multipletts jenseits von 7,0 ppm. Das Singulett bei 0,18 ppm wird der TMS-Gruppe zugeordnet. Durch selektive Entkopplungsexperimente können alle Resonanzsignale den Protonen zugeordnet und das Kopplungskonstantendiagramm entwickelt werden. Die sechs Signale zwischen 4,8 ppm und 2,7 ppm werden mit den Protonen der Dieneinheit 2-H, 3-H, 4-H, 5-H und den Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H korreliert. Sie lassen sich in drei Paare unterteilen, in denen jeweils beide Resonanzsignale die gleiche Multiplizität zeigen. Innerhalb der Paare differieren die chemischen Verschiebungen nur um wenige ppm. Alle sechs Protonen bilden ein ABMNXY-Spinsystem. Die chemische Ähnlichkeit und die Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten dieser Protonen (Abb. 3.2.8.) spiegeln die gestörte C_s -Symmetrie des Moleküls wider. Die Brückenkopfprotonen bilden den XY-Teil, die Protonen 2-H und 3-H den AB-Teil des Spinsystems. Für die Protonenresonanzen der Ethylbrückenprotonen (9-H, 9'-H, 10-H, 10'-H) beruht das Kopplungsdiagramm des ABCE-Vierspinsystems auf ein H,H-COSY-Experiment (vgl. Abb. 3.2.8.). Die Protonen 10-H und 10'-H, die mit dem Multiplett zwischen 1,07 ppm und 0,94 ppm korrelieren, bilden den AB-Teil, während die Protonen 9-H und 9'-H den CE-Teil bilden. Eine aufgrund der gestörten Symmetrie des koordinierten Achtringes erwartete Paarbildung

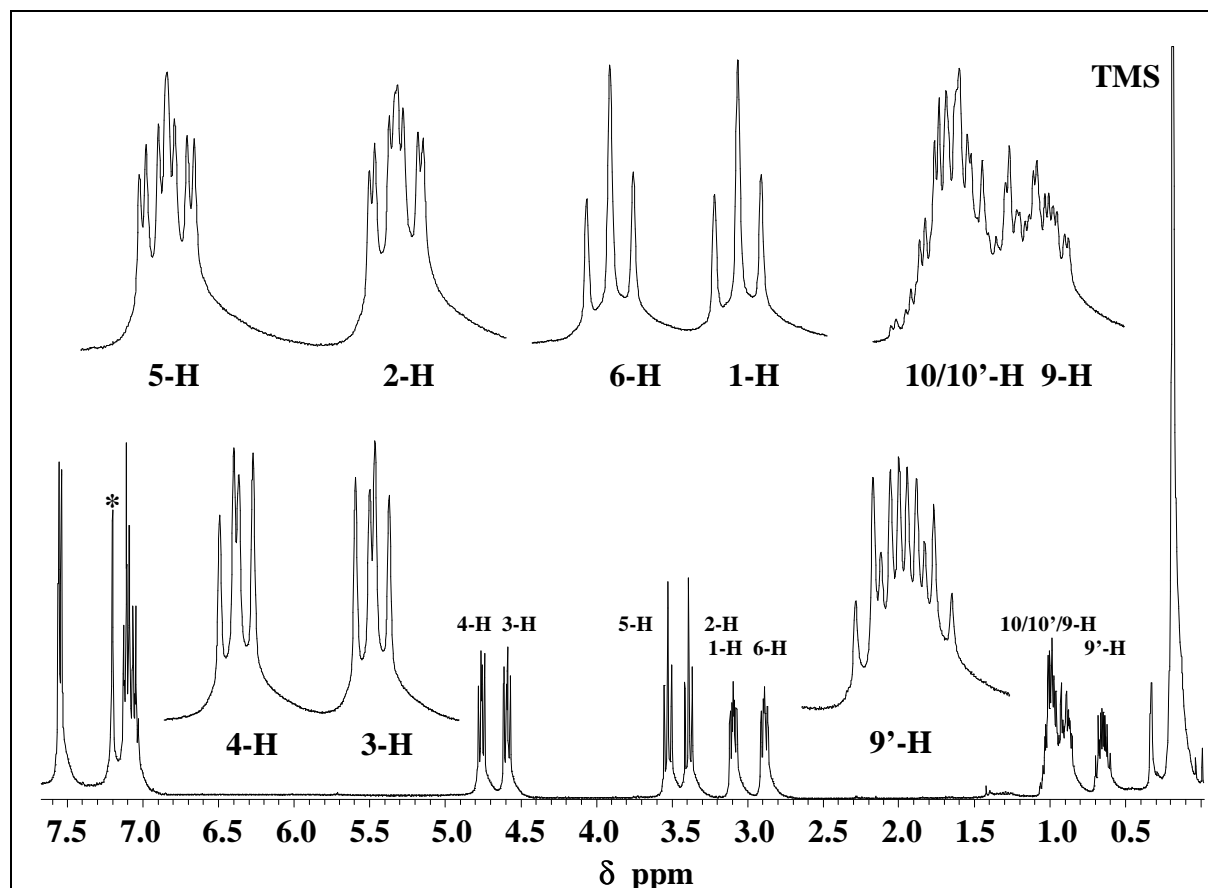
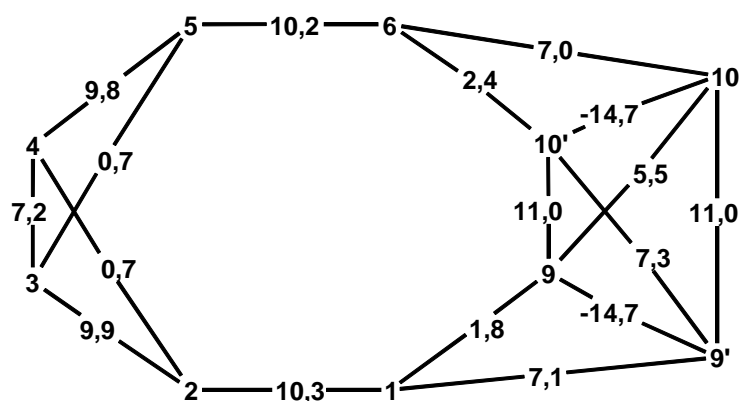


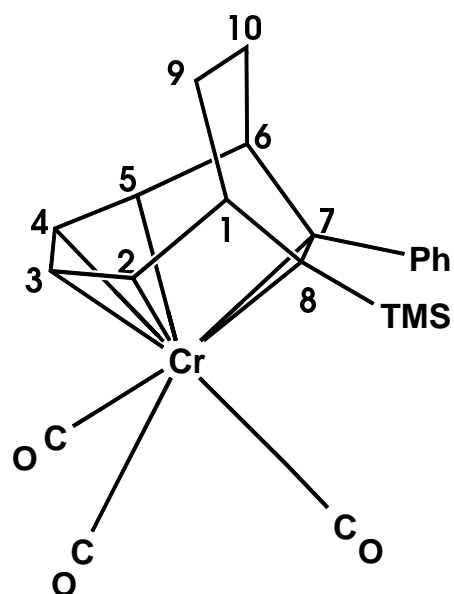
Abb. 3.2.7. ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **6bAk** ($^*\text{C}_6\text{D}_6$, 293 K, 400,13 MHz).

der Protonen wird nicht gefunden. 9-H und 9'-H koppeln mit 1-H, 10-H und 10'-H entsprechend mit 6-H. Durch Simulation werden die Kopplungskonstanten zwischen den Methylenprotonen und den jeweiligen Brückenprotonen ermittelt. Dabei bewegen sich die Kopplungskonstanten von 9'-H und 10-H im Bereich von 7 Hz. Eine Modellierung des Moleküls mittels Alchemy [CIV] errechnet für diese Protonen einen gemittelten Torsionswinkel von ungefähr 40° . Dieser Winkel ist mit der Winkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten [24] vereinbar. Die Kopplungsparameter für die Protonen 9-H und 10'-H bewegen sich im Bereich von 1,8 - 2,4 Hz. Die kleinen Kopplungen bestätigen einen berechneten und gemittelten Winkel von 90° . Die geminalen Kopplungen zwischen den Protonen 9-9'-H und 10-10'-H werden zu $-14,7$ Hz bestimmt. Die 3J -Kopplungen der zueinander *cis*-ständigen Protonen liegen bei 11 Hz. Die der *trans*-ständigen bei ungefähr 5,5 und 7,3 Hz. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum leitet sich die in Tabelle 3.2.4. dargestellte Konstitution des Komplexes ab.

Abb. 3.2.8.
Protonensorten-
Kopplungskonstanten-
diagramm des
Komplexes **6bAk**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.56	m	<i>o</i> -Ph
7.08	m	<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph
4.76	d^3	4-H
4.59	d^3	3-H
3.52	d^3	5-H
3.39	d^3	2-H
3.09	d^3	6-H
2.89	d^3	1-H
1.07-0.94	m	10/10'-H
0.89	m	9-H
0.65	m	9'-H
0.18	s	Si(CH ₃) ₃



Tab. 3.2.4. ¹H-NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **6bAk**
(C₆D₆, 293 K, 400,13 MHz).

3.2.1.5. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**5bAk**)

Das Protonenresonanzspektrum von **5bAk** (Abb. 3.2.9.) zeigt, wie es die C_s-Molekülsymmetrie erwarten lässt, 7 Signale. Die Multipletts im aromatischen Bereich sind den Phenylprotonen zugeordnet. Die verbleibenden 5 Resonanzen bilden untereinander ein

10-Spinsystem für das zugrundeliegende 1,3-Cyclooctadien-Fragment. Durch selektive Entkopplungsexperimente können die im olefinischen Bereich beobachteten Resonanzen den Protonen der Dieneinheit 2-H, 3-H, 4-H, 5-H und den Brückenkopfprotonen

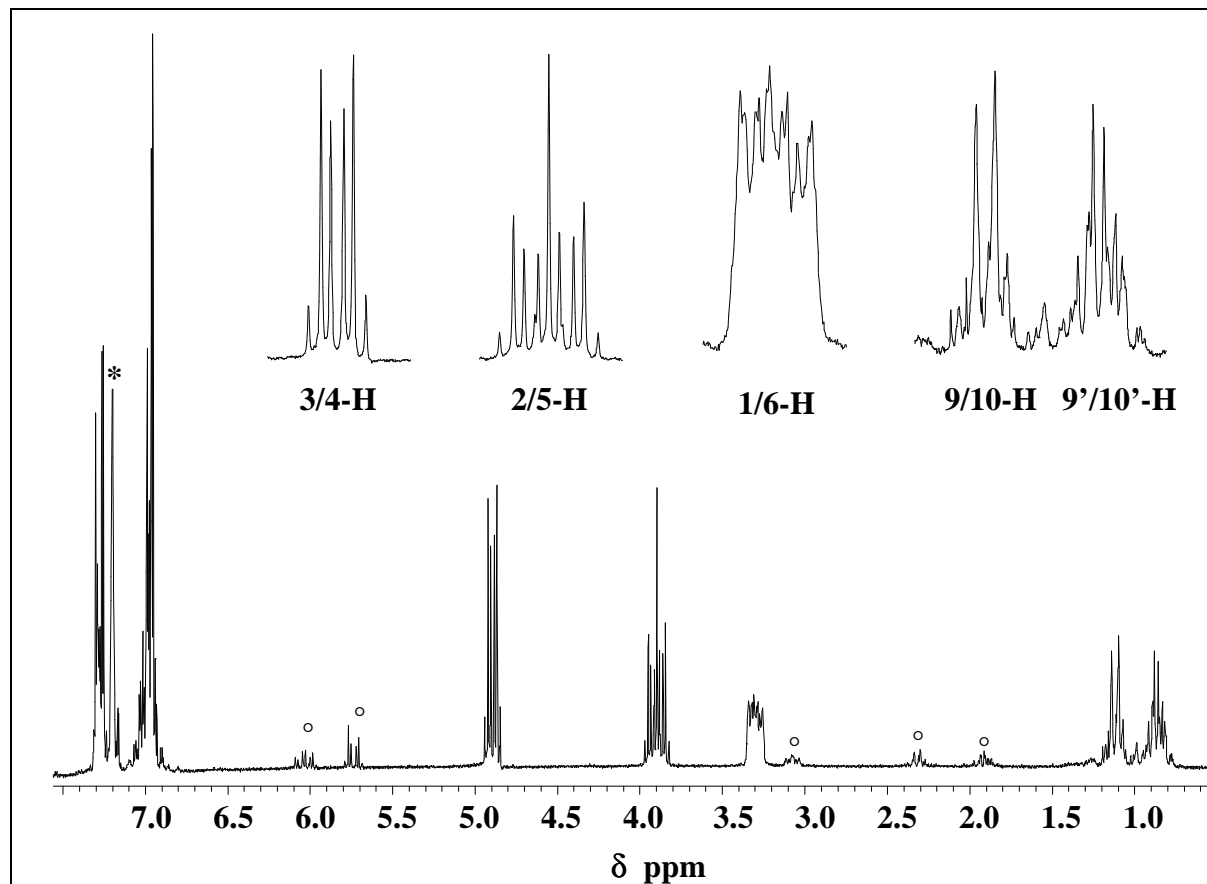
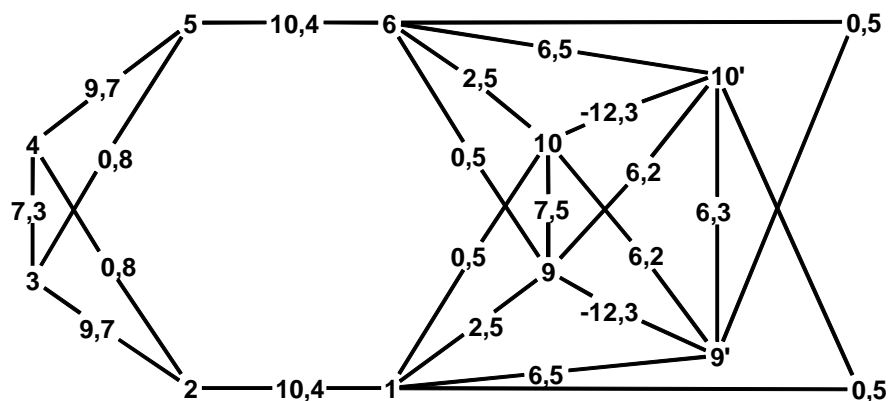


Abb. 3.2.9. ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **5bAk** ($^*\text{C}_6\text{D}_6$, 293 K, 200,13 MHz) ($^\circ$ dekomplexierter Kohlenwasserstoff).

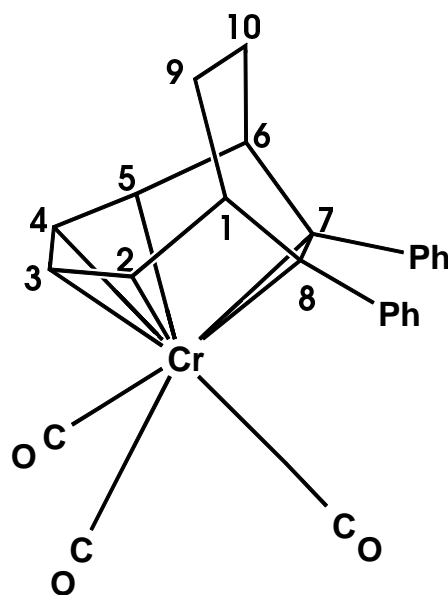
1-H und 6-H zugeordnet werden (vgl. Abb. 3.2.10.). Durch Berechnung der Kopplungsparameter wird das $\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -Spinsystem der drei Signale sehr gut verifiziert. Das komplexe Spinsystem der zwei Resonanzsignale der Ethylenbrückenprotonen 9/10-H, 9'/10'-H ist dagegen nur ungefähr zu lösen. Die Protonen 1-H und 6-H haben mit den Ethylenbrückenprotonen 9'-H bzw. 10'-H eine 3J -Kopplung von 6,5 Hz und mit 9-H und 10-H eine Kopplung von 2,5 Hz. Alle Ethylenbrückenprotonen haben zum entsprechenden gegenüberliegenden Brückenkopfproton eine 4J -Kopplung von 0,5 Hz. Die geminale Kopplung zwischen 9-9'-H und 10-10'-H wird mit einem negativen Betrag in der Größenordnung von 12,5 Hz berechnet.

Abb. 3.2.10.

Protonensorten-
Kopplungskonstanten-
diagramm von
Komplex **5bAk**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.27	m	<i>o</i> -Ph
6.97	m	<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph
4.89	m	3/4-H
3.89	m	2/5-H
3.30	m	1/6-H
1.11	m	9/10-H
0.86	m	9'/10'-H



Tab. 3.2.5. ^1H -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **5bAk**
(C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

3.2.1.6. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo[6.4.2.1^{2,7}.0^{9,12}]*pentadeca-3,5,13-trien*)chrom(0) (**4c**)

Das Protonenresonanzspektrum des Komplexes **4c** in Abbildung 3.2.11. zeigt einen reduzierten Satz von 10 Signalen mit der relativen Intensität von 2:2:2:2:2:2:2:1:1, und steht somit im Einklang mit der C_s -Symmetrie dieses Moleküls. Aus dem Kopplungskonstantendiagramm in Abb. 3.2.12. wird die Konstitution von **4c** deutlich. Durch das Spinsystem der Protonen 2-H und 7-H ist die Verknüpfung vom Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-

dien an 1-C und 6-C des Cycloheptatrienliganden erkennbar. 2-H und 7-H sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent. Ihr Resonanzsignal liegt bei 2,16 ppm. Mit den Protonen des Dien-Fragments 3-H, 4-H, 5-H, 6-H bilden sie den XX'-Teil eines AA'BB'XX'-Spinsystems. Der AA'BB'-Teil erscheint im olefinischen Bereich des Spektrums bei 4,67 ppm und 4,53 ppm. Etwa 1,5 ppm tieffeldverschoben erscheint der AA'-Teil eines weiteren AA'XX'-Spinsystems. Die diesem Signal zugeordneten Protonen 13-H und 14-H gehören zu der dritten an das Chrom koordinierten C-C-Doppelbindung. Aus ihrer relativ zu den Dienprotonen größeren Tieffeldverschiebung, ist eine schwächere Koordination als an die konjugierten Doppelbindungen des Dien-Fragments zu ersehen.

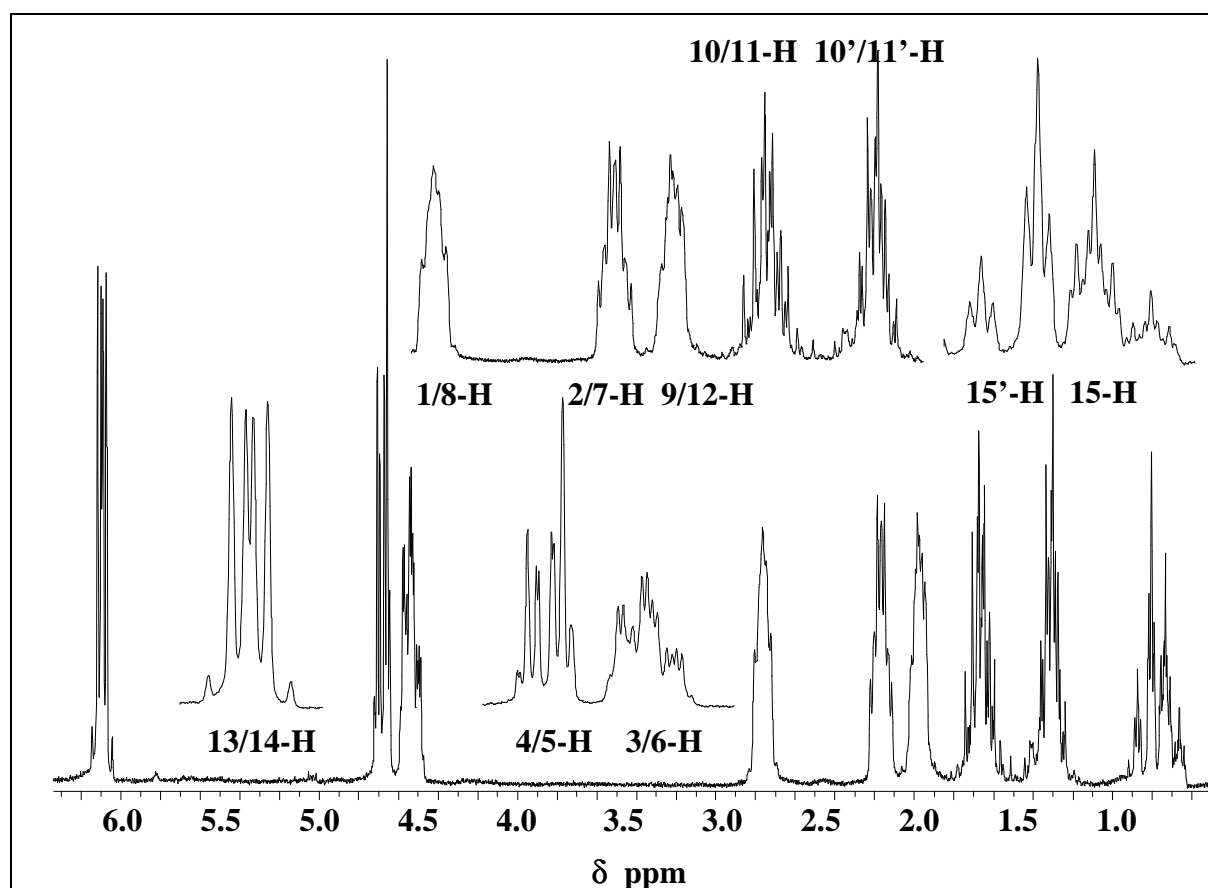


Abb. 3.2.11. ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **4c** (C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

Der XX'-Teil findet sich im aliphatischen Bereich als Resonanz der Protonen 1-H und 8-H bei 2,75 ppm. Aus der Größe der Kopplung der Protonen 1-H bzw. 8-H zu den Protonen 9-H bzw. 12-H (1,97 ppm) kann aufgrund der Winkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungen festgestellt werden, ob eine Addition des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens in *exo*- oder *endo*-Position stattgefunden hat. Die Simulation des Signals von 1/8-H ergibt eine 3J -Kopplung von

3,7 Hz. Mit dem am berechneten Modell [CIV] gemessenen Diederwinkel von 50° für das *exo*-Isomere und 40° für das *endo*-Isomere wäre das *exo*-Isomere als vorliegende Konfiguration vorzuschlagen.

Die beiden Resonanzen mit der höchsten Verschiebung sind die Protonen der Methylengruppe 15-H und 15'-H. Beide Protonen bilden den AB-Teil eines komplizierten ABMM'RR'XX'-Spinsystems und koppeln geminal mit 14 Hz. Beide koppeln vicinal mit den Protonen 2-H und 7-H mit je 4,6 Hz und 2,9 Hz (vgl. Abb. 3.2.12.). 2-H und 7-H bilden hierbei den MM'-Teil des Spinsystems. Das Proton 15'-H koppelt über jeweils vier Bindungen mit den Protonen 1-H und 8-H (RR'-Teil) mit je 0,7 Hz. Entsprechend steht 15-H über zwei 4J -Kopplungen von je 1,5 Hz mit 3-H und 6-H, den XX'-Protonen, in Korrespondenz. Die Kopplungen der Resonanzsignale von 10/10'/11/11'-H und 9/12-H sind auch durch Simulation nicht zu ermitteln. Die Signale sind jedoch eindeutig zuzuordnen.

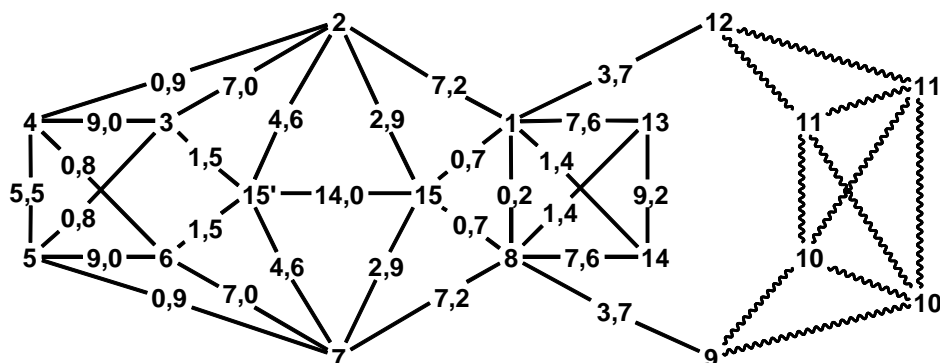
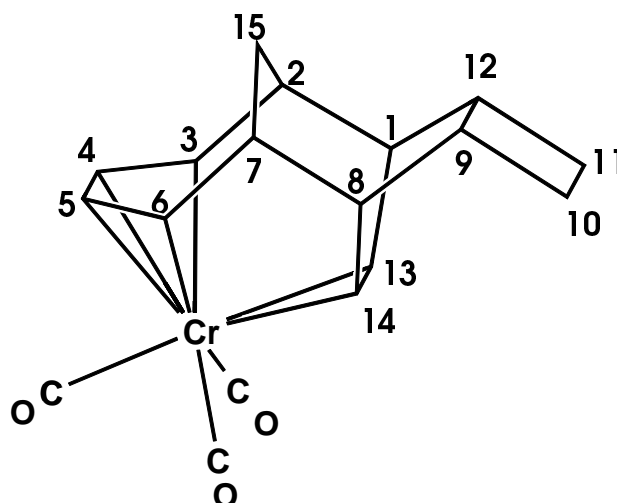


Abb. 3.2.12. Protonensorten-Kopplungskonstantendiagramm von Komplex **4c**.

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.09	m	13/14-H
4.67	m	4/5-H
4.53	m	3/6-H
2.75	m	1/8-H
2.16	m	2/7-H
1.97	m	9/12-H
1.66	m	10/11-H
1.30	m	10'/11'-H
0.83	dt	15'-H
0.7	tdt	15-H



Tab. 3.2.6. $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Konstitution des Komplexes **4c**
(C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

3.2.2. Tetracarbonylkomplexe und Kohlenwasserstoffe vom Typ aB und aC

Im Folgenden werden stets nur ausgesuchte Vertreter eines Typs diskutiert.

3.2.2.1. Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**7aBk**)

Das Protonenresonanzspektrum von **7aBk** (Abb. 3.2.13.) zeigt 10 Signale der relativen Intensität von 1 und zwei Singulets der relativen Intensität von 9. Diese Singulets werden den beiden Trimethylsilylgruppen zugeordnet, wobei das Signal bei tieferem Feld der an das 6-C-Atom gebundenen TMS-Gruppe zugeordnet wird. Die Resonanzen der zwei TMS-Signale belegen die Bildung eines 2:1-Produktes. Durch selektive Entkopplungsexperimente wird die Zuordnung der Protonen möglich und das Kopplungskonstantendiagramm in Abbildung 3.2.14 erstellt. Die Protonen bilden ein Zehnspinsystem, wobei acht Protonen dem zugrundeliegenden Achtring zugeordnet werden, der in einem 1,5-Cyclooctadien-Gerüst vorliegt. Die Protonen 5-H und 7-H treten als Dubletts in Resonanz, da sie nur einen Kopplungspartner haben.

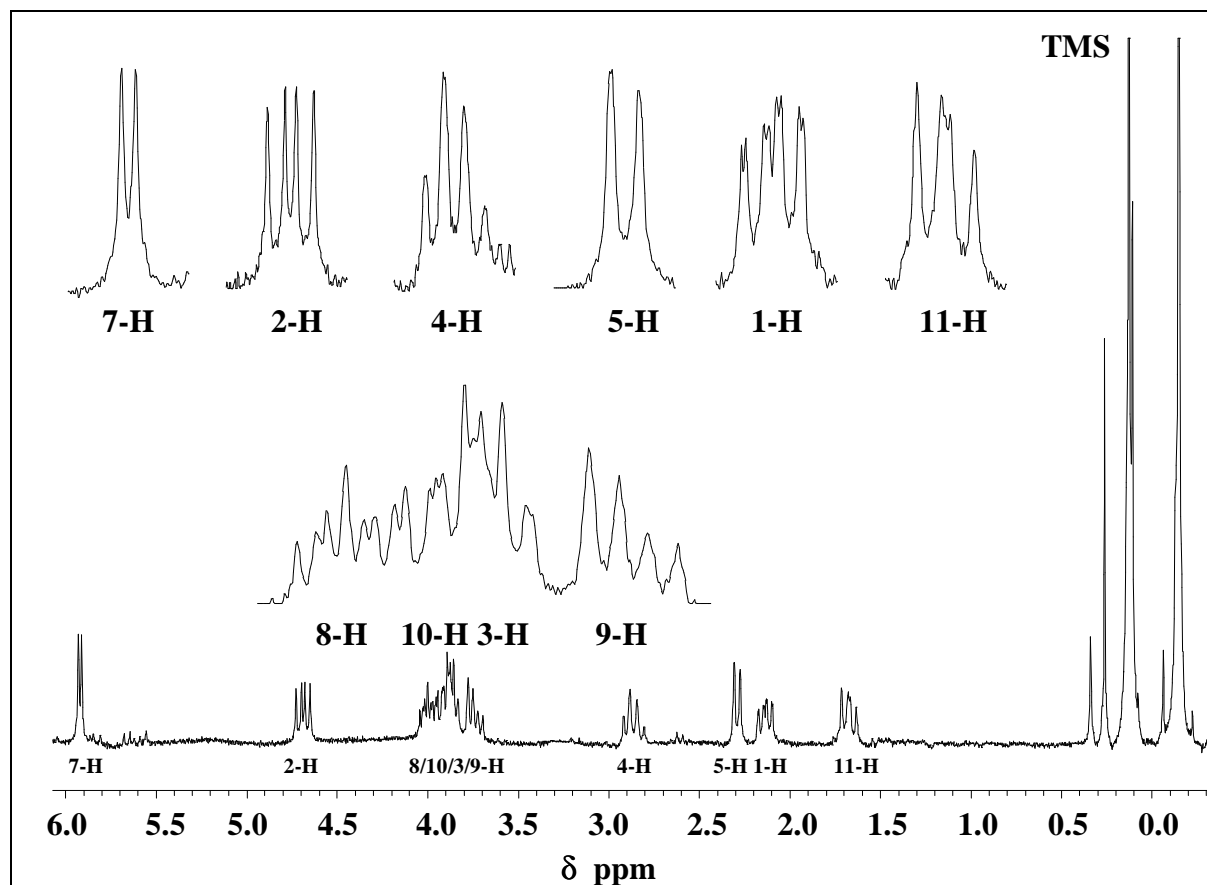


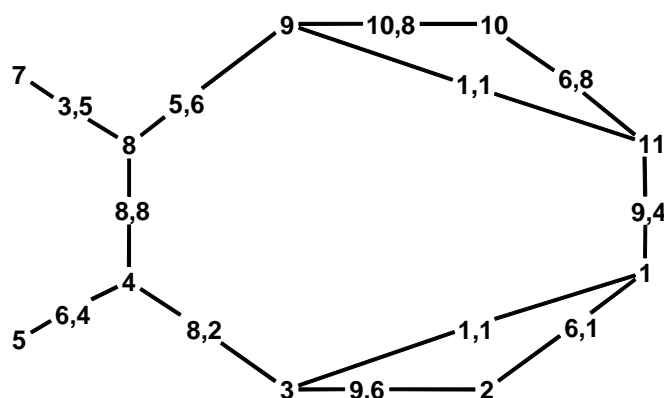
Abb. 3.2.13. ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **7aBk** (C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

Beide Protonen stammen von je einem der an den ursprünglichen Achtring addierten Trimethylsilylethin-Moleküle. Am tiefsten im olefinischen Bereich erscheint das Dublett von 7-H, womit die Bindung an ein olefinisches C-Atom belegt wird. Die an die koordinierten Doppelbindungen gebundenen Protonen 2-H, 3-H und 9-H, 10-H treten bei höherem Feld im olefinischen Bereich in Resonanz. Hierbei liegt das Signal von 2-H bei 4,69 ppm, während im Bereich von 4,0 ppm bis 3,7 ppm die Resonanzsignale der anderen erscheinen. 2-H und 10-H spalten zum Doppeldublett auf, während 3-H und 9-H aufgrund einer allylischen 4J -Kopplung als d^3 - bzw. breites dd-Signal erscheinen. Die 4J -Kopplung wird jeweils mit den Hauptbrückenkopfprotonen 1-H bzw. 11-H ausgebildet. 1-H und 11-H erscheinen am höchsten verschoben im aliphatischen Bereich, jeweils als d^3 - bzw. breites dd-Signal. Untereinander koppeln sie mit 9,4 Hz. Zu 2-H bzw. 10-H koppeln sie mit 6,1 Hz bzw. 6,8 Hz. Diese beiden Kopplungen unterscheiden sich kaum voneinander. Die sterischen Verhältnissen zu den Nachbarkohlenstoffatomen sind nur wenig verschieden, da durch das Cyclopropangerüst eine Fixierung am Kopf des Achtringes bewirkt wird. Die

Kopplungskonstanten der Brückenköpfe 4-H und 8-H zu den Protonen 3-H bzw. 9-H weichen dagegen mit 5,6 Hz zu 8,2 Hz viel stärker voneinander ab. Die chemischen Verschiebungen zeigen ebenso eine stärkere Abweichung. 4-H liegt bei 2,86 ppm mit d^3 -Feinaufspaltung, 8-H als breites Multipllett bei 4,0 ppm bei den olefinischen Protonen. Ihre 3J -Kopplungen zu den Protonen 5-H bzw. 7-H differieren mit 6,4 Hz und 3,5 Hz deutlich voneinander. Das Cyclopenten-Grundgerüst beeinflusst offensichtlich durch seine Verknüpfung mit dem Dreiring den Cyclooctadienring wesentlich stärker, als dies durch den Cyclopropanring geschieht.

Abb. 3.2.14.:

Protonensorten-
Kopplungskonstanten-
diagramm von
Komplex **7aBk**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
5.93	d	7-H
4.69	dd	2-H
4.00	d^3	8-H
3.90	dd	10-H
3.88	d^3	3-H
3.73	dd	9-H
2.86	m	4-H
2.29	d	5-H
2.13	d^3	1-H
1.67	dd	11-H
0.13	s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
-0.15	s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

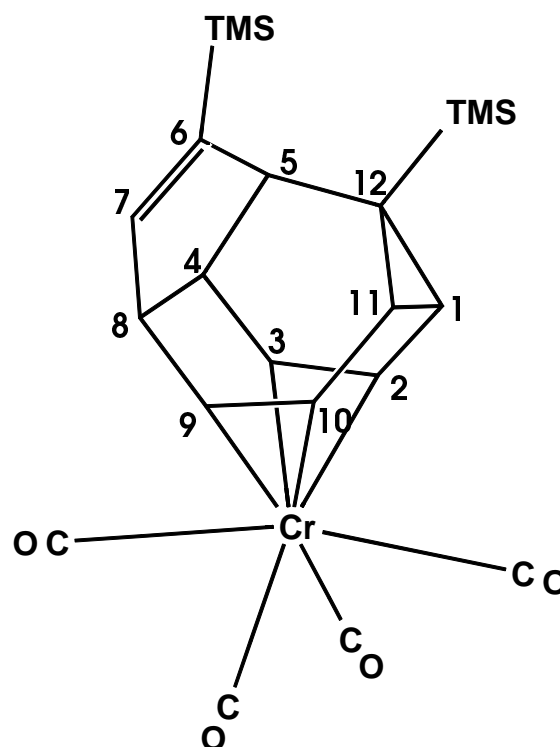


Abb. 3.2.7. ^1H -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **7aBk**
(C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

So ist auch der Unterschied der 3J -Kopplungen von 5,6 Hz für $J_{8,9}$ und 8,2 Hz für $J_{3,4}$ erklärbar. Die Protonenspektren der anderen Komplexe des Typs **aBk** sind entsprechend aufgebaut. Da bei **9aBk** und **10aBk** an den Positionen 5 und 7 statt Protonen Methyl- bzw. Ethylgruppen gebunden sind, fehlen daher die beiden Dubletts. Die Kopplungskonstanten beider Moleküle bewegen sich in den für **7aBk** festgestellten Größenordnungen. Dies zeigt wie wenig die Konformation des komplexierten Liganden durch verschiedene Substituenten beeinflusst wird.

3.2.2.2. 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**)

Der dekomplexierte Tetracyclus **7aB** zeigt ein Protonenresonanzspektrum erster Ordnung mit zwölf Signalen (Abb. 3.2.15). Bei höchstem Feld liegen die Signale der Trimethylsilylgruppen jeweils als Singulett mit einer relativen Intensität von 9. Die übrigen zehn Resonanzsignale,

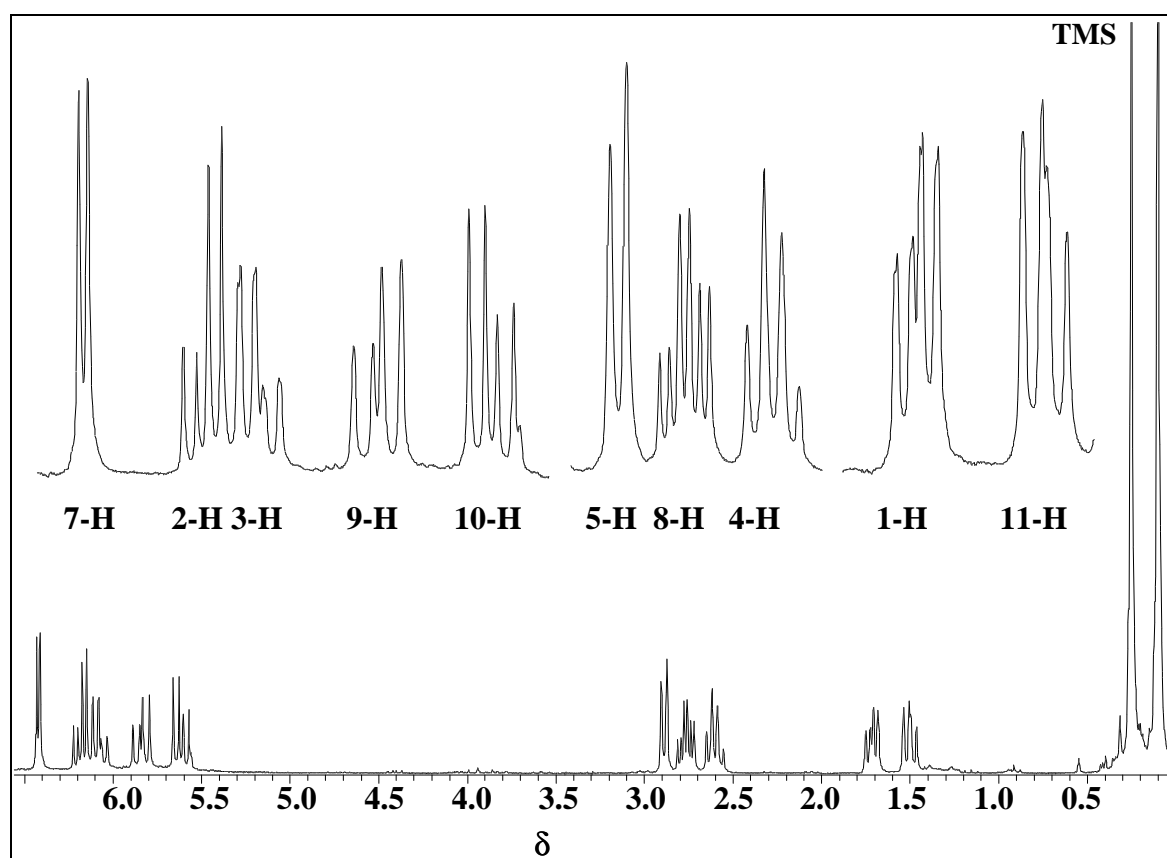


Abb. 3.2.15. ^1H -NMR-Spektrum des Tetracyclus **7aB** (C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

mit einer relativen Intensität von 1, unterteilen sich in je fünf Resonanzen im olefinischen und im aliphatischen Bereich. Mittels selektiver Entkopplungsexperimenten werden die Signale zugeordnet (Tab. 3.2.8.) und das Kopplungskonstantendiagramm erstellt (Abb. 3.2.16.). Bei jeder Fünfergruppe wird ein zum Dublett aufgespaltenes Signal beobachtet, welches zu je einem an den Achtring addierten Trimethylsilylethin-Moleküle gehört. Die übrigen acht Resonanzen resultieren aus den Protonen des Achtrings und bilden ein Achtspinsystem. Das Grundgerüst des Cyclooctadiens ist aus der Aufteilung dieser acht Signale in vier olefinische und vier aliphatische Protonenresonanzen und aus dem Kopplungskonstantendiagramm zu erkennen. Die Resonanzsignale der Protonen 2-H und 10-H haben durch die 3J -Kopplung mit ihren Nachbarprotonen jeweils eine dd-Feinaufspaltung, während die Signale von 3-H und 9-H durch eine zusätzliche allylische Kopplung zu den Hauptbrückenkopfprotonen (1-H, 11-H) jeweils eine d^3 -Aufspaltung zeigen. Die über die C-C-Doppelbindung vermittelten Kopplungen der olefinischen Achtringprotonen zueinander ist um 0,4 Hz größer als im Komplex. Sehr deutlich sind die Unterschiede in den Kopplungskonstanten zwischen freiem Kohlenwasserstoff und Komplex für die Kopplungen $^3J_{3,4}$, $^3J_{8,9}$ und $^3J_{4,8}$. Die Differenzen in den Kopplungskonstanten der Brückenkopfprotonen 1-H und 11-H zeigen ebenso, dass sich die Konformation des freien Tetracyclus von der des koordinierten unterscheidet.

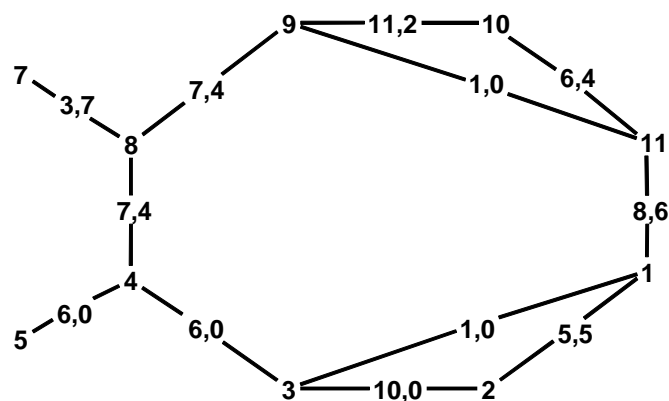


Abb. 3.2.16. Protonensorten-Kopplungskonstantendiagramm von Kohlenwasserstoff **7aB**.

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.42	d	7-H
6.20	dd	2-H
6.08	d^3	3-H
5.81	dd	9-H
5.63	dd	10-H
2.90	d	5-H
2.77	d^3	8-H
2.61	d^3	4-H
1.72	d^3	1-H
1.50	d^3	11-H
0.26	s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
0.11	s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

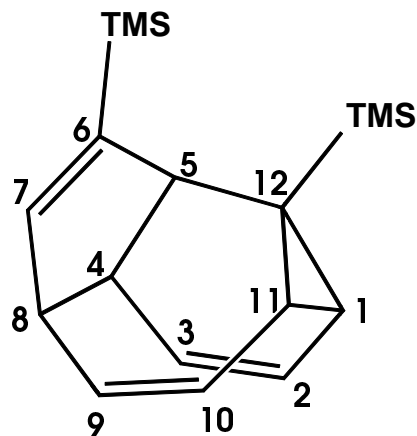


Abb. 3.2.8. ^1H -NMR-Daten und Konstitution des Kohlenwasserstoffs **7aB**
(C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

Das Spektrum des freien Kohlenwasserstoffs **8aB** ist analog aufgebaut. Bemerkenswert ist dabei die abweichende Reihenfolge in der chemischen Verschiebung von 7-H (vgl. 6.3.4. Seite 114). 7-H erscheint im olefinischen Bereich erst an dritter Stelle nach den Signalen der Protonen 3-H, 2-H und 9-H. Der Einfluss der Substituenten auf die Konformation des Molekülgerüsts ist im freien Kohlenwasserstoff offensichtlich sehr viel stärker als im Komplex.

3.2.2.3. Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (**9aCk**)

Da der Komplex **9aCk** nicht analysenrein isolierbar ist, wird dessen ^1H -NMR-Spektrum im Gemisch mit dem dekomplexierten Kohlenwasserstoff **9aC** aufgenommen. Es sind neun Resonanzsignale mit einer relativen Intensität von 1:1:1:1:2:2:3:6:3 zu beobachten. Die Singulets bei hohem Feld werden den Methylgruppen zugeordnet. Die anderen acht Protonen

bilden das Achtpinsystem des Achtringfragments. Mit Hilfe von selektiven Entkopplungsexperimenten und eines H,H-COSY-Experiments lassen sich die Resonanzen zuordnen und das Kopplungskonstantendiagramm erstellen.

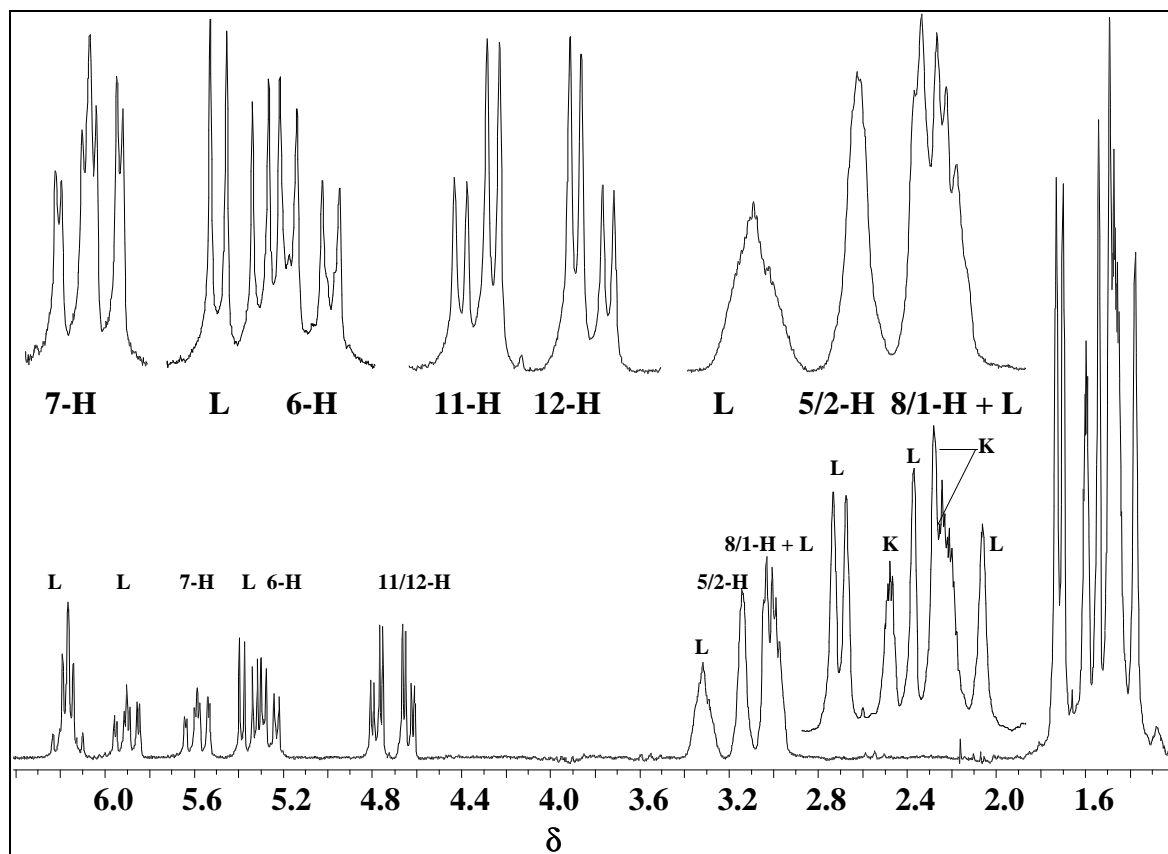


Abb. 3.2.17. ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **9aCk** (C_6D_6 , 293 K, 200,13 MHz).

(L: Protonenresonanzen des freien Tricyclus; K: Resonanzen der Methylgruppen des Liganden.)

Die Kopplungskonstanten der auswertbaren Signale werden durch Simulation validiert, die der Multipletts verifiziert. Die im aliphatischen Bereich angeordneten Multipletts können im Hinblick auf die chemische Verschiebung durch ein J -H-aufgelöstes-Spektrum analysiert werden. Die Resonanzen der Protonen 1-H und 8-H bzw. 2-H und 5-H sind innerhalb des entsprechenden Multipletts nur um 0,01 ppm voneinander getrennt. Die zwei olefinischen Protonen bei 5,59 ppm (7-H) und 5,27 ppm (6-H) bilden ein AB-Teilsystem eines ABXY-Spinsystems. Der XY-Teil wird von den Protonen 2-H und 5-H bei 3,16 ppm und 3,17 ppm gebildet. Die Resonanzsignale von 7-H und 6-H zeigen je eine d^3 -Feinaufspaltung. Sie koppeln untereinander mit 11,5 Hz und haben neben den Kopplungen zu den

Nachbarprotonen 8-H bzw. 5-H je eine 4J -Kopplung zu 5-H bzw. 2-H. Bemerkenswert groß ist die allylische Kopplung von 7-H zu 5-H mit 2,2 Hz. Die 3J -Kopplung von 2-H mit 5-H wird in einem Bereich von 1,5 - 1,7 Hz ermittelt. Beide Protonen sind Teil eines Cyclobutengerüsts und jeweils an die aliphatischen C-Atome gebunden. Kopplungen dieser Größenordnung sind an Cyclobutenringen für *cis*-ständige Protonen durchaus möglich [25]. Den AB-Teil eines weiteren ABXY-Spinsystems bilden die Protonen 11-H und 12-H. Der XY-Teil findet sich im Multiplett der Brückenkopfprotonen 1-H und 8-H bei 3 ppm. Die chemischen Verschiebungen von 11-H und 12-H bewegen sich in einem typischen Bereich für Protonen die an koordinierten olefinischen C-Atomen gebunden sind. Deren Kopplung zueinander ist mit 8 Hz in einer erwartbaren Größenordnung für Protonen einer koordinierten Ethenbrücke. Der Betrag spricht für einen starken Einfluss des Metalls auf die Doppelbindung. Zu den Brückenkopfprotonen 1-H und 8-H haben beide eine 3J -Kopplung von 2,9 Hz, sowie eine zu 0,2 Hz berechnete allylische 4J -Kopplung. Die Kopplung von 8-H zu 7-H wird aus der Aufspaltung des Signals von 7-H zu 9,4 Hz ermittelt. Die 3J -Kopplung von 1-H zu 2-H kann jedoch nur berechnet werden. Hierbei ergibt sich ein Bereich von 3,5 Hz bis 4,0 Hz.

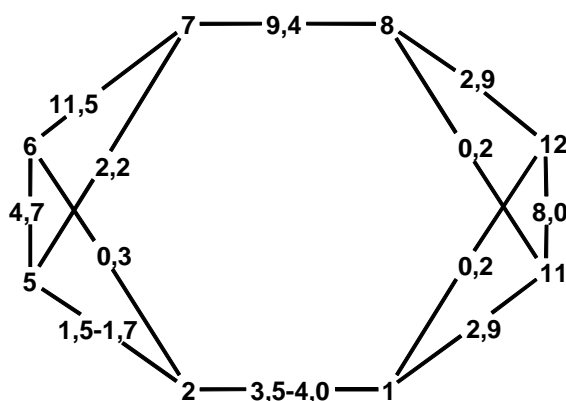
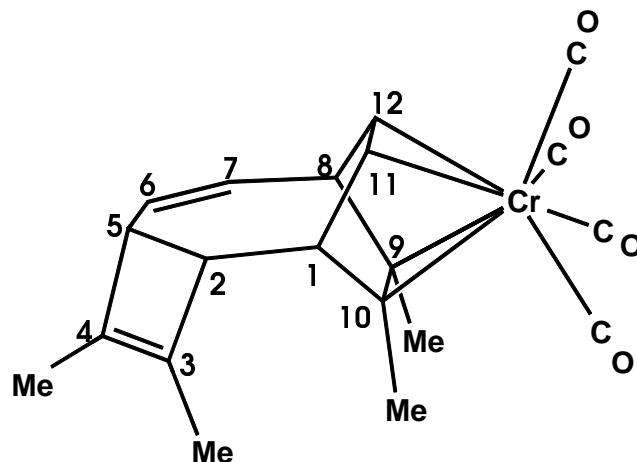


Abb. 3.2.16. Protonensorten-Kopplungskonstantendiagramm von Komplex **9aCk**.

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
5.59	d ³	7-H
5.27	dd	6-H
4.78	dd	11-H
4.64	dd	12-H
3.17	m	5-H
3.16	m	2-H
3.03	m	8-H
3.02	m	1-H
1.54	s	CH ₃
1.49	s	CH ₃
1.47	s	CH ₃
1.38	s	CH ₃



Tab. 3.2.9. ¹H-NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **9aCk**
(C₆D₆, 293 K, 200,13 MHz).

3.2.2.4. 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (**9aC**)

Neun Resonanzsignale werden für den unkomplexierten Tricyclus **9aC** gefunden. Die relativen Intensitäten verteilen sich zu 2:1:1:2:2:3:3:3:3. Die vier Signale bei hohem Feld werden den Methylgruppen zugeordnet, die übrigen fünf Signale den Ringprotonen, die ein Achtspinsystem bilden. Die Zuordnung der Protonen wird anhand von selektiven Entkopplungsexperimenten und H,H-COSY-Experimenten vorgenommen und hieraus das Kopplungskonstantendiagramm (Abb. 3.2.20.) erstellt. Das Multiplett bei 6,19 ppm bildet den AB-Teil eines ABXY-Spinsystems und wird den olefinischen Protonen 11-H und 12-H zugeordnet. Die ³J-Kopplung zwischen ihnen entspricht mit 11,5 Hz der Kopplung für Protonen an einer unkomplexierten Doppelbindung. Aus dem Vergleich dieser Kopplung zwischen Komplex und freiem Tricyclus geht klar hervor, dass 11-C und 12-C im Komplex koordiniert sind. Die Brückenkopfprotonen 1-H und 8-H bilden den XY-Teil des Spinsystems. Die Kopplungen werden anhand der Linienaufspaltung beider Signalgruppen zu 5,4 Hz für ³J_{1,11} und zu 6,4 Hz für ³J_{8,12} berechnet. Diese Kopplungen liegen damit deutlich über den

Werten bei Komplex **9aCk**, woraus ein Konformationsunterschied zwischen dem freien Kohlenwasserstoff und dem Liganden ersichtlich ist.

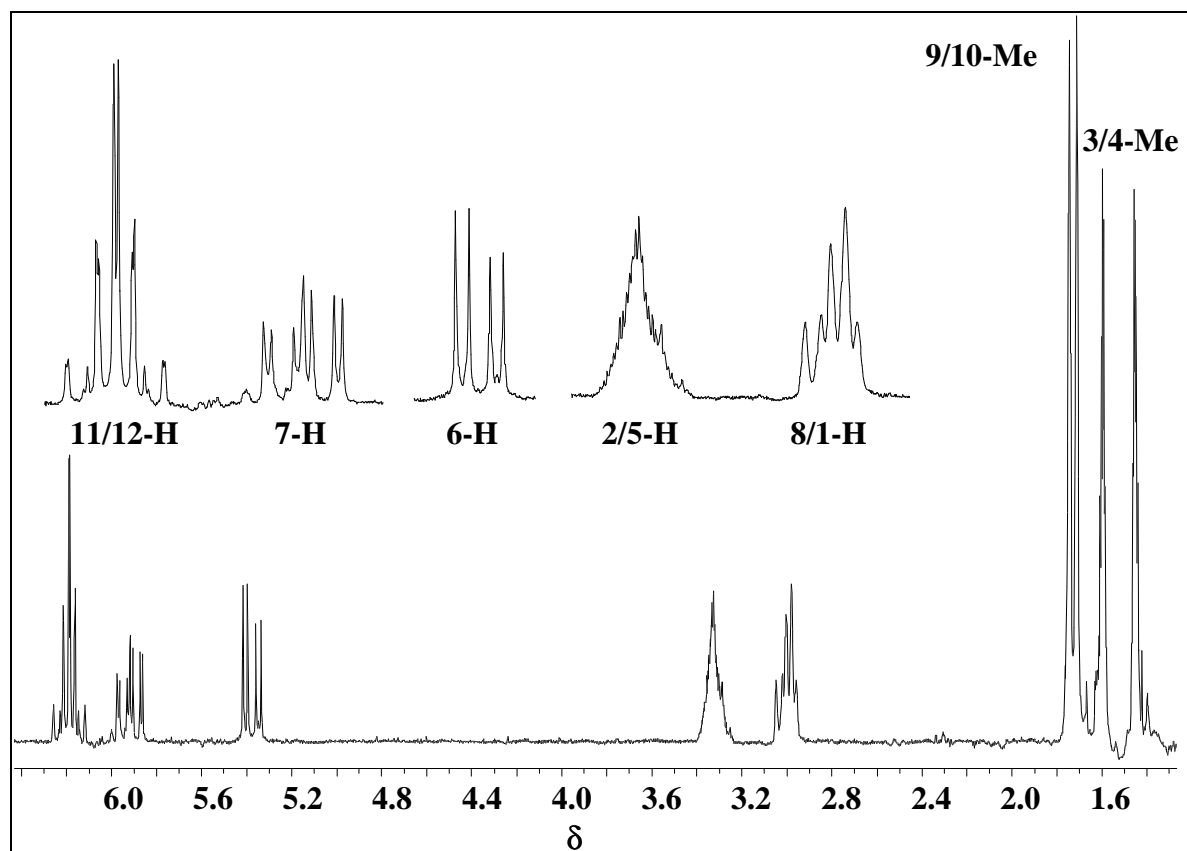


Abb. 3.2.19. ^1H -NMR-Spektrum des Tricyclus **9aC** (C_6D_6 , 293 K, 400,13 MHz).

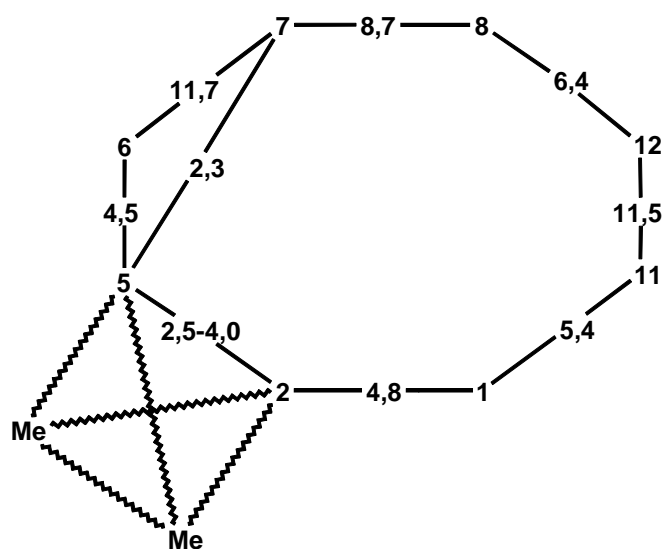
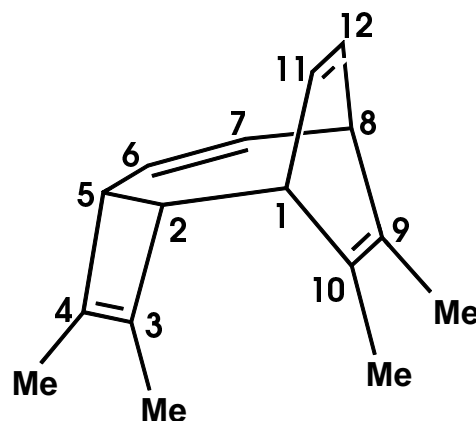


Abb. 3.2.20. Protonensorten-Kopplungskonstantendiagramm von Kohlenwasserstoff **9aC**.

Ein weiteres ABXY-Spinsystem wird von den Protonen 2-H, 5-H und 6-H, 7-H gebildet. Hierbei stellen die im olefinischen Bereich des Spektrums erscheinenden Protonen 6-H und 7-H den AB-Teil. Die Signalformen des ABXY-Spinsystems sind praktisch identisch mit denen der entsprechenden Protonen im Komplex. 7-H spaltet aufgrund einer allylischen Kopplung von 2,3 Hz zu 5-H zum Doppeldoppeldublett auf. Diese Kopplung ist wie beim Komplex auffällig groß. 6-H erscheint als leicht verbreitertes dd-Signal. Im Gegensatz zum Komplex ist im freien Tricyclus die Kopplung zwischen 2-H und dem Brückenkopfproton 1-H mit 4,8 Hz eindeutig bestimmt. Bis auf die Kopplung zwischen den Cyclobutenprotonen 2-H und 5-H weichen die noch nicht erwähnten Kopplungen nicht wesentlich von den entsprechenden im Komplex ab. Für die 3J -Kopplung zwischen 2-H und 5-H kann nur ein sehr weiter Bereich von 2,5 Hz bis 4,0 Hz abgeschätzt werden. Das Multipllett beider Protonen ist nur ungefähr zu verifizieren. Feinkopplungen zwischen den Methylgruppen am Cyclobutenring und den erwähnten Protonen erschweren zusätzlich die Berechnung. Die Methylgruppen an 3-C und 4-C sind somit den feinaufgespaltenen Resonanzsignalen bei 1,59 ppm und 1,43 ppm zuzuordnen.

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.22	m	12-H
6.16	m	11-H
5.92	d^3	7-H
5.38	dd	6-H
3.35	m	2-H
3.31	m	5-H
3.01	m	8-H
2.99	m	1-H
1.73	s	9/10-CH ₃
1.69	s	10/9-CH ₃
1.59	s	3/4-CH ₃
1.43	s	4/3-CH ₃



Tab. 3.2.10. ^1H -NMR-Daten und Konstitution des Kohlenwasserstoffs **9aC**
(C_6D_6 , 293 K, 400,13 MHz).

Der Kohlenwasserstoff **10aC** zeigt ein zu **9aC** analoges Protonenspektrum, unterscheidet sich jedoch in zusätzlichen Multipletts der Methylengruppen im Bereich von 2,5 ppm bis 1,7 ppm. Die Kopplung der Methylenprotonen zu den Methylprotonen beträgt 7,6 Hz. Die Protonen 2-H, 5-H und 1-H, 8-H zeigen innerhalb der Paare Unterschiede in der chemischen Verschiebung von 0,11 ppm bzw. 0,07 ppm. Die Resonanzsignale sind somit besser aufgelöst als in **9aC**. Die Signalform ist bei 2-H und 5-H je ein Buckel, während 1-H und 8-H je eine dd-Aufspaltung zeigen.

3.2.3. Unkomplexierte Kohlenwasserstoffe vom Typ **bB** und **bC**

Im Folgenden wird nur je ein ausgesuchter Vertreter für jeden Typ diskutiert.

3.2.3.1. **6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (7bB)**

Die Verbindung **7bB** ist aus der Literatur bekannt [15]. Um einen direkten Vergleich zu **7aB** zu ermöglichen, soll das Protonenspektrum hier dennoch erörtert werden. Im Spektrum dieser Verbindung (Abb. 3.2.21.) sind insgesamt 10 Resonanzen mit der relativen Intensität 1:1:1:1:1:1:3:3:9:9 zu beobachten. Die Zuordnungen der Resonanzsignale zu den einzelnen Protonen wird durch ein H,H-COSY-Experiment möglich. Das Kopplungskonstantendiagramm wird über die Zuordnung erstellt. Die Kopplungskonstanten sind teilweise nur durch Simulation zugänglich. Die beiden Dubletts bei 6,42 ppm und 2,88 ppm sind den Protonen 7-H und 5-H direkt zuzuordnen. Die übrigen 10 Protonen gehören zum ursprünglichen Cyclooctatrien und bilden über das Cyclooctadiengerüst ein nur teilweise auflösbares Zehnspinsystem. Die beiden intensiven Singulets bei hohem Feld sind die Resonanzen der Methylprotonen der TMS-Gruppen. Im Bereich von 6,0 ppm bis 5,5 ppm erscheinen zwei Doppeldubletts, die mit 10-H und 9-H korreliert werden. Sie bilden mit 11-H und 8-H den AB-Teil eines ABXY-Spinsystems. Beide sind durch je eine ⁴J-Kopplung von 0,5 Hz zu 8-H bzw. 11-H verbreitert. Die Signale der Protonen 4-H und 8-H erscheinen zwischen 2,7 ppm und 2,3 ppm als Multipletts deren Kopplungskonstanten durch die Simulation bestimmt sind. Als Besonderheit ist hier die ⁴J-Kopplung von 0,5 Hz zwischen 8-H und 10-H festzuhalten, welche für die entsprechenden Protonen bei **7aB** nicht beobachtet wird.

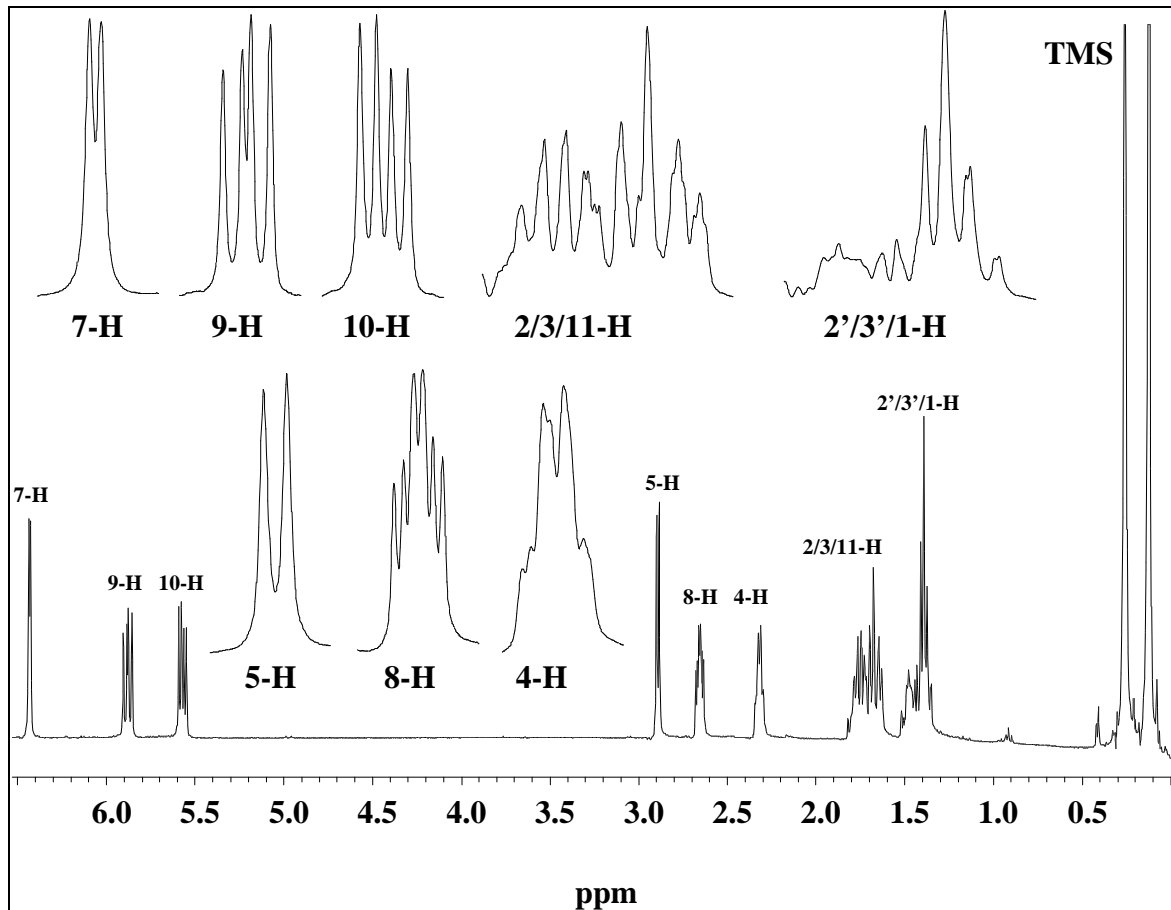
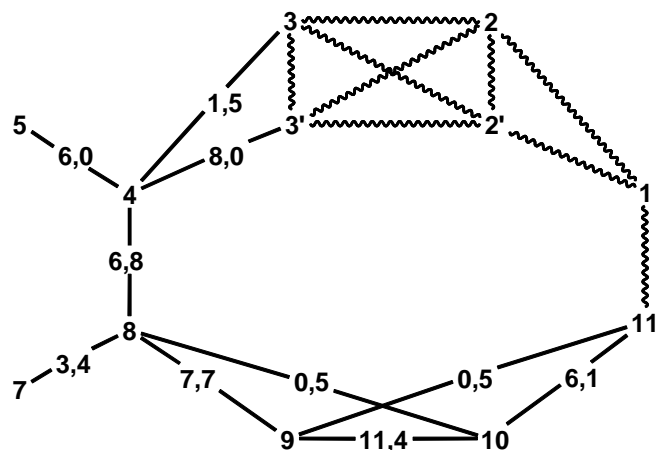


Abb. 3.2.21. ^1H -NMR-Spektrum von **7bB** (C_6D_6 , 293 K, 400,13 MHz).

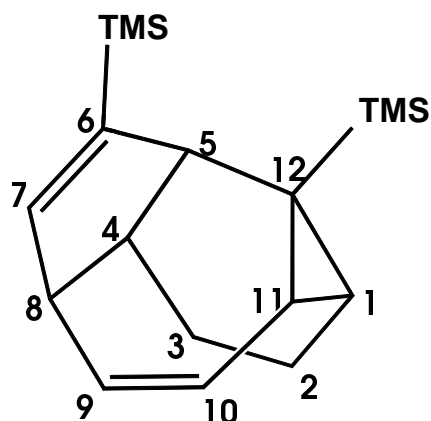
Die beiden Multipletts von 1,82 - 1,60 ppm und 1,53 - 1,33 ppm sind Resonanzen von jeweils drei Protonen. Durch das COSY-Experiment wird das Spinsystem analysierbar. Die Kopplungskonstanten sind jedoch auch durch ein J -H-aufgelöstes-Spektrum nicht zugänglich. Das Multiplett bei tieferem Feld wird von 2/3-H und 1-H gebildet. Entsprechend bilden die Strichprotonen und 11-H das zweite Multiplett.

Abb. 3.2.22.

Protonensorten-
Kopplungskonstanten-
diagramm von **7bB**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.42	d	7-H
5.87	d^3	9-H
5.55	d^3	10-H
2.88	d	5-H
2.65	m	8-H
2.31	m	4-H
1.82-1.60	m	2/3/1-H
1.53-1.33	m	2'/3'/11-H
0.24	s	Si(CH ₃) ₃
0.11	s	Si(CH ₃) ₃



Tab. 3.2.11. ¹H-NMR-Daten und Konstitution von **7bB** (C₆D₆, 293 K, 400,13 MHz).

Die Kohlenwasserstoffe **8bB** und **9bB** zeigen je nach Substituenten die entsprechenden Resonanzsignale mit vergleichbaren Kopplungskonstanten.

3.2.3.2. 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (**9bC**)

Die Verbindung **9bC** ist analog dem Kohlenwasserstoff **9aC** aufgebaut, mit dem Unterschied, dass 11-C und 12-C eine Ethylenspanne bilden. Im olefinischen Bereich sind zwei Signale und zwischen 3,6 ppm und 2,4 ppm vier Multipletts zu beobachten. Die relative Intensität dieser sechs Signale ist jeweils 1. Im Hinblick auf die Brückenkopfprotonen 1-H, 8-H und die Cyclobutenprotonen 2-H, 5-H zeigt sich gegenüber **9aC** ein deutlicher Unterschied im Protonenresonanzspektrum. Diese beiden Protonenpaare sind nicht zufällig chemisch äquivalent, sondern für 2-H und 5-H als breite Buckel, sowie für 1-H und 8-H als auswertbare Multipletts, zu beobachten. Ein Multiplett bei 2,05 ppm und ein weiteres, von zwei Singulets überdecktes Multiplett bei 1,76 ppm, werden den Methylenprotonen 12-H/12'-H und 11-H/11'-H zugeordnet. Die vier Singulets, von denen die beiden höherverschobenen Feinaufspaltungen zeigen, sind die Resonanzen der vier Methylgruppen. Den selektiven Entkopplungsexperimenten und H,H-COSY-Experimenten kann entnommen werden, dass die

Achtringprotonen zusammen ein 10-Spinsystem bilden. Im olefinischen Bereich gehören die beiden Signale der Protonen 6-H und 7-H zu dem AB-Teil eines ABXYZ-Spinsystems. Die Auswertung der Spinmultiplizität ergibt die in Abbildung 3.2.24 dargestellten Kopplungskonstanten. Bemerkenswert ist die große 4J -Kopplung von 7-H zu 12-H mit 2,7 Hz.

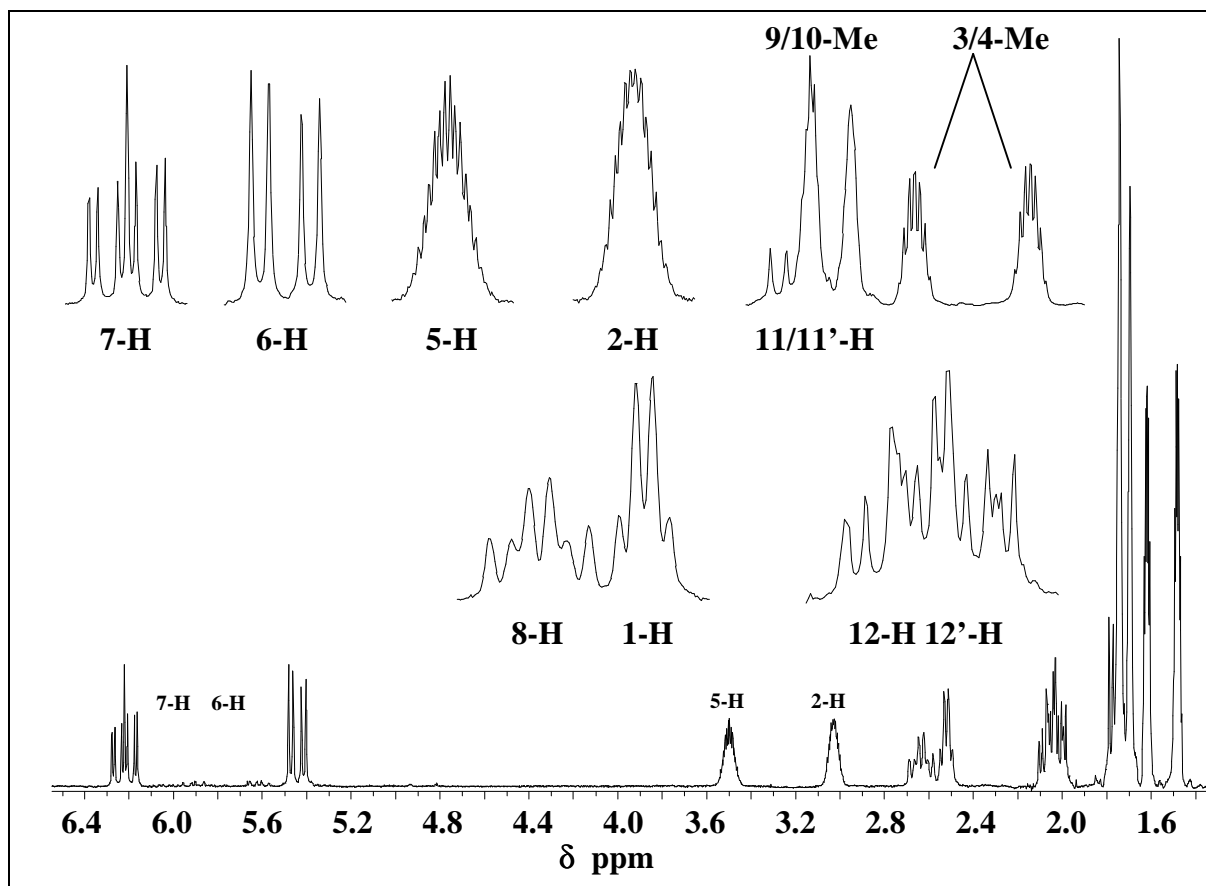


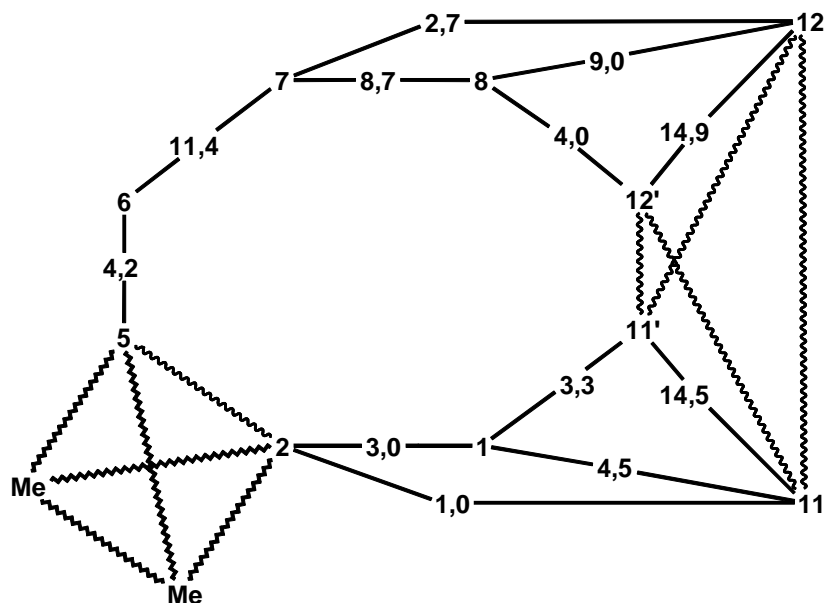
Abb. 3.2.23. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kohlenwasserstoffs **9bC** (C_6D_6 , 293 K, 400,13 MHz).

Der XYZ-Teil wird von den Protonen 5-H, 8-H und 12-H gebildet. Die Brückenkopfprotonen 1-H und 8-H koppeln jeweils mit den Brückenprotonen und stellen somit den AB-Teil eines ABMNXY-Spinsystems. Die 3J -Kopplungen der Brückenkopfprotonen werden durch Simulation bestätigt. Die Kopplungen der Brückenprotonen untereinander sind bis auf die geminale Kopplungen nicht zu bestimmen. Die geminale Kopplungen von 14,5 Hz und 14,9 Hz sind typisch für Methylenprotonen. Da die Signale der Protonen 2-H und 5-H keine aufgelöste Linienstruktur haben, kann die Kopplung der beiden Protonen zueinander nicht ermittelt werden. Simulationsexperimente zeigen, dass Werte zwischen 0 Hz und 8 Hz möglich sind, woraus natürlich keine Information zu ziehen ist. Die zwei Methylsignale mit

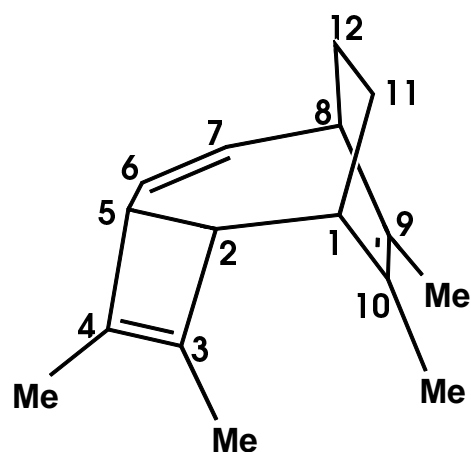
den Feinaufspaltungen können aufgrund ihrer im H,H-COSY-Experiment ersichtlichen Kreuzsignale mit 2-H und 5-H den Positionen 3 und 4 zugeordnet werden.

Abb. 3.2.24.

Protonensorten-
Kopplungskonstanten-
diagramm von
Verbindung **9bC**.



δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.22	d^3	7-H
5.44	dd	6-H
3.50	m	5-H
3.02	m	2-H
2.63	m	8-H
2.52	m	1-H
2.10	m	12-H
2.02	m	12'-H
1.78	m	11-H
1.75	m	11'-H
1.75	s	9/10-CH ₃
1.69	s	10/9-CH ₃
1.61	s	3/4-CH ₃
1.48	s	4/3-CH ₃



Tab. 3.2.12. ¹H-NMR-Daten und Konstitution des Kohlenwasserstoffs **9bC**
(C₆D₆, 293 K, 400,13 MHz).

3.2.4. (η^5 -Cyclopentadienyl){ $\eta^{2:2}$ -1,9-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[8.2.0^{4,7}.0^{6,10}]dodeca-2,8,11-trien}cobalt (7d**)**

Der Cobaltkomplex **7d** ist von der Verbindung **7aB** chromatografisch nicht zu trennen. Daher wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches von **7d** und **7aB** ausgewertet. In zwei Fällen (11-H, 12-H) überlagern sich die Signale von beiden Verbindungen geringfügig. Mit Hilfe eines Differenzspektrums wird die Signalstruktur dieser Resonanzen zugänglich. Die Signale werden aufgrund von selektiven Entkopplungsexperimenten und H,H-COSY-Messungen zugeordnet. Das Kopplungskonstantendiagramm wird entsprechend erstellt. Alle experimentell bestimmten Kopplungskonstanten sind durch Simulation validiert.

Dreizehn Protonenresonanzsignale sind für **7d** zu beobachten; dieselbe Anzahl von Resonanzen lässt die vorgeschlagene Konstitution des Komplexes erwarten. Schon über die relativen Intensitäten (1:1:5:1:1:1:1:1:1:1:9:9) ist das Singulett bei 4,63 ppm dem

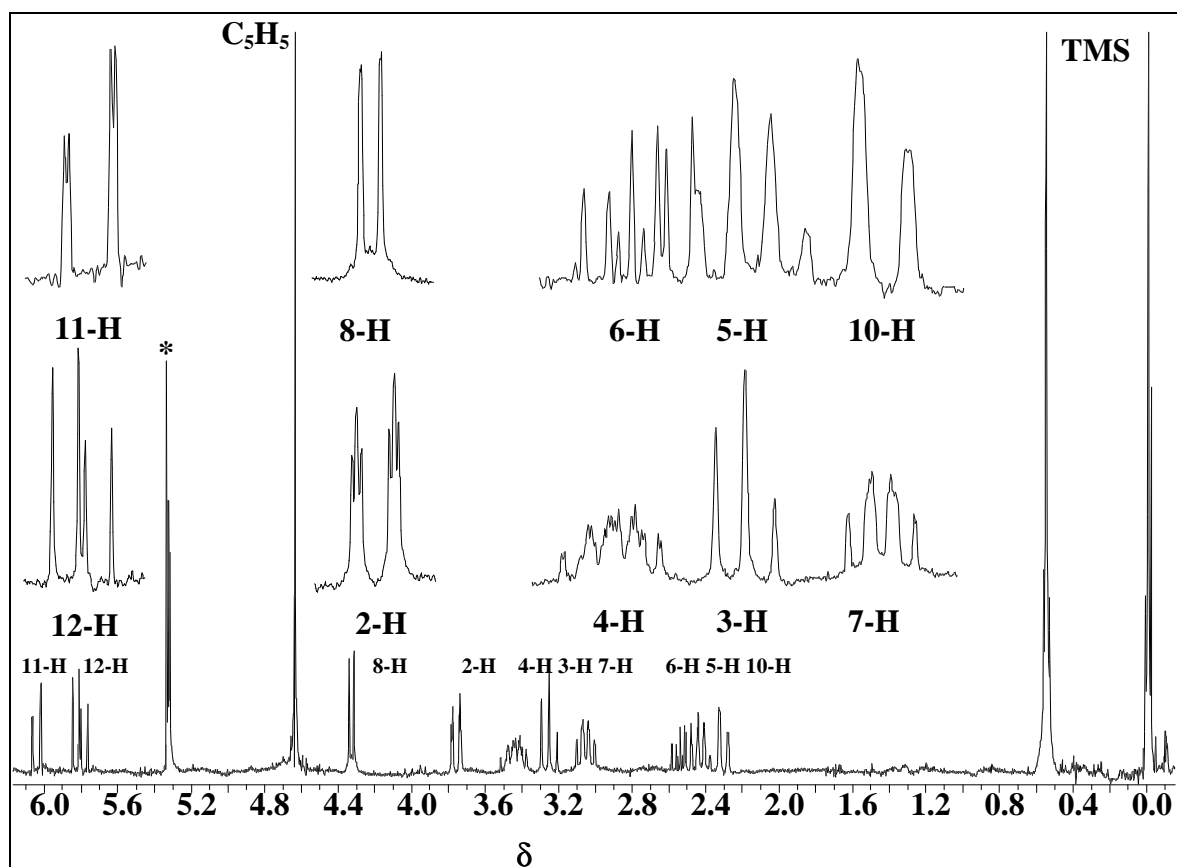


Abb. 3.2.25.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **7d** ($^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 293 K, 200,13 MHz).
(Die Resonanzsignale von **7aB** sind zur besseren Übersicht herausgeschnitten).

Resonanzsignal des Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen, die beiden Signale bei hohem Feld den Trimethylsilylgruppen. Die übrigen Ringprotonen bilden ein komplexes Zehnspinsystem, welches in Abb. 3.2.26. dargestellt ist. Die beiden bei tiefstem Feld erhaltenen Signale werden den Protonen 11-H und 12-H zugeordnet und bilden den AB-Teil eines ABX-Spinsystems. 11-H hat in Folge einer allylischen Kopplung von 1,1 Hz zu 5-H (X-Teil) eine dd-Aufspaltung. Die Kopplung der Protonen 11-H/12-H zueinander beträgt 9,3 Hz, die von 12-H zu 5-H 6,9 Hz. Das Proton 5-H gehört zum Vierring. Es zeigt zu den anderen Vierringprotonen jedoch nur eine Kopplung, statt der zu erwartenden zwei Kopplungen. Die beobachtete Kopplung ist zu 4-H ausgebildet, die zweite zu 6-H wird nicht aufgelöst. Durch Simulationsexperimente wird gezeigt, dass bei Kopplungen über 0 Hz zwischen 5-H und 6-H die Signalmultiplizität von 6-H verändert wird. Dies gilt selbst für kleinste Kopplungen. Da die Linien des Multipletts von 5-H verbreitert sind, ist bei der Simulation die Auswirkung kleiner Kopplungen nicht festzustellen. Alle Informationen der Simulationsexperimente können daher nur aus dem Resonanzsignal von 6-H gewonnen werden. Vierringe verfügen durchaus über solche Kopplungseigenschaften, so dass dieser experimentelle Befund durch die Simulation des gesamten Spektrums als untermauert gelten darf. Die Signale zwischen 4,4 ppm und 2,2 ppm werden den übrigen Protonen zugeordnet. 4-H koppelt mit 7,2 Hz bzw. 8,7 Hz zu den Nachbarprotonen 7-H und 3-H. Zusätzlich bildet es über vier Bindungen eine Kopplung von 4,9 Hz zu 6-H aus. Ebenso ist eine allylische Kopplung von 0,9 Hz zu 2-H zu beobachten. Die große 4J -Kopplung zu 6-H überrascht nicht, da das Cyclobutangerüst abgewinkelt ist und die Protonen eine W-Anordnung einnehmen. Die Protonen 2-H, 3-H und 8-H sind an die koordinierten C-C-Doppelbindungen gebunden. Ihre Resonanzsignale im olefinischen Bereich sind daher hochfeldverschoben. 2-H und 8-H haben jeweils nur ein direktes Nachbarproton. Beide koppeln jedoch über vier Bindungen zu 10-H. Das Proton 3-H zeigt ebenfalls eine 4J -Kopplung, die es zu 7-H ausbildet. Die sterische Anordnung der Protonen im Liganden dieses Komplexes erlaubt eine Vielzahl von aufgelösten 4J -Kopplungen (vgl. Abb. 3.2.25.2., H,H-COSY). Offenbar bewirkt der Vierring eine Anordnung, die die Vermittlung der Spinorientierungen der Protonen begünstigt. Die für diesen Komplex vorgeschlagene Konstitution basiert auf dem Protonenspektrum. Insbesondere der große Unterschied in der chemischen Verschiebung der TMS-Resonanzen, gegenüber dem Komplex des Liganden **7aB** zeigt, dass die TMS-substituierte Doppelbindung koordiniert ist.

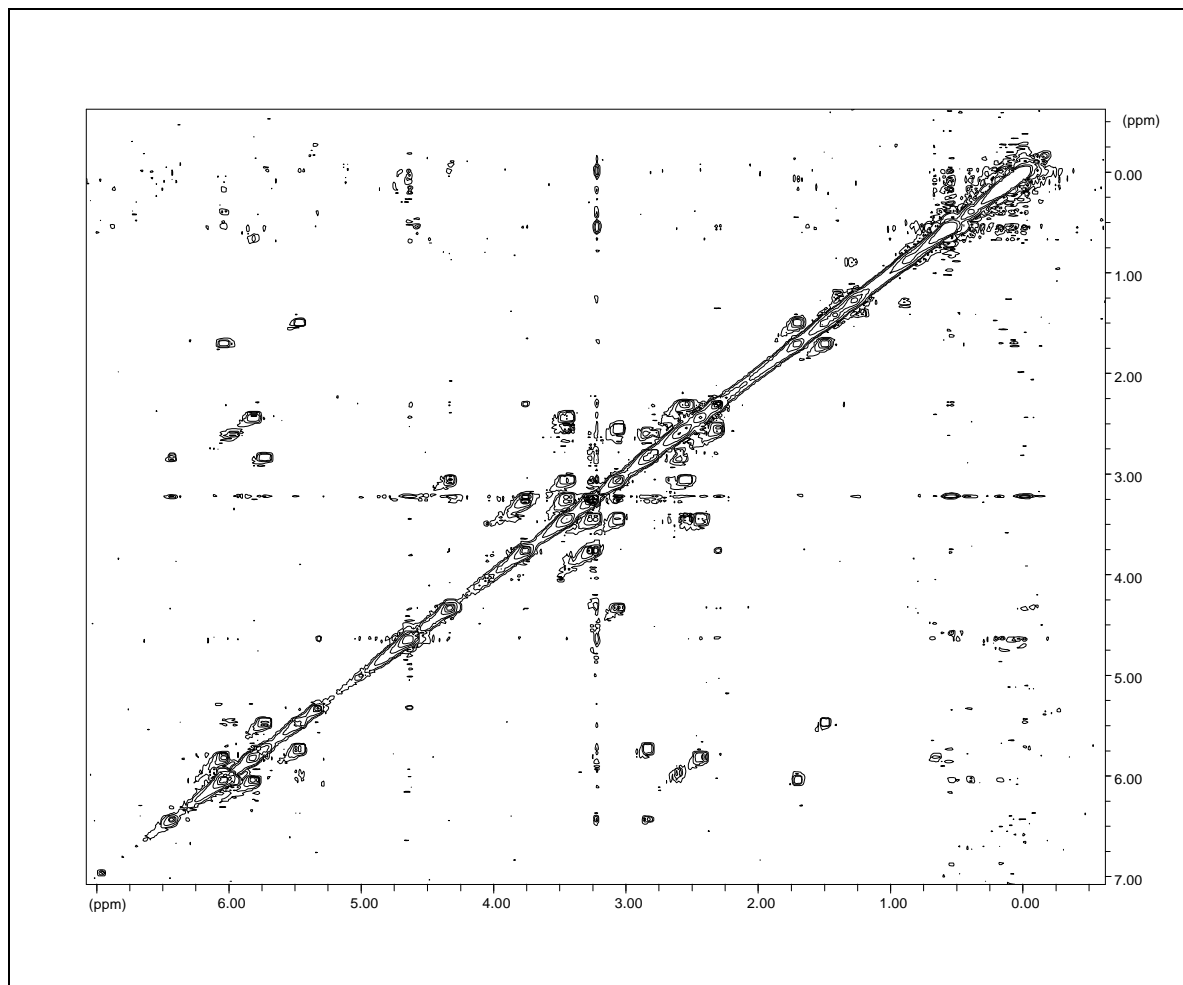


Abb. 3.2.25.2. H,H-COSY-Spektrum von Komplex **7d** (CD_2Cl_2 , 293 K, 400,13 MHz).

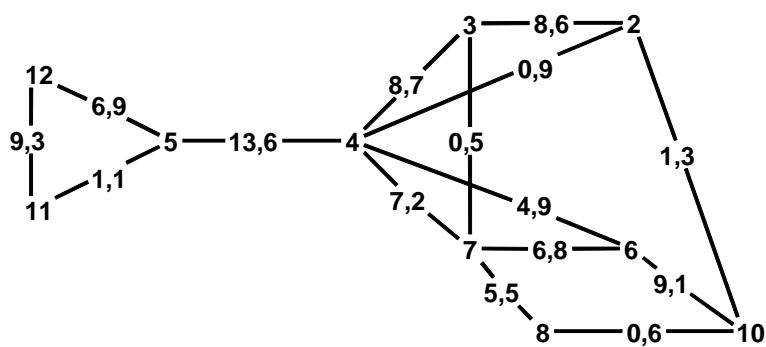
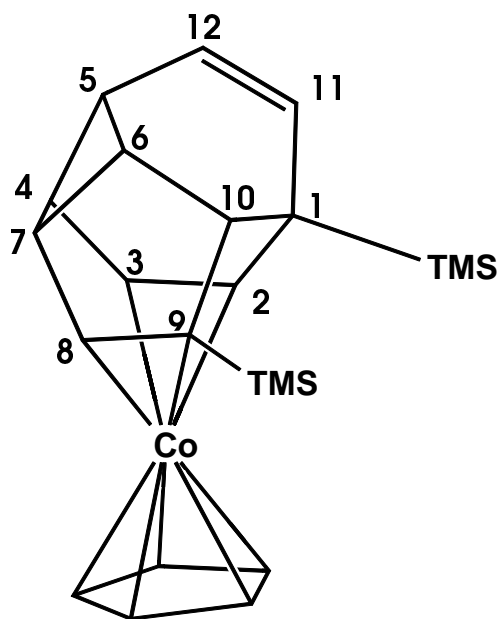


Abb. 3.2.26. Protonensortern-Kopplungskonstantendiagramm von Komplex **7d**.

δ ppm	Multiplizität	Zuordnung
6.07	dd	11-H
5.84	dd	12-H
4.63	s	C ₅ H ₅
4.36	dd	8-H
3.79	d ³	2-H
3.47	m	4-H
3.28	d ³	3-H
3.08	m	7-H
2.56	m	6-H
2.46	d ³	5-H
2.34	m	10-H
0.54	s	Si(CH ₃) ₃
-0.01	s	Si(CH ₃) ₃



Tab. 3.2.13. ¹H-NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **7d**
(CD₂Cl₂, 293 K, 200,13 MHz).

3.3. ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die aus den Protonenresonanzen abgeleiteten Konstitutionen der vorgestellten Verbindungen werden durch die ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt.

Die Anzahl der chemisch unterschiedlichen C-Atome einer Verbindung wird durch ein breitbandig entkoppeltes ¹³C{¹H} Spektrum erfasst. Die Bindungsnatur der C-Atome ist an der chemischen Verschiebung und an der ¹J_{C,H}-Kopplung erkennbar. Aus der Signalmultiplizität kann die Anzahl direkt gebundener Protonen ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Parameter sind die Resonanzsignale den jeweiligen C-Atomen meist sicher zuzuordnen. Für die Resonanzen die nicht eindeutig zugeordnet werden können, werden alle infragekommenden C-Atome angegeben. Einige Verbindungen werden durch ein inverses zweidimensionales heteronukleares C,H-korreliertes Spektrum untersucht, das nicht nur eine eindeutige Zuordnungen erlaubt, sondern auch zeigt, dass nicht notwendigerweise eine Feldäquivalenz für Protonen und ¹³C-Kernen besteht. Die protonenentkoppelten und

-gekoppelten ^{13}C -Spektren werden bei Messfrequenzen von 50,32 MHz und 100,63 MHz aufgenommen. Den Angaben der chemischen Verschiebungen liegt die δ -Skala, relativ zu Tetramethylsilan zugrunde. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen bezeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, usw.

Im Folgenden werden nur die Spektren ausgewählter Vertreter eines Typs abgebildet. Eine Tabelle mit Lage und Zuordnung ist stets nachgestellt.

3.3.1. Tricarbonylkomplexe und freie Kohlenwasserstoffe

3.3.1.1. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (6aAk)

Das ^{13}C -Spektrum des Komplexes **6aAk** in Abb. 3.3.1. zeigt 18 Signale. Problemlos zuzuordnen sind die (nicht abgebildeten) Singulett der drei Carbonylgruppen um 230 ppm, und das Quartett der drei Methylkohlenstoffe der Trimethylsilylgruppe bei 1,2 ppm. Die C-Atome des Phenylringes ergeben vier Resonanzen, wobei die Zuordnung aufgrund der $^2J_{\text{C,H}}$ -Fernkopplungen durchgeführt werden kann. Die *ortho*-C-Atome zeigen eine dublettartige, die *meta*- und *para*-C-Atome eine triplettartige Linienstruktur. Zudem ist das Resonanzsignal vom *para*-C nur halb so intensiv. Das *para*-Kohlenstoffatom wird teilweise vom Signal des Lösungsmittels verdeckt, doch kann seine Lage aus dem protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum bestimmt werden. Das *ipso*-C-Atom tritt als Singulett bei 140,5 ppm in Resonanz. Die Resonanzen der tertiären, nichtkoordinierten, olefinischen Kohlenstoffatome der Acetylenbrücke liegen bei 131,6 ppm und 131,2 ppm als Dubletts mit 165 Hz Aufspaltung. Die verbleibenden acht Resonanzsignale sind den koordinierten olefinischen Ringkohlenstoffen und den zwei Brückenkopfkohlenstoffen zuzuordnen. Hierbei sind, wie im Protonen-resonanzspektrum, Paarbildungen zu beobachten. Die Reihenfolge der Protonenpaare in der chemischen Verschiebung voraussetzend, werden die beiden Dubletts um 96 ppm und um 70 ppm den Kohlenstoffen 3/4-C und 2/5-C zugeordnet. Hierbei bleibt jedoch offen wie die Zuordnung innerhalb der Paare ist. Da das Zentralatom Chrom das magnetische Feld abschirmt, sind die an das Chrom koordinierten olefinischen C-Atome gegenüber den unkoordinierten hochfeldverschoben. Der Vergleich der chemischen

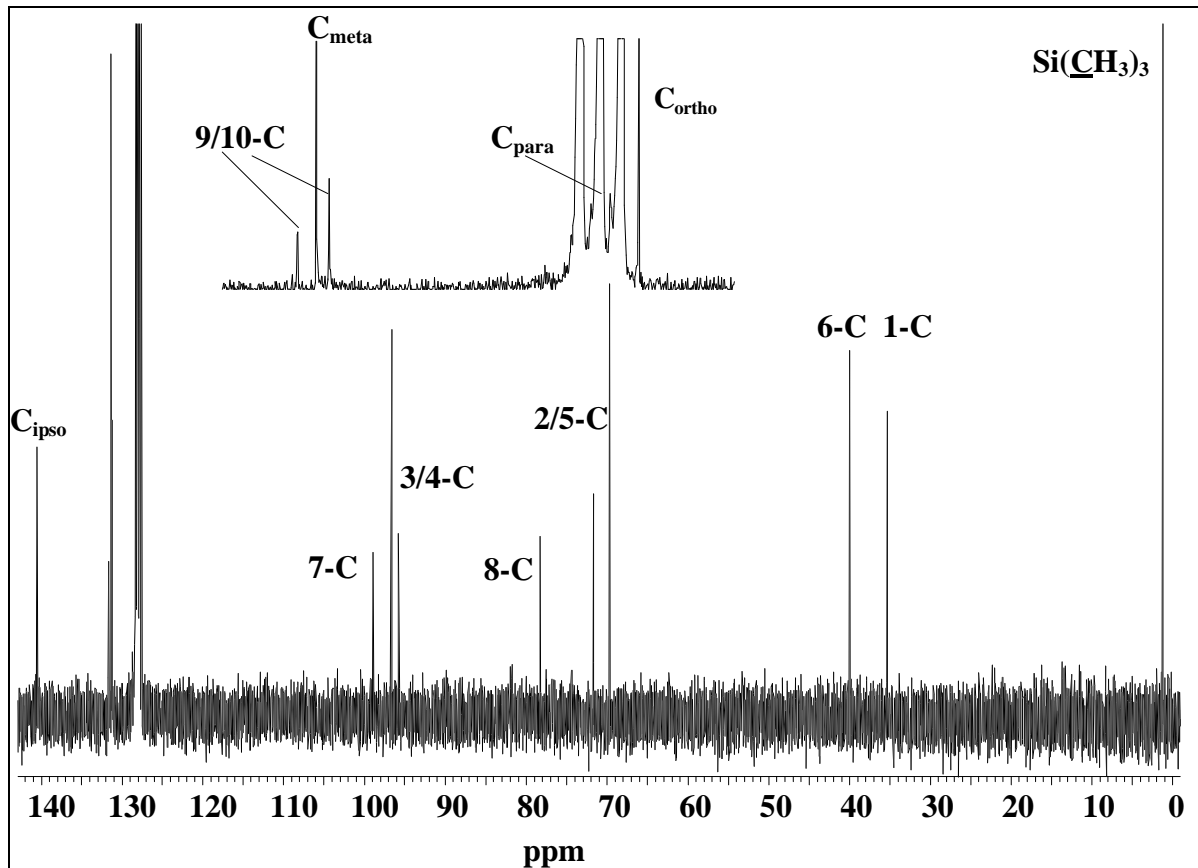
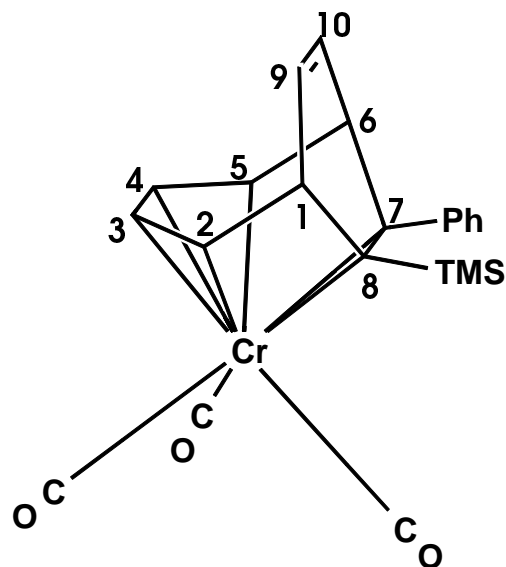


Abb. 3.3.1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **6aAk** (C_6D_6 , 293 K, 100.63 MHz).
(Die Resonanzsignale der Carbonylkohlenstoffe sind nicht abgebildet).

Verschiebung von 9/10-C mit den Dienkohlenstoffen zeigt wie signifikant der Einfluss des Metallatoms ist. Die Singulett bei 98,8 ppm und 78,2 ppm werden den Resonanzen von 7-C und 8-C zugewiesen. Die Phenylgruppe in Nachbarschaft zu 7-C führt zu einer Entschirmung des C-Atoms und damit zur Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals gegenüber dem Signal von 8-C. Die Dubletts bei 40,0 ppm und 35,3 ppm werden aufgrund der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten von 135 Hz und 138 Hz als aliphatische C-Atome identifiziert, und mit den beiden Brückenkopfkohlenstoffatomen 1-C und 6-C korreliert. Wird auch hier der Einfluss durch die Phenylgruppe angenommen, so resultiert das Signal bei 40,0 ppm von 6-C. Die vorgeschlagene Konstitution des Komplexes wird durch das ^{13}C -Spektrum widergespiegelt.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
230.9*	s		CO
228.8*	s		CO
228.7*	s		CO
140.5	s		<i>ipso</i> -C
131.6	d	165	9/10-C
131.4	d	158	<i>meta</i> -C
131.2	d	165	9/10-C
128	d	161	<i>para</i> -C
127.6	d	161	<i>ortho</i> -C
98.8	s		7-C
96.7	d	163	3/4-C
95.7	d	164	3/4-C
78.2	s		8-C
71.6	d	166	2/5-C
69.7	d	163	2/5-C
40.0	d	138	6-C
35.3	d	135	1-C
1.2	q	120	Si(CH ₃) ₃



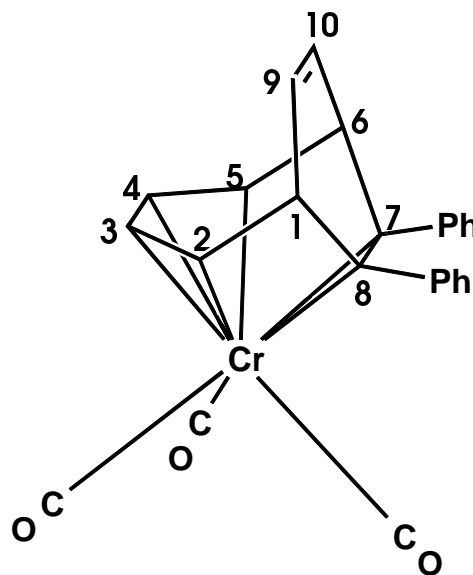
Tab. 3.3.1. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution von Komplex **6aAk**
(C_6D_6 , 293 K, 100.63 MHz) (CD_2Cl_2 , 248 K)*.

3.3.1.2. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**5aAk**)

Aufgrund der C_s -Symmetrie von Komplex **5aAk** wird ein reduzierter Signalsatz von 11 Resonanzsignalen beobachtet. Ein Vergleich der Signalsätze von **6aAk** und **5aAk** (Tab. 3.3.2.) zeigt, dass die C-Atome fast in der gleichen Reihenfolge und bei ähnlichen chemischen Verschiebungen in Resonanz treten. (Die durch die Lösungsmittel C_6D_6 und CD_2Cl_2 verursachten Unterschiede sind hierbei bereits berücksichtigt). Abweichend hiervon

sind die Signale von *meta*-C und 9/10-C. Die Resonanzen der Kohlenstoffe 7/8-C erscheinen 3,5 ppm höher als die von 3/4-C. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der C-Atome 7/8-C des Komplexes **6aAk** mit den entsprechenden Signalen von **5aAk** ist der entschirmende Einfluss der Phenylgruppe gegenüber der TMS-Gruppe zu erkennen. Die Größenordnung der $^1J_{C,H}$ -Kopplungen ist in beiden Komplexen gleich.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
233.5	s		CO
229.5	s		CO
138.5	s		<i>ipso</i> -C
131.5	d	158	<i>meta</i> -C
130.5	d	169	9/10-C
130.0	d	160	<i>para</i> -C
127.0	d	161	<i>ortho</i> -C
98.5	d	159	3/4-C
95.0	s		7/8-C
73.5	d	168	2/5-C
40.0	d	138	1/6-C



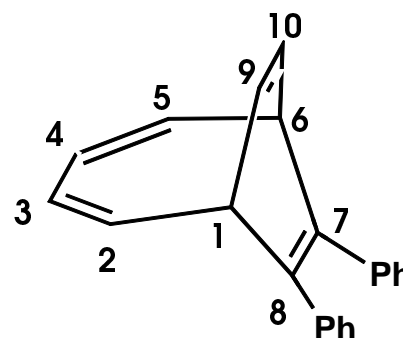
Tab. 3.3.2. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution von Komplex **5aAk**
(CD_2Cl_2 , 293 K, 100.63 MHz).

3.3.1.3 7,8-Diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (**5aA**)

Wie die C_s -Symmetrie der Verbindung **5aA** erwarten lässt, wird ein reduzierter Satz von 9 Resonanzsignalen beobachtet. Alle Signale liegen mit Ausnahme der Brückenkopfkohlenstoffatome in einem Bereich von 142 ppm bis 121 ppm. Werden insbesondere die Resonanzen der C-Atome 2/3/4/5-C und 7/8-C des Kohlenwasserstoffs mit denen des Komplexes verglichen, so ist der Einfluss der Metallkoordination sehr deutlich zu erkennen. Ohne die Abschirmung des Chroms erscheinen die Resonanzen der olefinischen C-Atome im freien Kohlenwasserstoff wie zu erwarten bei tiefem Feld im olefinischen Bereich.

Für die Reihenfolge der C-Atome des Dien-Fragments wird die der entsprechenden Protonen angenommen. Unter dem Einfluss der unkoordinierten π -Bindung zwischen 7-C und 8-C sind die C-Atome 11/12-C der Acetylenbrücke zu noch tieferem Feld verschoben als beim Komplex. Ihre Kopplungskonstante ist mit 160 Hz gegenüber dem Komplex kleiner. Unberührt von der fehlenden Koordination bleiben die Phenylkohlenstoffe. Nur im Protonenspektrum sind Auswirkungen zu erkennen (vgl. hierzu Tab. 3.2.2. und Tab. 3.2.3.). Auch die Brückenkopf-C-Atome 1-C und 6-C zeigen zum Komplex nur eine minimale Veränderung in der chemischen Verschiebung. Ihre $^1J_{C,H}$ -Kopplung liegt mit 130 Hz jedoch unter dem Wert beim Komplex.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
141.9	d	160	9/10-C
141.7	s		<i>ipso</i> -C
133.6	s		7/8-C
132.0	d	161	<i>meta</i> -C
130.5	d	160	<i>para</i> -C
128.4	d	160	<i>ortho</i> -C
125.3	d	151	2/5-C
121.3	d	161	3/4-C
42.5	d	130	1/6-C



Tab. 3.3.3. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Bicyclus **5aA** (C_6D_6 , 293 K, 50.32 MHz).

3.3.1.4. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**6bAk**)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **6bAk** in Abbildung 3.3.2. sind achtzehn Resonanzsignale zu beobachten. Drei Signale (nicht abgebildet) um 230 ppm korrelieren mit den CO-Gruppen. Das Quartett bei 1,5 ppm wird mit $^1J_{C,H} = 120$ Hz als Resonanz der Methylgruppen des Trimethylsilylsubstituenten identifiziert. Die vier Signale des Phenylringes erscheinen für das *ipso*-C-Atom bei 142 ppm als Singulett und für das *meta*-

para- und *ortho*-C-Atom im Bereich von 131 ppm bis 127 ppm als Dubletts. Letztere sind in diesem Bereich von Lösungsmittelsignalen verdeckt, ihre Lage kann aber aus dem protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum berechnet werden. Die Zuordnung erfolgt auf Grund der $^2J_{\text{C,H}}$ -Feinkopplung und der Intensitätsunterschiede zwischen *para*-C und *meta*-C. Die Resonanzen der vier koordinierten tertiären olefinischen Kohlenstoffe des Dien-Fragments liegen je als Paar um 98 ppm und 65 ppm. Wird die Reihenfolge der Protonen im Protonenresonanzspektrum übertragen, so ist das tiefer verschobene Signalpaar mit 3/4-C zu korrelieren. Die Resonanzsignale der beiden koordinierten quartären olefinischen Kohlenstoffe 7-C und 8-C weichen in der chemischen Verschiebung auffällig voneinander ab. Der entschirmende Charakter der Phenylgruppe wirkt sich auf 7-C aus und verschiebt dessen

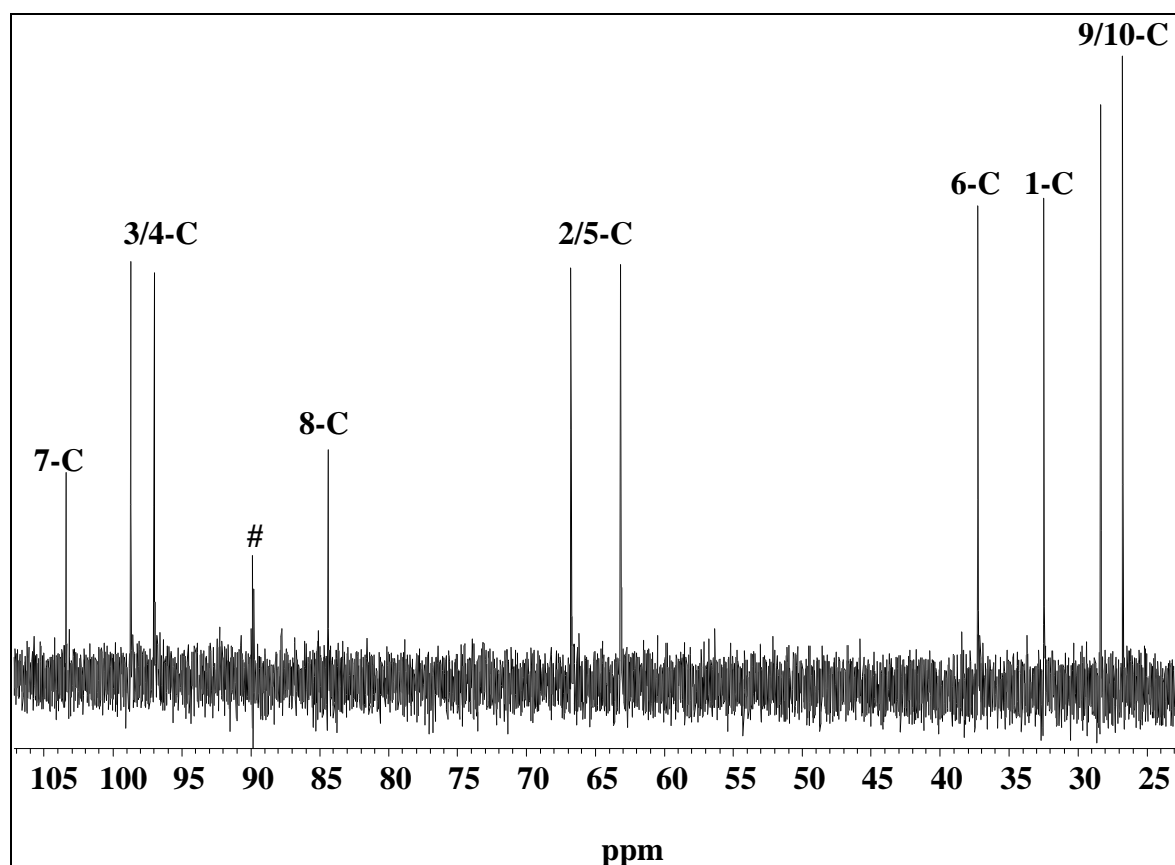
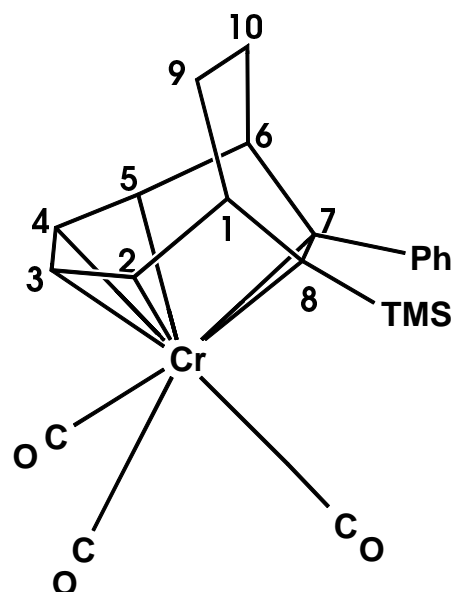


Abb. 3.3.2. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **6bAk** (C_6D_6 , 293 K, 100.63 MHz). (Carbonylresonanzen nicht abgebildet) (# Artefakt).

Signal gegenüber dem von 8-C deutlich zu tieferem Feld. Die Brückenkopfkohlenstoffe 1-C und 6-C treten bei 37 ppm und 32,5 ppm als Dubletts in Resonanz. Aufgrund des Einflusses der Phenylgruppe kann das 6-C-Atom dem tieferliegenden Signal zugeordnet werden. Die

beiden Triplets bei 28 ppm und 26,7 ppm werden wegen der Signalmultiplizität mit den C-Atomen 9/10-C korreliert. Das ^{13}C -Resonanzspektrum belegt die Konstitution des Komplexes.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{C,H}}$ Hz	Zuordnung
233.3*	s		CO
231.3*	s		CO
228.9*	s		CO
142.0	s		<i>ipso</i> -C
130.8	d	157	<i>meta</i> -C
127.9	d	163	<i>para</i> -C
127.6	d	161	<i>ortho</i> -C
103.5	s		7-C
98.5	d	164	3/4-C
97.0	d	165	3/4-C
84.0	s		8-C
67.0	d	162	2/5-C
63.0	d	162	2/5-C
37.0	d	131	6-C
32.5	d	131	1-C
28.0	t	129	9/10-C
26.7	t	130	9/10-C
1.5	q	120	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$



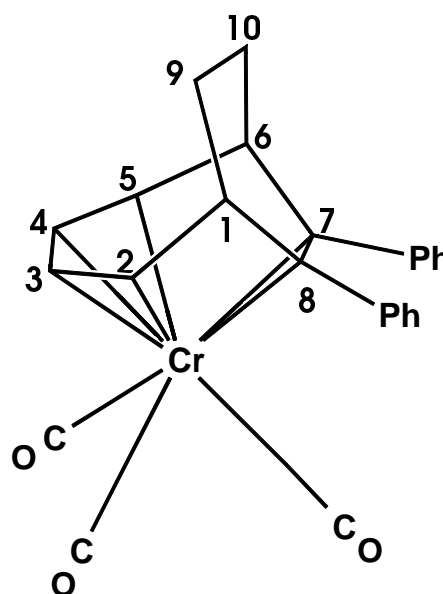
Tab. 3.3.4. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **6bAk**
(C_6D_6 , 293 K, 100.63 MHz) (CD_2Cl_2 , 248 K)*.

3.3.1.5. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**5bAk**)

In Tabelle 3.3.5. sind die Daten des ^{13}C -NMR-Spektrums des Komplexes **5bAk** angegeben. Die C_s -Symmetrie des Komplexes bewirkt einen reduzierten Signalsatz von 11 beobachtbaren

Resonanzen. Bei 230,4 ppm und mit doppelter Intensität bei 230,2 ppm liegen die Resonanzen der drei Carbonylgruppen. Die tertiären Kohlenstoffe der Phenylgruppen erscheinen als Dubletts zwischen 131 ppm und 127 ppm, die ipso-C als Singulett bei 140,3 ppm. Im Bereich von 100 ppm bis 67 ppm sind die drei Resonanzsignale der sechs koordinierten Kohlenstoffe beobachtbar. Die Dienkohlenstoffe werden in der Reihenfolge der entsprechenden Protonen korreliert. Die Brückenkopfkohlenstoffe 1/6-C und die Ethylenbrückenkohlenstoffe 9/10-C zeigen bei 37,2 ppm bzw. 28,1 ppm Resonanzen als Dublett bzw. Triplet mit Kopplungen von 133 Hz bzw. 130 Hz.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
230.4	s		CO
230.2	s		CO
140.3	s		ipso-C
131.1	d	163	meta -C
128.3	d	157	para-C
127.8	d	158	ortho-C
99.5	d	165	3/4-C
97.5	s		7/8-C
67.1	d	161	2/5-C
37.2	d	133	1/6-C
28.1	t	130	9/10-C



Tab. 3.3.5. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **5bAk** (C_6D_6 , 293 K, 50.32 MHz).

3.3.1.6. Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo[6.4.2.1^{2,7}.0^{9,12}]*pentadeca-3,5,13-trien*)chrom(0) (**4c**)

Aus der Summe der Signale der C_s -symmetrischen Edukte **3** und **4'** setzt sich das ^{13}C -Spektrum von Komplex **4c** zusammen. So zeigt sich, dass die [6+4]-Cycloaddition unter Erhalt der Spiegelebenen stattgefunden hat. Für den Liganden werden also acht Resonanzen, davon sieben mit gleicher und eine mit halber Intensität, erhalten. Zwei weitere Signale sind

im Bereich der Carbonyl-Resonanzen zu beobachten. Das Ligandenspektrum teilt sich klar in die Bereiche der olefinischen und aliphatischen Kohlenstoffatome auf. Die vorgeschlagene Konstitution lässt sechs olefinische, koordinierte C-Atome erwarten. Dies wird im Spektrum durch drei Resonanzen, eine bei 112,8 ppm und zwei um 94 ppm, reflektiert.

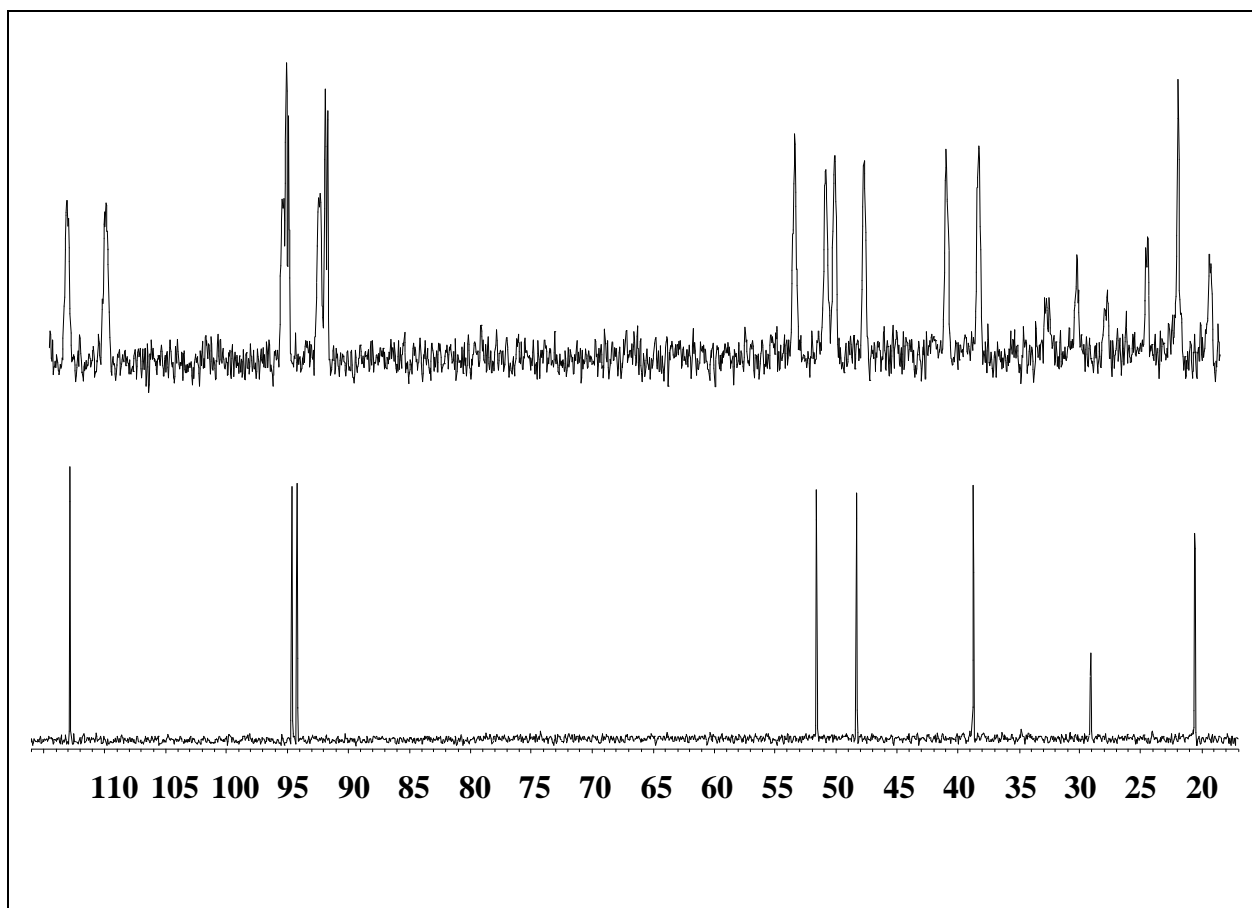
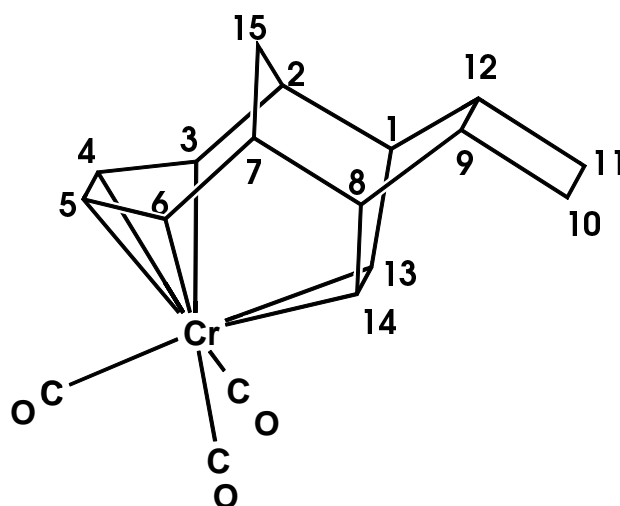


Abb. 3.3.3. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **4c** (C_6D_6 , 293 K, 50.32 MHz).

Durch ein inverses C,H-COSY Experiment werden die Signale eindeutig zugeordnet. Auffällig ist die Analogie zum Protonenspektrum. Die Resonanzen der C-Atome 13/14-C sind gegenüber denen der Dienkohlenstoffe so zu tieferem Feld verschoben, wie die Signale der Protonen 13/14-H im Protonenspektrum gegenüber denen der Dienprotonen verschoben sind. Da die Abschirmung durch das Chrom bei diesen Kohlenstoffen nicht so stark ist, ist die Koordination dieser Acetylenbrücke an das Metallatom schwächer, als für die Dienbrücke. Die fünf Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome erscheinen im Bereich von 52 ppm bis 20 ppm. Ihre Zuordnung erfolgt durch das inverse C,H-COSY-Spektrum, aus dem ersichtlich ist, dass die Reihenfolge der Protonenresonanzen mit denen der Kohlenstoff-13-Resonanzen

übereinstimmt. Auch ohne ein heteronukleares 2D-NMR Experiment sind die sekundären C-Atome zu identifizieren. Das Signal von 15-C hat nur die halbe Intensität wie das von 10/11-C. Da die Kohlenstoffe 10-C und 11-C Teil eines Vierrings sind, unterscheiden sich ihre $^1J_{C,H}$ -Kopplungen mit 134 Hz deutlich von der von 15-C mit 125 Hz. Die Brückenkohlenstoffatome 1/8-C und 2/7-C unterscheiden sich ebenfalls in ihren $^1J_{C,H}$ -Kopplungen. Im einen Fall werden die C-Atome von einer Acetylsperange überbrückt, im anderen Fall von einer Methylensperange. Dies führt an den verschiedenen Brückenkopfkohlenstoffen zu unterschiedlichen Bindungswinkeln, die sich in den $^1J_{C,H}$ -Kopplungen widerspiegeln.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
235.4	s		CO
233.4	s		CO
112.8	d	161	13/14-C
94.6	d	155	4/5-C
94.2	d	163	3/6-C
51.6	d	132	1/8-C
48.3	d	125	2/7-C
38.7	d	137	9/12-C
29.1	d	125	15-C
20.5	d	134	10/11-C



Tab. 3.3.6. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **4c**
(C_6D_6 , 293 K, 50.32 MHz).

3.3.2. Tetracarbonylkomplexe und Kohlenwasserstoffe vom Typ aB und aC

Im Folgenden werden stets nur ausgesuchte Vertreter eines Typs diskutiert.

3.3.2.1. Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**7aBk**)

Der Signalsatz des bei 271 K gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrums von Komplex **7aBk** kann in fünf Bereiche unterteilt werden, in denen insgesamt 18 Singulets angeordnet sind. Im ersten Bereich bei sehr tiefem Feld erscheinen die vier Singulets der Carbonyle um 229 ppm bzw. um 226 ppm. Die Resonanzsignale der olefinischen nichtkoordinierten C-Atome treten als Singulett bei 153 ppm und als Dublett mit 166 Hz bei 150,2 ppm in Resonanz. Sie werden mit den C-Atomen 6-C und 7-C korreliert. Im Bereich von 99 ppm bis 93 ppm sind die Signale der olefinischen C-Atome angeordnet, die aufgrund der Verschiebung zu höherem Feld mit

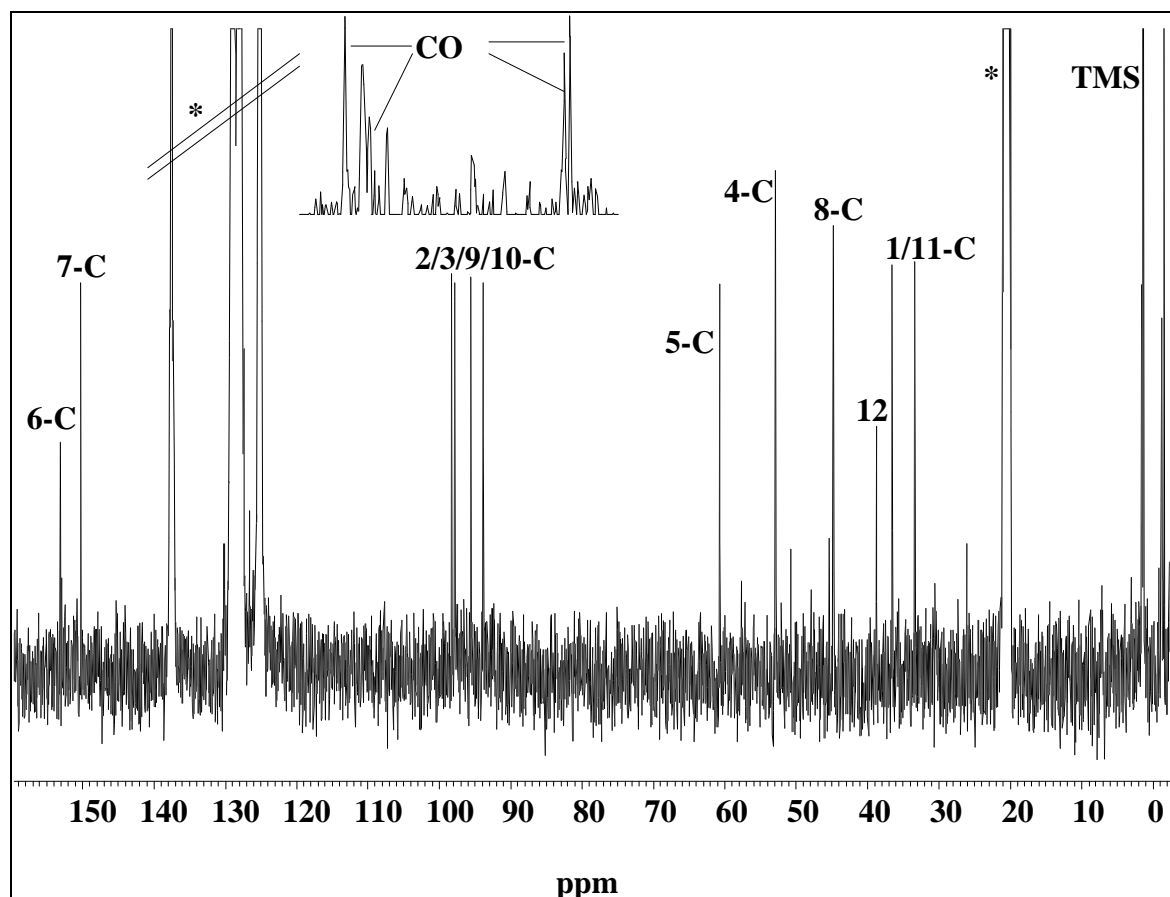


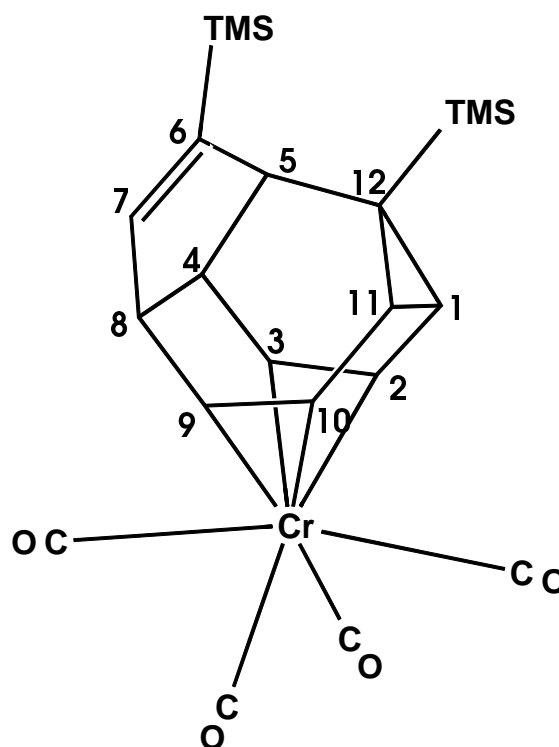
Abb. 3.3.4. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **7aBk** ($^*\text{C}_7\text{D}_8$, 271 K, 100.63 MHz).

den koordinierten C-Atomen 2/3/9/10-C korreliert werden. Die übrigen sechs aliphatischen Kohlenstoffe treten im Bereich zwischen 61 ppm und 33 ppm in Resonanz. Die Zuordnung des Singuletts bei 38,7 ppm zu 12-C ist leicht nachvollziehbar. Die beiden tertiären Kohlenstoffe des Dreiringes sind von den anderen durch ihre $^1J_{C,H}$ -Kopplungen zu unterscheiden. Mit 163 Hz bzw. 154 Hz ist die Kopplung für aliphatische C-Atome recht groß. Für Cyclopropane sind $^1J_{C,H}$ -Kopplungen dieser Größenordnung jedoch typisch. Die Kopplung $^1J_{C,H}$ ist ein Maß für den s-Charakter der C-H-Bindung. Da der s-Charakter bei Cyclopropanen im Bereich der olefinischen C-Atome einzuordnen ist, sind $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten in einer Größenordnung um 160 Hz zu erwarten.

Von den verbleibenden drei C-Atomen 4/5/8-C weicht eines ebenfalls in der Kopplung ab. Wird für die Reihenfolge der Kohlenstoffresonanzen, die der entsprechenden Protonen angenommen, so ist dem 4-C-Atom das Signal mit der kleineren Kopplung zuzuordnen. Andererseits wird im Spektrum von **7aB** für das 5-C-Signal die kleinere Kopplung festgestellt. Eine eindeutige Zuordnung kann daher mit Bestimmtheit nicht gemacht werden. Bei hohem Feld erscheinen zwei Quartetts, die den Methylgruppen der beiden TMS-Substituenten zuzuordnen sind. Die tieferliegende Resonanz wird mit der TMS-Gruppe an 6-C korreliert. Das ^{13}C -Spektrum dieses Komplexes zeigt die von der vorgeschlagenen Konstitution zu erwartenden Resonanzsignale. Besonders die vier Signale der koordinierten C-Atome belegen die $\eta^{2:2}$ -Koordination des Liganden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **9aBk** ist analog aufgebaut. Naturgemäß mit dem Unterschied, dass vier quartäre Kohlenstoffe zu beobachten sind. Zwei bei tiefem Feld (um 137 ppm) für 6/7-C und eines mit doppelter Intensität bei 46,7 ppm für 5/12-C. Auch die vier Methylgruppen sind durch vier Quartetts belegt.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
229.5	s		CO
229.3	s		CO
226.2	s		CO
226.1	s		CO
153.0	s		6-C
150.2	d	166	7-C
98.3	d	164	2/3/9/10-C
97.8	d	160	2/3/9/10-C
95.5	d	164	2/3/9/10-C
93.8	d	167	2/3/9/10-C
60.7	d	131	4/5/8-C
52.8	d	124	4/5/8-C
44.7	d	133	4/5/8-C
38.7	s		12-C
36.4	d	163	1/11-C
33.3	d	156	1/11-C
1.2	q	120	6-Si(CH ₃) ₃
-1.6	q	118	12-Si(CH ₃) ₃



Tab. 3.3.7. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **7aBk**
(C_7D_8 , 271 K, 100.63 MHz).

3.3.2.2. 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des freien Tetracyclus **7aB** finden sich mit 14 Resonanzsignalen vier weniger als beim entsprechenden Komplex. Alle Signale der tertiären C-Atome werden durch ein inverses C,H-COSY-Experiment den entsprechenden Protonen zugeordnet. Im Bereich der olefinischen Kohlenstoffe sind in zwei Gruppen zu je zwei und vier Signalen die aus der Struktur zu erwartenden Resonanzen angeordnet. Bei tieferem Feld treten 6-C und 7-C als Singulett und Dublett in Resonanz. Zwischen 130 ppm und 126 ppm erscheinen die Signale der vier olefinischen C-Atome des Cyclooctadiengerüsts. Das Resonanzsignal von 10-C wird

vom Signal des Lösungsmittels überlagert. Seine Position ist aber aus dem protonengekoppelten Spektrum ersichtlich. Durch das inverse C,H-COSY wird gezeigt, dass die Reihenfolge in der chemischen Verschiebung der Resonanzsignalen dieser vier Kohlenstoffatome nicht äquivalent der Reihenfolge der Protonen ist. Das Paar 9/10-C liegt bei tieferem Feld als 2/3-C, also umgekehrt wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

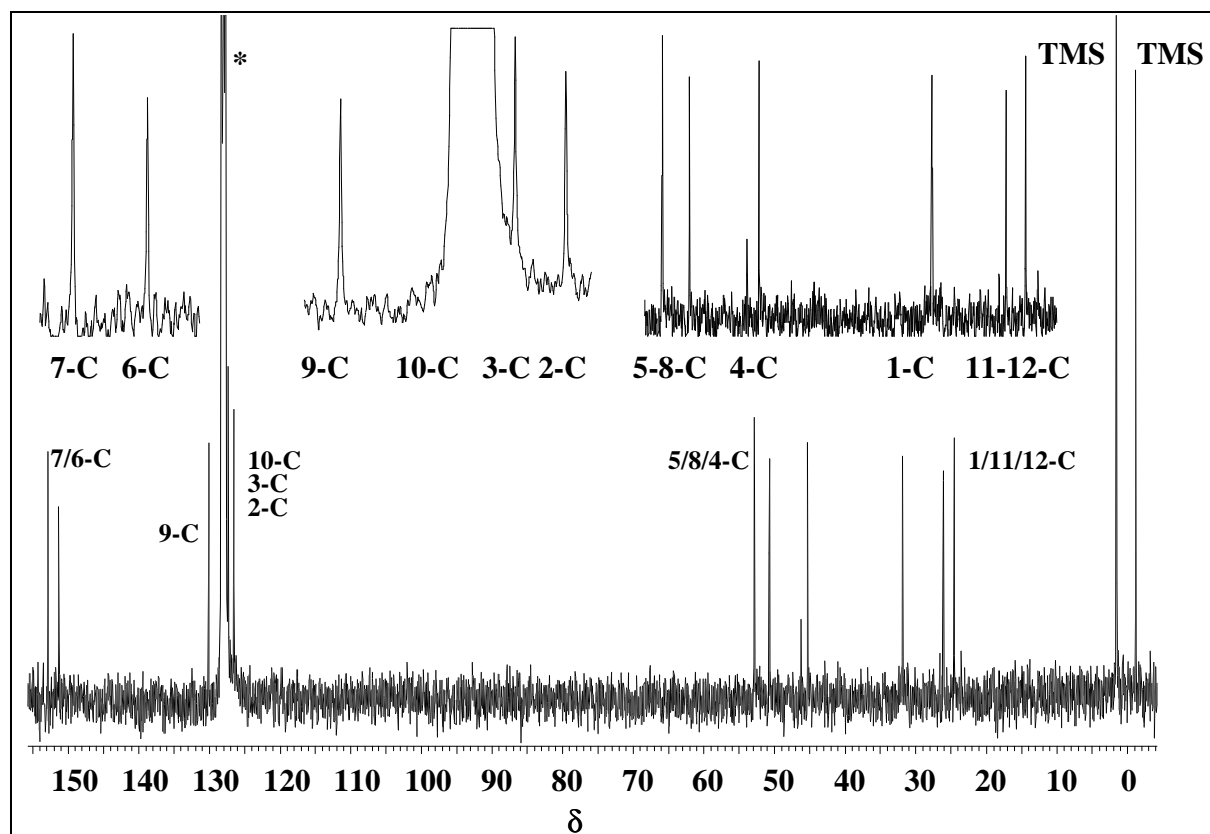
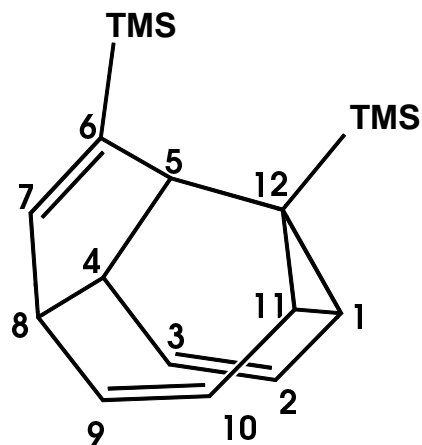


Abb. 3.3.5. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Tetracyclus **7aB** ($^*\text{C}_6\text{D}_6$, 293 K, 100.63 MHz).

Die sechs aliphatischen Kohlenstoffatome treten im Bereich von 53 ppm bis 24 ppm in Resonanz. Das Singulett bei 24,5 ppm wird 12-C zugeordnet. Die Signale von 1-C und 11-C unterscheiden sich durch die größere $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung von 152 Hz bzw. 161 Hz von den Resonanzen von 4/5/8-C. Letztere werden unter Zuhilfenahme des C,H-COSY korreliert. Die beiden Signale bei hohem Feld sind die Resonanzen der TMS-Gruppen. Im Spektrum des freien Kohlenwasserstoffs **7aB** fällt im Vergleich zum Spektrum des Komplex **7aBk** besonders der Unterschied der chemischen Verschiebungen von 2/3/9/10-C ins Auge. Hierüber ist der Beweis für eine Komplexierung dieser C-Atome im Komplex geführt.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
152.8	d	164	7-C
151.3	s		6-C
130.1	d	154	9-C
127.7	d	150	10-C
127.3	d	156	3-C
126.5	d	160	2-C
52.8	d	131	5-C
50.6	d	137	8-C
45.2	d	136	4-C
31.9	d	152	1-C
26.0	d	161	11-C
24.5	s		12-C
1.6	q	119	6-Si(CH ₃) ₃
-1.2	q	119	12-Si(CH ₃) ₃



Tab. 3.3.8. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Tetracyclus **7aB**
(C_6D_6 , 293 K, 100.63 MHz).

Das Spektrum des freien Tetracyclus **8aB** ist entsprechend aufgebaut. Zusätzlich zeigt es zwei Singulets für die quaternären Kohlenstoffe der *tert*-Butyl-Gruppen.

3.3.2.3. Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2:5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0) (**9aCk**)

Da der Komplex nur im Gemisch mit dem freien Tricyclus darstellbar ist, sind alle Daten von **9aCk** aus einem am Gemisch gemessenen Spektrum entnommen. Durch die Differenz der ^{13}C -NMR-Spektren von Gemisch und freiem Kohlenwasserstoff werden die Parameter für den Komplex eindeutig ermittelt. Der Ligand zeigt im Spektrum 16 Resonanzsignale (Abb. 3.3.6.a.), drei weitere sind bei sehr tiefem Feld zu beobachten. Diese drei Singulets sind die Resonanzen der vier Carbonylgruppen. Das Signal bei 216 ppm hat eine größere Intensität als die beiden anderen. Aus der Konstitution des Komplexes folgen vier quartäre

olefinische C-Atome (3/4/9/10-C), deren Signale entsprechend bei tiefem Feld als Singulett erscheinen (Abb. 3.3.6.b.).

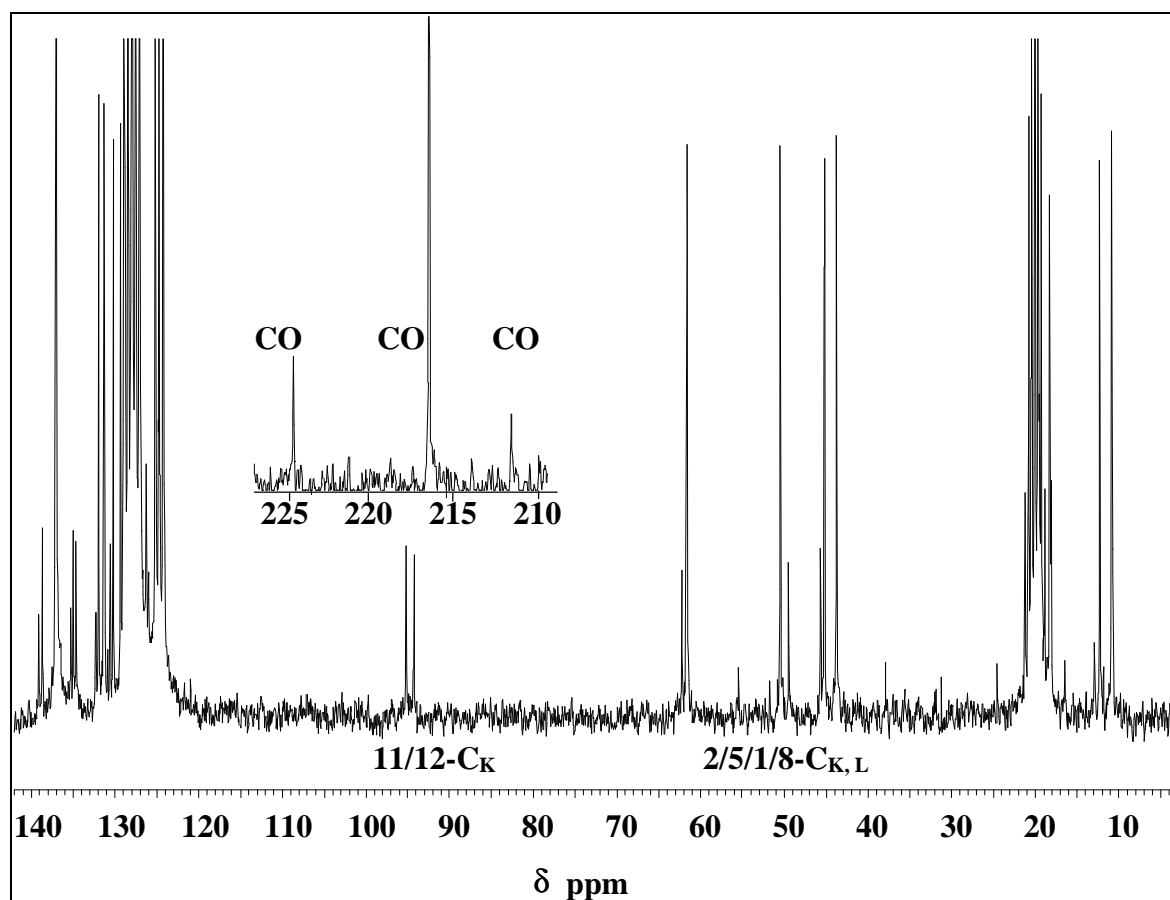


Abb. 3.3.6.a. ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches von Komplex **9aCk** und freien Tricyclus **9aC** (C_7D_8 , 293 K, 50,32 MHz) (K = Komplex; L = freier Kohlenwasserstoff).

Aus diesem Spektrum ergibt sich nicht eindeutig, welche Resonanzsignale den koordinierten C-Atomen 9/10-C entsprechen, da die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von 9/10-C und 3/4-C zu gering sind. Daher sind die Signale bei höherem Feld nicht notwendigerweise mit den koordinierten C-Atomen 9/10-C korrelierbar. Diese Beobachtung unterstützt die schon bei der Diskussion der IR-Spektren erwähnte Annahme, dass die Koordination des Liganden an das Chrom in diesem Komplex schwächer ist als bei den Komplexen des Typs **aBk**. Die beiden nicht koordinierten olefinischen C-Atome 6-C und 7-C treten als Dubletts (153 Hz, 156 Hz) bei 130,6 ppm und 130,8 ppm in Resonanz. Die Signale der koordinierten Kohlenstoffe 11/12-C sind zu höherem Feld verschoben (94,2 ppm, 95,2 ppm) (Abb. 3.3.6.a). Ihre $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung ist um etwa 10 Hz größer, als bei 6/7-C.

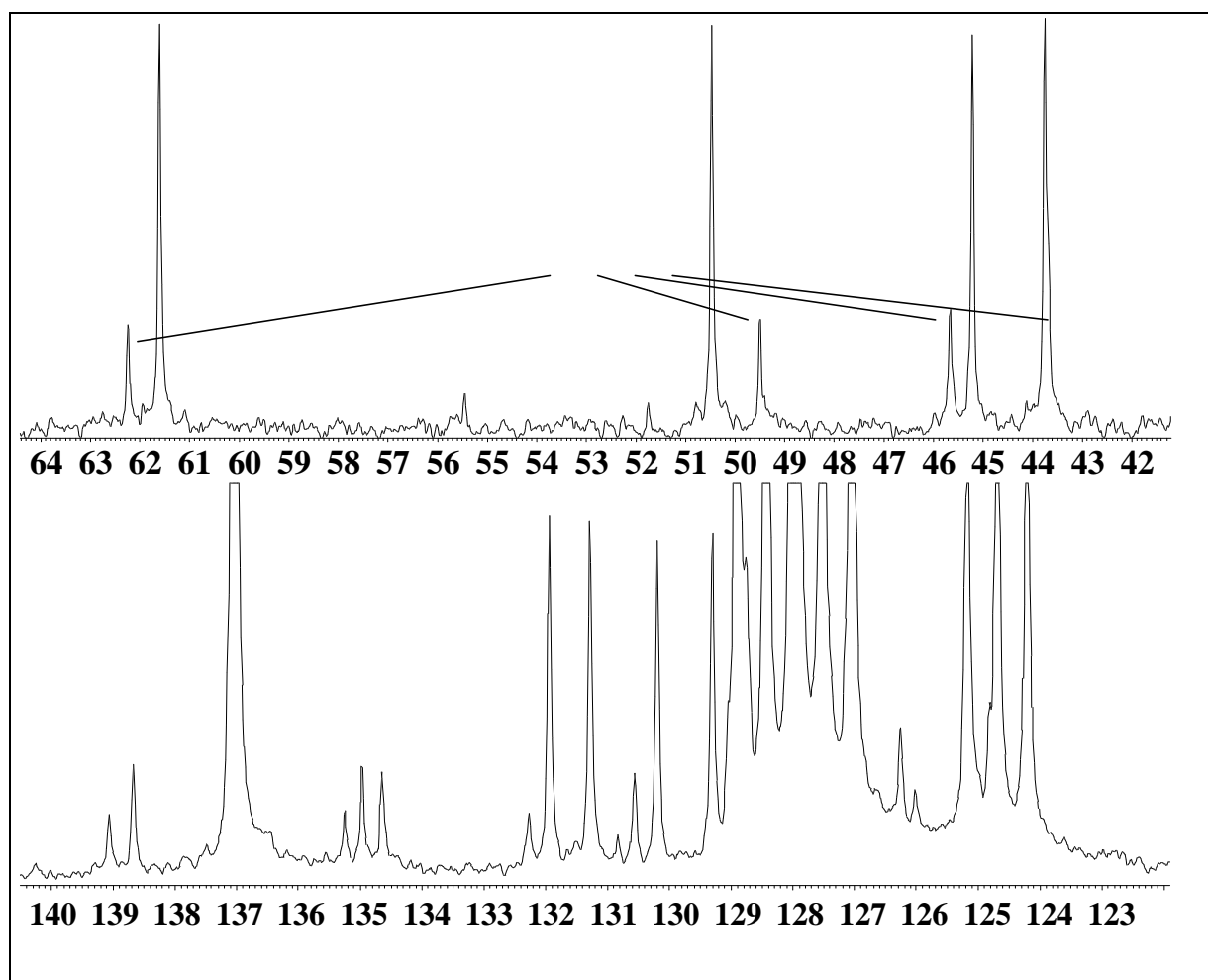
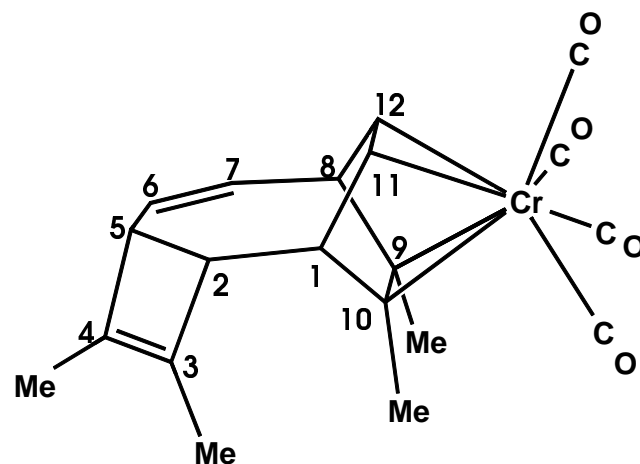


Abb. 3.3.6.b. Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches von Komplex **9aCk** und Tricyclus **9aC** (C_7D_8 , 293 K, 50,32 MHz).

Die aliphatischen Kohlenstoffe treten im Bereich von 63 ppm bis 43 ppm in Erscheinung. Aufgrund ihrer $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen in der Größenordnung von 130 Hz ist keine nähere Zuordnung im Hinblick auf die Vierringkohlenstoffe möglich. Mit vier Quartetts liegen die Methyl-C-Resonanzen in zwei Paaren um 19 ppm und um 11 ppm.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
224.1	s		CO
216.0	s		CO
211.1	s		CO
139.1	s		3/4/9/10-C
135.2.	s		3/4/9/10-C
132.3	s		3/4/9/10-C
130.8	d	153	6/7-C
130.6	d	156	6/7-C
126.0	s		3/4/9/10-C
95.2	d	166	11/12-C
94.2	d	164	11/12-C
62.2	d	132	1/2/5/8-C
49.5	d	130	1/2/5/8-C
45.7	d	132	1/2/5/8-C
43.7	d	131	1/2/5/8-C
19.4	q	126	<u>CH</u> ₃
18.1	q	126	<u>CH</u> ₃
12.2	q	126	<u>CH</u> ₃
10.7	q	126	<u>CH</u> ₃



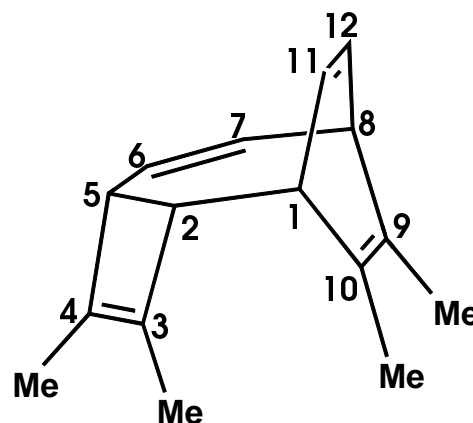
Tab. 3.3.9. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Komplexes **9aCk**
(C_7D_8 , 293 K, 50,32 MHz).

3.3.2.4. 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (**9aC**)

In Abbildung 3.3.6. (a und b) ist das Spektrum des freien Tricyclus **9aC** neben dem des Komplexes abgebildet. Die 16 Kohlenstoffatome liefern dieselbe Anzahl von Resonanzsignalen. Die vier Singulets der quartären olefinischen C-Atome sind gegenüber denen des Komplexes nur wenig verschoben. Die Dubletts von 11/12-C liegen dicht bei 6/7-C im Bereich von 132 ppm bis 129 ppm mit vergleichbaren $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten,

weswegen eine eindeutige Zuordnung der Kohlenstoffe zu den Signalen nicht möglich ist. Durch einen Vergleich der Kopplungen dieser Resonanzen aus dem freien Kohlenwasserstoff und dem Komplex liegt es nahe, die Resonanzen mit den geringeren $^1J_{C,H}$ -Werten (um 153 Hz) den C-Atomen 6/7-C zuzuordnen. Die übrigen ^{13}C -Resonanzen des Kohlenwasserstoffs unterscheiden sich bezüglich der $^1J_{C,H}$ -Kopplungen kaum von denen des Komplexes. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffe 1/2/5/8-C liegen eng beieinander, die $^1J_{C,H}$ -Kopplungen bewegen sich ebenfalls im Bereich von 130 Hz. Hieraus sind die Signale der C-Atome des Vierringes wie beim Komplex auch nicht identifizierbar, die getroffene Zuordnung folgt der Protonenreihenfolge. Die Methylgruppenresonanzen des freien Tricyclus sind nur um rund 0,1 ppm gegenüber denen des Komplexes verschoben.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
139.1	s		3/4/9/10-C
135.4	s		3/4/9/10-C
135.1	s		3/4/9/10-C
132.4	d	161	6/7/11/12-C
131.8	d	160	6/7/11/12-C
130.6	d	156	6/7/11/12-C
129.7	d	150	6/7/11/12-C
126.8	s		3/4/9/10-C
61.92	d	126	5-C
50.83	d	129	2-C
45.58	d	129	8-C
44.11	d	135	1-C
20.0	q	126	$\underline{C}H_3$
18.7	q	126	$\underline{C}H_3$
12.7	q	126	$\underline{C}H_3$
11.3	q	126	$\underline{C}H_3$



Tab. 3.3.10. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution des Tricyclus **9aC**
(C_7D_8 , 293 K, 50,32 MHz).

3.3.3. Kohlenwasserstoffe vom Typ bB und bC

Im Folgenden werden stets nur ausgesuchte Vertreter eines Typs diskutiert.

3.3.3.1. 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}] dodeca-6,9-dien (7bB)

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind für die Verbindung **7bB** 14 Resonanzsignale zu beobachten. Bei tiefem Feld sind drei Dubletts und ein Singulett angeordnet, die den olefinischen C-Atomen 6/7/9/10-C zugeordnet werden. Wegen der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung der beiden Dubletts um 130 ppm kann angenommen werden, dass auch die chemische Umgebung dieser beiden Kohlenstoffe ähnlich ist. Daher werden diese Signale mit den Resonanzen von 9/10-C korreliert. Die Ähnlichkeit der ¹J_{C,H}-Kopplungen unterstützt zusätzlich diese Annahme. Aus dieser Beobachtung folgt die Zuordnung der Kohlenstoffatome 7-C und 6-C zu dem Dublett bei 154,9 ppm bzw. dem Singulett bei 149,3 ppm. Im Resonanzbereich der aliphatischen Kohlenstoffe sind drei zum Dublett aufgesplante Signale im Bereich von

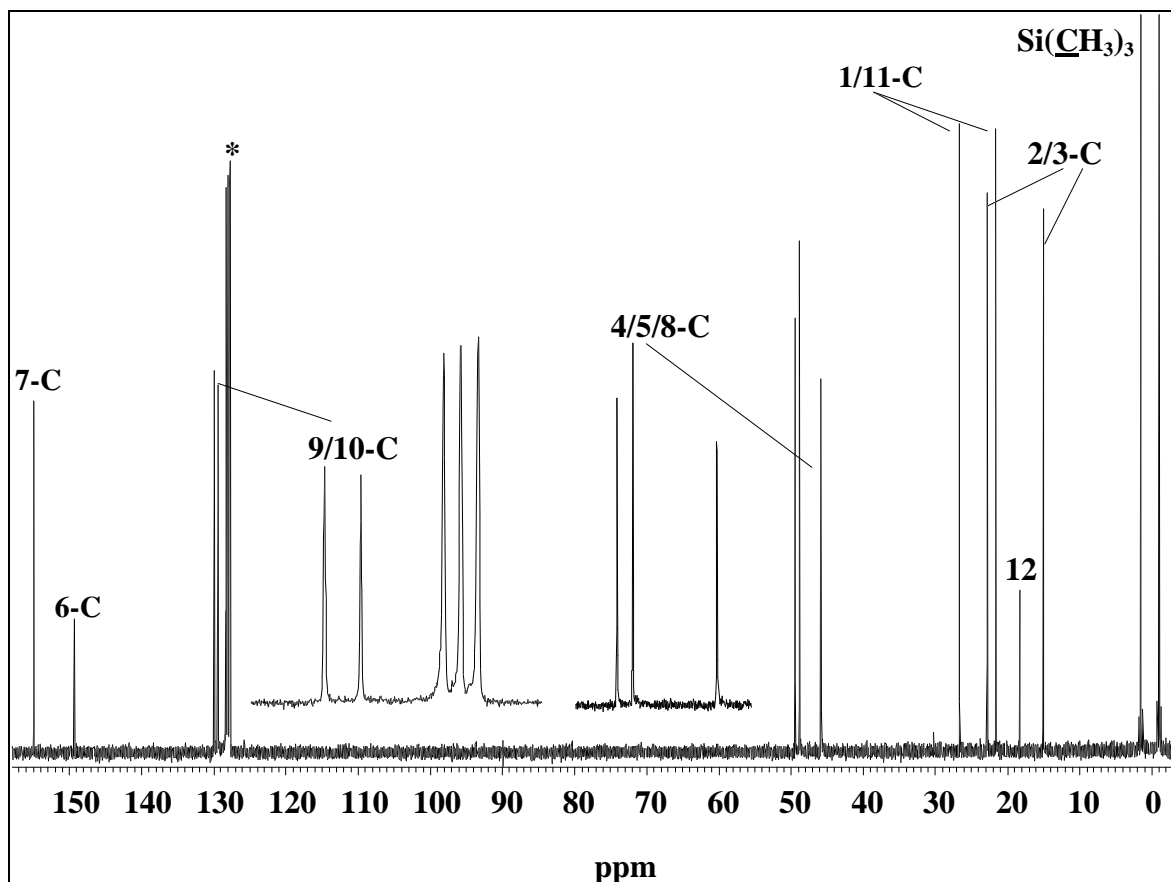
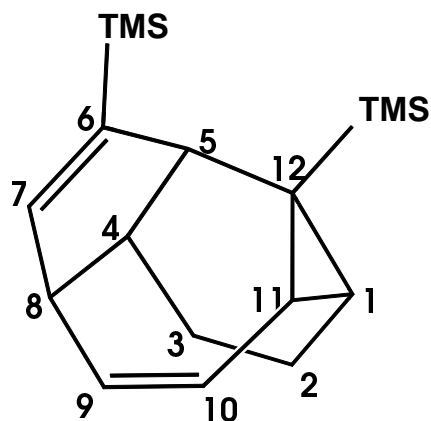


Abb. 3.3.7. ¹³C-NMR-Spektrum von **7bB** (*C₆D₆, 293 K, 100,63 MHz).

50 ppm bis 46 ppm abgesetzt. Diese Resonanzen können den C-Atomen 4/5/8-C zugeordnet werden, wobei eine nähere Identifizierung nicht möglich ist. Die übrigen Signale zwischen 28 ppm und 15 ppm bestehen aus zwei Dubletts, zwei Triplets und einem Singulett. Die Dubletts sind wegen der großen Kopplung von 160 Hz eindeutig den Dreiringkohlenstoffen 1-C und 11-C zuzuordnen. Das dritte C-Atom des Cyclopropangerüsts, 12-C, resultiert als Singulett bei 18,2 ppm. Die Triplets sind die Resonanzen der Ethylenbrückenkohlenstoffe 2-C und 3-C. Die zwei Quartetts um 0 ppm resultieren aus den beiden Trimethylsilylgruppen.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
154.9	d	163	7-C
149.3	s		6-C
130.7	d	155	9/10-C
130.2	d	152	9/10-C
50.0	d	135	4/5/8-C
49.5	d	128	4/5/8-C
46.5	d	131	4/5/8-C
27.4	d	160	1/11-C
22.8	t	125	2/3-C
22.4	d	161	1/11-C
18.2	s		12-C
14.9	t	127	2/3-C
2.1	q	118	6-Si(CH ₃) ₃
-0.5	q	118	12-Si(CH ₃) ₃



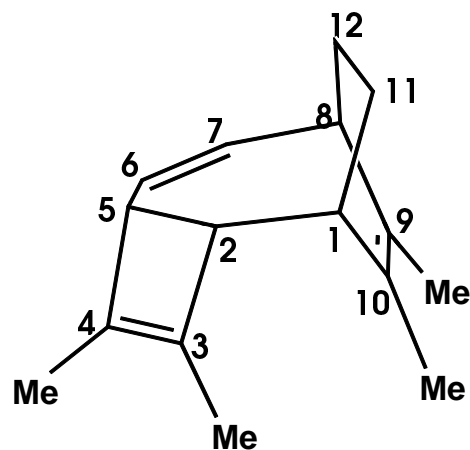
Tab. 3.3.11. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution von **7bB** (C_6D_6 , 293 K, 100,63 MHz).

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **8bB** und **9bB** zeigen für das entsprechend substituierte Molekülgerüst analoge Resonanzsignale.

3.3.3.2. 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (9bC)

Aufgrund der äquivalenten Struktur von **9aC** und **9bC** ist der Aufbau der Spektren ähnlich. Daher wird das ¹³C-NMR-Spektrum von **9bC** nicht abgebildet. Die Lage der Resonanzsignale und deren Multiplizität ist in Tabelle 3.3.12 wiedergegeben, und kann mit Tabelle 3.3.10 (Seite 74) verglichen werden. Die Signale von 3/4/9/10-C erscheinen bei ähnlich tiefem Feld. Eine nähere Zuordnung ist nicht möglich. Da nur zwei tertiäre olefinische C-Atome vorhanden sind, sind auch nur zwei Dubletts zu beobachten, die folglich mit 6/7-C korrelieren. Die Resonanzen der Kohlenstoffe 1/2/5/8-C erscheinen zwischen 57 ppm und 39 ppm. Die beiden sekundären aliphatischen Kohlenstoffe 11/12-C der Ethylenbrücke treten als Triplets bei 29,3 ppm bzw. 27,5 ppm mit 127 Hz bzw. 131 Hz in Resonanz. Die Methylgruppen bilden zwei Paare von Quartetts um 20 ppm und 12 ppm.

δ ppm	Multiplizität	¹ J _{C,H} Hz	Zuordnung
137.6	s		3/4/9/10-C
136.4	d	149	6/7-C
136.3	s		3/4/9/10-C
134.0	s		3/4/9/10-C
129.5	s		3/4/9/10-C
127.6	d	149	6/7-C
56.5	d	129	1/2/5/8-C
50.7	d	130	1/2/5/8-C
42.5	d	125	1/2/5/8-C
39.4	d	127	1/2/5/8-C
29.3	t	127	11/12-C
27.5	t	131	11/12-C
21.0	q	125	3/4/9/10- <u>C</u> H ₃
19.6	q	125	3/4/9/10- <u>C</u> H ₃
12.0	q	126	3/4/9/10- <u>C</u> H ₃
11.3	q	126	3/4/9/10- <u>C</u> H ₃



Tab. 3.3.12. ¹³C-NMR-Daten und Konstitution von **9bC** (C₆D₆, 293 K, 50,32 MHz).

3.3.4. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\{\eta^{2:2}\text{-1,9-bis(trimethylsilyl)tetracyclo-}$ $[\text{8.2.0}^{4,7}\text{.0}^{6,10}]\text{dodeca-2,8,11-trien}\}\text{cobalt (7d)}$

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Cobaltkomplexes wird im Gemisch mit dem Kohlenwasserstoff **7aB** aufgenommen. Durch ein Differenzspektrum (Abb. 3.3.8.) können dem Cobaltkomplex 15 Resonanzsignale zugeordnet werden. Bei 137,5 ppm und 131,2 ppm treten zwei Kohlenstoffe als Dublett mit einer $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung von rund 155 Hz in Resonanz. Aus der vorgeschlagenen Konstitution kommen hierfür 11-C und 12-C in Frage. Mittels eines heteronuklearen zweidimensionalen inversen C,H-Korrelationsexperiments wird 11-C dem tieferliegenden Resonanzsignal zugeordnet.

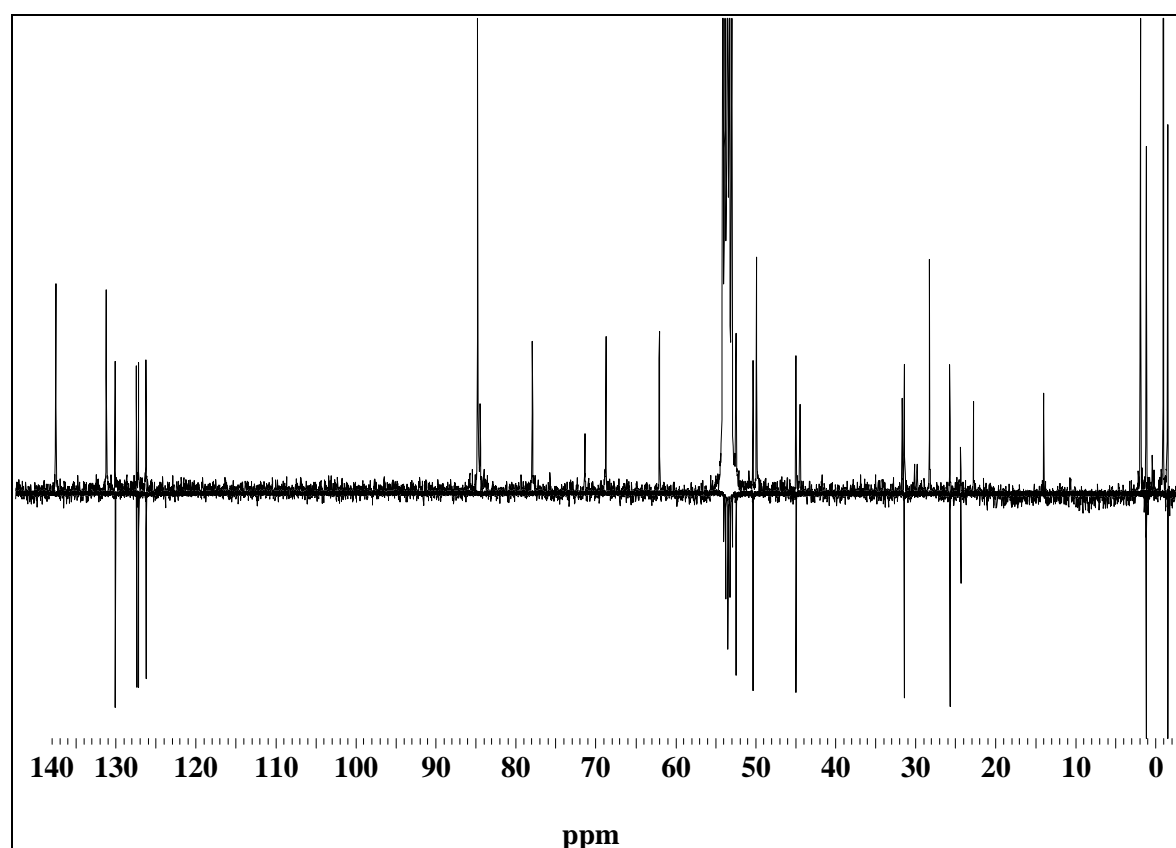
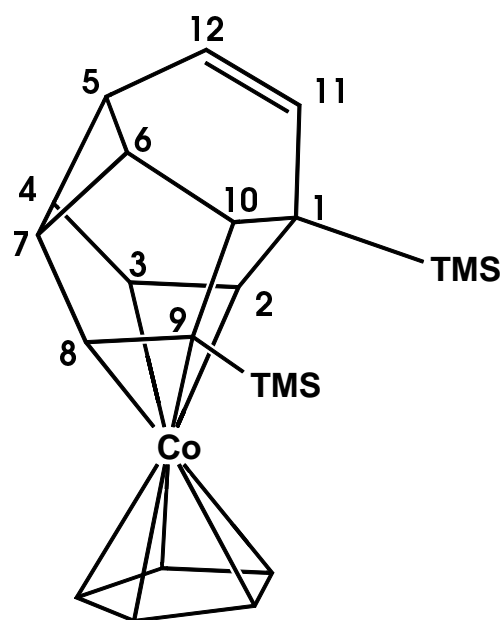


Abb. 3.3.8. ^{13}C -NMR-Spektrum von **7d** mit dem Kohlenwasserstoff **7aB**.
 Oben: Spektrum des Gemisches; Unten: Negatives Spektrum von **7aB**.
 (CD_2Cl_2 , 293 K, 100.63 MHz).

Bei 84.8 ppm erscheint ein sehr intensives Dublett, welches aufgrund der großen $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung von 174 Hz und der Intensität mit den Kohlenstoffen des Cyclopentadienyls korreliert wird. Nach dem Konstitutionsvorschlag müssen zwei quartäre Kohlenstoffatome, je

eines im olefinischen und im aliphatischen Resonanzbereich, erscheinen. Bei 71,3 ppm und bei 22,5 ppm sind die zu erwartenden Signale von 1-C und 9-C zu beobachten. Da 9-C an das Cobalt koordiniert ist, erscheint das resultierende Resonanzsignal hochfeldverschoben. Die übrigen drei koordinierten tertiären olefinischen C-Atome von 2/3/8-C treten als Dubletts mit einer Kopplung in der Größenordnung von 157 Hz zwischen 78 ppm und 62 ppm auf. Die genaue Zuordnung gelingt anhand des inversen C,H-COSY-Spektrums. Zwischen 50 ppm und 14 ppm liegen fünf weitere zum Dublett aufgespaltene Resonanzen. Die bei 31,5 ppm zeigt eine $^1J_{C,H}$ -Kopplung von 150 Hz, während die Kopplungen der anderen in der Größenordnung von 130 Hz liegen. Im Cyclobutangerüst sind Kopplungen dieser Größenordnung zu erwarten. Das Signal mit der größeren Kopplung wird daher 10-C zugeordnet, die übrigen Resonanzen den Vierringkohlenstoffen 4/5/6/7-C. Aus dem inversen C,H-korrelierten Spektrum kann wegen zu intensitätsschwachen Resonanzsignalen an dieser Stelle keine genaue Zuordnung erfolgen. Die Quartetts bei 2 ppm und -1 ppm sind unschwer mit den Trimethylsilylgruppen korrelierbar.

δ ppm	Multiplizität	$^1J_{C,H}$ Hz	Zuordnung
137.5	d	154	11-C
131.2	d	155	12-C
84.8	d	174	\underline{C}_5H_5
78.0	d	157	3-C
71.3	s		9-C
68.7	d	153	8-C
62.1	d	157	2-C
50.0	d	134	4/5/6/7-C
45.0	d	121	4/5/6/7-C
31.5	d	150	10-C
28.1	d	130	4/5/6/7-C
22.5	s		1-C
14.0	d	126	4/5/6/7-C
2.0	q	118	9-Si($\underline{C}H_3$) ₃
-1.0	q	118	1-Si($\underline{C}H_3$) ₃



Tab. 3.3.13. ^{13}C -NMR-Daten und Konstitution von **7d** (CD_2Cl_2 , 293 K, 100.63 MHz).

Die Interpretation des ^{13}C -Spektrums von **7d** stützt die aus dem Protonenspektrum gewonnenen Erkenntnisse über die Konstitution des Komplexes. Insbesondere die Beobachtung von vier Signalen im Bereich koordinierter olefinischer Kohlenstoffe, aufgeteilt in eine Singulett und drei Dubletts, gilt hier als stärkster Konstitutionsbeweis.

4. Röntgenografische Kristall- und Molekülstrukturuntersuchung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**)

Der untersuchte farblose, stäbchenförmige Kristall von **7aB** ist ein Zwillingskristall mit zwei nahezu parallelen Kristallschichten. Bei der Verfeinerung der Struktur werden zwei voneinander unabhängige Kristallstrukturen zweier Enantiomere bestimmt. Die Zellkonstanten beziehen sich auf beide Strukturen. Der freie Kohlenwasserstoff 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 17.998(4) \text{ \AA}$, $b = 6.6450(10) \text{ \AA}$, $c = 30.971(6) \text{ \AA}$, $\beta = 98,19(3)^\circ$ und $V = 3666,3(12) \text{ \AA}^3$. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 4.1. und 4.2. angegeben. Abbildung 4.1. zeigt die ORTEP-Projektion der Struktur von **7aB** für eines der beiden unabhängigen Moleküle. Die kompletten Strukturdaten sind im Anhang aufgeführt.

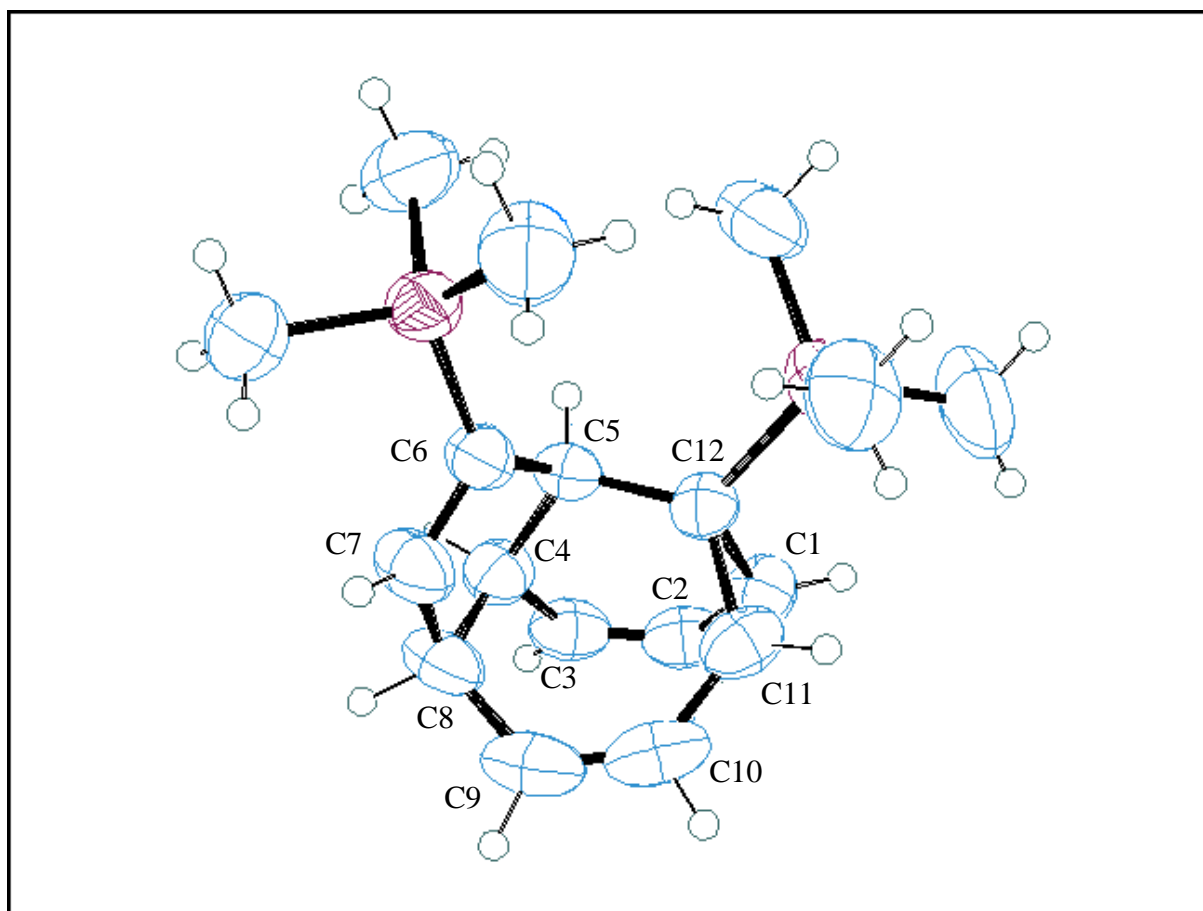


Abb. 4.1. ORTEP-Projektion der Kristallstruktur von **7aB**.

Die aus den spektroskopischen Daten ermittelte Struktur des Kohlenwasserstoffes **7aB** wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Basis des Moleküls wird von dem 1,5-Cyclooctadiengerüst gebildet, auf dessen Stirnseiten jeweils die miteinander verknüpften Cyclopropan- und Cyclopentenkörper ankondensiert sind. Die in Tabelle 4.1. angegebenen Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen liegen für alle Bindungen im normalen Bereich. Die C-C-Einfachbindungen von den Atomen 2/3/9/10-C zu den stirnseitigen aliphatischen Kohlenstoffen sind unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten nur geringfügig kürzer (im Mittel 3 pm) als der für Einfachbindungen erwartete Wert von 154 pm. Die Bindungslängen im Cyclopropan-Fragment entsprechen mit 153(5) pm im Mittel genau der C-C-Bindungslänge von 152 pm im unsubstituierten Cyclopropan. Die gemessenen Bindungswinkel des Cyclopropanrings bestätigen dessen gleichseitige Geometrie (Tab. 4.2).

		Bindungslänge Å			Bindungslänge Å
C1	C2	1,449 (5)	C9	C10	1,332 (5)
C2	C3	1,318 (5)	C10	C11	1,473 (5)
C3	C4	1,483 (4)	C1	C11	1,536 (5)
C4	C8	1,540 (5)	C1	C12	1,532 (4)
C4	C5	1,542 (4)	C11	C12	1,523 (5)
C5	C6	1,544 (4)	C5	C12	1,537 (3)
C6	C7	1,335 (4)	C6	Si1	1,870 (3)
C8	C7	1,493 (4)	C12	Si2	1,885 (3)
C8	C9	1,486 (5)			

Tab. 4.1. Längen der C-C-Bindungen in **7aB**.

In Abbildung 4.2. ist das Grundgerüst des Cyclooctadiens von der Kopfansicht der Fünfringstirnseite (a), der Seitenansicht (c) und mit den Bindungswinkeln (b) dargestellt. Aus den Abbildungen ist die Verzerrung des Cyclooctadiengerüsts erkennbar. (Alle Winkel des Tetracyclus sind in Tabelle 4.2. aufgeführt). Auf der Seite des Sechsrings (1-2-3-4-5-12-C) sind die Winkel zwischen der Doppelbindung und den angrenzenden Einfachbindungen gegenüber den Winkeln zwischen 8/9/10-C und 9/10/11-C aufgeweitet. Auf der Stirnseite des Dreiringes sind die Winkel insgesamt größer als auf der Stirnseite des Fünfringes. Aus dem Torsionswinkel zwischen 2/1/11/10-C auf der Dreiringstirnseite mit 10° und zwischen

3/4/8/9-C auf der Fünfringstirnseite mit 42° (vgl. Seitenansicht c) wird deutlich, dass durch die Verknüpfung der beiden Ringe zwischen 5-C und 12-C die Verzerrung zustande kommt.

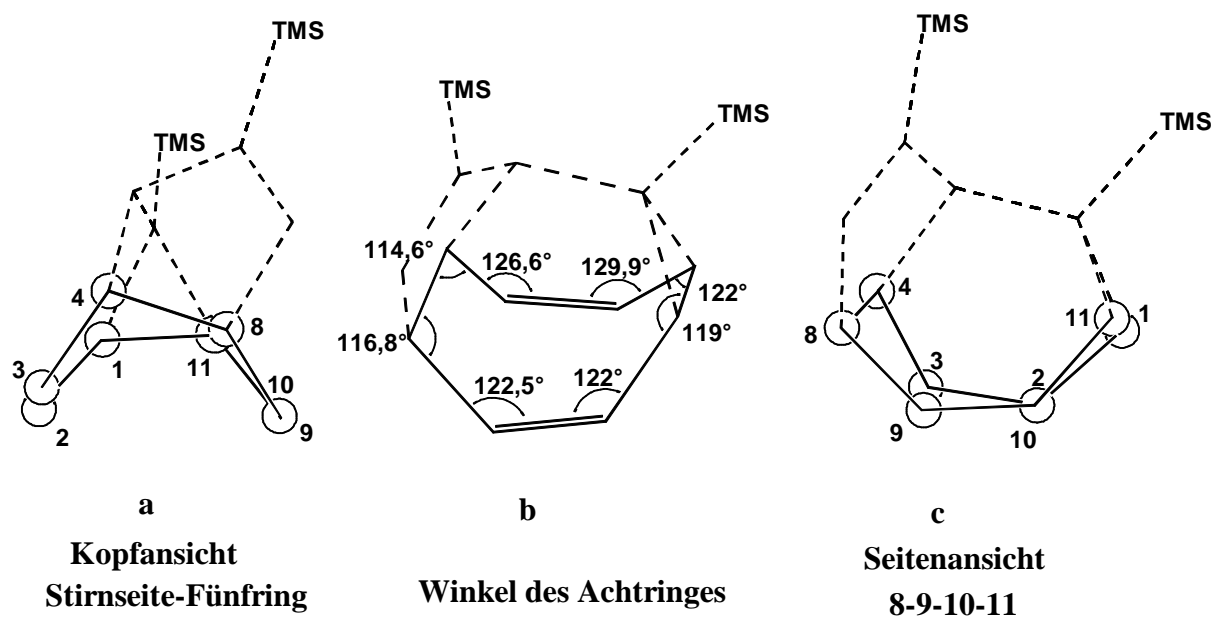


Abb. 4.2. Das 1,5-Cyclooctadiengerüst des Tetracyclus **7aB** aus verschiedenen Blickrichtungen mit den am Kristall bestimmten Winkel. Bei Ansicht a und c sind jeweils die Kohlenstoffe 9/10-C bzw. 2/10-C auf Deckung gebracht.

Insbesondere durch das Cyclopentengerüst wird 4-C aus der Ebene von 1/11/8-C herausgehoben (vgl. a) und verschiebt so das Cyclooctadiengerüst. Die aus der Kristallstruktur ermittelten Diederwinkel für die C-H-Bindungen 4/8-H und 1/11-H stehen im Einklang mit den beobachteten vicinalen Kopplungen aus dem Protonenresonanzspektrum. Zur Übersicht sind in Tabelle 4.3. die 3J -Kopplungen der Protonen und die gemessenen Diederwinkel gegenübergestellt. Die verschiedenen Winkel zwischen 4-H, 8-H und 1-H, 11-H erklären die unterschiedlichen Kopplungskonstanten.

Die Verzerrung des 1,5-Cyclooctadiengerüsts beeinflusst auch die Lage der olefinischen Kohlenstoffe 2/3/9/10-C. Der 3-C Kohlenstoff ragt aus der von 2/9/10-C gebildeten Ebene heraus (vgl. 4.2.c). Die Doppelbindungen liegen daher nicht in einer Ebene, sondern sind um 10° zueinander gekippt. Hierin mag eine Begründung für die leidliche Stabilität des entsprechenden Chromkomplexes liegen, da die Überlappung zwischen den π -Orbitalen der Doppelbindungen und der δ -Orbitalen des Chroms im Komplex so geringer ausfällt. Als Folge muss die Konformation des Liganden entsprechend der Geometrie der Ligandensphäre

des Chroms angepasst werden. Dies wurde durch den Vergleich der Kopplungskonstanten von komplexiertem und freiem Tetracyclus schon näher erläutert.

	Winkel Grad		Winkel Grad
C5-C6-C7	107,7 (2)	C2-C3-C4	122,5 (3)
C4-C5-C12	113,1 (2)	C6-C7-C8	113,9 (3)
C6-C5-C12	115,3 (2)	C10-C11-C12	128,9 (2)
C4-C5-C6	100,9 (2)	C10-C11-C1	122,0 (3)
C9-C10-C11	129,9 (3)	C1-C11-C12	60,1 (2)
C3-C4-C8	116,8 (3)	C3-C2-C1	122,0 (3)
C3-C4-C5	115,2 (3)	C1-C12-C11	60,4 (2)
C8-C4-C5	103,0 (2)	C5-C12-C11	120,6 (3)
C8-C9-C10	126,6 (4)	C1-C12-C5	115,0 (2)
C7-C8-C9	113,5 (3)	C2-C1-C12	120,1 (3)
C4-C8-C7	100,2 (3)	C2-C1-C11	119,0 (3)
C4-C8-C9	114,6 (3)	C11-C1-C12	59,5 (2)

Tab. 4.2. Bindungswinkel von **7aB**.

H-C-C-H	Diederwinkel Grad	$^3J_{H,H}$ Hz
H1-C1-C2-H2	18,5	5,5
H2-C2-C3-H3	6,8	10,0
H3-C3-C4-H4	38,1	6,0
H4-C4-C5-H5	47,8	6,0
H4-C4-C8-H8	45,3	7,4
H8-C8-C7-H7	39,5	3,7
H8-C8-C9-H9	24,0	7,4
H9-C9-C10-H10	6,0	11,2
H10-C10-C11-H11	30,2	6,4
H1-C1-C11-H11	5,6	8,6

Tab. 4.3. Gemessene Torsionswinkel der Protonen und gemessene 3J -Kopplungskonstanten von **7aB**.

5 Diskussion

5.1. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)-chrom(0) mit Alkinen (a)

5.1.1. Mechanismus der metallvermittelten Reaktionen

Bei der Untersuchung der photochemischen Reaktivität von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) ist es bisher gelungen [6+2] Cycloadditionen mit Dienen und Pentafulvenen zu 1:1-Komplexen durchzuführen [18, 19].

Die photochemische Umsetzung von **1** mit Alkinen führt zu unterschiedlichen Komplexen, die sich in einen 1:1-Addukttyp und zwei verschiedene 2:1-Addukttypen aufteilen. Die Wahl des Lösungsmittels ist für den Ablauf der Reaktion nur hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung. In σ -Donorsolventien, wie THF und Diethylether, findet die Umsetzung mindestens zweimal so schnell statt, wie in Pentan oder Hexan. Die gescheiterten Versuche, die thermische Substitution eines schwach koordinierten, photochemisch induzierten, σ -Donor-Liganden mit Alkinen durchzuführen zeigt, dass kein thermisch stabiler Solvenskomplex existiert. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in Donorsolventien spricht jedoch für die Bildung eines Solvenskomplexes bei permanenter photochemischer Anregung.

Die [6+2]-Cycloaddition von nur einem Alkinmolekül an das Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) gelingt bei beidseitig substituierten Acetylderivaten mit großen Substituenten wie Tolan (**5**) und 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**). Hierbei werden Tricarbonyl-chrom-komplexe mit Bicyclo[4.2.2]decatetraen-Liganden erhalten (Typ **aAk**). Von einem elektronischen Einfluss der Substituenten auf den Reaktionsablauf ist auszugehen. Mit elektronenarmen Alkinen wie Acetyldicarbonsäuredimethylester wird bei 233 K nur eine sehr langsame Reaktion beobachtet. Es wird jedoch kein Produkt isoliert. Rigby berichtet dagegen von der Darstellung des entsprechenden Produktbicyclus durch die Bestrahlung von **1** mit Acetyldicarbonsäuredimethylester bei 273 K in Hexan [20]. Die Einflussnahme der elektronischen Bedingungen am Alkin auf den Ablauf der Cycloaddition ist offensichtlich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen teilweise kompensierbar.

Mit endständigen Alkinen, wie Trimethylsilylethin (**7**), 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**) oder mit kleinen Resten symmetrisch substituierten Alkinen, wie 2-Butin (**9**) und 3-Hexin (**10**), wird die Bildung von zwei Typen von 2:1-Produkten beobachtet. Die endständigen Alkine führen ausschließlich zu der Bildung von Tetracarbonyl($\eta^{2,2}$ -tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodecatrien)-chrom(0)-Komplexen (Typ **aBk**) bzw. den resultierenden freien Kohlenwasserstoffen (Typ **aB**). Die symmetrisch substituierten Alkine ergeben diesen Komplextyp nur als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt werden bei der photochemischen Reaktion mit **9** und **10** die Tetracarbonylkomplexe bzw. die freien Kohlenwasserstoffe mit Tetracyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodecatrien-Grundkörper gebildet (Typ **aC**). Durch die Isolation von Spuren des Produkttyps **aAk** bei der Umsetzung mit **8** wird deutlich, dass der Reaktionsmechanismus zu den Komplexen vom Typ **aBk** und **aCk** stufenweise, also nicht konzertiert, abläuft. Es finden somit zwei Cycloadditionen nacheinander statt (vgl. Abbildung 5.1.1.a.,b. Seite 87, 89). Für die analoge photochemische Umsetzung zwischen Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-chrom(0) mit Alkinen wird in der Literatur [16] von der Bildung von 2:1-Produkten berichtet. Diese sind freie Kohlenwasserstoffe mit dem Gerüst Tetracyclo[8.1.0.0^{3,7}.0^{4,11}]undeca-5,8-dien und entsprechen dem Typ **aB**. Bei dem für diese Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismus wird von einer Tandem [6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloaddition gesprochen. Für die 2:1-Addukte aus den Reaktionen mit **1** ist abzuleiten, dass für die zweite Cycloaddition sowohl eine [6+2]-Cycloaddition, als auch eine [2+2]-Cycloaddition möglich ist.

Bildung des aAk-Typs

Als Startschritt der photochemischen Umsetzung von **1** in Ether (vgl. hierzu Abb. 5.1.1.a.) ist die Abspaltung eines Carbonylliganden und die anschließende Stabilisierung des koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexes durch die Anlagerung eines Ethermoleküls, unter Bildung des oben postulierten Solvatkomplexes, denkbar. Dieser Dicarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)(diethylether)chrom(0)-Komplex (**1a**) ist bei der IR-Kontrolle nicht nachzuweisen. Unter Ausbildung einer η^2 -Koordination des Alkinmoleküls an das Chrom findet die Verdrängung des Solvensmoleküls statt (**1b**). Für den Verlauf der anschließenden C-C-Bindungsknüpfung zwischen den Kohlenstoffen des Alkins und 1-C bzw. 6-C des Cyclooctatetraenliganden sind die Beobachtungen, die am Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) gemacht wurden übertragbar [10, 12, 14, 16, 18]. In Anlehnung an

diese Untersuchungen ist ein stufenweiser Reaktionsprozess über eine $\eta^{5:1}$ -koordinierte Zwischenstufe (**1c**) anzunehmen. Nach dem C-C-Bindungsschluss des 2'-C-Atoms des Alkins

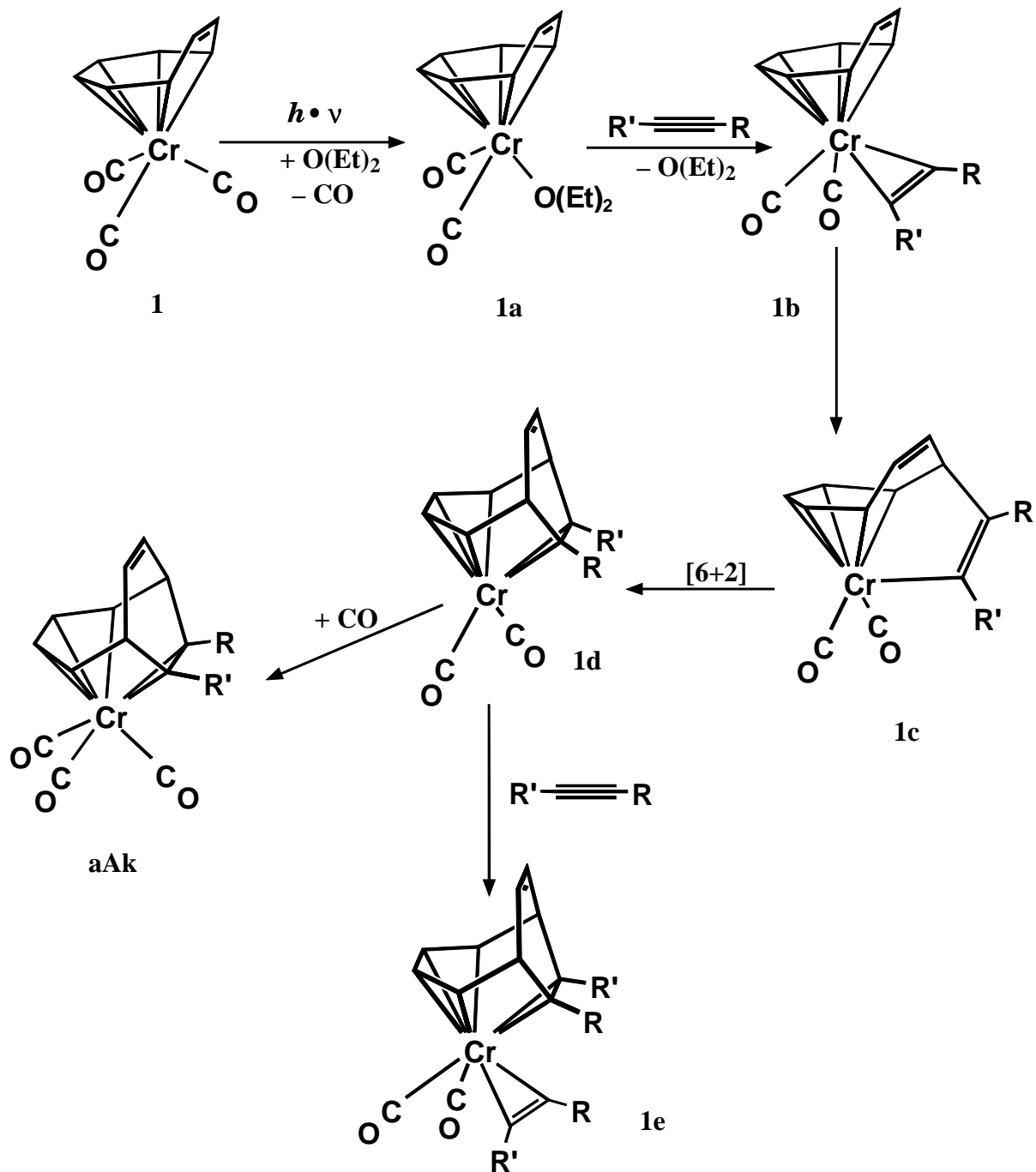


Abb. 5.1.1.a. Möglicher Reaktionsmechanismus von **1** mit Alkinen zu 1:1-Addukten (**aAk**).

am Liganden zur Zwischenstufe **1d** kann durch die Addition eines Carbonylmoleküls aus der Lösung, der Komplex elektronisch und koordinativ stabilisiert werden. Bei Alkinen mit beidseitig großen Substituenten entsteht so der entsprechende Adduktkomplex **aAk**.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Zwischenstufe **1d** besteht in der erneuten Addition eines weiteren Alkinmoleküls. Die hieraus folgende Zwischenstufe **1e** bildet den Ausgangspunkt für die zweite [6+2]- bzw. [2+2]-Cycloaddition. Aus dem beobachteten Produktbild der 2:1-Komplexe geht hervor, dass die erste C-C-Bindungsknüpfung zwischen einem Alkinkohlenstoff und dem Bicyclus **1e** regioselektiv stattfinden muss (der weitere Verlauf ist in Abb. 5.1.1.b. dargestellt). Grundsätzlich sind hierzu zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Zum einen kann die erste Bindungsknüpfung an einem endständigen C-Atom des η^4 -Diensystems stattfinden, dies führt zur Zwischenstufe **1f**, zum anderen kann die erste Verknüpfung auch an einem der beiden η^2 -koordinierten Kohlenstoffe erfolgen (**1g**).

*Reaktionsweg über **1f** zum **aBk**-Typ*

Im Folgenden wird zunächst ein Erklärungsansatz für den Mechanismus der zweiten [6+2]-Cycloaddition unter Berücksichtigung der Reaktionsstufe **1f** durchdacht. Der dieser Zwischenstufe zugrundeliegende koordinierte Ligand hat das Bicyclusgrundgerüst 7-R-8-R'-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen.

In Abbildung 5.1.2. (S. 91) werden für beidseitig unterschiedlich substituierte Alkine die vier möglichen Bindungsknüpfungen des ersten Reaktionsschrittes dargestellt (**I 1f** - **IV 1f**). Die C-C-Verknüpfung muss unter Änderung der Haptizität von $\eta^{4:2}$ zu $\eta^{3:2:1}$ am 2-C- oder am 5-C-Atom des Bicyclus stattfinden. Der Alkinkohlenstoff 1'-C, der mit dem Ligand-C diese Bindung schließt, kann ein außen- oder inliegendes C-Atom der Dreifachbindung sein. Für das 2'-C wird über eine σ -Bindung eine Fixierung am Metallatom angenommen [14], weswegen die Zwischenstufe **1f** über 16 Valenzelektronen verfügt. Der Bindungsschluss zwischen 2'-C und 8-C (**I, II**) bzw. 7-C (**III, IV**) des Liganden verläuft vermutlich über die $\eta^{3:2:1}$ -koordinierte Zwischenstufe **1f α Bk**. Durch die Bindungsknüpfung von 5-C mit 7-C bzw. 2-C mit 8-C wird der Dreiring gebildet. Der daraus resultierende, denkbare Komplex **1f β Bk** verfügt nunmehr über nur 14 Valenzelektronen und ist daher sehr instabil. Da kein Komplex mit einer Koordinierung der Doppelbindungen 6/7-C und 9/10-C zu beobachten ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Chromdicarbonylfragment abgespalten, und nicht durch Aufnahme zweier CO abgesättigt wird. Die Kernresonanzspektren belegen, dass der freie, neu entstandene Kohlenwasserstoff über die Doppelbindungen zwischen 2/3-C und 10/11-C an ein Tetracarbonylchrom-Fragment rekomplexiert ist. Aus dieser mechanistischen Betrachtung gehen die vier möglichen regioisomeren Kohlenwasserstoffe **I aB** bis **IV aB** hervor.

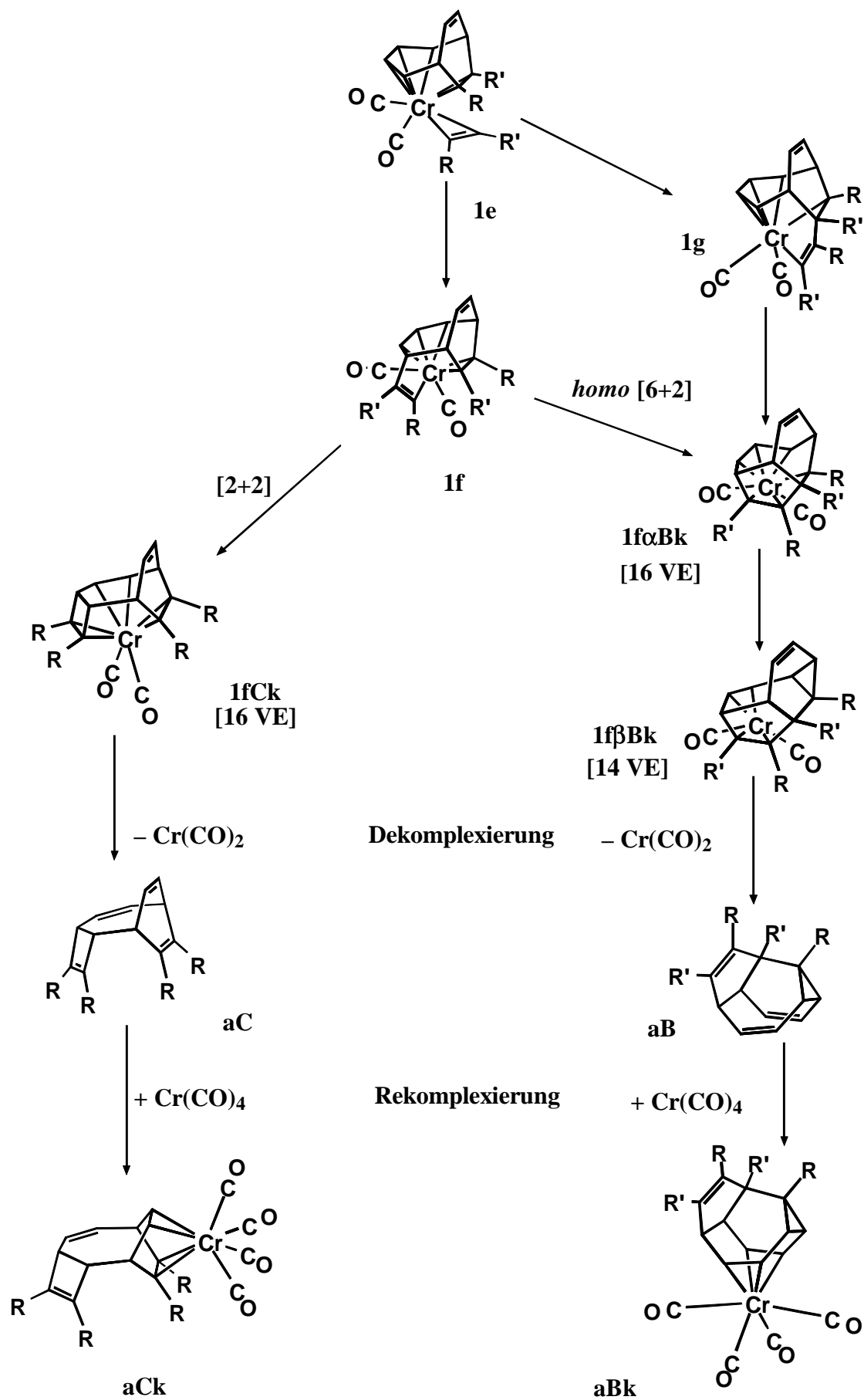


Abb: 5.1.1.b. Möglicher Reaktionsmechanismus von **1** mit Alkinen zu 2:1-Addukten.

(Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 5.1.2. die regioisomeren Kohlenwasserstoffe nach der Dekomplexierung und nicht die aus der Rekomplexierung folgenden regioisomeren Komplexe dargestellt).

Die Reaktion mit Trimethylsilylethin und 3,3-Dimethyl-2-buten zeigt jedoch, dass bei endständigen Alkinen nur das Regioisomer **I aB** entsteht. Der für die [6+2]-Cycloaddition zugrundeliegende Ligand ist für Alkin **7** hierbei 7-Trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen. Damit das Produkt **I aB** entsteht, muss die Verknüpfung zwischen dem endständigen C-Atom der Dreifachbindung und dem Kohlenstoffatom 2-C des Liganden stattfinden. Wegen der sterisch aufwendigen TMS-Gruppe ist eine umgekehrte Verknüpfung des Alkinmoleküls (**II** auch **IV**) nur schwer möglich. Eine Verknüpfung mit dem 5-C-Atom des Bicyclus hätte die direkte Nachbarschaft beider TMS-Gruppen zur Folge (**III**), und ist daher aus sterischen Gründen ebenfalls ungünstig.

Der abschließende Schritt zur Bildung des resultierenden Liganden in **7aBk** findet unter reduktiver Eliminierung durch die Verbindung von 2'-C und 8-C statt.

Für die Reaktion mit symmetrischen Alkinen gibt es im Gegensatz zu den endständigen (bzw. unsymmetrisch substituierten) Alkinen keinen Unterschied in den resultierenden Produkten. Alle vier C-C-Verknüpfungsmöglichkeiten führen bei gleichem Denkansatz zum selben Produkt und müssen daher als gleich wahrscheinlich angesehen werden.

*Reaktionsweg über **1f** zum aCk-Typ*

Für die mit kleinen Resten substituierten symmetrischen Alkine existiert bei der Zwischenstufe **1f** eine zweite Möglichkeit für den abschließenden Schritt (Abb. 5.1.1.b.). Da alle Substituenten gleich sind, ist im Weiteren eine Fallunterscheidung unnötig. Das Kohlenstoffatom 2'-C des Alkins geht mit 3-C des Liganden unter Bildung eines Vierringes eine Bindung ein. Hierzu wird die σ -Bindung zum Chrom gelöst und der Alkinrest muss bis auf die andere Seite durchdrehen. Es ist anzunehmen, dass dies auf dem kürzesten Weg, also am Chrom vorbei geschieht. Die zweite Doppelbindung des ursprünglichen Dien-Fragments bleibt als Folge der Auflösung des Enyl-Systems erhalten. Die Koordination an das Chrom ändert sich hierbei von $\eta^{3:2:1}$ zu $\eta^{2:2:2}$. Dieser Komplex (**1fCk**) könnte sich durch Anlagerung eines CO absättigen. Doch da der resultierende Komplex nicht zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Ligand sofort dekomplexiert. Die geometrische Anordnung der

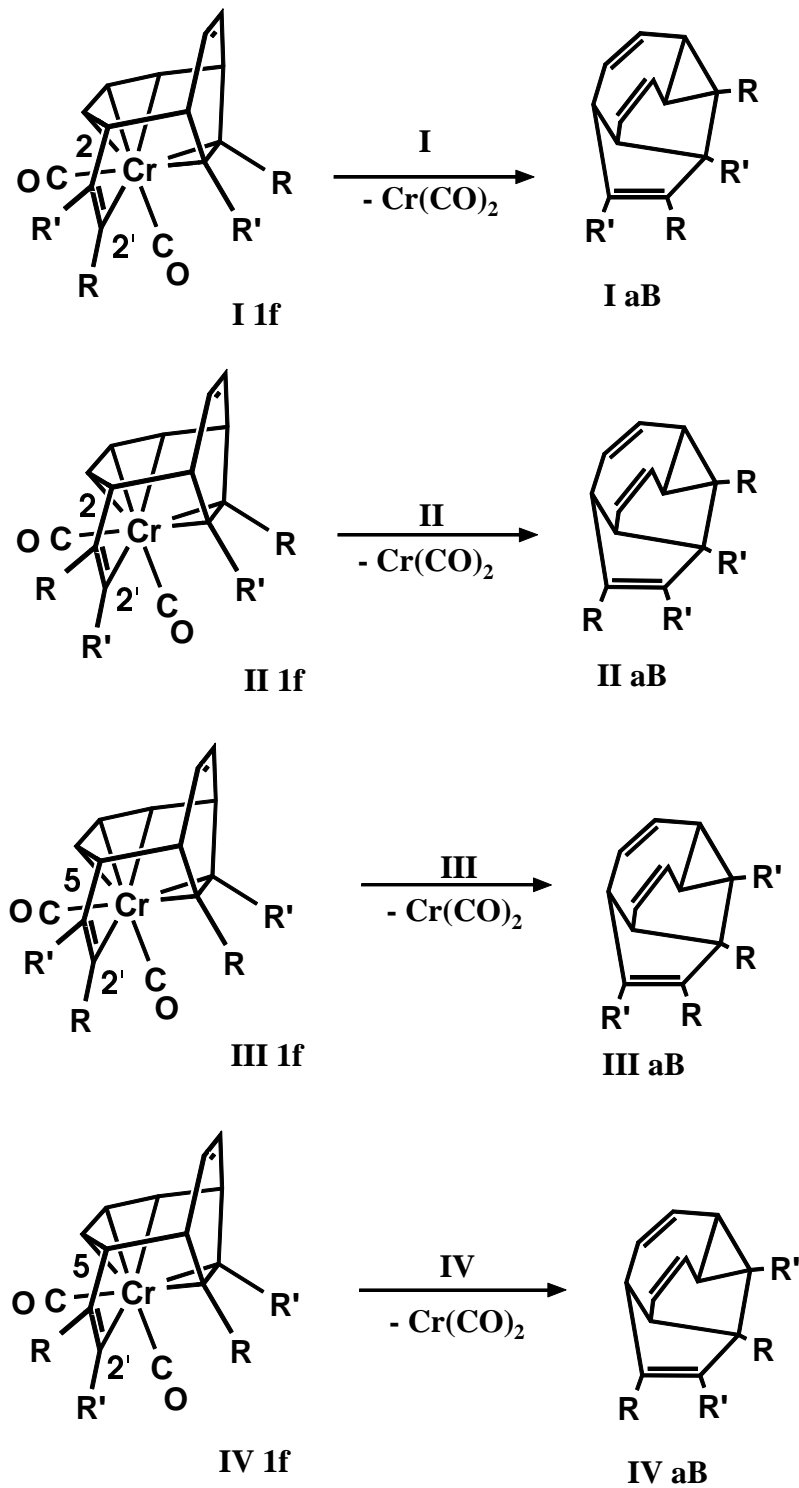


Abb. 5.1.2. Vier Regioisomere des Intermediats **1f** und der folgenden Produkte vom Typ **aB**.

Doppelbindungen wäre in diesem Komplex für die Koordinationssphäre des Chroms zu ungünstig. Aus dem freien Kohlenwasserstoff **aC** wird durch Rekompexierung der Doppelbindungen zwischen den C-Atomen 9/10-C und 11/12-C an ein Tetracarbonyl-chrom-

Fragment der resultierende Komplex vom Typ **aCk** gebildet. Bei diesem Mechanismus sind insgesamt vier Kohlenstoffatome an der Bindungsknüpfung beteiligt, so dass das resultierende Addukt aus zwei nacheinander erfolgenden [6+2]- und [2+2]-Cycloadditionen hervorgeht. Es ist bemerkenswert, dass die [2+2]-Cycloaddition nur für symmetrische und nicht für endständige Alkine zu beobachten ist. Auf den ersten Blick scheinen sterische Gründe nicht verantwortlich zu sein, weil gerade bei Typ **aC** sterisch aufwendige Substituenten, wie die Trimethylsilylgruppe, weit voneinander entfernt liegen. Es ist jedoch vorstellbar, dass für den Bindungsschluss das Durchdrehen mit großen Substituenten nicht mehr möglich ist. Die unterschiedlichen Ausbeuten, die bei der Reaktion mit **9** und **10** für Typ **aBk** und Typ **aCk** festzustellen sind, unterstreichen die Annahme, dass das Durchdrehen des Alkinrestes dem Bindungsschluss vorangeht. Da der Typ **aCk** das Hauptprodukt bildet, scheint dieses das energiegentigere zu sein. Es wird hierbei ein zusätzlicher Vierring gebildet und nicht wie im Fall **aBk** ein Drei- und Fünfring. Eine gewisse Hinderung des Durchdrehens bei kleinen Substituenten wird durch die geringere Ringspannung im Endprodukt **aCk** gegenüber **aBk** teilweise überwunden. Sehr große Reste sind jedoch zu sehr gehindert, hier bleibt nur das räumlich nähere 7-C-Atom (bzw. 8-C) zur abschließenden Bindungsknüpfung.

*Reaktionsweg über **1g** zum **aBk**-Typ*

Für die Zwischenstufe **1g** können zu **1f** analoge Überlegungen über den weiteren mechanistischen Ablauf angestellt werden (Abb. 5.1.1.b.). Für endständige Alkine sind die in Abbildung 5.1.3. (S. 93) dargestellten vier Fälle denkbar. Für beidseitig substituierte Alkine sind alle gezeigten Möglichkeiten gleich wahrscheinlich. Nur über die Zwischenstufe von **I 1g** wird für endständige Alkine das beobachtete regioisomere Produkt gebildet. 1'-C muss hier an 8-C des Bicyclus angreifen. Dies scheint jedoch wegen der großen Substituenten wie der TMS-Gruppe sterisch ungünstiger zu sein als im umgekehrten Fall **II 1g**. Die übrigen Möglichkeiten kommen nicht in Betracht, da deren Endprodukte nicht isoliert werden. Außerdem wäre auch hier der Einfluss der Substituenten an 7-C zu beachten. Der weitere Reaktionsweg geht nach der Fünfringbildung über **1f α Bk** zu **aBk**.

Da die Zwischenstufe **I 1g** zwar das beobachtete Produkt erklärt, aber aufgrund der sterischen Verhältnisse bei der ersten Bindungsknüpfung Zweifel aufwirft, ist zumindest für endständige Alkine mit räumlich anspruchsvollen Substituenten diese Variante zu hinterfragen.

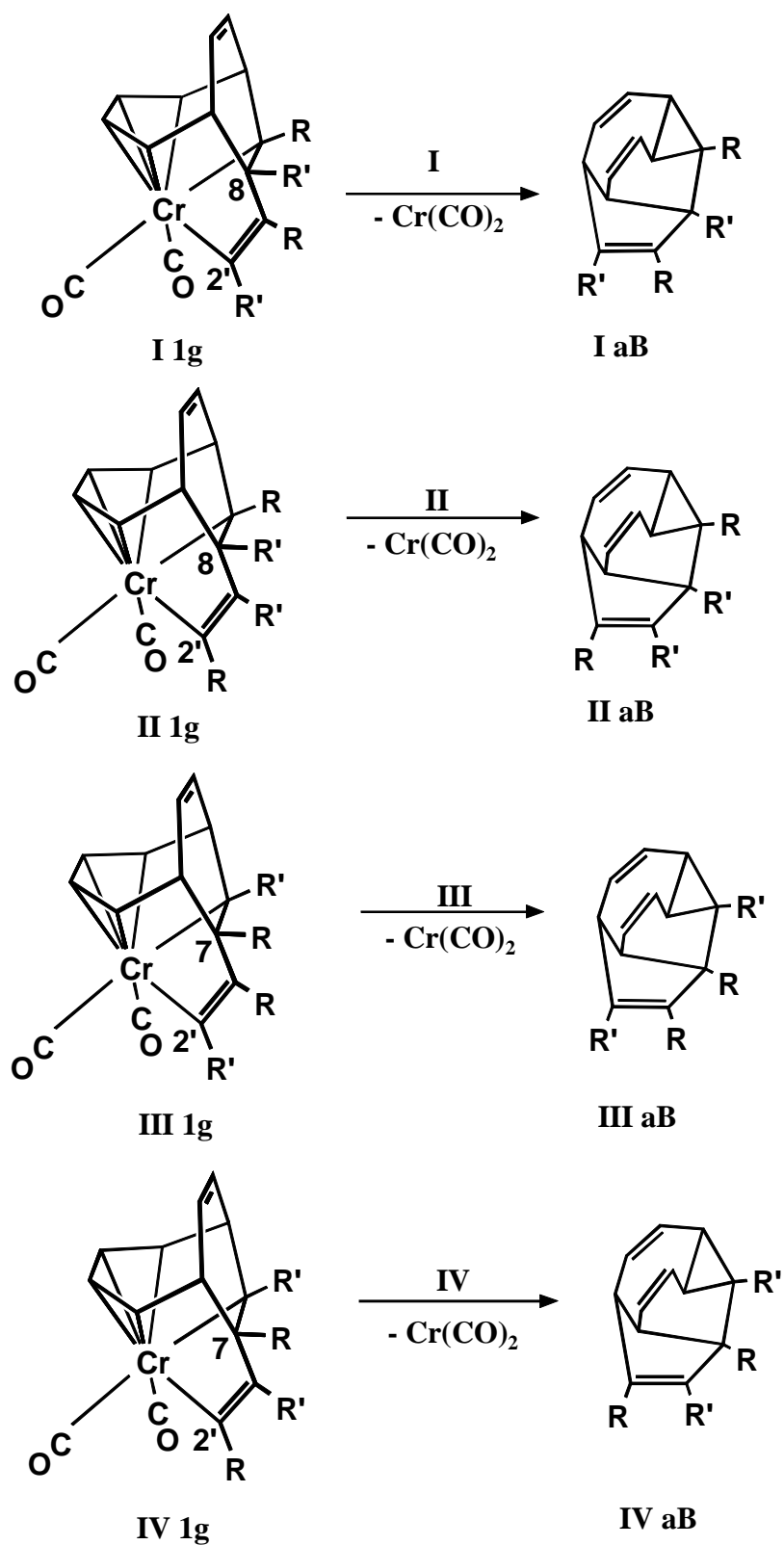


Abb. 5.1.3. Vier Regioisomere des Intermediats **1g** und die daraus folgenden Produkte des Typs **aB**.

Für beidseitig substituierte Alkine ist sie nicht auszuschließen. Die Bildung der Produkte vom Typ **aBk** sind für diese Alkine über die Zwischenstufe **1g** erklärbar. Die Produkte des Typs **aCk** sind über den Weg **1g** jedoch nicht zugänglich.

5.1.2 Stabilitätseigenschaften der synthetisierten Komplexe

Die Komplexe vom Typ **aBk** und **aCk** sind gegenüber denen vom Typ **aAk** recht labil. Dies wird aus der Erfahrung, dass die Koordinationssphäre von Chrom die Komplexierung konjugierter Doppelbindungen der Komplexierung isolierter Doppelbindung vorzieht, erklärt. In **aCk** und **aBk** werden jeweils isolierte Doppelbindungen am Chrom komplexiert. Für beide Typen sind jeweils strukturverwandte Verbindungen bekannt, die dennoch vergleichsweise stabil sind. Für Typ **aBk** ist dies Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -1,5-cyclooctadien)chrom(0) (**14**) [26], für Typ **aCk** Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -norbornadien)chrom(0) (**15**) [27]. Erklärungen für die geringe Stabilität der Komplexe **aBk** und **aCk** werden im Weiteren an Hand der strukturverwandten Komplexe entwickelt.

In Verbindung **14** ist das Cyclooctadiengerüst nicht durch weitere ankondensierte Ringe fixiert und kann so der Geometrie der Koordinationssphäre von Chrom wesentlich besser angepasst werden, als es bei Typ **aBk** der Fall ist. Die Röntgenstruktur von **7aB** zeigt wie verzerrt das Cyclooctadien-Grundgerüst des Kohlenwasserstoffes durch die Fixierung der beiden ankondensierten Ringe ist. Die koordinierbaren Doppelbindungen stehen infolge der Verzerrung um 10° versetzt zueinander. Dies beeinflusst die Überlappung der Orbitale ebenso, wie die Tatsache, dass die Wannenform des Grundgerüsts **aB** nicht so flexibel ist wie bei **14**. Die schwache Koordination ist auch aus den 3J -Kopplungen der olefinischen Protonen 2/3-H und 9/10-H zueinander zu erkennen. Im Komplex sind diese Kopplungen nur 0,4 Hz kleiner als im freien Kohlenwasserstoff. Dass die Konformation des Liganden im Komplex gegenüber der im unkomplexierten Zustand deutlich beeinflusst wird, ist ebenfalls den übrigen Kopplungsparametern zu entnehmen (vgl. Seite 38 und 40).

In Verbindung **15** ist im Vergleich zum Typ **aCk** das 1,4-Cyclohexadiengerüst durch eine C1-Spanne fixiert. Die Doppelbindungen liegen daher schon im Kohlenwasserstoff nahezu in einer Ebene. Bei **aCk** muss aufgrund der Unterschiede der Kopplungskonstanten der

Brückenkopfprotonen 1/8-H zu 11/12-H (vgl. Seite 43 und 45) zwischen dem freien Kohlenwasserstoff und dem koordinierten davon ausgegangen werden, dass durch die Komplexierung die Doppelbindungen in eine Ebene gezwungen werden. Dies verursacht naturgemäß Spannungen im Liganden und wirkt sich auf die Komplexierung destabilisierend aus.

5.2. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) mit Alkinen (b)

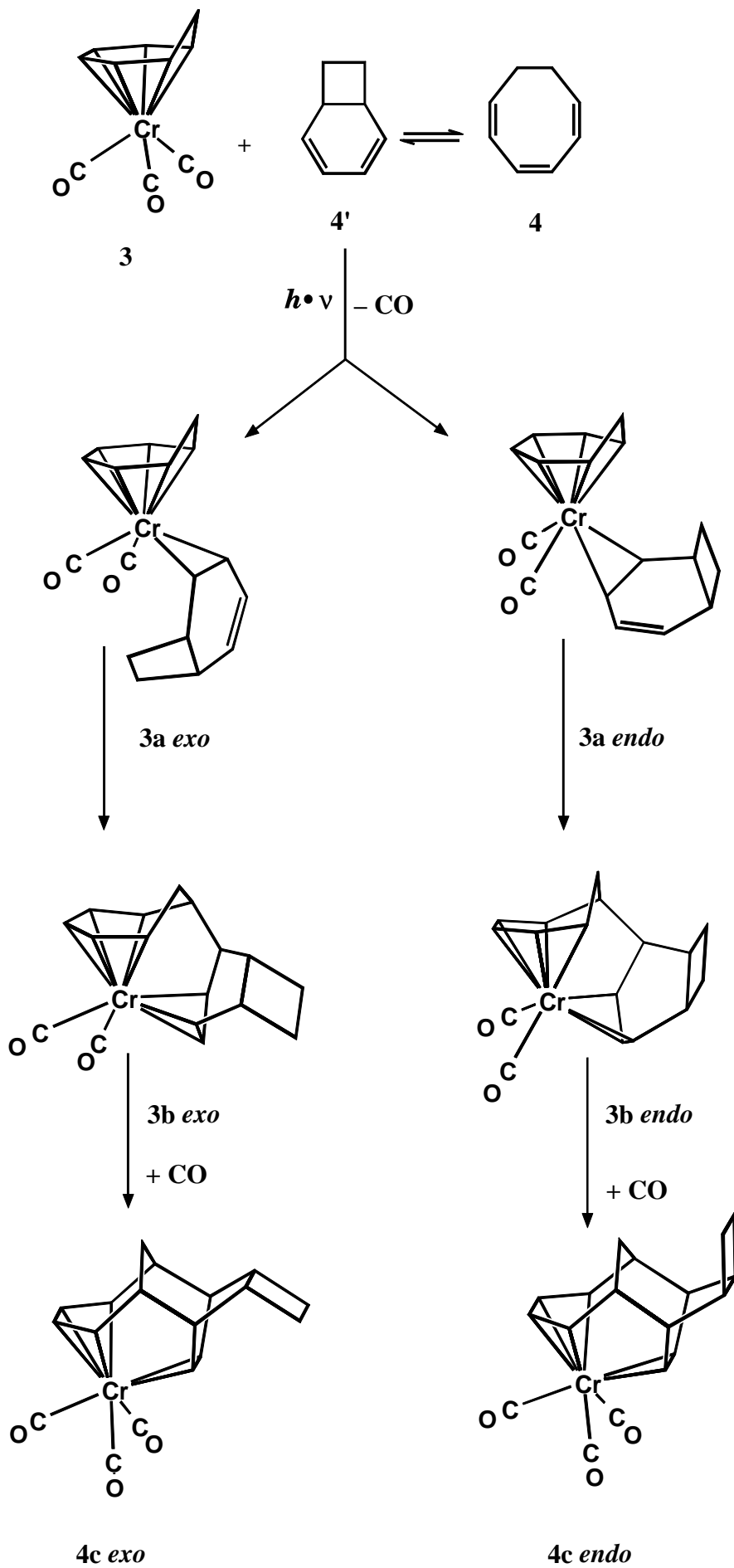
Bei der Untersuchung der photochemischen Reaktivität von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) (**2**) mit Alkinen werden die gleichen Produktbilder beobachtet wie bei **1**. Der Unterschied in den Produkten besteht in der fehlenden vierten Doppelbindung, an deren Stelle eine gesättigte Ethylenbrücke tritt. Das analoge Produktbild von 1:1-Komplexen und 2:1-Produkttypen zeigt deutlich, dass die vierte Doppelbindung bei **1** nicht in die Cycloadditionen einbezogen wird. Nur die koordinierten Kohlenstoffe sind an den Bindungsknüpfungen beteiligt. Die Mechanismusvorschläge für **1** sind ohne weiteres auf **2** übertragbar. Für die 2:1-Produkte werden jedoch keine Komplexe isoliert. Der Grund hierfür ist wiederum in der fehlenden vierten Doppelbindung zu suchen. Dies belegt zusätzlich die aus den Kernresonanzspektren abgeleiteten Koordinationsstellen der Komplexe vom Typ **aBk** und **aCk**. Andere Koordinationsmöglichkeiten sind zwar denkbar, werden aber nicht gefunden. Der Produkttyp **bB** wurde schon von Rigby durch die photochemische Reaktion von Trimethylsilylethin an **2** dargestellt und wird in dieser Arbeit zusätzlich mit 3,3-Dimethyl-1-butin verifiziert. Auch mit 2-Butin gelingt die Darstellung des Typs **bB**, womit bewiesen ist, dass nicht allein endständige Alkine zu diesem Produkt führen. Bei der Umsetzung mit 2-Butin ist das Verhältnis von Hauptprodukt zu Nebenprodukt jedoch noch viel deutlicher auf die Seite des **bC**-Typs verschoben.

5.3. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-chrom(0) mit Cyclooctatrien

Über die photochemische Reaktivität von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) mit verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird in der Literatur ausführlich berichtet. Das Reaktionsverhalten mit cyclischen Di- und Trienen ist ebenfalls das Ziel von Untersuchungen gewesen [4, 28]. Hierbei zeigt sich ein vom Reaktanten abhängiges, unterschiedliches Produktbild. Der zugrundeliegende Gedanke, **3** in Gegenwart von **4** photochemisch zur Reaktion zu bringen, war das Reaktionsverhalten von Cyclooctatrien mit dem von Cyclooctatetraen am Komplex **3** zu vergleichen. Cyclooctatetraen verdrängt den Cycloheptatrienring von der Tricarbonyl-chrom-Einheit [4]. Cyclooctatrien scheint dagegen mit dem chromkoordinierten Cycloheptatrien zu reagieren. An Stelle des Cyclooctatriens reagiert das mit diesem im Gleichgewicht vorliegende Valenztautomer Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**4'**), in einer [6+4]-Cycloaddition mit dem Siebenring. Dies ist aus den Kernresonanzspektren zu ersehen. Die Atome 1-C und 6-C des Cycloheptatriens gehen eine C-C-Verknüpfung mit den Kohlenstoffen 2-C bzw. 5-C des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ein. Aus der resultierenden $\eta^{4:2}$ -Koordination im Produkt lässt sich ein denkbarer Mechanismus ableiten (vgl. Abb. 5.3.1.). Die Reaktion findet unter Erhalt der C_s -Symmetrie von **3** und **4'** statt. Dies wird besonders aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **4c** deutlich, welches die Summe der Signale von den Reaktionspartnern **3** und **4'** zeigt.

Als Startschritt kann die Verdrängung eines Carbonyls angenommen werden. Der resultierende 16-Elektronen-Komplex stabilisiert sich durch Koordination eines Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Moleküls. Dass die folgende C-C-Verknüpfung stufenweise abläuft, kann aus Beobachtungen von früheren Untersuchungen abgeleitet werden [4, 18, 28]. Die erste C-C-Verknüpfung führt zur $\eta^{5:3}$ -koordinierten Zwischenstufe (**3b**). Die Addition des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens kann in *exo*- oder *endo*-Position erfolgen. Aus der Simulation des Protonenresonanzspektrums werden für die Protonen 1-H und 12-H, sowie 8-H und 9-H vicinale Kopplungen von 3,7 Hz ermittelt. Der für die jeweiligen Protonenpaare am Modell [CIV] errechnete Diederwinkel von 50° für das *exo*-Isomer und 40° für das *endo*-Isomer legt den Schluss nahe, dass ausschließlich die *exo*-Konfiguration gebildet wird.

Abb.5.3.1.
Möglicher
Mechanismus der
[6+4]-Cycloaddition
von **4'** an **3**.



Der Ablauf dieser [6+4]-Cycloaddition als Folge der Reaktion beider Reaktanten scheint einfach und vorhersehbar zu sein. Im Hinblick auf die photochemische Reaktion von **3** mit 1,3-Cyclohexadien [4] ist diese Cycloaddition dennoch bemerkenswert. Das unsubstituierte 1,3-Cyclohexadien reagiert mit **3** über eine formale [2+4]-Cycloaddition mit anschließenden sigmatropen H-Verschiebungen unter Bildung von Tricarbonyl(η^6 -tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,9-trien)chrom(0). Bei der Reaktion mit **4'** behindert der ankondensierte Vierring die Bildung eines äquivalenten Chromkomplexes, so dass stattdessen eine [6+4]-Cycloaddition stattfindet.

5.4. Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**) mit Cobaltocen

Durch den Versuch **7aB** an Kobalt zu komplexieren, sollte der Konstitutionsvorschlag für den Chromkomplex **7aBk** untermauert werden. Die Koordinationssphäre von Kobalt ermöglicht eine stabilere Komplexierung von isolierten Doppelbindungen (z.B. 1,5-Cyclooctadien) [30], als es die Koordinationssphäre von Chrom erlaubt. Bei dem Versuch **7aB** auf eine Cyclopentadienylkobalt-Einheit zu komplexieren findet jedoch eine Art Cope-Umlagerung des Kohlenwasserstoffes statt. Das Produkt dieser Valenzisomerisierung wird an das Cyclopentadienylkobalt-Fragment koordiniert. In Abbildung 5.4.1. ist diese Umlagerung auf der Basis des in **7aB** involvierten Fragmentes von Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien illustriert.



Abb. 5.4.1. Cope-artige Umlagerung beim Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien zum Bicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien.

Die σ -Bindung des Dreirings zwischen 1/8-C wird gespalten, die π -Bindung zwischen 2/3-C gelöst und zwischen 1/2-C neu gebildet. Eine weitere neue π -Bindung wird zwischen 7/8-C gebildet, während die zwischen 6/7-C unter Knüpfung einer σ -Bindung zwischen 3/6-C gelöst wird. Der Dreiring wird hierbei zugunsten eines Vierrings unter Abbau von Ringspannung aufgegeben. Da der Kohlenwasserstoff **7aB** bei Raumtemperatur stabil ist, muss die Ursache für die Valenzisomerisierung im katalytischen Einfluss des Kobalts gesucht werden. Für den Tetracyclus **7aB** hat die Umlagerung zur Folge, dass ein neues Cyclooctadiengerüst entsteht (vgl. hierzu Abb. 5.4.2.). Hierbei kommt die nicht in die Umlagerung einbezogene π -Bindung zwischen vormals 6/7-C, und die neu entstandene zwischen vormals 10/11-C, in 1,5-Position. Diese beiden Doppelbindungen werden an das CpCo-Fragment koordiniert, was durch die Kernresonanzspektroskopie belegt wird.

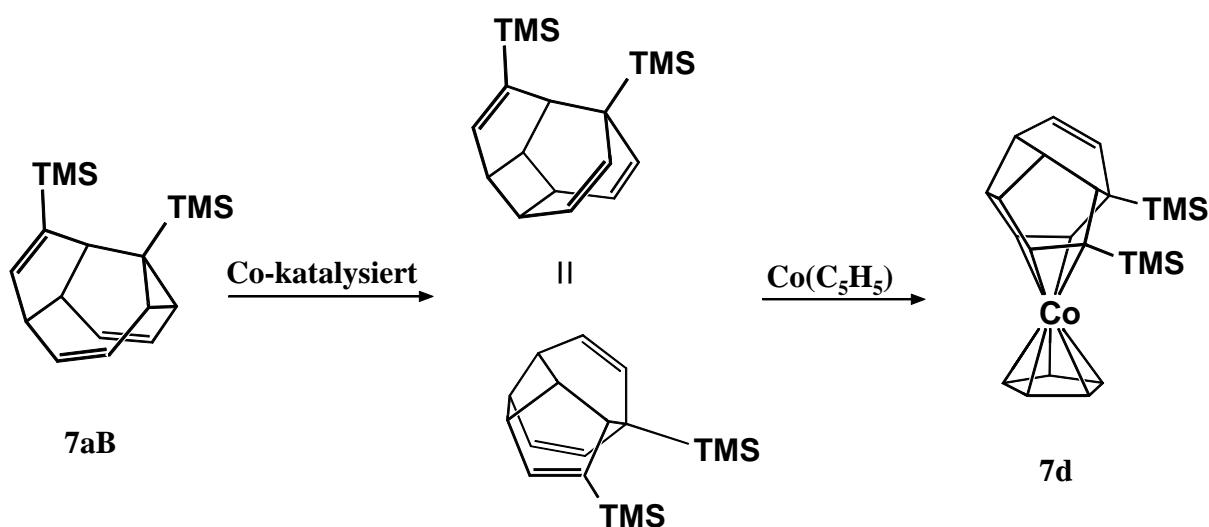


Abb. 5.4.2. Cobaltkatalysierte Umlagerung von **7aB** unter Bildung des Komplexes **7d**

Besonders stichhaltige Hinweise für die Konstitution von **7d** liefert das ¹³C-NMR-Spektrum. Es sind vier Signale koordinierter olefinischer Kohlenstoffe zu beobachten, drei Dubletts und ein Singulett, so wie der Konstitutionsvorschlag erwarten lässt. Unterstützt wird dieser Vorschlag von der Beobachtung, dass im Protonenspektrum eine TMS-Gruppe im Vergleich zum Komplex **7aBk** deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Die Protonen einer Trimethylsilylgruppe stehen damit im Einfluss des Zentralmetalls, was nur möglich ist, wenn die Doppelbindung zwischen 8/9-C koordiniert ist.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte

Alle Arbeiten werden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff und das Argon werden jeweils über Phosphorpentoxid getrocknet. Alle Glasgeräte werden vor Gebrauch ausgeheizt, am Ölpumpenvakuum evakuiert und im Anschluss mit Schutzgas gefüllt. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardmethoden absolutiert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Die Photoreaktionen werden in einer kühlbaren Apparatur aus Duranglas durchgeführt, die aus zwei zylindrischen coaxialen Kammern aufgebaut ist. Die äußere Kammer fasst ein Volumen von 0,35 l. Die Temperierung erfolgt mit einem Kryostaten (Lauda), der durch die innere Kammer gekühltes Ethanol pumpt. Als Strahlungsquelle wird eine 150 Watt Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (Typ TQ 150 von Heraeus-Noblelight GmbH) verwendet. Zur Abschirmung der UV-Strahlung wird die Bestrahlungsapparatur mit Aluminiumfolie umwickelt. Während der Bestrahlung wird zur Durchmischung der Reaktionslösung und zum Entfernen von freigesetztem Kohlenmonoxid Stickstoff durch die Apparatur geperlt. Um ein Eindringen von Luft bei der Entnahme von Proben zur IR-Reaktionskontrolle zu vermeiden, wird Stickstoff über die Reaktionslösung geleitet. Die für die jeweiligen Reaktionen angegebenen Bestrahlungszeiten sind aufgrund von Leistungsschwankungen der Lampe und der unterschiedlichen photochemischen Zersetzung nur ungefähre Richtwerte. Einzig die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle lässt Aussagen über die Vollständigkeit der Photoreaktion zu.

Die säulenchromatografische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird in doppelwandigen, kühlbaren Glassäulen unter Schutzgas durchgeführt. Die Temperierung erfolgt mit dem oben genannten Kryostaten. Die verwendeten Adsorbentien, Kieselgel (Merck) und Aluminiumoxid (Macherey & Nagel), werden 6 Stunden unter Ölpumpenvakuum bei ca. 470 K ausgeheizt, und anschließend mit 4 Massenprozent stickstoffgesättigtem, entionisiertem Wasser desaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Aufarbeitung mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatografie wird an einer Gerätekombination der Firma Abimed/Gilson

durchgeführt. (Drei Pumpen des Modells 303, ein Dynamic-Mixer des Modells 811, ein Manometric Modul 803c, und ein UV-Detektor Modell 116). Als Säule wird eine Edelstahlkartusche mit Vorsäule benutzt (Fertigsäule, Abimed/Gilson, Modell Dynamax, 25 cm Länge, Innendurchmesser 21,4 mm, mit einer Füllung von Kieselgel Si 60).

Zur spektroskopischen und analytischen Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen werden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie:	Perkin-Elmer PC 16
^1H -NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (200.13 MHz) Bruker AMX 400 (400.13 MHz)
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (50.32 MHz) Bruker AMX 400 (100.63 MHz)
Elementaranalysen:	Elementaranalyzer Perkin-Elmer EA 240
Massenspektroskopie:	Finnigan MAT 90

Die IR-Spektren werden im Bereich von $\nu = 2200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ in Küvetten aus Calciumfluorid der Schichtdicke 0,2 mm gemessen. Die Intensität der Banden wird mit den folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Die Elementaranalysen von öligen Verbindungen können nicht durchgeführt werden.

Allen Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die δ -Skala zugrunde. Als interne Standards dienen die Resonanzen der verwendeten Lösungsmittel: Methylenchlorid- d_2 (CH_2Cl_2 , $\delta_{\text{H}} = 5,35 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 53,50 \text{ ppm}$), Benzol- d_6 (C_6HD_5 , $\delta_{\text{H}} = 7,20 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 128,00 \text{ ppm}$) und Toluol- d_8 ($\text{C}_6\text{HD}_4\text{CD}_3$, $\delta_{\text{H}} = 7,19 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 20,40 \text{ ppm}$). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz, in der Regel ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, angegeben. Für die Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, d^3 = Doppeldoppeldublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, dtt = Doppeltripeltriplett, q = Quartett, m = Multipllett, u.s.w..

Die Multiplizitätsangaben der ^{13}C -Resonanzen beziehen sich auf die Anzahl direkt gebundener Protonen ($J = {}^1J_{\text{C,H}}$).

6.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen werden nach Literaturvorschrift dargestellt:

Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) (1)	nach [18a]
Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (3)	nach [18a]
1,3,5-Cyclooctatrien (4)	nach [28]
Cobaltocen (13)	nach [29]

Die Synthese von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) (**2**) erfolgt analog der Darstellung von **3** durch Umsetzung von Tris(acetonitril)tricarbonyl-chrom(0) mit 1,3,5-Cyclooctatrien.

Alle anderen Chemikalien werden kommerziell bezogen.

(Diphenylethin (**5**), 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**), Trimethylsilylethin (**7**), 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**), 2-Butin (**9**), 3-Hexin (**10**), Cycloheptatrien (**11**).)

6.3. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)-chrom(0) (**1**) mit Alkinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In der Bestrahlungsapparatur werden 150 mg (0,62 mmol) von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) (**1**) in 300 ml Diethylether gelöst. Die dunkelrote Lösung wird auf 223 K abgekühlt und die UV-Lampe gezündet. Nach etwa 15 Minuten leuchtet die Lampe mit gleichbleibender Intensität. Zur Lösung werden nun 3,1 mmol des frisch destillierten Alkins gegeben (Volumen und Masse je nach Verbindung) und ein kontinuierlicher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet (100 bis 120 Blasen pro Minute im Silikonölblasenzähler). Nach 30 bis 60 Minuten (abhängig vom Reaktanten) ist die Absorption der ν -CO-Banden von **1** fast bis auf die Basislinie zurückgegangen. Die Photolyse wird beendet und die Reaktionslösung unter Beibehaltung des Stickstoffstroms auf 253 K erwärmt. Die Reaktionslösung ist je nach Reaktionsprodukt hellrot oder gelb und wird über Filterflocken in ein vorbereitetes Schlenkrohr umgefüllt. Das Lösungsmittel wird bei 253 K im

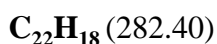
Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Pentan oder Ether aufgenommen (10 ml) und an Al_2O_3 adsorbiert. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wird das Adsorbat auf die Säule aufgetragen. Wenn der Rückstand sehr gut in Pentan löslich ist, wird die Lösung direkt auf die Säule gebracht. Die säulenchromatografische Aufarbeitung erfolgt an Al_2O_3 oder an Kieselgel bei 233 K an einer 40 cm hohen Säule mit einem Durchmesser von 1,5 cm.

6.3.1. Diphenylethin (5)

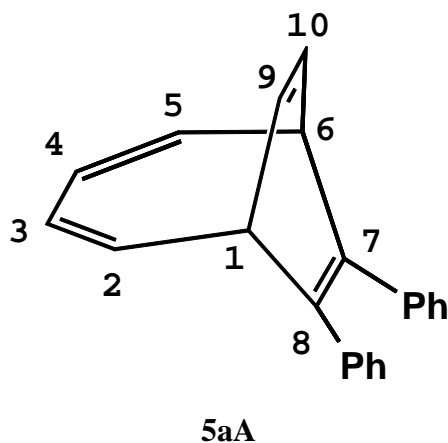
Die Bestrahlung wird nach 50 Minuten beendet. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in Ether aufgenommen, an Al_2O_3 adsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit trocken gezogen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

1. Fraktion (50:1)

- gelbliches Gemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 7,8-Diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (**5aA**). Durch anschließende Kugelrohrdestillation wird **5aA** als farbloses Öl erhalten und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 23 mg (0,08 mmol) (13 % bezogen auf **1**).



Spektroskopische Daten von **5aA**:



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400,13 MHz, 293 K):

7.55 (4H, m, *o*-Ph), 7.04 (6H, m, *m*-, *p*-Ph), 6.14 (2H, m, $J = 11.7, 8.7, 0.8, 2/5\text{-H}$), 5.82 (2H, m, $J = 11.7, 8.4, 0.8, 3/4\text{-H}$), 5.76 (2H, m, $J = 9.1, 6.2, 0.3, 9/10\text{-H}$), 3.52 (2H, m, $J = 8.7, 6.2, 0.3, 1/6\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.13 MHz, 293 K):

141.9 (2C, d, $J = 160, 9/10\text{-C}$), 141.7 (2C, s, *i*-C), 133.6 (2C, s, 7/8-C), 132.0 (4C, d, $J = 161, m\text{-C}$), 130.5 (2C, d, $J = 160, p\text{-C}$), 128.4 (4C, d, $J = 160, o\text{-C}$), 125.3 (2C, d, $J = 151, 2/5\text{-C}$), 121.3 (2C, d, $J = 161, 3/4\text{-C}$), 42.5 (2C, d, $J = 130, 1/6\text{-C}$).

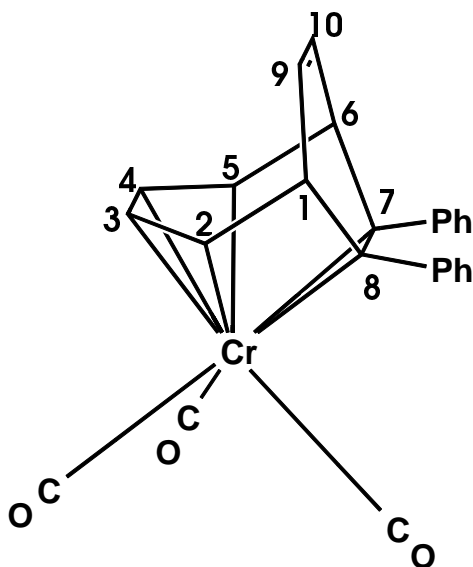
2. Fraktion (10:1)

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**5aAk**)

Das hellrote Reaktionsprodukt **5aAk** wird nach Umkristallisieren durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 200 mg (0,48 mmol) (72 % bez. auf **1**).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$ (418,41) $\text{C}_{\text{ber.}}$: 71,76, $\text{H}_{\text{ber.}}$: 4,34; $\text{C}_{\text{gef.}}$: 71,28, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 4,36.

Spektroskopische Daten von **5aAk**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 1978$ (s), 1915 (m), 1884 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400,13 MHz, 293 K):

7.45 (4H, m, *o*-Ph), 7.21 (6H, m, *m*-, *p*-Ph-H), 5.96 (2H, m, $J = 8.5, 6.4, 0.7, 9/10\text{-H}$), 5.17 (2H, m, $J = 9.5, 7.4, 0.4, 3/4\text{-H}$), 4.60 (2H, m, $J = 9.9, 9.5, 0.4, 2/5\text{-H}$), 4.12 (2H, m, $J = 9.9, 6.4, 0.7, 1/6\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.62 MHz, 293 K):

233.5 (1C, s, CO), 229.5 (2C, s, CO), 138.5 (2C, s, *i*-C), 131.5 (4C, d, $J = 158, m\text{-C}$), 130.5 (2C, d, $J = 169, 9/10\text{-C}$), 130.0 (2C, d, $J = 160, p\text{-C}$), 127.0 (4C, d, $J = 161, o\text{-C}$), 98.5 (2C, d, $J = 159, 3/4\text{-C}$), 95.0 (2C, s, $7/8\text{-C}$), 73.5 (2C, d, $J = 168, 2/5\text{-C}$), 40.0 (2C, d, $J = 138, 1/6\text{-C}$).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

418 (36) [M^+], 334 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 282 (26) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{Cr}$], 154 (22) [diphenyl $^+$].

6.3.2. 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6)

Die Bestrahlung wird nach 60 Minuten beendet. Der hellrote Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in Ether aufgenommen, an Al_2O_3 adsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit trockengezogen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether gesäult. (Pentan : Ether)

1. Fraktion (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

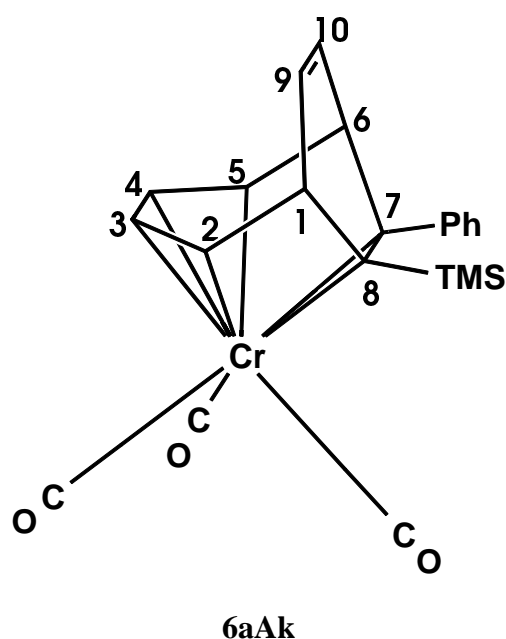
2. Fraktion (100:1) Edukt **1**

3. Fraktion (5:1)

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0) (**6aAk**). Das hellrote Reaktionsprodukt **6aAk** wird nach Umkristallisieren durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und El-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 212 mg (0,51 mmol) (72 % bez. auf **1**).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CrO}_3\text{Si}$ (414,49) $C_{\text{ber.}}$: 63,75, $H_{\text{ber.}}$: 5,35; $C_{\text{gef.}}$: 63,12, $H_{\text{gef.}}$: 5,37.

Spektroskopische Daten von **6aAk**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 1971$ (s), 1903 (m), 1885 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200,13 MHz, 293 K):

7.55 (2H, m, *o*-Ph), 7.10 (3H, m, *m*-, *p*-Ph), 5.47 (2H, m, $J = 9.2, 7.6, 7.6, 0.2, 0.2$, 9/10-H), 4.63 (1H, d^3 , $J = 9.3, 7.3, 0.7, 0.7$, 4-H), 4.36 (1H, d^3 , $J = 9.3, 7.3, 0.7, 0.7$, 3-H), 3.67 (1H, d^3 , $J = 9.7, 9.3, 0.7, 0.3$, 5-H), 3.50 (1H, d^3 , $J = 9.7, 9.3, 0.7, 0.3$, 2-H), 3.42 (1H, m, $J = 9.7, 7.6, 0.7, 0.2, 0.2$, 6-H), 3.21 (1H, m, $J = 9.7, 7.6, 0.7, 0.2, 0.2$, 1-H), 0.25 (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 293 K); (CD_2Cl_2 , 248 K)*:

230.9 (1C, s, CO)*, 228.8 (1C, s, CO)*, 228.7 (1C, s, CO)*, 140.5 (1C, s, *i*-C), 131.6 (1C, d, $J = 165$, 9/10-C), 131.4 (2C, d, $J = 158$, *m*-C), 131.2 (1C, d, $J = 165$, 9/10-C), 128 (1C, d, $J = 161$, *p*-C), 127.6 (2C, d, $J = 161$, *o*-C), 98.8 (1C, s, 7-C), 96.7 (1C, d, $J = 163$, 3/4-C), 95.7 (1C, d, $J = 164$, 3/4-C), 78.2 (1C, s, 8-C), 71.6 (1C, d, $J = 166$, 2/5-C), 69.7 (1C, d, $J = 163$, 2/5-C), 40.0 (1C, d, $J = 138$, 6-C), 35.3 (1C, d, $J = 135$, 1-C), 1.2 (3C, q, $J = 120$, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

414 (2) [M^+], 358 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 330 (26) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 278 (4) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{Cr}$], 159 (100) [Cyclohexylbenzol⁺].

6.3.3. Trimethylsilylethin (7)

6.3.3.1. Komplex 7aBk

Die Bestrahlung wird nach 60 Minuten beendet, und die gelbe Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in einem auf 233 K vorgekühlten Gemisch aus Pentan : Ether (1:1) aufgenommen, an Al_2O_3 adsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit bei 233 K trockengezogen und zügig auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether gesäult. (Pentan : Ether)

1. Fraktion (100:1)

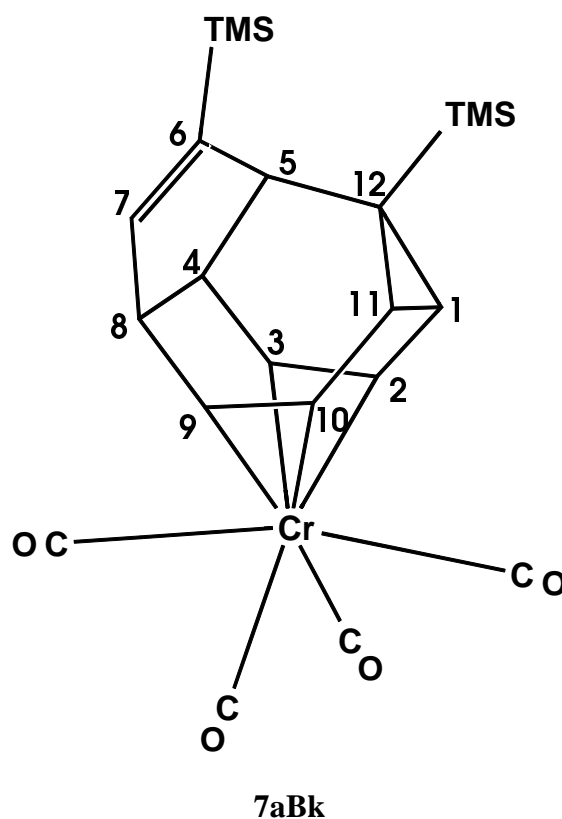
- $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**)

2. Fraktion (100:1)

- Die gekühlt (253 K) aufgefangene gelbe Fraktion enthält ein Gemisch aus Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)-chrom(0) (**7aBk**) und 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**7aB**), zusammen 78 mg. Der Komplex **7aBk** zersetzt sich beim Säulen an Al₂O₃ und Kieselgel gleichermaßen. Eine Reinigung ist durch Umkristallisieren nicht möglich, da hierbei der Kohlenwasserstoff **7aB** auskristallisiert und der Komplex als gelbes Öl auf der Glaswand klebt. Auskristallisieren aus der Reaktionslösung nach Aufnehmen in Pentan führt zur Zersetzung. Der Komplex ist somit nicht analysenrein isolierbar. Alle analytischen Untersuchungen an **7aBk** werden an einem Gemisch durchgeführt, in dem der Komplex angereichert ist. Die Charakterisierung erfolgt durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie.

C₂₂H₂₈CrO₄Si₂ (464,63) (Keine Elementaranalyse da Gemisch).

Spektroskopische Daten von **7aBk**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 2024 \text{ (m)}, 1942 \text{ (m)}, 1929 \text{ (s)}, 1898 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

5.93 (1H, d, $J = 3.5$, 7-H), 4.69 (1H, dd, $J = 9.6$, 6.1, 2-H), 4.00 (1H, d³, $J = 8.8$, 5.6, 3.5, 8-H), 3.90 (1H, dd, $J = 10.8$, 6.8, 10-H), 3.88 (1H, d³, $J = 9.6$, 8.2, 1.1, 3-H), 3.73 (1H, dd, $J = 10.8$, 5.6, 9-H), 2.86 (1H, m, $J = 8.8$, 8.2, 6.4, 4-H), 2.29 (1H, d, $J = 6.4$, 5-H), 2.13 (1H, d³, $J = 9.4$, 6.1, 1.1, 1-H), 1.67 (1H, dd, $J = 9.4$, 6.8, 11-H), 0.13 (9H, s, Si(CH₃)₃), -0.15 (9H, s, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₇D₈, 100.62 MHz, 271 K):

229.5 (1C, s, CO), 229.3 (1C, s, CO), 226.2 (1C, s, CO), 226.1 (1C, s, CO), 153.0 (1C, s, 6-C), 150.2 (1C, d, $J = 166$, 7-C), 98.3 (1C, d, $J = 164$, 2/3/9/10-C), 97.8 (1C, d, $J = 160$, 2/3/9/10-C), 95.5 (1C, d, $J = 164$, 2/3/9/10-C), 93.8 (1C, d, $J = 167$, 2/3/9/10-C), 60.7 (1C, d, $J = 131$, 5-C), 52.8 (1C, d, $J = 124$, 4-C), 44.7 (1C, d, $J = 133$, 8-C), 38.7 (1C, s, 12-C), 36.4 (1C, d, $J = 163$, 1/11-C), 33.3 (1C, d, $J = 156$, 1/11-C), 1.2 (3C, q, $J = 120$, 6-Si(CH₃)₃), -1.6 (3C, q, $J = 118$, 12-Si(CH₃)₃).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

kein M⁺-Signal, 380 (6) [M⁺ - 3 CO], 352 (12) [M⁺ - 4 CO], 300 (5) [M⁺ - 4 CO - Cr],
73 (100) [TMS⁺].

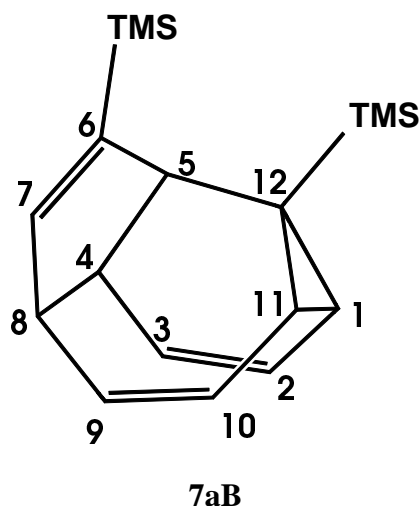
6.3.3.2. Kohlenwasserstoff 7aB

180 mg des Eduktes **1** werden wie beschrieben photolytisch mit 4 mmol Trimethylsilylethin umgesetzt. Der Rückstand dieser Reaktion wird in 20 ml nassem, stickstoffgesättigtem Aceton aufgenommen und mit 200 mg $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ versetzt. Diese Lösung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird sie mit 10 ml Diethylether gemischt und in einen Schütteltrichter (unter Stickstoff) überführt. Es werden 10 ml Wasser dazugegeben, geschüttelt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal ausgeethert und anschließend werden die organischen Phasen vereint. Diese werden im Ölpumpenvakuum eingeengt. Der ölige Rückstand wird in wenig Pentan aufgenommen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule (7 cm lang und 1 cm Durchmesser) aufpipetiert. Bei 253 K wird mit Pentan eluiert und die farblose Fraktion gesammelt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, bis ein zähflüssiges, farbloses Öl zurückbleibt. Dieses wird über Nacht bei 233 K aufbewahrt. Die ölige Verbindung kristallisiert und bleibt auch bei Raumtemperatur kristallin.

Die Ausbeute beträgt 150 mg (0,6 mmol) (80 % bezogen auf **1**). Die Charakterisierung erfolgt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (300,59) $\text{C}_{\text{ber.}}$: 71,92, $\text{H}_{\text{ber.}}$: 9,39; $\text{C}_{\text{gef.}}$: 72,15, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 9,3.

Spektroskopische Daten von **7aB**:



¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

6.42 (1H, d, $J = 3.7$, 7-H), 6.20 (1H, dd, $J = 10.0, 5.5$, 2-H), 6.08 (1H, d³, $J = 10.0, 6.0, 1.0$, 3-H), 5.81 (1H, dd, $J = 11.2, 7.4$, 9-H), 5.63 (1H, dd, $J = 11.2, 6.4$, 10-H), 2.90 (1H, d, $J = 6.0$, 5-H), 2.77 (1H, d³, $J = 7.4, 7.4, 3.7$, 8-H), 2.61 (1H, d³, $J = 7.4, 6.0, 6.0$, 4-H), 1.72 (1H, d³, $J = 8.6, 5.5, 1.0$, 1-H), 1.50 (1H, d³, $J = 8.6, 6.4, 1.0$, 11-H), 0.26 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.11 (9H, s, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.62 MHz, 293 K):

152.8 (1C, d, $J = 164$, 7-C), 151.3 (1C, s, 6-C), 130.1 (1C, d, $J = 154$, 9-C), 127.7 (1C, d, $J = 150$, 10-C), 127.3 (1C, d, $J = 156$, 3-C), 126.5 (1C, d, $J = 160$, 2-C), 52.8 (1C, d, $J = 131$, 5-C), 50.6 (1C, d, $J = 137$, 8-C), 45.2 (1C, d, $J = 136$, 4-C), 31.9 (1C, d, $J = 152$, 1-C), 26.0 (1C, d, $J = 161$, 11-C), 24.5 (1C, s, 12-C), 1.6 (3C, q, $J = 119$, 6-Si(CH₃)₃), -1.2 (3C, q, $J = 119$, 12-Si(CH₃)₃).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

300 (5) [M⁺], 202 (57) [M⁺ - C₅H₁₀Si], 73 (100) [TMS⁺].

6.3.4. 3,3-Dimethyl-1-butin (8)

Die Bestrahlung wird nach 60 Minuten beendet und die gelbe Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in auf 233 K vorgekühltem Pentan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

1. Fraktion (100:1)

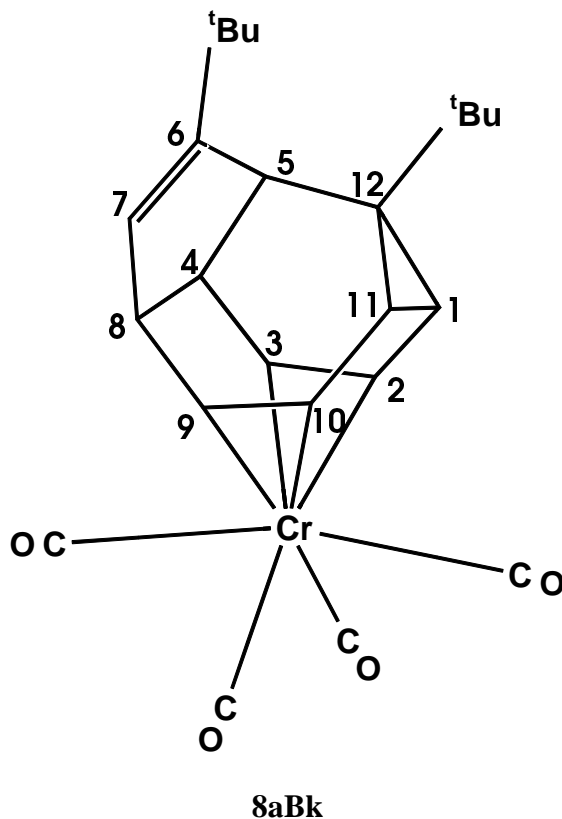
- Sehr langsam fließender, blaugrüner Vorlauf, der gekühlt (253 K) aufgefangen wird. Beim Einengen im Ölpumpenvakuum tritt auch bei 233 K rasche Zersetzung ein. Es bilden sich unlösliche braune Flocken. Eine Charakterisierung ist daher nicht möglich. Weitere Bestandteile dieser Fraktion sind Chromhexacarbonyl und 6,12-Bis(*tert*-butyl)-tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**8aB**).

2. Fraktion (50:1)

- Diese gelbe Fraktion ist ein Gemisch aus Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -6,12-bis(*tert*-butyl)-tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**8aBk**) und 6,12-Bis(*tert*-butyl)-tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (**8aB**). Der Komplex ist analog **7aBk** nicht rein isolierbar. Daher werden auch hier alle analytischen Daten des Komplexes nur an einem Gemisch gewonnen. Die Charakterisierung erfolgt durch IR-, ¹H-NMR-Spektroskopie und El-Massenspektroskopie.

C₂₄H₂₈CrO₄ (432.48) (Keine Elementaranalyse da Gemisch).

Spektroskopische Daten des Komplexes **8aBk**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 2024$ (m), 1942 (m), 1927 (s), 1896 (s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 400,13 MHz, 293 K):

5.58 (1H, d, $J = 4.3$, 7-H), 4.92 (1H, dd, $J = 9.6, 6.4$, 10-H), 4.15 (1H, m, $J = 10.7, 7.6, 0.5$, 3-H), 4.13 (1H, m, $J = 8.6, 8.3, 4.3$, 8-H), 4.03 (1H, dd, $J = 10.7, 5.5$, 2-H), 3.99 (1H, m, $J = 9.6, 8.6, 0.8$, 9-H), 3.12 (1H, d^3 , $J = 8.3, 7.6, 6.5$, 4-H), 2.37 (1H, d, $J = 6.5$, 5-H), 2.30 (1H, d^3 , $J = 9.4, 5.5, 0.5$, 1-H), 1.90 (1H, d^3 , $J = 9.4, 6.4, 0.8$, 11-H), 1.25 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.86 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

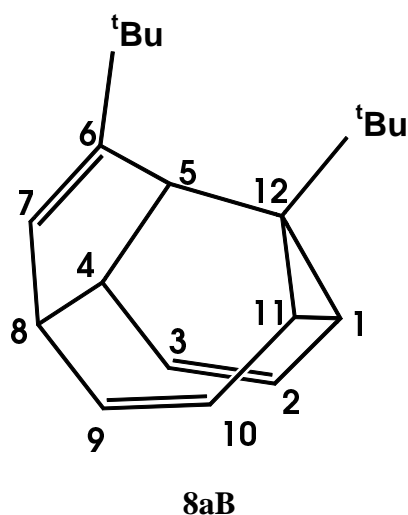
EI-MS (70 eV); m/z (%):

432 (2) $[\text{M}^+]$, 376 (1) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 348 (6) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 320 (18) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 305 (1) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{CH}_3]$, 268 (1) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{Cr}]$.

Der Tetracyclus **8aB** wird analog nach 6.3.3.2. dargestellt und mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie EI-Massenspektroskopie charakterisiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (268.44).

Spektroskopische Daten des Tetracyclus **8aB**:



¹H-NMR (C₇D₈, 400,13 MHz, 293 K):

6.25 (1H, dd, $J = 9.7, 5.8$, 2-H), 6.12 (1H, dd, $J = 9.7, 6.3$, 3-H), 6.08 (1H, dd, $J = 10.9, 7.9$, 9-H), 6.00 (1H, d, $J = 4.3$, 7-H), 5.79 (1H, dd, $J = 10.9, 6.7$, 10-H), 2.95 (1H, d, $J = 5.8$, 5-H), 2.81 (1H, d³, $J = 7.9, 7.6, 4.3$, 8-H), 2.75 (1H, m, $J = 9.7, 7.6, 5.8$, 4-H), 1.89 (1H, dd, $J = 9.2, 5.8$, 1-H), 1.70 (1H, dd, $J = 9.2, 6.7$, 11-H), 1.42 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.19 (9H, s, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.68 MHz, 293 K):

162 (1C, s, 6-C), 135.2 (1C, d, $J = 162$, 7-C), 130.9 (1C, d, $J = 154$, 2/3/9/10-C), 128.3 (1C, d, $J = 158$, 2/3/9/10-C), 127.3 (1C, d, $J = 158$, 2/3/9/10-C), 126.8 (1C, d, $J = 152$, 2/3/9/10-C), 53.5 (1C, d, $J = 132$, 4/5/8-C), 48.2 (1C, d, $J = 132$, 4/5/8-C), 45.9 (1C, s, 6-C(CH₃)₃), 41.5 (1C, d, $J = 134$, 4/5/8-C), 35.9 (1C, s, 12-C/C(CH₃)₃), 34.8 (1C, s, 12-C/C(CH₃)₃), 33.9 (3C, q, $J = 120$, 6-C(CH₃)₃), 32.5 (1C, d, $J = 156$, 1/11-C), 29.0 (3C, q, $J = 120$, 12-C(CH₃)₃), 27.3 (1C, d, $J = 158$, 1/11-C).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

186 (41) [M⁺ - C₆H₁₀], 129 (28) [M⁺ - C₁₀H₁₉], 57 (32) [*tert*-butyl⁺].

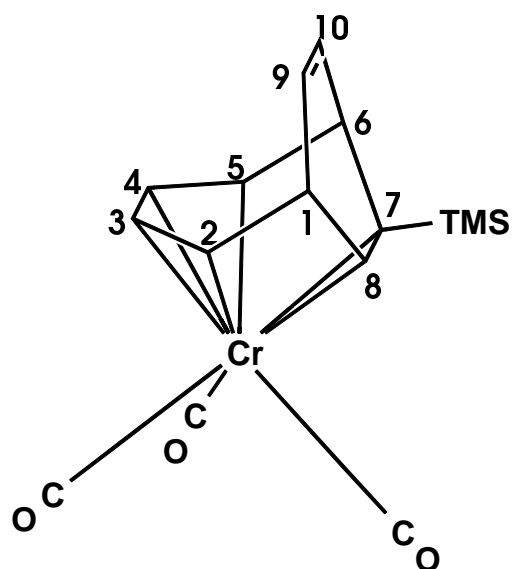
3. Fraktion (50:1) Edukt **1**

4. Fraktion (20:1)

- Rote Fraktion von Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-*tert*-butylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)-chrom(0) (**8aAk**). Es werden nur wenige Milligramm erhalten. Der Komplex wird durch IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

C₁₆H₁₈CrO₃Si (338.40).

Spektroskopische Daten von **8aAk**:



8aAk

IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 1973$ (s), 1904 (m), 1881 (m), cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200,13 MHz, 293 K):

5.26 (1H, m, $J = 8.4, 6.0, 0.6$, 10-H), 5.22 (1H, m, $J = 8.4, 5.8, 1.4$, 9-H), 4.56 (1H, d^3 , $J = 9.4, 7.4, 0.8$, 3-H), 4.33 (1H, d^3 , $J = 9.3, 7.4, 0.8$, 4-H), 3.41 (1H, m, $J = 9.3, 9.3, 0.8$, 5-H), 3.40 (1H, d, $J = 7.1, 1.6$, 8-H), 3.36 (1H, m, $J = 9.5, 9.4, 0.8$, 2-H), 3.02 (1H, m, $J = 9.3, 6.0, 1.6, 1.4$, 6-H), 2.65 (1H, m, $J = 9.5, 7.1, 5.8, 0.6$, 1-H), 1.06 (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

6.3.5. 2-Butin (9)

Die Bestrahlung wird nach 45 Minuten beendet und die goldgelbe Reaktionslösung über eine geschlossene Brücke durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in auf 233 K vorgekühltem Pentan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether gesüht. (Pentan : Ether)

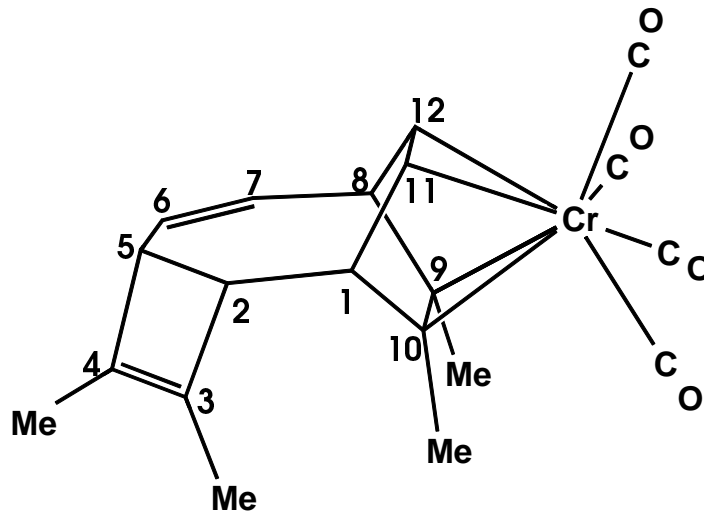
1. *Fraktion* (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2. *Fraktion* (100:1)

- Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelber, öliges Rückstand eines Gemisches von Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -3,4,9,10-tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)-chrom(0) (**9aCk**) und 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (**9aC**) zurück. Der Komplex **9aCk** zersetzt sich sowohl beim Säulen an Al_2O_3 , als auch an Kieselgel. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert der Komplex nicht aus, stattdessen tritt Zersetzung ein. Auskristallisieren aus der Reaktionslösung, nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Pentan, führt ebenfalls zur Zersetzung. Der Komplex **9aCk** kann daher nicht analysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Daten werden an einem Gemisch aus Komplex und freiem Tricyclus gewonnen. Der Komplex **9aCk** wird mit IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CrO}_4$ (376.37) (keine Elementaranalyse da Gemisch).

Spektroskopische Daten von **9aCk**:



9aCk

IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 2066$ (s), 1987 (s), 1949 (s), 1940 (m) cm^{-1}

¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

5.59 (1H, d³, $J = 11.5, 9.4, 2.2$, 7-H), 5.27 (1H, dd, $J = 11.5, 4.7, 0.3$, 6-H), 4.78 (1H, dd, $J = 7.9, 2.9, 0.2$, 11-H), 4.64 (1H, dd, $J = 7.9, 2.9, 0.2$, 12-H), 3.17 (1H, m, $J = 4.7, 2.2$; 1.6, 5-H), 3.16 (1H, m, $J = 3.7, 1.6, 0.3$, 2-H), 3.03 (1H, m, $J = 9.4, 2.9, 0.2$, 8-H), 3.02 (1H, m, $J = 3.7, 2.9, 0.2$, 1-H), 1.54 (3H, s, CH₃), 1.49 (3H, s, CH₃), 1.47 (3H, s, CH₃), 1.38 (3H, s, CH₃).

¹³C-NMR (C₇D₈, 50.32 MHz, 293 K):

224.1 (1C, s, CO), 216.0 (2C, s, CO), 211.1 (1C, s, CO), 139.1 (1C, s, 3/4/9/10-C), 135.2 (1C, s, 3/4/9/10-C), 132.3 (1C, s, 3/4/9/10-C), 130.8 (1C, d, $J = 153$, 6/7-C), 130.6 (1C, d, $J = 156$, 6/7-C), 126.0 (1C, s, 3/4/9/10-C), 95.2 (1C, d, $J = 166$, 11/12-C), 94.2 (1C, d, $J = 164$, 11/12-C), 62.2 (1C, d, $J = 132$, 1/2/5/8-C), 49.5 (1C, d, $J = 130$, 1/2/5/8-C), 45.7 (1C, d, $J = 132$, 1/2/5/8-C), 43.7 (1C, d, $J = 131$, 1/2/5/8-C), 19.4 (1C, q, $J = 126$, CH₃), 18.1 (1C, q, $J = 126$, CH₃), 12.2 (1C, q, $J = 126$, CH₃), 10.7 (1C, q, $J = 126$, CH₃).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

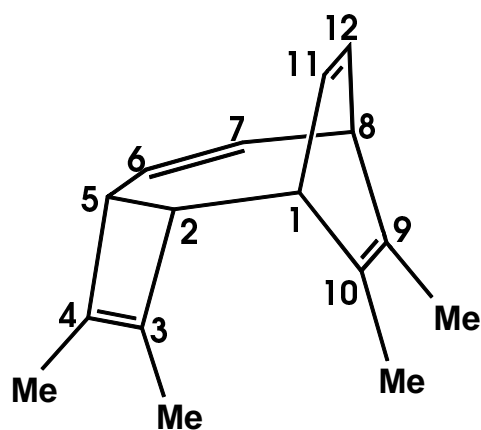
kein M⁺-Signal, 348 (1) [M⁺ - CO], 292 (2) [M⁺ - 3 CO], 264 (2) [M⁺ - 4 CO],

212 (12) [M⁺ - 4 CO - Cr], 119 (100) [M⁺ - 4 CO - Cr - C₇H₉].

Die Verbindung **9aC** wird durch Ablösen des Chroms vom Komplex **9aCk** analog dem im Abschnitt 6.3.3.2. beschriebenen Verfahrens analysenrein isoliert. Die Charakterisierung des leicht gelblichen Öls erfolgt durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie. Die Ausbeute beträgt 71 mg (0.33 mmol) (53 % bezogen auf **1**).

C₁₆H₂₀ (212.33).

Spektroskopische Daten von **9aC**:



9aC

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400,13 MHz, 293 K):

6.22 (1H, m, $J = 11.5$, 6.4, 11-H), 6.16 (1H, m, $J = 11.5$, 5.4, 12-H), 5.92 (1H, d^3 , $J = 11.7$, 8.7, 2.3, 7-H), 5.38 (1H, dd, $J = 11.7$, 4.5, 6-H), 3.35 (1H, m, $J = 4.8$, 2.5-4, 2-H), 3.31 (1H, m, $J = 4.5$, 2.3, 2,5-4, 5-H), 3.01 (1H, m, $J = 8.7$, 6.4, 8-H), 2.99 (1H, m, $J = 5.4$, 4.8, 1-H), 1.73 (3H, s, CH_3), 1.69 (3H, s, CH_3), 1.59 (3H, s, CH_3), 1.43 (3H, s, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 293 K):

139.1 (1C, s, 3/4/9/10-C), 135.4 (1C, s, 3/4/9/10-C), 135.1 (1C, s, 3/4/9/10-C), 132.4 (1C, d, $J = 161$, 6/7/11/12-C), 131.8 (1C, d, $J = 160$, 6/7/11/12-C), 130.6 (1C, d, $J = 156$, 6/7/11/12-C), 129.7 (1C, d, $J = 150$, 6/7/11/12-C), 126.8 (1C, s, 3/4/9/10-C), 61.92 (1C, d, $J = 126$, 5-C), 50.83 (1C, d, $J = 129$, 2-C), 45.58 (1C, d, $J = 129$, 8-C), 44.11 (1C, d, $J = 135$, 1-C), 20.0 (1C, q, $J = 126$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.7 (1C, q, $J = 126$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.7 (1C, q, $J = 126$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 11.3 (1C, q, $J = 126$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

212 (12) $[M^+]$, 197 (51) $[M^+ - CH_3]$, 182 (20) $[M^+ - 2 CH_3]$, 119 (100) $[M^+ - C_7H_9]$,

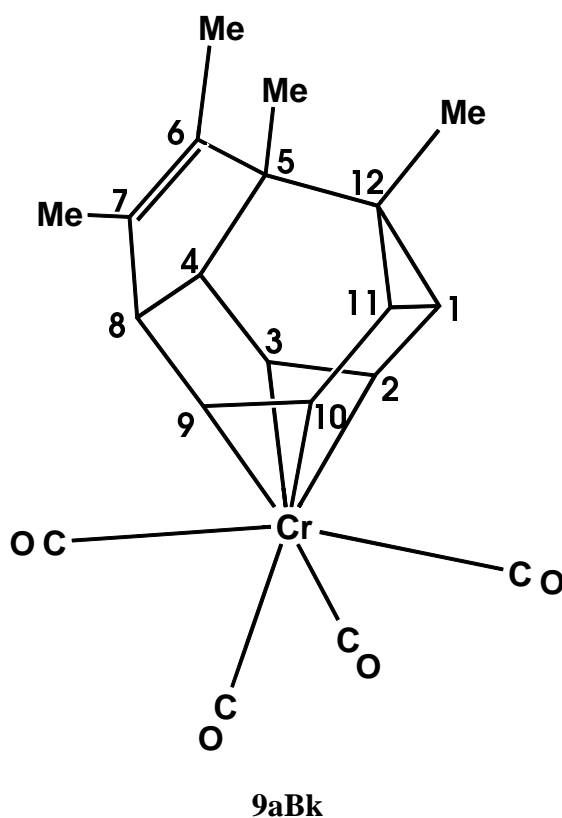
106 (33) $[M^+ - C_8H_{10}]$.

3. Fraktion (50:1)

- Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölvakuum verbleibt ein feines, gelbes Pulver von Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -5,6,7,12-tetramethyltetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)-chrom(0) (**9aBk**). Dieser Komplex wird durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 19 mg (0,05 mmol) (9 % bezogen auf **1**).

C₂₀H₂₀CrO₄ (376.37) (Die Anfertigung einer korrekten Elementaranalyse ist nicht möglich, da das Pulver aufgrund elektrostatischer Aufladung nicht vernünftig einwägbare ist).

Spektroskopische Daten von **9aBk**:



IR (n-Pentan): $\nu_{\text{CO}} = 2024 \text{ (m)}, 1942 \text{ (m)}, 1930 \text{ (s)}, 1898 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$ **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 200,13 MHz, 293 K):

4.74 (1H, dd, $J = 9.5, 5.8$, 2-H), 3.98 (1H, d³, $J = 10.5, 5.0, 1$, 9-H), 3.88 (1H, d³, $J = 10.5, 6.6, 1$, 10-H), 3.79 (1H, m, $J = 8.3, 5.0, 1$, 8-H), 3.51 (1H, d³, $J = 9.5, 8.1, 1$, 3-H), 2.51 (1H, dd, $J = 8.1, 8.3$, 4-H), 1.57 (1H, d³, $J = 9.6, 5.8, 1$, 1-H), 1.41 (6H, s, 6-7-CH₃), 1.31 (1H, d³, $J = 9.6, 6.6, 1$, 11-H), 0.66 (3H, s, CH₃), 0.52 (3H, s, CH₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 293 K):

230.3 (1C, s, CO), 229.1 (1C, s, CO), 226.6 (1C, s, CO), 226.3 (1C, s, CO), 138.5 (1C, s, 6/7-C), 136.5 (1C, s, 6/7-C), 100.3 (1C, d, $J = 167$, 2/3/9/10-C), 99.0 (1C, d, $J = 161$, 2/3/9/10-C), 95.4 (1C, d, $J = 160$, 2/3/9/10-C), 90.1 (1C, d, $J = 162$, 2/3/9/10-C), 61.7 (1C, d, $J = 134$, 8-C), 55.6 (1C, d, $J = 130$, 4-C), 46.7 (2C, s, 5-C, 12-C), 42.5 (1C, d, $J = 158$, 1-C), 37.8 (1C, d, $J = 168$, 11-C), 23.8 (1C, q, $J = 129$, 6/7-CH₃), 21.4 (1C, q, $J = 123$, 6/7-CH₃), 12.8 (1C, q, $J = 124$, 5/12-CH₃), 12.1 (1C, q, $J = 124$, 5/12-CH₃).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

376 (2) [M^+], 348 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 320 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 292 (11) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 264 (17) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 212 (10) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{Cr}$], 105 (100) [C_8H_7^+].

6.3.6. 3-Hexin (10)

Die Bestrahlung wird nach 60 Minuten beendet und die goldgelbe Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird

nach Entfernen des Lösungsmittels in auf 233 K vorgekühltem Pentan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

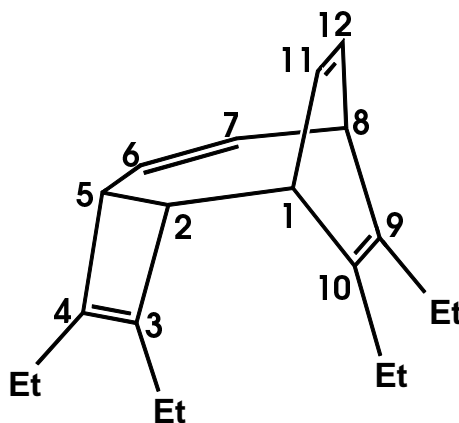
1. Fraktion (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2. Fraktion (100:1)

- Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein grünelber öliger Rückstand von 3,4,9,10-Tetraethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen (**10aC**). Diese Verbindung wird durch nochmaliges Säulen über Al_2O_3 mit Pentan (253 K, Länge 7 cm, Durchmesser 1 cm) gereinigt und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und El-Massenspektroskopie charakterisiert. Es werden 61 mg erhalten (0,23 mmol) (37 % bezogen auf **1**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (268.44)

Spektroskopische Daten von **10aC**:



10aC

^1H -NMR (C_6D_6 , 200,13 MHz, 293 K):

6.24 (1H, m, $J = 11.5, 4.8$, 12-H), 6.19 (1H, m, $J = 11.5, 5.9$, 11-H), 5.88 (1H, d^3 , $J = 11.5$, 9.0, 2.0, 7-H), 5.38 (1H, dd, $J = 11.5, 4.1$, 6-H), 3.53 (1H, m, $J = 4.6$, 2-4, 2-H), 3.42 (1H, m, $J = 4.1, 2.0$, 2-4, 5-H), 3.22 (1H, pt, $J = 4.8, 4.6$, 1-H), 3.15 (1H, dd, $J = 9.0, 5.9$, 8-H), 2.43 (2H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.15 (2H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.0 (2H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$),

1.78 (2H, m, $J = 7.6$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 1.03 (3H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.96 (3H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.93 (3H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.66 (3H, m, $J = 7.6$, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 293 K):

143.8 (1C, s, 3/4/9/10-C), 140.9 (1C, s, 3/4/9/10-C), 139.8 (1C, s, 3/4/9/10-C), 133.1 (2C, s, d, $J = 170$, 3/4/9/10-C, 6/7/11/12-C), 131.9 (1C, d, $J = 167$, 6/7/11/12-C), 131.0 (1C, d, $J = 148$, 6/7/11/12-C), 129.6 (1C, d, $J = 135$, 6/7/11/12-C), 59.4 (1C, d, $J = 139$, 1/2/5/8-C), 48.7 (1C, d, $J = 136$, 1/2/5/8-C), 42.4 (1C, d, $J = 133$, 1/2/5/8-C), 42.0 (1C, d, $J = 139$, 1/2/5/8-C), 26.0 (1C, t, $J = 130$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 25.5 (1C, t, $J = 132$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 21.6 (1C, t, $J = 130$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 20.4 (1C, t, $J = 132$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 14.1 (1C, q, $J = 132$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.0 (1C, q, $J = 134$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.9 (1C, q, $J = 134$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.7 (1C, q, $J = 132$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

EI-MS (35 eV); m/z (%):

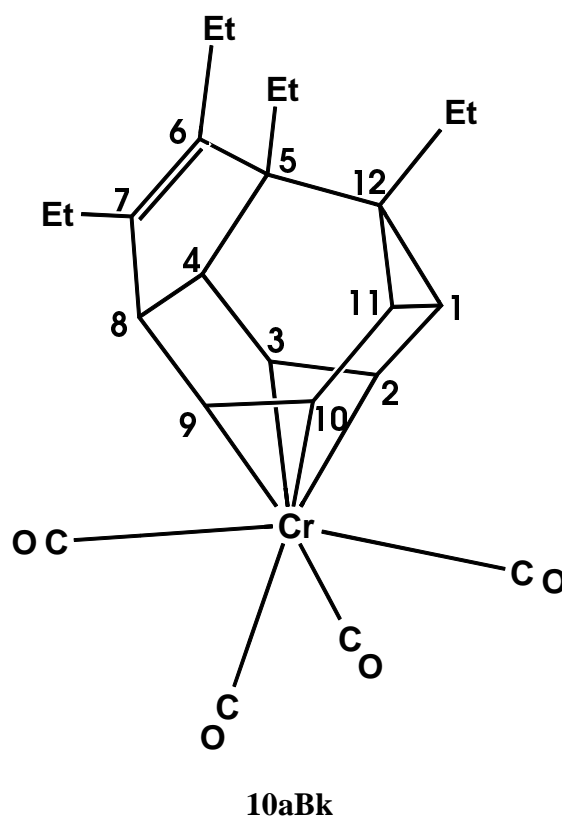
268 (14) [M^+], 266 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}$], 239 (44) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 184 (36) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$], 134 (36) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14}$].

3. Fraktion (50:1)

- Gelbes analysenreines Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -5,6,7,12-tetraethyltetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]-dodeca-2,6,9-trien)chrom(0) (**10aBk**), welches durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert ist. Die Ausbeute beträgt 23 mg (0,06 mmol) (10 % bezogen auf **1**).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{CrO}_4$ (432.48) (Die Anfertigung einer korrekten Elementaranalyse ist nicht möglich, da das Pulver aufgrund elektrostatischer Aufladung nicht vernünftig einwägbar ist).

Spektroskopische Daten von **10aBk**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 2024 \text{ (m)}, 1942 \text{ (m)}, 1929 \text{ (s)}, 1897 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200,13 MHz, 293 K):

4.59 (1H, dd, $J = 9.4, 5.7$, 2-H), 4.04 (2H, m, $J = 11, 9.5, 5.3$, 8/9-H), 3.91 (1H, dd, $J = 11.5, 7, 10$ -H), 3.67 (1H, m, $J = 9.4, 8.1, 1.3$, 3-H), 2.51 (1H, ddd, $J = 9.5, 8.1, 1.2$, 4-H), 2.10 - 1.70 (5H, m, $J = 10.5, 5.7, 1.3$, 1-H, CH_2), 1.46 (1H, dd, $J = 10.5, 7, 11$ -H), 1.49 (2H, m, CH_2), 1.19 (2H, m, CH_2), 0.93 (3H, t, $J = 7.5$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.87 (3H, t, $J = 7.5$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.53 (3H, t, $J = 7.5$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.37 (3H, t, $J = 7.5$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

432 (3) $[\text{M}^+]$, 348 (39) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$, 320 (39) $[\text{M}^+ - 4 \text{ CO}]$, 268 (5) $[\text{M}^+ - 4 \text{ CO} - \text{Cr}]$.

6.4. Photochemische Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)-chrom(0) (**2**) mit Alkinen

Es werden 150 mg (0,62 mmol) des Eduktes **2** mit 3,1 mmol der jeweils frisch destillierten Alkine photochemisch umgesetzt. Die allgemeine Vorgehensweise ist analog Abschnitt 6.3..

6.4.1. Diphenylethin (**5**)

Die Bestrahlung wird nach 30 Minuten beendet und der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels in Ether aufgenommen, an Al_2O_3 adsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit trockengezogen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

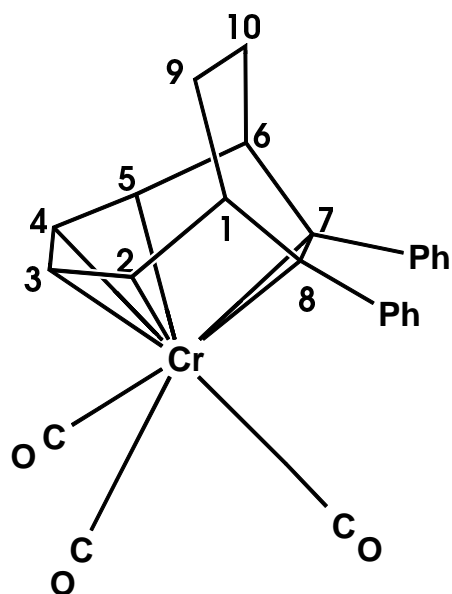
1. *Fraktion* (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2. *Fraktion* (50:1) Edukt **1**

3. *Fraktion* (5:1)

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7,8-diphenyl[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**5bAk**). Der hellrote Komplex **5bAk** wird nach Umkristallisieren durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 142 mg (0,34 mmol) (55 % bez. auf **2**).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{CrO}_3$ (420,42) $\text{C}_{\text{ber.}}$: 71,42, $\text{H}_{\text{ber.}}$: 4,79; $\text{C}_{\text{gef.}}$: 71,13, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 4,72.

Spektroskopische Daten von **5bAk**:**5bAk****IR** (n-Pentan):

$$\nu_{\text{CO}} = 1980 \text{ (s)}, 1916 \text{ (m)}, 1883 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$$

¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

7.27 (4H, m, *o*-Ph), 6.97 (6H, m, *m*-, *p*-Ph), 4.89 (2H, m, $J = 9.7, 7.3, 0.8, 3/4\text{-H}$), 3.89 (2H, m, $J = 10.4, 9.7, 0.8, 2/5\text{-H}$), 3.30 (2H, m, $J = 10.4, 6.5, 2.5, 0.5, 0.5, 1/6\text{-H}$), 1.11 (2H, m, $J = -12.3, 7.5, 6.2, 2.5, 0.5, 9/10\text{-H}$), 0.86 (2H, m, $J = -12.3, 6.5, 6.3, 6.2, 0.5, 9'/10'\text{-H}$).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.28 MHz, 293 K):

230.4 (1C, s, CO), 230.2 (2C, s, CO), 140.3 (2C, s, *i*-C), 131.1 (4C, d, $J = 163, m\text{-C}$), 128.3 (2C, d, $J = 157, p\text{-C}$), 127.8 (4C, d, $J = 158, o\text{-C}$), 99.5 (2C, d, $J = 165, 3/4\text{-C}$), 97.5 (2C, s, 7/8-C), 67.1 (2C, d, $J = 161, 2/5\text{-C}$), 37.2 (2C, d, $J = 133, 1/6\text{-C}$), 28.1 (2C, t, $J = 130, 9/10\text{-C}$).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

420 (1) [M^+], 336 (26) [$M^+ - 3 CO$], 284 (84) [$M^+ - 3 CO - Cr$], 178 (100) [diphenyl $^+$].

6.4.2. 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (6)

Die Bestrahlung wird nach 45 Minuten beendet. Der rote Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in einem Gemisch aus Pentan und Ether (1:1) aufgenommen, an Al_2O_3 adsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit trockengezogen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

1. Fraktion (100:1) $Cr(CO)_6$

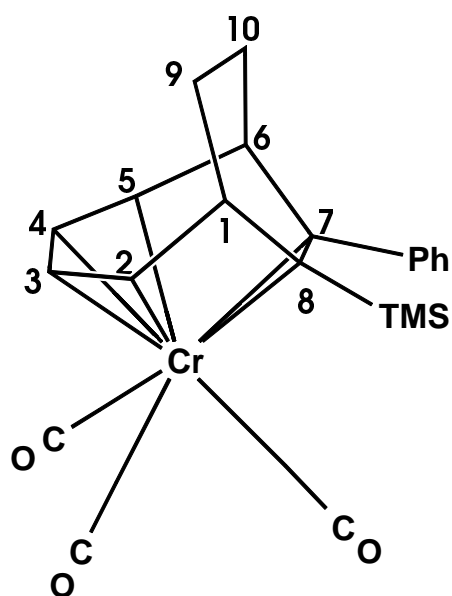
2. Fraktion (100:1) Edukt **1**

3. Fraktion (30:1)

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -7-phenyl-8-trimethylsilylbicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0) (**6bAk**). Der rote Komplex **6bAk** wird nach Umkristallisieren durch IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 185 mg (0,44 mmol) (71 % bez. auf **2**).

$C_{22}H_{24}CrO_3Si$ (416,51) $C_{ber.}$: 63,44, $H_{ber.}$: 5,81; $C_{gef.}$: 62,98, $H_{gef.}$: 5,77.

Spektroskopische Daten von **6bAk**:



6bAk

IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 1972$ (s), 1903 (m), 1884 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400,13 MHz, 293 K):

7.56 (2H, m, *o*-Ph), 7.08 (3H, m, *m*-, *p*-Ph), 4.76 (1H, d^3 , $J = 9.8, 7.2, 0.7$, 4-H), 4.59 (1H, d^3 , $J = 9.9, 7.2, 0.7$, 3-H), 3.52 (1H, d^3 , $J = 10.2, 9.8, 0.7$, 5-H), 3.39 (1H, d^3 , $J = 10.3, 9.9, 0.7$, 2-H), 3.09 (1H, d^3 , $J = 10.2, 7.0, 2.4$, 6-H), 2.89 (1H, d^3 , $J = 10.3, 7.1, 1.8$, 1-H), 1.07-0.94 (2H, m, $J = -14.7, 11.0, 11.0, 7.3, 7.0, 5.5, 2.4$, 10/10'-H), 0.89 (1H, m, $J = -14.7, 11.0, 5.5, 1.8$, 9-H), 0.65 (1H, m, $J = -14.7, 11.0, 7.1, 7.3$, 9'-H), 0.18 (3H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 293 K); (CD_2Cl_2 , 248 K)*:

233.3 (1C, s, CO)*, 231.3 (1C, s, CO)*, 228.9 (1C, s, CO)*, 142.0 (1C, s, *i*-C), 130.8 (1C, d, $J = 157$, *m*-C), 127.9 (2C, d, $J = 163$, *p*-C), 127.6 (1C, d, $J = 161$, *o*-C), 103.5 (1C, s, 7-C), 98.5 (1C, d, $J = 164$, 3/4-C), 97.0 (1C, d, $J = 165$, 4/3-C), 84.0 (1C, s, 8-C), 67.0 (1C, d, $J = 162$, 2/5-C), 63.0 (1C, d, $J = 162$, 5/2-C), 37.0 (1C, d, $J = 131$, 6-C), 32.5 (1C, d, $J = 131$,

1-C), 28.0 (1C, t, $J = 129$, 9/10-C), 26.7 (1C, t, $J = 130$, 10/9-C), 1.5 (3C, q, $J = 120$, Si(CH₃)₃).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

416 (7) [M⁺], 360 (8) [M⁺ - 2 CO], 332 (100) [M⁺ - 3 CO], 280 (3) [M⁺ - 3 CO -Cr], 226 (78)

[M⁺ - 3 CO -Cr -C₄H₆] = [diphenyltrimethylsilyl⁺], 206 (11) [M⁺ - 3 CO -Cr -Si(CH₃)₃].

6.4.3. Trimethylsilylethin (7)

Die Bestrahlung wird nach 60 Minuten beendet und die rötliche Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in auf 233 K vorgekühltem Pentan aufgenommen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert. (Pentan : Ether)

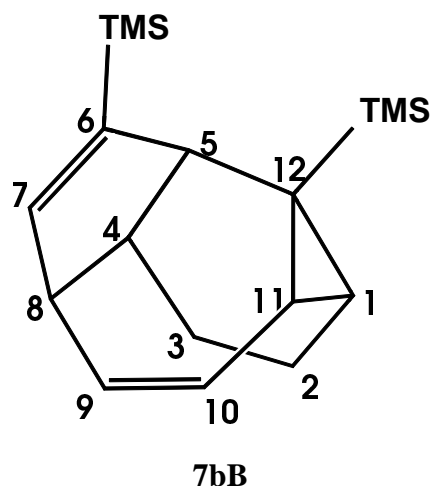
1. Fraktion (100:1) Cr(CO)₆

2. Fraktion (100:1)

- farbloses Öl von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**7bB**). Das Reaktionsprodukt wird mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 89 mg (0,29 mmol) (47 % bez. auf **2**).

C₁₈H₃₀Si₂ (302.61)

Spektroskopische Daten von **7bB**:



¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

6.42 (1H, d, $J = 3.4$, 7-H), 5.87 (1H, d³, $J = 11.4$, 7.7, 0.5, 9-H), 5.55 (1H, d³, $J = 11.4$, 6.1, 0.5, 10-H), 2.88 (1H, d, $J = 6.0$, 5-H), 2.65 (1H, m, $J = 7.7$, 6.8, 3.4, 0.5, 8-H), 2.31 (1H, m, $J = 8.0$, 6.8, 6.0, 1.5, 4-H), 1.82-1.60 (3H, m, 1/2/3-H), 1.53-1.33 (3H, m, 2'/3'/11-H), 0.24 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.11 (9H, s, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.62 MHz, 293 K):

154.9 (1C, d, $J = 163$, 7-C), 149.3 (1C, s, 6-C), 130.7 (1C, d, $J = 155$, 9/10-C), 130.2 (1C, d, $J = 152$, 9/10-C), 50.0 (1C, d, $J = 135$, 4/5/8-C), 49.5 (1C, d, $J = 128$, 4/5/8-C), 46.5 (1C, d, $J = 131$, 4/5/8-C), 27.4 (1C, d, $J = 160$, 1/11-C), 22.8 (1C, t, $J = 125$, 2/3-C), 22.4 (1C, d, $J = 161$, 1/11-C), 18.2 (1C, s, 12-C), 14.9 (1C, t, $J = 127$, 2/3-C), 2.1 (3C, q, $J = 118$, 6-C-Si(CH₃)₃), -0.5 (3C, q, $J = 118$, 12-C-Si(CH₃)₃).

6.4.4. 3,3-Dimethyl-1-butin (8)

Die Bestrahlung wird nach 45 Minuten beendet und die rötliche Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in auf 233 K vorgekühltem Pentan aufgenommen und auf

eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule aufgetragen. Es wird mit Pentan und Ether eluiert.
(Pentan : Ether)

1. Fraktion (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2. Fraktion (100:1)

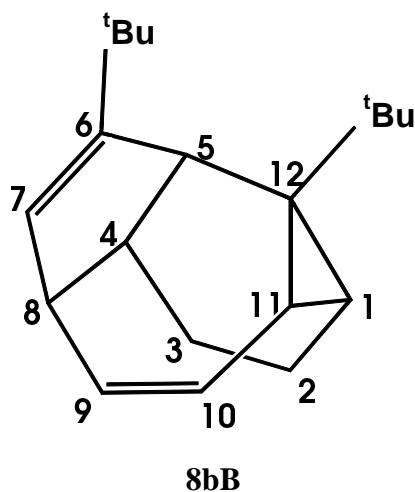
- blaugrüne Fraktion, die sich beim Einengen im Ölpumpenvakuum auch bei tiefen Temperaturen (233 K) rasch zersetzt. Eine Charakterisierung ist daher nicht möglich. Weiterer Bestandteil dieser Fraktion ist 6,12-Bis(*tert*-butyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]-dodeca-6,9-dien (**8bB**).

3. Fraktion (100:1)

- Reines, nach Abziehen des Lösungsmittels, farbloses, öliges 6,12-Bis(*tert*-butyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]-dodeca-6,9-dien. **8bB** wird mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Aus dieser Fraktion werden 62 mg (0,23 mmol) (37 % bez. auf **2**) an **8bB** isoliert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ (270.46)

Spektroskopische Daten von **8bB**:



¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

5.99 (1H, d, $J = 4.2$, 7-H), 5.98 (1H, dd, $J = 11.2, 7.7$, 9-H), 5.59 (1H, dd, $J = 11.2, 6.6$, 10-H), 2.84 (1H, d, $J = 6.0$, 5-H), 2.58 (1H, d₃, $J = 7.7, 6.3, 4.2$, 8-H), 2.41 (1H, m, $J = 6.3, 6.0, 4$ -H), 1.85-1.70 (2H, m, 2/2'-H), 1.59-1.44 (2H, m, 3/3'-H), 1.44 (1H, dd, $J = 6.6, 3.9$, 11-H), 1.28 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.27 (1H, m, $J = 3.9$, 1-H), 1.05 (9H, s, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.62 MHz, 293 K):

160.8 (1C, s, 6-C), 138.9 (1C, d, $J = 161$, 7-C), 130.9 (1C, d, $J = 154$, 9/10-C), 128.0 (1C, d, $J = 152$, 9/10-C), 50.1 (1C, d, $J = 124$, 4/5/8-C), 47.2 (1C, d, $J = 129$, 4/5/8-C), 43.0 (1C, d, $J = 130$, 4/5/8-C), 39.8 (1C, s, 12-C), 35.2 (1C, s, C(CH₃)₃), 34.8 (1C, s, C(CH₃)₃), 33.9 (3C, q, $J = 125$, C(CH₃)₃), 29.2 (3C, q, $J = 125$, C(CH₃)₃), 27.1 (1C, d, $J = 150$, 1/11-C), 24.0 (1C, t, $J = 130$, 2/3-C), 23.0 (1C, d, $J = 158$, 1/11-C), 16.0 (1C, t, $J = 127$, 2/3-C).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

270 (11) [M⁺], 255 (26) [M⁺ - CH₃], 213 (79) [M⁺ - C(CH₃)], 57 (100) [*tert*-butyl⁺].

6.4.5. 2-Butin (9)

6.4.5.1. Säulenchromatografische Aufarbeitung

Die Bestrahlung wird nach 45 Minuten beendet und die goldgelbe Reaktionslösung über eine geschlossene Apparatur durch Filterflocken in ein Schlenkrohr umgefüllt. Der Rückstand wird nach Entfernen des Lösungsmittels in einem Gemisch aus Toluol und Ether (1:1) aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Das Adsorbat wird bis zur Rieselfähigkeit trockengezogen und auf eine mit Kieselgel beschickte Säule gegeben. Es wird mit Pentan und Toluol eluiert. (Pentan : Toluol).

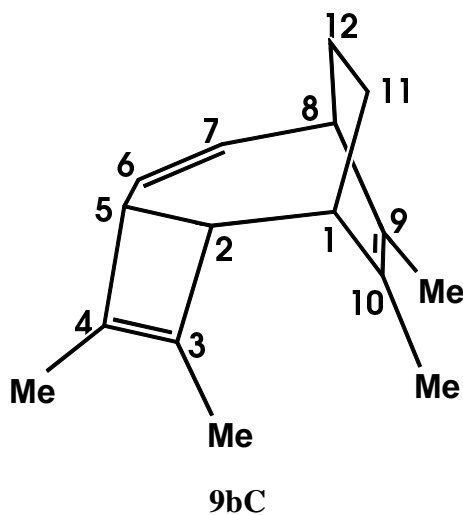
1. **Fraktion** (100:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2. **Fraktion** (30:1)

- gelbliche Lösung aus der nach dem Abziehen des Lösungsmittels das ölige 3,4,9,10-Tetramethyltricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (**9bC**) isoliert wird. Die Verbindung wird durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 27 mg (0,13 mmol) (20 % bez. auf **2**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ (214.35)

Spektroskopische Daten von **9bC**:



¹H-NMR (C_6D_6 , 400,13 MHz, 293 K):

6.22 (1H, d^3 , $J = 11.4, 8.7, 2.7$, 7-H), 5.44 (1H, dd, $J = 11.4, 4.2$, 6-H), 3.50 (1H, m, $J = 4.2$, 5-H), 3.02 (1H, m, $J = 3.0, 1.0$, 2-H), 2.63 (1H, m, $J = 9.0, 8.7, 4.0$, 8-H), 2.52 (1H, m, $J = 4.5, 3.3, 3.0$, 1-H), 2.10 (1H, m, $J = 14.9, 9.0, 2.7$, 12-H), 2.02 (1H, m, $J = 14.9, 4.0$, 12'-H), 1.78 (1H, m, $J = 14.5, 4.5, 1.0$, 11-H), 1.75 (1H, m, $J = 14.5, 3.3$, 11'-H), 1.75 (3H, s, CH_3), 1.69 (3H, s, CH_3), 1.61 (3H, s, 3/4- CH_3), 1.48 (3H, s, 3/4- CH_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.32 MHz, 293 K):

137.6 (1C, s, 3/4/9/10-C), 136.4 (1C, d, $J = 149$, 6/7-C), 136.3 (1C, s, 3/4/9/10-C), 134.0 (1C, s, 3/4/9/10-C), 129.5 (1C, s, 3/4/9/10-C), 127.6 (1C, d, $J = 149$, 6/7-C), 56.5 (1C, d, $J = 129$, 1/2/5/8-C), 50.7 (1C, d, $J = 130$, 1/2/5/8-C), 42.5 (1C, d, $J = 125$, 1/2/5/8-C), 39.4 (1C, d, $J = 127$, 1/2/5/8-C), 29.3 (1C, t, $J = 127$, 11/12-C), 27.5 (1C, t, $J = 131$, 11/12-C), 21.0 (1C, q, $J = 125$, 3/4/9/10- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 19.6 (1C, q, $J = 125$, 3/4/9/10- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.0 (1C, q, $J = 126$, 3/4/9/10- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 11.3 (1C, q, $J = 126$, 3/4/9/10- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

6.3.5.2. Aufarbeitung an der HPLC

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung wird der Rückstand in Ether aufgenommen (10 ml) und mit etwas Wasser und Aceton versetzt. Anschließend werden 160 mg $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in diesem Gemisch gelöst. Nach einstündigem Rühren ist noch vorhandenes Hexacarbonylchrom restlos oxidiert. Die Phasen werden getrennt und die organische mit Ether dreimal ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereint, eingengt, in etwas Pentan aufgenommen und an einer mit Aluminiumoxid beschickten Säule (3 cm lang, Durchmesser 1 cm) chromatografiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das in 1 ml n-Hexan aufgenommen und dann in die Probenschleife der HPLC eingespritzt wird. Mit 100 % n-Hexan werden zwei Fraktionen bei einer Fließgeschwindigkeit von 12 ml/min nach einer Retentionszeit von 10 Minuten bzw. 12 Minuten erhalten.

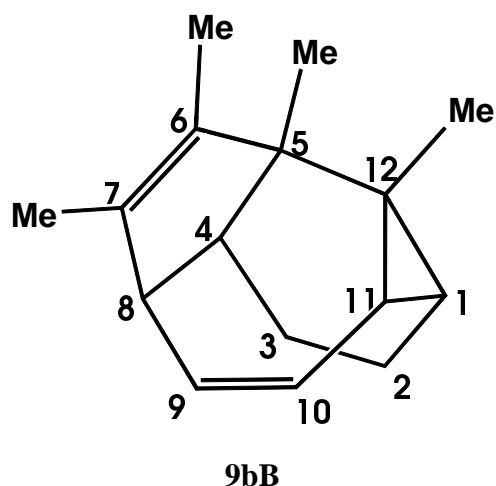
1. Fraktion (10 Minuten)

- Nach Abziehen des n-Hexans im Ölpumpenvakuum wird 5,6,7,12-Tetramethyl-tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**9bB**) als farbloses Öl isoliert. Das Produkt wird durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Ausbeute beträgt 7 mg (0,02 mmol). (4 % bez. **2**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ (214.35)

Spektroskopische Daten von **9bB**:



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200,13 MHz, 293 K):

5.84 (1H, d³, $J = 11.2, 7.6, 1.0$, 9-H), 5.49 (1H, dd, $J = 11.2, 5.8$, 10-H), 2.53 (1H, m, $J = 7.6, 7.1, 1.0$, 8-H), 2.00 (1H, m, $J = 7.1, 6.3, 1.9, 1.0$, 4-H), 1.82 (1H, m, $J = 4.0$, 1-H), 1.08 (1H, dd, $J = 5.8, 4.0$, 11-H), 1.75-1.35 (4H, m, 2'/3'/3'-H), 1.71 (3H, s, CH₃), 1.59 (3H, s, CH₃), 1.18 (3H, s, CH₃), 1.07 (3H, s, CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.62 MHz, 293 K):

141.3 (1C, s, 6/7-C), 140.4 (1C, s, 6/7-C), 133.0 (1C, d, $J = 154$, 9/10-C), 131.8 (1C, d, $J = 150$, 9/10-C), 54.3 (1C, d, $J = 120$, 4/8-C), 53.9 (1C, d, $J = 127$, 4/8-C), 49.1 (1C, s, 5/12-C), 33.4 (1C, s, 5/12-C), 32.8 (1C, d, $J = 153$, 1/11-C), 29.4 (1C, d, $J = 160$, 1/11-C), 27.7 (1C, q, $J = 125$, 6/7-CH₃), 23.7 (1C, q, $J = 125$, 6/7-CH₃), 20.1 (1C, t, $J = 128$, 2/3-C), 17.3 (1C, t, $J = 129$, 2/3-C), 14.5 (1C, q, $J = 127$, 5/12-CH₃), 13.6 (1C, q, $J = 127$, 5/12-CH₃).

2. Fraktion (12 Minuten)

- Diese Fraktion besteht aus dem Kohlenwasserstoff **9bC**.

6.5. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)-chrom(0) (2) mit Cycloheptatrien (11)

100 mg (0,41 mmol) des Ausgangskomplexes **2** werden in 170 ml Pentan gelöst und in der Bestrahlungsapparatur mit 1 ml **11** photochemisch bei 253 K umgesetzt. Nach 2,5 Stunden wird die Bestrahlung abgebrochen. Bei der IR-Kontrolle ist der Austausch der Liganden anhand der neu entstehenden ν -CO Banden zu beobachten. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken umgefüllt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule pipetiert. Bei 243 K wird mit Pentan und Ether (Pentan : Ether) gesäult.

1. Fraktion (100:1) Cr(CO)_6

2. Fraktion (100:1) Edukt **2**

3. Fraktion (100:1)

- Nach Abziehen des Lösungsmittels werden hellrote Kristalle isoliert, die durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie als Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**3**) identifiziert werden. Es werden 47 mg von **3** gebildet (0,21 mmol), das sind 50 % bezogen auf **2**.

6.6. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-chrom(0) (3) in Gegenwart von Cyclooctatrien (4)

220 mg (0,96 mmol) des Komplexes **3** werden in 300 ml Pentan gelöst und in der Bestrahlungsapparatur bei 253 K mit 1 ml **4** photochemisch umgesetzt. Nach 90 Minuten wird die Bestrahlung abgebrochen. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken umgefüllt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule pipetiert. Bei 243 K wird mit Pentan und Ether (Pentan : Ether) eluiert.

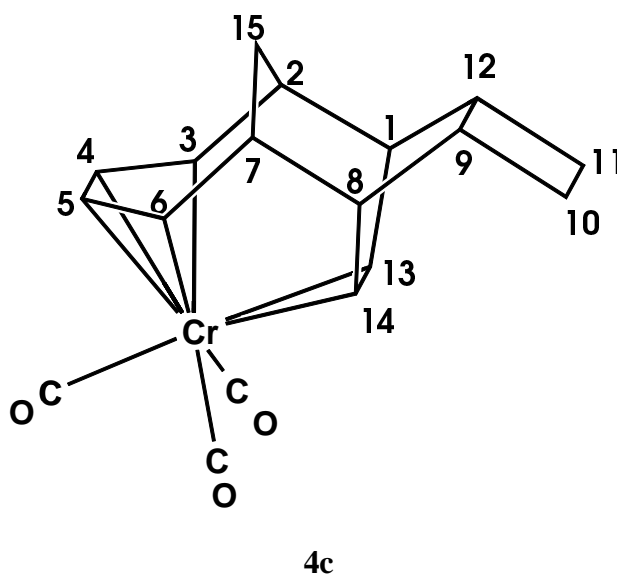
1. Fraktion (100:1) Cr(CO)_6

2. Fraktion (50:1) Edukt **3****3. Fraktion** (10:1)

- Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo[6.4.2.1^{2,7}.0^{9,12}]pentadeca-3,5,13-trien)chrom(0) (**4c**). Der orange Komplex **4c** wird nach Umkristallisieren durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 124 mg (0,37 mmol) (39 % bez. auf **3**).

C₁₈H₁₈CrO₃ (334,33) C_{ber.}: 64,67, H_{ber.}: 5,43; C_{gef.}: 64,33, H_{gef.}: 5,48.

Spektroskopische Daten von **4c**:



IR (n-Pentan):

$\nu_{\text{CO}} = 1981 \text{ (s)}, 1907 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR (C₆D₆, 200,13 MHz, 293 K):

6.09 (2H, m, $J = 9.2, 7.6, 1.4$, 13/14-H), 4.67 (2H, m, $J = 9.0, 5.5, 0.9, 0.8$, 4/5-H), 4.53 (2H, m, $J = 9.0, 7.0, 1.5, 0.8$, 3/6-H), 2.75 (2H, m, $J = 7.6, 7.2, 3.7, 1.4, 0.7, 0.2$, 1/8-H), 2.16 (2H, m, $J = 7.2, 7.0, 4.6, 2.9, 0.9$, 2/7-H), 1.97 (2H, m, $J = 3.7$, 9/12-H), 1.66 (2H, m, 10/11-H), 1.30 (2H, m, 10'/11'-H), 0.83 (1H, dt, $J = 14.0, 2.9, 0.7$, 15'-H), 0.7 (1H, tdt, $J = 14.0, 4.6, 1.5$, 15-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.32 MHz, 293 K):

235.4 (1C, s, CO), 233.4 (2C, s, CO), 112.8 (1C, d, $J = 161$, 13/14-C), 94.6 (1C, d, $J = 155$, 4/5-C), 94.2 (1C, d, $J = 163$, 3/6-C), 51.6 (1C, d, $J = 132$, 1/8-C), 48.3 (1C, d, $J = 125$, 2/7-C), 38.7 (1C, d, $J = 137$, 9/12-C), 29.1 (1C, d, $J = 125$, 15-C), 20.5 (1C, d, $J = 134$, 10/11-C).

EI-MS (70 eV); m/z (%):

334 (8) [M^+], 306 (9) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 278 (6) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 250 (73) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 222 (4) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$], 144 (39) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{Cr} - \text{C}_4\text{H}_6$], 91 (81) [C_7H_7^+], 51 (100) [Cr^+].

6.7. Umsetzung von 6,12-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien (7aB) mit Cobaltocen (13)

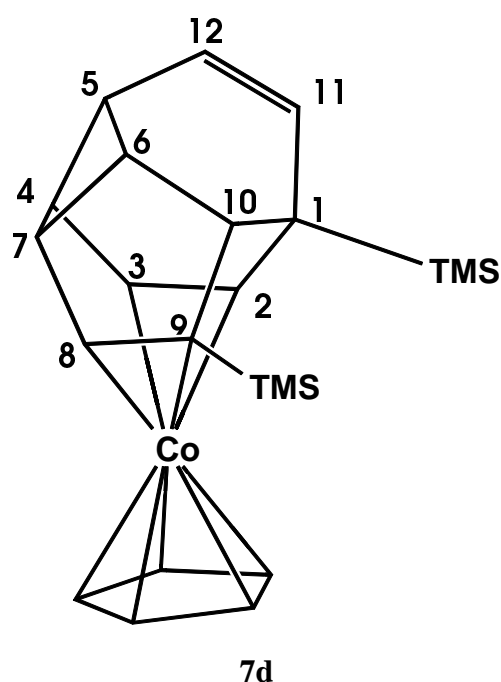
Alle Arbeiten mit Cobaltocen und an den sich daraus ergebenden Reaktionsprodukten werden unter Argon durchgeführt. Die dafür verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel werden unter Argon getrocknet, abgefüllt und aufbewahrt. Von dem nach 6.3.3.2. dargestellte Diolefin **7aB** werden 133 mg (0,43 mmol) in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wird mit dem Kryostaten auf 273 K abgekühlt und danach werden 43 mg (0,23 mmol) Cobaltocen und etwa 10 mg Lithiumpulver zugegeben [30]. Die dunkelviolette Lösung wird 6 Stunden bei 273 K und anschließend noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich während der Reaktionszeit zu schwarzbraun. Das THF wird im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und diese Lösung über ein Fritte (Filtereinsatz 3) von ungelösten Rückständen befreit. Das nach dem restlosen Entfernen des Toluols verbleibende rotbraune Reaktionsgemisch wird vollständig in Pentan aufgenommen und auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule (Länge 8 cm, Durchmesser 2 cm) pipetiert. Bei 253 K wird mit Pentan und Ether eluiert (Pentan : Ether).

1. Fraktion (10:1)

- rotbraunes öliges Gemisch, welches durch Protonen- und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie als Ausgangsprodukt **7aB** und Reaktionsprodukt $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\{\eta^{2:2}\text{-1,9-bis(trimethylsilyl)tetracyclo[8.2.0^{4,7}.0^{6,10}]dodeca-2,8,11\text{-trien}\}$ cobalt (**7d**) identifiziert wird; zusammen 113 mg. Eine weitere Auftrennung dieses Gemisches mittels Säulenchromatografie oder HPLC gelingt nicht.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{CoSi}_2$ (496.68) (Keine Elementaranalyse da Gemisch)

Spektroskopische Daten von **7d**:



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200,13 MHz, 293 K):

6.07 (1H, dd, $J = 9.3, 1.1$, 11-H), 5.84 (1H, dd, $J = 9.3, 6.9$, 12-H), 4.63 (5H, s, C_5H_5), 4.36 (1H, dd, $J = 5.5, 0.6$, 8-H), 3.79 (1H, d^3 , $J = 8.6, 1.3, 0.9$, 2-H), 3.47 (1H, m, $J = 13.6, 8.7, 7.2, 4.9, 0.9$, 4-H), 3.28 (1H, d^3 , $J = 8.7, 8.6, 0.5$, 3-H), 3.08 (1H, m, $J = 7.2, 6.8, 5.5, 0.5$, 7-H), 2.56 (1H, m, $J = 9.1, 6.8, 4.9$, 6-H), 2.46 (1H, d^3 , $J = 13.6, 6.9, 1.1$, 5-H), 2.34 (1H, m, $J = 9.1, 1.3, 0.6$, 10-H), 0.54 (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.01 (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.62 MHz, 293 K):

137.5 (1C, d, $J = 154$, 11-C), 131.2 (1C, d, $J = 155$, 12-C), 84.8 (5C, d, $J = 174$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 78.0 (1C, d, $J = 157$, 3-C), 71.3 (1C, s, 9-C), 68.7 (1C, d, $J = 153$, 8-C), 62.1 (1C, d, $J = 157$, 2-C), 50.0 (1C, d, $J = 134$, 4/5/6/7-C), 45.0 (1C, d, $J = 121$, 4/5/6/7-C), 31.5 (1C, d, $J = 150$, 6-C), 28.1 (1C, d, $J = 130$, 4/5/6/7-C), 22.5 (1C, s, 1-C), 14.0 (1C, d, $J = 126$, 4/5/6/7-C), 2.0 (3C, q, $J = 118$, 9-Si($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), -1.0 (3C, q, $J = 118$, 1-Si($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃).

EI-MS (35 eV); m/z (%):

496 (1) [M^+], 424 (52) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 351 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{TMS}$], 124 (3) [CpCo^+], 73 (11) [TMS^+].

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das photochemische Reaktionsverhalten der Komplexe Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0) (**1**) und Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclo-octatrien)chrom(0) (**2**) gegenüber Alkinen untersucht. Zur Charakterisierung aller Produkte wurden IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Massenspektroskopische Messungen und Elementaranalysen ergänzen die analytischen Daten.

An Hand der synthetisierten Verbindungen werden abhängig von den eingesetzten Alkinen für beide Ausgangskomplexe drei verschiedene Produkttypen identifiziert (Abb. 7.1.).

- Typ A *1:1-Addukte*

Sterisch aufwendige Alkine, wie Tolan (**5**) oder 1-Phenyl-2-trimethylsilylethin (**6**) ergeben bei der photochemischen Reaktion mit **1** durch [6+2]-Cycloadditionen Tricarbonyl- ($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)chrom(0)-Komplexe (**aAk**), und bei der Umsetzung mit **2** Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien)chrom(0)-Komplexe (**bAk**).

- Typ B *2:1-Produkte*

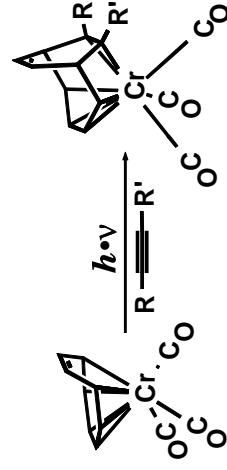
Sterisch weniger aufwendige substituierte Alkine, wie 2-Butin (**9**) und 3-Hexin (**10**), sowie einfach substituierte Alkine wie Trimethylsilylethin (**7**) und 3,3-Dimethyl-1-butin (**8**) bilden bei der Umsetzung mit **1** Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,9-trien)chrom(0)-Komplexe (**aBk**). Mit **2** werden die Kohlenwasserstoffe Tetracyclo[9.1.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-6,9-dien (**bB**) erhalten. Die Verbindungen des Typs **B** entstehen durch Tandem-[6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloadditionen mit nachfolgender De- und teilweiser Rekomplexierung.

- Typ C *2:1-Produkte*

Mit den Alkinen **9** und **10** werden in Konkurrenzreaktionen bei der photochemischen Umsetzung mit **1** Tetracarbonyl($\eta^{2:2}$ -tricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9,11-tetraen)chrom(0)-Komplexe (**aCk**), mit **2** werden die Kohlenwasserstoffe Tricyclo[6.2.2.0^{2,5}]dodeca-3,6,9-trien (**bC**) gebildet. Verbindungen des Typs **C** entstehen durch nacheinander ablaufende [6+2]- und [2+2]-Cycloadditionen.

Abb. 7.1.

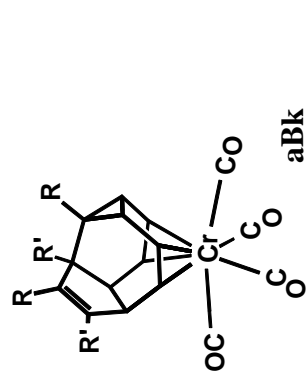
Produkte der photochemischen Reaktionen von **1** und **2** mit Alkinen.



1

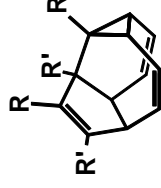
aAk

aAk	5	6
R	Ph	Ph
R'	Ph	TMS



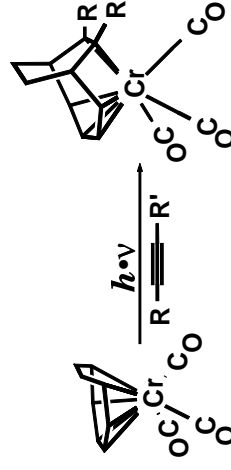
aBk

aBk	7	8	9	10
R	TMS	'Bu	Me	Et
R'	H	H	Me	Et



aB

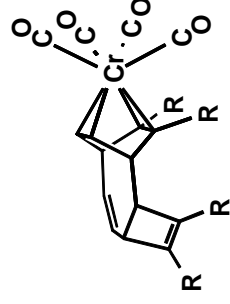
aB	7	8
R	TMS	'Bu
R'	H	H



2

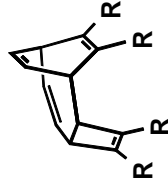
bAk

bAk	5	6
R	Ph	Ph
R'	Ph	TMS



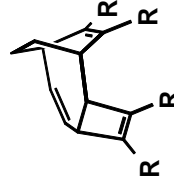
aCk

aC	9
R	Me



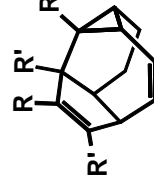
aC

aC	9	10
R	Me	Et



bC

bC	9
R	Me



bB

bB	7	8	9
R	TMS	'Bu	Me
R'	H	H	Me

Mit endständigen Alkinen werden ausschließlich die koordinierten bzw. freien Tetracyclen **B** erhalten. Bei den Alkinen **9** und **10** werden diese Produkte nur als Nebenprodukt isoliert. Das Hauptprodukt bilden die Tricycloverbindungen des Typs **C**. Die Erklärung für diese zwei verschiedenen Produkttypen ist aus der mechanistischen Betrachtung der chromvermittelten Cycloadditionen zu verstehen. Beiden gemeinsam ist eine primäre [6+2]-Cycloaddition. Die Reaktionswege trennen sich bei der zweiten Alkinverknüpfung. Die Entstehung beider Produkte kann daher über eine gemeinsame Zwischenstufe erklärt werden.

Bei den photochemischen Umsetzungen von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen)-chrom(0) werden Carbonyl-chrom-Komplexe aller drei Typen isoliert. Die 2:1-Addukte sind recht instabil, insbesondere die Komplexe des Typs **aCk**, so dass neben den Komplexen immer auch der freie Kohlenwasserstoff (**aB**, **aC**) isoliert wird. Für die Umsetzungen mit Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0) sind nur für die 1:1-Addukte Komplexe zu isolieren. Die 2:1-Produkte werden aufgrund ihrer Molekülstruktur nicht komplexiert.

Bestrahlungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, dass in σ -Donor-Solventien, wie Diethylether, die Reaktionen mindestens zweimal so schnell ablaufen wie in Pentan oder Hexan. Thermische Umsetzungen über einen photochemisch erzeugten, labilen THF-Komplex konnten nicht durchgeführt werden, da die Bildung eines THF-Komplexes weder bei **1** noch bei **2** zu beobachten war.

Die Aufgabenstellung, ausgehend vom bekannten Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) (**3**) gegenüber Alkinen den Einfluss größerer, koordinierter Carbocyclen wie sie in **1** und **2** vorliegen, auf den Reaktionsablauf zu studieren, ergab teilweise Parallelen aber auch deutliche Abweichungen. Zum einen entstehen die zu erwartenden 1:1-Addukte, zum anderen die 2:1-Produkte der Tandem-[6+2]-*homo*-[6+2]-Cycloadditionen. Aufgrund der Natur der hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffe sind auch die entsprechenden Komplexe zu isolieren, was bei den Produkten mit **3** nicht möglich ist. Zusätzlich wird ein 2:1-Reaktionsprodukt gebildet, dessen entsprechende Analoga bei **3** nicht beobachtet werden. Das photochemische Reaktionspotential von **1** und **2** geht damit über das von **3** hinaus. Mit einer einzigen Umsetzung ist es möglich, eine größere Vielfalt von polycyclischen Kohlenwasserstoffen in guten Ausbeuten zu erhalten.

Bei dem Versuch den Tetracyclus **7aB** an ein CpCo-Fragment zu komplexieren, findet eine Cope-artige Umlagerung statt. Der resultierende Kohlenwasserstoff wird am Kobalt

koordiniert. Da der freie Tetracyclus **7aB** bei Raumtemperatur stabil ist, beruht die Valenzisomerisierung offensichtlich auf der katalytischen Wirkung des Kobalts. Hierbei wird Ringspannung abgebaut, denn der am Achtring kondensierte Dreiring wird zugunsten eines an einem Siebenring kondensierten Vierrings aufgegeben.

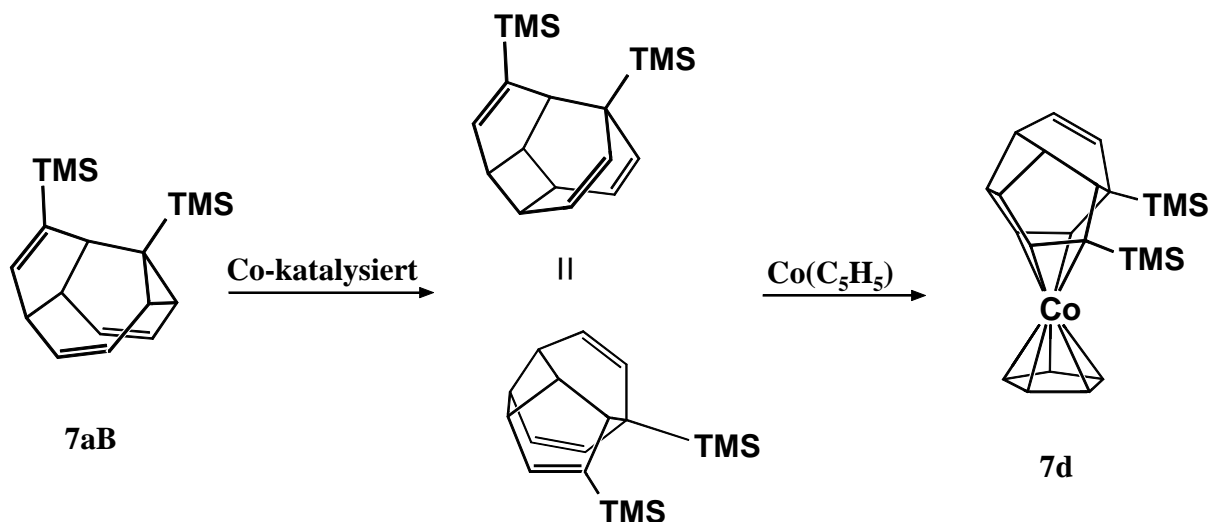


Abb. 7.2. Reaktion von **7aB** in Gegenwart von Cobaltocen.

Weitere Untersuchungen zum photochemischen Reaktionspotential von **2** werden mit 1,3,5-Cycloheptatrien vorgenommen. Bei dieser Reaktion findet jedoch keine C-C-Verknüpfung sondern ein Austausch der Liganden statt. Umgekehrt reagiert Cyclooctatrien scheinbar über eine [6+4]-Cycloaddition photochemisch mit Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**3**) zu Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -tetracyclo[6.4.2.1^{2.7}.0^{9,12}]pentadeca-3,5,13-trien)chrom(0) (**4c**).

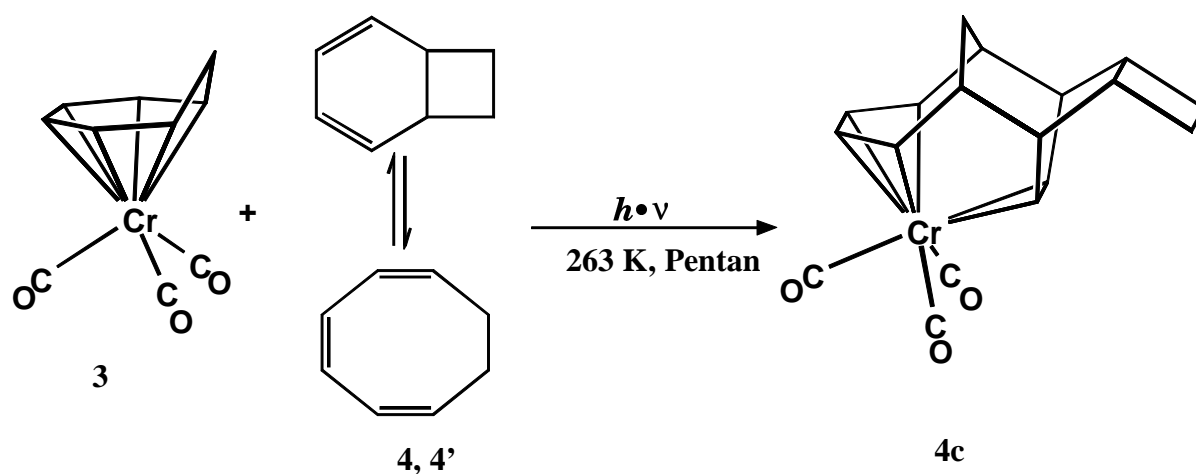


Abb. 7.3. Photochemische Reaktion von **3** in Gegenwart von **4**.

Bei dieser Reaktion wird allerdings nicht das Cyclooctatrien mit dem Cycloheptatrienliganden C-C-verknüpft, sondern mit dessen im Gleichgewicht vorliegenden Valenzisomer, dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. Hierbei entstehen neben einem Vierring, ein neuer Sechs- und ein neuer Siebenring.

8 Literaturverzeichnis

1. Davis, T. A. Dodds, T. -H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 7562.
2. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 1978, **160**, 115
- 3a. *Transition Metal Organometallics*, Vol. II, Kapitel 2, 65ff, **1978**
- 3b. M. Lautens, W. Klute und W. Tam, *Chem. Rev.* 1996, **96**, 49ff
4. C. G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* 1982, **232**, 249
5. C. G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.* 1983, **116**, 1494
6. S. Özkar und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 1985, **293**, 229
7. C. G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch.* 1978, **33b**, 1285
8. C. G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* 1981, **214**, 339
9. E. Michels, W. S. Sheldrick und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 1985, **118**, 964
10. E. Michels und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 1983, **252**, C1
- 11a. J. H. Rigby und H. S. Ateeq, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 6442
- 11b. J. H. Rigby und J. A. Henshilwood, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 5122
- 11c. J. H. Rigby, K. M. Short, H. S. Ateeq und J. A. Henshilwood, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 5290
- 11d. J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, J. A. Henshilwood, K. M. Short und P. M. Sugathapala, *Tetrahedron* 1993, **49**, 5495
- 11e. J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krueger, C. O. Ogbu, K. M. Short und M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 1382
- 11f. J. H. Rigby, *Acc. Chem. Res.* 1993, **26**, 579
- 11g. J. H. Rigby, P. Sugathapala und M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 8851
- 11h. J. H. Rigby und P. Sugathapala, *Tetrahedron Letters* 1996, **37**, 5293
- 11i. J. H. Rigby, N. M. Niyaz und P. Sugathapala, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 8178
- 11j. J. H. Rigby, V. de Sainte Claire und M. J. Heeg, *Tetrahedron Letters* 1996, **37**, 2553
- 12a. K. Chaffee, J. B. Sheridan und A. Aistars, *Organometallics* 1992, **11**, 18

- 12b I. Fischler, F.-W. Grevels, J. Leitich und S. Özkar, Chem. Ber. 1991, **124**, 2857
- 12c K. Chaffee, P. Huo, J. B. Sheridan, A. Barbiere, A. Aistars, R. A. Lanancette, R. L. Ostrander und A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. 1995, **117**, 1990
- 13a. J. H. Rigby, H. S. Ateeq und A. C. Krueger, Tetrahedron Letters 1992, **33**, 5873
- 13b. J. H. Rigby und F. C. Pigge, Tetrahedron Letters 1996, **37**, 2201
- 13c. J. H. Rigby und F. C. Pigge, Synlett 1996, 631
14. W. Chen, H.-J. Chung, C. Wang, J. B. Sheridan, M. L. Cote und R. A. Lalancette, Organometallics 1996, **15**, 3337
15. J. H. Rigby, N. C. Warshakoon und M. J. Heeg, J. Am. Chem. Soc. 1996, **118**, 6094
16. W. Chen, K. Chaffee, H.-J. Chung, und J. B. Sheridan, J. Am. Chem. Soc. 1996, **118**, 9980
- 17a. M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, r. P. Hughes, M. K. Lloyd, G. Lewis und P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 253
- 17b. R. Goddard und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, **711**
- 18a. Ralf Eckert, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1997**
- 18b. C. G. Kreiter und R. Eckert, Chem. Ber. 1997, **130**, 9
- 18c. C. G. Kreiter, R. Eckert, W. Frank, G. J. Reiß, Inorg. Chim. Acta 1996, **251**, 95
19. C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch. 1983, **38b**, 841
20. J. H. Rigby, S. Scribner und M. J. Heeg, Tetrahedron Letters 1995, **36**, 8569
21. D. M. Adams, „Metal-Ligand and Related Vibrations“, E. Arnold Ltd., London **1967**
22. U. Krüerke, Ange. Chem. 1967, **79**, 55
23. L. Brammer, B. J. Dunne, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reeve und C. H. Schaverien, J. Chem. Soc. Dalton. Tans. 1993, **11**, 1747
24. M. Karplus, J. Chem. Phys. 1959, **30**, 1
- 25a. St. Borcic und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 1965, **87**, 1056
- 25b. K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. 1961, **83**, 1226
26. E. O. Fischer und W. Fröhlich, Chemische Berichte, 1959, **92**, 2995
27. M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2037
28. M. Oda, T. Kawase und H. Kurata, Org. Synth. 1995, **73**, 240
29. J. F. Cordes, Chem. Ber. 1962, **95**, 3084
- 30.a. K. Jonas, C. Krüger, Angew. Chem. 1980, **92**, 513

- 30b. K. Jonas, *Angew. Chem.* 1985, **97**, 292
- 30c. K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005
- 30d. K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.* 1983, **95**, 729
- 31a. SHELXS97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen
- 31b. SHELXL97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen

Verwendete Computerprogramme

- CI WIN-NMR 1D, Bruker-Franzen Analytik GmbH, Version 6.0
- CII WIN-NMR 2D, Bruker-Franzen Analytik GmbH, Version 6.0
- CIII gNMR, Cherwell Scientific Publishing, Peter H. M. Budzelaar, Version 4.0
- CIV ALCHEMY III, 3D Molekular Modelling Software, Tripos Associates, Inc., St. Louis, Missouri, 1992
- CV ORTEP-3, Louis J. Farrugia, Dept. of Chemistry, Univ. of Glasgow, Version 1.0.4

9 Anhang: Daten zur Röntgenspektroskopischen Untersuchung von **7aB**

Die zur Röntgenstrukturuntersuchung geeigneten Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **7aB** in Pentan bei 233 K erhalten. Die stäbchenförmigen, farblosen Kristalle sind bei Raumtemperatur stabil. Der untersuchte Kristall ist verzwilligt. Die Messung erfolgt mit einem STOE IPDS, die Struktur wird mit Hilfe direkter Methoden ermittelt (SHELXS-97) [31a] und zu den in den Tabellen aufgeführten Parameter verfeinert (SHELXL-97) [31b]. Die durch die Zwillingsbildung verursachten Überlagerungen von Reflexen werden bei der Verfeinerung der Struktur teilweise individuell zugeordnet. Es werden zwei unabhängige Strukturen erhalten (Abb. 8.1).

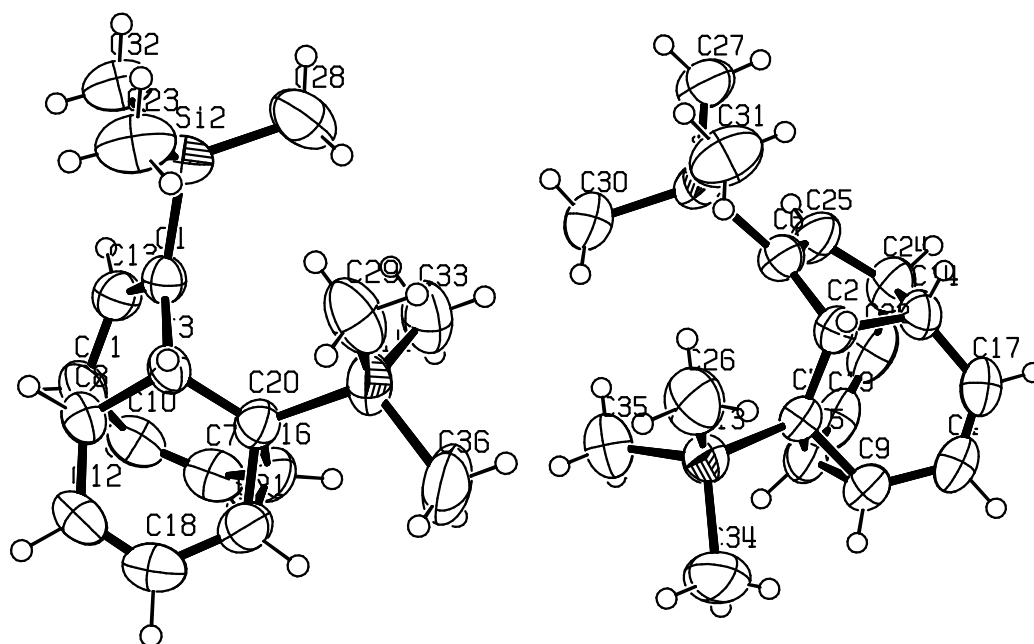


Abb. 8.1. ORTEP-Projektionen der beiden unabhängigen Moleküle von **7aB**.

Kristall- und Verfeinerungsdaten

Summelformel	$C_{36}H_{56}Si_4$
Molmasse	601.17 g/mol
Farbe	farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.15 x 0.1 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zelldimension	$a = 17.998(4) \text{ \AA}$ $b = 6.6450(10) \text{ \AA}$ $c = 30.971(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98.19(3)^\circ$
Zellvolumen	$3666.3(12) \text{ \AA}^3$
Z	4
Messtemperatur	293(2) K
Dichte $\rho_{\text{ber.}}$	1.089 g/cm^3
F 000	1312
Absorptionskoeffizient	0.184 mm^{-1}
Strahlung	MoK α ($\lambda = 713,73 \text{ pm}$)
θ -Bereich	2.15 bis 25.90°
Index-Bereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-7 \leq k \leq 7$ $-36 \leq l \leq 38$
gemessene Reflexe	25319
unabhängige Reflexe	6883
beobachtete Reflexe	3874 [$F^2 > 2.0 \sigma(F^2)$]
Parameter	442
$R_1(I > 2\sigma(F))$	6,37 %
$w R_2(\text{all})$	15,14 %
GOF	1.057
Letzter Shift max.	0,01
Letzter Shift min.	0,001
Restelektronendichte max	$0,264 \text{ \AA}^{-3}$
Restelektronendichte min	$-0,264 \text{ \AA}^{-3}$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome mit äquivalenten U -Werten $U_{\text{äq}}$ (\AA^2) definiert als $1/3$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Si1	0.13772(5)	0.36162(15)	0.04206(2)	0.0620(3)
Si2	0.38932(5)	0.64161(14)	0.28351(3)	0.0593(3)
Si3	0.32686(5)	0.53362(17)	-0.02168(3)	0.0681(3)
Si4	0.44319(5)	0.84381(16)	0.15917(3)	0.0693(3)
C1	0.47990(15)	0.5871(4)	0.26281(8)	0.0475(7)
C2	0.16693(16)	0.4548(5)	-0.05312(8)	0.0494(7)
C3	0.53382(14)	0.7303(5)	0.24315(8)	0.0461(6)
C4	0.1963(2)	0.4792(5)	-0.14324(9)	0.0640(9)
C5	0.24772(15)	0.4288(5)	-0.06169(8)	0.0529(7)
C6	0.14299(16)	0.3174(5)	-0.01744(8)	0.0549(7)
C7	0.59559(19)	0.3668(6)	0.18838(12)	0.0690(9)
C8	0.61046(15)	0.6548(5)	0.26601(9)	0.0533(7)
C9	0.2606(2)	0.4481(6)	-0.10954(9)	0.0648(8)
C10	0.61354(18)	0.3113(6)	0.22988(12)	0.0656(9)
C11	0.59851(17)	0.4259(5)	0.26891(11)	0.0620(8)
C12	0.67629(17)	0.7226(6)	0.24604(11)	0.0639(9)
C13	0.51817(17)	0.4208(5)	0.27594(9)	0.0588(8)
C14	0.10892(19)	0.3952(6)	-0.09259(9)	0.0593(8)
C15	0.2704(2)	0.2437(6)	-0.08661(9)	0.0661(9)
C16	0.56053(19)	0.5539(6)	0.16987(10)	0.0656(9)
C17	0.1280(2)	0.4544(5)	-0.13624(9)	0.0633(9)
C18	0.67145(19)	0.7717(6)	0.20450(12)	0.0674(9)
C19	0.2240(3)	0.0688(6)	-0.10261(10)	0.0774(11)
C20	0.52741(16)	0.7270(5)	0.19314(8)	0.0531(7)
C21	0.60150(18)	0.7572(6)	0.17502(10)	0.0660(9)
C22	0.1521(3)	0.0357(6)	-0.10390(10)	0.0797(12)
C23	0.4000(2)	0.8914(6)	0.31099(13)	0.0873(12)
C24	0.0968(2)	0.1685(6)	-0.08597(9)	0.0694(9)
C25	0.1062(2)	0.1626(6)	-0.03690(10)	0.0717(10)
C26	0.2938(2)	0.7447(7)	0.01026(12)	0.0925(12)
C27	0.0590(2)	0.2072(7)	0.05736(11)	0.0820(11)
C28	0.3031(2)	0.6396(7)	0.24263(14)	0.0943(13)
C29	0.4036(2)	1.0545(6)	0.18790(13)	0.0890(11)
C30	0.2212(2)	0.2896(8)	0.07993(11)	0.0992(14)
C31	0.1114(3)	0.6289(7)	0.05030(13)	0.0978(13)
C32	0.3739(2)	0.4494(6)	0.32544(12)	0.0834(11)
C33	0.3728(2)	0.6430(7)	0.14288(12)	0.0944(13)
C34	0.4027(2)	0.6370(10)	-0.05066(14)	0.128(2)
C35	0.3694(2)	0.3305(8)	0.01480(13)	0.1024(14)
C36	0.4699(3)	0.9484(9)	0.10719(12)	0.1183(18)

Anisotropieparameter (\AA^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0714(6)	0.0672(7)	0.0488(4)	-0.0044(4)	0.0135(4)	-0.0108(4)
Si2	0.0583(5)	0.0477(6)	0.0749(5)	-0.0034(4)	0.0196(4)	-0.0021(4)
Si3	0.0577(5)	0.0877(8)	0.0568(4)	0.0064(4)	0.0006(4)	-0.0140(5)
Si4	0.0744(6)	0.0678(7)	0.0588(5)	0.0127(4)	-0.0138(4)	-0.0083(5)
C1	0.0507(15)	0.0440(19)	0.0467(13)	-0.0016(11)	0.0026(11)	-0.0030(13)
C2	0.0573(17)	0.047(2)	0.0433(13)	-0.0055(12)	0.0032(11)	-0.0029(14)
C3	0.0445(15)	0.046(2)	0.0458(13)	-0.0067(12)	-0.0002(11)	0.0000(12)
C4	0.092(3)	0.057(2)	0.0416(15)	0.0020(13)	0.0062(15)	0.0087(17)
C5	0.0572(17)	0.059(2)	0.0426(13)	0.0034(12)	0.0078(11)	0.0001(14)
C6	0.0593(17)	0.055(2)	0.0501(14)	-0.0041(13)	0.0072(12)	-0.0096(14)
C7	0.069(2)	0.053(2)	0.088(2)	-0.0274(19)	0.0204(18)	-0.0039(17)
C8	0.0486(16)	0.054(2)	0.0542(15)	-0.0068(13)	-0.0024(12)	0.0011(13)
C9	0.068(2)	0.078(3)	0.0503(15)	0.0086(15)	0.0137(14)	0.0031(18)
C10	0.0549(18)	0.047(2)	0.095(3)	-0.0028(17)	0.0122(16)	0.0067(15)
C11	0.0512(18)	0.063(2)	0.0690(18)	0.0064(16)	-0.0025(14)	0.0089(15)
C12	0.0417(17)	0.066(3)	0.082(2)	-0.0188(17)	0.0013(15)	0.0002(14)
C13	0.0603(18)	0.058(2)	0.0578(15)	0.0068(14)	0.0087(13)	0.0017(15)
C14	0.0570(19)	0.070(3)	0.0484(14)	-0.0047(14)	-0.0003(13)	0.0035(16)
C15	0.075(2)	0.073(3)	0.0503(15)	0.0020(15)	0.0094(15)	0.0198(18)
C16	0.079(2)	0.067(3)	0.0512(16)	-0.0141(15)	0.0098(15)	-0.0085(18)
C17	0.079(2)	0.058(2)	0.0481(15)	-0.0037(14)	-0.0085(16)	0.0090(17)
C18	0.060(2)	0.060(2)	0.087(2)	-0.0122(17)	0.0255(18)	-0.0063(16)
C19	0.124(4)	0.058(3)	0.0504(17)	-0.0021(15)	0.012(2)	0.029(3)
C20	0.0585(17)	0.056(2)	0.0447(13)	-0.0016(12)	0.0056(12)	-0.0053(14)
C21	0.073(2)	0.070(3)	0.0573(16)	0.0002(16)	0.0172(15)	-0.0075(17)
C22	0.133(4)	0.053(3)	0.0511(17)	-0.0065(15)	0.005(2)	-0.013(2)
C23	0.107(3)	0.056(3)	0.109(3)	-0.0141(19)	0.049(2)	-0.003(2)
C24	0.083(2)	0.066(3)	0.0557(16)	-0.0110(15)	-0.0023(16)	-0.0225(19)
C25	0.089(2)	0.072(3)	0.0541(16)	-0.0005(16)	0.0116(16)	-0.029(2)
C26	0.095(3)	0.094(4)	0.084(2)	-0.019(2)	-0.006(2)	-0.025(2)
C27	0.089(3)	0.093(3)	0.0687(19)	0.0000(18)	0.0254(18)	-0.015(2)
C28	0.058(2)	0.099(4)	0.124(3)	0.012(2)	0.008(2)	-0.006(2)
C29	0.073(2)	0.063(3)	0.121(3)	0.015(2)	-0.017(2)	0.0072(19)
C30	0.087(3)	0.150(5)	0.0577(18)	0.006(2)	0.0010(17)	-0.009(3)
C31	0.130(3)	0.079(3)	0.092(2)	-0.013(2)	0.043(2)	-0.002(3)
C32	0.096(3)	0.070(3)	0.093(2)	0.0025(19)	0.045(2)	-0.003(2)
C33	0.092(3)	0.097(4)	0.084(2)	0.001(2)	-0.024(2)	-0.018(2)
C34	0.084(3)	0.209(7)	0.092(3)	0.002(3)	0.016(2)	-0.063(3)
C35	0.082(3)	0.130(4)	0.089(2)	0.019(2)	-0.011(2)	0.012(2)
C36	0.134(4)	0.138(5)	0.071(2)	0.041(3)	-0.026(2)	-0.025(3)

Lageparameter der Wasserstoffatome mit isotropen $U_{\text{äq}}$ -Werten (\AA^2), definiert als 1/3 der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix.

Atom	x	y	z	U
H1	0.5240(14)	0.882(5)	0.2495(8)	0.052(8)
H2	0.043(2)	0.124(6)	-0.0986(11)	0.089(11)
H3	0.325(2)	0.206(5)	-0.0787(10)	0.077(10)
H4	0.4936(15)	0.297(5)	0.2900(8)	0.058(8)
H5	0.6137(15)	0.703(5)	0.2973(9)	0.061(8)
H6	0.1589(14)	0.601(5)	-0.0468(8)	0.044(7)
H7	0.6293(16)	0.371(5)	0.2907(9)	0.053(8)
H8	0.726(2)	0.725(6)	0.2630(11)	0.087(11)
H9	0.6335(19)	0.182(6)	0.2344(10)	0.076(11)
H10	0.5983(16)	0.842(5)	0.1466(10)	0.066(9)
H11	0.252(2)	-0.026(7)	-0.1140(11)	0.085(11)
H12	0.0911(18)	0.047(6)	-0.0231(10)	0.077(10)
H13	0.0670(17)	0.455(5)	-0.0882(9)	0.056(9)
H14	0.5329(18)	0.538(5)	0.1412(11)	0.077(10)
H15	0.716(2)	0.825(6)	0.1917(11)	0.086(11)
H16	0.3052(16)	0.514(5)	-0.1148(8)	0.055(8)
H17	0.133(2)	-0.093(7)	-0.1141(12)	0.100(13)
H18	0.090(2)	0.465(6)	-0.1561(11)	0.092(12)
H19	0.610(2)	0.271(7)	0.1673(12)	0.101(12)
H20	0.206(2)	0.521(6)	-0.1705(13)	0.099(12)
H23A	0.4074	0.9931	0.2900	0.131
H23B	0.4426	0.8884	0.3335	0.131
H23C	0.3556	0.9215	0.3236	0.131
H26A	0.3350	0.7957	0.0303	0.139
H26B	0.2552	0.6970	0.0262	0.139
H26C	0.2740	0.8501	-0.0093	0.139
H27A	0.0552	0.2276	0.0877	0.123
H27B	0.0684	0.0676	0.0523	0.123
H27C	0.0129	0.2470	0.0400	0.123
H28A	0.3077	0.7379	0.2205	0.141
H28B	0.2604	0.6712	0.2567	0.141
H28C	0.2966	0.5086	0.2296	0.141
H29A	0.3889	1.0062	0.2146	0.133
H29B	0.3606	1.1085	0.1697	0.133
H29C	0.4408	1.1579	0.1942	0.133
H30A	0.2635	0.3663	0.0736	0.149
H30B	0.2310	0.1488	0.0767	0.149
H30C	0.2128	0.3160	0.1093	0.149
H31A	0.1503	0.7159	0.0430	0.147
H31B	0.1052	0.6493	0.0803	0.147
H31C	0.0652	0.6591	0.0319	0.147
H32A	0.4173	0.4437	0.3474	0.125
H32B	0.3658	0.3201	0.3118	0.125
H32C	0.3307	0.4859	0.3387	0.125

H33A	0.3575	0.5840	0.1685	0.142
H33B	0.3947	0.5413	0.1266	0.142
H33C	0.3299	0.7000	0.1251	0.142
H34A	0.4422	0.6906	-0.0297	0.192
H34B	0.3825	0.7420	-0.0702	0.192
H34C	0.4223	0.5316	-0.0670	0.192
H35A	0.4096	0.3850	0.0352	0.154
H35B	0.3888	0.2276	-0.0023	0.154
H35C	0.3320	0.2738	0.0304	0.154

Meinen Dank ist an all jene gerichtet, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Besondere Erwähnung finden hier:

Den Sekretärinnen der AC, Frau Müller und Frau Berwanger-Nicklas
für die Unterstützung bei organisatorischen Aufgaben.

Frau Schaible für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Frau Dr. Hornung für die Durchführung der Massenspektren.

Frau Ruzek für die Unterstützung bei der Aufnahme von „400“-NMR-Spektren.

Herrn Müller und Herrn Forster für die Versorgung mit Laborgeräten aller Art.

Herrn Kahle für den Einsatz bei der Besorgung von Chemikalien.

Herrn Dr. Wittmer und Herrn Dr. Reiss für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn L. Napast und Herrn H. Disteldorf für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen der
Fortgeschrittenen-Praktika.

Frau S. Corr, Frau M. Agostinho, und Herrn M. Melcher, Herrn J. Krakehl, Herrn S. Böttcher,
und allen unbenannten Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises und des Fachbereichs für
die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Lebenslauf

Name: Veit Gernot Bolik

Geburtsdatum/ -ort: 10. Nov. 1967 in Worms

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Familienstand: Verheiratet

Schulbildung:

1974-1978: Westendgrundschule, Worms

1978-1988: Eleonorengymnasium, Worms

Juni 1988: Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst: Juli 1988 bis Sept. 1989

Studium:

1989-1995 Universität Kaiserslautern:
Fachbereich Chemie, Diplomstudiengang.

Januar 1995 Abschluß als Diplomchemiker.

April 1994- April 1995 Anfertigen der Diplomarbeit im Arbeitskreis Technische Chemie bei Prof. H. Bockhorn.

Juni 1995- Universität Trier:
Dez. 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie.

Januar 1997- Universität Kaiserslautern:
Juli 1999 Promotion im Arbeitskreis von Prof. C. G. Kreiter.