

**NEUE ALLYL- UND OXO-VERBINDUNGEN DES MOLYBDÄNS:
SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN**

Cristina Wippert Rodrigues

Dissertation

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Cristina Wippert Rodrigues
aus Carnaxide/Portugal

- 2004 -

Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 2004

**NEUE ALLYL- UND OXO-VERBINDUNGEN DES MOLYBDÄNS:
SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN**

Gutachter: Prof. Dr. Christian Limberg
Prof. Dr. Peter Comba

Kurzzusammenfassung

Der vorgeschlagene Mechanismus der an Bismutmolybdat-Katalysatoren durchgeführten Oxidation von Propen zu Acrolein (SOHIO-Verfahren) postuliert als Intermediat π -Allyl-Mo(+V/+VI)-Komplexe in einer sauerstoffreichen Umgebung. Thema der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Verbindungen, die ein solches Intermediat strukturell modellieren können. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung solcher Verbindungen liegen in den unterschiedlichen Bindungseigenschaften von „weichen“ π -Allyl-Liganden und „harten“ Mo(+V/+VI)-Kernen. Zwei unterschiedliche Strategien wurden ausgearbeitet und neue Erkenntnisse bzgl. der Synthese der oben genannten Verbindungsklasse gewonnen. Zum einen wurden π -Allyl-Mo(+II)-Komplexe, die über eine stabile π -Allyl-Mo-Bindung verfügen, mit sauerstoffhaltigen Nucleophilen umgesetzt. Zum anderen konnten unter Ausnutzung des Chelat-Effektes hochvalente π -Allyl-Molybdän-Verbindungen dargestellt werden. So wird die dreistufige Synthese eines bemerkenswert stabilen Komplexes mit einem chelatisierenden π -Allyl/PPh₂-Liganden und einem Mo(+IV)-Kern beschrieben. In ähnlichem Zusammenhang wurde die Verbindung [Li(12-Krone-4)₂][MoO₂(PO)₃] (PO⁻=2-propenylphenolat) (**10**) hergestellt, das erste Beispiel eines fünffach koordinierten MoO₂²⁺-Komplexes mit einer quadratisch-pyramidalen Struktur.

Abstract

The proposed mechanism for the synthesis of acrolein via propene oxidation on bismuthmolybdate catalysts postulates surface intermediates with π -allyl ligands coordinated to Mo(+V/+VI) centers embedded in an oxidic environment. The research described in this thesis focuses on the synthesis of molecular compounds with the ability to serve as structural models for such intermediates. The main difficulty with respect to the model synthesis lies in the bonding between a “soft” π -allyl ligand and an electron deficient, i.e. a “hard” molybdenum center in a high oxidation state. This thesis focuses on two different approaches to solve this problem. In the first approach π -allyl-Mo(+II) complexes, bearing a stable (π -allyl)-metal bond, are brought to reaction with nucleophiles containing oxygen. In the second approach π -allyl-Mo complexes with Molybdenum in a high oxidation state are synthesized exploiting the chelate effect to stabilize the labile π -allyl-metal bonds. The three step synthesis of a remarkably stable complex bearing a chelating π -allyl/ PPh_2 ligand and a Mo(+IV) center is described. In a similar context the synthesis of $[\text{Li}(\text{12-crown-4})_2][\text{MoO}_2(\text{PO})_3]$ ($\text{PO}^- = 2\text{-propenylphenolate}$) (**10**) representing a rare example of a five-coordinate dioxo-molybdenum(VI) complex as well as the first precedent among these complexes with a square pyramidal ligand arrangement has been achieved.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Mai 2004 unter Anleitung von Prof. Dr. C. Limberg am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Christian Limberg danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die persönliche Betreuung und für seine wertvollen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

DEDICADO AOS MEUS PAIS

1 EINLEITUNG	1
1.1 MOLYBDÄN IN DER KATALYSE	3
1.2 DIE PROPEN-OXIDATION	5
1.3 MODELLVERBINDUNGEN FÜR DEN SOHIO-PROZESS	7
1.3.1 Eigenschaften von Metall-Alkoxiden	11
1.3.2 Darstellung von Organometalloxiden	14
1.4 ZIELSETZUNG DER ARBEIT	17
2 KENNTNISSTAND	18
3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	22
3.1 UMSETZUNG VON η^3 -ALLYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXEN MIT SAUERSTOFF- NUKLEOPHILEN	22
3.1.1 Derivatisierung der ersten η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung	22
3.1.1.1 Darstellung geeigneter Edukte zur Derivatisierung von $\{[(\text{bipy})\text{Mo}(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-MoO}_4)\}$ (II)	22
3.1.1.1.1 Strukturdiskussion von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1)	24
3.1.1.1.2 Diskussion der analytischen Daten von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1)	27
3.1.1.2 Umsetzung von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1) mit Molybdat- Verbindungen als Sauerstoff-Nukleophile	37
3.1.1.2.1 Umsetzung mit Alkalimolybdat-Salzen	37
3.1.1.2.1.1 Eigenschaften von $\{[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{18\text{-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}\}[\text{OTf}]_2$ (3)	42
3.1.1.2.2 Umsetzung von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1) mit Tetrabutylammoniummolybdat-Salzen	45
3.2 STABILISIERUNG VON HOCHVALENTEN η^3 -ALLYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXEN DURCH VERHENKELUNG	51
3.2.1 Phosphan-Liganden mit Olefin-Henkel	52
3.2.1.1 Synthese von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (6)	54
3.2.1.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\text{cis-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2}:\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (<i>cis-5</i>)	58

3.2.1.1.2	Strukturdiskussion von MoCl(CO)Cp(<i>cis</i> -(κ - η ² -C ^{1,2} : κ -P)CH ₃ CH=CH-C ₆ H ₄ PPh ₂)(<i>cis</i> - 5)	62
3.2.1.2	Versuche zur Oxidation von Mo(CO)Cp((κ - η ³ -allyl: κ -P)C ₃ H ₄ C ₆ H ₄ PPh ₂) (6)	64
3.2.1.2.1	Eigenschaften von MoCl ₂ Cp((κ - η ³ -allyl: κ -P)C ₃ H ₄ C ₆ H ₄ PPh ₂) (7)	69
3.2.1.3	Umsetzung von Oxo-Molybdän-Verbindungen mit 2-(1-Propenyl)phenyldiphenylphosphan (PP)	74
3.2.2	Phenolat-Liganden mit Olefin-Henkel	77
3.2.2.1	Umsetzungen mit 2-(1-Propenyl)phenol (POH)	78
3.2.2.2	Deprotonierung von 2-(1-Propenyl)phenol (POH) mit <i>n</i> -Butyllithium	80
3.2.2.2.1	Spektroskopische Eigenschaften von [Li(THF)(μ ₃ -OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2)] ₄ (8)	86
3.2.2.2.2	Strukturdiskussion von [Li(THF)(μ ₃ -OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2)] ₄ (8)	88
3.2.2.3	Umsetzung von Oxo-Molybdän-Verbindungen mit 2-(1-Propenyl)phenolat	90
3.2.2.3.1	Strukturdiskussion von [Li(12-Krone-4) ₂][MoO ₂ {OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2} ₃] (10)	97
3.2.2.3.2	Diskussion der NMR-Daten von [Li(12-Krone-4) ₂][MoO ₂ {OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2} ₃] (10)	101
4	ZUSAMMENFASSUNG	107
5	EXPERIMENTELLER TEIL	115
5.1	ARBEITSTECHNIKEN UND VERWENDETE GERÄTE	115
5.2	AUSGANGSVERBINDUNGEN UND REAGENZIEN	118
5.3	SYNTHEVORSCHRIFTEN UND ANALYTISCHE DATEN	119
5.3.1	Darstellung von (dtbpy)Mo(η ³ -C ₃ H ₅)(CO) ₂ Cl (1)	119
5.3.2	Darstellung von [(dtbpy)Mo(η ³ -C ₃ H ₅)(CO) ₂ (THF)][OTf] (2)	121
5.3.3	Darstellung von [{(dtbpy)Mo(η ³ -C ₃ H ₅)(CO) ₂ (H ₂ O)} ₂ {18-Krone-6/(H ₂ O) ₂ }] ₂ [OTf] ₂ (3)	122
5.3.4	Darstellung von [{(dtbpy)Mo(η ³ -C ₃ H ₅)(CO) ₂ } ₃ (μ ₃ : η ³ -MoO ₄)] ₂ [OTf] (4)	124
5.3.5	Verbesserte Darstellung von 2-(1-Propenyl)phenyldiphenylphosphan (PP)	125

5.3.6 Darstellung von MoCl(CO)Cp(trans-(κ - η^2 -C ^{1,2} : κ -P)CH ₃ CH=CHC ₆ H ₄ PPh ₂)(<i>trans</i> -5)	127
5.3.7 Darstellung von MoCl(CO)Cp(cis-(κ - η^2 -C ^{1,2} : κ -P)CH ₃ CH=CHC ₆ H ₄ PPh ₂)(<i>cis</i> -5)	129
5.3.8 Darstellung von Mo(CO)Cp((κ - η^3 -allyl: κ -P)C ₃ H ₄ C ₆ H ₄ PPh ₂)(6)	130
5.3.9 Darstellung von MoCl ₂ Cp((κ - η^3 -allyl: κ -P)C ₃ H ₄ C ₆ H ₄ PPh ₂)(7)	132
5.3.10 Darstellung von [Li(THF)(μ_3 -OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2)] ₄ (8)	134
5.3.11 Darstellung von [Li(12-Krone-4)][MoCl ₃ O ₂ (THF)] (9)	136
5.3.12 Darstellung von [Li(12-Krone-4) ₂][MoO ₂ {OC ₆ H ₄ (CH=CH-CH ₃)-2}] ₃ (10)	137
6 RÖNTGENSTRUKTURANALYSE	139
6.1 EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	139
6.2 RÖNTGENSTRUKTURDATEN	140
7 LITERATURVERZEICHNIS	143
8 SPEKTRENANHANG	154
9 FORMELÜBERSICHT	166
DANK	169

Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

Ar	aromatisch
ber.	berechnet
Bipy	Bipyridin
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Butyl
Cax	Calix[4]aren
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethyl- η^5 -Cyclopentadienyl
dest.	destilliert
Diphos	1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DQF	Doppelquantenfilter
∅	Durchmesser
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	<i>Electrospray ionization</i>
Et	Ethyl
FAB	<i>Fast-atom bombardment</i>
Frag.	Fragment
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
H _a	Proton in <i>anti</i> -Position der Allyl-Gruppe
H _m	Proton in <i>meso</i> -Position der Allyl-Gruppe
H _s	Proton in <i>syn</i> -Position der Allyl-Gruppe
HMPA	Tris(dimethylamino)phosphanoxid
HR	<i>High resolution</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
LR	Low resolution
Lsm.	Lösungsmittel

[M]	Übergangsmetallfragment
M	Molarität
Me	Methyl
min.	Minute(n)
MO	Molekülorbital
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
PE 40/60	Petrolether (Sdp. 40-60 °C)
Ph	Phenyl
Phen	1,10-Phenanthrolin
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
Py	Pyridin
R _f	<i>Ratio of Fronts</i>
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt [°C]
Solv.	Solvensmolekül
<i>cis</i> -tdppcyme	<i>cis</i> -1,3,5-tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
THF	Tetrahydrofuran
Tp'	Hydridotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Molybdän, ein Übergangselement der Gruppe 6, besitzt vielfältige Eigenschaften. Es tritt in unterschiedlichen Oxidationsstufen auf (-2 bis +6) und bildet mononukleare bis polynukleare Komplexe. Dabei kann die Bindungsordnung der Molybdänzentren zwischen eins und drei variieren und das Metall Koordinationszahlen von vier bis acht annehmen^[1]. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass Molybdänverbindungen ein breites Anwendungsspektrum besitzen.

Das wichtigste Erz des Molybdäns ist der Molybdänglanz MoS_2 . Die Oxide bzw. die aus dem Molybdänoxid (MoO_3) abgeleiteten Molybdate machen die zweitgrößte Molybdänquelle aus^[2]. Am bekanntesten ist dabei das Molybdänblau. Die Bildung von Molybdänblau ist in der qualitativen Analyse ein hochempfindlicher Nachweis für die Anwesenheit von Molybdän^[3]. Die Konstitution von Molybdänblau ist aber erst vor kurzer Zeit aufgeklärt worden. Es handelt sich um $[(\text{MoO}_3)_{154}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_x]^{y-}$, ein molekulares Molybdäntrioxid mit variablem Protonierungsgehalt^[4].

In der Biochemie sind über 30 Molybdo-Enzymtypen bekannt, wobei die Nitrogenase, die N_2 unter milden Bedingungen zu NH_3 reduziert, zu den bekanntesten zählt^[5]. Die Anwesenheit von Molybdän in der Nitrogenase ist zwar seit den Anfängen der siebziger Jahre bekannt^[6], die Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgte aber erst 1992 und wurde später noch verbessert. Der aktive Kern der Nitrogenase besteht aus einem Fe/Mo/S-Cluster^[7]. Die eigentliche Wirkungsweise der Nitrogenase ist aber noch Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen^[8].

In Forschung und Technik werden Molybdän-Oxo-Verbindungen oft als Oxidantien eingesetzt, wobei u. a. Sauerstoff-Atome auf organische Substrate übertragen werden. Ein Beispiel hierfür ist die in Kap. 1.2 beschriebene industrielle Propen-Oxidation an $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Katalysatoren. Diese Eigenschaft von Molybdän-Oxo-Verbindungen liefert den Rahmen für die vorliegende Arbeit.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese von Organomolybdän-Verbindungen in einer sauerstoffhaltigen Koordinationssphäre, die als strukturelle Modelle für Intermediate bei der Aufklärung der Mechanismen solcher Reaktionen helfen könnten. In den nachfolgenden Kapiteln wird zunächst die Anwendung sauerstoffhaltiger Molybdän-Verbindungen in der Technik beschrieben, bevor ein Überblick über den Kenntnisstand bezüglich des Mechanismus der Molybdän-

katalysierten Propen-Oxidation gegeben wird. Der allgemeine Nutzen von strukturellen Modellverbindungen wird mit Schwerpunkt auf den Eigenschaften von Metall-Alkoxiden und Organometalloxiden diskutiert. Anschließend werden Synthesestrategien für Organometalloxide erläutert, womit sich dann das Ziel der Arbeit definiert.

1.1 Molybdän in der Katalyse

Molybdän-Verbindungen sind heute aus der industriellen Katalyse nicht mehr wegzudenken. Molybdänglanz (MoS_2), ein schon aus der Antike bekanntes Molybdän-Erz, hat sich als sehr guter Heterogenkatalysator für die Thiophen-Hydrodesulfurierung^[9] erwiesen, wobei C_4 -Systeme wie Butadien, Buten und Butan entstehen. Molybdän-Oxo-Systeme, in erster Linie Molybdänoxide^[10], werden in der Industrie als Katalysatoren eingesetzt. Die Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd wird zum Beispiel von MoO_3 katalysiert^[11] und auch bei der heterogenkatalysierten Olefin-Metathese kommt MoO_3 als Katalysator zum Einsatz^[12]. Zusammen mit Bi_2O_3 ist MoO_3 ein effektiver Heterogenkatalysator im SOHIO-Prozess^[13], auf den im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

Eine andere Sauerstoff-Transfer-Reaktion, die Epoxidierung von Olefinen, wird durch Molybdänperoxide katalysiert^[14]. Molybdänperoxide vom Typ $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{LL}'$ mit $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ und $\text{L}' = \text{DMF}$ wurden erstmals von H. Mimoun^[15] eingeführt und stellen gute Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen dar^[16]. Die Verbindung $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HMPA})$ bewirkt neben der Epoxidierung von Olefinen auch die Oxidation von Alkoholen zu Carbonyl-Verbindungen und die Oxidation von Phosphanen. Allerdings verlaufen diese Umsetzungen stöchiometrisch^[15b]. Eine katalytische Variante dieser Reaktion wurde von W. Thiel und J. Sundermeyer unabhängig voneinander entwickelt. Beide Gruppen benutzen Katalysatoren mit einer $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ -Einheit, unterschiedlichen Co-Liganden und ein Oxidationsmittel, z. B. ein Alkylhydroperoxid (ROOH , $\text{R} = \text{Alkyl}$)^[17]. Industriell wird die Epoxidierung von Olefinen, insbesondere die Epoxidierung von Propen mit Alkylhydroperoxiden an homogenen Molybdän-Katalysatoren durchgeführt (Halcon/ARCO-Prozess)^[18]. Auch Organomolybdän-Verbindungen haben sich als Katalysatorvorstufen für die Aktivierung von Hydroperoxiden bewährt^[19]. *R. G. Bergmann et al.* berichten, dass $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}$ die Epoxidierung von Olefinen durch Alkylhydroperoxide katalysiert. Als aktive Spezies wird ein Komplex mit einer $\text{Cp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-OOR})$ -Einheit vermutet^[20].

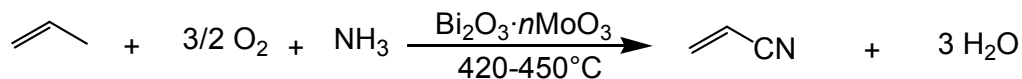
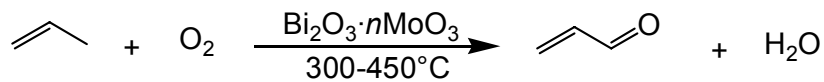
Auch Reduktionen können mit Molybdän-Verbindungen katalytisch durchgeführt werden. Die Gruppe um J. M. Aigler zeigte, dass die Behandlung von SiO_2 -Trägern mit $\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})_4$ und CO die Bildung von isolierten MoO_4^{4-} -Tetraeder auf dieser Oberfläche bewirkt. An diesen Oberflächen lassen sich u. a. Hydrierungen

durchführen^[21]. Durch solche trägerfixierten Katalysatoren werden die Vorteile der Homogenkatalyse zusammen mit den Vorteilen der Heterogenkatalyse in einem System vereint. Homogenkatalysatoren bieten die Möglichkeit, die Mechanismen der entsprechenden Katalyse besser zu verstehen und dementsprechend optimierte Lösungen in einer gewünschten Richtung zu finden. Bei Heterogenkatalysatoren liegt der größte Vorteil in der einfachen Abtrennung des Katalysators vom Produkt. Laut Definition werden trägerfixierte Katalysatoren der heterogenen Katalyse zugeordnet^[22]. Trägerfixierte Katalysatoren spielen z. B. eine Rolle bei der Olefin-Metathese, bei der MoO_3 an unterschiedlichen SiO_2 - oder Al_2O_3 -Oberflächen fixiert wird^[12, 23]. Die Umsetzung von $\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})_4$ mit anorganischen Trägern ist ein Beispiel für die Vielseitigkeit solcher Systeme. Die bereits erwähnte Hydrierung an SiO_2 -Oberflächen, die mit $\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})_4$ und CO behandelt worden sind^[21], ist nur eine der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten. Die Umsetzung von $\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})_4$ mit kalziniertem SiO_2 , Al_2O_3 oder einer Mischung aus beiden Oxiden zeigt bei der Metathese von Propen oder 1-Buten eine außerordentliche katalytische Aktivität^[23, 24]. Dabei reagiert $\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})_4$ mit den aktiven Gruppen der Oberfläche wie z. B. $\equiv\text{Si-OH}$ ^[24, 25]. Solche Oberflächen sind auch in der Lage, selektiv Ethanol zu Acetaldehyd zu oxidieren^[25].

Molybdän-Verbindungen spielen nicht nur als Katalysatoren in der Industrie eine wichtige Rolle. Auch in biologischen Systemen ist Molybdän ein wichtiger Bestandteil von „natürlichen“ Katalysatoren – den Enzymen. Heutzutage sind mindestens 50 Molybdän- und Wolfram-Enzymtypen bekannt^[26] unter anderen die Xanthin-Oxidase^[27], die die biologische Oxidation von Xanthin zu Harnsäure mit Wasser als Sauerstoff-Quelle katalysiert, und die DMSO-Reduktase^[28], die bei der Reduktion von DMSO zu Dimethylsulfid als Katalysator Anwendung findet.

1.2 Die Propen-Oxidation

Im Jahr 1957 wurde von der Firma „Standard Oil of Ohio“ (SOHIO) ein Patent für einen Katalysator eingereicht, der vereinfacht als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ formuliert werden kann. Anwendungsgebiet dieses Katalysators sind die sogenannten SOHIO-Oxidationen. Dazu gehören zum einen die allylische Oxidation von Propen mit O_2 zu Acrolein und zum anderen die „Ammonoxidation“, die allylische Propen-Oxidation mit einem Gemisch aus O_2 und NH_3 zu Acrylnitril. Beide Verfahren werden industriell in großem Maßstab durchgeführt^[29] (Schema 1).

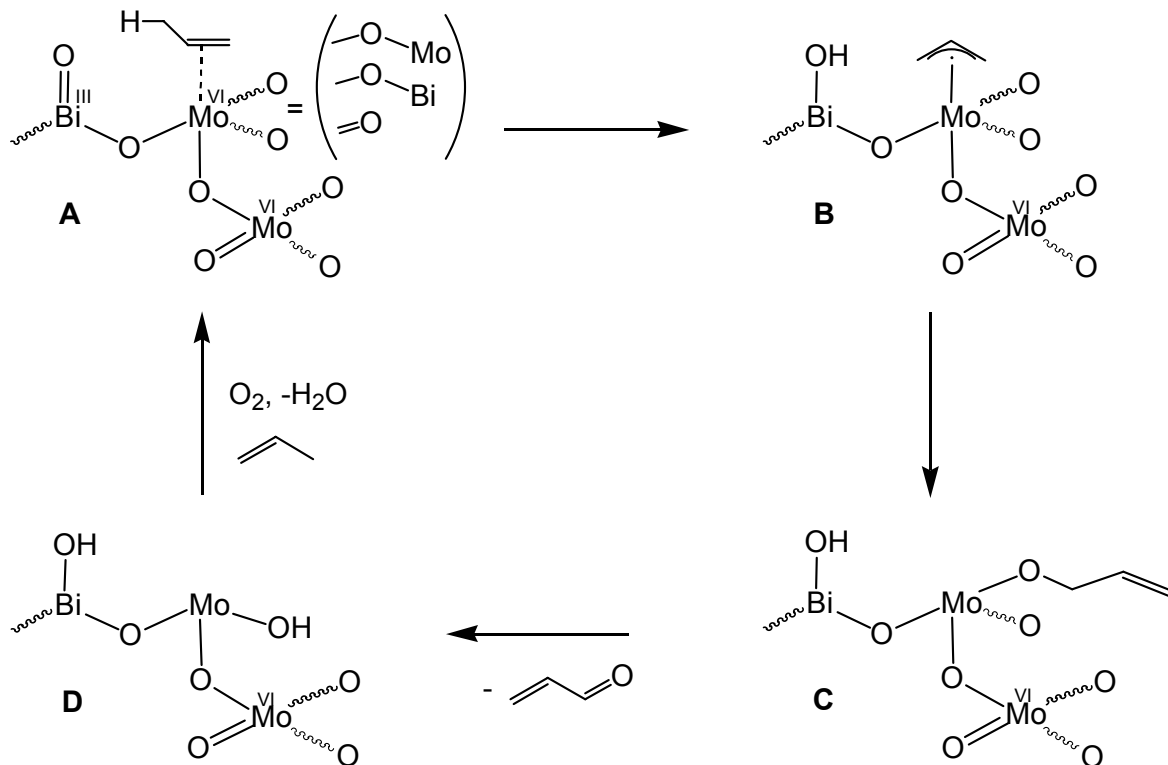


Schema 1: Die katalytische Propen-Oxidation (oben) bzw. die „Ammonoxidation“ (unten) an $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ ^[29].

Acrolein wird u.a. weiter zu Acrylsäure oxidiert, eines der wichtigsten Edukte bei der Produktion von Polymeren und Fasern.

Die katalytische Propen-Oxidation wird heute auch mit anderen Mischoxiden durchgeführt. Die hierbei erreichte Selektivität ist mit 90% noch nicht optimal, typische Nebenprodukte sind Acetaldehyd, Acrylsäure und Kohlendioxid. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch immer nicht verstanden, wodurch eine Optimierung des Prozesses erschwert wird. Aus diesen Gründen ist eine eingehende Untersuchung der Reaktion von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse und wird von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt^[30].

In den achtziger Jahren wurde aufgrund der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen und Experimenten mit isotoopenmarkierten Verbindungen der folgende Mechanismus postuliert^[31] (Schema 2):



Schema 2: Postulierter Mechanismus für die technische Propen-Oxidation an $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ ^[31].

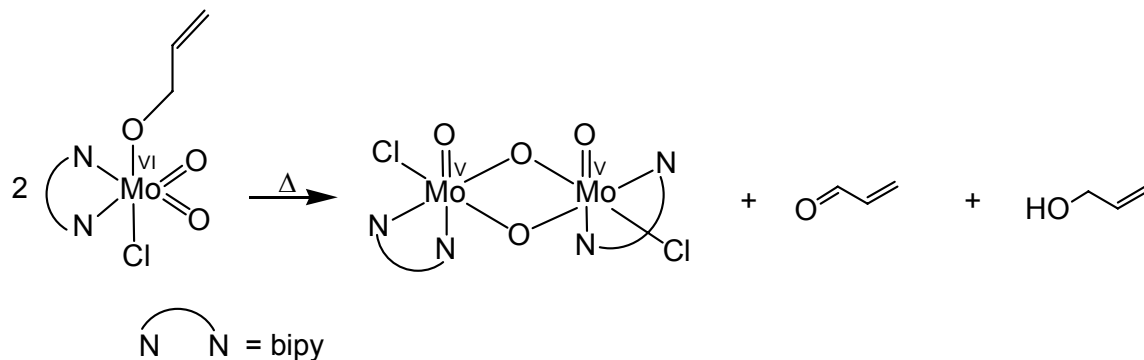
Man geht davon aus, dass im ersten Schritt Propen an der Katalysatoroberfläche koordiniert oder chemisorbiert wird (Schema 2, **A**). Im nächsten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Wasserstoff-Atom - vermutlich durch eine terminale Bi=O-Gruppierung - abstrahiert^[32], wobei ein Allyl-Radikal erzeugt^[33] und über seine π -Elektronenwolke an ein Molybdän-Zentrum gebunden wird (Schema 2, **B**). Auf die formale Zuordnung von Oxidationsstufen wurde in Schema 2 verzichtet, da die Ausgangssituation am Molybdän-Atom vor der Bindung sowie auch die Natur der Bindung der Allyl-Spezies am Molybdän-Atom unbekannt sind. Einige Gruppen vertreten die Ansicht, dass **B** eine symmetrisch chemisorbierte Allyl-Gruppe enthält^[32, 34]. Im Folgeschritt wandert das Allyl-Radikal rasch zu einem, wie man zum damaligen Zeitpunkt glaubte, terminalen Oxo-Liganden (Schema 2, **C**). Neueste Ergebnisse zeigen aber, dass nicht ein Sauerstoff-Atom aus einer terminalen Oxo-Metall-Gruppierung, sondern aus einer verbrückenden Position übertragen wird^[35]. Über den genauen Ursprung dieses Sauerstoff-Atoms im Katalysator wird nach wie vor diskutiert. Ein ausführlicher Bericht über diese Diskussion folgt in Kap. 1.3. In Schema 2 ist aus diesem Grund die gekennzeichnete Mo-O-Bindung in **A** nicht eindeutig beschrieben. Sicher ist, dass nach einer weiteren H-Abstraktion Acrolein

freigesetzt (Schema 2, **C**→**D**) wird und **D** mit Hilfe von O₂ unter Wasserabspaltung wieder in **A** überführt werden kann.

1.3 Modellverbindungen für den SOHIO-Prozess

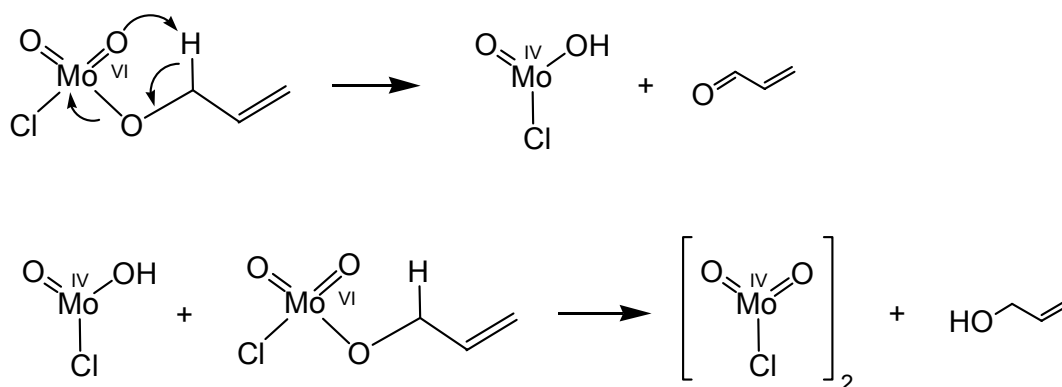
Im Wettbewerb zwischen Homogen- und Heterogenkatalysatoren ist ein großer Nachteil der Heterogenkatalysatoren, dass häufig nur wenige Erkenntnisse über die Reaktionsabläufe bei der Katalyse vorhanden sind: Die Optimierung von Heterogenkatalysatoren, insbesondere die Optimierung ihrer Selektivität, ist jedoch schwierig, wenn der Mechanismus bzw. die Rolle der einzelnen Verbindungen in der Reaktion unverstanden sind. Normalerweise werden Informationen dazu durch Oberflächen-Spektroskopie, kinetische Untersuchungen oder Isotopenmarkierungsexperimente gewonnen. Der Nachweis solcher postulierten Mechanismen kann aber mit Hilfe von molekularen Modellverbindungen für die Oberflächenintermediate unterstützt werden.

So gelang es zum Beispiel, einen Modellkomplex für das Intermediat **C** in Schema 2 herzustellen, der selbst bei milden Bedingungen Acrolein abspaltet^[36] (Schema 3).



Schema 3: Modellkomplex für das Intermediat **C** (siehe Schema 2) in der katalytischen Propen-Oxidation^[36].

J. A. Osborn et al. postulierten anhand kinetischer Untersuchungen einen Mechanismus für diese Reaktion (Schema 4).



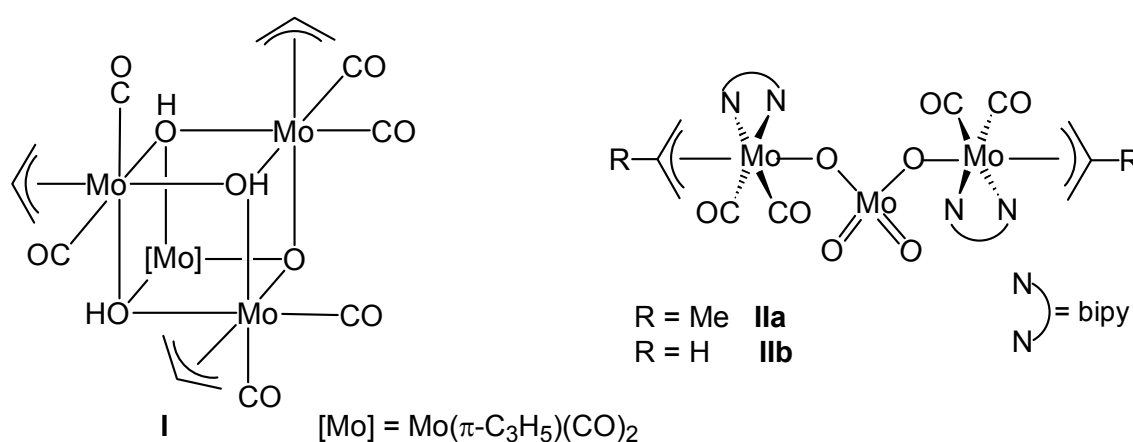
Schema 4: Mechanismus für die Freisetzung von Acrolein aus $\text{MoO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}(\text{bipy})$ ^[36].

Demnach erfolgt zunächst eine 1,4-H-Verschiebung eines Allyl-Wasserstoffes zum benachbarten Oxo-Liganden, wobei Acrolein abgespalten wird, gefolgt von der Komproportionierung der im ersten Schritt entstandenen Mo^{IV} -Verbindung mit dem Ausgangsfragment. Dabei entsteht ein dimerer Mo^{V} -Komplex und Allylalkohol. Durch diese Reaktion wird der in Schema 2 beschriebene Schritt **C**→**D** modelliert. Die Abspaltung von Acrolein durch eine β -H-Eliminierung von einem Alkoxid-Liganden, der letzte Schritt im postulierten Katalysezyklus, wird so bekräftigt.

Für das Intermediat **A** in Schema 2 war die Koordination des Propens an den hochoxidierten Molybdänkernen (Oxidationsstufe +VI, d^0 -Metall) seit jeher umstritten. Eine Koordination von Olefinen an d^0 -Metallzentren wurde in den 90er Jahren jedoch in einigen Fällen nachgewiesen^[37] und inzwischen sogar durch Kristallstrukturanalysen^[38] belegt. Es wurden auch Studien in Lösung durchgeführt, die eine Wechselwirkung zwischen $\text{O}=\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Einheiten und Olefinen zeigen^[39] und sogar solche, die auf eine Wechselwirkung zwischen $\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}$ -Einheiten und Olefinen hindeuten^[40]. Alternativ zur klassischen Koordination wurde auch die Anbindung des Propens über Chemisorption vorgeschlagen^[41].

B wurde in der Literatur als „radikal-artiger π -Allyl-Mo-Komplex“ beschrieben^[30a-c], wodurch eine eindeutige Beschreibung der Bindungsart vermieden wurde. **B** kann zum einen ein chemisorbiertes Radikal mit einer sehr schwachen Bindung zwischen der π -Elektronenwolke und den Mo^{VI} -Zentrum darstellen; zum anderen könnte das Allyl-Radikal mit dem Mo-Zentrum einen klassischen π -Komplex bilden, wobei eine solche Bindung durch die Elektronenarmut des Mo-Zentrums geschwächt wäre. Zu dem Zeitpunkt, zu dem **B** erstmals postuliert worden ist, wurde die Existenz eines solche Intermediates als sehr unwahrscheinlich kritisiert^[31b]. Die Organometallchemie

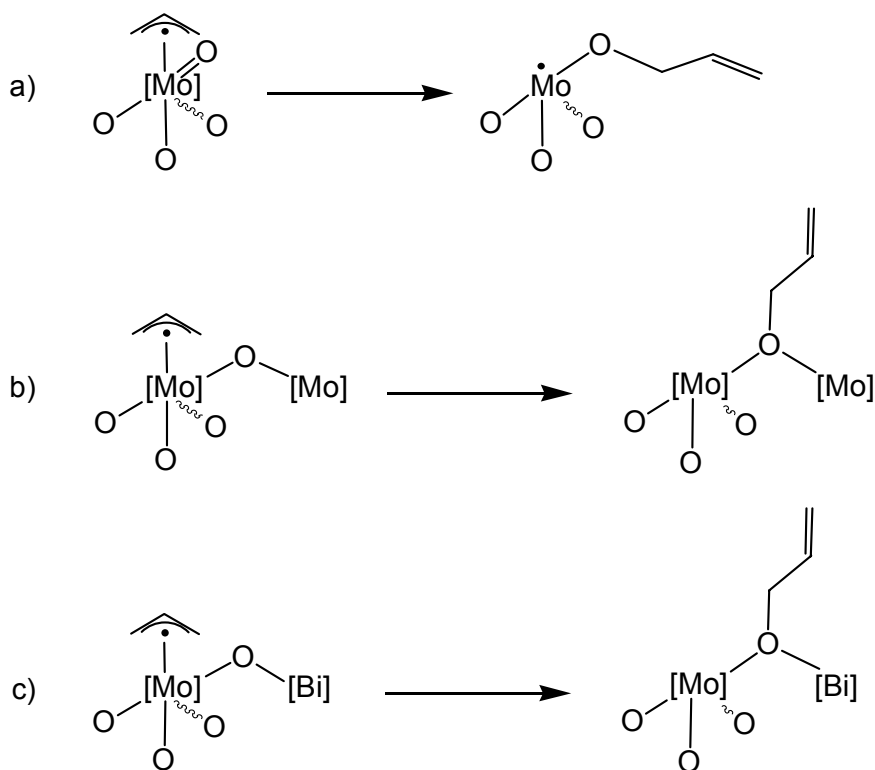
von hochoxidierten Metallen zeigte aber in der jüngsten Vergangenheit eine sehr schnelle Entwicklung, so dass heute mehrere Komplexe mit organischen Liganden und Metallen in hohen Oxidationsstufen bekannt sind^[19a, 37, 38, 41, 42, 43, 44]. Entsprechend erscheint heute ein π -Allyl-Mo^{VI}-Komplex unter den Bedingungen, unter denen die katalysierte Propen-Oxidation abläuft, nicht mehr so unwahrscheinlich. Eine Modellverbindung für **B** sollte mindestens zwei Merkmale aufweisen: einen Kern aus einer π -Allyl-Mo-Einheit sowie einen oder mehrere kovalent gebundene Oxo-Liganden. Erste Verbindungen, die beide Merkmale besitzen, sind von *C. Limberg et al.* beschrieben worden (Schema 5)^[45, 46].



Schema 5: Erste Modellkomplexe für das Intermediat **B** (siehe Schema 2) in der katalytischen Propen-Oxidation^[45, 46].

Verbindung **I** enthält einen $\{\text{Mo}_4(\mu\text{-OH})_3(\mu\text{-O})\}$ -Kern. Die Molybdän-Atome werden durch Allyl- und Carbonyl-Liganden koordinativ gesättigt, wobei sich die π -Allyl-Liganden, laut spektroskopischen Untersuchungen, als sehr beweglich erweisen^[45]. Komplex **II** hingegen wird aus zwei π -Allyl-Mo-Einheiten und einem Molybdat-Ion gebildet^[46]. Die π -Allyl-Mo-Bindungen in **II** werden beim Erwärmen homolytisch gespalten. Allerdings werden weitere ausführliche Untersuchungen von **II** durch seine Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln erschwert. Eine ausführliche Beschreibung von **II** folgt in Kap. 2 (siehe S. 18).

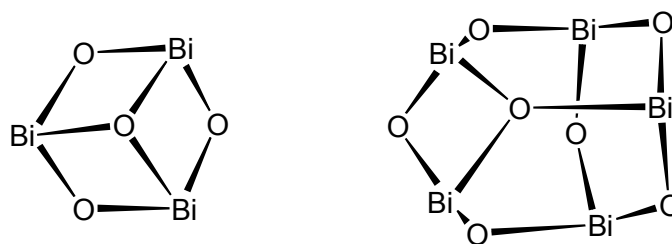
Auch der nächste Schritt von **B** nach **C** ist bis heute Gegenstand lebhafter Diskussionen. Es existieren zwei unterschiedliche Meinungen über die C-O-Bindungsbildung während dieses Schrittes im postulierten Mechanismus der Propen-Oxidation (Schema 6).



Schema 6: Verschiedene Möglichkeiten der C-O-Bindungsbildung bei der Propen-Oxidation.

Ursprünglich wurde von R. K. Grasselli und J. D. Burrington angenommen, dass das zur C-O-Bindungsbildung benötigte Sauerstoff-Atom aus einer terminalen Oxo-Mo-Gruppierung stammt^[31]. Ergebnisse aus dem Jahr 1996 zeigten allerdings, dass solch ein terminal-gebundener Sauerstoff-Ligand zu reaktiv für eine selektive Propen-Oxidation ist; Propen wird dabei zu CO_2 oxidiert^[35]. Andere Gruppen wiederum vertreten die Auffassung, dass ein Brücken-Sauerstoff-Ligand zu wenig reaktiv ist, um Propen oxidieren zu können^[47].

Die Theorie, dass ein Brücken-Sauerstoff-Ligand für die C-O-Bindungsbildung verantwortlich ist, wurde in den neunziger Jahren durch verschiedene Ergebnisse bestärkt. Die Gruppe um J. M. Mayer synthetisierte einen Mn-Komplex mit Sauerstoff-Brücken, der in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe zu oxidieren^[48]. Bei der heterogenkatalysierten Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid wurde festgestellt, dass die Selektivität der eingesetzten Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-(VPO)-Katalysatoren steigt, wenn V-O-P-Einheiten vorhanden sind^[49]. Im Jahr 1998 sind Bi-O-Cluster-Kationen (Schema 7) im Massenspektrometer erzeugt worden und mit Propen zu reinen Bi-Clustern reduziert worden^[50].



Schema 7: Geometrie-Optimierte Strukturen eines Bi_3O_4^+ und eines Bi_5O_7^+ Isomers^[50].

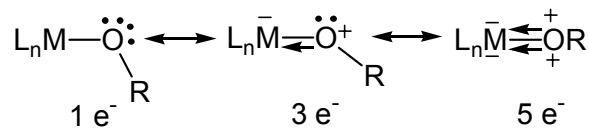
Allerdings bekräftigen quantenchemische Rechnungen von *W. A. Goddard III et al.* wiederum die Hypothese, dass ein oder mehrere *terminale* Sauerstoff-Atome an der Oberfläche des Katalysators benötigt werden, um Propen zu Acrolein zu oxidieren^[30d, 51].

Aus der Synthese von molekularen Modellverbindungen für alle Intermediate der katalytischen Propen-Oxidation verspricht man sich eine zumindest teilweise Aufklärung der hier diskutierten zahlreichen offenen Fragen in diesem Prozess. Der postulierte Mechanismus für die SOHIO-Oxidation von Propen (Schema 2) sieht vor, dass „reine“ Oxo-Gruppen an der Oberfläche des Katalysators vorhanden sind, so dass Metalloxide bzw. Organometalloxide als Modellverbindungen in Frage kommen. Nichtsdestotrotz sind auch Metall-Alkoxide in diesem Zusammenhang interessant, da sie sowohl oberflächengebundene Alkoxid-Gruppen im Katalysezyklus modellieren als auch als Vorstufen zur Ausbildung reiner Oxo-Spezies durch einen Bruch der R-O-Bindung (R = Alkyl-Gruppe) dienen können. Aus diesen Gründen werden die Eigenschaften beider Verbindungsklassen im folgenden genauer erläutert, bevor dann das Ziel dieser Arbeit definiert wird.

1.3.1 Eigenschaften von Metall-Alkoxiden

Die Verwendung von Metall-Alkoxiden als Modellverbindungen für die Aufklärung von Reaktionen an Metalloxid-Oberflächen, beruht auf der Ähnlichkeit zwischen beiden Substanzklassen in Hinsicht auf strukturelle und elektronische Eigenschaften^[52]. So ist es sowohl Alkoxid-Liganden wie auch Oxo-Liganden möglich, einem Metall eine unterschiedliche Anzahl an Elektronen zur Verfügung zu stellen^[53] (Schema 8). Je nachdem wie viele Elektronen an der Metall-Sauerstoff-

Bindung teilnehmen, unterscheiden sich die Bindungslängen dieser Metall-Sauerstoff-Bindung empfindlich voneinander^[54].



Schema 8: Die π -Donorfähigkeit von Alkoxid-Liganden.

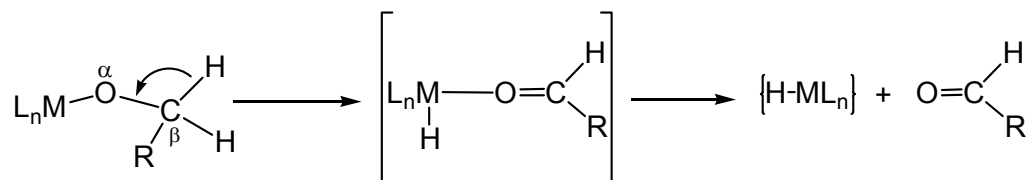
Die freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atomes sind auch in der Lage, an zwei oder sogar drei Metall-Zentren gleichzeitig zu binden, wodurch neben terminalen auch μ_2 - und μ_3 -verbrückende Alkoxid- bzw. Oxo-Liganden möglich sind. Aus diesem Grund besitzen Metall-Alkoxide die Tendenz zur Bildung polymerer Strukturen. Diese Fähigkeit, die „ausgedehnte“ Oberfläche von heterogenen Metalloxid-Katalysatoren zu modellieren, spielt eine große Rolle bei der Verwendung von Metall-Alkoxiden in mechanistischen Untersuchungen zu heterogen katalysierten Reaktionen^[52]. Ein großer Vorteil ist dabei die bessere Löslichkeit von Alkoxiden im Vergleich zu Oxiden, die die Untersuchungen zusätzlich erleichtert.

Die M-OR-Bindung ist zwar thermodynamisch stabil, zeigt aber eine hohe kinetische Labilität. Untersuchungen durch NMR-Spektroskopie zeigen häufig zahlreiche Austauschprozesse zwischen unterschiedlichen Alkoxid-Liganden. Solche dynamischen Prozesse können sowohl intra- als auch intermolekular sein. Ausgetauscht werden terminale Liganden untereinander, terminale gegen verbrückende Liganden und verbrückende Liganden untereinander. Außerdem kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem entsprechenden freien Alkohol^[54].

Metall-Alkoxide sind aufgrund ihrer Säure/Base-Eigenschaften im Unterschied zu Metalloxiden sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse. Allerdings beruht die Herstellung von Metalloxiden aus Metall-Alkoxiden durch den Sol-Gel-Prozess^[55] auf genau dieser Eigenschaft. Im Sol-Gel-Prozess wird durch kontrollierte Hydrolyse einer Lösung von Metall-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel ein Sol gebildet, das durch Polykondensation wiederum eine Gel-Struktur annimmt. Ein Sol ist eine kolloiddisperse Lösung aus alkoxy-, hydroxy- und oxosubstituierten Metall-Verbindungen. Ein Gel wiederum ist ein weitmaschiges Gerüst aus kolloiden Bausteinen, die noch von Lösungsmittel durchtränkt sind. Durch kontrollierte

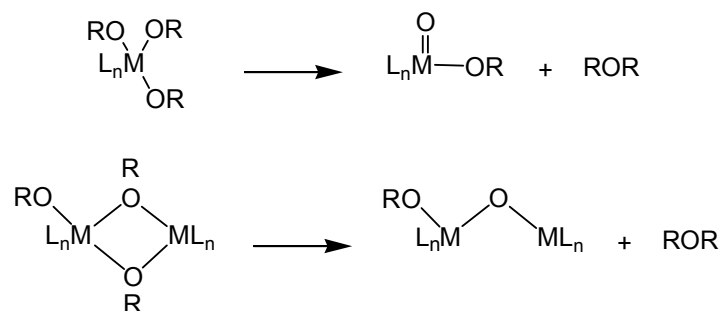
Trocknung des Gels entstehen dann Metalloxide. Je nach Hydrolyse- und Trocknungsbedingungen entstehen Fasern, Filme, Überzüge, Membranen, Pulver, Keramiken usw. Im Vergleich zu früheren Methoden^[54] sind durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Metalloxide homogener und reiner in ihrer Zusammensetzung. Die Herstellung von geeigneten neuen Metall-Alkoxiden, die als Vorstufen für dieses Verfahren dienen können, ist von großer industrieller Bedeutung.

Die π -Donorfähigkeit von Alkoxiden ist auch einer der Gründe, warum Alkoxide stabilere Komplexe mit elektronenarmen Metallen („harten“ Metallen) bilden^[56]. Die Bildungsenthalpie (ΔH_B^0) beträgt bei d^0 -Systemen von frühen Übergangsmetallen $\Delta H_B^0 = 305 - 418 \text{ kJ/mol}$ ^[54]. Ein Grund für die Instabilität von Metall-Alkoxiden mit späten Übergangsmetallen (eher „weichen“ Metallen) ist die leicht verlaufende Zersetzung durch β -H-Eliminierung (Schema 9):



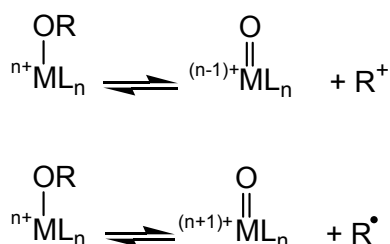
Schema 9: β -H-Eliminierung bei Metall-Alkoxiden.

Aufgrund der strukturellen und elektronischen Verwandtschaft zwischen Alkoxid- und Oxo-Liganden ist es nicht verwunderlich, dass auch Komplexe mit beiden Ligand-Typen – die sogenannten Metall-Oxoalkoxide – hergestellt werden können: Metalle mit oxophilen Eigenschaften sind in der Lage, durch selektiven Abbau ihrer Alkoxid-Liganden die entsprechenden Oxoalkoxide zu bilden (Schema 10).



Schema 10: Bildung von Oxoalkoxiden bei oxophilen Übergangsmetallen. R: organischer Ligand.

Der R-O-Bindungsbruch kann sowohl heterolytisch als auch homolytisch verlaufen^[57] (Schema 11). Als Abspaltungsprodukte entstehen die entsprechenden Dialkylether (ROR). Auch aus Metall-Silanolaten, wie $\text{Pb}(\text{OSiPh}_3)_2$, wird das entsprechende Oxo-Silanolat $\text{Pb}_4(\text{OSiPh}_3)_6\text{O}$ gebildet, wobei das entsprechende Disiloxan $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ abgespalten wird^[58].

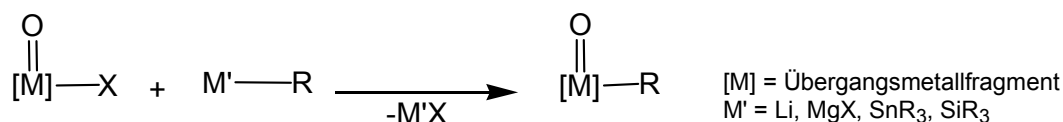


Schema 11: Mögliche Mechanismen für den R-O-Bindungsbruch mit R = Alkyl, H^[57].

1.3.2 Darstellung von Organometalloxiden

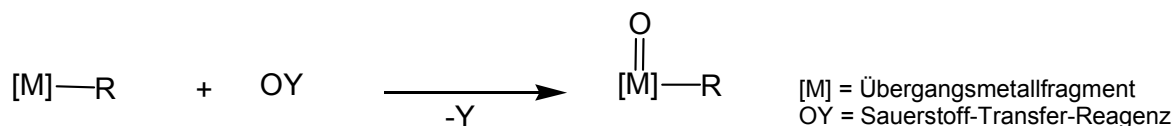
Sind in einem Komplex neben Oxo-Liganden auch Metall-Kohlenstoff-Bindungen vorhanden, so entsteht ein Vertreter der relativ jungen Substanzklasse der Organometalloxide. Die ersten bekannten Organometalloxide enthielten immer organische Liganden die keine β -H-Atome besitzen und für die daher kein schneller Zersetzungspfad über β -H-Eliminierung existiert (siehe Schema 9), wie z. B. Cp- oder Aryl-Liganden bzw. auch Alkyl-Liganden wie Methyl-, Neopentyl- oder silylierte Alkyl-Gruppen (z. B. CH_2SiMe_3 ^[42]). In jüngster Vergangenheit wurden aber auch erfolgreich andere Liganden eingesetzt, wie im Fall von $\text{W}(\text{O})_2(\text{Et})_2(\text{dtbpy})_2$ ^[59]. Als Voraussetzung für die Stabilität und Isolierung solcher Komplexe gilt, dass der Komplex sowohl elektronisch als auch koordinativ gesättigt sein muss^[60].

Wurden am Anfang Organometalloxide eher zufällig erhalten, wie beispielweise Cp^*ReO_3 ^[61], so werden heute im Allgemeinen zwei Strategien zur Synthese von Organometalloxiden angewendet^[42]. Zum einen ist dies die Einführung eines Alkyl-Liganden in die Koordinationssphäre einer Metalloxo-Verbindung durch metathetischen Austausch (Schema 12):



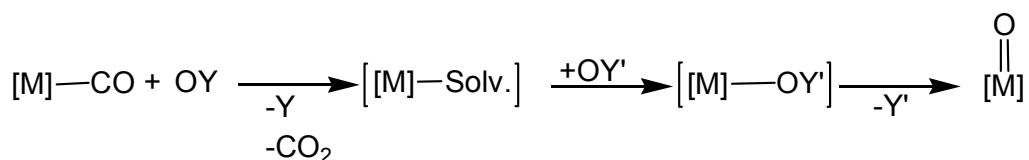
Schema 12: Mögliche Syntheseroute für ein Organometalloxid. X: Halogenid oder Carbonyl; R: organischer Ligand.

Der Austausch bei der Metathese wird mit Lithium-Organen oder Grignard-Verbindungen durchgeführt; auch Stannan- und Silan-Verbindungen sind für diese Reaktion geeignet. Eine zweite alternative Strategie ist die Einführung von Sauerstoff in einen metallorganischen Komplex durch Oxidation (Schema 13):



Schema 13: Alternative Syntheseroute zur Darstellung eines Organometalloxids. R: organischer Ligand; Y: Abgangsgruppe.

Ein besonderer Fall der Oxidation von metallorganischen Komplexen ist die oxidative Decarbonylierung. Ein Sauerstoff-Transfer-Reagenz oxidiert den Carbonyl-Liganden zu Kohlendioxid und entfernt ihn so aus dem Komplex. Die freie Koordinationsstelle kann entweder durch einen zugegebenen Liganden^[62], durch M-M-Bindungsknüpfung^[63] oder durch Sauerstoff^[64] besetzt werden. Bei der Oxidation von Cyclopentadienylmetallcarbonylen zu Cyclopentadienylmetalloxiden^[64] tritt letzteres ein. Der Mechanismus dieser Reaktion kann wie in Schema 14 beschrieben werden:



[M]=Übergangsmetallfragment
Solv.=Solvensmolekül
OY=Sauerstoff-Transfer-Reagenzien

Schema 14: Oxidative Decarbonylierung. Y, Y': Abgangsgruppen.

Ein Sauerstoff-Transfer-Reagenz OY entfernt einen oder mehrere Carbonyl-Liganden. Die freien Koordinationsstellen werden zunächst durch Lösungsmittelmoleküle besetzt, die anschließend von demselben (OY) oder von einem neuen Sauerstoff-Transfer-Reagenz OY' verdrängt werden. Durch die Abspaltung der Abgangsgruppe Y' (bzw. Y) entsteht eine M=O-Doppelbindung.

Als Oxidationsmittel dienen Sauerstoff und Sauerstoff-Transfer-Reagenzien wie Aminoxide, Sulfoxide und Iodoxide^[65, 66]. Die Entscheidung über den Einsatz eines bestimmten Reagenzes hängt von der benutzten Ausgangsverbindung ab. So ist Pyridin-N-Oxid in der Lage, selektiv einen CO-Liganden aus $\text{Tp}'\text{W}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_2$ zu entfernen und $\text{Tp}'\text{W}(\text{O})(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})$ zu bilden^[67]. Wird aber $\text{Tp}'\text{Re}(\text{O})(\text{R})(\text{OTf})$ (R = Alkyl oder Aryl) mit Pyridin-N-oxid umgesetzt, tritt eine Oxidation des organischen Liganden R zum entsprechenden Alkohol oder sogar zum Aldehyd^[68, 69] ein. Mit anderen Sauerstoff-Transfer-Reagenzien wie DMSO werden je nach organischem Rest (R = Alkyl oder Aryl) unterschiedliche Produkte erhalten^[69]. Auch zwischen Pyridin-N-Oxid und N_2O gibt es je nach Substrat unterschiedliches Reaktionsverhalten^[70].

Als Sauerstoff-Transfer-Reagenzien eignen sich auch Epoxide wie Propenoxid, das zum Beispiel $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{H}][\text{PF}_6]$ oxidieren kann, wobei $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{O})(\text{CH}_2-\text{CH}_3)][\text{PF}_6]$ und gasförmiges Propen entstehen^[71]. Ein anderes Epoxid, das zur Oxidation verwendet wird, ist Dimethyloxiran^[72]. Dimethyloxiran ist z. B. in der Lage $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ zu Cp^*ReO_3 zu oxidieren^[73].

Sind die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in den Edukten sehr stabil, können auch starke Oxidationsmittel wie Peroxide verwendet werden. Die für solche Reaktionen am häufigsten verwendeten Peroxide sind Wasserstoffperoxid^[74] und Alkylhydroperoxide^[75] (ROOH) wie *t*-BuOOH. Sind die Metall-Kohlenstoff-Bindungen nicht stabil genug, wird der organische Rest abgespalten und/oder oxidiert. Inzwischen ist aber bekannt, dass unpolare Metall-Kohlenstoff-Bindungen, wie z. B. in $\text{ReO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Me}$, so stabil sein können, dass keine Zersetzung unter oxidativen Katalysebedingungen erfolgt^[19a].

1.4 Zielsetzung der Arbeit

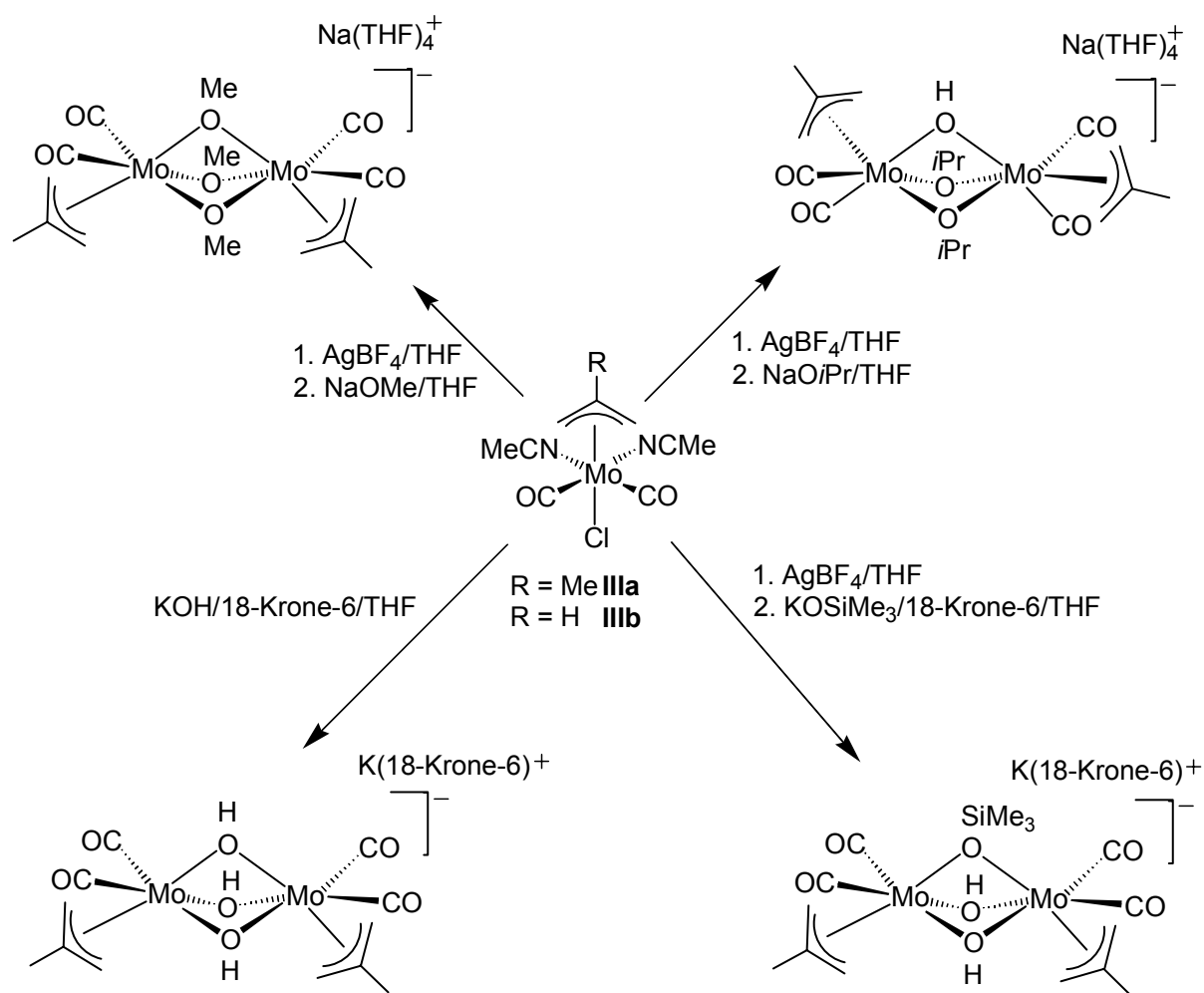
Das Anfang der achtziger Jahre postulierte Intermediat **B** im Mechanismus der katalytischen Propen-Oxidation (Schema 2, in Kap. 1.2) weist eine Allyl-Gruppierung gebunden an einem hochvalenten Molybdän-Zentrum in einer Oxo-Umgebung auf. Bis heute existieren keine Modellkomplexe, die alle diese drei Kriterien erfüllen.

Die Darstellung eines η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexes mit Molybdän in den Oxidationsstufen +V oder +VI ist trotz der schnellen Entwicklung in der hochvalenten Organometallchemie in den letzten Jahren noch nicht gelungen, da sie auch mit großen prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden ist. Diese resultieren aus den unterschiedlichen Bindungseigenschaften von Allyl- und Oxo-Liganden. Allyl-Liganden werden als σ, π -Donor/ π -Akzeptor-Liganden klassifiziert, die demzufolge ein Metall-Zentrum bevorzugen, das Elektronen für die Rückbindung zur Verfügung stellen kann^[76]. Sauerstoff dagegen wird als π -Donor-Ligand bezeichnet, der vorzugsweise an elektronenarme Metallzentren koordiniert^[77]. Es sind nur wenige η^3 -Allyl-Molybdän-Verbindungen mit verbrückenden oder terminalen Sauerstoff-Liganden in der unmittelbaren Koordinationssphäre des Molybdäns-Zentrums bekannt, wobei das Molybdän sich immer in niedrigen Oxidationsstufen befindet^[78].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von Verbindungen mit η^3 -Allyl-Molybdän-Fragmenten, in denen sich das Molybdän-Zentrum in hohen Oxidationsstufen befindet, idealerweise zusätzlich in einer sauerstoffreichen Koordinationssphäre. Die bekannten Synthesestrategien zur Darstellung von Organometalloxiden (Kap. 1.3.2) erwiesen sich im Fall von η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexen als unwirksam, denn mit zunehmender Oxidationsstufe bzw. Zahl der Oxo-Liganden erhöht sich die Tendenz der homolytischen Molybdän-Allyl Bindungsspaltung^[79]. Um dennoch zu hochvalenten Allyl-Molybdän-Verbindungen zu gelangen muss daher die η^3 -Allyl-Molybdän-Bindung stabilisiert werden, z. B. durch eine zusätzliche Verknüpfung über einen Henkel. Diese Strategie sollte im Rahmen dieser Arbeit getestet werden. Zudem sollten lösliche Analoga der bislang bekannten niedervalenten Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindungen hergestellt werden, um ihre Eigenschaften und Reaktionen in Lösung untersuchen zu können.

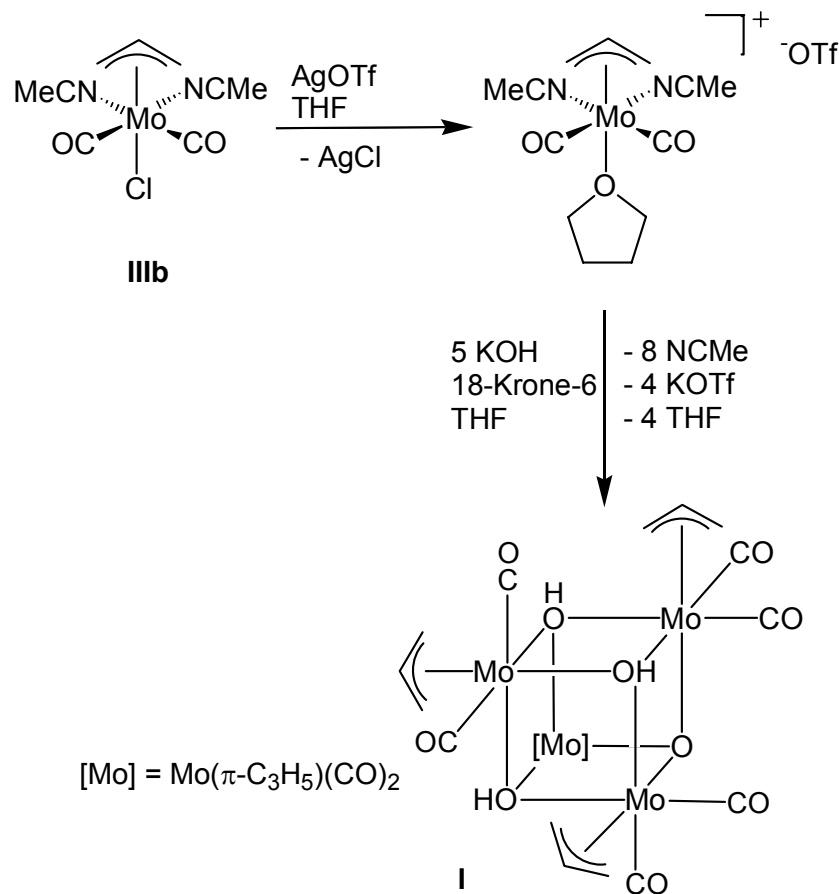
2 Kenntnisstand

Um Zugang zu π -Allyl-Molybdän-Einheiten in sauerstoffreichen Koordinationssphären zu erhalten, wurden zunächst Synthesen für Allyl-Molybdän-*Alkoxid*-Komplexe entwickelt. Die Umsetzung von **IIIa** mit unterschiedlichen Alkoxiden bzw. Hydroxiden wie NaOMe, KOH, Na*i*-Pr und KOSiMe₃ führt zu Alkoxid-verbrückten bzw. Hydroxid-verbrückten Molybdän-Verbindungen (Schema 15)^[79, 80, 81].



Schema 15: Darstellung von Mo(η^3 -RC₃H₄)(CO)₂-Einheiten (mit R = H, Me) in sauerstoffreicher Umgebung^[79, 80, 81].

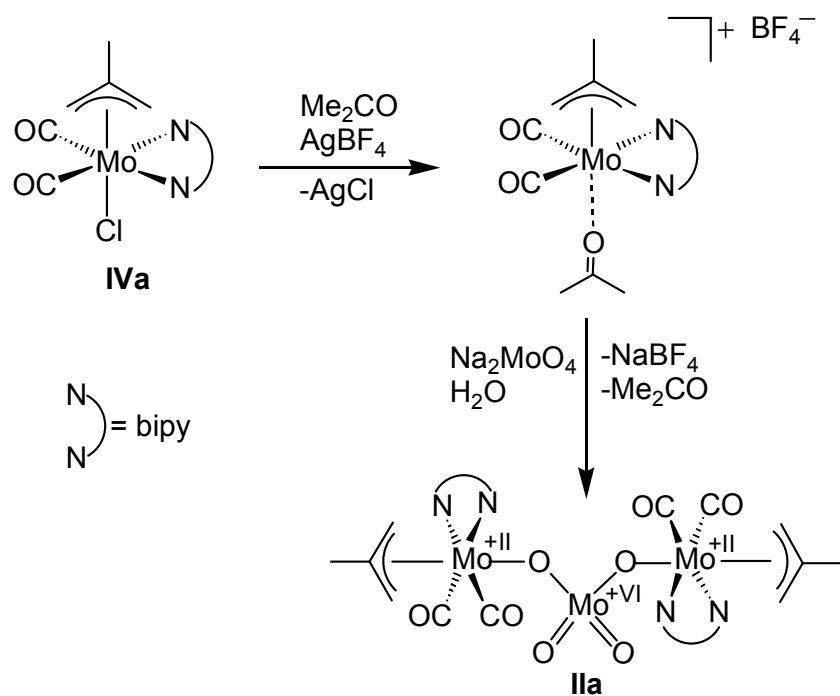
Die konsequente Weiterführung dieser Arbeiten führte zu Verbindung **I** (siehe Kap.1.3), die durch Umsetzung von **IIIb** mit KOH erhalten wurde (Schema 16)^[45].



Schema 16: Darstellung von [K(18-Krone-6)][{Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂}]₄(μ_3 -OH)₃(μ_3 -O)] (**I**)^[45].

Bei der Synthese von naturgetreueren Modellkomplexen wurde folgende Strategie verfolgt: Allyl-Molybdän-Einheiten wurden über Oxo-Liganden an Molybdän(VI)-Zentren gebunden, um so eine Labilisierung der Allyl-Molybdän-Bindungen zu erreichen, die sich nun vergleichsweise leicht, beispielweise durch Erwärmen, homolytisch spalten lassen sollten. Mit diesen Gruppen sollte es damit möglich sein, eine vergleichbare Situation wie in **B** künstlich zu erzeugen.

Der von C. Borgmann synthetisierte Komplex **II** (Schema 17) ist ein Beispiel für eine Verbindung, die Oxobrücken zwischen Allyl-Molybdän-Einheiten und einem Mo(VI)-Zentrum aufweist. Es war 1998 die erste vollständig charakterisierte Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung (siehe Kap. 1.3), die sich leider als unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln erwies, so dass die Lösungschemie (Photolyse, Oxidation, etc.) nicht untersucht werden konnte^[46, 79].



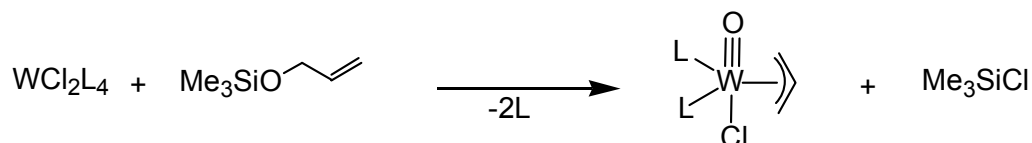
Schema 17: Darstellung von $[\{(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-MoO}_4)]$ (**IIa**)^[46, 79].

Auch das Allyl-Derivat von **II**, $[\{(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-MoO}_4)]$ (**IIb**)^[46, 79], und ein 1,10-Phenanthrolin-Derivat, $[\{(\text{phen})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-MoO}_4)]$ ^[82], sind inzwischen synthetisiert worden.

Tatsächlich erwies sich **II** aber als eine geeignetere Modellverbindung für das Intermediat **B** in Schema 2 im Vergleich zu **I** und setzt als Feststoff beim Erwärmen Allylradikale frei. Diese werden allerdings nicht von den Oxo-Liganden des Molybdän(VI)-Zentrums abgefangen, sondern abstrahieren Wasserstoff-Atome unter Bildung von Propen. Die Konstitution von **II** ist für eine Modellierung von **B** bereits akzeptabel, es bleibt aber ein topologisches Problem: Während die Allyl- und Oxo-Gruppen sich auf der Katalysatoroberfläche im SOHIO-Prozess in direkter Nachbarschaft zueinander befinden, sind sie in **II** sehr weit voneinander entfernt, so dass konkurrierende Reaktionswege an Bedeutung gewinnen. Allerdings können Oxo-Liganden in der Nachbarschaft der Allyl-Liganden durch Erwärmen in Gegenwart von O_2 *in situ* erzeugt werden. Daraus resultiert eine Erhöhung der Oxidationsstufe der Metallzentren. Diese bedingt wiederum in Allyl-Molybdän-Komplexen die radikalische Abspaltung der Allyl-Liganden, so dass Molybdänallylcarbonyl-Komplexe wie **II** prinzipiell als Quellen sowohl für hochvalente Mo-Oxo-Spezies als auch für Allylradikale dienen können. Die Thermolyse von **II** in Gegenwart von O_2 liefert wie gewünscht Allylalkohol, darüber hinaus aber auch

Acrolein, d. h. es werden nicht nur Allylradikale erzeugt und durch Oxogruppen wieder abgefangen: Danach erfolgt eine Reaktion analog zum Schritt **B**→**C** in Schema 2, also eine H-Atom-Abstraktion unter Bildung von Acrolein.

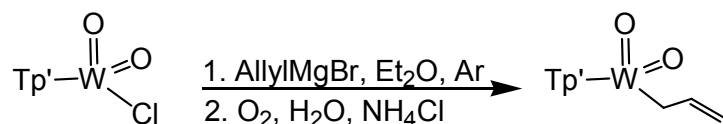
Von dem schwereren Gruppenelement Wolfram sind zwei interessante Allyl-Oxo-Verbindungen bekannt. Im Jahr 1992 gelang es *J. M. Mayer et al.* die erste Allyl-Oxo-Wolfram-Verbindung herzustellen (Schema 18)^[83]:



L = PMe_3 , PMePh_2

Schema 18: Darstellung der ersten Allyl-Oxo-Wolfram-Verbindung^[83].

Die Triebkraft dieser Reaktion scheint in der Bildung der starken $\text{W}=\text{O}$ -Dreifachbindung zu liegen^[84]. Die zweite bekannte Allyl-Oxo-Wolfram-Verbindung wurde 1996 synthetisiert, sie zeigt allerdings „nur“ einen σ -gebundenen Allyl-Liganden (Schema 19)^[85]:



Schema 19: Darstellung einer Oxo-Wolfram-Verbindung mit σ -gebundenem Allyl-Liganden^[85].

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Umsetzung von η^3 -Allyl-Molybdän-Komplexen mit Sauerstoff-Nukleophilen

3.1.1 Derivatisierung der ersten η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung

Wie bereits erwähnt wurde die erste strukturell charakterisierte η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung 1998 von C. Borgmann hergestellt^[46, 79] (Schema 17), und ihre Eigenschaften wurden unter Kap. 2. diskutiert.

Die Darstellung von optimierten Modellen für das katalytisch aktive Fragment der Molybdänoxid-Oberfläche im SOHIO-Verfahren wäre ausgehend von $[\{(bipy)Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2\}_2(\mu_2:\eta^2-MoO_4)]$ (**IIa**) bzw. $[\{(bipy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2\}_2(\mu_2:\eta^2-MoO_4)]$ (**IIb**) vorstellbar, wenn vorher geeignet modifiziert wird.

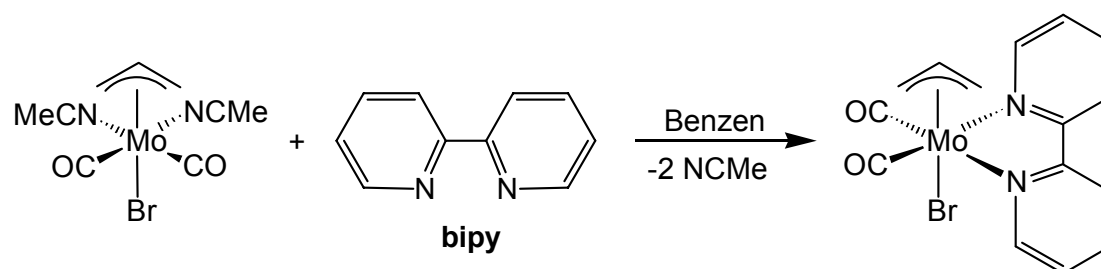
Die Mo(II)-Zentren in **II** könnten zum Beispiel oxidiert werden. Sowohl **IIb** als auch **IIa** sind aber in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Untersuchungen bezüglich der Reaktivität von **II** sind daher nur sehr eingeschränkt möglich. Auch weiterführende Modifizierungen von **II** sind aus diesem Grund sehr schwierig. Als erster Schritt zur Nutzung von **II** in Reaktionen muss somit die Löslichkeit dieser Verbindung verbessert werden.

3.1.1.1 Darstellung geeigneter Edukte zur Derivatisierung von $[\{(bipy)Mo(\pi-Allyl)(CO)_2\}_2(\mu_2:\eta^2-MoO_4)]$ (**II**)

Als eine der Strategien zur Verbesserung der Löslichkeit von **IIb** wurde der Austausch des 2,2'-Bipyridin-Liganden durch andere zweizählige Stickstoff-Liganden gewählt. Arbeiten der Gruppe um F. E. Kühn zeigen, dass in Komplexen wie $WO_2Cl_2(bipy)$ der Austausch des 2,2'-Bipyridin-Liganden durch 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (**dtbpy**) die Löslichkeit des Komplexes entscheidend verbessert. Während $WO_2Cl_2(bipy)$ in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist, ist $WO_2Cl_2(dtbpy)$ in Dichlormethan, Chloroform und THF gut löslich^[86].

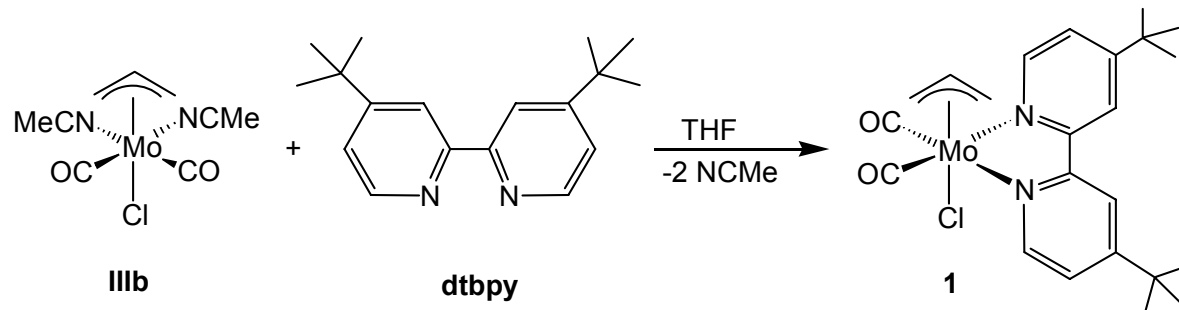
In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde zunächst versucht, die Verbindung $(dtbpy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Cl$ (**1**) herzustellen. Verbindung **1** ist in der Literatur nicht

beschrieben. Die Synthese erfolgte in Analogie zur Synthese von $(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}$ ^[87] (Schema 20) durch Ligandenaustausch von Acetonitril durch **Dtbp**y:



Schema 20: Synthese von $(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}$ ^[87].

Der Komplex $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IIIb**)^[87] wird mit einer äquimolaren Menge **Dtbp**y in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 21), wobei sich die Reaktionslösung sofort von gelb nach rot verfärbt. Das Produkt wird aus einer THF-Lösung mit einem großen Überschuss an Diethylether in einer Ausbeute von 75% ausgefällt (siehe Experimenteller Teil).



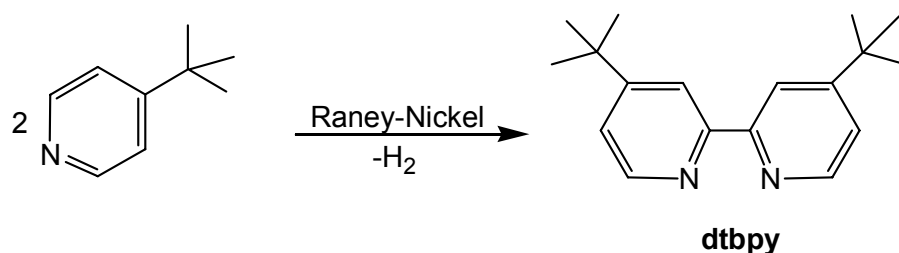
Schema 21: Synthese von **1**.

Die analytischen Daten aus IR-, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie, die nachfolgend in den Kap. 3.1.1.1.1 und Kap. 3.1.1.1.2 ausführlich diskutiert werden, sowie das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse identifizierten das Produkt als den gewünschten neuen Komplex **1**.

Schon bei der Herstellung von **1** als Edukt zur Derivatisierung von **IIb** bestätigte sich **Dtbp**y als löslichkeitsvermittelnder Ligand, denn **1** unterscheidet sich im Löslichkeitsverhalten stark vom 2,2'-Bipyridin-Komplex $(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IVb**): **IVb** ist mäßig löslich in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Nitrobenzen. In apolaren Lösungsmitteln ist er unlöslich^[88]. Sein **Dtbp**y-Derivat **1** dagegen ist gut

löslich in THF, Aceton, Dichlormethan und Chloroform und schlecht löslich in Diethylether.

Komplexe der allgemeinen Form $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}$ (mit $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 , $\text{L} = \text{N-Donor-Liganden}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) sind allgemein gut erforscht. Die Abwesenheit von Berichten über **1** in der Literatur liegt möglicherweise an der komplizierten Synthese von **Dtbpy** gegenüber gut zugänglichen Liganden wie z. B. Acetonitril, 2,2'-Bipyridin oder Pyridin. In dieser Arbeit wurde **Dtbpy** aus 4-*tert*-Butylpyridin durch katalytische C-C-Kopplung an Raney-Nickel synthetisiert^[89] (Schema 22).



Schema 22: Synthese von **Dtbpy**^[89].

3.1.1.1 Strukturdiskussion von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**)

Aus einer Lösung von **1** in Dichlormethan, die vorsichtig mit Diethylether überschichtet worden war, konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 abgebildet:

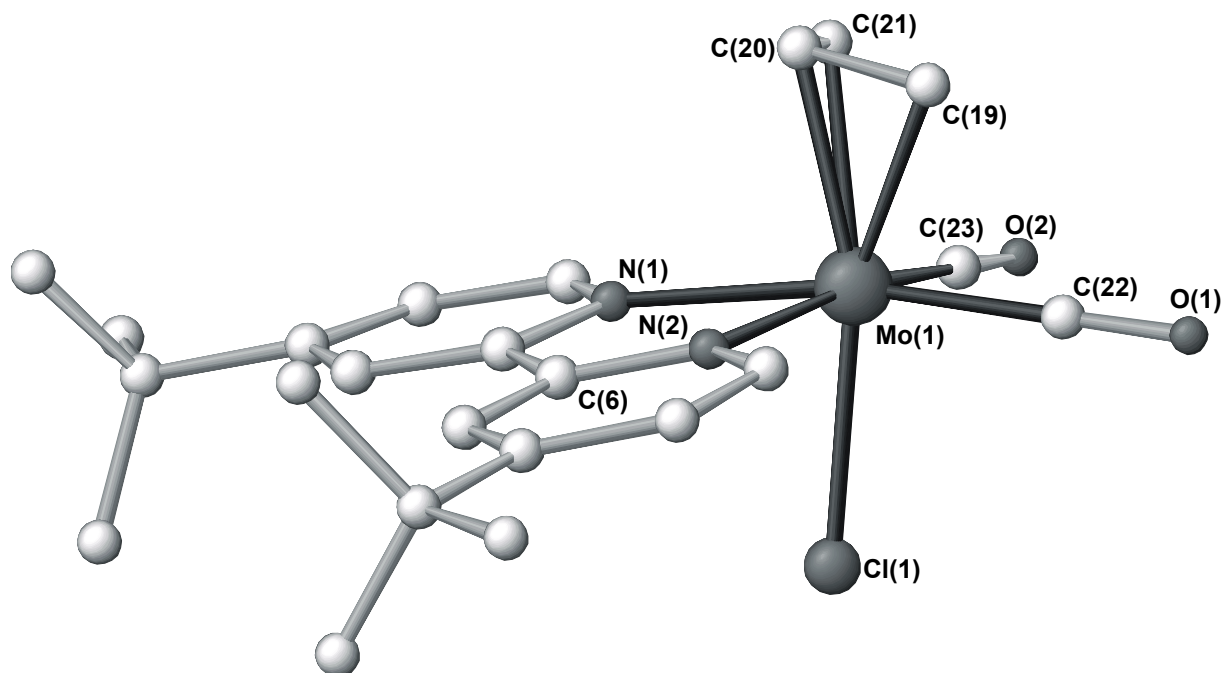


Abbildung 1: Molekülstruktur von **1** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die Kristalle von **1** besitzen eine monokline Elementarzelle ($Z = 16$) in der Raumgruppe $C2/c$. Analog zur Darstellung von $(bipy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Br$ aus $(CH_3CN)_2Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Br$ ^[87] (Schema 20), werden beide Acetonitril-Liganden in **IIIb** durch den **Dtbpv**-Ligand ersetzt. Die Struktur ist verzerrt oktaedrisch, wenn die η^3 -Allyl-Gruppierung als nur eine Koordinationsstelle einnehmend angesehen wird. In den Tabelle 1 und Tabelle 2 sind einige ausgewählte Bindungswinkel und –längen von **1** zusammengefasst.

Bindungswinkel [$^\circ$]^{a)}

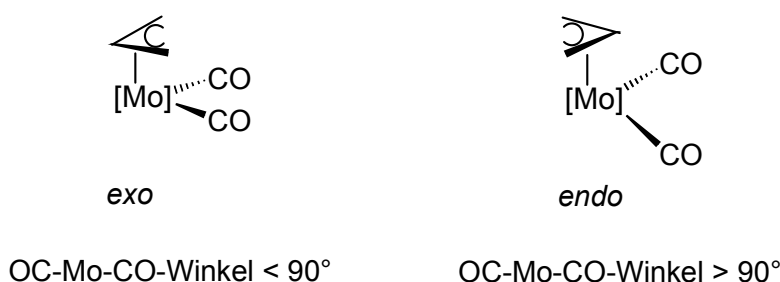
C(22)-Mo(1)-C(23)	81.8(5)	C(20)-Mo(1)-Cl(1)	162.3(3)
N(1)-Mo(1)-N(2)	72.1(3)	C(21)-C(20)-C(19)	115.9(2)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungswinkel von **1**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Mo(1)-C(22)	1.96(2)	Mo(1)-Cl(1)	2.483(3)
Mo(1)-C(23)	1.98(2)	Mo(1)-N(1)	2.233(8)
Mo(1)-C(20)	2.21(2)	Mo(1)-N(2)	2.248(8)
Mo(1)-C(21)	2.32(2)	C(19)-C(20)	1.44(2)
Mo(1)-C(19)	2.33(2)	C(20)-C(21)	1.44(3)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen von **1**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

In der Kristallstruktur von **1** ist eine nicht kristallographische Symmetrieebene vorhanden. Eine der *t*-Bu-Gruppen im **Dtbpy**-Ligand ist fehlgeordnet und die Positionen aller Wasserstoff-Atome sind berechnet worden. Im Allgemeinen sind alle Bindungslängen und -winkel im erwarteten Bereich für Mo(π -Allyl)(CO)₂-Komplexe^[90]. Die Einheit N(1)-Mo(1)-N(2)-C(6) ist, wie erwartet, fast koplanar mit einem Torsionswinkel von nur 5.4°. Die drei C-Atome der Allyl-Gruppe (C(19), C(20) und C(21)) nehmen gegenüber den zwei Carbonyl-Liganden eine *exo*-Konfiguration ein. Dies ist sehr häufig mit einer Stauchung des CO-Mo-CO-Winkels im Vergleich mit den erwarteten 90° verbunden, bei einer *endo*-Konfiguration hingegen ist dieser Winkel gespreizt (Schema 23)^[91]. Dementsprechend ist der Bindungswinkel C(22)-Mo(1)-C(23) in **1** auf 81.8(5)° gestaucht.



Schema 23: *exo*- und *endo*-Isomere der Mo(π -Allyl)(CO)₂-Einheit.

Die *exo*-Konfiguration ist, wie Berechnungen in der Gruppe um M. D. Curtis zeigen, bei den meisten π -Allylkomplexen gegenüber der *endo*-Konfiguration energetisch bevorzugt^[92]. Bei allen Mo(π -Allyl)(CO)₂-Komplexen, wie beispielweise den in Tabelle

3 aufgeführten Verbindungen, wird eine *exo*-Konfiguration der π -Allyl-Gruppe beobachtet.

Verbindung	OC-Mo-CO-Winkel [°]
$[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{BF}_4]^{[79, 80]}$	79.2(3)
$[\text{Na}(\text{THF})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2][(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-OCH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^{[79, 81]}$	77.7(3)
$[(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CH}_3]^{[90a]}$	80.0(3)

Tabelle 3: Korrelation zwischen Konfiguration und OC-Mo-CO-Winkelgröße in $\text{Mo}(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})_2$ -Komplexen.

3.1.1.1.2 Diskussion der analytischen Daten von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**)

Das IR-Spektrum von **1** (Abbildung 2) zeigt zwei sehr intensive Carbonyl-Schwingungsabsorptionen bei $\tilde{\nu} = 1938 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1849 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind vergleichbar mit den CO-Banden der Verbindung **IVb**^[88] ($\tilde{\nu} = 1934 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1845 \text{ cm}^{-1}$, gemessen in Nujol, Komplex **1** wurde als KBr-Preßling gemessen).

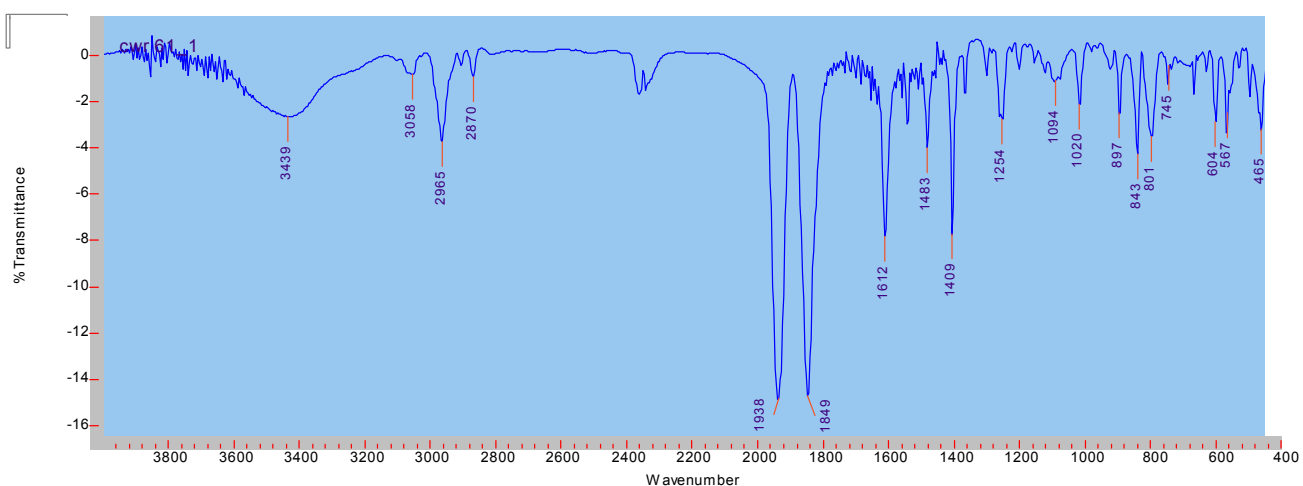


Abbildung 2: IR-Spektrum von **1** (KBr-Preßling).

Im Massenspektrometer ist es mit der FAB-Ionisationsmethode gelungen, ein Signal für **1**⁺ zu detektieren.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** (Abbildung 3) in CDCl_3 bei 30°C zeigt im Bereich zwischen $\delta \sim 7 - 9$ mehrere Signale für die Wasserstoff-Atome der monosubstituierten Pyridin-Ringe im **Dtbpy**.

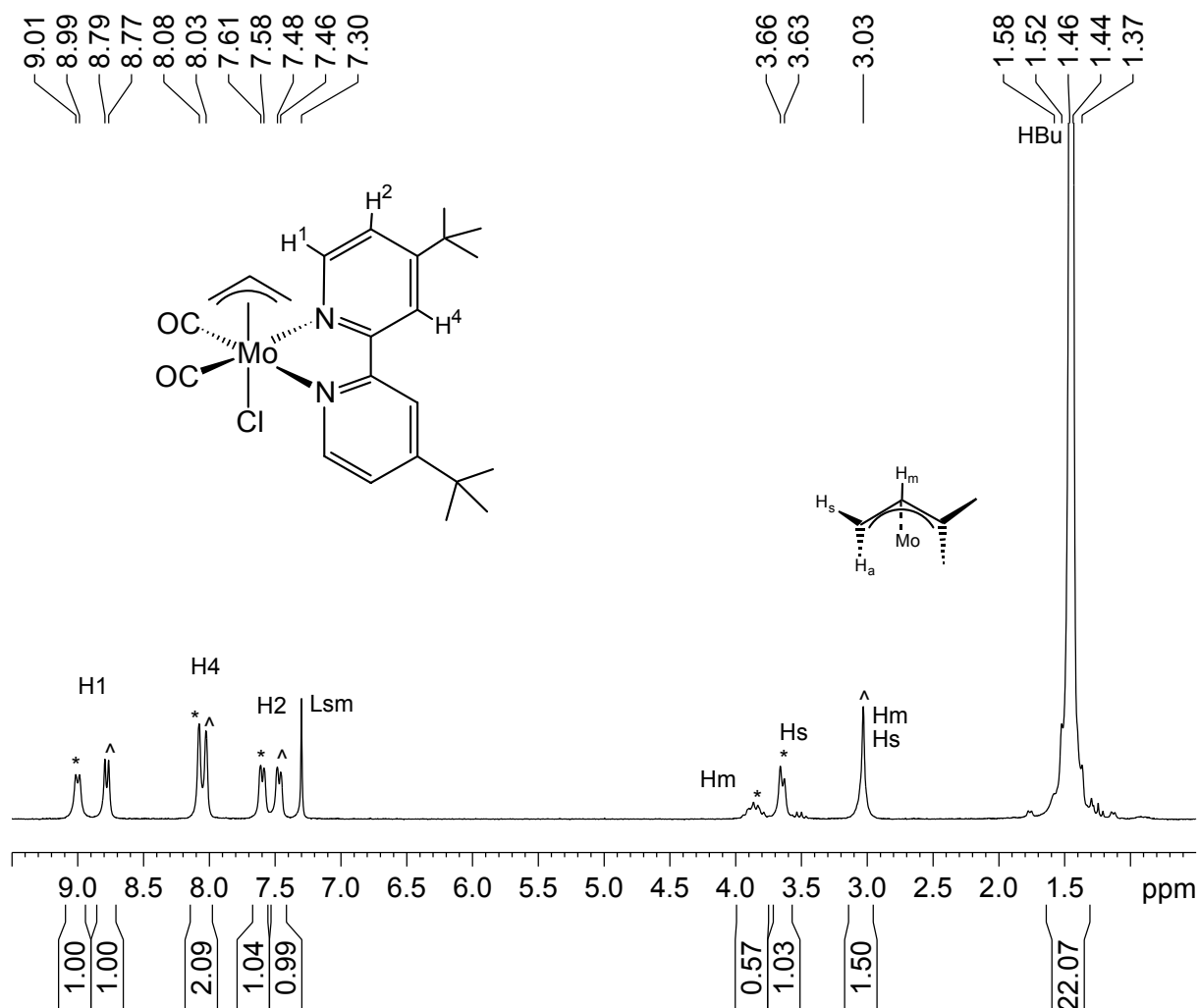


Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **1** in CDCl_3 bei 30°C . Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit * bzw. ^ bezeichnet worden sind.

Aufgrund eines ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrums (Abbildung 4) können diese Signale in zwei unterschiedliche Signalsätze unterschieden werden, und diese werden daher in Abbildung 3 mit “*” und “^” bezeichnet. Das Dublett bei $\delta = 9.00$ (H^{1*}), das Dublett bei $\delta = 7.59$ (H^{2*}) und das Singulett bei $\delta = 8.07$ (H^{4*}) werden dem einen Signalsatz zugeordnet, das Dublett bei $\delta = 8.78$ ($H^{1^}$), das Dublett bei $\delta = 7.47$ ($H^{2^}$) und das Singulett bei $\delta = 8.02$ ($H^{4^}$) dem zweiten Signalsatz.

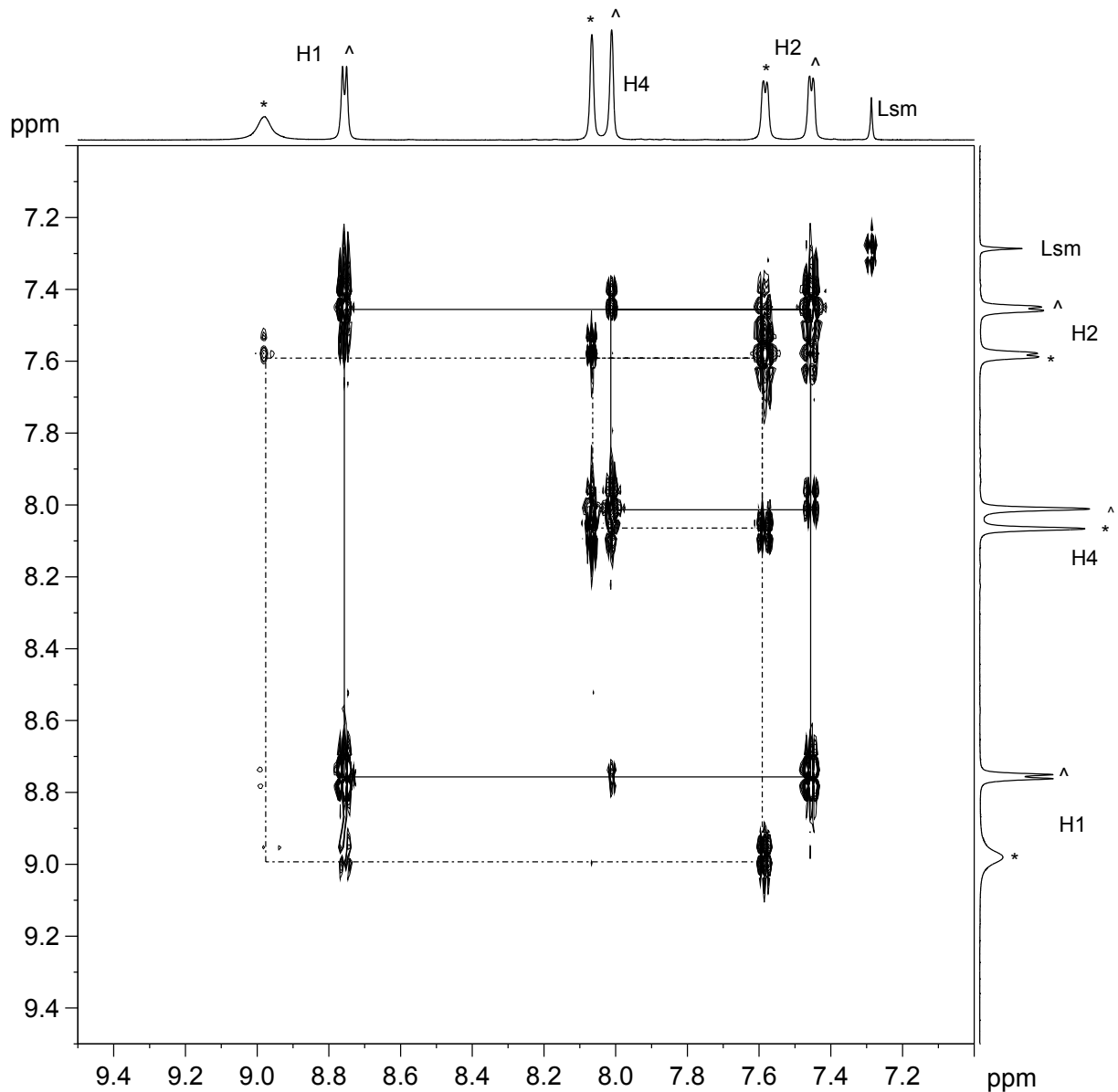


Abbildung 4: ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrum (500.13 MHz) von **1** in CDCl_3 bei 30°C . Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit * bzw. ^ bezeichnet wurden.

Wenn, wie im Fall von **1** bei 30°C , zwei Verbindungen nebeneinander in Lösung beobachtet werden können, spricht dies für eine langsame Umwandlung auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur. Um dieses dynamische Verhalten näher zu untersuchen wurden Hoch- und Tief-Temperatur- ^1H -NMR-Spektrenreihen sowohl in CDCl_3 (Abbildung 5) als auch in CD_2Cl_2 (Spektrenanhang) gemessen.

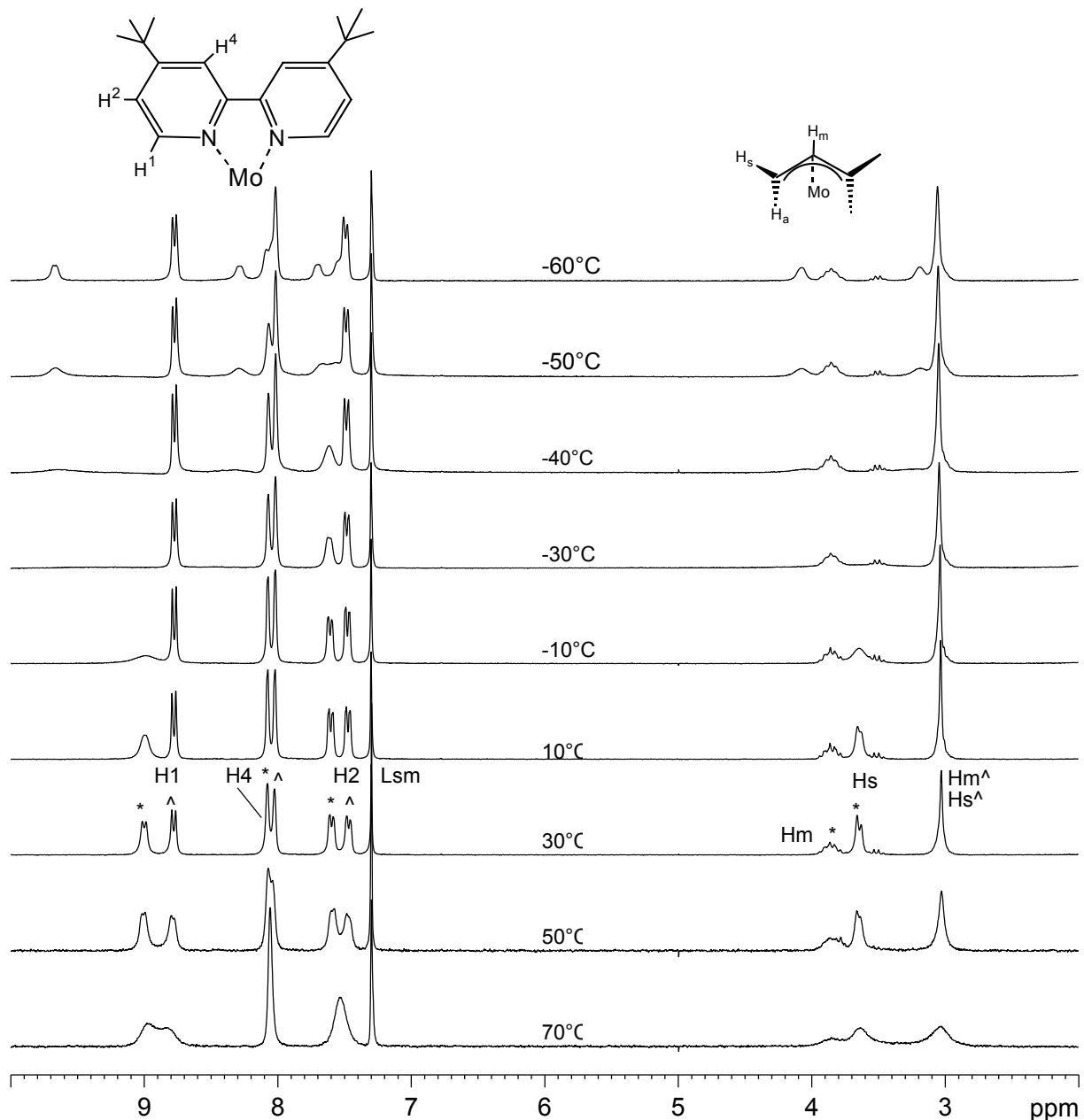


Abbildung 5: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie (200.13 MHz) von **1** in CDCl_3 . Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit * bzw. ^ bezeichnet worden sind.

Aufgrund der Unübersichtlichkeit des Spektrums im Bereich um $\delta \sim 1$ bis 4 wird zunächst zur Klärung der Dynamik nur der Bereich um $\delta \sim 7$ bis 9 mit den Signalen der Wasserstoff-Atome von **Dtbp**y näher betrachtet. Der Signalsatz “*”, wird mit sinkender Temperatur breiter und verliert an Intensität. Der Signalsatz “^” bleibt unverändert. Bei -30°C ist das Signal, das H^{1*} ($\delta = 9.00$) entspricht, nicht mehr sichtbar, auch die anderen beginnen in der Basislinie zu verschwinden.

Bei -60°C (Abbildung 6) werden für jedes „verschwendene“ Signal (H^{1*} , H^{4*} und H^{2*}), je zwei neue Signale symmetrisch um die ursprünglichen Signalpositionen

beobachtet ($2 \times H^{1\#}$, $2 \times H^{4\#}$ und $2 \times H^{2\#}$): Das Signal bei $\delta = 9.00$ (H^{1*}) hat sich in zwei neue Signale bei $\delta = 9.67$ und $\delta = 8.28$ ($H^{1\#}$) aufgespalten. Allerdings werden diese neue Signale teilweise überlagert. Das Signal bei $\delta = 8.02$ ($H^{4\wedge}$) überlagert beide Signale für die $H^{4\#}$ -Atome. Eines von den beiden ist bei $\delta = 8.08$ noch als Schulter von den $H^{4\wedge}$ -Signal erkennbar, das zweite ist nur anhand des Integralverhältnisses des $H^{4\wedge}$ -Signals erkennbar. So kann auch zum einen $H^{2\#}$ als Teil von $H^{2\wedge}$ ($\delta = 7.47$) identifiziert werden, zum anderen ist es getrennt von $H^{2\wedge}$ bei $\delta = 7.70$ sichtbar.

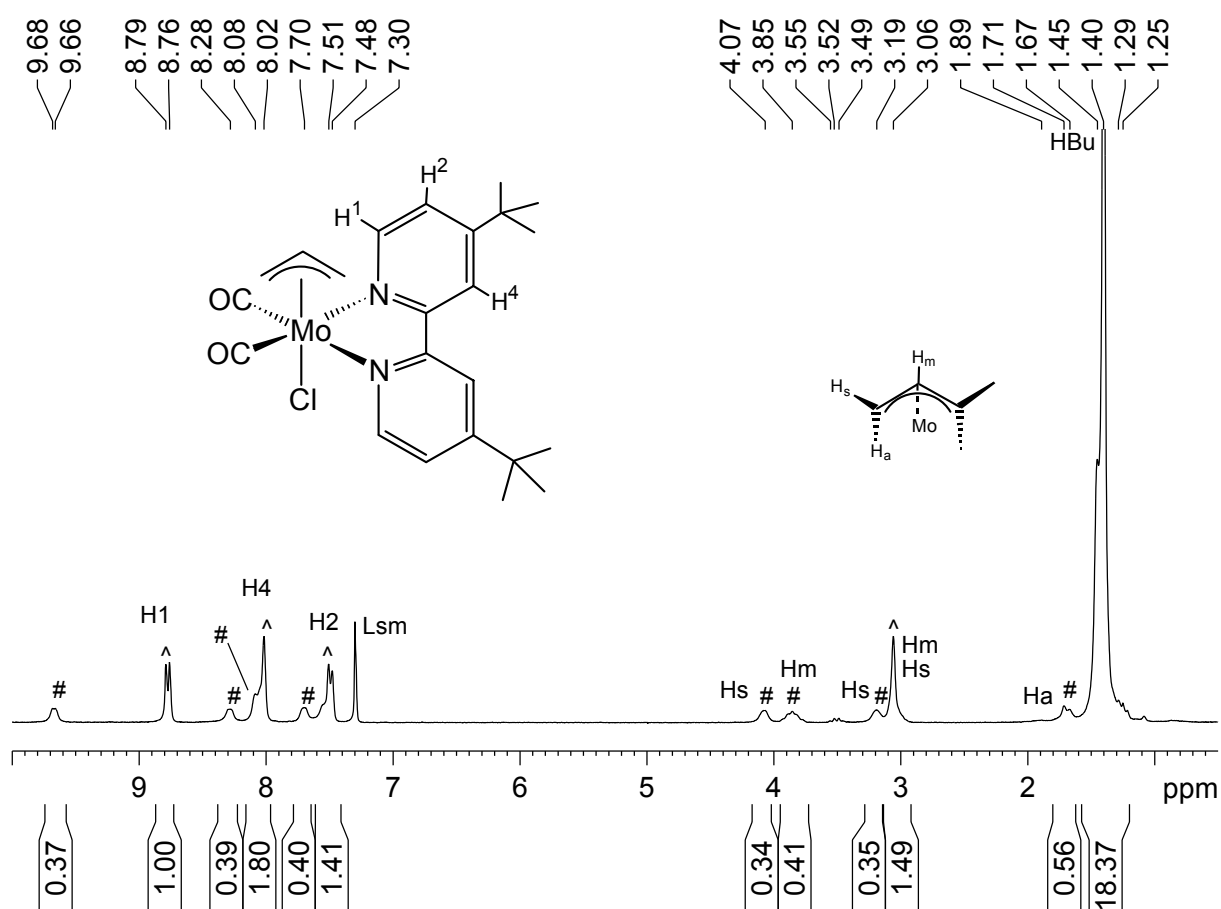


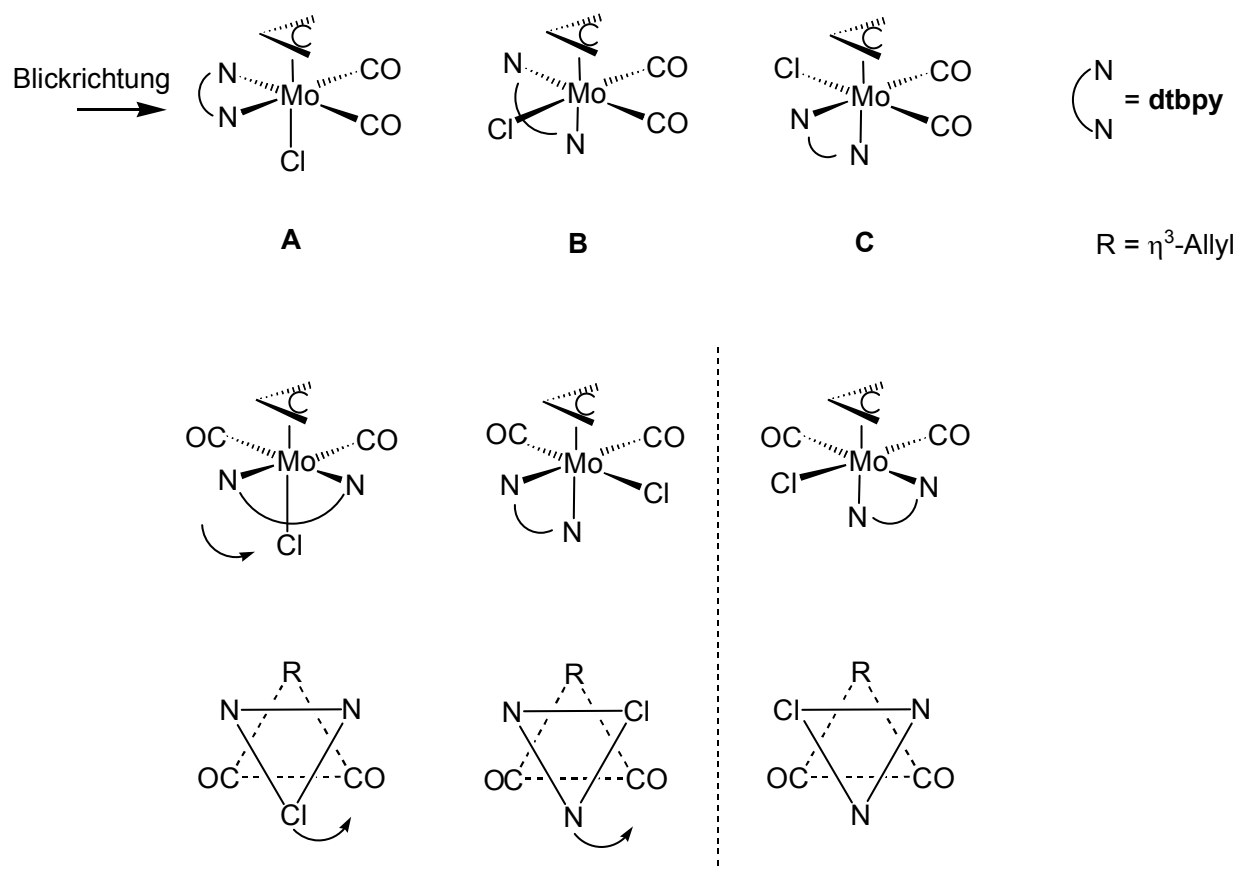
Abbildung 6: ¹H-NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **1** in CDCl₃ bei -60°C. Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit # bzw. ^ bezeichnet worden sind.

Aus den ursprünglichen Signalsatz “ * “ mit drei Signalen, ist nun ein Signalsatz “ # “ mit sechs Signalen geworden, wobei davon auszugehen ist, dass die “ * “-Signale die mittleren Signale zweier “ # “-Signale sind.

Dieses dynamische Verhalten von **1** kann durch eine trigonale *twist*-Umlagerung erklärt werden. Diese Art Umlagerung ist von *J. W. Faller et al.* für Komplexe von Typ (diphos)Mo(η³-Allyl)(CO)₂X (X = Halogen) ausführlich untersucht und beschrieben

worden^[93]. Auch bei Allyl-Molybdän-Alkoxid, -Hydroxid und -Oxid-Verbindungen wie $[\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-O}i\text{-Pr})_2(\mu\text{-OH})][\text{Na}(\text{THF})_4]$ ^[79, 81] und $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{K}(18\text{-Krone-6})]$ ^[45] wird diese Art der Umlagerung beobachtet.

Die trigonale *twist*-Umlagerung ist eine Verdrehung zweier Oktaeder-Dreiecke gegeneinander, wodurch die Dynamik von **1** in Lösung erklärt werden kann (Schema 24).



Schema 24: Trigonale *twist*-Umlagerung bei **1**.

Von den drei möglichen Isomeren von **1** (**A-C** in Schema 24) enthält nur **A** eine Spiegelebene. Struktur **A** entspricht auch der Struktur von **1** im Festkörper, wie in Abbildung 1 (siehe S. 25) gezeigt. Alle “ \wedge “-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden somit dem stabileren, symmetrischen Isomer **A** zugeordnet. Durch Verdrehung der Oktaeder-Dreiecke um 120° , wie in Schema 24 gezeigt, wird die Spiegelebene in **A** aufgehoben. Es entstehen – je nachdem, in welcher Richtung man dreht - zwei unsymmetrische Verbindungen **B** und **C**, die zueinander enantiomer sind und daher identische NMR-Spektren zeigen. Durch trigonale *twist*-Umlagerung werden **B** und **C**

bei 30°C schnell ineinander überführt, so dass jedes der Protonen auf der NMR-Zeitskala eine gemittelte Umgebung erfährt. Dadurch wird eine gemittelte pseudosymmetrische Struktur im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet (Signalsatz " * "). Somit sind dann bei 30°C im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3) zwei „symmetrische“ Signalsätze, " * " und " ^ ", sichtbar. Bei -60°C ist die trigonale *twist*-Umlagerung auf der NMR-Zeitskala ausgefroren, d. h. es wird *ein* unsymmetrischer Signalsatz " # " statt des pseudosymmetrischen Signalsatzes " * " sichtbar. Bei -60°C wird so neben Isomer **A** (Signalsatz " ^ ") nur *ein* unsymmetrischer Signalsatz, die " # "-Signale, beobachtet, die gleichzeitig Isomer **B** und ihren enantiomeren Isomer **C** entsprechen!!

Der restliche Bereich des Spektrums ist bezüglich der Strukturermittlung von **1** nicht so aussagekräftig. Die Wasserstoff-Atome der *t*-Butyl-Gruppen in **Dtbp**y sind durch Rotation äquivalent. Da diese Gruppen in allen Fällen eine ähnliche Umgebung besitzen, liegen ihre Signale dicht nebeneinander. Bei $\delta = 1.46$ (H_{t-Bu}) (in Abbildung 3) entsteht somit ein sehr intensives Pseudodublett für die H-Atome der zwei *t*-Butyl-Gruppen aller Isomere.

Werden die in CDCl_3 und in CD_2Cl_2 gemessenen ^1H -NMR-Spektren miteinander verglichen (Abbildung 3 und Abbildung 7), so wird beobachtet, dass in CDCl_3 das Signal der *t*-Butyl-Gruppen die Signale für die H_{anti} -Atome der Allyl-Gruppe zumindest von **A** und aller Wahrscheinlichkeit nach auch dasjenige von **B** und **C** (Signal H_a^*) überlagert.

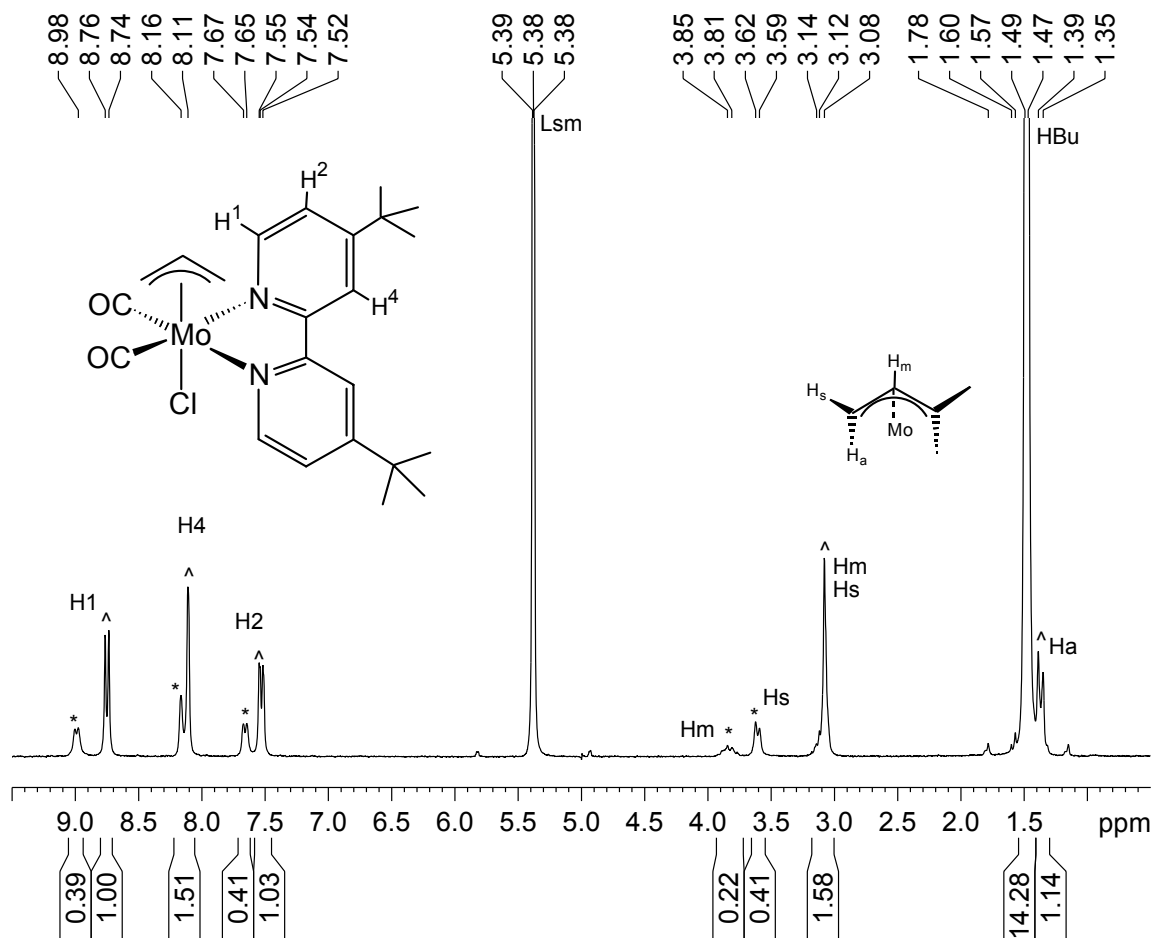


Abbildung 7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.13 MHz) von **1** in CD_2Cl_2 bei 30°C . Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit * bzw. ^ bezeichnet worden sind.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 (Abbildung 7) kann ein für H_{anti} -Atome typisches Dublett bei $\delta = 1.36$ (H_a^{\wedge}) beobachtet werden. Das Dublett für H_a^* bleibt unaufgelöst. Im $^1\text{H-}^1\text{H-DQF-COSY}$ -Spektrum wird aufgrund der Kopplungen zwischen den Signalen im Bereich um $\delta \sim 1 - 4$ sichtbar, dass die unterschiedlichen Signale für die Wasserstoff-Atome in der Allyl-Gruppe sich zudem gegenseitig überlagern.

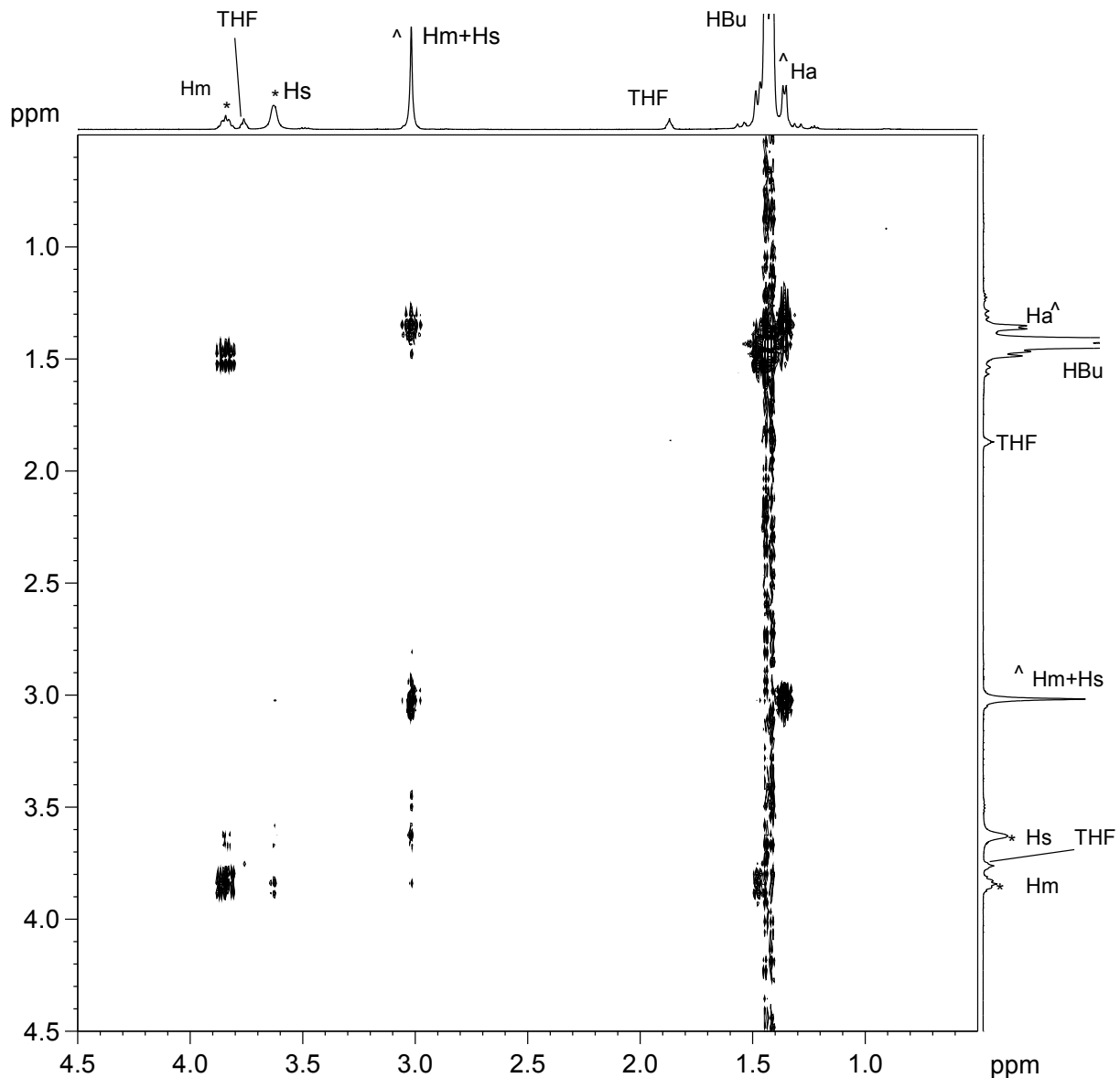


Abbildung 8: ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrum (500.13 MHz) von **1** in CDCl_3 bei 30°C . Im Spektrum sind zwei Signalsätze für **1** vorhanden, die mit * bzw. ^ bezeichnet worden sind.

So besteht das breite Signal bei $\delta = 3.03$ ($H_{m,s}^{\wedge}$ in Abbildung 3) aus den Signalen der H_{meso} - und H_{syn} -Atome der Allyl-Gruppe von **A**. All diese Faktoren erschweren die genaue Zuordnung der Signale in diesem Bereich des Spektrums. Im ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrum zeigt sich jedoch auch das bislang fehlende Signal von H_a^* : Es ist im Fuß des H_{tBu} -Signals zu erkennen und zeigt ein Cross-Peak mit H_m^* . Die H^* -Signale der Allyl-Gruppe zeigen beim Abkühlen das gleiche Verhalten wie die H^* -Signale des **dtbpy**-Liganden, was konsistent mit der obigen Interpretation ist.

Die Verhältnisse zwischen den beiden im ^1H -NMR-Spektrum bei 30°C sichtbaren Signalsätzen für **A** bzw. **B/C** ändern sich, möglicherweise aufgrund der

Polaritätsunterschiede^[94] zwischen den Isomeren, wenn das Lösungsmittel wechselt. Aus dem Verhältnis der Integrale der Signale wird in CD₂Cl₂ eine Zusammensetzung von 1 : 2 (**B** + **C** zu **A**) ermittelt. In CDCl₃ liegen die Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 vor.

In Tabelle 4 werden alle ¹H-NMR-Daten für **1** in einer Tabelle zusammengefasst, um die Zuordnung der Signale zu dem verschiedenen Isomeren von **1** übersichtlich zu zeigen.

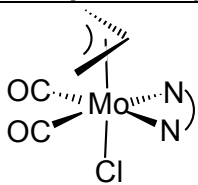
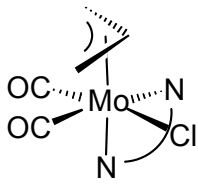
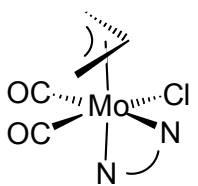
Temperatur (°C)		30	-60
 <p>A</p>	H _{t-Bu}	1.44 (s)	1.44 (s)
	H _a	1.36 (d), ³ J _{H-H} = 6.53 Hz §	Durch H _{t-Bu} überlagert
	H _m	3.03 (br)	3.03 (br)
	H _s	3.03 (br)	3.03 (br)
	H ²	7.47 (d), ³ J _{H-H} = 5.00 Hz	7.47 (d), ³ J _{H-H} = 5.00 Hz
	H ⁴	8.02 (s)	8.02 (s)
	H ¹	8.78 (d), ³ J _{H-H} = 5.80 Hz	8.78 (d), ³ J _{H-H} = 5.80 Hz
 <p>B</p>	H _{t-Bu}	1.46 (s)	1.46 (br)
	H _a	1.48 (d) ³ J _{H-H} = 9.70 Hz §	Durch H _{t-Bu} überlagert 1.68 (br), ³ J _{H-H} = 9.22 Hz
	H _m	3.83 (m)	3.83 (m)
	H _s	3.65 (d), ³ J _{H-H} = 6.49 Hz	3.19 (br) 4.08 (br)
	H ²	7.59 (d), ³ J _{H-H} = 5.00 Hz	7.70 (br) 7.55 (sh)
	H ⁴	8.07 (s)	8.08 (br) 8.04 (sh)
	H ¹	9.00 (d), ³ J _{H-H} = 5.40 Hz	8.28 (br) 9.67 (br), ³ J _{H-H} = 3.41 Hz
 <p>C</p>			

Tabelle 4: ¹H-NMR-Daten (200.13 MHz, §-Verschiebungen bei 500.13 MHz gemessen) der Isomere **A**, **B** und **C** von Verbindung **1** in CDCl₃.

Aus den erhaltenen NMR-Daten ist nicht ersichtlich ob **A** zusätzlich zu der beschriebenen trigonalen *twist*-Umlagerung die zu **B** und **C** führt, auch eine Rotation der Allyl-Gruppe (*endo/exo*-Isomerie) zeigt. Die Untersuchungen von *J. W. Faller et al.* für Komplexe vom Typ (diphos)Mo(η³-Allyl)(CO)₂X (X = Halogen)^[93] zeigen keine *endo/exo*-Isomerie für solche Komplexe. Die Bipy- und Phen-Derivate von **1** sind meistens zu unlöslich, um ausführliche NMR-Untersuchungen zu erlauben^[87, 88, 95, 96]. Eine Rotation der Allyl-Gruppe ist für Komplexe vom Typ [(bipy)Mo(η³-C₃H₅)(CO)₂L]⁺

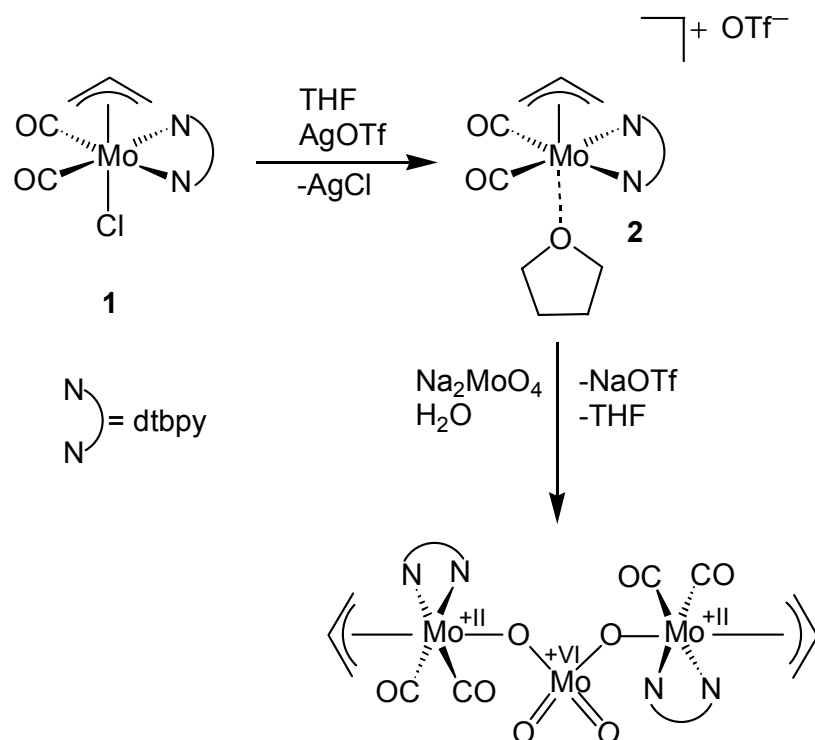
(mit L = N-Donor) als Erklärung für einen zweiten Satz von Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur benutzt worden^[96, 97]. Die Beobachtungen, die bei der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von **1** gemacht wurden, sind aber nur durch eine zweite trigonale *twist*-Umlagerung plausibel zu erklären. Eine Rotation der Allyl-Gruppe in **1** erscheint aus diesem Grund unwahrscheinlich.

Über das dynamische Verhalten des $\text{Mo}(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})_2$ -Fragmentes in den unterschiedlichsten Komplexen ist ausführlich in der Literatur berichtet worden. Neutrale $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L}_2)\text{X}]$ -Komplexe (mit L_2 = zweizähniger N-Donor Ligand, X = einzähniger anionischer Ligand) sind bisher aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht eingehend untersucht worden. Die Einführung von *t*-Butyl-Gruppen im Bipy-Ligand bewirkte eine deutliche Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens von **1**. Dadurch ist eine detaillierte Untersuchung des dynamischen Verhaltens des $\text{Mo}(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})_2$ -Fragmentes durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich geworden. Die nun erhaltenen Ergebnisse, d. h. zwei Signalsätze für **1** bei Raumtemperatur und drei Signalsätze für **1** bei niedrigen Temperaturen wurden auch schon für manche kationische $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L}_2)\text{L}]^+$ -Komplexe beobachtet. Die in der Literatur beschriebene Interpretation dieser Ergebnisse ist allerdings mit den Beobachtungen bei der Durchführung temperaturabhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht konsistent. Durch diese Messungen sind wichtige Informationen über die Dynamik solcher Verbindungen erhalten worden und erlauben so eine neue Interpretation der Ergebnisse, auch für in der Vergangenheit berichtete Untersuchungen von Komplexen, die ein $\text{Mo}(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})_2$ -Fragment enthalten.

3.1.1.2 Umsetzung von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**) mit Molybdat-Verbindungen als Sauerstoff-Nukleophile

3.1.1.2.1 Umsetzung mit Alkalimolybdat-Salzen

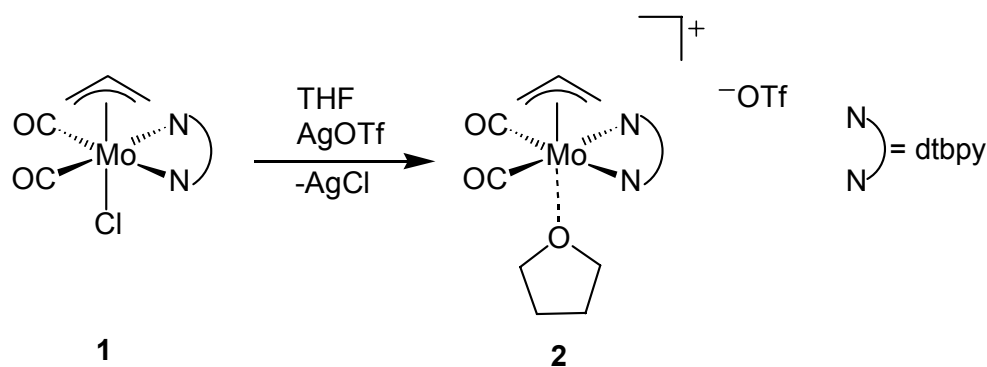
Mit der erfolgreichen Synthese von Verbindung **1** ist ein erster Schritt auf dem Weg zur Bildung von $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{:}\eta^2\text{-MoO}_4)]$, dem **Dtbpy**-Derivat von $[\{(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{:}\eta^2\text{-MoO}_4)]$ (**IIb**) gemacht (Schema 25).



Schema 25: Geplante Synthese von $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-MoO}_4)]$.

Die weitere Umsetzung von **1** mit Molybdat-Verbindungen ist aufgrund des günstigeren Lösungsverhaltes nicht mehr auf Aceton als Lösungsmittel beschränkt, wie es bei der Reaktion von **IVa** mit Na_2MoO_4 zu **IIa** (Schema 17) der Fall war. Wie dort muss jedoch auch zur Umsetzung von **1** mit Molybdat-Verbindungen zunächst die Reaktivität des Metall-Zentrums gegenüber Sauerstoff-Nucleophilen erhöht werden. Dies kann durch den Ersatz des Chlorid-Liganden durch einen sehr labilen und leicht austauschbaren Liganden, z. B. ein Solvenz-Molekül, erreicht werden. Unter diesen Bedingungen sollte der Angriff von Nucleophilen am Molybdän-Zentrum stattfinden. Diese Vorgehensweise führte sowohl C. Borgmann^[46, 79, 80, 81] als auch B. J. Brisdon *et al.* bei der Umsetzung von $[(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{CO})]^+$ mit Carboxylaten zu $(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\eta^1\text{-O}_2\text{CR})$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$)^[98] zum Erfolg.

Zu diesem Zweck wurde aus Verbindung **1** vor der Umsetzung mit Sauerstoff-Nucleophilen zunächst der Chlorid-Ligand in einer salzmetathetischen Reaktion durch ein Solvenz-Molekül ersetzt. Die Erfahrungen innerhalb der Arbeitsgruppe zeigen, dass Silbertriflat (AgOTf , mit $\text{OTf} = \text{SO}_3\text{CF}_3^-$) hierzu als Reagenz am besten geeignet ist. In THF als Lösungsmittel wurde **1** daher mit AgOTf umgesetzt, wobei unlösliches AgCl gebildet wurde (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{OTf}]$ (**2**).

Verbindung **2** wurde immer *in situ* hergestellt und nach einer Filtration zur Entfernung des entstandenen AgCl direkt mit der Molybdat-Verbindung umgesetzt.

Die Reaktivität von Na_2MoO_4 ist unter diesen Bedingungen wegen der geringen Löslichkeit im Lösungsmittel (in diesen Fall THF) begrenzt und sollte daher zunächst durch Zugabe von desoxygeniertem Wasser verbessert werden. Es stellte sich heraus, dass hierbei dunkelrotes Produkt gebildet wird - **1** ist ockerfarbenen. Kristallisationsversuche lieferten Kristalle, deren Untersuchung mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse keine Gewissheit im Hinblick auf Konstitution und Struktur lieferte. Aufgrund der hohen Symmetrie der Elementarzelle (kubisch) war es nicht möglich, das Beugungsmuster der Röntgenstrahlen in der Elementarzelle mathematisch zu deuten. Auch mit Hilfe anderer analytischer Methoden konnte die Bildung von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{:}\eta^2\text{-MoO}_4)$ nicht eindeutig nachgewiesen werden. Zweifel an diese Konstitution lässt vor allem das IR-Spektrum aufkommen, welches nicht die erwarteten intensiven Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} \sim 838 \text{ cm}^{-1}$ zeigt, die durch Mo-O-Einfachbindungen bzw. Mo=O-Doppelbindungen von Molybdat verursacht werden. Der Einsatz von Aceton als Lösungsmittel, der bei der Umsetzung mit **1b** zwingend war, lieferte ebenfalls keine neuen Erkenntnisse.

Zur Umsetzung mit K_2MoO_4 an Stelle von Na_2MoO_4 wird zunächst K_2MoO_4 mit 18-Krone-6 als Löslichkeitsvermittler in THF vorgelegt und anschließend mit **2** umgesetzt. Eine in großen Mengen ausgefallene hellbraune Verbindung erwies sich als K_2MoO_4 (nachgewiesen durch IR-Spektroskopie). Um die Löslichkeit von K_2MoO_4 in der Reaktionslösung zu erhöhen, wurde daher zusätzlich desoxygeniertes Wasser zugegeben (siehe Experimenteller Teil). Aus einer mit PE (40/60) überschichteten THF-Lösung des Rohproduktes konnten Kristalle erhalten werden, die für eine

Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, und das Ergebnis diese Analyse ist in Abbildung 9 gezeigt (vgl. auch Schema 27).

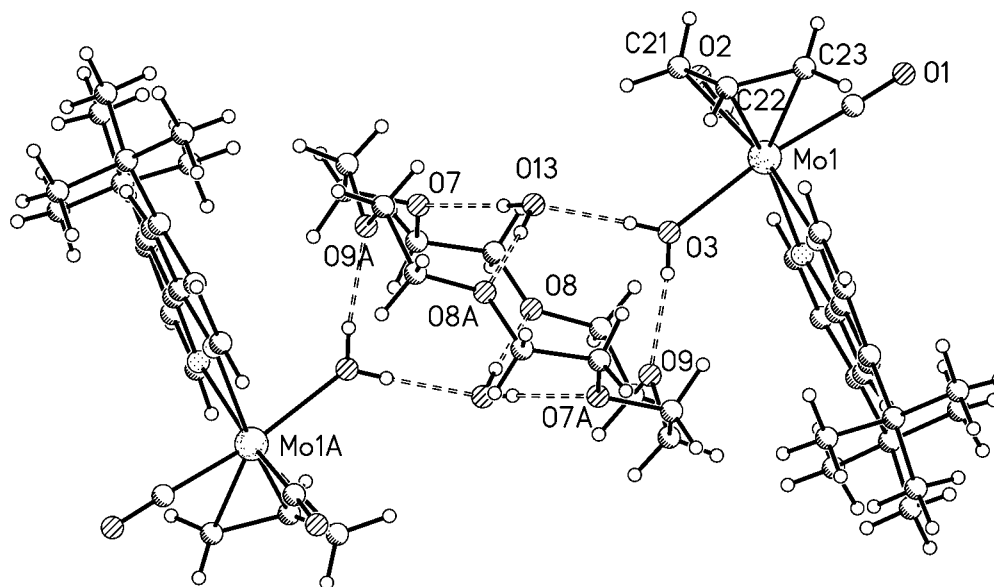
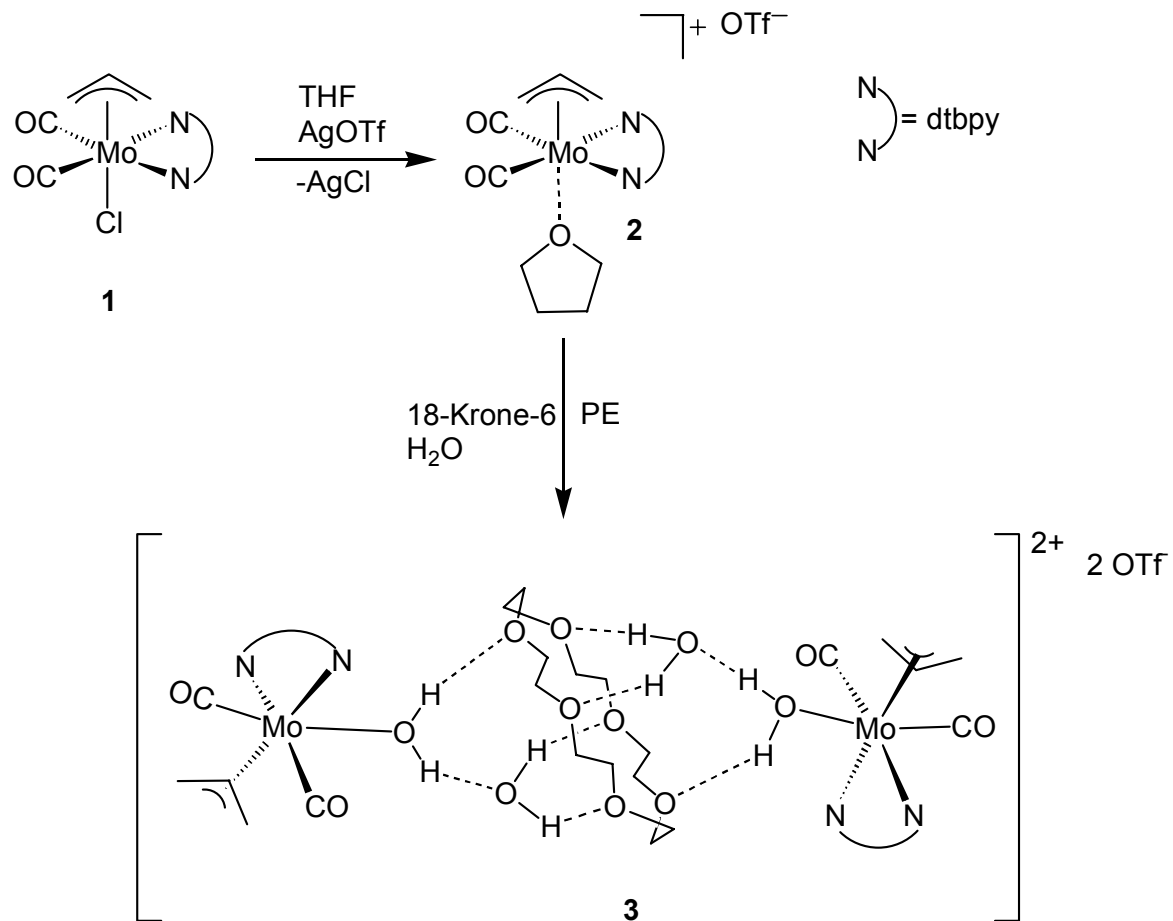


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{18\text{-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}][\text{OTf}]_2$ (**3**) (die Triflat-Anionen sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Es zeigte sich, dass der labile THF-Ligand in **2** nicht wie erhofft durch ein MoO_4^{2-} -Ion sondern durch ein Molekül Wasser ersetzt wurde. Zwei der resultierende $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Kationen bilden eine Art Klammer für ein Kronenether-Molekül, das zusammen mit zwei weiteren Wasser-Molekülen in ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken-Bindungen verstrickt ist. Es entsteht so die Verbindung $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{18\text{-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}][\text{OTf}]_2$ (**3**). K_2MoO_4 ist also nicht an der Bildung von **3** beteiligt (Schema 27).



Schema 27: Synthese von $\left[\left(\text{dtbpy} \right) \text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O}) \right]_2 \left[\text{18-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2 \right] \left[\text{OTf} \right]_2$ (**3**).

Das $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexfragment enthält eine für die Organometallchemie von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen ungewöhnliche Kombination eines *harten* Liganden (Wasser) mit *weichen* Liganden (Allyl- und Carbonyl-Gruppen). So wie auch im verwandten Komplex $\left[(\text{phen})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O}) \right] \left[\text{BAR}'_4 \right]$ (mit $\text{Ar}' = 3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}$) ist die Bildung von Wasserstoff-Brücken entscheidend. Der $\left[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O}) \right] \left[\text{OTf} \right]$ -Komplex kristallisiert nur in Form von **3** zusammen mit weiterem Wasser und Kronenether-Molekülen. Von $\left[(\text{phen})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O}) \right] \left[\text{BAR}'_4 \right]$ wird berichtet, dass in kristalliner Form der Wasser-Ligand mit den Sauerstoff-Atomen zweier Ether-Moleküle Wasserstoff-Brücken bildet. Die Kristalle sind dementsprechend durch den Verlust des Lösungsmittels bei Raumtemperatur sehr instabil^[99].

3.1.1.2.1.1 Eigenschaften von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{\text{18-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}][\text{OTf}]_2$ (**3**)

Die Kristalle von **3** besitzen eine triklone Elementarzelle ($Z = 2$) in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** zusammengefasst.

Bindungslängen [\AA] ^{a)}			
Mo(1)-CO(1)	1.957(2)	Mo(1)-N(2)	2.210(2)
Mo(1)-CO(2)	1.971(2)	C(21)-C(22)	1.389(3)
Mo(1)-C(21)	2.328(3)	C(22)-C(23)	1.448(3)
Mo(1)-C(22)	2.190(2)	O(3)-O(13)	2.61(2)
Mo(1)-C(23)	2.303(3)	O(3)-O(9)	2.70(2)
Mo(1)-O(3)	2.220(2)	O(13)-O(7)	2.85(2)
Mo(1)-N(1)	2.270(2)	O(13)-O(8A)	2.84(2)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen von **3**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Bindungswinkel [$^\circ$] ^{a)}			
O(1)C-Mo(1)-CO(2)	79.92(9)	C(22)-Mo(1)-O(3)	88.11(7)
N(2)-Mo(1)-N(1)	72.26(5)	C(21)-C(22)-C(23)	116.2(2)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel von **3**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Im Festkörper werden jeweils zwei $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ -Kationen paarweise zentrosymmetrisch angeordnet, wobei die an das Molybdän-gebundenen Wasser-Liganden jeweils zwei Wasserstoff-Brücken bilden: Eine zu einem zweiten, freien Wasser-Molekül (O(3)-O(13) mit 2.61(2) Å) und eine zu einem Sauerstoff-Atom des 18-Krone-6-Moleküls (O(3)-O(9) mit 2.70(2) Å), das sich zwischen den beiden $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ -Kationen befindet. Die freien Wasser-Moleküle bilden wiederum zwei Wasserstoff-Brücken zu Sauerstoffatomen im Kronenether

(O(13)-O(7) mit 2.85(2) und O(13)-O(8A) mit 2.84(2) Å), so dass alle Sauerstoff-Atome im Kronenether an Wasserstoff-Brücken beteiligt sind (Abbildung 9). Die Elementarzelle enthält zu dem noch ein zweites, „freies“ Molekül 18-Krone-6. Das (dtbpy)Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂(H₂O)⁺-Kation zeigt, trotz des Austausches des Chlorid-Liganden in **1** durch Wasser, ähnliche Bindungslängen und -winkel wie **1**. Die Struktur des (dtbpy)Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂(H₂O)⁺-Kations ist verzerrt oktaedrisch, wenn die η^3 -Allyl-Gruppierung als nur eine Koordinationsstelle einnehmend angesehen wird. Die Allyl-Gruppe nimmt analog zu Komplex **1** eine *exo*-Konfiguration gegenüber den zwei Carbonyl-Liganden ein [(O(1)C-Mo(1)-CO(2)-Winkel mit 79.92(9)° < 90°, siehe Schema 23)].

Das IR-Spektrum von **3** (Abbildung 10) zeigt zwei sehr intensive Carbonyl-Schwingungsabsorptionen bei $\tilde{\nu} = 1944 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1854 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind hinsichtlich ihrer Position vergleichbar mit den CO-Banden von **1** ($\tilde{\nu} = 1938$ und 1849 cm^{-1}).

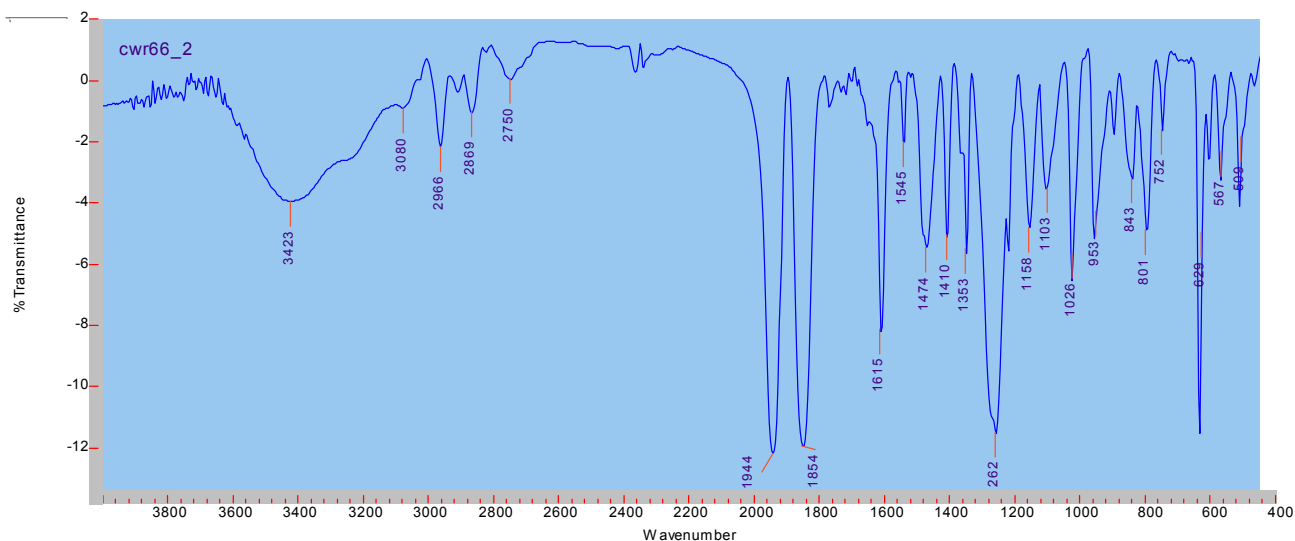


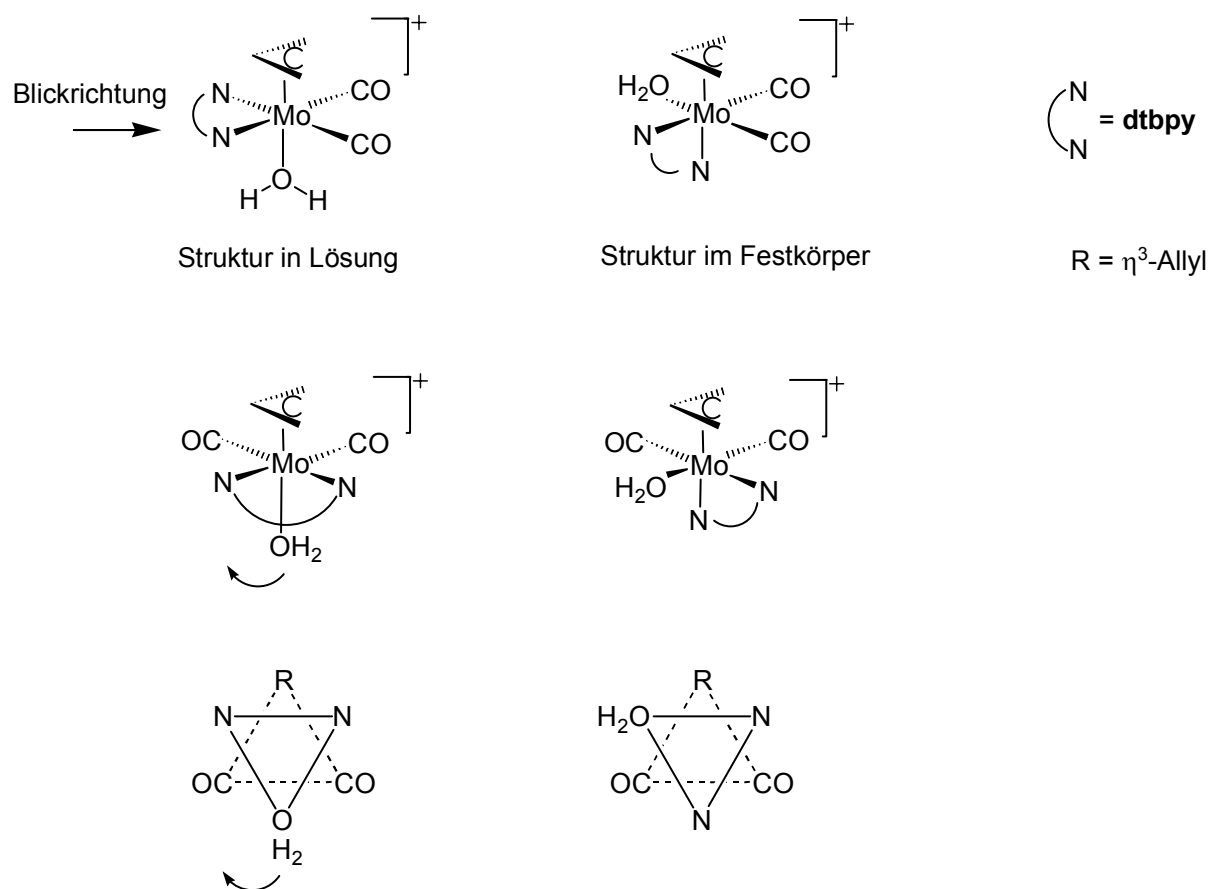
Abbildung 10: IR-Spektrum von **3** (KBr-Pressling).

Im Massenspektrometer ist es mit der FAB-Ionisationsmethode nicht gelungen, ein Signal für **3**⁺ zu detektieren. Verbindung **3** zerfällt sofort in seine Fragmente, wobei das größte Fragment (dtbpy)Mo(η^3 -Allyl)(CO)₂⁺ (*m/z* = 463) ist. Dieses Fragment bildet unter den Messbedingungen ein Wasser-verbrücktes Dimer (*m/z* = 942).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** (siehe Spektrenanhang) zeigt im Bereich zwischen $\delta \sim 7.4 - 9.2$ nur drei Signale für die Wasserstoff-Atome der monosubstituierten Pyridin-

Ringe im **Dtbpy**, und nicht sechs Signale wie man aufgrund der Kristallstruktur mit unsymmetrischen $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Einheiten erwarten sollte.

Das bedeutet, dass in Lösung neben 18-Krone-6 ein symmetrisches $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ -Kation vorhanden ist, d. h. die Struktur von **3** zerfällt vermutlich in Lösung. Offenbar erfährt das symmetrische $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ -Kation eine trigonale *twist*-Umlagerung (Schema 28), bevor es die durch die Wasserstoffbrücken stabilisierte Struktur im Festkörper einnimmt. In Lösung wird scheinbar die symmetrische Struktur von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ bevorzugt. Alternativ dazu müssten sich die unsymmetrischen $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ -Kationen des Festkörpers bei Raumtemperatur über schnelle trigonale *twist*-Umlagerung in ihre Enantiomere umwandeln, so dass eine symmetrische Struktur vorgetäuscht wird wie bei **B/C** in **1**. Die tatsächliche symmetrische Struktur würde dann aber gar nicht eingenommen, was nicht sehr plausibel ist. Auf die Untersuchung von **3** durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde daher verzichtet.



Schema 28: Trigonale *twist*-Umlagerung von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})^+$.

Das sehr intensive Signal bei $\delta = 3.69$ (H_{18-K-6}) stammt von den Wasserstoff-Atomen von 18-Krone-6 und überlagert, wie durch 2D-NMR-Spektroskopie-Messungen gezeigt wurde, das Signal des *syn*-Wasserstoff-Atoms der η^3 -Allyl-Gruppe. Das Signal des *anti*-Wasserstoff-Atoms derselben Gruppe bei $\delta = 1.57$ (H_a) ist nicht deutlich getrennt vom Signal für die Wasserstoff-Atome der *t*-Butyl-Gruppe bei $\delta = 1.46$ (H_{t-Bu}). In Unterschied zu dem Phen-Derivat von **3**, $[(\text{Phen})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{BAR}'_4]$ werden die zwei Protonen des Wasser-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum nicht detektiert ($\delta = 6.23$ für $\underline{\text{H}_2\text{O}}$ in $[(\text{Phen})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{BAR}'_4]$)^[99].

3.1.1.2.2 Umsetzung von $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**) mit Tetrabutylammoniummolybdat-Salzen

Die geplante Synthese von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{:}\eta^2\text{-MoO}_4)$ durch die Reaktion von **1** mit Alkalimolybdat-Salzen wie Na_2MoO_4 oder K_2MoO_4 (Schema 25) wird durch deren geringe Löslichkeit in dem bevorzugten Lösungsmittel THF erschwert.

Die Umsetzung von **1** mit Tetrabutylammonium(TBA)molybdat-Salzen sollte die oben erwähnten Schwierigkeiten umgehen, da die TBA-Kationen die Löslichkeit des Salzes in nicht-wässrigen Lösungsmitteln erhöhen.

Verbindung **1** wurde mit AgOTf zu **2** enthalogeniert und mit einer Suspension von $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ in THF versetzt. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur fällt ein brauner Niederschlag aus. Untersuchungen durch IR-Spektroskopie zeigen, dass es sich hauptsächlich um $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ handelt. Aus dem aus der Lösung isolierten Rohprodukt wird mit Aceton ein roter Feststoff extrahiert. Aus dessen Lösung in THF, vorsichtig bei Raumtemperatur mit Petrolether überschichtet, konnten Kristalle einer Substanz erhalten werden die nachfolgend mit **4** bezeichnet wird. **4** zeigt im IR-Spektrum (Abbildung 11) eine breite intensive Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 831\text{ cm}^{-1}$, die Mo-O-Einfachbindungs- bzw. Mo=O-Doppelbindungsschwingungen von Molybdat-Einheiten entsprechen könnten. Das in Abbildung 11 dargestellte Spektrum zeigt weiterhin sehr intensive Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1838\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1930\text{ cm}^{-1}$, die den CO-Liganden zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum der Ausgangsverbindung **1** zeigt, dass in **4** auch **Dtbpy** gebunden ist.

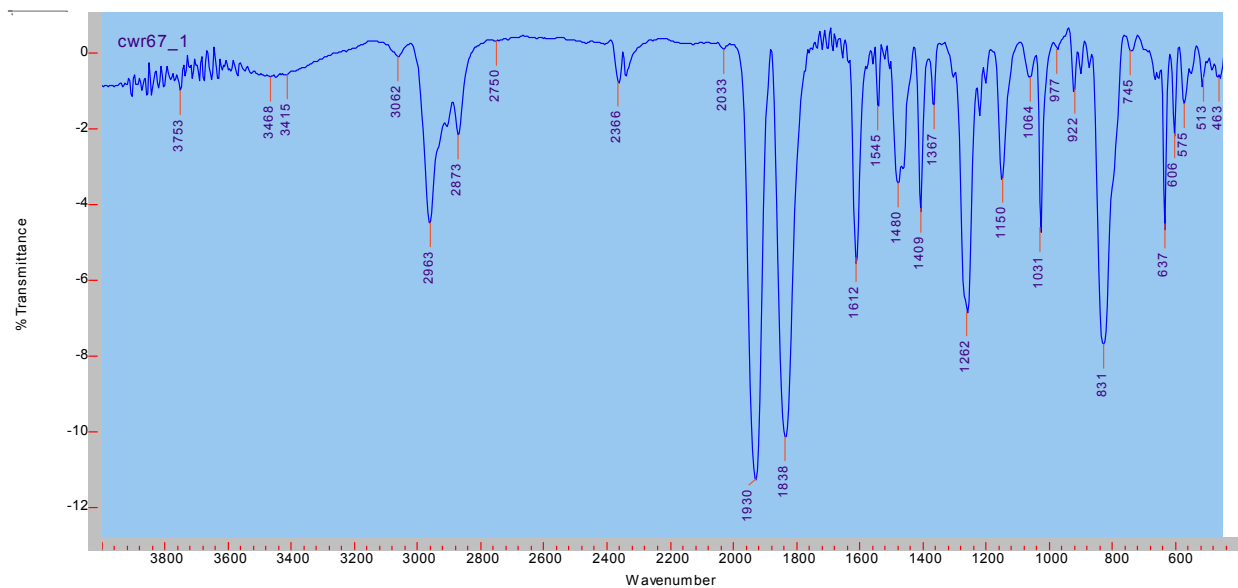


Abbildung 11: IR-Spektrum von **4** (KBr-Pressling).

Die von **4** erhaltenen Kristalle waren prinzipiell für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Dennoch konnte die Kristallstruktur von Verbindung **4** nicht eindeutig bestimmt werden. Die Kristalle von **4** besitzen eine sehr große Elementarzelle bzw. ein sehr hohes Zellvolumen. Die vorhandenen technischen Möglichkeiten erlauben es nicht, jede gefundene Elektronendichte einem bestimmten Atom zuzuordnen. Eine Lösungsmöglichkeit (Abbildung 12) geht von vier Molybdän-Atomen aus: Eines davon (Mo(1)) ist tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert, die anderen drei sind oktaedrisch koordiniert, wobei zwei Koordinationsstellen von **Dtbp**y und eine dritte von einem Carbonyl-Liganden besetzt sind. Für die übrigen beiden Koordinationsstellen ist es nicht möglich die Elektronendichte zuzuordnen.

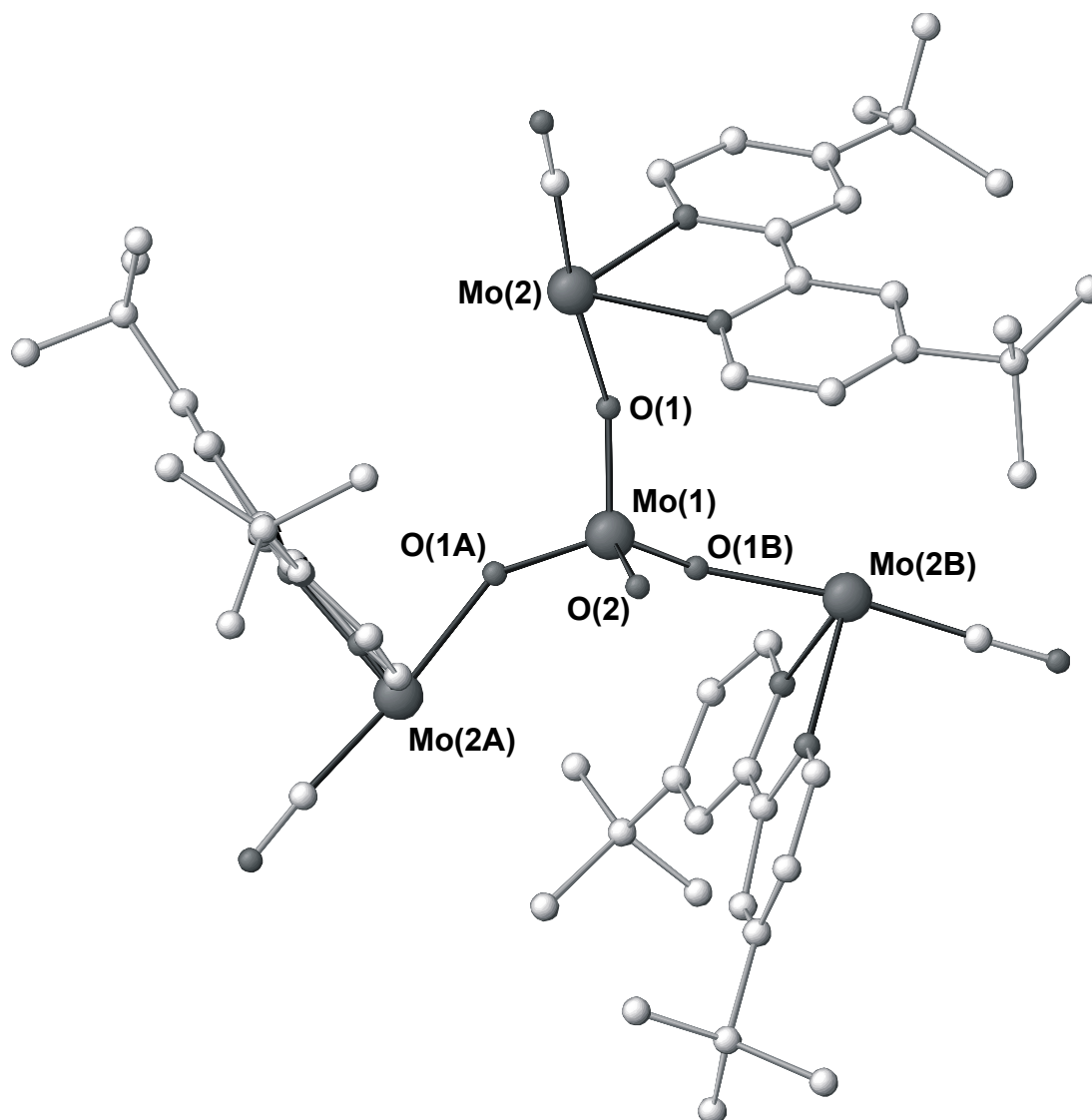


Abbildung 12: Teilgelöste Molekülstruktur von **4**.

Die Mo(1)-O(2)-Bindungsachse ist eine kristallographisch dreizählige Achse. Alle drei oktaedrischen Molybdän-Kerne und ihre Liganden sind äquivalent.

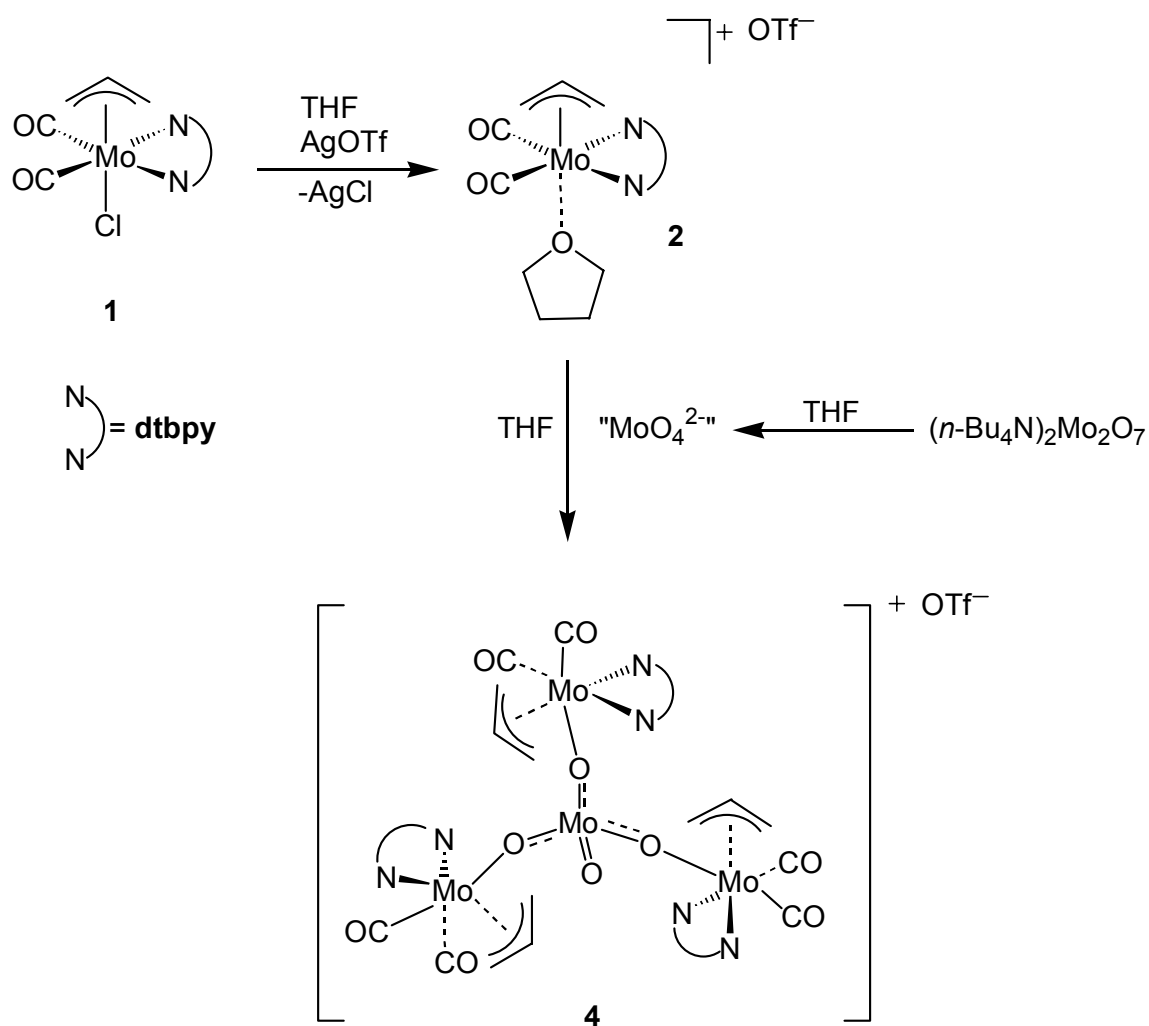
Die Anwesenheit von Mo-O-Bindungen und **Dtbpy**-Liganden wird durch das IR-Spektrum bestätigt (Abbildung 11). Da dort ferner im Absorptionsbereich für CO-Schwingungen zwei Banden zu sehen sind, sollten die (**Dtbpy**)Mo-Einheiten wiederum zwei CO-Liganden tragen, so dass die Identität eines der beiden fehlenden Liganden pro Molybdän-Zentrum in der Molekülstruktur geklärt wäre. Die chemische Intuition sagt nun, dass es sich bei den letzten fehlenden Liganden um einen Allyl-Liganden handelt; schließlich ist bei allen bislang behandelten Reaktionen mit (**Dtbpy**)Mo(π -Allyl)(CO)₂-Komplexen diese Einheit erhalten geblieben (in Gegenwart von Molybdat-Anionen und sogar auch im wässrigen Milieu). Durch die Anwesenheit

von **Dtbpy** werden Absorptionsbanden überlagert, die durch Valenzschwingungen von möglichen anwesenden Allyl-Liganden verursacht werden.

Die im Vergleich zum IR-Spektrum von Ausgangsverbindung **1** neu auftretenden Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1150 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1262 \text{ cm}^{-1}$ liegen im charakteristischen Bereich für Schwingungsbanden von Sulfonaten, $\text{R-SO}_2\text{-OR}'$ ($1145\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ und $1330\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$) ($\text{R}, \text{R}' = \text{organische Reste}$) und C-F-Bindungen ($1120\text{-}1365 \text{ cm}^{-1}$)^[100]. Dies spricht für die Anwesenheit von Triflat-Anionen, dem Gegenion von **2** in Lösung. Ein $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Signal bei $\delta = 78.38$ (AgOTf zeigt unter den gleichen Messbedingungen ein Signal bei $\delta = 78.31$) und belegt somit die Anwesenheit von Fluor-Atomen in **4**. Als Quelle für Fluor-Atome kann nur ein OTf-Anion dienen, womit indirekt die Anwesenheit desselbigen (siehe Schema 29) bestätigt wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** werden mehrere Signale beobachtet, die aufgrund der im vorherigen Kapitel gesammelten Erfahrungen mit Verbindung **1** und **3** Wasserstoff-Atomen einer η^3 -Allyl-Gruppe zugeordnet werden können. Der Bereich, in dem die Wasserstoff-Atome des **Dtbpy**-Ligandes im ^1H -NMR-Spektrum üblicherweise absorbieren, ist sehr komplex. Dies ist ein Hinweis auf eine temperaturabhängige Dynamik von **4** in Lösung bzw. auf eine Aufhebung der im Festkörper vorhandenen Symmetrie.

Mit diesen Informationen kann ein Strukturvorschlag für **4** gemacht werden (Schema 29) und ein möglicher Reaktionsverlauf für die Reaktion von **2** mit $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ zu **4** ist in Schema 29 ebenfalls beschrieben.



Schema 29: Möglicher Reaktionsverlauf und Produktvorschlag bei der Umsetzung von **1** mit $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Eine Elementaranalyse unterstützt diesen Strukturvorschlag. Im Massenspektrometer (FAB+) wird ein Signal mit $m/z \sim 1546$ u detektiert. Das molekulare Molgewicht von **4** liegt bei 1544.22 g/mol. Aus der Isotopenverteilung dieses Signales können aber dennoch keine eindeutige Rückschlüsse auf die Konstitution von **4** gezogen werden, und selbst die Messung eines hochaufgelösten Massenspektrums kann keine Gewissheit schaffen: Der Grund liegt in dem hohen molaren Gewicht von **4** und in der Anwesenheit von vier Molybdän-Atomen, die jeweils aus sieben Isotopen (^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo und ^{100}Mo)^[2] bestehen. Die Auswertung eines hochaufgelösten Signals im Massenspektrum unter diesen Bedingungen wird unmöglich, da das Signal eine statistische Isotopenverteilung zeigt.

Die in Schema 29 postulierte Struktur bzw. Konstitution von **4** ist daher zwar noch nicht abschließend nachgewiesen, aber hinreichend gut untermauert, um sie als wahrscheinlich anzunehmen.

Die Frage nach dem Ursprung der zentralen Molybdat-Einheit kann leicht beantwortet werden: Von Isopolymolybdaten wie $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ist bekannt, dass sie in Lösung instabil sind. Die Struktur solcher Verbindungen hängt von unterschiedlichen Faktoren, wie dem anwesenden Gegenkationen, der Konzentration, dem Alter der Lösung oder der Fällungstemperatur^[101] ab. So ist es nicht verwunderlich, dass in der Reaktionslösung MoO_4^{2-} -Anionen vorhanden sind und diese mit **2** in Reaktion treten. Warum nun aber in Anwesenheit diese MoO_4^{2-} -Ionen **4** und nicht $\{[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2(\mu_2:\eta^2\text{-MoO}_4)\}$ gebildet wurde (in Analogie zur Synthese von **II**), bleibt ungewiss. Eine mögliche Ursache ist die geringe Löslichkeit von **IIa**, das direkt nach der Bildung ausfällt, während $\{[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2(\mu_2:\eta^2\text{-MoO}_4)\}$ vermutlich durch die bessere Löslichkeit Gelegenheit hat, mit einem weiteren $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^+$ -Kation zu reagieren.

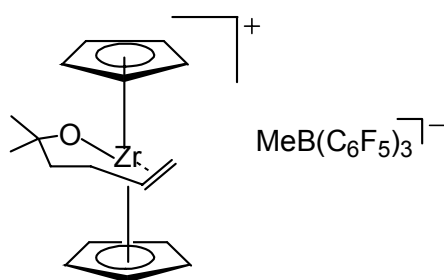
Fazit

Es hat sich gezeigt, dass sowohl die Ausgangsverbindung $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**) als auch $\{[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{18\text{-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}\}[\text{OTf}]_2$ (**3**) und $\{[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]_3(\mu_3:\eta^3\text{-MoO}_4)\}[\text{OTf}]$ (**4**) ein grundlegend anderes Löslichkeitsverhalten aufweisen als die bekannten Verbindungen $(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IV**) und $\{[(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2]_2(\mu_2:\eta^2\text{-MoO}_4)\}$ (**II**). Somit war die Strategie, die Löslichkeit der Reaktionsprodukte im System $[(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_2]^+/\text{Molybdat}$ durch Alkylierung des 2,2'-Bipyridin-Liganden (zu **Dtbpy**) zu verbessern, erfolgreich. Mit der verbesserten Löslichkeit werden für **1** neue Reaktionswege zugänglich. Die Synthese von **II** kann scheinbar nicht ohne weiteres auf ihre **Dtbpy**-Derivate übertragen werden.

3.2 Stabilisierung von hochvalenten η^3 -Allyl-Molybdän-Komplexen durch Verhenkelung

Die bekannten Synthesestrategien zur Darstellung von Organometalloxiden (Kap. 1.3.2, S. 14) zeigten sich in der Vergangenheit im Fall von η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexen als ungeeignet, denn je höher die Oxidationsstufe am Molybdän-Zentrum wird und je härter die Ligandensphäre wird, desto schwächer wird die Allyl-Molybdän-Bindung, d. h. die Tendenz, dass der Allyl-Ligand in Form des vergleichsweise stabilen Allyl-Radikals abgespalten wird, steigt^[79]. Allyl-Liganden werden als σ, π -Donor/ π -Akzeptor-Liganden klassifiziert, die demzufolge stabile Bindungen zu einem Metall-Zentrum ausbilden, das Elektronen für die Rückbindung zu Verfügung stellen kann^[76]. Sauerstoff dagegen wird als π -Donor-Ligand bezeichnet, der bevorzugt an elektronenarme Metallzentren koordiniert^[77]. Um zu stabilen Komplexen zu gelangen, müsste die Allyl-Molybdän-Bindung in irgendeiner Form zusätzlich stabilisiert werden, und als eine geeignete Maßnahme erscheint die Verbrückung vom Metall-Zentrum und Allyl-Ligand über einen Henkel.

R. F. Jordan et al. gelang es 1995, einen bis dahin für instabil gehaltenen d^0 -Olefinkomplex herzustellen^[38] (Schema 30):



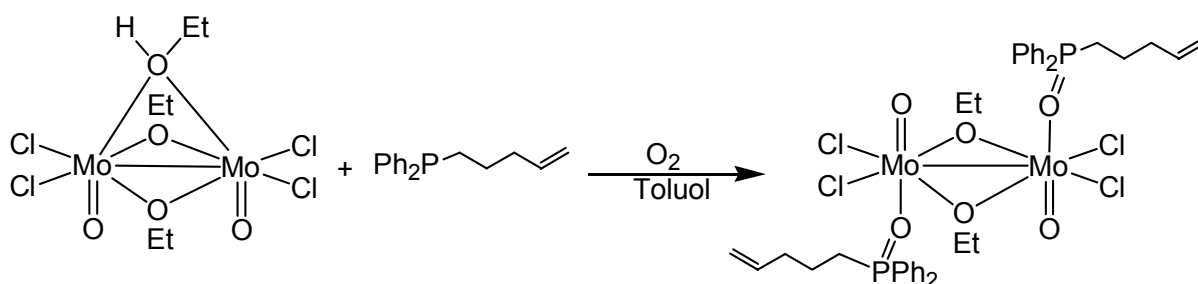
Schema 30: Zr (IV)-Olefinkomplex^[38].

$[\text{Cp}_2\text{ZrX}(\text{Olefin})]^+$ -Komplexe werden als Zwischenstufen bei der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation postuliert, konnten aber bis dahin nie nachgewiesen werden. Ihre erstmalige Isolierung gelang durch die zusätzliche Anbindung des Olefins am Metall-Zentrum über einen Henkel bzw. die Ausnutzung des Chelat-Effektes zur Stabilisierung der Komplexe. Um π -Allyl-Liganden an

Molybdän-Zentren in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren, liegt es daher nahe, ebenfalls nach dem Henkel-Konzept vorzugehen.

3.2.1 Phosphan-Liganden mit Olefin-Henkel

Auf der Suche nach geeigneten „Henkeln“, über die Allyl-Gruppen bzw. Olefin-Einheiten als Vorstufe fest an ein Molybdän-Zentrum geknüpft werden können, waren vor Beginn dieser Arbeit von C. Borgmann und B. Antelmann einige orientierende Experimente durchgeführt worden. Der Versuch von C. Borgmann, Phosphan/Olefin-Chelat-Liganden mit einer aliphatischen Einheit einzusetzen wie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 2$ oder 3), führte nicht zum Ziel, da alle Produkte als Öle anfielen, was sowohl Reinigung als auch Kristallisation erschwert. Eine eindeutige Identifizierung der Produkte mittels Röntgenstrukturanalyse war daher nicht möglich. Allein das Produkt aus der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $\text{Cl}_2\text{OMo}(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-HOEt})\text{MoOCl}_2$ ließ sich eindeutig identifizieren (Schema 31):

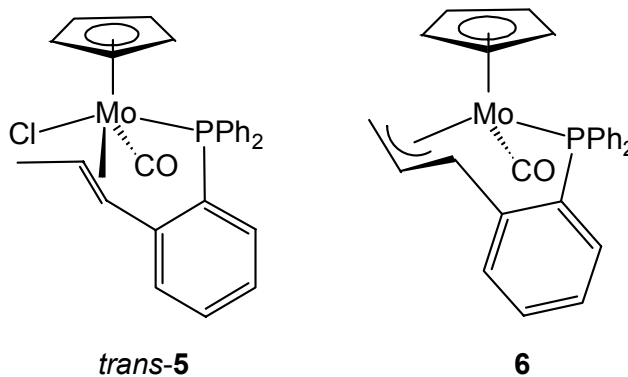


Schema 31: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $\text{Cl}_2\text{OMo}(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-HOEt})\text{MoOCl}_2$ [79].

Der Mechanismus dieser Reaktion ist unklar; es wird von einer metallkatalysierten Phosphan-Oxidation ausgegangen, da der freie Ligand an Luft nicht oxidiert wird. Die basische Wasserstoff-Abspaltung zum η^3 -Allyl-Molybdän-Komplex wurde hier nicht weiter verfolgt, da durch die Oxidation des Phosphan-Liganden ein im Hinblick auf den Chelat-Effekt ungünstiger siebengliedriger Ring gebildet worden wäre.

Die ölige Konsistenz der oben genannten Komplexe ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Resultat der flexiblen aliphatischen Henkel. Diese Flexibilität kann unterbunden werden, wenn man statt einer aliphatischen Kohlenstoff-Brücke ein Henkel wählt, der eine Aryl-Einheit beinhaltet. Durch die Vorarbeit von B. Antelmann konnte gezeigt werden, dass der potentielle aromatische Phosphan/Olefin-Chelat-Ligand

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ (**PP**) an einem $\text{CpMo}(\text{CO})\text{Cl}$ -Baustein sowohl über die Olefin-Funktion als auch über die Phosphan-Funktion zur Koordination gebracht werden kann (*trans*-**5**, Schema 32)^[102, 103].



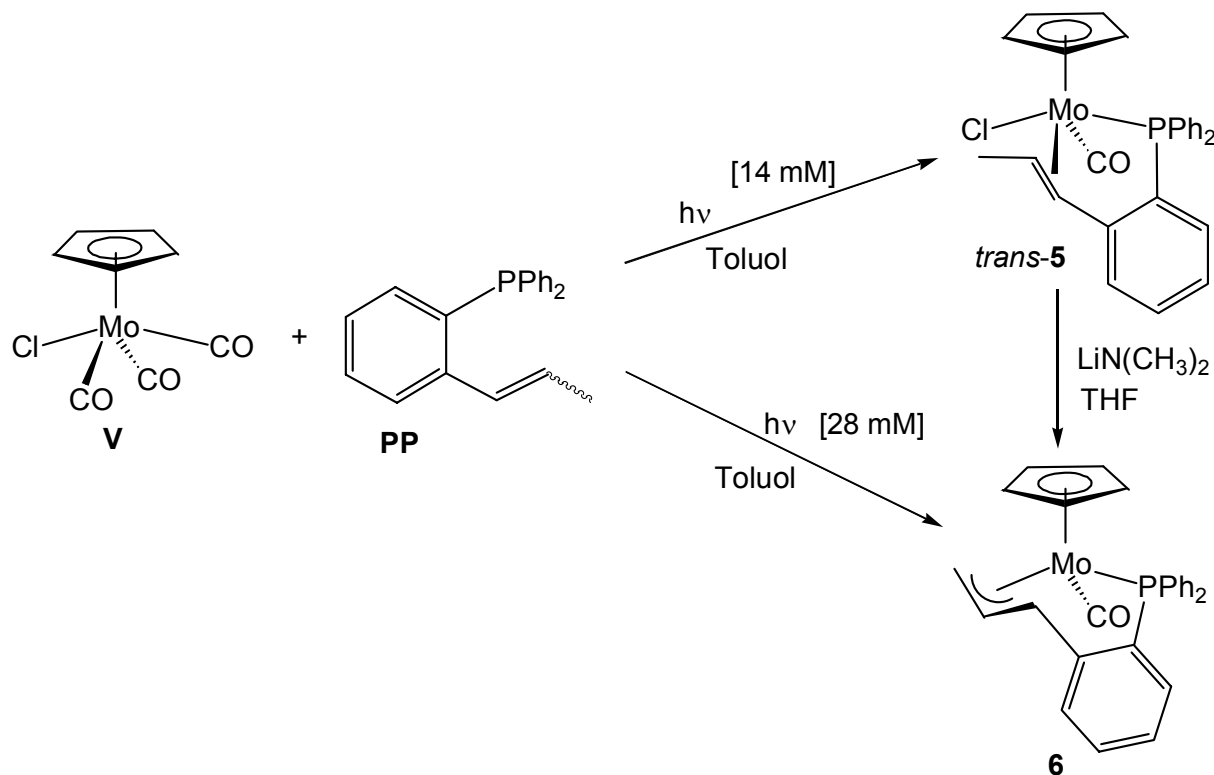
Schema 32: Olefin-Molybdän-Komplex (*trans*-**5**) (links) und Allyl-Molybdän-Komplex (**6**) (rechts).

Obwohl **PP** als Isomeren-Mischung (*cis/trans* Verhältnis ca. 1 zu 3 laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektroskopie) eingesetzt wird, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur die Anwesenheit von *trans*-**5**; die *trans*-Konfiguration an der η^2 -gebundenen Doppelbindung konnte durch Bestimmung der Kristallstruktur bestätigt werden. Dort wird auch ersichtlich, dass die terminale Methyl-Gruppe an der Doppelbindung und der Chlorid-Ligand mit 3.252 Å sehr nah beieinander liegen und so eine intramolekulare HCl-Eliminierung zu einem η^3 -Allyl-Komplex erleichtern.

Die Abspaltung von HCl aus diesem Komplex liefert einen entsprechenden $\text{CpMo}(\text{CO})$ -Komplex mit einem π -Allyl- PPh_2 -Chelatliganden, also ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für weiterführende Untersuchungen in Bezug auf die unter Kap. 1.4 angesprochene Problematik. In **6** ist die Elektronendichte am Metallzentrum durch das σ -donierende Phosphor-Atom und den Cp-Ligand recht hoch. Weiterhin wird die π -Allyl-Molybdän-Bindung durch den gebildeten Chelat-Ring zusätzlich stabilisiert. Das Phosphor-Atom in **6** kann zudem als spektroskopische Sonde für ^{31}P -NMR-Spektroskopie dienen.

3.2.1.1 Synthese von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**6**)

Die Herstellung von **6** erfolgt durch die photochemische Umsetzung einer äquimolaren Lösung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**) und **PP** in Toluol (Schema 33):



Schema 33: Photochemische Umsetzung von **V** mit **PP**.

Die photochemische Substitution von Carbonyl-Liganden ist eine der bekanntesten Photoreaktionen in der Metallorganik. Durch die Absorption eines Photons findet in oktaedrischen Komplexen ein Ligandenfeld-Übergang statt, wobei ein Elektron eines bindenden MOs der Metall-Carbonyl Bindung in ein antibindendes MO angeregt wird ($t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ Übergang). Dieser Übergang trägt zu einer Aktivierung der Metall-Carbonyl Bindung bei, d. h. diese wird destabilisiert^[104].

Nach drei Stunden Bestrahlung bei -20°C unter leichtem Ar-Strom ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von violett nach rot. Die Reinigung erfolgt wie schon bei **PP** (siehe Kap. 5.3.5, S. 125) durch Adsorptionschromatographie an Kieselgel. Bei einer Konzentration von **V** in Toluol von 14 mM wird in 95%iger Ausbeute *trans*-**5** erhalten. Zur Darstellung von **6** wird *trans*-**5** in THF gelöst und mit Lithium-

dimethylamid umgesetzt. Das braune Rohprodukt wird wiederum an Kieselgel gereinigt, wobei **6** in 31%iger Ausbeute erhalten wird.

Nach der photochemischen Umsetzung einer 28 mM Lösung von **V** in Toluol wird bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen *trans*-**5** in 44%iger Ausbeute isoliert. Als Nebenprodukt entsteht dabei Komplex **6** in 16%iger Ausbeute. Obwohl bei dieser Bestrahlung die Ausbeute an **6** niedriger ist, sind die Vorteile, die sich durch das Entfallen der Deprotonierung mit $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ergeben, erheblich. Zum einen fällt bei der Bestrahlung einer 28 mM Lösung von **V** in Toluol ein Reaktionsschritt weg; zum anderen belegt überschüssiges $\text{LiN}(\text{CH}_3)_3$ und andere Nebenprodukte dieser Reaktion wie $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$ das Adsorptionsmittel (Kieselgel) und erschweren so die Reinigung von **6** durch Adsorptionschromatographie.

Wird **6** durch Bestrahlung von **V** und **PP** bei hohen Konzentrationen direkt neben **5** hergestellt, so gestaltet sich allerdings die Trennung der beiden Substanzen aufgrund des geringen Unterschiedes in den R_f -Werten bei der Adsorptionschromatographie schwierig, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der *trans*-**5**-Fraktion nach einer solcher Reinigung (Abbildung 13) durch ein Signal bei $\delta = 4.63$ (*, entspricht dem Signal für den Cp-Ligand in **6**) ersichtlich ist. Des Weiteren ist dort schön zu erkennen, dass tatsächlich nur ein Signalsatz für **5** vorhanden ist, nämlich derjenige von *trans*-**5**: Ein Dublett bei $\delta = 2.18$ (H^1), ein Multiplett bei $\delta = 4.29$ (H^2) und ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 4.79$ (H^3 , $^4J_{\text{P-H}} = 4.00$ Hz. Auch in den ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wird nur einen Signalsatz beobachtet^[102].

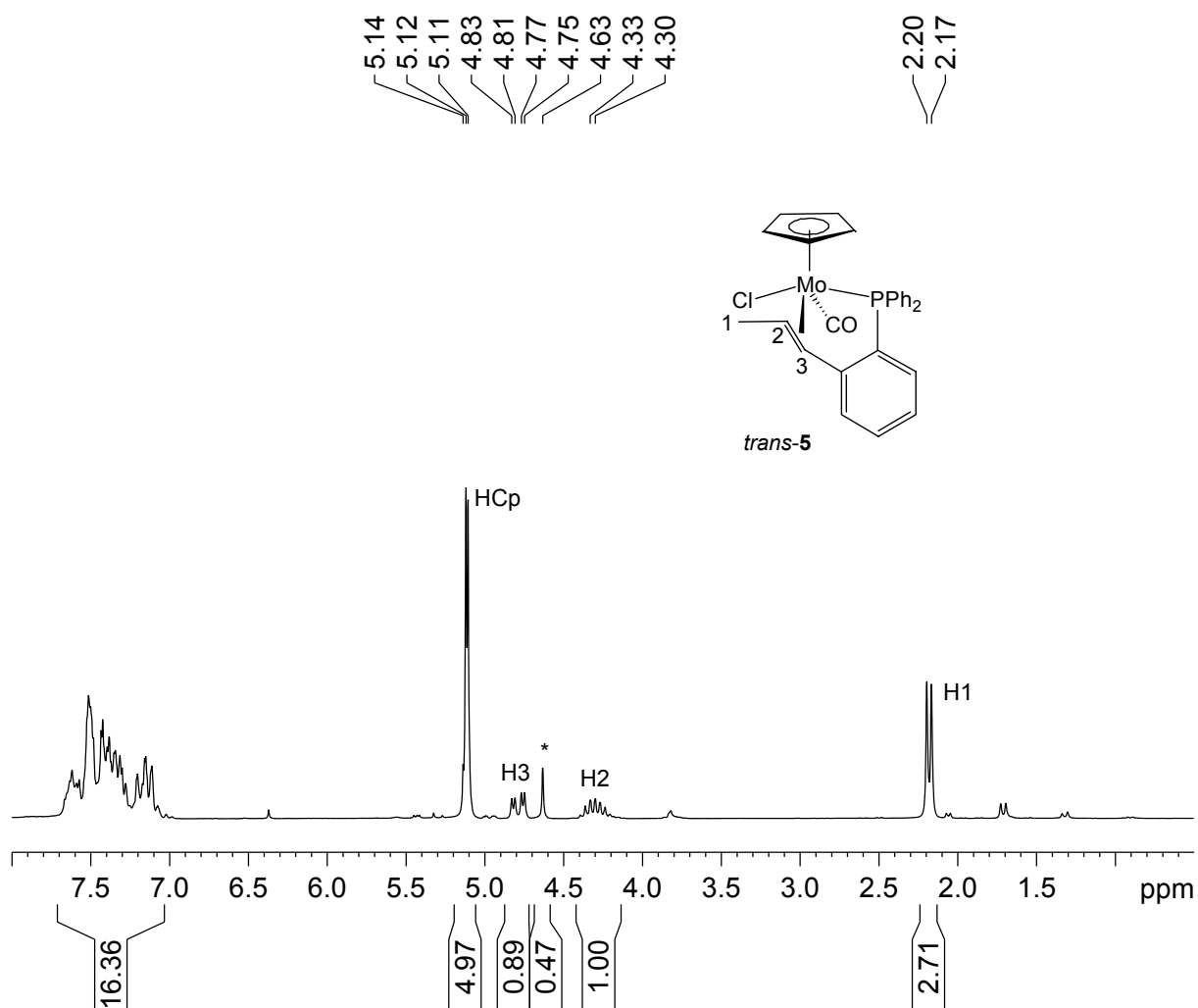


Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.13 MHz) von *trans-5* in CDCl_3 . * siehe s. 55.

Bei einer Ausbeute von 95% kann man nach der Interpretation der NMR-Spektren davon ausgehen, dass beide Isomere von **PP** selektiv zu einem Produkt führen. Beide Komplexe sind in Lösung luftempfindlich, die isolierten Feststoffe sind jedoch stabil und zersetzen sich erst nach mehreren Wochen Lagerung an der Luft.

Die isomere *cis*-konfigurierte Verbindung *cis-5* wurde bei den oben erläuterten Experimenten nicht detektiert. Schon die Arbeitsgruppe um L. V. Interrante beobachtete, dass Komplexe mit **PP** als Ligand in der *trans*-Konfiguration thermodynamisch begünstigt sind, und dass Metall-Zentren die *cis/trans*-Isomerisierung von **PP** katalysieren^[105]. Vor diesem Hintergrund wurde versucht, *cis-5* gezielt herzustellen. Es zeigte sich, dass in einer Lösung von **PP** das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Isomer durch UV-Strahlung, katalysiert durch **V**, beeinflusst werden kann. Der Anteil an *cis*-Isomer in der Isomeren-Mischung von **PP** steigt mit der Bestrahlungsdauer. Durch diese „Vorbestrahlung“ wird der Anteil an *cis-PP* so

weit erhöht, dass die anschließende dreistündige Bestrahlung nicht ausreicht, um das im Primärschritt neben den *trans*-**5** gebildete Produkt *cis*-**5** in das thermodynamisch begünstigte *trans*-**5** umzuwandeln. Werden 2 mmol **PP** mit substöchiometrischen Mengen **V** (0.2 mmol) in 100 ml Toluol 1 Stunde lang bei -20°C bestrahlt und anschließend mit der restlichen Menge an **V** drei Stunden lang unter den selben Bedingungen wie oben weiter bestrahlt, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum zwei Signalsätze für Molybdän-gebundenes **PP** an (Abbildung 14, Kap. 3.2.1.1.1) sowie die Signale von **6**.

3.2.1.1.1 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\text{cis-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2};\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{cis-5})$

Das ^1H -NMR-Spektrum einer 14 mM Lösung aus **V** und **PP** in Toluol, die „vorbestrahlt“ wurde, ist in Abbildung 14 abgebildet:

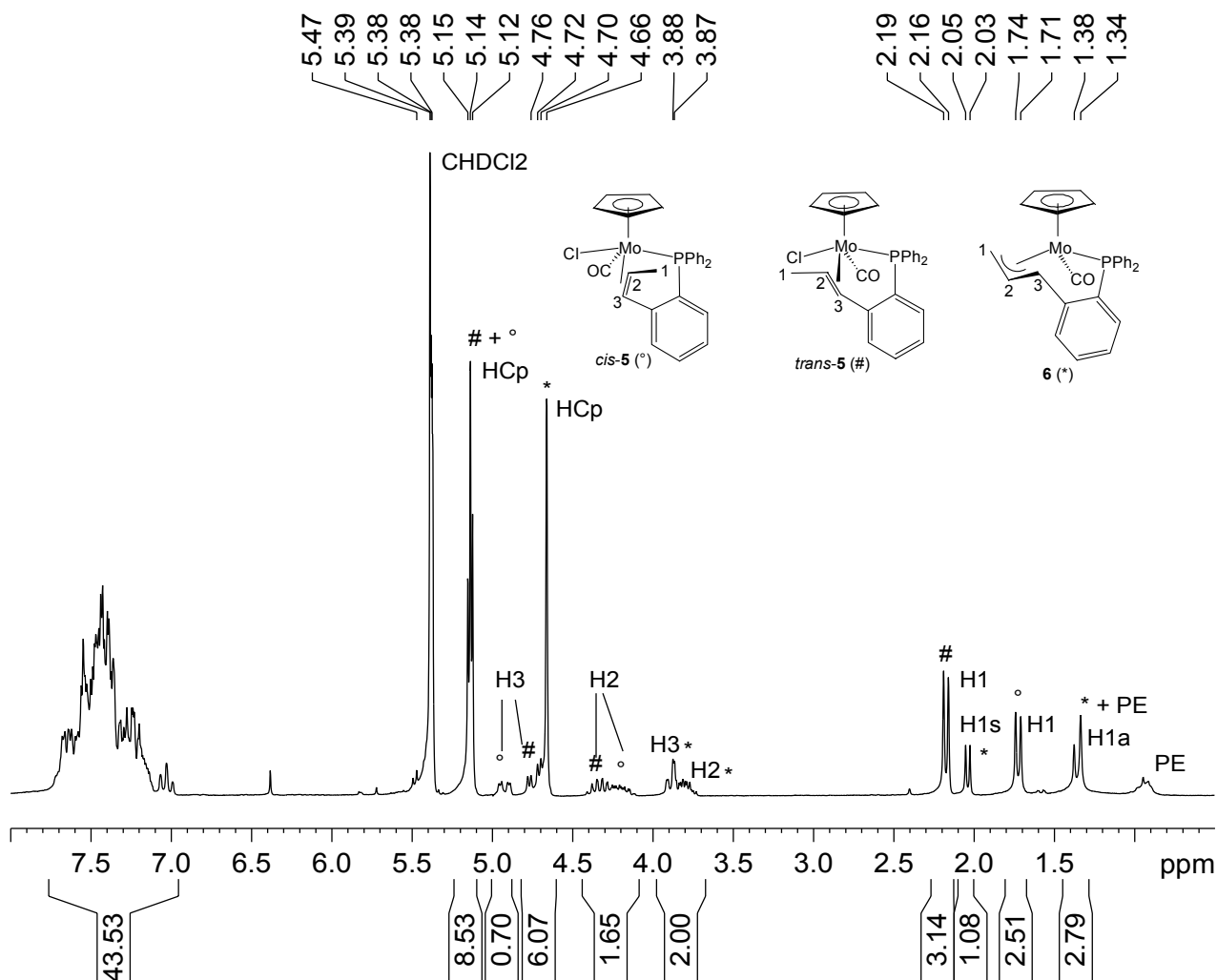


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum (200.13 MHz) der Mischung von *trans*-5, *cis*-5 und 6 in CD_2Cl_2 . a: anti, s: syn, PE: Petrolether (40/60).

Die Signale bei $\delta = 1.36$ (Dublett, H^1_{anti} , *), 2.04 (Dublett, H^1_{syn} , *), 3.79 (Multipllett, H^2 , *), 3.89 (Dublett vom Dublett, H^3 , *) und 4.66 (Singulett, H_{Cp} , *), wie auch bei $\delta = 2.17$ (Dublett, H^1 , #), 4.3 (Multipllett, H^2 , #), 4.71 (Dublett vom Dublett, H^3 , #) und 5.14 (Pseudo-Triplett, H_{Cp} , #+°) können durch einen Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der isolierten Verbindungen *trans*-5 und 6 eindeutig identifiziert werden^[102, 103].

Die restlichen Signale, ein Dublett bei $\delta = 1.73$ (H^1 , °), ein Multiplett bei $\delta = 4.2$ (H^2 , °) und ein Dublett vom Dublett bei $\delta = 4.89$ (H^3 , °), können alle einer Verbindung mit den Strukturmerkmalen von *cis-5* zugeordnet werden.

Ein Vergleich zwischen dem ^{31}P -gekoppelten (Abbildung 14) und dem ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 15) zeigt mehrere $J_{\text{P-H}}$ -Kopplungen ($^3J_{\text{P-H}}$ bzw. $^4J_{\text{P-H}}$).

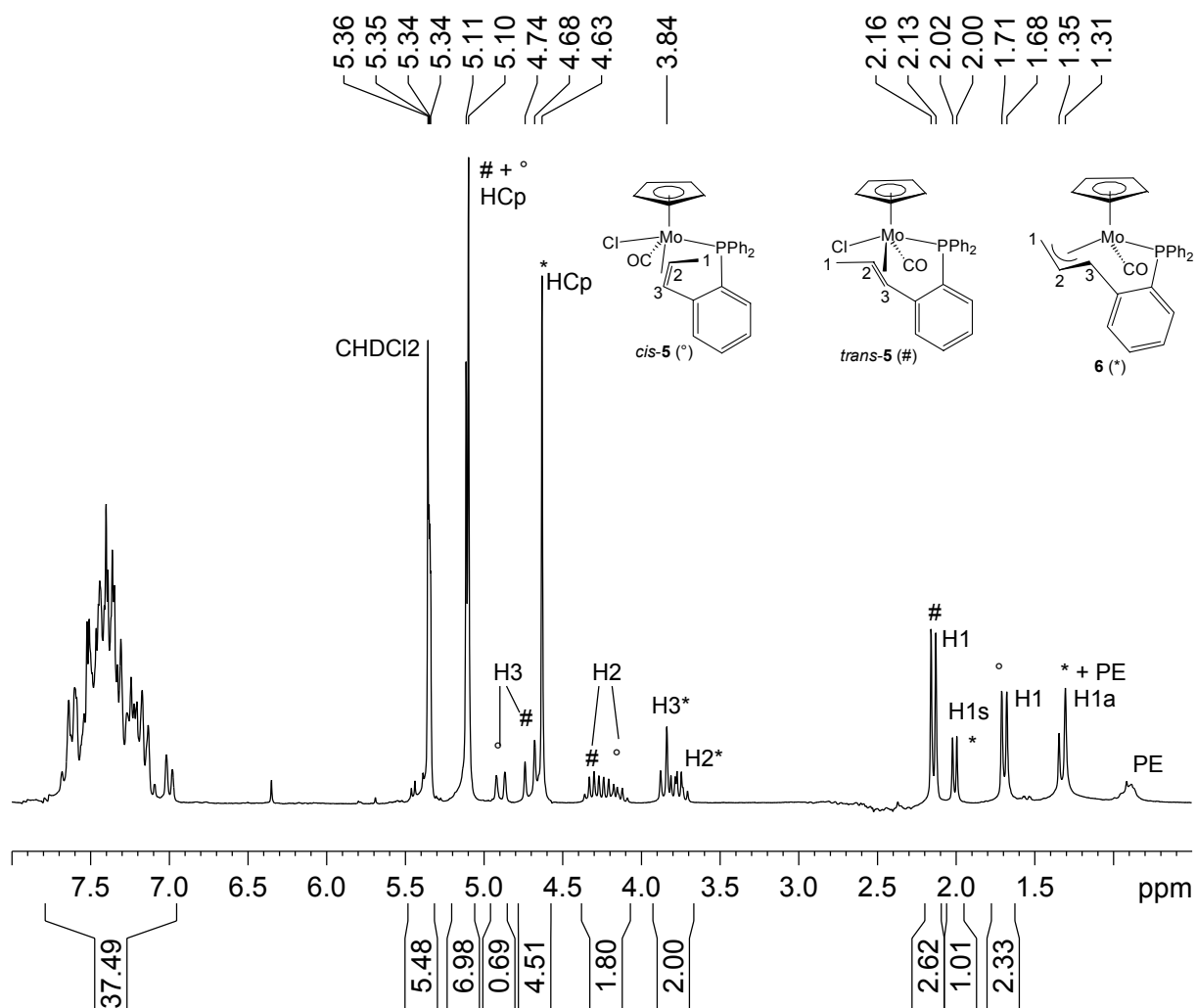


Abbildung 15: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (200.13 MHz) der Mischung von *trans-5*, *cis-5* und **6** in CD_2Cl_2 . a: anti, s: syn, PE: Petrolether (40/60).

So ist das Dublett vom Dublett bei $\delta = 4.89$ (H^3 , °) in Abbildung 14 mit der Unterdrückung der $^4J_{\text{P-H}}$ -Kopplung auf ein Dublett bei $\delta = 4.89$ (H^3 , °) in Abbildung 15 reduziert und das Pseudo-Triplett bei $\delta = 5.14$ (H_{Cp} , #+°) in Abbildung 14 mit der Unterdrückung der $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung auf ein Dublett bei $\delta = 5.11$ (H_{Cp} , #+°) in Abbildung 15 reduziert. Solche $J_{\text{P-H}}$ -Kopplungen werden auch bei *trans-5* und bei **6**

beobachtet^[102, 103]. Die $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3}$ -Kopplung von 10.58 Hz in *cis*-**5** liegt im normalen Bereich für 3J -Kopplungen von olefinischen Protonen in *cis*-Stellung^[107].

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Mischung von *trans*-**5**, *cis*-**5** und **6** können durch Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von isoliertem *trans*-**5** und **6** die Signale, die den C-Atomen von *cis*-**5** zugehörig sind, identifiziert werden (Abbildung 16).

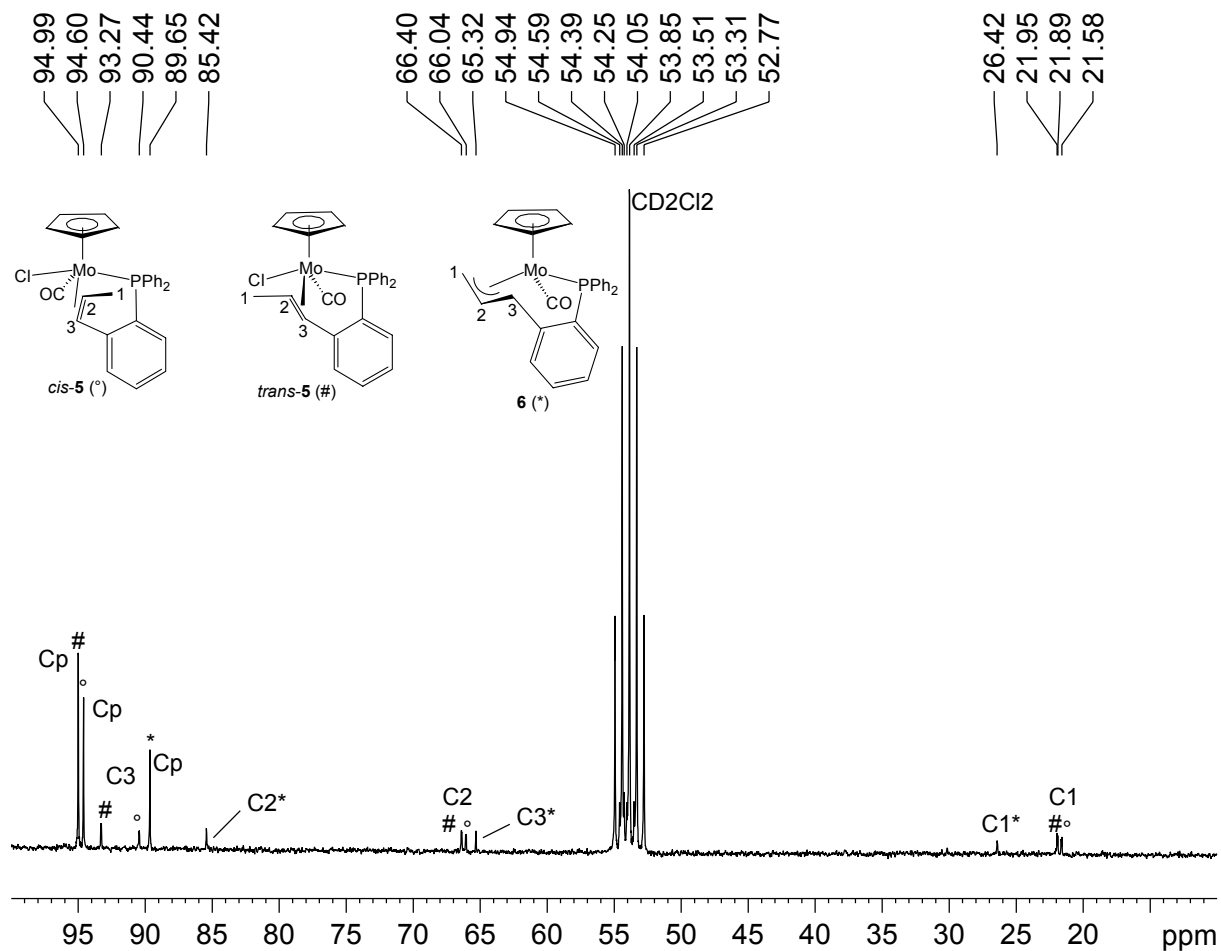


Abbildung 16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) der Mischung von *trans*-**5**, *cis*-**5** und **6** in CD_2Cl_2 .

Zieht man die Spektren von *trans*-**5** und **6** ab, so bleiben abgesehen von Signalen im aromatischen Bereich (siehe Spektrenanhang), genau vier Signale bei $\delta = 21.58$ (C^1 , °), 66.04 (C^2 , °), 90.44 (C^3 , °) und 94.60 (C_{Cp} , °) über. Durch 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten diese Signale und diejenigen im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig korreliert werden. Das HSQC-Spektrum (Abbildung 17) zeigt wie erwartet für das Dublett bei $\delta = 1.69$ (H^1 in Abbildung 14) eine $^1J_{\text{C-H}}$ Kopplung mit dem Signal bei $\delta = 21.58$ (C^1) im ^{13}C -NMR-Spektrum und das Dublett

vom Dublett bei $\delta = 4.89$ (H^3 in Abbildung 14) korreliert mit dem Signal bei $\delta = 90.44$ (C^3) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Signal für H^2 wird durch das entsprechende Signal im *trans*-Isomer überlagert (Multipllett bei $\delta = 4.3$ in Abbildung 14). Anhand der sehr schwachen aber sichtbaren $^2J_{\text{C-H}}$ -Kopplung zwischen den olefinischen Protonen H^3 und den olefinischen Kohlenstoff-Atomen C^2 kann das Signal bei $\delta = 66.04$ (C^2 , °) dem *cis*-Isomer und das bei $\delta = 66.40$ (C^2 , #) in Abbildung 16 dem *trans*-Isomer zugeordnet werden.

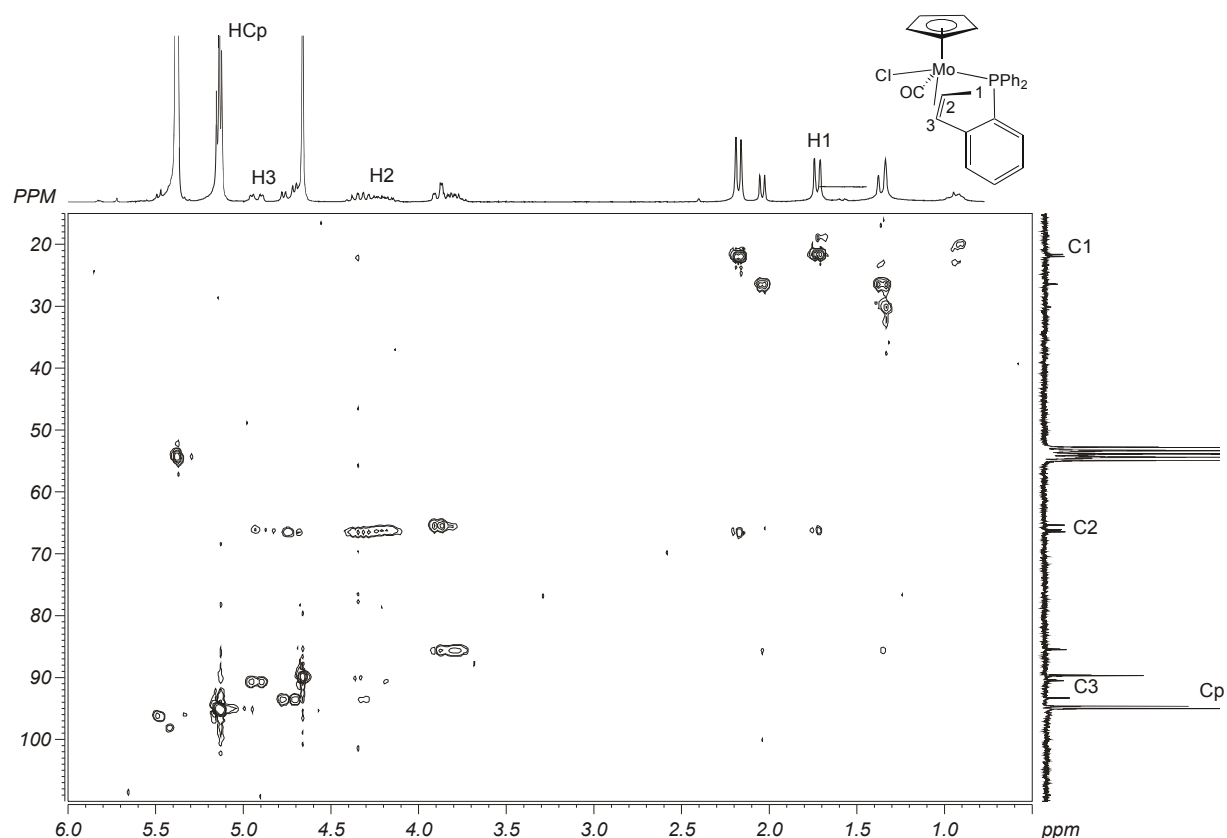


Abbildung 17: HSQC-Spektrum (200.13 MHz) der Mischung von *trans*-**5**, *cis*-**5** und **6** in CD_2Cl_2 .

Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen von L. V. Interrante *et al.* im Jahr 1966^[105]. Durch die „Vorbestrahlung“ wird, katalysiert durch **V**, der Anteil an *cis*-**PP** so weit erhöht, dass die anschließende dreistündige Bestrahlung nicht ausreicht, um das im Primärschritt neben den *trans*-**5** gebildete Produkt *cis*-**5** in das thermodynamisch begünstigte *trans*-**5** umzuwandeln. *Cis*-**5** und *trans*-**5** liegen im Rohprodukt im Verhältnis 0.8 zu 1 vor. Eine endgültige Identifizierung von *cis*-**5** erfolgte nach fraktionierter Kristallisation durch Röntgenstrukturanalyse.

3.2.1.1.2 Strukturdiskussion von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\text{cis-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2}:\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{cis-5})$

Wird eine Lösung von **5** (*cis*- und *trans*-Isomer) in Dichlormethan bei +4°C mit Hexan überschichtet, kristallisieren erwartungsgemäß beide Isomere. Die Struktur von *trans*-**5** wurde bereits beschrieben^[102, 103]. Verbindung *cis*-**5** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle ($Z = 4$) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 18).

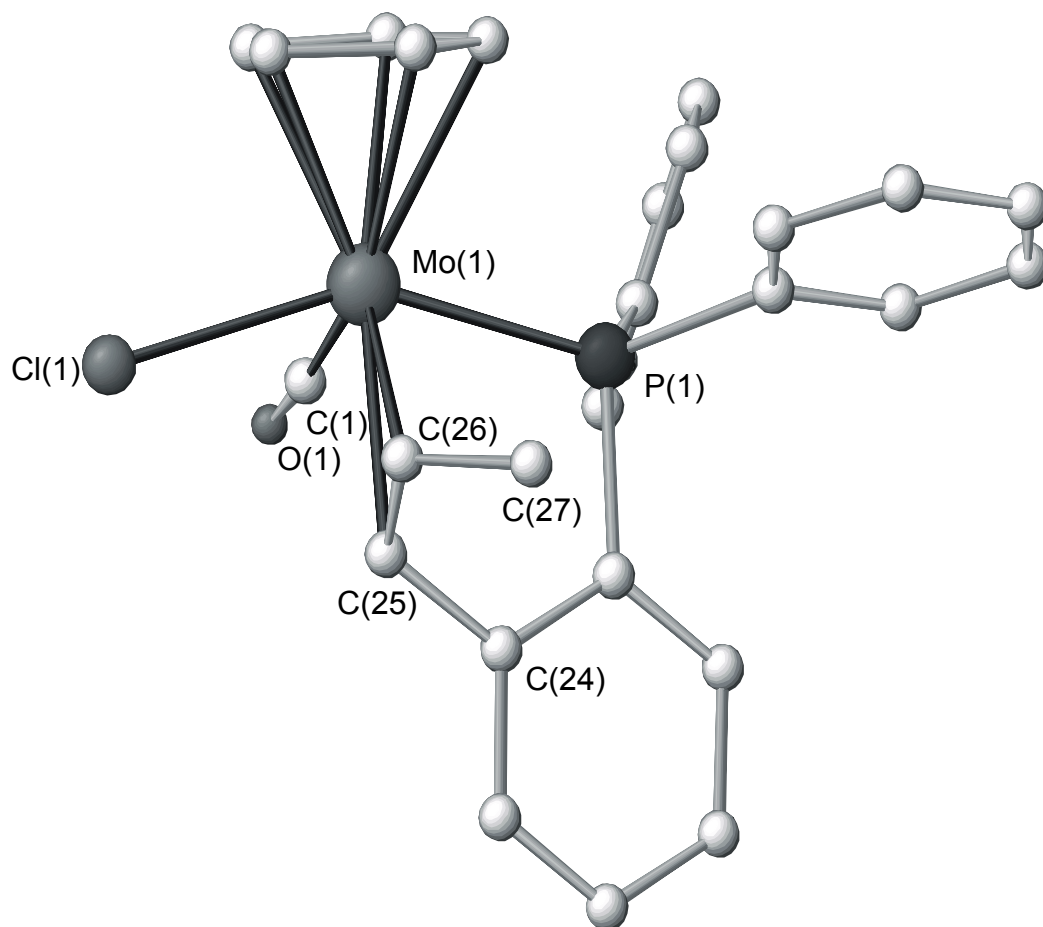


Abbildung 18: Molekülstruktur von *cis*-**5** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Es zeigt sich, dass die Struktur von *cis*-**5** der Struktur von *trans*-**5** sehr ähnlich ist. Die geometrische Anordnung in *cis*-**5** kann als vierbeiniger Klavierstuhl beschrieben werden, mit Cl(1), C(1), P(1) und C(26) auf den Basalpositionen. Die Bindungslängen im Molekül sind mit denen des *trans*-Isomeren vergleichbar. Die Bindungen zwischen den Molybdän-Atom und den zwei olefinischen Kohlenstoff-Atomen (C(25) und C(26)) sind mit 2.321(4) Å und 2.302(4) Å deutlich kürzer als die im vergleichbaren

Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{PP}$ (2.45(1) Å und 2.52(2) Å)^[106], in dem **PP** von starken π -Akzeptoren umgeben ist. In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel von *cis-5* zusammengefasst.

Mo(1)-C(1)	1.996(5)	Mo(1)-C(26)	2.302(4)
Mo(1)-P(1)	2.484(2)	C(24)-C(25)	1.484(6)
Mo(1)-Cl(1)	2.570(1)	C(25)-C(26)	1.411(6)
Mo(1)-C(25)	2.321(4)	C(26)-C(27)	1.484(6)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen von *cis-5*. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Cl(1)-Mo(1)-C(1)	82.0(2)	C(25)-Mo(1)-C(1)	82.4(2)
C(1)-Mo(1)-P(1)	83.1(2)	C(25)-Mo(1)-C(26)	35.6(3)
P(1)-Mo(1)-Cl(1)	150.95(3)	C(26)-Mo(1)-Cl(1)	78.1(2)
P(1)-Mo(1)-C(25)	76.6(2)	C(26)-Mo(1)-C(1)	117.5(2)
P(1)-Mo(1)-C(26)	87.0(2)	C(24)-C(25)-C(26)	124.6(4)
C(25)-Mo(1)-Cl(1)	76.8(2)	C(25)-C(26)-C(27)	122.8(5)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel von *cis-5*. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Die größten Unterschiede zwischen beiden Isomeren treten in der unmittelbaren Nachbarschaft der Methyl-Gruppe (C(27) in *cis-5*) auf. So ist der Winkel zwischen C(26)-Mo(1)-P(1) mit 87.0(2)° größer als in *trans-5* (79.26(7)°) und dementsprechend ist der Winkel Cl(1)-Mo(1)-C(26) mit 78.1(2)° kleiner als im *trans*-Isomeren (84.06(7)°).

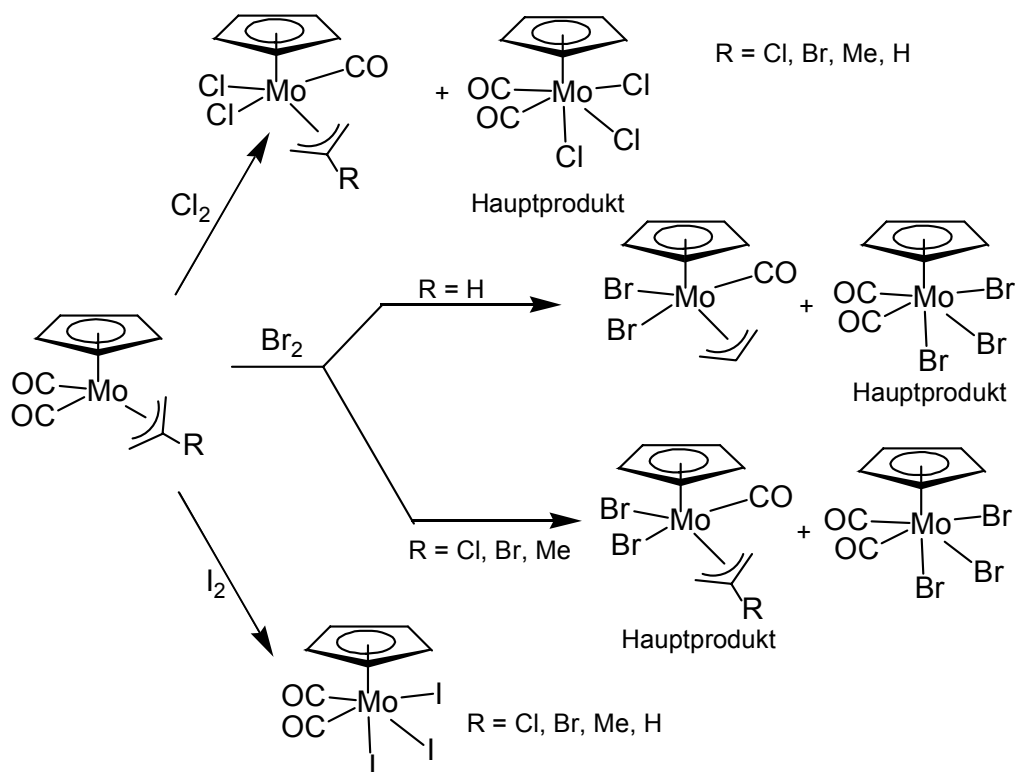
Die Einheit C(27)-C(26)-C(25)-C(24) ist, im Gegensatz zu *trans-5*, mit einen Torsionswinkel von nur -10.4° (-138.6° für *trans-5*) fast koplanar. Dies erklärt, warum bei *cis-5* die ³J_{H2-H3}-Kopplung mit 10.58 Hz im normalen Bereich für *cis*-Isomere^[107] liegt, aber bei *trans-5* die analoge ³J_{H2-H3}-Kopplung mit 12.21 Hz zu niedrig für olefinische Protonen in *trans*-Stellung ist^[107].

Der Abstand zwischen dem Chlorid-Liganden und der Methyl-Gruppe ist mit 4.510 Å viel zu groß, um ohne weiteres eine intramolekulare HCl-Eliminierung Richtung η^3 -Allyl-Komplex zu ermöglichen. Für die weitere Umsetzung zu Komplex **6** ist es günstiger, wie zuvor selektiv *trans*-**5** herzustellen.

3.2.1.2 Versuche zur Oxidation von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**6**)

Nach gelungener Reindarstellung von **6** wurden mit Hinblick auf die Synthese von Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexen gezielt Versuche zur Oxidation unternommen, wie unter Kap. 1.3.2, Schema 13 bzw. Schema 14 beschrieben. Zunächst wurden gängige Oxidationsmittel wie Sauerstoff, Iod und Chlor ausprobiert. Nach den Umsetzungen mit Sauerstoff und Chlor wurden nur Zersetzungsprodukte von **6** nachgewiesen; beide Oxidationsmittel verhielten sich zu aggressiv gegenüber **6**. Mit Iod als Oxidationsmittel fand eine einheitlichere Reaktion statt, und es wurde ein Hauptprodukt isoliert. Die analytischen Daten (IR, ^1H - und ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ - NMR - Spektroskopie) zeigen eine neue Verbindung, in der **PP** und der Cp-Ligand noch an das Mo-Zentrum gebunden sind; Carbonyl-Gruppen sind hingegen nicht nachweisbar. Es konnten keine Einkristalle dieser Verbindung mit öliger Konsistenz erhalten werden, so dass ihre Konstitution unklar bleiben muss ^[102].

Die Gruppe um J. W. Faller untersuchte die Oxidation von, am meso C-Atom substituierten, Allyl-Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-2-R-Allyl})$ (mit R = H, Cl, Br oder CH_3) durch Halogene. Hierbei entstehen in Konkurrenz zueinander $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\text{X})_2(\eta^3\text{-2-R-Allyl})$ und $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{X})_3$ (mit X = Cl, Br oder I).



Schema 34: Oxidation von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-R-Allyl})$ durch Halogene^[108].

Die relative Ausbeute der beiden Komplexe hängt sowohl von R als auch von X ab. So zeigte sich, dass mit $X = \text{Cl}$ oder I das Hauptprodukt immer $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{X})_3$ ist. Mit $X = \text{Br}$ hingegen wird $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\text{Br})_2(\eta^3\text{-2-R-Allyl})$ zum Hauptprodukt, wenn $R = \text{Cl}$, Br oder CH_3 ist (Schema 34)^[108]. Vor diesem Hintergrund wurde auch **6** mit Brom oxidiert. Wie auch bei der Umsetzung mit Iod fand eine Reaktion zu einem Hauptprodukt statt, dessen Konstitution jedoch nicht ermittelt werden konnte. Alle Versuche, dieses Produkt zu kristallisieren, schlugen fehl; lediglich die Literatur bekannten Nebenprodukte $\text{CpMo}(\text{Br})_2\text{O}$ und $[\text{MoCp}(\text{Br})_2]_2$ (laut massenspektrometrischen Untersuchungen) konnten neben zahlreichen nicht identifizierten Nebenprodukten nachgewiesen werden.

Auch die Oxidation mit sehr milden Oxidantien wie Pyridin-N-oxid oder Iodosobenzen in Gegenwart von Palladium(II)oxid als Katalysator^[109] erwies sich als ungeeignet. Es wird mit beiden Oxidantien keine Reaktion beobachtet.

Die Gruppe um H. A. Mayer benutzte Distickstoffoxid zusammen mit UV-Licht, um Molybdän-Kerne in Komplexen vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tdppcyme})$ zu oxidieren, wobei MoO_3 , CO , N_2 und tdppcyme entstehen^[70], d. h. die CO-Liganden wurden gegen Oxo-Liganden ausgetauscht (dies führte bei H. A. Mayer allerdings zum Zerfall des

Komplexes). Diese Methode wurde auch mit Verbindung **6** ausprobiert. Komplex **6** wurde in Dichlormethan gelöst, mit einem siebenfachen Überschuss an gasförmigem Distickstoffoxid versetzt und bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht photolysiert. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die Photolyse wurde so lange fortgesetzt bis kein Edukt mehr detektiert werden konnte.

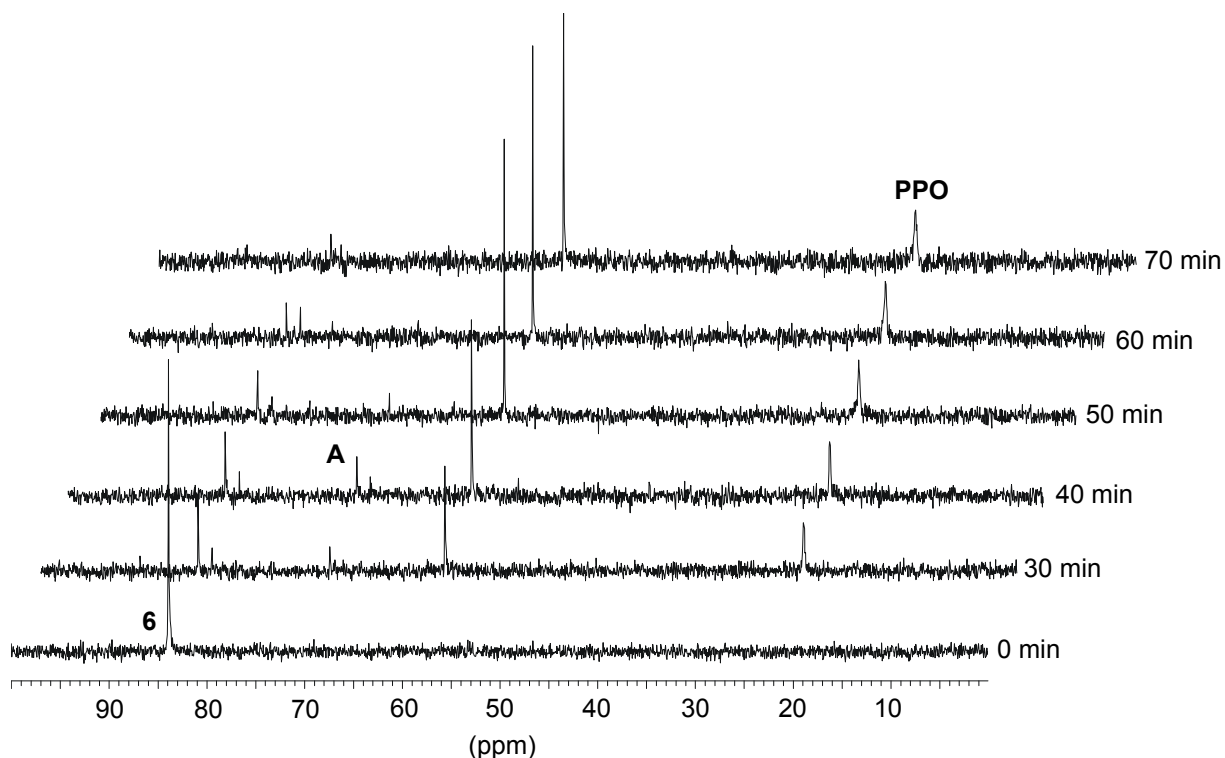
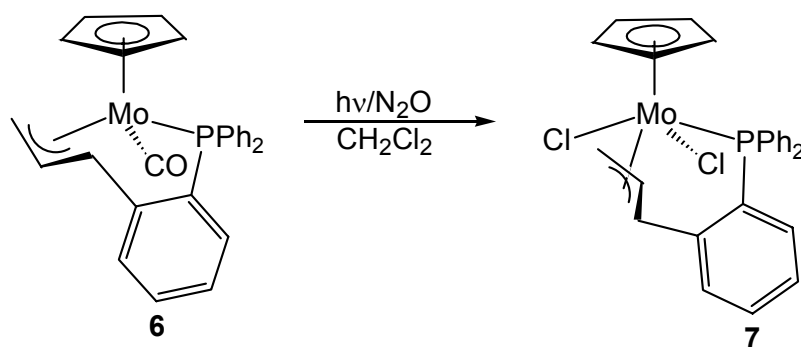


Abbildung 19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81.015 MHz) der Oxidation von **6** mit Distickstoffoxid im NMR-Rohr (CD_2Cl_2).

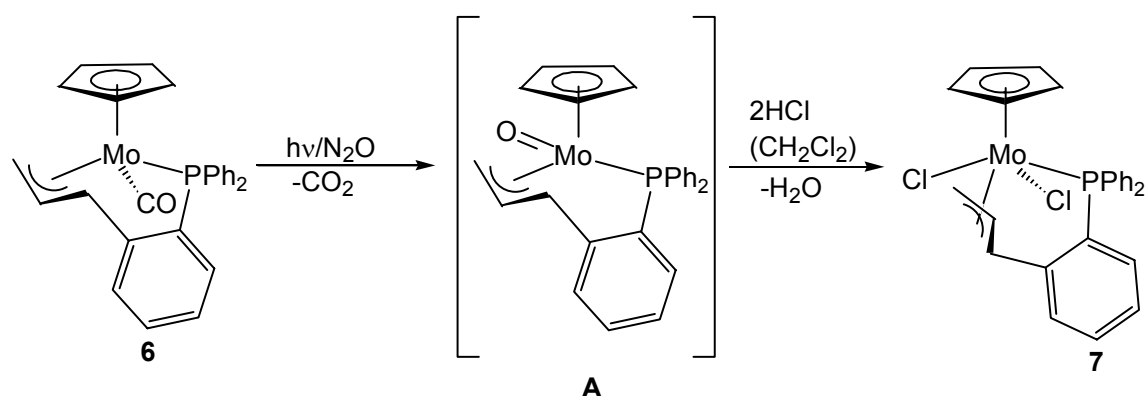
Vorversuche in einem NMR-Rohr zeigten einen vielversprechenden Verlauf dieser Reaktion^[102, 103]. Das Signal bei $\delta = 83.9$ für **6** wurde immer kleiner, ein neues Signal bei $\delta = 58.6$ wuchs an. Zwischenzeitlich war ein Signal bei $\delta = 70.4$ (**A**) zu beobachten, welches aber am Ende der Reaktion nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin ist auch ein breites Signal bei $\delta = 22.6$ zu beobachten, das freiem oxidierten Liganden **PPO** entspricht. Die Übertragung der Reaktion in den Labormaßstab war erfolgreich, und es ergab sich nur einen Unterschied: das Verhältnis zwischen dem Signal bei $\delta = 58.6$ und dem Signal bei $\delta = 22.6$ von **PPO** ist viel ungünstiger im Vergleich zum NMR-Versuch. Es entstand genauso viel **PPO**, teilweise sogar mehr, wie neues Produkt.

In der Gasphase der Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie Kohlendioxid nachgewiesen, ein Zeichen dafür, dass **6** decarbonyliert wird, wobei das entstehende Kohlenmonoxid durch N_2O zu Kohlendioxid oxidiert wird. Die Reaktionslösung wurde durch Adsorptionschromatographie aufgearbeitet (siehe Experimenteller Teil, S. 132) und ein orangener Feststoff isoliert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigte ein Singulett bei $\delta = 59.5$ wie vorher im NMR-Rohr-Versuch beobachtet. Aus einer Lösung dieses Produktes in Dichlormethan wurden durch Überschichtung mit Hexan bei Raumtemperatur rote Kristalle isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um die bisher in der Literatur unbekannte Verbindung $\text{MoCl}_2\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**7**) handelte.



Schema 35: Darstellung von **7**.

Es zeigte sich, dass der Carbonyl-Ligand in **6** nicht wie erhofft durch ein Sauerstoff-Atom sondern durch zwei Chlorid-Liganden ersetzt wurde. Diese Chlorid-Ionen müssen aus dem Lösungsmittel stammen. Es ist von Dichlormethan bekannt, dass es eine Quelle für HCl sein kann. Ein möglicher Mechanismus für diese Reaktion wird in Schema 36 postuliert. **6** wird zuerst von Distickstoffoxid zu einem instabilen Intermediat **A** oxidiert. Anschließend wird durch eine doppelte Addition von HCl an die Mo-O-Bindung von **A** und Eliminierung von Wasser **7** gebildet (Schema 36).



Schema 36: Möglicher Mechanismus der Herstellung von **7**.

Das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwischenzeitlich vorhandene Signal bei $\delta = 70.4$ (siehe Abbildung 19) könnte anhand der chemischen Verschiebung Intermediat **A** zugeordnet werden. Es ist aber nicht möglich, **A** zu isolieren und zu charakterisieren. Die Photolyse von **6** in Anwesenheit von Distickstoffoxid in anderen chlor-freien Lösungsmitteln wie Toluol ergibt neben uncharakterisierten Zersetzungsprodukten viel freies **PP**.

Komplexe wie **7**, in denen ein weicher π -Allyl-Ligand an ein elektronenarmes Molybdän-Zentrum in der Oxidationsstufe +IV gebunden ist, sind selten. Durch den Chelat-Effekt wird diese Bindung offenbar so weit stabilisiert, dass **7** im Unterschied zu $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{CO})\text{Cp}(\eta^3\text{-allyl})]$ (siehe Schema 34) in präparativen Mengen entsteht. Die Gruppe um *J. W. Faller et al.* berichtete im Jahr 1986, dass $[\text{CpMo}(\text{Br})_2(\eta^3\text{-allyl})]$ schon so empfindlich ist, dass keine Isolierung aus der Reaktionslösung möglich ist (Schema 34)^[108]. Verbindung **7** hingegen ist aufgrund des Phosphan-Henkels stabil und kann sogar chromatographisch über Kieselgel aufgearbeitet werden.

Eventuell ist die Kombination der Reagenzien Distickstoffoxid und Dichlormethan eine neue, besonders milde Methode zur oxidative Chlorierung von empfindlichen organometallischen Komplexen. Hier allerdings versperrt der Sauerstoff-Chlor Zusatz den Weg zu Oxo-Komplexen, die innerhalb diese Arbeit eher von Interesse sind.

3.2.1.2.1 Eigenschaften von $\text{MoCl}_2\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**7**)

Das IR-Spektrum von $\text{MoCl}_2\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**7**) (Abbildung 20) zeigt, dass die Carbonyl-Gruppe wie erwartet abgespalten worden ist ($\tilde{\nu} = 1855 \text{ cm}^{-1}$ in **6**^[102, 103]).

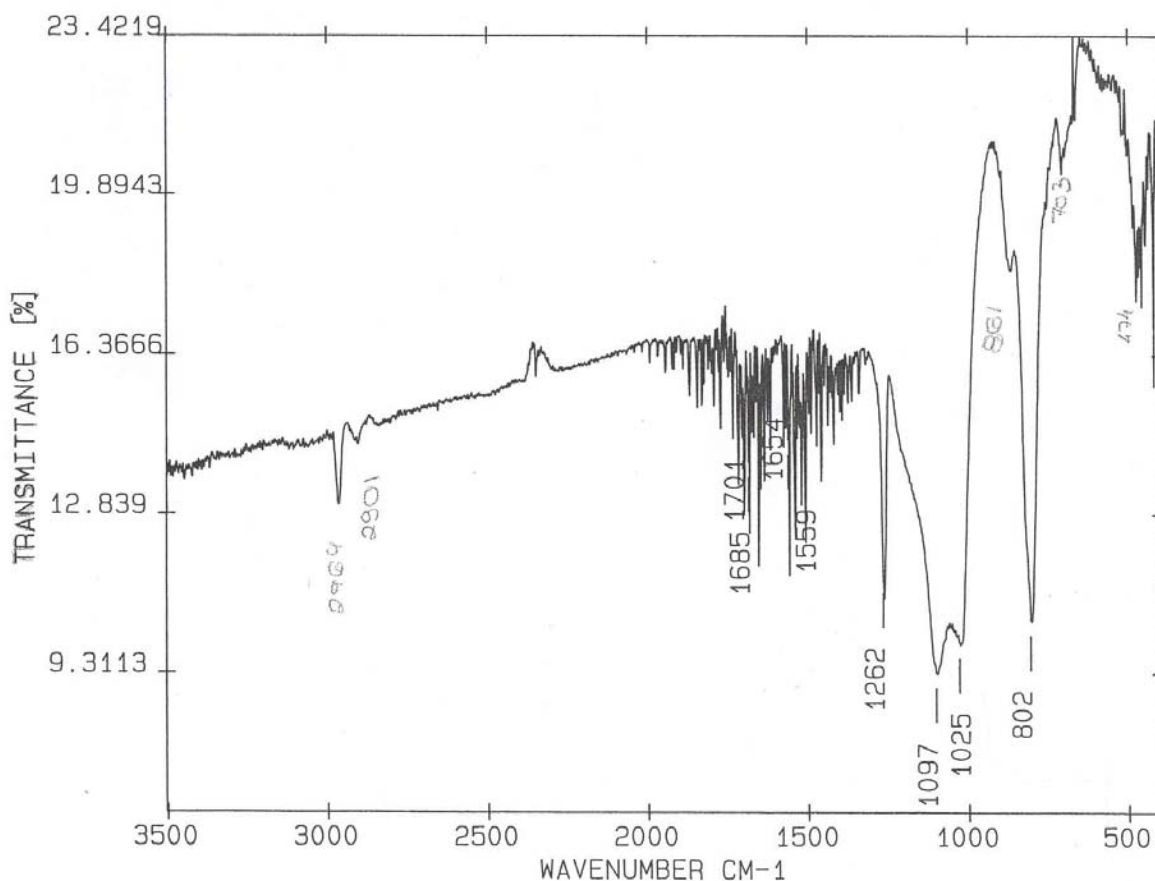


Abbildung 20: IR-Spektrum von **7** (KBr-Preßling).

In Tabelle 9 sind die wichtigsten NMR-Daten der Verbindungen **6** und **7** nebeneinander aufgeführt. Im Vergleich bestehen die einzigen Unterschiede zum einem in der Tieffeldverschiebung aller Signale von **7** gegenüber denen von **6** resultierend aus der höheren Oxidationsstufe in **7**. Zum anderen beobachtet man in **7** eine $^3\text{J}_{\text{P-Cp}}$ -Kopplung von 3,07 Hz, die in **6** nicht beobachtet wird.

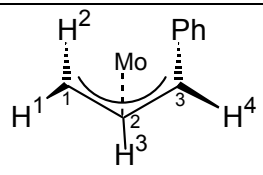
	6 $\delta(^1\text{H})$ (CD_2Cl_2)	7 $\delta(^1\text{H})$ (CDCl_3)	6 $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3)	7 $\delta(^{13}\text{C})$ (CD_2Cl_2)
C^1H^1	1.36 (d) $^3J_{\text{H-H}} = 8.01 \text{ Hz}$	2.54 (d) $^3J_{\text{H-H}} = 7.51 \text{ Hz}$	26.65	71.42
C^1H^2	2.04 (d) $^3J_{\text{H-H}} = 5.40 \text{ Hz}$	4.38 (d) $^3J_{\text{H-H}} = 11.26 \text{ Hz}$		
C^2H^3	3.79 (m)	5.28 (m)	85.35	69.99
C^3H^4	3.89 (dd) $^3J_{\text{H-H}} = 8.19 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{P-H}} = 1.71 \text{ Hz}$	4.74 (dd) $^3J_{\text{H-H}} = 10.24 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{P-H}} = 6.49 \text{ Hz}$	65.21	98.46
Cp	4.66 (s)	5.39 (d) $^3J_{\text{P-Cp}} = 3.07 \text{ Hz}$	89.66	97.83
Ar	7.14 (m)	7.45 (m)	154-127	137-126

Tabelle 9: ^1H - und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von Verbindung **6** und **7**.

7 kristallisiert monoklin ($Z = 4$) in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die geometrische Anordnung ist annähernd die eines vierbeinigen Klavierstuhles, mit Cl(1), Cl(2), P(1) und der Allyl-Gruppe (C(12), C(13) und C(14)) auf den Basalpositionen (Abbildung 21).

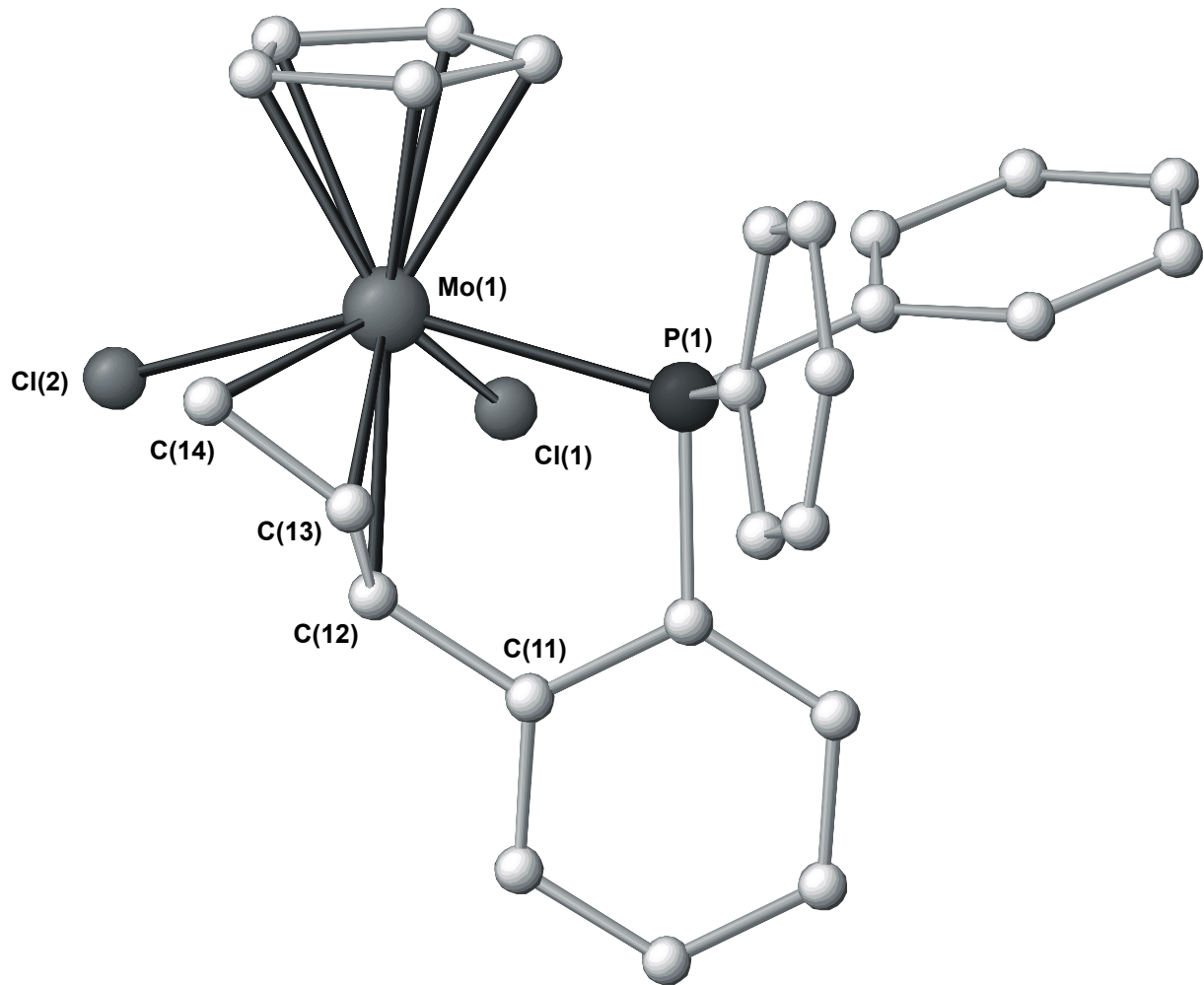


Abbildung 21: Molekülstruktur von **7** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die Bindungslänge von 2.530(2) Å zwischen Mo(1) und P(1) ist im Vergleich zu **6** größer geworden (Mo(1)-P(1) 2.4420(18) Å)^[102,103], da jetzt zwei Chlorid-Liganden als σ -Donoren mit dem Phosphor-Atom (auch ein σ -Donor) um eine σ -Bindung mit dem Molybdän-Zentrum konkurrieren. In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7** zusammengefasst.

Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Mo(1)-Cl(1)	2.477(2)	Mo(1)-C(13)	2.281(3)
Mo(1)-Cl(2)	2.5338(9)	Mo(1)-C(14)	2.363(4)
Mo(1)-P(1)	2.530(2)	C(12)-C(13)	1.414(5)
Mo(1)-C(12)	2.297(3)	C(13)-C(14)	1.406(4)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen von **7**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Bindungswinkel [°] ^{a)}			
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	77.38(3)	Cl(2)-Mo(1)-C(13)	95.88(9)
P(1)-Mo(1)-C(12)	74.29(9)	Cl(1)-Mo(1)-C(13)	116.99(9)
P(1)-Mo(1)-C(13)	75.35(8)	C(13)-Mo(1)-C(14)	35.2(2)
P(1)-Mo(1)-C(14)	106.26(9)	Cl(2)-Mo(1)-C(14)	78.4(2)
Cl(2)-Mo(1)-C(12)	80.91(9)	Cl(1)-Mo(1)-C(14)	140.9(2)
Cl(1)-Mo(1)-C(12)	82.20(9)	Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	79.95(3)
C(12)-Mo(1)-C(13)	36.0(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.2(3)
C(12)-Mo(1)-C(14)	62.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)	117.9(3)

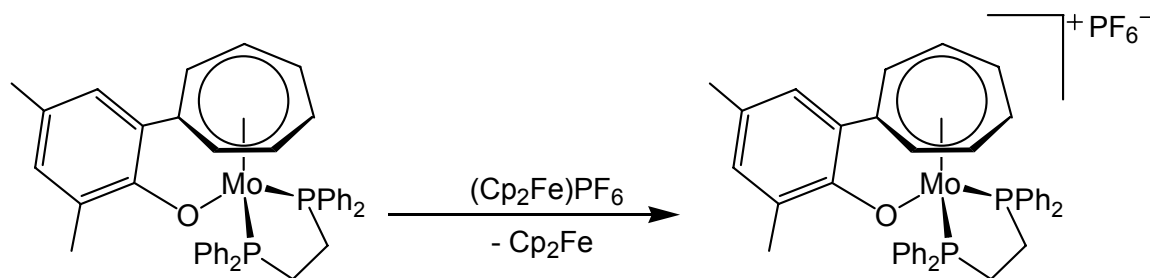
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel von **7**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Es ist bekannt, dass die Metall-Kohlenstoff Bindungslängen innerhalb von Allyl-Liganden unterschiedlich sein können. Normalerweise ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung zum *meso* Kohlenstoff-Atom am kürzesten, weil so eine maximale Überlappung der Orbitale gewährleistet ist^[110]. Dies sieht man auch in Komplex **6** (Mo-C_{meso} 2.259(6) gegenüber Mo-C_{term} 2.309(6) bzw. 2.301(6) Å), wobei die Allyl-Gruppe eine *endo* Orientierung gegenüber dem Cp-Ligand einnimmt^[102, 103]. Die Allyl-Einheit in Verbindung **7** besitzt eine besondere Geometrie, in der sich die Bindungslänge Mo-C_{meso} (Mo(1)-C(13) 2.281(3) Å) kaum von Mo(1)-C(12) (2.297(3)Å), unterscheidet; die Bindungslänge zwischen dem Mo-Atom und C(14), dem zweiten terminalen Kohlenstoff-Atom, ist hingegen mit 2.363(4) Å viel länger (Tabelle 10). Diese Orientierung der Allyl-Gruppe ist zwar außergewöhnlich aber nicht einzigartig; sie ist auch in anderen Komplexen, wie z. B. MoBr₂(CO)Cp(η³-2-

Bromoallyl), zu finden^[108]. Möglicherweise wird die Allyl-Gruppe aus sterischen Gründen gezwungen, diese verzernte *exo*-Orientierung anzunehmen. Durch diese Verzerrung geht die in **6** noch vorhandene lokale Symmetrieebene zwischen dem Allyl- und dem Cp-Liganden verloren.

Fazit

6 wurde auch mit vielen anderen Oxidationsmitteln zur Reaktion gebracht, um zu hochvalenten Allyl-Molybdän-Verbindungen zu gelangen, idealerweise sogar zu Oxo-Verbindungen. Die Umsetzungen verliefen jedoch häufig uneinheitlich, die Produkte konnten nicht identifiziert werden oder es fand eine Total-Oxidation statt. Letzteres galt z. B. für die thermische bzw. photochemische Behandlung mit *tert*-Butylhydroperoxid. Nach der Umsetzung mit dem Einelektronenoxidans $(\text{Cp}_2\text{Fe})^+(\text{PF}_6)^-$, das auch in der Gruppe von M. Tamm zu einem ähnlichen Zweck benutzt wurde^[111] (siehe Schema 37), konnte zwar Ferrocen (Cp_2Fe) isoliert werden, nicht jedoch die oxidierte Form von **6**.



Schema 37: Oxidation von $[(\kappa\text{-OC}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-}(\kappa\text{-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Mo}(\text{dppe}))]$ mit $(\text{Cp}_2\text{Fe})^+\text{PF}_6^-$ durch M. Tamm^[111].

Durch Einelektronen-Entzug sollte ein Mo(III)-Komplex entstehen. Die spektroskopische Charakterisierung solcher Komplexe wird durch den Paramagnetismus von Mo(III)-Verbindungen erschwert. Aus mehreren Kristallisationsversuchen wurde immer wieder lediglich Ferrocen isoliert, so dass keine Aussage über einen möglichen $(\mathbf{6}^+)(\text{PF}_6)$ -Komplex getroffen werden kann. Auf die Beschreibung weiterer Experimente wird hier verzichtet.

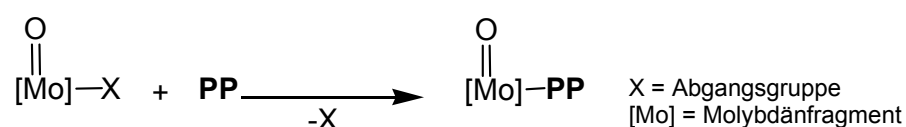
Es wurden keine Versuche unternommen, ausgehend von **7** durch Substitution der Chlorid-Liganden zu einem entsprechenden Oxo-Komplex zu gelangen, da die Darstellung von **7** über die Synthese von **PP** und **V**, **5** und **6** (inklusive Säulen-Chromatographische Reinigung an mehreren Stellen) in 300 mg Mengen zu mühsam

ist, als dass eine breit angelegte Untersuchung der Reaktivität hätte durchgeführt werden können.

Als abschließende Erkenntnis dieser Experimente kann man jedoch festhalten, dass deprotoniertes **PP** durch den Chelat-Effekt ein geeigneter Ligand zur Stabilisierung einer π -Allyl-Gruppe an einem hochvalenten Mo-Zentrum ist. Komplex **7** ist im Vergleich zu analogen Komplexen ohne Henkel stabil. Die Oxidation von **6** gelang aber nur durch eine der zahlreich angewendeten Methoden, bei der keine Sauerstoff- sondern Chlorid-Liganden eingeführt wurde. Aus diesem Grund wurde versucht, eine alternative Syntheseroute zu η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexen zu finden.

3.2.1.3 Umsetzung von Oxo-Molybdän-Verbindungen mit 2-(1-Propenyl)phenyldiphenylphosphan (PP)

Im vorherigen Kapitel (Versuche zur Oxidation von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**6**)) wurde eine der zwei in Kap. 1.3.2 beschriebenen Syntheserouten für Organometalloxide, die Einführung von Sauerstoff in einen metallorganischen Komplex, angewendet (Schema 13). Eine alternative Syntheseroute stellt dagegen die Metathese ausgehend von Oxo-Molybdän-Komplexe dar (Schema 38).



Schema 38: Mögliche Darstellung einer Allyl-Oxo-Molybdän-Spezies.

Oxo-Molybdän-Verbindungen mit Molybdän in den Oxidationsstufen +V und +VI sind in großer Zahl bekannt. Eine Auswahl dieser Oxo-Molybdän-Komplexe sollte daher mit **PP** umgesetzt werden, um so über Koordination der Olefin-Funktion und anschließende Deprotonierung einen Allyl-Liganden einzuführen. Zunächst wurden drei verschieden geartete Oxo-Molybdän-Komplexe auf ihre Reaktivität bei der Metathese getestet.

$\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ (**VI**)^[112] besitzt nicht nur die erwähnte Oxo-Funktion, sondern auch schwach koordinierende Solvens-Liganden (in diesem Fall THF) und einen schwach gebundenen Chlorid-Liganden^[113]. Die Umsetzung von **PP** mit **VI** ergab ein braunes Öl als Produkt. Alle Versuche, das Produkt zu kristallisieren, schlugen fehl. Bedingt durch den paramagnetischen Molybdän-Kern in **VI** (Mo +V) war es nicht möglich, das Produkt durch NMR-Spektroskopie zu untersuchen, so dass eine Klärung des Reaktionsverlaufes problematisch war. Unter der Annahme, dass eine Umsetzung gemäß Schema 38 erfolgt ist, wurde eine Base (Et_3N) zugesetzt, um die Entfernung eines allylischen Protonen zu erleichtern und so die Reaktion in Richtung eines η^3 -Allyl-Komplexes zu treiben^[114]. Es konnte keine Änderung beobachtet werden, und die Konstitution dieser Substanz muss weiterhin unklar bleiben.

Um eine Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie zu ermöglichen, wurden nun diamagnetische Edukte eingesetzt. Die Umsetzung von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**VII**)^[115] mit **PP** ergab jedoch wiederum ein paramagnetisches Produkt. Die IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wiesen auf die Anwesenheit von P=O-, P-Ph- und Mo=O-Bindungen hin. Der Verdacht liegt nahe, dass eine Sauerstoffübertragung zwischen dem Molybdän-Zentrum und dem Phosphor-Atom stattgefunden hat. Solche Sauerstoffübertragungen sind bekannt und in der Literatur beschrieben worden^[39, 79, 113a, 116]. Auch in diesem Fall konnten trotz zahlreicher Versuche keine Einkristalle gezüchtet werden. Ein potentiell Produkt mit einem P=O/Olefin-Chelat-Liganden wäre für die Erzeugung der erwünschten Allyl-Gruppierung bei gleichzeitiger Koordination derselben an das Molybdän-Atom ohnehin ungeeignet, denn durch den Phosphanoxid-Sauerstoff vergrößert sich der Chelat-Ring auf sieben Atome - eine ungünstige Ringgröße in der metallorganischen Chemie. Aus diesem Grund wurde diese Reaktion nicht weiter untersucht.

Die Reaktion zwischen $\text{Cp}^*\text{MoOCl}_3$ (**VIII**)^[117] und **PP** fand nur nach Zugabe von Halogenidabstraktoren wie Silber-Salzen statt, in diesen Fall durch AgOTf. Eine kleine Menge AgCl wurde isoliert. Obwohl offenbar eine Reaktion stattfand, war es auch hier nur möglich, Öle zu isolieren. Diese Tatsache zusammen mit der aufwendigen und anspruchsvollen Synthese von **VIII** (siehe S. 78) führten zu der Entscheidung, diesen Syntheseweg nicht weiter zu verfolgen.

Dass Phosphan-Liganden mit flexiblen Alkyl- bzw. Olefin-Armen eine ölige Konsistenz besitzen und auch Komplexe dieser Liganden meistens Öle sind, ist

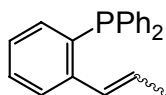
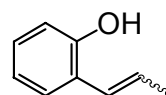
bekannt^[79]. Die Komplexe **5** und **6**, mit Molybdän in der Oxidationsstufe +II, sind als Feststoffe hingegen einfach zu handhaben bzw. zu reinigen^[102, 103] und im Vergleich zu Komplexen mit Molybdän in höheren Oxidationsstufen besonders stabil. Verbindung **7** ist ein Grenzfall: Bei der Oxidation von **6** werden sehr oft ölige Produkte gebildet, **7** hingegen ist ein Feststoff.

Das Konzept, eine Allyl-Einheit in den Henkel zwischen σ -Donor und Olefin-Funktion zu integrieren, ist also prinzipiell richtig, doch die Synthese von **PP** ist recht aufwendig und die Einführung von **PP** in die Koordinationssphäre von Oxo-Molybdän-Komplexe ist problematisch, weil die Phosphan-Funktion darin leicht oxidiert werden kann. Aus diesem Grund wurden Überlegungen zum Ersatz der Phosphan-Funktion durch andere σ -Donor-Einheiten angestellt. Besonders geeignet erschien der Austausch gegen eine OH-Funktion, wie im folgenden Kapitel dargelegt.

3.2.2 Phenolat-Liganden mit Olefin-Henkel

Das Konzept von *R. F. Jordan et al.* zur Stärkung einer Metall-Olefin-Bindung an einem elektronenarmen Metall durch einen Henkel zu einem chelatisierenden Donor-Atom^[38] hat sich für das unter 3.2.1 geschilderte Projekt unter Einsatz von 2-(1-Propenyl)phenyldiphenylphosphan (**PP**) als tragfähig erwiesen. Arylphosphane der allgemeinen Form R_3P (wie **PP**) können als *weiche* Liganden bezeichnet werden^[118]. Wenn Molybdän in seinen verschiedenen Oxidationsstufen betrachtet wird, kann Mo(+II) als eher *weiches* und Mo(+VI) als eher *hartes* Metall klassifiziert werden. So ist es nicht verwunderlich, dass **PP** bevorzugt Komplexe mit Mo(+II)-Zentren bildet (wenn auch die Synthese von **7** gelungen ist). Aus diesem Grund wurde ein neuer Ligand gesucht, der, wie **PP**, auch über eine Olefin-Gruppe, die über ein Henkel an ein Donor-Atom gebunden ist, verfügt. Dieses Donor-Atom sollte aber verglichen mit Phosphor *härter* und nicht oxidierbar sein. Es ist bekannt, dass Metalle in hohen Oxidationsstufen wie Molybdän +IV oder +V (d^2 - bzw. d^1 -Metall-Zentren) sehr oxophil sind^[77]. Statt einer Phosphan-Funktion sollte daher nun in Analogie zu dem Zr(IV)-Olefinkomplex von R. F. Jordan (Schema 30) eine Oxo-Funktion im Chelat-Liganden eingesetzt werden, d. h. die Chemie des 2-(1-Propenyl)phenol (**POH**) sollte untersucht werden.

POH weist dabei im Vergleich zu **PP** einen weiteren Vorteil auf: Dieser potentielle Ligand wird schwerlich als solcher an einem Metall-Zentrum koordinieren, sondern viel mehr in deprotonierter Form als anionischer Ligand PO^- , d. h. der Ligand ist in der Lage, eine positive Ladung am Metall-Zentrum zu kompensieren. Letzteres kann gerade mit Hinblick auf die Synthese von hochvalenten Metall-Komplexen von Bedeutung sein.

**PP****POH**

POH kann als *E/Z*-Isomerenmischung käuflich erworben werden und ist in dieser Form eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch. Im

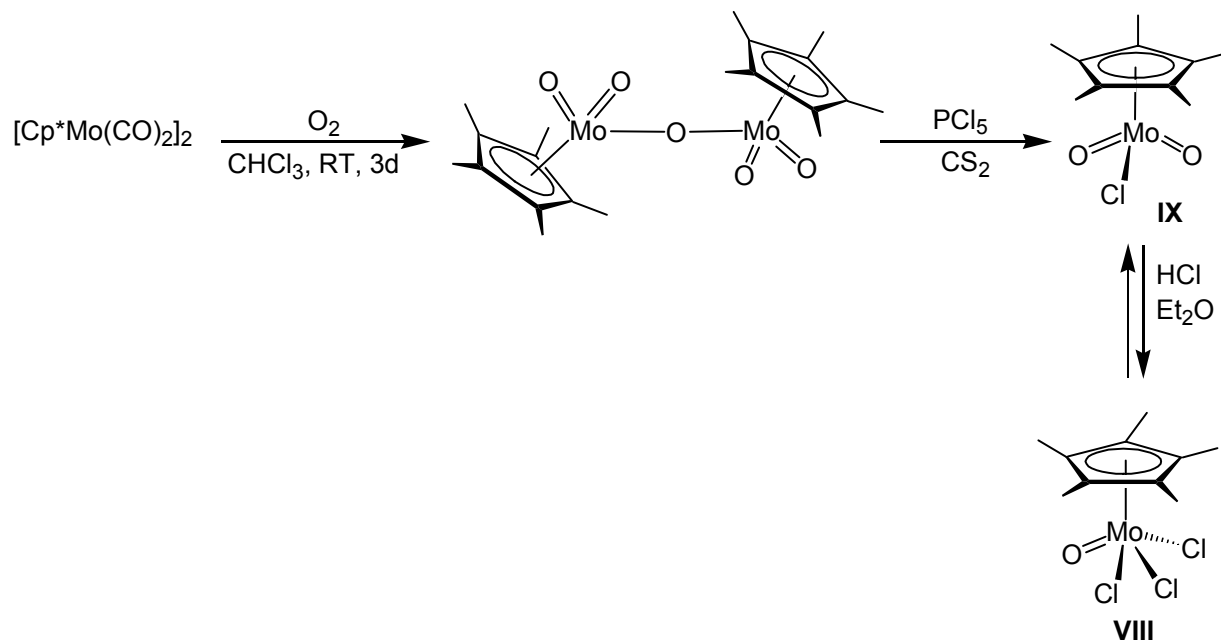
Kapitel 3.2.1 wurden bereits die Auswirkungen des Einsatzes verschiedener Isomeren-Mischungen von **PP** auf den Reaktionsverlauf der Deprotonierung/Photolyse diskutiert. Das Isomer *trans-5*, in dem *trans-PP* an das Molybdän-Zentrum koordiniert, ist thermodynamisch stabiler als das entsprechende Isomer mit *cis-PP* als Ligand. Werden also längere Reaktionszeiten gewählt, kann selektiv und in hohen Ausbeuten (trotz Vorlage einer Isomeren-Mischung als Edukt) der *trans*-Komplex (*trans-5*) hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde ohne weitere Auftrennung direkt das *cis/trans*-Gemisch von **POH** verwendet, um die Koordinationschemie dieses potentiellen Liganden auszuloten.

3.2.2.1 Umsetzungen mit 2-(1-Propenyl)phenol (POH)

POH wurde zunächst mit elektronenarmen Molybdän-Komplexen in den Oxidationsstufen +V und +VI umgesetzt. Mit Ausnahme von drei Verbindungen, Cp*MoOCl₃ (**VIII**), CpMoCl₄ und MoO₂Cl₂(THF)₂ (**VII**), führten diese Umsetzungen immer wieder zu öligen Produkten, deren Konstitution sich nicht ermitteln ließ, da die Reinigung und anschließende Analytik durch die ölige Konsistenz sehr erschwert wurde. Als Reinigungsschritte entfallen die Umkristallisation und aufgrund der thermischen Labilität von Mo(+V oder +VI)-Komplexen auch die Destillation bzw. die Sublimation. Solche Oxo-Molybdän-Aryloxid-Komplexe sind in der Regel auch zu feuchtigkeitsempfindlich, um durch Chromatographie gereinigt zu werden. Die Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln setzt ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten von Edukten und Produkten voraus. Aufgrund der Polarität und Reaktivität von Mo(+V oder +VI)-Komplexen kommt fast ausschließlich THF als Lösungsmittel in Frage, in dem dann aber wiederum alle involvierten Verbindungen gut löslich sind, so dass die Isolierung des Produktes durch Waschen nicht möglich ist. Im Falle der Mo(+V)-Komplexe wird die Analytik nicht nur durch die Verunreinigungen im Öl erschwert, sondern auch durch den Paramagnetismus der Molybdän-Kerne. Eine eindeutige Aussage über die Konstitution solcher Verbindungen liefert nur eine Röntgenstrukturanalyse, die wegen der Konsistenz der Produkte nicht durchführbar ist.

Nach der Umsetzung von MoO₂Cl₂(THF)₂ (**VII**) mit **POH** wurden die Edukte zurück isoliert. Durch die Zugabe von Et₃N kann eine Reaktion induziert werden, das Produkt erwies sich aber als sehr feuchtigkeitsempfindlich, so dass eine

Reinisolierung nicht gelang. Die Umsetzung mit $\text{Cp}^*\text{MoOCl}_3$ (**VIII**) ergab einen braunen Feststoff als Produkt. Leider ist die Synthese von **VIII** über $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ (**IX**) besonders schwierig und beschäftigt mehrere Forschungsgruppen^[20, 119].



Schema 39: Synthese von **VIII**.

Die literaturbeschriebene Syntheseroute (in Schema 39 gezeigt) ergab im Rahmen dieser Arbeit nur eine Mischung aus den Verbindungen **VIII** und **IX**, wobei weder Mischungsverhältnisse noch Ausbeuten reproduzierbar waren. Über die Stabilität von **IX** wird in der Literatur widersprüchlich berichtet, es ist aber immer die Rede von unlöslichen „blauen“ Verunreinigungen, die auch in den eigenen Experimenten beobachtet werden konnten und die möglicherweise auf die Zersetzung obiger Verbindungen zurückzuführen sind. Aus all diesen Gründe konnten keine ausreichenden Mengen an Edukt hergestellt werden, die nach der Reaktion mit **POH** eine vollständige Charakterisierung des Produktes ermöglicht hätten.

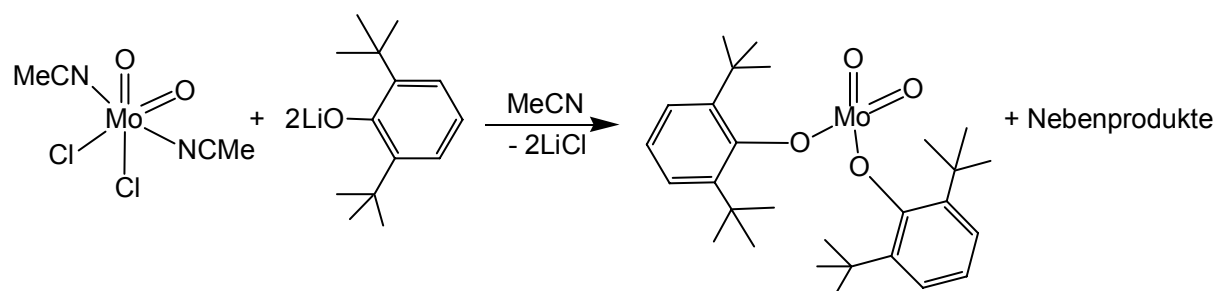
Auch die Umsetzung von **POH** mit CpMoCl_4 erschien vielversprechend. Aus der Reaktionslösung konnte ein kristallines Produkt isoliert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse der gebildeten Kristalle identifizierte das Produkt als den bekannten Komplex CpMoOCl_2 ^[120]. PO^- wurde offenbar nicht an das Molybdän-Zentrum koordiniert.

Zudem wurde versucht, PO^- an Molybdän-Zentren mit Molybdän in der Oxidationsstufe +II zu koordinieren. Die Umsetzung mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**) wurde analog zu der Umsetzung von **V** mit **PP** in Kap. 3.2.1.1 durchgeführt. Das bei dieser Umsetzung gebildete Produkt sollte instabiler sein, da Molybdän (+II) eine hohe Elektronendichte besitzt und so die Molybdän-Sauerstoff-Bindung schwächt^[77]. Daher wird die Umsetzung in Anwesenheit eines Oxidationsmittels (Iodosobenzol) durchgeführt. Durch die Oxidation des Metall-Zentrums sollte die Mo-O-Bindung stabilisiert und die Isolierung eines Mo-**PO**-Komplexes ermöglicht werden. Auch nach dieser Reaktion konnten nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Bei der Umsetzung von **POH** mit $(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IIIb**) kann keine Reaktion beobachtet werden.

Die Reaktivität des freien Liganden **POH** reicht scheinbar in vielen Fällen nicht aus, um PO^- an einem Mo-Zentrum zu binden. In Folgeexperimenten sollte nun vorher deprotoniert werden. Die Deprotonierung von **POH** mit Et_3N erwies sich als nicht vorteilhaft, denn die Anwesenheit von Et_3N führt zum Ausölen der Produkte.

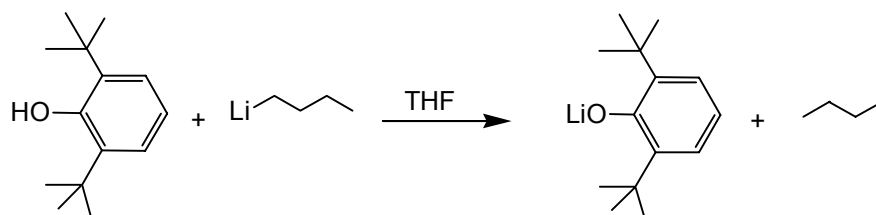
3.2.2.2 Deprotonierung von 2-(1-Propenyl)phenol (**POH**) mit *n*-Butyllithium

Im Jahr 2000 publizierte die Gruppe um T. A. Hanna die Synthese von $\text{MoO}_2(\text{O}-2,6\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ durch eine metathetische Reaktion zwischen $\text{MoO}_2(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ und $\text{LiO}-2,6\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$ (Schema 40)^[121]:



Schema 40: Synthese von $\text{MoO}_2(\text{O}-2,6\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ ^[121].

Die Verbindung $\text{LiO}-2,6\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$ wird wiederum aus 2,6-di-*t*-Butylphenol durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium hergestellt (Schema 41):



Schema 41: Synthese von $\text{LiO-2,6-}t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$ [121].

Analog sollte nun auch der PO^- -Ligand an ein Mo(VI) -Zentrum koordiniert werden, d. h. zunächst sollte ausgehend von POH das entsprechende Li-Salz LiO-2-PhCH=CHCH_3 (**LIPO**) hergestellt werden.

Wird POH in THF gelöst und mit einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan umgesetzt, so entsteht nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels ein gelblicher Feststoff. Dieser Feststoff schließt Lösungsmittel ein, eine Eigenschaft die von anderen Li-Organen, wie z. B. LiCp , bekannt ist. So wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes **LIPO** in CDCl_3 noch ca. 1 Äquivalent THF detektiert, wodurch die charakteristischen Signale für **LIPO** teilweise überdeckt werden (Abbildung 22).

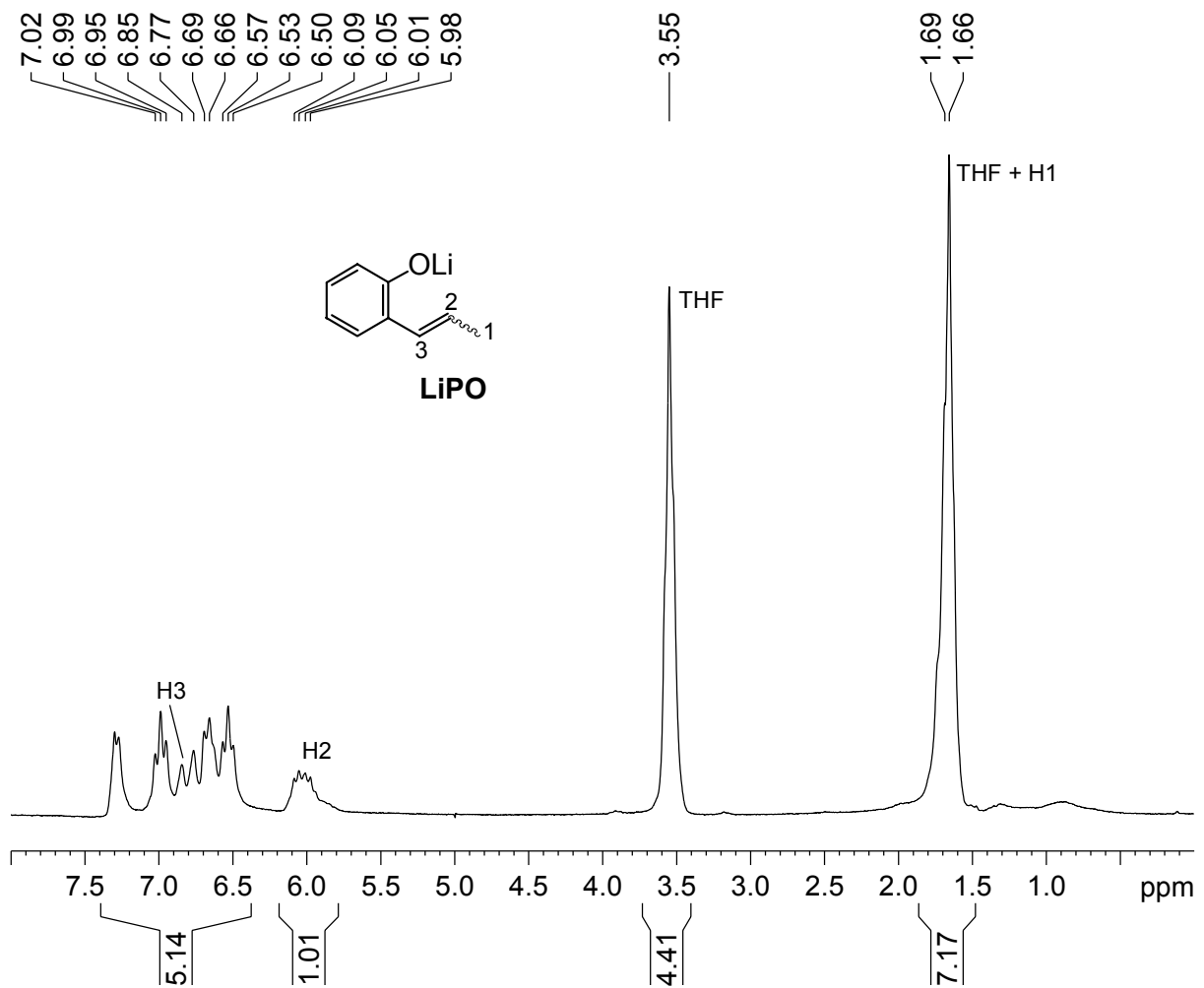


Abbildung 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.13 MHz) von **LiPO** in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt auch, dass weder *n*-Butyllithium noch das phenolische H-Atom von **POH**, dem ein Signal bei $\delta = 5.23$ entspräche, vorhanden sind. Im IR-Spektrum (Abbildung 23) von **LiPO** wird auch die charakteristische OH-Valenzschwingung von freiem **POH** bei $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ nicht mehr beobachtet.

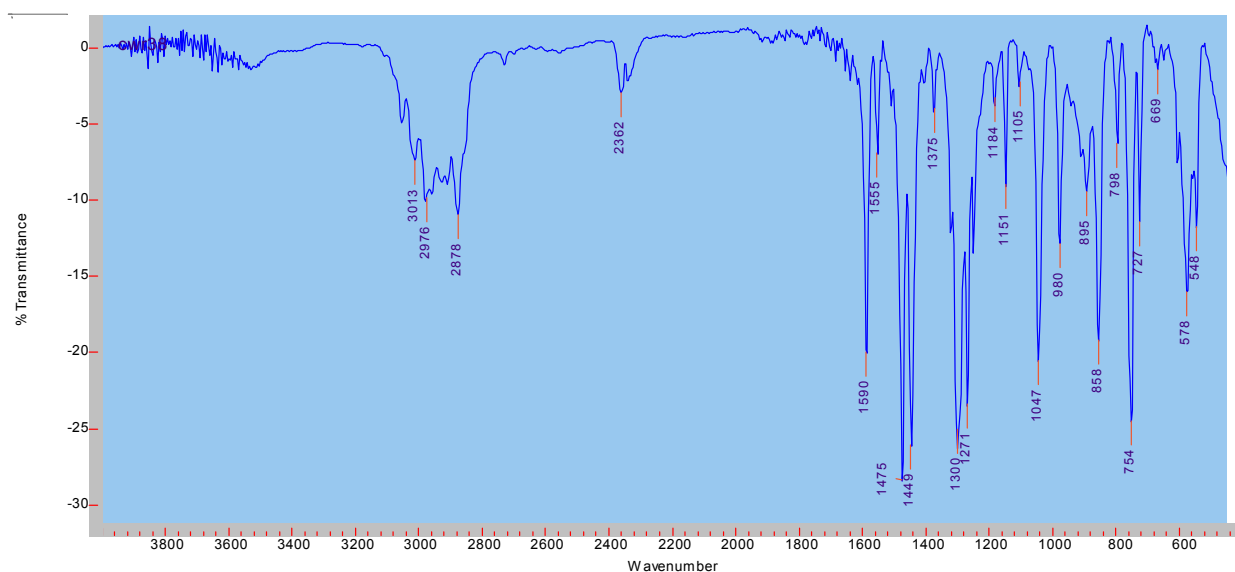
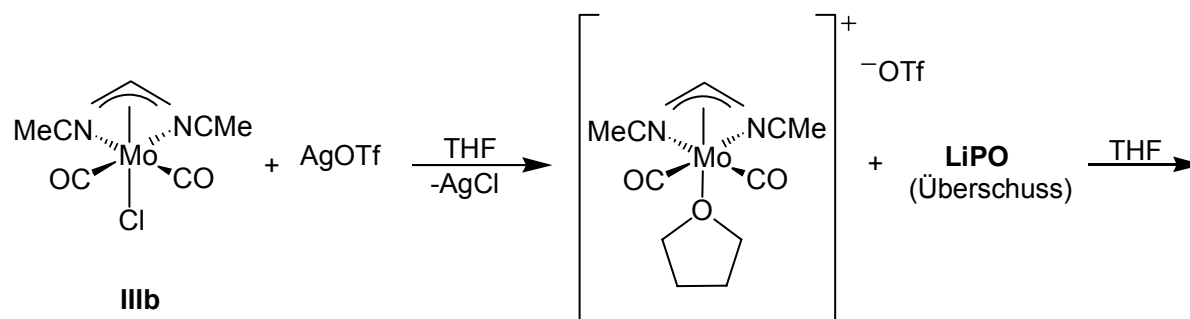


Abbildung 23: IR-Spektrum von **LiPO** (KBr-Preßling).

Nachdem laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie **POH** quantitativ zu **LiPO** deprotoniert worden war, wurde nun **LiPO**, wie zuvor auch **POH** und **PP**, mit mehreren elektronenarmen Mo-Komplexen wie $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**VII**), $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ (**X**) und $\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2$ umgesetzt. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, dass die Reaktivität von **LiPO** gegenüber all diesen Molybdän-Komplexen im Vergleich zu **POH** sogar noch geringer war. Bei der Umsetzung mit **X** wurde als Hauptprodukt ein weißer Feststoff gebildet. Ein IR-Spektrum identifiziert diesen Feststoff als **LiPO**.

LiPO wurde dann auch mit dem elektronenreichen Mo-Komplex, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IIIb**) umgesetzt (Schema 42).



Schema 42: Reaktion von **IIIb** mit **LiPO** im Überschuss.

Der Grund für das ungewöhnliche Reaktionsverhalten von **LiPO** klärte sich bei den Untersuchungen zu dieser Umsetzung. Bei der Aufarbeitung wurde, wie auch nach der Umsetzung mit **X**, ein weißer Feststoff erhalten. Ein EI-Massenspektrum (Abbildung 24) zeigte mehrere Signale bei ungewöhnlich großen m/z -Werten, die aufgrund des Isotopenmusters keine Molybdän-Atome enthalten konnten. Diese Signale konnten nur mit der allgemeinen Formel $[(\text{LiPO})_x]^+$ oder $[(\text{LiPO})_x + \text{Li}]^+$, $x = 1-5$, erklärt werden. Ein hochauflösendes EI-Massenspektrum bestätigte diese Zuordnung.

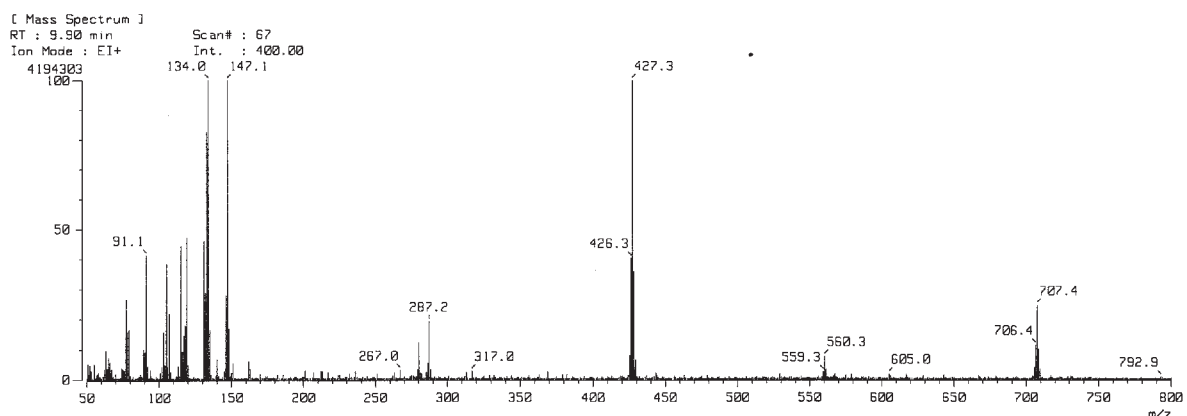


Abbildung 24: EI-Massenspektrum von **8**.

Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten THF-Lösung konnten Einkristalle gezüchtet werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei dem weißen Feststoff um $[\text{Li}(\text{THF})(\mu_3\text{-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{-2})_4]$ (**8**) handelte (Abbildung 25).

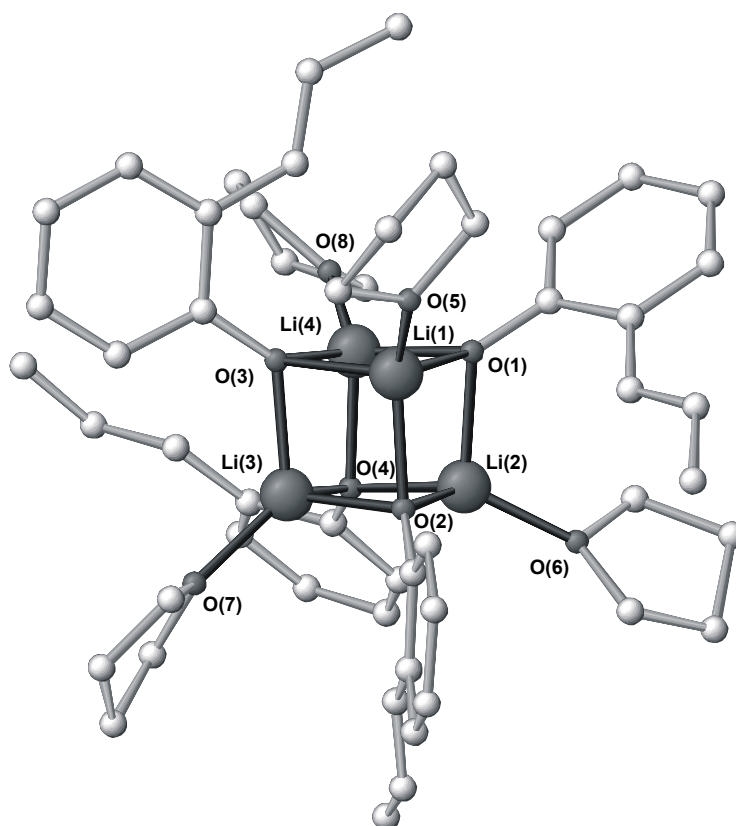
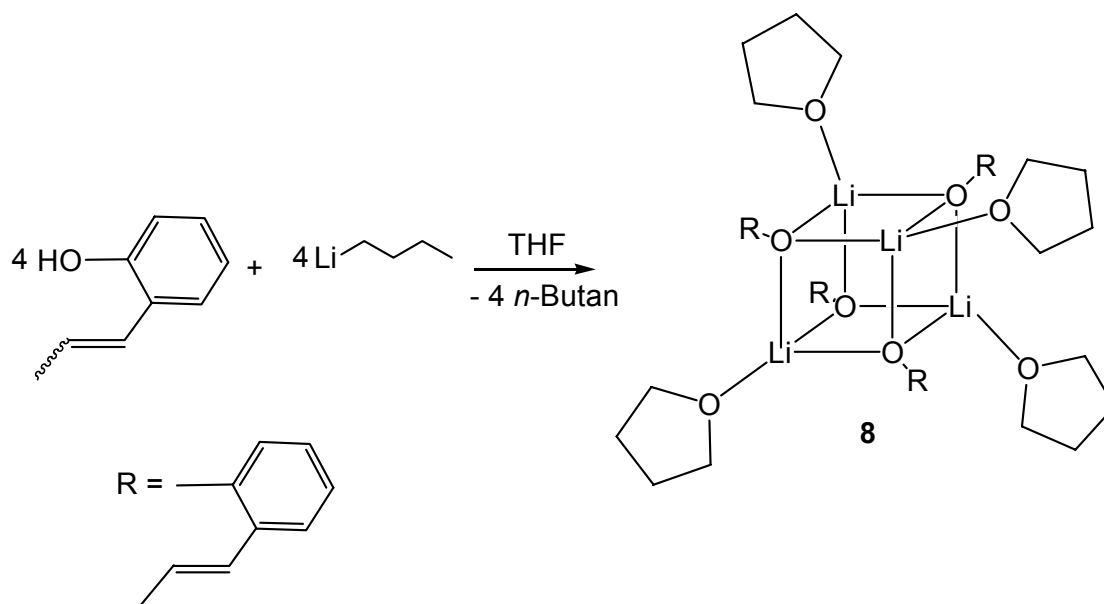


Abbildung 25: Molekülstruktur von **8** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Vier **LiPO-THF**-Einheiten bilden ein Tetramer mit der Anordnung eines leicht verzerrten Kubus mit Li- und O-Atomen als Ecken. Verbindung **8** bildet sich – wie sich herausstellte – auch direkt bei der Umsetzung von **POH** mit *n*-Butyllithium (siehe Experimenteller Teil, S. 134 und Schema 43), d.h. die Lithiierung von **POH** führt nicht zu solvatisierten **LiPO** sondern zu dessen aggregiertem Tetramer.



Schema 43: Bildung von **8**.

3.2.2.2.1 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Li}(\text{THF})(\mu_3\text{-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH-CH}_3\text{-2}))_4$ (**8**)

Das IR-Spektrum von **8** (siehe Spektrenanhang) zeigt die typischen (C=C)-Valenzschwingungen von Aromaten bei $\tilde{\nu} = 1589 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1533 \text{ cm}^{-1}$ und eine Bande bei $\tilde{\nu} = 754 \text{ cm}^{-1}$, wie sie für in 1,2-Stellung disubstituierte Aromaten charakteristisch ist^[122].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 26) fällt das Signal für die terminale Methyl-Gruppe bei $\delta = 1.70$ (H^1) mit dem Signal für eine der CH_2 -Gruppen von gebundenem THF bei $\delta = 1.61$ (THF) zusammen. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist im experimentellen Teil (siehe S. 134) beschrieben und beruht auf $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$ -Spektren.

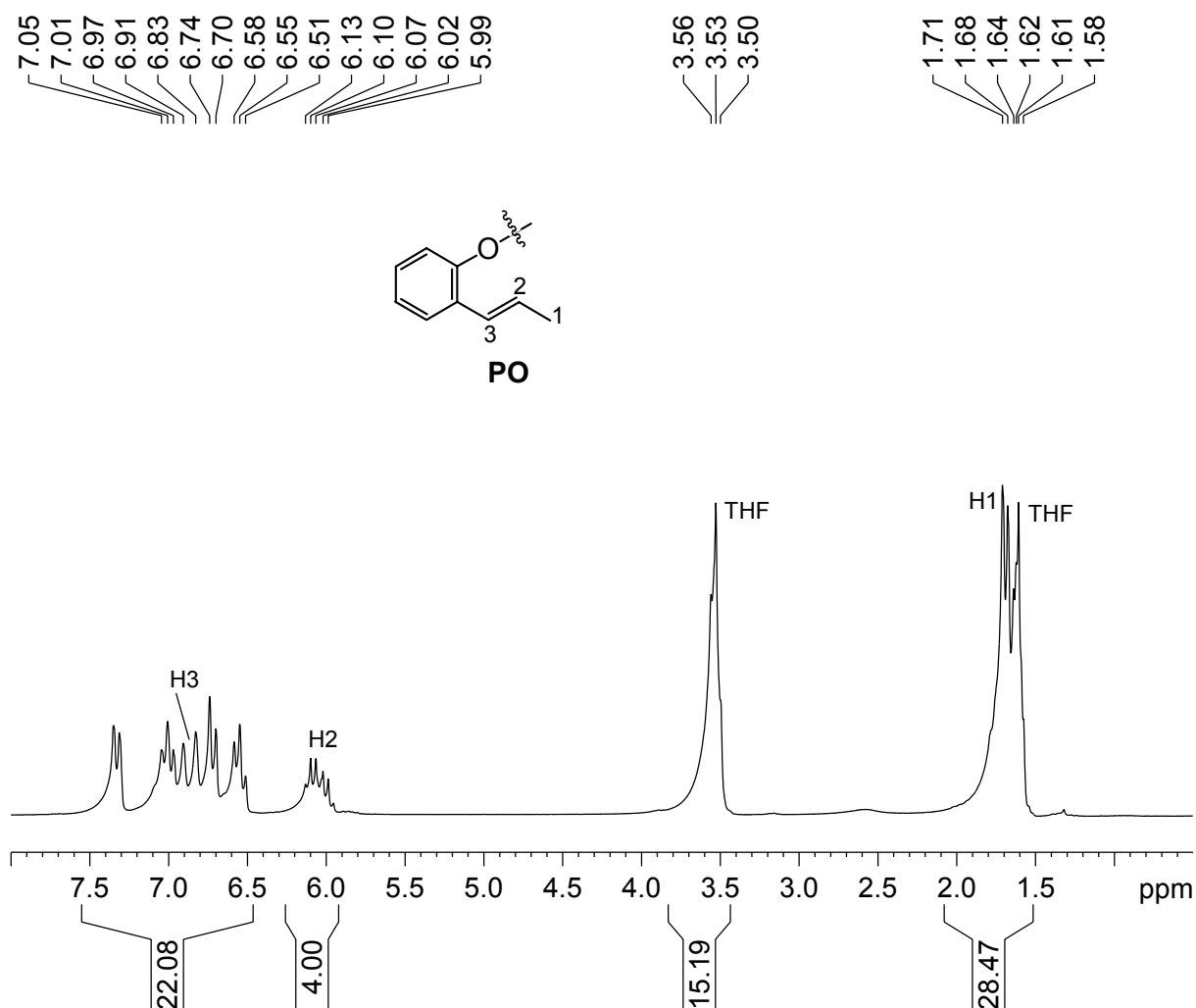


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **8** in CDCl₃.

Die beobachtete vicinale ³J_{H¹-H²-Kopplung ist mit 6.49 Hz für eine H-C-C-H-Kopplung zwischen H¹ und H² typisch für solche Bindungen^[107]. Die vicinale –CH=CH–Kopplung zwischen H² und H³ ist mit 16.39 Hz charakteristisch für eine *trans*-Anordnung der Substituenten (bei *cis*-Isomeren liegt diese Kopplung bei ca. 10 Hz)^[107].}

Obwohl eine *cis/trans*-Mischung von **POH** eingesetzt worden ist, wurde nur ein Isomer von **8** (das mit allen vier terminalen Methyl-Gruppen in *trans*-Stellung) kristallin erhalten (vgl. Abbildung 25). Die NMR-Untersuchungen (vgl. Abbildung 26 und Spektrenanhang) von *Kristallen* von **8** zeigen nur eine Konfiguration für die Doppelbindung in **PO**, die *trans*-Konfiguration. Die Ausbeute an kristallinem **8** beträgt dementsprechend nur 17%.

3.2.2.2 Strukturdiskussion von $[\text{Li}(\text{THF})(\mu_3\text{-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}\text{-CH}_3)\text{-2})_4]$ (**8**)

Kristalle von **8** besitzen eine triklone Elementarzelle ($Z = 4$) in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die geometrische Anordnung der vier solvatisierten **LIPO**-Einheiten ist die eines leicht verzerrten Kubus mit Li- und O-Atomen als Ecken. Die Kanten dieses Kubus werden ausschließlich durch Li-O-Bindungen definiert. Jedes O-Atom ist mit drei Li-Atomen und einem Aryl-Rest verbunden; jedes Li-Atom ist an drei O-Atome aus **PO** und ein O-Atom aus einem Molekül THF gebunden.

In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **8** zusammengefasst.

Bindungslängen [\AA] ^{a)}			
O(1)-Li(1)	1.928(5)	O(4)-Li(4)	1.996(5)
O(1)-Li(4)	1.953(4)	O(5)-Li(1)	1.917(5)
O(1)-Li(2)	1.960(5)	O(6)-Li(2)	1.913(5)
O(2)-Li(2)	1.931(5)	O(7)-Li(3)	1.925(5)
O(2)-Li(1)	1.949(5)	O(8)-Li(4)	1.906(4)
O(2)-Li(3)	1.980(5)	Li(1)-Li(3)	2.623(6)
O(3)-Li(3)	1.952(5)	Li(1)-Li(4)	2.629(6)
O(3)-Li(4)	1.952(5)	Li(1)-Li(2)	2.631(6)
O(3)-Li(1)	1.971(5)	Li(2)-Li(4)	2.604(6)
O(4)-Li(3)	1.930(5)	Li(2)-Li(3)	2.626(6)
O(4)-Li(2)	1.942(5)	Li(3)-Li(4)	2.652(6)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen von **8**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Eine Li_4O_4 -Heterokuban-Struktur wie in Abbildung 25 gezeigt wurde schon vorher für $[\text{Li}(\text{N-methylcaprolactam})(\mu_3\text{-OPh})_4]$ gefunden^[123]. Andere Li-O-Cluster bilden wiederum bevorzugt Hexamere, wie zum Beispiel $[\text{Li}(\text{THF})(\text{OPh})]^{[124]}$. Die Li-O-Bindungslängen im Kubus von **8** unterscheiden sich nur um maximal 6.8 pm voneinander (die kürzeste Bindungslänge ist O(1)-Li(1) mit 1.928 Å, die längste ist O(4)-Li(4) mit 1.996 Å). Im Vergleich zu anderen analogen Strukturen, wie z. B. diejenige von $[\text{Li}(\text{OTf})(\text{THF})]_4^{[125]}$ (durchschnittliche Bindungslänge 1.914 Å), sind

diese Li-O-Bindungen relativ lang. Sie sind aber wiederum den Li-O-Bindungslängen in $[\text{Li}(\text{N-methylcaprolactam})(\mu_3\text{-OPh})]_4$ (1.88-2.00 Å)^[123] ähnlich. Die Li-Li-Bindungslängen unterscheiden sich nur um maximal 4.8 pm voneinander und sind nur etwas länger als die entsprechenden Li-Li-Bindungslängen in Molekülen wie zum Beispiel $[\text{t-BuCH}_2\text{CH}_2\text{Li}(\text{THF})]_4$ ^[126] (durchschnittliche Li-Li-Bindungslänge 2.479 Å). Die kürzeste Li-Li-Bindungslänge in **8** beträgt 2.604 Å (Li(2)-Li(4)), die längste 2.652 Å (Li(3)-Li(4)). Auch die Li-THF-Bindungslängen in **8** (durchschnittliche Bindungslänge 1.916 Å) sind vergleichbar mit entsprechenden Bindungslängen in $[\text{Li}(\text{OTf})(\text{THF})]_4$ ^[125] (1.922(8) Å), $[\text{t-BuCH}_2\text{CH}_2\text{Li}(\text{THF})]_4$ ^[126] (1.946(5) Å) oder $[\text{Li}(\text{THF})(\text{OPh})]_4$ ^[124] (1.940(15)-2.016(23) Å).

Bindungswinkel [°]^{a)}

Li(1)-O(1)-Li(4)	85.3(3)	O(1)-Li(1)-O(2)	94.5(2)
Li(1)-O(1)-Li(2)	85.2(2)	O(1)-Li(1)-O(3)	95.1(2)
Li(4)-O(1)-Li(2)	83.5(3)	O(2)-Li(1)-O(3)	96.3(2)
Li(2)-O(2)-Li(1)	85.4(2)	O(2)-Li(2)-O(4)	95.3(2)
Li(2)-O(2)-Li(3)	84.4(3)	O(2)-Li(2)-O(1)	94.1(2)
Li(1)-O(2)-Li(3)	83.8(3)	O(4)-Li(2)-O(1)	97.6(2)
Li(3)-O(3)-Li(4)	85.6(3)	O(4)-Li(3)-O(3)	95.4(2)
Li(3)-O(3)-Li(1)	83.9(2)	O(4)-Li(3)-O(2)	94.2(2)
Li(4)-O(3)-Li(1)	84.1(3)	O(3)-Li(3)-O(2)	95.9(2)
Li(3)-O(4)-Li(2)	85.4(2)	O(3)-Li(4)-O(1)	94.9(3)
Li(3)-O(4)-Li(4)	85.0(3)	O(3)-Li(4)-O(4)	93.3(2)
Li(2)-O(4)-Li(4)	82.8(2)	O(1)-Li(4)-O(4)	96.1(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von **8**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Alle Bindungswinkel innerhalb des Li-O-Kubus liegen im Bereich von $90 \pm 8^\circ$ und bilden somit einen nur sehr leicht verzerrten Würfel. Auf jeder Ecke dieses Würfels sind eine THF- oder eine PO^- -Einheit positioniert, wobei sich die THF-Moleküle verdrehen, um Platz für PO^- zu schaffen. Beide Liganden zusammen bilden eine Art Schutzschicht um den Li-O-Würfel. Die Reaktivität von **8** wird so erheblich gesenkt, sowohl gegenüber Mo-Komplexen als auch gegenüber Wasser. Andere ähnliche Li-

O-Cluster, wie zum Beispiel $[\text{Li}(\text{N-methylcaprolactam})(\mu_3\text{-OPh})_4]$, sind im Unterschied zu **8** luftempfindlich^[123].

Fazit

Dass bei Reaktionen mit *n*-Butyllithium aggregierte Produkte entstehen können, ist allgemein bekannt^[127, 128]. Üblicherweise wird aus eben diesem Grund TMEDA zugegeben: Lithium wird dadurch komplexiert und die Li-C Bindung polarisiert. Alternativ wird die Reaktion in Lösungsmitteln, die diese Aggregation unterdrücken, durchgeführt^[129]. Die Bildung von Aggregaten hängt natürlich auch mit dem sterischen Anspruch des Eduktes zusammen. So wird in der Arbeit von *T. A. Hanna et al.* nicht über Probleme in der Reaktivität von $\text{LiO-2,6-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$ berichtet^[121]. Offenbar ist das disubstituierte 2,6-di-*t*-Butylphenol zu groß, um Cluster bilden zu können. Das monosubstituierte **PO⁻** hingegen ist noch kompakt genug und kann den Cluster **8** bilden.

Die Bildung von **8** ist - wie oben erläutert - eine gute Erklärung für die verminderte Reaktivität von **LiPO** im Vergleich zu **POH**. Die Umsetzung von **POH** mit *n*-Butyllithium führt nicht zu solvatisiertem **LiPO**, sondern zu dessen aggregiertem Tetramer **8**, das sehr stabil und unreaktiv ist. Durch diese Aggregation wird die Reaktivität von **PO⁻** erheblich gesenkt, so dass eine Koordination von **PO⁻** an Molybdän-Zentren verhindert wird. Für alle Umsetzungen von **LiPO** mit Molybdän-Komplexen muss die Bildung von **8** entsprechend so weit wie möglich unterdrückt werden. Dazu soll das Li-Kation durch einen sehr guten Liganden wie TMEDA oder 12-Krone-4 komplexiert werden. Es stellte sich heraus, dass es nicht ausreicht, TMEDA oder 12-Krone-4 während der Deprotonierung von **POH** zuzugeben, da das so hergestellte **LiPO** nach wie vor weitgehend unreaktiv ist. Folglich wurde immer zuerst TMEDA oder 12-Krone-4 zusammen mit **POH** vorgelegt und erst anschließend mit *n*-Butyllithium deprotoniert. Die Ergebnisse, die mit dieser Variante erzielt wurden, sind nachfolgend dargestellt.

3.2.2.3 Umsetzung von Oxo-Molybdän-Verbindungen mit 2-(1-Propenyl)phenolat

Wird MoO_2Cl_2 in THF gelöst ($\rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**VII**)^[115]) und anschließend mit **POH**, 12-Krone-4 und einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan oder Toluol, in dieser

Reihenfolge, versetzt, entsteht als Produkt ein brauner Feststoff. Aus dessen Lösung in THF konnten bei -28°C Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur (Abbildung 27) zeigt, dass es sich um $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{12-Krone-4})_2][\text{MoCl}_3\text{O}_2(\text{THF})]$ (**9'**) handelt.

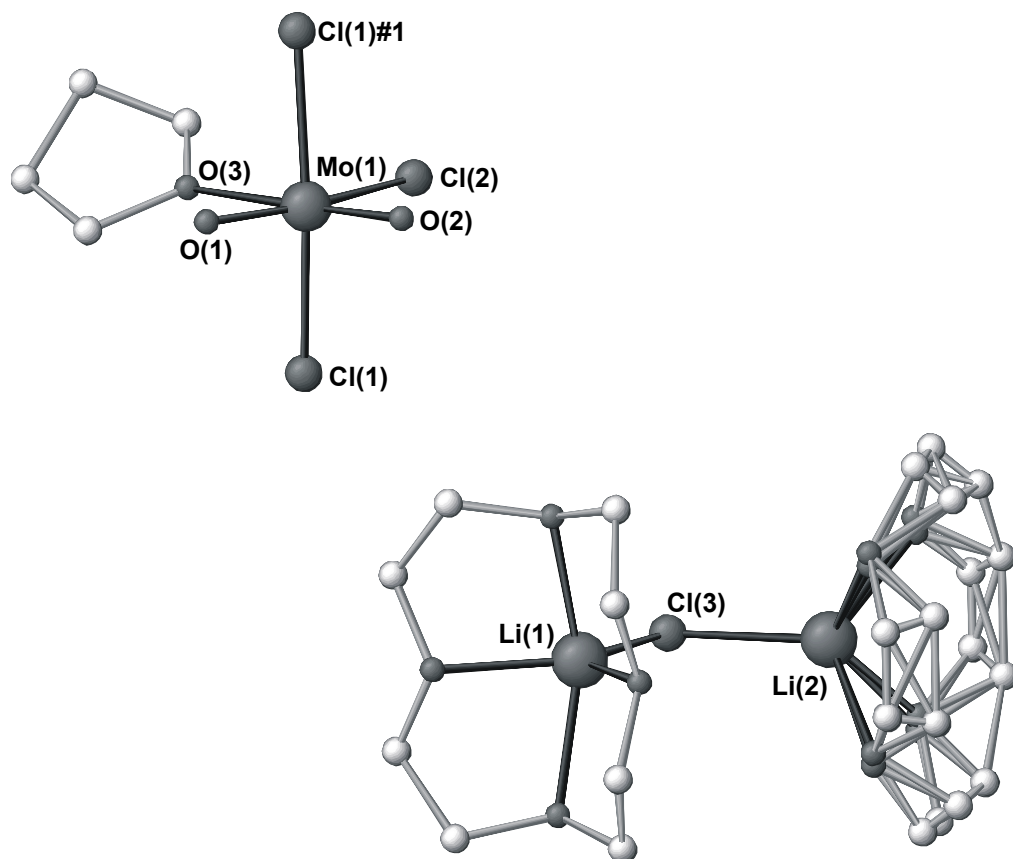
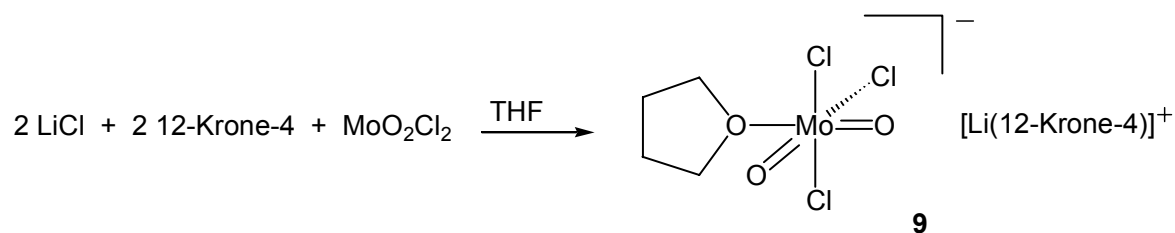


Abbildung 27: Molekülstruktur von **9'** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die Produktbildung lässt sich wie folgt erklären (Schema 44): Ein Teil von **VII** reagiert mit PO^- , dieses Zwischenprodukt zerfällt aber sofort wieder. Es war nicht möglich, diesen Molybdän-Alkoxo-Komplex zu isolieren oder zu charakterisieren. Stattdessen wurde während der Reaktion ein Niederschlag mit der für Zerfallsprodukte von Mo(VI)-Komplexen typischen blauen Färbung isoliert. Bei der Bildung des Alkoxid-Zwischenproduktes fällt aber als Nebenprodukt LiCl an, das wiederum mit einem anderen Teil von **VII** zu $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})][\text{MoCl}_3\text{O}_2(\text{THF})]$ (**9**) reagiert. Wird **VII** nur mit 12-Krone-4 und *n*-Butyllithium umgesetzt, entsteht in ca. 50%iger Ausbeute Verbindung **9**. Die Anwesenheit von POH ist für die Bildung von **9** also tatsächlich nicht erforderlich. In diesem Fall reagiert **VII** zu einem "MoO₂Bu₂"-Komplex, der unter

Bildung von unter anderem LiCl zerfällt und wie oben erwähnt reagiert dann das LiCl mit einem zweiten Äquivalent **VII** zu **9**, was auch die Ausbeute von 50% erklärt.



Schema 44: Möglicher Mechanismus der Synthese von **9**.

Verbindung **9** kristallisiert zusammen mit einem Molekül Li(12-Krone-4)Cl, dessen Chlorid-Liganden am [12-Krone-4]Li-Kation koordiniert, als [Li₂Cl(12-Krone-4)₂][MoCl₃O₂(THF)] (**9'**). Kristalle von **9'** sind monoklin (*Z* = 2) und kristallisieren in der Raumgruppe P2₁/m. Die Struktur des Anions [MoCl₃O₂(THF)]⁻ ist verzerrt oktaedrisch mit zwei Chlor-Liganden in den axialen Positionen. Die äquatorialen Positionen werden durch zwei Sauerstoff-Atomen, einem Chlor- und einem THF-Liganden besetzt (Abbildung 27). Als Gegenion fungiert das bisher unbekannte Kation [Li₂Cl(12-Krone-4)₂]⁺.

Eine der beiden 12-Krone-4-Teilstrukturen des Kations ist in allen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen fehlgeordnet. Im Vergleich zu [Li(12-Krone-4)Cl]^[130] sind die Li-Cl-Bindungslängen im Kation von **9'** nur etwas länger (Li(1)-Cl(3) 2.305(9) Å und Li(2)-Cl(3) 2.310(8) Å gegenüber 2.290(4) Å in [Li(12-Krone-4)Cl]), wobei beide [Li(12-Krone-4)]⁺ fast symmetrisch an das zentrale Cl-Atom gebunden sind. In [Li(12-Krone-4)Cl] sind alle Li-O-Bindungslängen gleich (2.128(2) Å), in [Li₂Cl(12-Krone-4)₂]⁺ dagegen unterscheiden sich die Li-O-Bindungen stark voneinander (von 1.976 bis 2.210 Å). Alle Wasserstoff-Atome in **9'** bis auf die des fehlgeordneten Kronenethers sind berechnet worden.

In Tabelle 14 und Tabelle 15 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9'** zusammengefasst.

Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Mo(1)-O(2)	1.670(5)	Mo(1)-Cl(2)	2.510(2)
Mo(1)-O(1)	1.704(4)	Li(1)-Cl(3)	2.305(9)
Mo(1)-O(3)	2.293(3)	Li(2)-Cl(3)	2.310(8)
Mo(1)-Cl(1)	2.380(2)		

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen von **9'**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Komplexe mit MoO_2^{2+} -Einheiten sind unter den Mo(VI)-Komplexen sehr häufig vertreten^[131]. Die meisten davon sind verzerrt oktaedrisch koordiniert wie im Anion von **9** bzw. **9'**. Die zwei Mo=O-Bindungen stehen in solchen Komplexen immer *cis* zueinander. In dieser Anordnung müssen beide Sauerstoff-Liganden nur ein *d*-Orbital teilen, in einer *trans* Anordnung wären es zwei *d*-Orbitale und ein *p*-Orbital. Aufgrund der starken σ - und π -Donor Eigenschaften dieser Liganden ist so das *cis*-Isomer stabiler^[131]. Die Chemie der Oxochloromolybdate ist auch bereits gut untersucht und eine große Vielzahl geladene wie auch ungeladene Komplexe wurden in der Vergangenheit synthetisiert^[132]. Das Anion von **9** bzw. **9'** war bislang unbekannt geblieben, und, obwohl vergleichbare Anionen des Typs $[\text{MoO}_2\text{Cl}_3\text{L}]^-$ (mit L = jede Art von Donor zum Beispiel H_2O ^[133]) dargestellt wurden, war die strukturelle Charakterisierung bislang nicht gelungen.

Mit Bindungslängen von 1.704(4) Å für Mo(1)-O(1) und 1.670(5) Å für Mo(1)-O(2) liegen beide Bindungen im erwarteten Bereich für oktaedrische Komplexe mit einer MoO_2^{2+} -Einheit^[131]. Der Unterschied zwischen den beiden Mo=O-Bindungen wird durch die unterschiedlichen *trans*-Liganden verursacht. Der im Vergleich zu Chlorid schwache Ligand THF befindet sich in *trans*-Stellung zu O(2). Dadurch ist die Mo(1)-O(2)-Bindung um 0.034 Å kürzer als die Mo(1)-O(1)-Bindung, die *trans* zum Chlorid-Ligand liegt.

Es ist auch für oktaedrische Komplexe mit einer MoO_2^{2+} -Einheit charakteristisch, dass die Bindung in *trans*-Position zu einer Mo=O-Bindung länger als eine entsprechende Bindung in *cis*-Stellung zu derselben Mo=O-Bindung ist. Im Anion von **9** bzw. **9'** ist die Bindung Mo(1)-Cl(2) (*trans* zu Mo(1)-O(1)) mit 2.510(2) Å um 0.13 Å länger als Mo(1)-Cl(1).

Bindungswinkel [°] ^{a)}			
O(2)-Mo(1)-O(1)	102.9(2)	O(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.92(5)
O(2)-Mo(1)-O(3)	174.0(3)	O(2)-Mo(1)-Cl(2)	93.8(2)
O(1)-Mo(1)-O(3)	83.1(3)	O(1)-Mo(1)-Cl(2)	163.3(2)
O(2)-Mo(1)-Cl(1)	96.58(5)	O(3)-Mo(1)-Cl(2)	80.24(9)
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	93.58(4)	Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	84.39(3)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von **9**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Auch der Bindungswinkel O(2)-Mo(1)-O(1) mit 102.9(2)° lässt sich gut in die Reihe von bekannten analogen Komplexen einordnen^[131, 134].

Es gibt nur wenige andere analytische Methoden, die zur Charakterisierung von **9** aussagekräftig sind. Die Elementaranalysenwerte für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen mit den berechneten Werten für **9** überein. Für Chlor sind keine zuverlässigen Messungen möglich, da die Anwesenheit von Lithium-Kationen die Bestimmung von Chlor empfindlich stört. Im Massenspektrometer konnte mit verschiedenen Ionisationsmethoden wie FAB, EI und ESI kein Signal für das Anion von **9** gefunden werden. Es wird lediglich ein [MoCl₃O]⁺-Fragment im FAB-MS-Spektrum (m/z 219) beobachtet.

Charakteristisch für Komplexe, die eine MoO₂²⁺-Einheit enthalten, sind in der IR-Spektroskopie zwei starke Banden im Bereich von 800 bis 1000 cm⁻¹^[131]. Diese Banden entsprechen der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung der MoO₂-Gruppe. In **9** (Abbildung 28) liegen diesen Banden bei $\tilde{\nu} = 927 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 985 \text{ cm}^{-1}$.

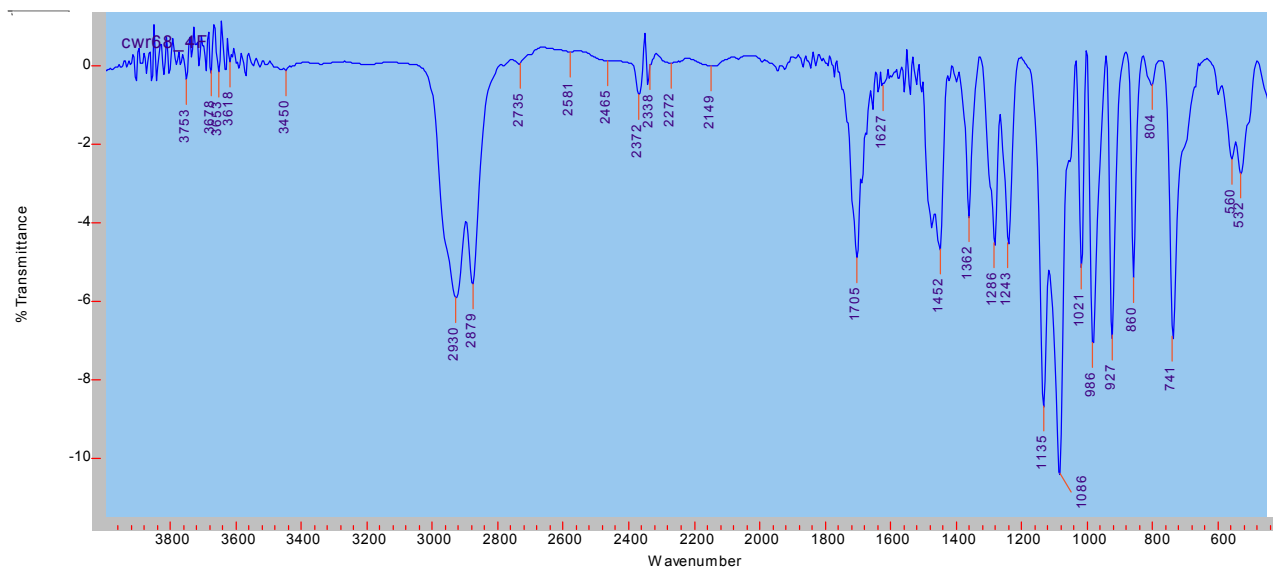


Abbildung 28: IR-Spektrum von **9** (KBr-Pressling).

In einem neuerlichen Versuch, PO^- an ein Mo(VI)-Zentrum zu koordinieren, wurde MoO_2Cl_2 zunächst zu $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ (**X**)^[135] umgesetzt und erst dann nach der Vorschrift im Experimentellen Teil (siehe S. 137) mit **POH**, 12-Krone-4 und *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht, d. h. es wurde nun „Chlorid-frei“ gearbeitet. Bei diesem Experiment färbte sich die Reaktionslösung schlagartig gelb-braun. Wird dann aus der Reaktionslösung Lösungsmittel destillativ entfernt, so dass eine höhere Konzentration an Produkten vorhanden ist, und die Lösung bei -28°C gelagert, entsteht in 44%iger Ausbeute ein gelber mikrokristalliner Feststoff, der nachfolgend als **10** bezeichnet wird.

Verbindung **10** ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich und muss in der Glove-Box gehandhabt werden. Nach wenigen Sekunden an der Luft wird der gelbe Feststoff weiß, die Identität dieses Zerfallproduktes konnte aber nicht geklärt werden. Produkt **10** löst sich gut in THF und mässig in 1,4-Dioxan; in CHCl_3 und Aceton zersetzt es sich langsam. Aus diesem Grund sind alle NMR-Untersuchungen in d_8 -THF durchgeführt worden.

Ein ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 31, siehe S.101) zeigt die Anwesenheit von aromatischen Protonen, die nur von **POH** stammen können, und von 12-Krone-4. Die Anwesenheit von 12-Krone-4 spricht dafür, dass Lithium-Kationen in **10** vorhanden sind.

Ein IR-Spektrum von **10** zeigt unter anderem zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 856 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 980 \text{ cm}^{-1}$ an (Abbildung 29).

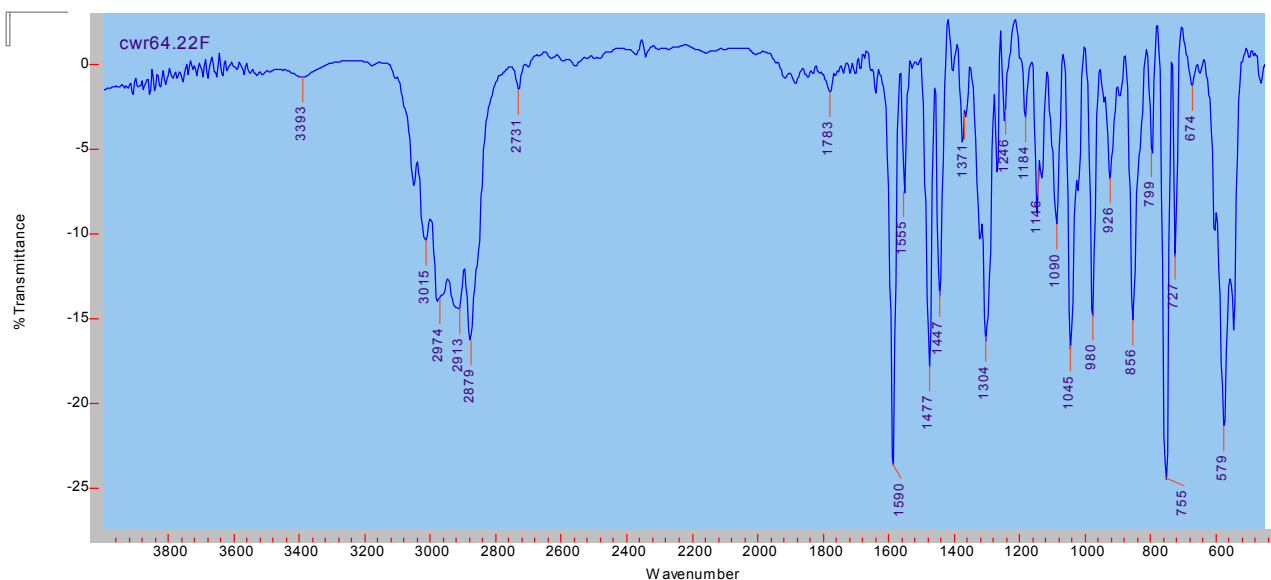
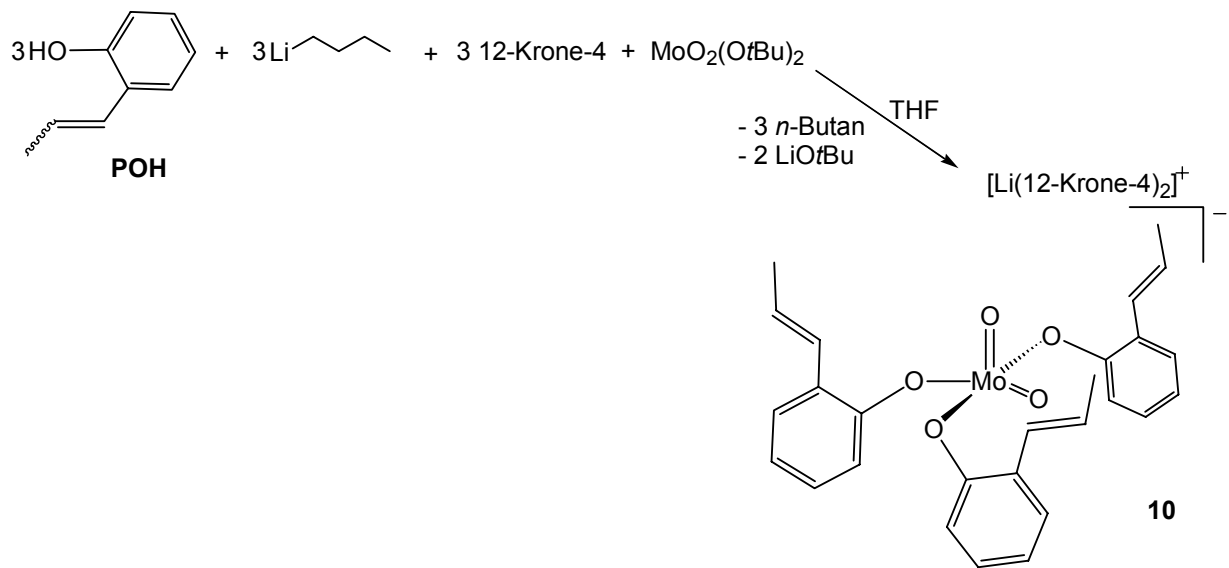


Abbildung 29: IR-Spektrum von **10** (KBr-Preßling).

Diese Banden liegen zwar an der Grenze des charakteristischen Bereiches für *cis*- MoO_2^{2+} -Komplexe (siehe S. 95), sie könnten aber auf die Anwesenheit von $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen hindeuten. Durch die Anwesenheit von 12-Krone-4 (nachgewiesen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Abbildung 31, S. 101) ist es schwer, aus dem IR-Spektrum eindeutige Informationen bezüglich PO^- zu erhalten, da eventuell vorhandene Banden überlagert werden.

Um endgültige Klarheit über die Konstitution und auch die Struktur von **10** zu schaffen, wurden Kristalle gezüchtet und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Danach war klar, dass es sich bei **10** um die Verbindung $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{MoO}_2\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2\}_3]$ (**10**) (Schema 45) handelt, d. h. in dieser Reaktion sind nun gleich drei PO^- -Liganden eingeführt worden.



Schema 45: Bildung von **10**.

3.2.2.3.1 Strukturdiskussion von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{MoO}_2\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2\}_3]$ (**10**)

Kristalle von **10** können durch Überschichtung einer Lösung von **10** in 1,4-Dioxan mit Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Verbindung **10** (Abbildung 30) kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle ($Z = 4$) in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die drei **PO**-Liganden sind erwartungsgemäß über die jeweiligen Sauerstoff-Atome an das Molybdän-Zentrum gebunden.

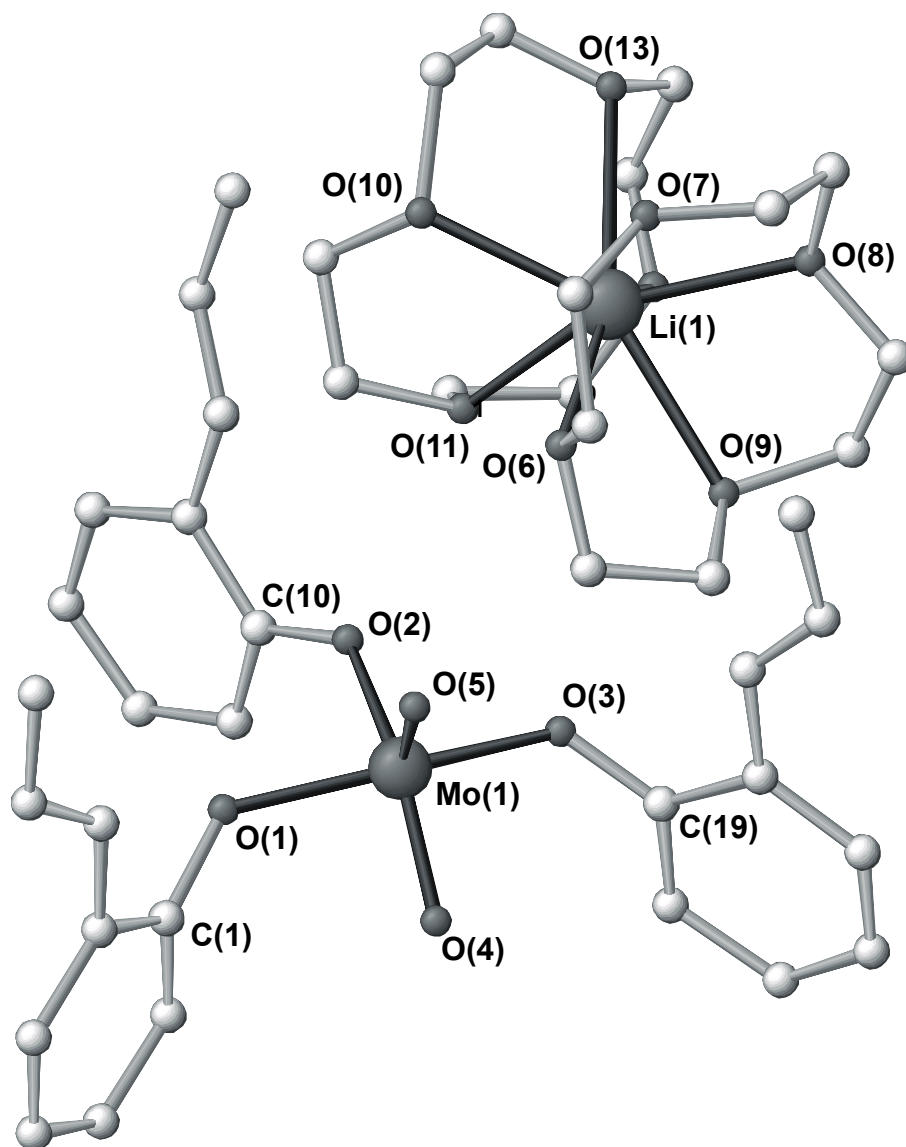


Abbildung 30: Molekülstruktur von **10** (die Wasserstoff-Atome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die geometrische Anordnung der fünf Sauerstoff-Atome ist die einer quadratischen Pyramide ($\tau = 0.1$)^[136] mit O(5) in der apicalen Position. Als Ladungsausgleich ist zudem ein Lithium-Kation vorhanden, welches zwei 12-Krone-4-Moleküle koordiniert. MoO_2^{2+} -Komplexe mit der Koordinationszahl fünf sind selten. Normalerweise werden solche 14-Elektronen-Komplexe durch Donor-Liganden (wie THF in **9/9'**) oder durch Aggregation stabilisiert. Große sperrige Liganden stabilisieren jedoch fünffach koordinierte MoO_2^{2+} -Komplexe. Werden einer MoO_2^{2+} -Einheit kleine Liganden wie Chlorid-Anionen angeboten, wird eine oktaedrische Anordnung der Liganden bevorzugt. Eventuell vorhandene freie Koordinationsstellen werden dann durch Solvens-Moleküle besetzt. Der Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch der

Liganden und Koordinationszahl der Komplexe wurde von *T. A. Hanna et al.* in diesem Jahr systematisch untersucht^[139]. Es zeigte sich, dass in der Literatur nur fünf Verbindungen bekannt sind, die im Festkörper als Monomer vorliegen und fünffache Koordination aufweisen^[137, 138, 139, 140, 141], sowie zwei weitere Grenzfälle: So berichtete *J. A. Osborn* im Jahr 2000 von einem quadratischen pyramidalen Komplex, wobei dieser im Festkörper eine dimere Struktur mit intermolekularem Mo···O=Mo Kontakt^[142] aufweist. *N. C. Mösch-Zanetti et al.* berichteten von Komplexen mit η^2 -Pyrazolat-Liganden, die als fünffach koordiniert angesehen werden können, wenn angenommen wird, dass der η^2 -Pyrazolat-Ligand zwei Koordinationsstellen annimmt^[143]. Aufgrund ihrer besonderen sterischen und elektronischen Eigenschaften sind solche η^2 -Pyrazolat-Liganden jedoch spezielle Fälle, die nicht mit „klassischen“ Liganden vergleichbar sind. Die oben erwähnten fünf unzweifelhaften Beispiele haben alle eine trigonale Bipyramide als Struktur, so dass die Struktur von **10** einzigartig unter den fünffach koordinierten MoO₂²⁺-Komplexen ist.

In **10** sind alle Aryl-Ringe senkrecht zur quadratischen Ebene angeordnet (siehe Abbildung 30), um so sterische Spannungen zu reduzieren. Die Propenyl-Reste zeigen alle in dieselbe Richtung wie O(5). Ein sechster Ligand müsste sich dann dem Molybdän-Zentrum unterhalb der quadratischen Ebene annähern, wo er dann aber mit den Aryl-Resten in Konflikt kommen würde.

In Tabelle 16 und Tabelle 17 sind einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **10** zusammengefasst.

Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Mo(1)-O(5)	1.676(6)	Mo(1)-O(2)	1.977(4)
Mo(1)-O(4)	1.704(4)	O(1)-C(1)	1.357(6)
Mo(1)-O(1)	1.968(4)	O(2)-C(10)	1.332(7)
Mo(1)-O(3)	1.973(4)	O(3)-C(19)	1.342(7)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen von **10**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte Stelle.

Die Mo=O-Bindungslängen innerhalb der MoO₂²⁺-Einheit sind aufgrund der quadratischen-pyramidalen Struktur von **10** unterschiedlich. Durch den Einfluss eines

trans-Liganden ist die Mo(1)-O(5)-Bindung mit 1.676(6) Å kürzer als Mo(1)-O(4) mit 1.704(4) Å.

Bindungswinkel [°]^{a)}

O(5)-Mo(1)-O(4)	105.8(2)	O(4)-Mo(1)-O(2)	144.0(2)
O(5)-Mo(1)-O(1)	104.1(2)	O(1)-Mo(1)-O(2)	80.5(2)
O(4)-Mo(1)-O(1)	90.3(2)	O(3)-Mo(1)-O(2)	80.1(2)
O(5)-Mo(1)-O(3)	103.8(2)	C(1)-O(1)-Mo(1)	128.5(3)
O(4)-Mo(1)-O(3)	92.3(2)	C(10)-O(2)-Mo(1)	136.1(4)
O(5)-Mo(1)-O(2)	110.2(2)	C(19)-O(3)-Mo(1)	126.4(3)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel von **10**. ^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Die O-Atome O(1) bis O(4) liegen annähernd in einer Ebene mit einer Abweichung zu dieser idealen Ebene von nur ± 5.4 pm. Die Bindungswinkel O(5)-Mo(1)-O(1-4) sind alle etwas größer als 90° ($103.8(2)$ - $110.2(2)^\circ$) und die O-Mo-O-Bindungswinkel innerhalb der Ebene liegen wie erwartet zwischen 80.1° und 92.3° .

3.2.2.3.2 Diskussion der NMR-Daten von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{MoO}_2\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2\}_3]$ (**10**)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **10** (Abbildung 31) zeigt nur einen Satz von Signalen für PO^- in **10**. Alle drei PO^- -Liganden im Molekül sind offenbar chemisch äquivalent.

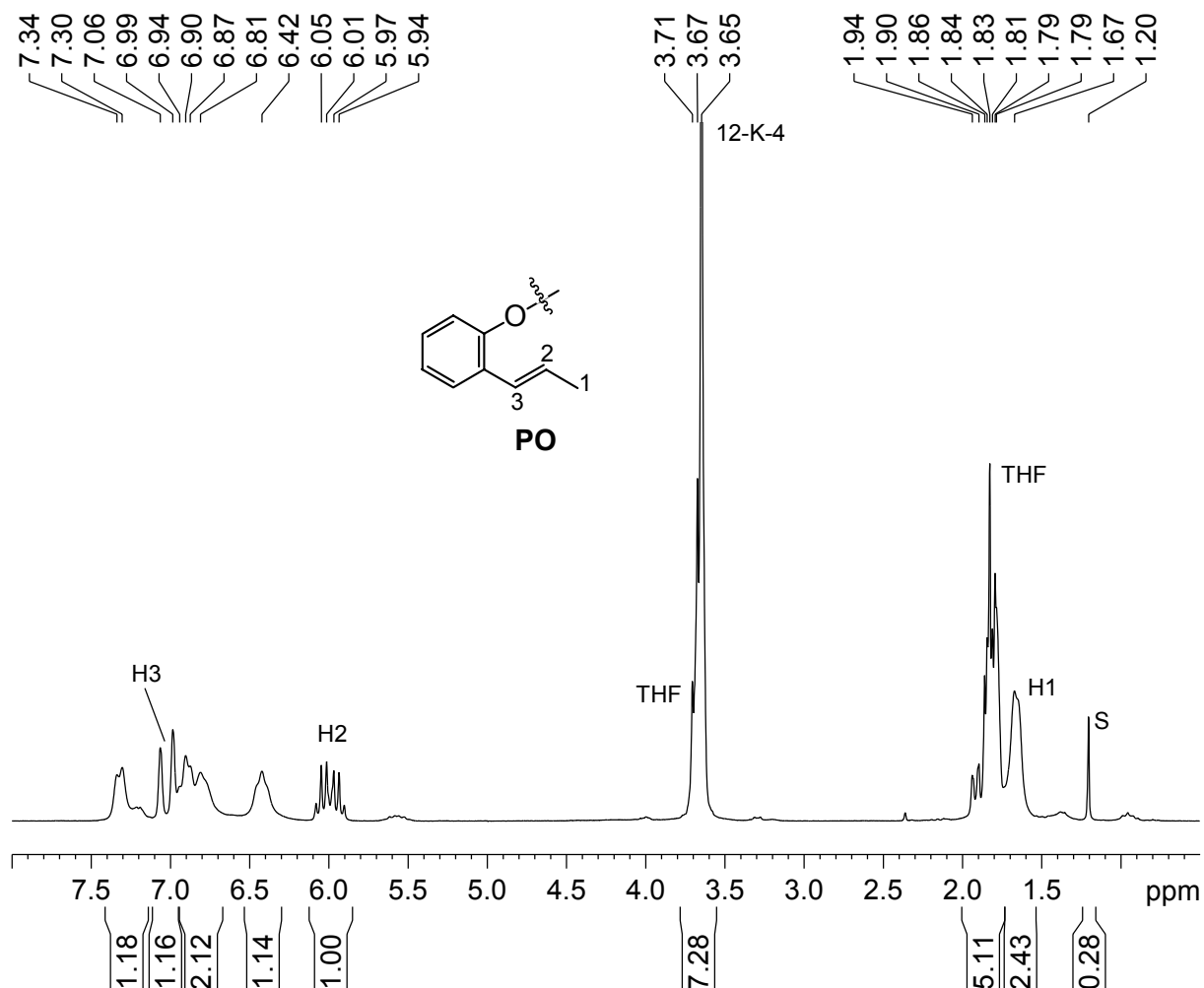


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **10** in d_8 -THF bei 30°C .

Mit der Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (Abbildung 32) kann eine eindeutige Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 31) durchgeführt werden.

Das Singulett bei $\delta = 3.65$ (*12-K-4*) kann den 16 H-Atomen von 12-Krone-4 zugeordnet werden. Dieses Signal überlagert ein Multiplett bei $\delta = 3.67$ (*THF*), das einer der zwei CH_2 -Gruppen in THF entspricht. Sowohl dieses Signal als auch das Signal bei $\delta = 1.85$ (*THF*) zeigen im ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrum (Abbildung 32) und im ^1H - ^1H -TOCSY-Spektrum, in denen „long range“-H-H-Kopplungen gemessen

werden, nur Kopplungen untereinander: Sie zeigen keinerlei Wechselwirkungen mit den anderen Signalen im ^1H -NMR-Spektrum.

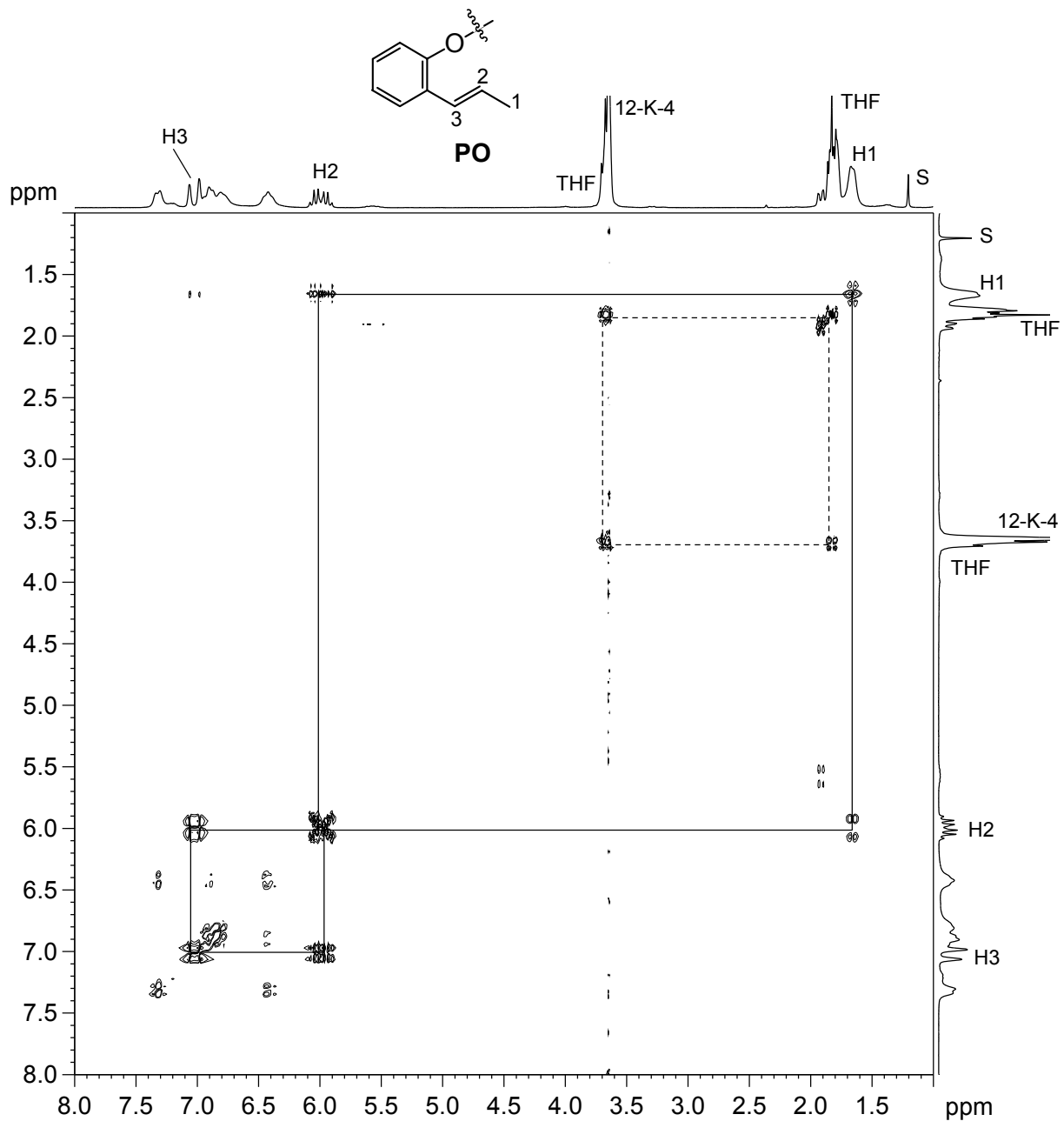


Abbildung 32: ^1H - ^1H -DQF-COSY-Spektrum (200.13 MHz) von **10** in d_8 -THF bei 30°C.

Einige der Signale (bei $\delta = 1.67$ (H^1) und im Bereich zwischen 6.0 und 7.5 ppm) zeigen keine scharfen Konturen, sie sind relativ breit. Um einen Hinweis auf die Ursache der schlechten Auflösung zu bekommen, wurde eine Reihe von ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Abbildung 33):

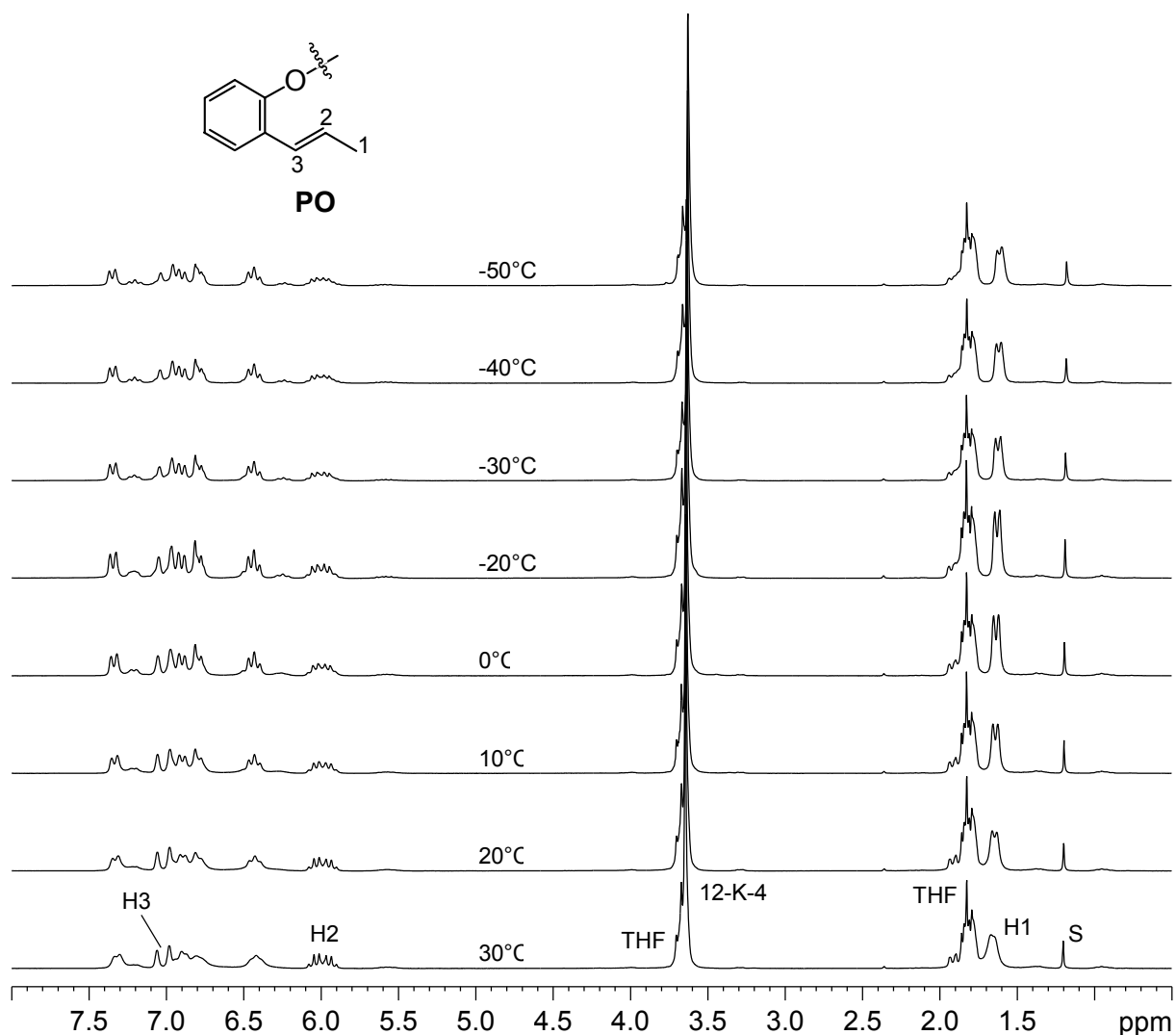


Abbildung 33: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (200.13 MHz) von **10** in $\text{d}_8\text{-THF}$.

Aus Abbildung 33 wird ersichtlich, dass die Signale um so schärfer werden, je weiter die Messtemperatur gesenkt wird. Ab -30°C verschlechtern sich die erhaltenen Spektren wieder. Offenbar ist bei niedrigen Temperaturen die Löslichkeit von **10** in THF schlechter. Der ausgefallene Feststoff erschwert es, das Magnetfeld während der Messung homogen zu halten, was zur Folge hatte, dass die Signale an Auflösung verlieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** bei -30°C ist in Abbildung 34 abgebildet:

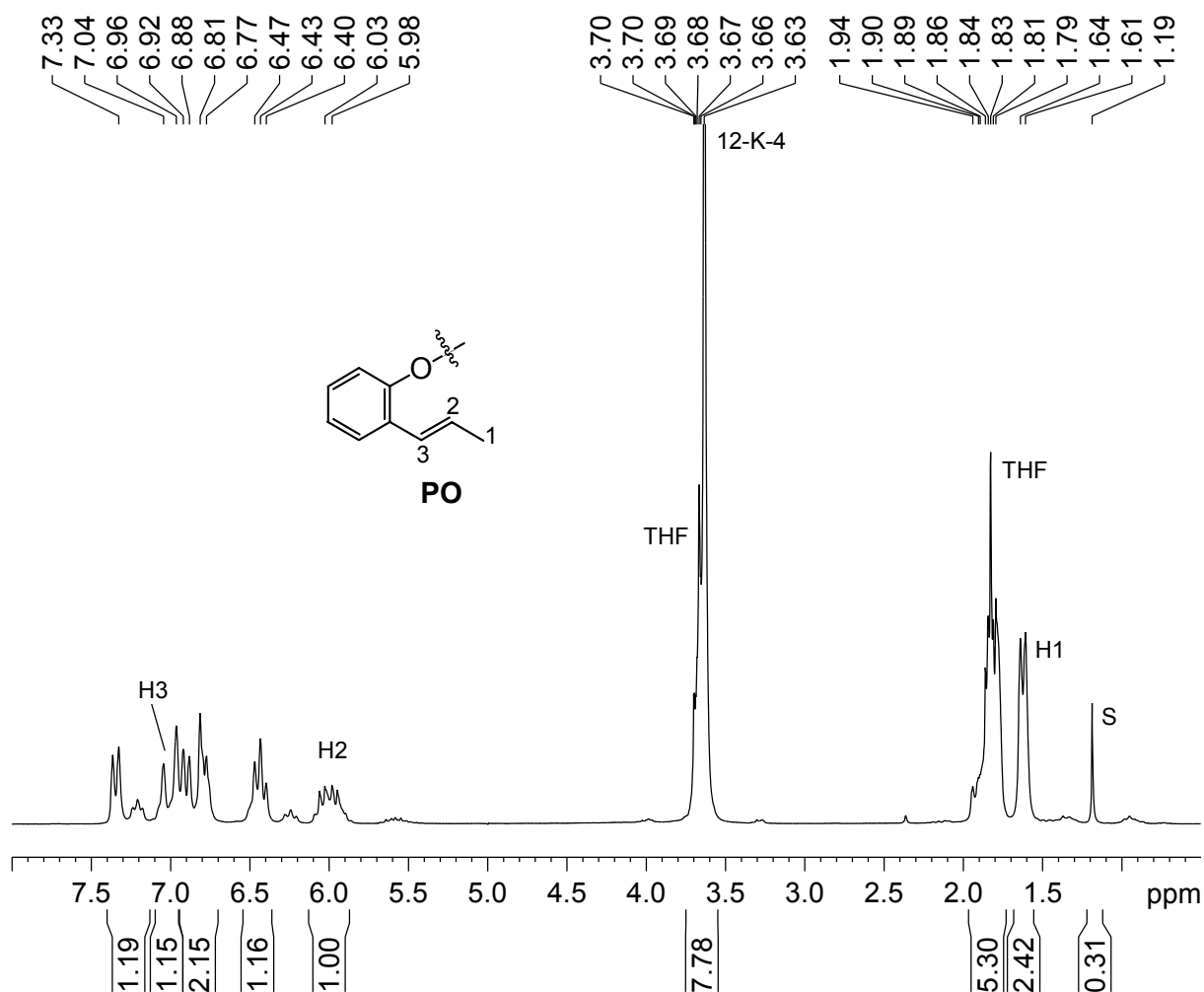


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.13 MHz) von **10** in $\text{d}_8\text{-THF}$ bei -30°C .

Bei dieser Temperatur spaltet das breite Signal bei $\delta = 1.63$ (H^1) in Abbildung 31 in ein Dublett auf. Dieses zeigt im $^1\text{H-}^1\text{H-DQF-COSY}$ -Spektrum eine Kopplung mit dem Multiplett H^2 ($\delta = 6.0$) und noch eine schwache Kopplung mit dem Dublett H^3 ($\delta = 7.03$). Diese Signale können damit eindeutig der Methyl-Gruppe und den beiden olefinischen Wasserstoff-Atomen in PO^- zugeordnet werden. Auch die Verhältnisse zwischen den Integralen dieser Signale (1:1:3) bestätigen diese Zuordnung. Alle anderen Signale im Bereich zwischen 6 und 7 ppm stammen von den aromatischen H-Atomen im PO^- . Erneut (vgl. Abbildung 26) spricht die vicinale $-\text{CH}=\text{CH}-$ Kopplung zwischen H^3 und H^2 von 16.04 Hz in H^3 ($\delta = 7.03$) für eine *trans*-Orientierung der Methyl-Gruppe in PO^- ^[107]. Dies ist in Einklang mit der Kristallstruktur von **10** (Abbildung 30): Auch dort findet man lediglich *trans*-konfigurierten **PO**-Liganden.

Die schlechte Auflösung der Signale für **10** bei Raumtemperatur beruht offenbar auf dynamischen Prozessen von **10** in Lösung. Wird die Messtemperatur gesenkt, kann die Dynamik eingefroren werden und die Signale werden scharf.

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Spuren von Verunreinigungen vorhanden. Diese stammen teilweise aus nicht koordiniertem PO^- , teilweise ist der Ursprung unklar (S bei $\delta = 1.20$ in Abbildung 31 und Abbildung 34). Diese Verunreinigungen werden indirekt durch die Empfindlichkeit von **10** gegenüber Luft und Wasser verursacht. Die Reinigung von **10** erfolgt durch Umkristallisation in THF. Die Löslichkeit von **10** in THF ist bei Raumtemperatur sehr gut und nur bei tiefen Temperaturen fällt **10** bei hochkonzentrierten THF-Lösungen mikrokristallin aus. Allerdings wird beim Umkristallisieren ein Teil von **10** zersetzt und das entstehende Zersetzungsprodukt so wie freies PO^- verunreinigen so die Messprobe.

Fazit

Mit der Herstellung von Verbindung **10** ist es gelungen, deprotoniertes POH an ein Molybdän-Zentrum zu koordinieren. Es ist eine allgemeine Methode für die Umsetzung von PO^- mit Metall-Komplexen entwickelt worden, bei der die Bildung des neuen, aber nicht erwünschten Li-Cluster **8** unterdrückt wird: POH wird *in situ* in Anwesenheit von 12-Krone-4 mit *n*-Butyllithium-Lösung deprotoniert (siehe Experimenteller Teil, S. 136 und 137).

Wie schon in den Arbeiten der Gruppen um N. C. Mösch-Zanetti und T. A. Hanna berichtet wurde, führen große, sperrige Liganden zu fünffach koordinierten MoO_2^{2+} -Komplexen, während kleine Liganden zu oktaedrische Ligandensphären führen. Dies wird in dieser Arbeit durch die Synthese von **9** und **10** bestätigt. So ist die Bildung der oktaedrisch koordinierten Verbindung **9** zu erklären. Die sechste Koordinationsstelle wird durch ein Solvens-Molekül besetzt. Werden nur PO^- -Liganden eingesetzt, muss das MoO_2^{2+} -Fragment eine fünffache Koordination annehmen. Mit **10** ist der erste fünffach koordinierte, quadratisch-pyramidale MoO_2^{2+} -Komplex synthetisiert worden. Mit der gelungenen Synthese von **10** als erstem Komplex mit PO^- als Ligand, bleibt jetzt als nächster Schritt, die η^2 -Anbindung einer Olefin-Gruppe an das Molybdän-Atom zu meistern, die nach Deprotonierung gegebenenfalls sogar zu einem chelatisierenden, hochvalenten Allyl-Komplex führt. Zu diesem Zweck muss durch die Auswahl geeigneter Co-Liganden oder geeigneter Molybdän-Komplexe als

Edukte sichergestellt werden, dass nur ein **PO**⁻-Ligand an das Metall-Zentrum gebunden werden kann. So könnte ein weiterer Schritt auf dem Weg zur Herstellung einer π -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung, die als Modellverbindung bei der katalytischen Oxidation von Propen zu Acrolein dient, gemacht werden.

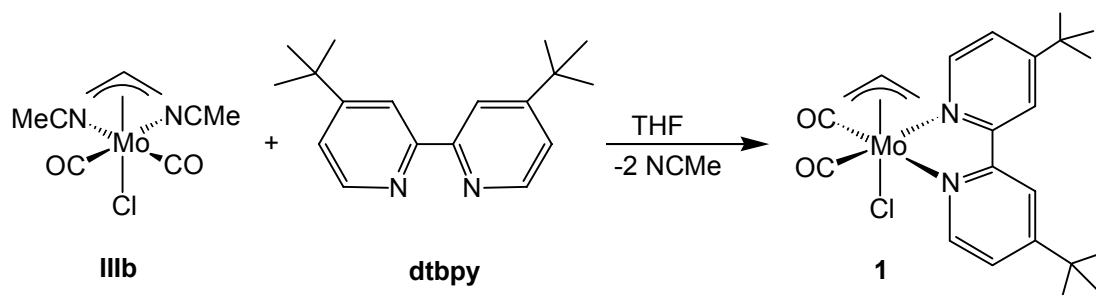
4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung hochvalenter Molybdän-Verbindungen mit η^3 -Allyl-Molybdän-Einheiten, idealerweise zusätzlich mit Sauerstoff-Atomen in der Koordinationssphäre, als Modellverbindungen für Intermediate bei der Oxidation von Propen zu Acrolein nach dem SOHIO-Verfahren. Die bekannten Synthesestrategien zur Darstellung von Organometalloxiden erweisen sich im Fall von η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Komplexen als unwirksam, denn mit zunehmender Oxidationsstufe bzw. Zahl der Oxo-Liganden erhöht sich die Tendenz der homolytischen Molybdän-Allyl-Bindungsspaltung. Um dennoch zu hochvalenten Allyl-Molybdän-Verbindungen zu gelangen muss daher die η^3 -Allyl-Molybdän-Bindung stabilisiert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten verfolgt.

Umsetzung von Allyl-Molybdän-Komplexen mit Molybdaten

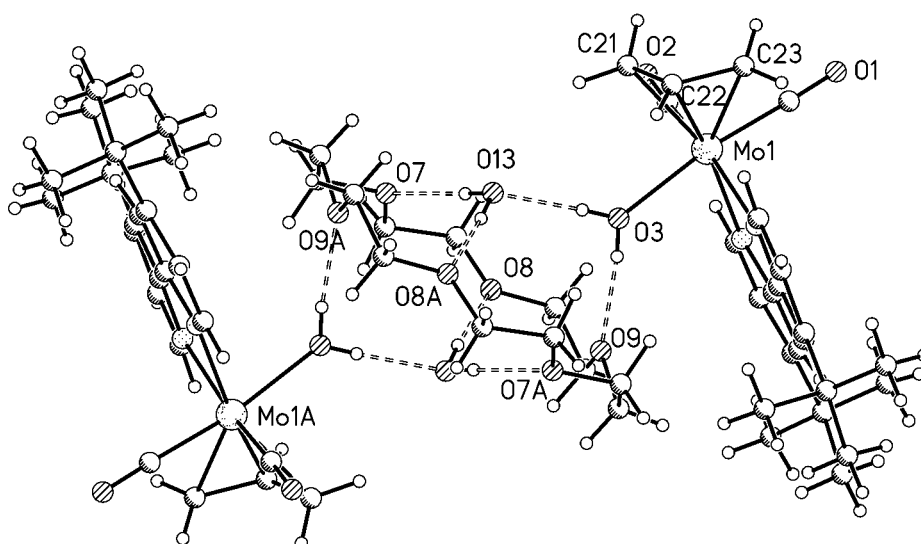
Die Umsetzung von η^3 -Allyl-Molybdän(II)-Komplexen mit Na_2MoO_4 ergab 1999 die erste strukturell charakterisierte η^3 -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung $[\{(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{:}\eta^2\text{-MoO}_4)]$ (**IIa**). Um weitere Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften und Reaktivität von Verbindungen wie **IIa** durchführen zu können, müssen Analoga hergestellt werden, die in gängigen organischen Lösungsmittel löslich sind. Dies wurde durch den Austausch des Bipy-Liganden gegen den löslichkeitsvermittelnden **Dtbpy**-Liganden erreicht.

So wurde zunächst die Verbindung $(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**1**) ausgehend von $(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IIIb**) durch Ligandenaustausch synthetisiert.



Die in der Literatur unbekannt Verbindung **1** wurde vollständig charakterisiert. Sie zeigt in Lösung schnelle trigonale *twist*-Umlagerungen, so dass im gesamten untersuchten Temperatur-Bereich drei Isomere nebeneinander existieren. Die relative Konzentration der Isomeren ist vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. Durch diese Messungen sind wichtige Informationen über die Dynamik von Mo(π -Allyl)(CO)₂-Verbindungen erhalten worden und erlauben so eine neue Interpretation der Ergebnisse, auch für in der Vergangenheit berichtete Untersuchungen von Mo(π -Allyl)(CO)₂-Komplexen.

Aus **1** entsteht nach *in situ* Chlorid-Abstraktion und nachfolgender Umsetzung mit K₂MoO₄ in Gegenwart von 18-Krone-6 und Wasser überraschend $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{18\text{-Krone-6}/(\text{H}_2\text{O})_2\}[\text{OTf}]_2$ (**3**).

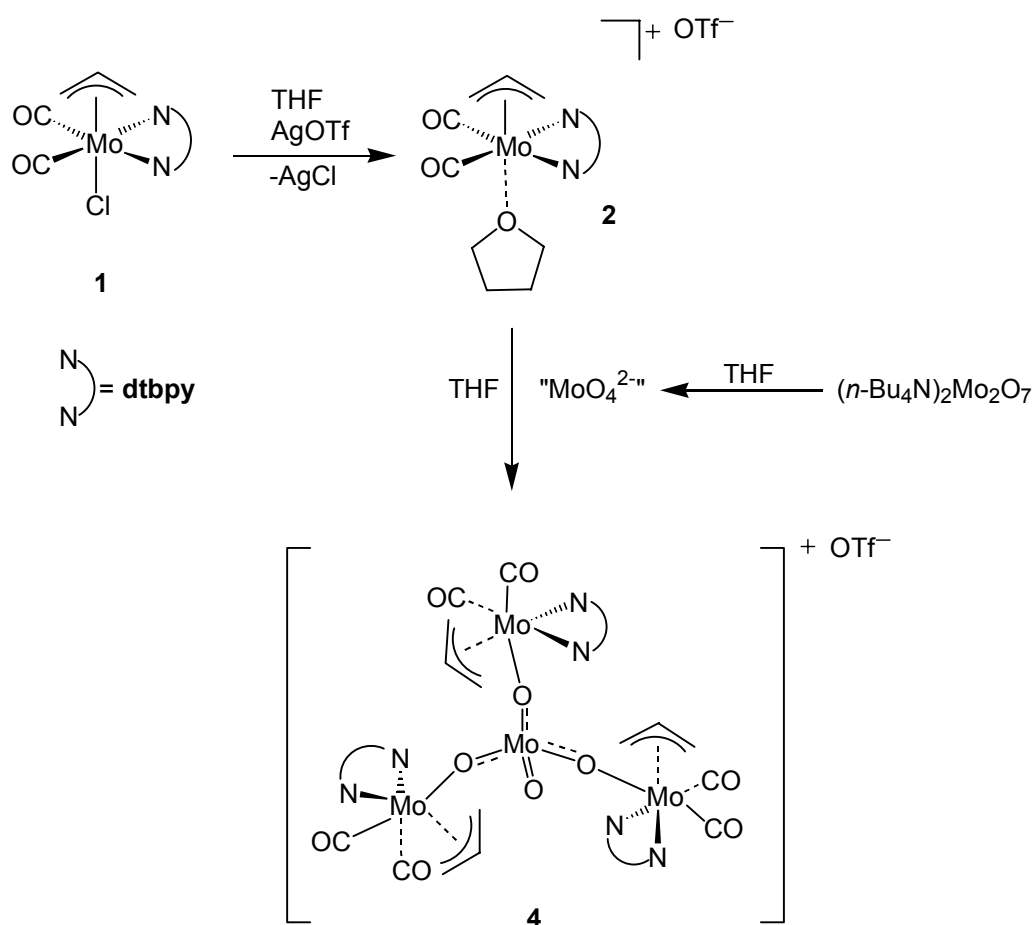


3

In **3** werden zwei $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Fragmente durch ein Netzwerk aus Wasserstoff-verbrückten Wasser- und 18-Krone-6-Molekülen verbrückt.

Die Reaktion von **1** mit Alkalimolybdat-Salzen wie Na₂MoO₄ oder K₂MoO₄ war durch deren geringe Löslichkeit in dem bevorzugten Lösungsmittel THF nicht möglich. Aus diesem Grund wurden Tetrabutylammoniummolybdat-Salze, wie (n-Bu₄N)₂Mo₂O₇, eingesetzt.

Verbindung **1** wurde mit AgOTf zu $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{OTf}]$ **2** enthalogeniert und mit einer Suspension von $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ in THF versetzt. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur des Produktes **4** dieser Reaktion aufgrund der sehr großen Elementarzelle zwar nicht vollständig klären, jedoch lässt das Teilergebnis in Kombination mit den Resultaten sämtlicher sinnvoll anwendbarer spektroskopischer und analytischer Methoden nur den Schluß zu, dass sich $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_3(\mu_3:\eta^3\text{-MoO}_4)] [\text{OTf}]$ (**4**) gebildet hat.

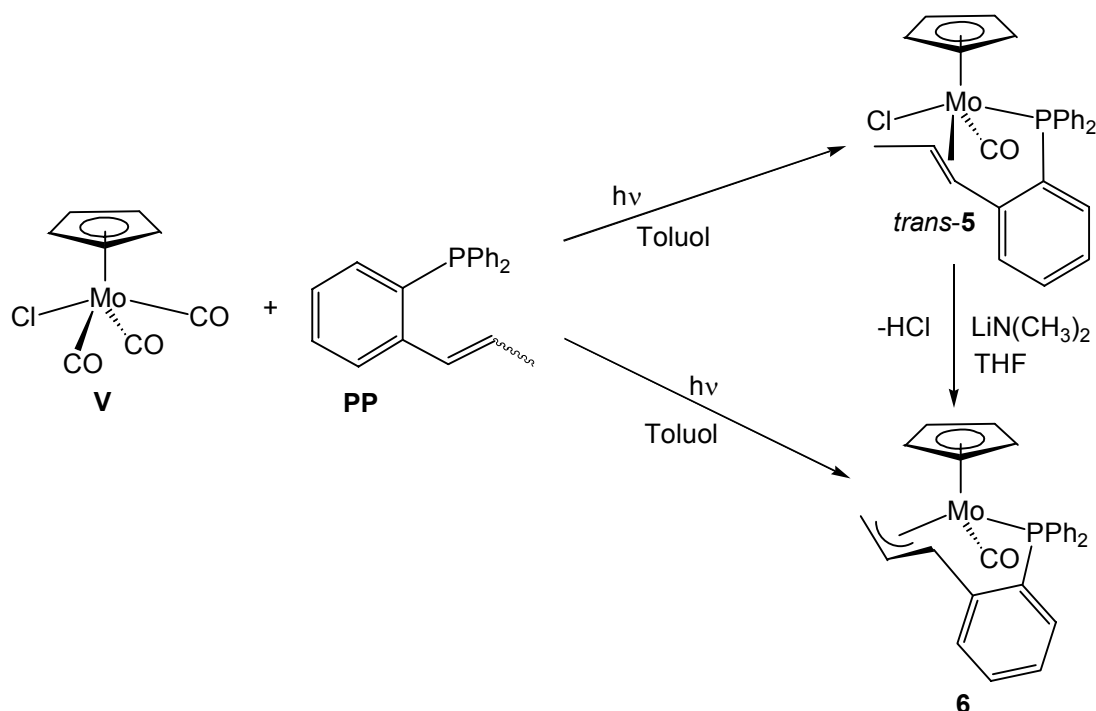


Die Strategie, die Löslichkeit von Allyl-Molybdän(II)-Molybdaten durch den Einsatz von **Dtbpy** zu verbessern, war also erfolgreich. Mit dem verbesserten Löslichkeitsverhalten werden jedoch bereits für das Edukt **1** neue Reaktionswege zugänglich (z. B. zu **2** und **3**). Entsprechend führt eine Reaktion in Analogie zur Synthese von **II** nicht einfach zu ein **Dtbpy**-Derivat.

Stabilisierung von hochvalenten η^3 -Allyl-Molybdän-Komplexen durch Verhenkelung

Phosphan-Liganden mit Olefin-Henkel

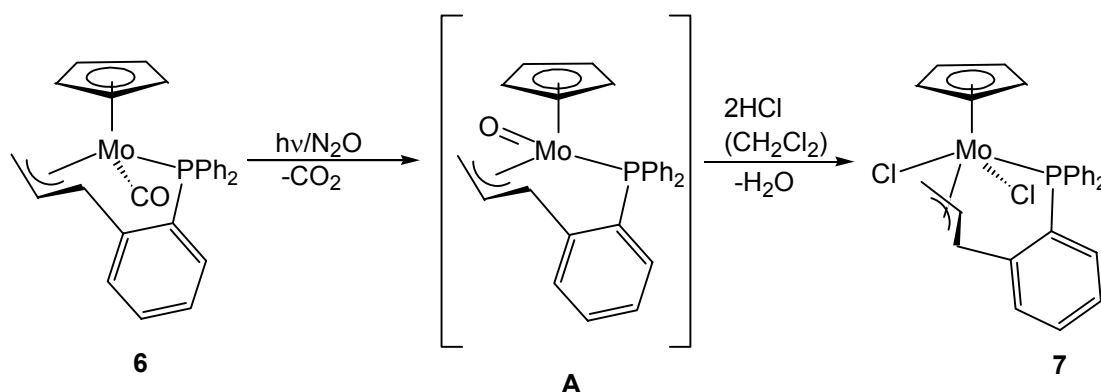
Die zweite Syntheseroute zur Darstellung von hochvalenten Molybdän-Verbindungen mit η^3 -Allyl-Molybdän-Einheiten in einer sauerstoff-haltigen Koordinationssphäre ging von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**6**) aus, welches oxidiert werden sollte. **6** kann zum einen ausgehend von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\textit{trans}\text{-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2}:\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (*trans*-**5**) durch Umsetzung mit Amiden erhalten werden, aber auch – auf effizientere Weise – direkt ausgehend von $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ (**PP**, *cis/trans*-Isomerengemisch 1:3) und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**):



Die isomere *cis*-Verbindung *cis*-**5** wurde unter diesen Bedingungen nicht detektiert, obwohl ein Isomerengemisch von **PP** eingesetzt wurde. Es zeigte sich, dass der Anteil an *cis*-Isomer von **PP** in der isomeren Mischung durch Vorbestrahlung erhöht werden kann. Berücksichtigt man dies und verändert entsprechend die Bestrahlungsbedingungen für die Reaktion zwischen **PP** und **V**, kann *cis*-**5** neben *trans*-**5** und **6** hergestellt werden. Für die weitere Umsetzung zu Komplex **6** ist es jedoch günstiger, gezielt *trans*-**5** herzustellen. Bei einer Konzentration von 14 mmol **V** in 1 L Toluol und 3 Stunden Bestrahlungsdauer wird *trans*-**5** mit einer Ausbeute von 95% gebildet.

In **6** ist die η^3 -Allyl-Molybdän-Bindung durch die chelatisierende Wirkung des Phosphan-Henkels stabilisiert. Durch die Phosphan-Funktion als guter σ -Donor wird zudem die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht.

Mit **6** wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die allerdings uneinheitlich verliefen oder zur Totaloxidation führten. In einem Fall konnte jedoch ein hochvalenter Allyl-Molybdän-Komplex erhalten werden: Komplex **6** wurde in Dichlormethan gelöst, mit einem Überschuss an gasförmigem Distickstoffoxid versetzt und bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht photolysiert. Aus der Reaktionslösung wurde ein orangener Feststoff isoliert, bei dem es sich um die bisher in der Literatur unbekannte Mo(+IV)-Verbindung $\text{MoCl}_2\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**7**) handelt. Ein möglicher Mechanismus für diese Reaktion wurde postuliert: **6** wird zuerst von Distickstoffoxid zu einem instabilen Intermediat **A** und CO_2 (im Gasraum detektiert) oxidiert. **7** entsteht aus **A** durch eine doppelte Addition von HCl, gebildet durch die Zersetzung von Dichlormethan, an die $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung mit anschließender Eliminierung von Wasser.



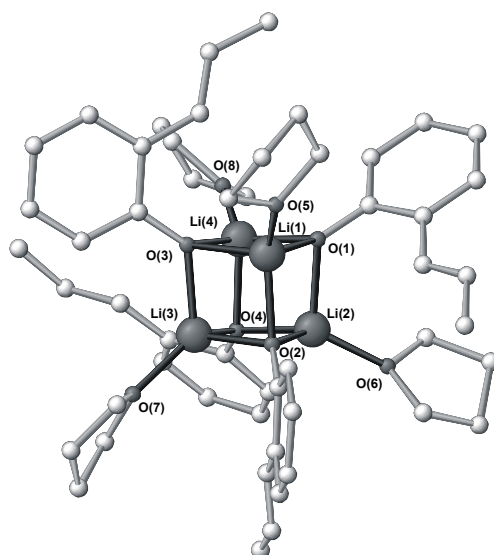
Komplexe wie **7**, in denen ein weicher η^3 -Allyl-Ligand an ein elektronenarmes Molybdän-Zentrum in der Oxidationsstufe +IV gebunden ist, sind selten. Durch den Chelat-Effekt wird diese Bindung offenbar so weit stabilisiert, dass **7**, im Unterschied zu den von *J. W. Faller et al.* untersuchten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{Cl})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ und $[\text{Mo}(\text{Br})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, in präparativen Mengen entstand. Laut *J. W. Faller* sind letztere beide Komplexe so empfindlich, dass eine Isolierung aus der Reaktionslösung sehr schwer oder unmöglich ist. Verbindung **7** hingegen ist durch den Phosphan-Henkel stabil und kann sogar chromatographisch über Kieselgel aufgearbeitet werden. Potentiell ist die Kombination der Reagenzien Distickstoffoxid und Dichlormethan in Gegenwart von Licht eine neue, besonders milde Methode zur oxidativen Chlorierung von empfindlichen organometallischen Komplexen. Da die

Synthese von **6** vielstufig ist und **7** daraus jeweils nur in kleinen Ansätzen hergestellt werden kann, wurde zu einer anderen Art von Henkel übergegangen.

Phenolat-Liganden mit Olefin-Henkel

Arylphosphane der allgemeinen Form R_3P wie **PP** können als *weiche* Liganden bezeichnet werden, Mo(+II) kann als eher *weich* und Mo(+VI) als eher *hart* Metall klassifiziert werden. Da in diese Arbeit eher hochvalente Molybdän-Verbindungen von Interesse sind, erschien es sinnvoll, auch solche potentielle Liganden in Betracht zu ziehen, in denen eine Olefin-Funktion über einen Henkel mit einem harten Donor-Atom verknüpft ist. Statt einem Phosphor-Atom wurde daher ein Sauerstoff-Atom als Donor-Atom eingesetzt, d. h. als potentieller Ligand wurde 2-(1-Propenyl)phenol (**POH**) gewählt.

POH erwies sich als ein schlechterer Ligand zur Koordination an Molybdän-Zentren als **PP**; die Reaktivität des freien Liganden **POH** reicht scheinbar in vielen Fällen nicht aus, um PO^- -Liganden an ein Molybdän-Zentrum zu binden. Die Deprotonierung von **POH** mit *n*-Butyllithium minderte – überraschenderweise – die Reaktivität von **POH** noch weiter. Die Erklärung dafür liegt darin, dass die Lithiierung spontan zur Bildung des tetrameren Komplexes $[Li(THF)(\mu_3-OC_6H_4(CH=CH-CH_3)-2)]_4$ (**8**) führt, der sehr stabil und unreaktiv ist.

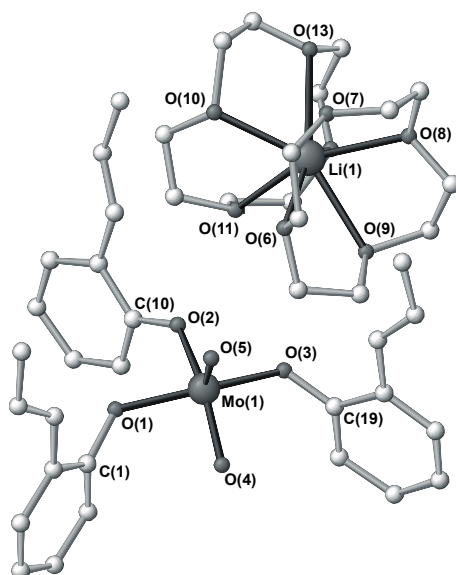
**8**

Für alle Umsetzungen von PO^- bzw. **POH** mit Molybdän-Komplexen musste die Bildung von **8** daher so weit wie möglich unterdrückt werden. Dies wurde erreicht, indem jeweils zuerst 12-Krone-4 zu der Reaktionslösung gegeben wurde und erst dann *in situ* mit *n*-Butyllithium deprotoniert wurde.

Wird $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**VII**) mit **POH**, 12-Krone-4 und einer *n*-Butyllithium-Lösung (in dieser Reihenfolge) versetzt, entsteht als Produkt $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})][\text{MoCl}_3\text{O}_2(\text{THF})]$ (**9**).

Der Mechanismus dieser Reaktion lässt sich wie folgt erklären: Ein Teil von **VII** reagiert mit PO^- zu einem sehr zersetzlichen Komplex, der nicht isoliert werden konnte. Bei der Bildung des Alkoxid-Zwischenproduktes fällt aber als Nebenprodukt LiCl an, das wiederum mit einem anderen Teil von **VII** zu $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})][\text{MoCl}_3\text{O}_2(\text{THF})]$ (**9**) reagiert. Wird **VII** nur mit 12-Krone-4 und *n*-Butyllithium umgesetzt, entsteht in ca. 50%iger Ausbeute Verbindung **9**. Die Anwesenheit von **POH** ist für die Bildung von **9** also tatsächlich nicht erforderlich. In diesem Fall reagiert **VII** zu einem "MoO₂Bu₂"-Komplex, der unter Bildung von unter anderem LiCl zerfällt und wie oben erwähnt reagiert dann das LiCl mit einem zweiten Äquivalent **VII** zu **9**, was auch die Ausbeute von 50% erklärt.

In einem neuerlichen Versuch, PO^- an ein Mo(VI)-Zentrum zu koordinieren, wurde MoO_2Cl_2 zunächst zu $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ (**X**) umgesetzt und erst dann mit **POH**, 12-Krone-4 und *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht, d. h. es wurde nun „Chlorid-frei“ gearbeitet. In der Tat ist es so gelungen, $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{MoO}_2\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2\}_3]$ (**10**) herzustellen.

**10**

Mit der Synthese von Verbindung **10** wurde zum ersten Mal deprotoniertes **POH** an ein Mo(+VI)-Zentrum koordiniert. Es ist eine allgemeine Methode für die Umsetzung von PO^- mit Metall-Komplexen entwickelt worden, bei der die Bildung des neuen, aber nicht erwünschten Clusters **8** unterdrückt wird.

Mit der gelungenen Synthese von **10** als dem ersten fünffach koordinierten, quadratisch-pyramidalen Komplex mit einem MoO_2^{2+} -Fragment, sowie auch dem

ersten Komplex mit PO^- als Ligand, bleibt jetzt als nächster Schritt, die η^2 -Anbindung einer Olefin-Gruppe an das Molybdän-Atom zu meistern, die nach Deprotonierung gegebenenfalls sogar zu einem chelatisierenden, hochvalenten Allyl-Komplex führt. Zu diesem Zweck muss durch die Auswahl geeigneter Co-Liganden oder geeigneter Molybdän-Komplexe als Edukte sichergestellt werden, dass nur ein PO^- -Ligand an das Metall-Zentrum gebunden werden kann. So könnte ein weiterer Schritt auf dem Weg zur Herstellung einer π -Allyl-Oxo-Molybdän-Verbindung, die als Modellverbindung bei der katalytischen Oxidation von Propen zu Acrolein dient, gemacht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

Allgemeine Angaben

Der größte Teil der Edukte und der neu synthetisierten Verbindungen ist sowohl luft- als auch wasserempfindlich. Alle Umsetzungen wurden daher mit Hilfe der Schlenkrohr-Arbeitstechnik in gereinigter und getrockneter Argonatmosphäre durchgeführt (Argon der Firma Messer Griesheim, Qualität 4.8; Trocknung durch Sicapent mit Indikator der Firma Merck, Beseitigung von CO₂ durch KOH sowie von O₂ durch einen CuO-Katalysator BTS der Firma BASF). Die verwendeten Glasgeräte wurden im Hochvakuum mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Flüchtige Reagenzien wurden in einer Standard-Vakuumpappatur mit Teflonventilen (erreichbares Vakuum: 10⁻³ mbar), nichtflüchtige Feststoffe in einer Glove-Box gehandhabt^[144]. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet^[145], mit Argon gesättigt und vor dem Gebrauch frisch destilliert.

Lösungsmittel:

Aceton

Acetonitril

Dichlormethan

Diethylether

1,4-Dioxan

Trockenmittel:

Kaliumcarbonat

Phosphorpentoxid

Calciumhydrid

Calciumhydrid

Natrium

Ethanol

Hexan

PE 40/60

THF

Toluol

Magnesiumspäne

Kalium

Phosphorpentoxid

Kalium

Natrium

Das für die IR-Spektren verwendete KBr wurde durch mehrmaliges Ausheizen im Hochvakuum und anschließendes Mörsern in der Glove-Box getrocknet. Kieselgel (ICN Silica 32-63, 60 Å) für die Adsorptionschromatographie wurde zum Entgasen mehrere Stunden im Hochvakuum evakuiert. Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Duran-50-Glasapparaturen mit Quecksilbermitteldrucklampen original Hanau TQ 150 der Fa. Heraeus oder nur mit einer 200W-Quecksilbermitteldrucklampe Oriel 68 806 durchgeführt.

Volumenbestimmung der Standard-Vakuumparatur

Um flüchtige Reagenzien stöchiometrisch kondensieren zu können, muss das Volumen der Standard-Vakuumparatur bekannt sein. Man bestimmt es, indem ein Glaskolben mit definierten Volumen (V_1) mit eben derselben verbunden wird. Es wird bis zu einem bestimmten Druck (p_1) evakuiert und anschließend der Hahn zur Pumpe und der Hahn am Kolben verschlossen. Daraufhin evakuiert man die Vakuumparatur vollständig und dreht den Hahn zur Pumpe wieder zu. Jetzt wird der Hahn des Kolbens geöffnet und der sich nun einstellende Druck (p_2) abgelesen. Dieser Vorgang wird mehrmals bei verschiedenen Drücken (p_1) wiederholt. Mit Hilfe der folgenden Gleichung wird das Volumen (V_x) der Vakuumparatur bestimmt:

$$V_x = (p_1 V_1 - p_2 V_1) / p_2$$

Die hier verwendete Standard-Vakuumparatur besitzt ein Volumen von 222 ml.

IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden auf einem Digilab Excalibur™ FTS 3000 FTIR-Spektrometer, einem Bruker FT-IR-Spektrometer IFS-66 und einem Bruker FT-IR-Spektrometer IFS-88 aufgenommen. Gase wurden in einer 10 cm-Gas-Küvette mit KBr-Fenstern, Lösungen zwischen zwei NaCl-Fenstern und Feststoffe als KBr-Preßlinge vermessen. Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen wurden diese ausschließlich in der Glove-Box verrieben. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben, während die Bandintensitäten wie folgt abgekürzt werden:

vs = sehr stark

m = mittel

s = stark

w = schwach

Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte auf einem Massenspektrometer Finnigan MAT 8400 oder auf einem ESI-Q-TOF Ultima API Massenspektrometer (Micromass/Waters). Die Aufnahme von hochaufgelösten Massenspektren erfolgte im Zentrum für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen-Instituts der Universität Heidelberg mit einem JEOL JMS-700-Massenspektrometer. Die Ionen

wurden durch Elektronenstoß (EI, 70 eV), durch *Fast-atom bombardment* (FAB, 4-Nitrobenzylalkohol(=Nibeol)-Matrix) oder durch *Electrospray ionization* (ESI) erzeugt.

CHN-Analysen

Die Elementaranalysen führten das Mikroanalytische Labor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators der Firma Heraeus aus. Das Abfüllen der Analysesubstanz in die entsprechenden Messgefäße (z. B. Zinntiegel) musste in der Glove-Box erfolgen.

GC/MS

GC/MS-Untersuchungen wurden an einem Agilent 6890 Series Plus mit einem Agilent Mass Selective Detector 5973 durchgeführt.

NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren wurden mit Spektrometer der Firma Bruker gemessen: ein Avance-DPX 200 bei 200.132 MHz (^1H), 50.323 MHz (^{13}C), 188.31 MHz (^{19}F) und bei 81.015 MHz (^{31}P), ein Avance-DRX 300 bei 300.131 MHz (^1H) und bei 75.468 MHz (^{13}C) und ein Avance-DRX 500 bei 500.131 MHz (^1H) und bei 125.758 MHz (^{13}C). Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen – δ in ppm – in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel:

d_6 -Aceton	$\delta = 2.05$ (qui)(^1H) $\delta = 205.8$ (s); 29.4 (sept) (^{13}C)
CDCl_3	$\delta = 7.27$ (s) (^1H) $\delta = 77.0$ (t) (^{13}C)
CD_2Cl_2	$\delta = 5.32$ (t) (^1H) $\delta = 53.5$ (qui) (^{13}C)
d_8 -THF	$\delta = 3.57$ (br); 1.72 (br) (^1H) $\delta = 67.4$ (qui); 25.3 (qui) (^{13}C)
d_8 -Toluol	$\delta = 7.09$ (m); 7.01 (m); 6.98 (m); 2.09 (qui) (^1H) $\delta = 137.5$ (s); 128.9 (t); 125.2 (t); 20.4 (sept)(^{13}C)

Als externer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0$ für ^1H und ^{13}C , 85%ige Phosphorsäure mit $\delta = 0$ für ^{31}P und 0.05% Trifluortoluol in CDCl_3 mit $\delta = 0$ für ^{19}F verwendet. Die Spektren wurden, sofern nichts anders angegeben, bei einer Temperatur von 303 K aufgenommen. Die Heterokernspektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, ^1H -entkoppelt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) gemessen. Die Zuordnung der meisten Signale erfolgte auf der Grundlage einer Serie von 2D Experimenten. Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

s = Singulett

d = Dublett

t = Triplett

q = Quartett

br = Breit

qui = Quintett

sept = Septett

dd = Dublett vom Dublett

m = Multiplett

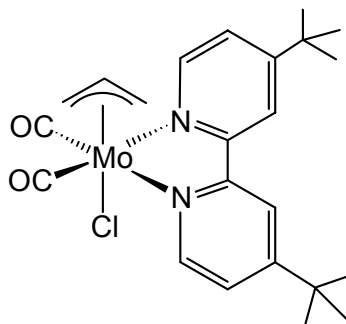
5.2 Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Die eingesetzten Reagenzien konnten entweder käuflich erworben oder gemäß den angegebenen Literaturzitate dargestellt bzw. gereinigt werden: 1-Chlor-2-(1-propenyl)benzol^[146], $(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**IIIb**)^[87], $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**)^[147], $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ (**VI**)^[112b], $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{THF})_2$ (**VII**)^[115], $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}/\text{Cp}^*\text{MoOCl}_3$ (**IX/VIII**)^[20, 117, 119] (siehe auch Schema 39, S. 79), $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ (**X**)^[135], 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin (**Dtbpy**)^[89].

Die Bestimmung des Gehalts von *n*-Butyllithium erfolgt durch Titration nach Lipton^[148] in einem ausgeheizten Einhalskolben mit Seitenhahn, Rührmagneten und Septum. Dazu wird eine auf drei Nachkommastellen genaue Einwaage von 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon in ca. 20 ml THF gelöst. Bei 0°C wird das *n*-Butyllithium in Hexan oder Toluol über eine 1 ml Spritze langsam zugetropft, bis die orange Farbe des Dianions erhalten bleibt und den Äquivalenzpunkt anzeigt. Bei genau 1.0 mmol Tosylhydrazon sollte bei 2.5M *n*-Butyllithium-Lösung genau 0.4 ml verbraucht werden.

5.3 Synthesevorschriften und analytische Daten

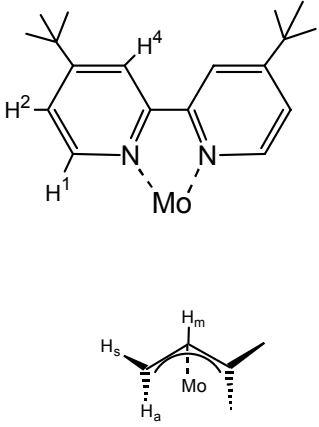
5.3.1 Darstellung von $(dtbpy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Cl$ (**1**)

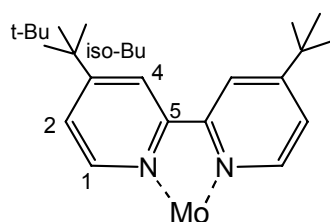


Ansatz: 0.68 g (2.19 mmol) $(MeCN)_2Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Cl$ (**IIIb**)
 0.58 g (2.18 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin (**dtbpy**)
 40 ml THF

Eine Lösung von 0.58 g (2.18 mmol) **Dtbpy** in 20 ml THF wird zu einer Lösung von 0.68 g (2.19 mmol) **IIIb** in 20 ml THF gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort von gelb nach rot. Sie wird 45 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die Hälfte ihres Volumens reduziert. Durch Zugabe von 100 ml Diethylether und Kühlen auf $-28^\circ C$ wird das Produkt innerhalb von 12 h ausgefällt. Kristalle werden aus einer Lösung des Produktes in Dichlormethan, mit Diethylether bei Raumtemperatur überschichtet erhalten.

Aussehen	roter Feststoff
Ausbeute	0.821 g (1.65 mmol); 75%
Summenformel	$C_{23}H_{29}ClMoN_2O_2$
Molmasse	496.88 g/mol
EA (%)	ber.: C 55.60; H 5.88; N 5.64; Cl 7.13 gef.: C 55.25; H 5.90; N 5.49; Cl 7.40
MS (FAB _{pos}) m/z [Frag.]	958 (7%) [$M^+ + 3 NBA$], 498 (7%) [M^+], 464 (26%) [$M^+ - Cl$], 443 (100%) [$M^+ - tBu$]

IR (KBr) [cm^{-1}]	2965 (m), 1938 (vs), 1849 (vs), 1612 (m), 1483 (m), 1409 (m), 1254 (w), 843 (w), 801 (m), 604 (w), 567 (m), 465 (m)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)(30°C)	9.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.40$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^1$), 8.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.80$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^1$), 8.07 (s, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^4$), 8.02 (s, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^4$), 7.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.00$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^2$), 7.47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.00$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^2$), 3.83 (m, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$), 3.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.49$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$), 3.03 (br, 3 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$ und 1A $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$), 1.46 (s, 18 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$), 1.44 (s, 18 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$)
	
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)(30°C)	8.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.20$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^1$), 8.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.80$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^1$), 8.16 (s, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^4$), 8.11 (s, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^4$), 7.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.00$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^2$), 7.53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.60$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^2$), 3.83 (m, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$), 3.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.20$ Hz, 2 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$), 3.08 (br, 3 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$ und 1A $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$), 1.50 (s, 18 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$), 1.47 (s, 18 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$), 1.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.60$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{a}}$)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)(-60°C)	9.67 (br, $^3J_{\text{H-H}} = 3.41$ Hz, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^1$), 8.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.80$ Hz, 2 H, 1A $\underline{\text{H}}^1$), 8.28 (br, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^1$), 8.08 (br, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^4$), 8.02 (s, 3 H, 1A $\underline{\text{H}}^4$ und 1B/C $\underline{\text{H}}^4$), 7.70 (br, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}^2$), 7.47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.00$ Hz, 3 H, 1A $\underline{\text{H}}^2$ und 1B/C $\underline{\text{H}}^2$), 4.08 (br, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)(30°C)

3.83 (m, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$),
3.19 (br, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$),
3.03 (br, 3 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{m}}$ und 1A $\underline{\text{H}}_{\text{s}}$),
1.68 (br, $^3J_{\text{H-H}} = 9.22$ Hz, 1 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{a}}$),
1.46 (br, 18 H, 1B/C $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$),
1.44 (s, 18 H, 1A $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$)
226.33 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{O}}$),
226.16 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{O}}$),
163.26 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^5$),
163.23 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^5$),
153.96 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^3$),
153.60 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^3$),
152.22 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^1$),
151.53 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^1$),
124.02 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^2$),
123.73 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^2$),
119.26 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^4$),
119.02 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}^4$),
73.13 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}_{\text{m}}$),
71.18 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}_{\text{m}}$),
68.37 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$),
53.92 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$),
35.79 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{iso-Bu}}$),
35.77 (s, 2 C, $\underline{\text{C}}_{\text{iso-Bu}}$),
30.77 (br, 12 C, $\underline{\text{C}}_{\text{t-Bu}}$)

5.3.2 Darstellung von $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{OTf}]$ (**2**)

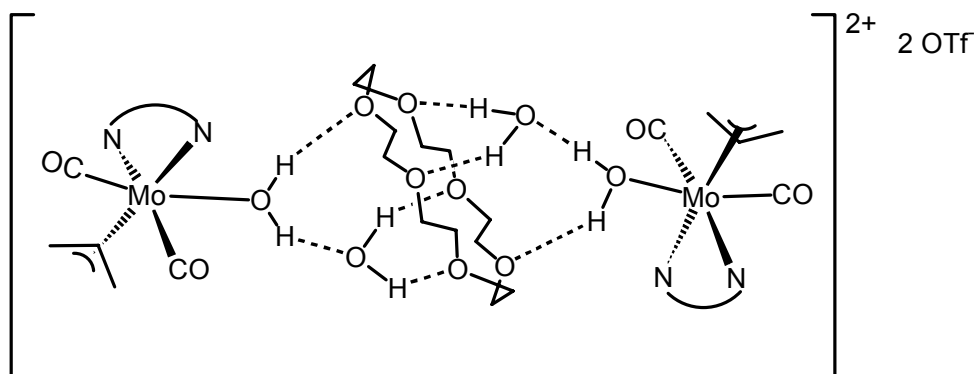
Zur Umsetzung von **1** mit Molybdat-Verbindungen wird zunächst, analog zum Bipy-Derivat $[(\text{bipy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Aceton})][\text{BF}_4]$ ^[149] **1** enthalogeniert. Durch Entfernen des Chlorid-Liganden mit AgOTf wird der Komplex $[(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{OTf}]$ (**2**) dargestellt, welcher direkt weiter umgesetzt wird. Da alle

folgende Umsetzungen von **2** ausgehen, soll hier seine Darstellung beschrieben werden.

Ansatz: 0.51 g (1.02 mmol) **1**
 0.27 g (1.04 mmol) AgOTf
 20 ml THF

Eine Lösung von 0.27 g (1.04 mmol) AgOTf in 5 ml THF wird zu einer Lösung von 0.51 g (1.02 mmol) **1** in 15 ml THF kanüliert. Dabei fällt AgCl aus. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das AgCl von der Lösung mittels einer Filterkanüle getrennt und das Filtrat für die folgenden Reaktionen eingesetzt.

5.3.3 Darstellung von $[\{(dtbpy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(H_2O)\}_2\{18\text{-Krone-}6/(H_2O)_2\}][OTf]_2$ (**3**)

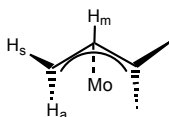


Ansatz: 0.50 g (1.01 mmol) **1**
 0.27 g (1.04 mmol) AgOTf
 0.24 g (1.02 mmol) K₂MoO₄
 0.28 g (1.04 mmol) 18-Krone-6
 43 ml THF
 10 ml H₂O desoxygeniert

Eine Suspension aus 0.25 g (1.07 mmol) K₂MoO₄ und 0.28 g (1.06 mmol) 18-Krone-6 in 20 ml THF wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Suspension wird langsam zur einer Lösung von **2** (Darstellung siehe Kapitel 5.3.2) in 20 ml THF

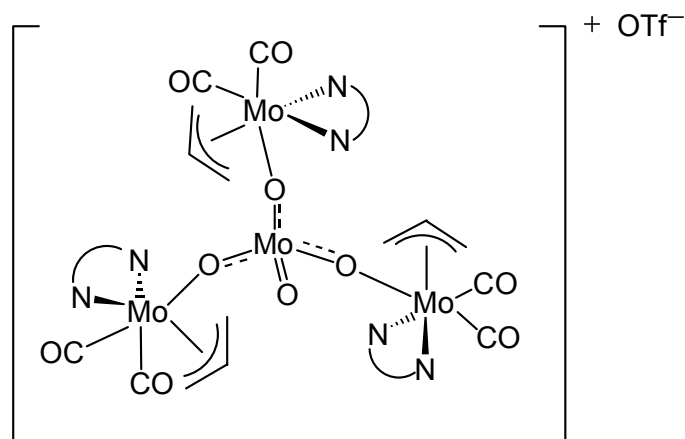
gegeben und erneut 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Rückstand wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird mit 20 ml Aceton extrahiert, das Aceton destillativ entfernt und das Rohprodukt erneut in 20 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wird mit 10 ml desoxygeniertem Wasser 12 Stunden lang versetzt. Die flüchtigen Komponenten werden destillativ entfernt wobei **3** als ein rotes Öl übrig bleibt. Kristalle werden aus einer Lösung von **3** in THF mit PE 40/60 bei Raumtemperatur überschichtet erhalten.

Aussehen	rote Kristalle
Ausbeute	0.406 g (0.22 mmol); 43.56%
Summenformel	$C_{72}H_{114}F_6Mo_2N_4O_{26}S_2$ (3 + 18-Krone-6; Kristallstruktur)
Molmasse	1821.69 g/mol (3 + 18-Krone-6; Kristallstruktur)
EA (%)	ber.: C 47.47; H 6.31; N 3.08 gef.: C 48.01; H 6.48; N 3.04
MS (FAB _{pos}) m/z [Frag.]	942 (6%) $[2\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}^+ + \text{H}_2\text{O}]$, 463 (42%) $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}^+]$, 423 (31%) $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\text{CO})_2\}^+]$, 405 (38%) $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}^+]$, 392 (17%) $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}(\text{CO})\}^+]$, 362 (7%) $[\{(\text{dtbpy})\text{Mo}\}^+]$
IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$	3423 (m), 2955 (w), 2897 (w), 1944 (vs), 1854 (vs), 1615 (s), 1545 (m), 1474 (m), 1410 (m), 1553 (m), 1262 (vs), 1158 (m), 1103 (m), 1026 (s), 953 (m), 843 (m), 801 (m), 752 (m), 637 (vs), 567 (m), 509 (m)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	9.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.12$ Hz, 4 H, $\underline{\text{H}}^1$), 8.05 (s, 4 H, $\underline{\text{H}}^4$), 7.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.12$ Hz, 4 H, $\underline{\text{H}}^2$), 4.04 (m, 2 H, $\underline{\text{H}}_m$), 3.69 (br, 52 H, $\underline{\text{H}}_s$ überlagert durch 18-Krone-6), 1.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.85$ Hz, 4 H, $\underline{\text{H}}_a$), 1.46 (s, 36 H, $\underline{\text{H}}_{\text{t-Bu}}$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3)	225.97 (s, 4 C, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 164.79 (s, 4 C, $\underline{\text{C}}^5$), 154.14 (s, 4 C, $\underline{\text{C}}^3$), 152.16 (s, 4 C, $\underline{\text{C}}^1$),



	124.30 (s, 4 C, \underline{C}^2),
	119.18 (s, 4 C, \underline{C}^4),
	73.89 (s, 2 C, \underline{C}_m),
	71.02 (s, 24 C, 18-Krone-6),
	61.00 (s, 4 C, \underline{C}_t),
	36.00 (s, 4 C, \underline{C}_{iso-Bu}),
	30.71 (s, 12 C, \underline{C}_{Bu})

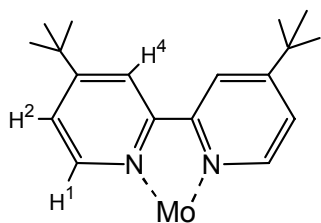
5.3.4 Darstellung von $[(dtbpy)Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2]_3(\mu_3:\eta^3-MoO_4)[OTf] (4)$



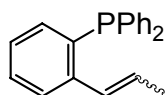
Ansatz: 0.51 g (1.02 mmol) **1**
 0.27 g (1.04 mmol) AgOTf
 0.81 g (1.03 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]_2Mo_2O_7$
 43 ml THF

Eine Suspension aus 0.81 g (1.03 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]_2Mo_2O_7$ in 20 ml THF wird langsam zur einer Lösung von **2** (Darstellung siehe Kapitel 5.3.2) in 23 ml THF gegeben und 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Rückstand wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Ein roter Feststoff wird mit 10 ml Aceton extrahiert und das Aceton destillativ entfernt. Kristalle von **4** werden aus einer Lösung dieses Feststoffes in THF mit PE 40/60 bei Raumtemperatur überschichtet erhalten.

Aussehen	rote Kristalle
Summenformel	$C_{70}H_{87}F_3Mo_4N_6O_{13}S$
Molmasse	1693.29 g/mol
EA (%)	ber.: C 49.65; H 5.18; N 4.96 gef.: C 49.08; H 5.80; N 4.59
MS (FAB _{pos}) m/z [Frag.]	1544 (35%) [M^+]
IR (KBr) [cm^{-1}]	2963 (w), 2873 (w), 1930 (vs), 1838 (vs), 1612 (m), 1545 (w), 1480 (w), 1409 (m), 1367 (w), 1262 (m), 1151 (w), 1031 (m), 922 (w), 831 (m), 637 (m), 606 (w), 575 (w), 513 (w), 422 (w)
1H -NMR ($CDCl_3$)	9.09 (d, $^3J_{H-H} = 5.80$ Hz, H^1), 9.00 (d, $^3J_{H-H} = 6.49$ Hz, H^1), 8.78 (d, $^3J_{H-H} = 5.12$ Hz, H^1), 8.04 (m, H^4), 7.66 (d, $^3J_{H-H} = 6.14$ Hz, H^2), 7.60 (d, $^3J_{H-H} = 4.44$ Hz, H^2), 7.47 (d, $^3J_{H-H} = 5.12$ Hz, H^2), 3.64 (η^3 -Allyl), 3.28 (η^3 -Allyl), 3.03 (η^3 -Allyl), 1.60 (η^3 -Allyl), 1.46 (pseudotriplett, H_{t-Bu})
$^{19}F\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$)	78.38 (s, 3 F, OTf),



5.3.5 Verbesserte Darstellung von 2-(1-Propenyl)phenyldiphenylphosphan (PP)



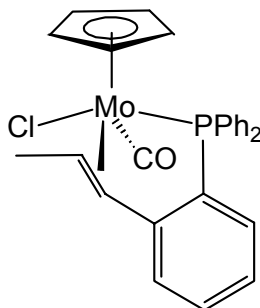
Ansatz:	7.34 g	(48.11 mmol)	1-Chlor-2-(1-propenyl)benzol
	1.10 g	(45.20 mmol)	Magnesiumspäne
	9.90 g	(45.00 mmol)	Chlordiphenylphosphan
	55 ml		THF

Magnesiumspäne werden zur Aktivierung 12 h lang im Hochvakuum gerührt. Zu diesen werden 10 ml THF sowie ein Iodkristall und 0.05 ml Methyljodid gegeben. Aus einer Lösung von 1-Chlor-2-(1-propenyl)benzol in 20 ml THF wird ca. 1 ml zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktion springt nach kurzem Erhitzen mit einem Heißluftfön an. Die Lösung von 1-Chlor-2-(1-propenyl)benzol wird bei 45 °C Ölbadtemperatur langsam zugetropft, 1 h lang gerührt und dann 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt ist, wird eine Chlordiphenylphosphan-Lösung (9.90 g in 25 ml THF) langsam zugetropft. Anschließend wird noch 1 h bei RT gerührt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt unter Eiskühlung mit 50 ml einer 10%igen entgasten HCl-Lösung. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück. Die Reinigung erfolgt durch eine Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum ($P < 10^{-3}$ mbar), erzeugt durch eine Öldiffusionspumpe. Bei $T = 250^{\circ}\text{C}$ wird ein gelbes Öl das zu 90% aus **PP** besteht isoliert. So gereinigtes **PP** ist rein genug um weiter umgesetzt zu werden. Einen höheren Reinheitsgrad wird durch Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: $\varnothing 4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$) und PE 40/60 als Eluens erreicht. Das Rohprodukt ist gegen Oxidation empfindlicher als das isolierte Produkt, weshalb die Reinigung so weit wie möglich unter Schutzgas erfolgt. Der R_f -Wert von **PP** beträgt 0.12.

Aussehen	farbloses Öl
Ausbeute	2.90 g (9.59 mmol); 21.30% (Lit.: 38.20%)
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{P}$
Molmasse	302.36 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	7.11 (m, 28 H, H_{Ar}), 7.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.61 \text{ Hz}$, 1 H, <i>trans</i> - $\text{CH}=\text{CHCH}_3$), 6.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.41 \text{ Hz}$, 1 H, <i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CHCH}_3$), 6.14 (m, 1 H, <i>trans</i> - $\text{CH}=\text{CHCH}_3$), 5.74 (m, 1 H, <i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CHCH}_3$), 1.83 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.60 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.60 \text{ Hz}$, 3 H, <i>trans</i> - CH_3), 1.59 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.00 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.00 \text{ Hz}$, 3 H, <i>cis</i> - CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	-11.74 (s, 1 P, <i>cis</i> - PP), -12.48 (s, 1 P, <i>trans</i> - PP)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	126-143 (m, 20 C), 19.08 (s, 1 C, <i>trans</i> - CH_3), 14.67 (s, 1 C, <i>cis</i> - CH_3)
<i>cis:trans</i> -Verhältnis	1:3.3

5.3.6 Darstellung von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\text{trans-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2}:\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{trans-5})$ ^[102, 103]

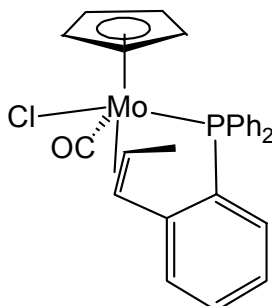


Ansatz: 0.62 g (2.05 mmol) $\text{Ph}_2\text{PPhCH}=\text{CHCH}_3$ (**PP**)
 0.80 g (2.86 mmol) $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**)
 150 ml Toluol

Eine Lösung von 0.80 g (2.86 mmol) **V** und 0.62 g (2.05 mmol) **PP** in 150 ml Toluol wird in einer Bestrahlungsapparatur bei -20°C in einem leichten Ar-Strom 3 h lang mit UV-Licht bestrahlt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und das Toluol destillativ entfernt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: \varnothing 3 cm \times 10 cm). Nicht umgesetztes **PP** wird mit 75 ml PE 40/60 eluiert. Mit 75 ml PE 40/60 : Dichlormethan (2:1) werden gelbliche Verunreinigungen eluiert. Eine gelbe Fraktion ($\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{Ph}_2\text{PPhC}_3\text{H}_4)$ (**6**)) und eine rote Fraktion, die das Hauptprodukt rein enthält, werden nacheinander mit ca. 160 ml Dichlormethan : Diethylether (24:1) eluiert. Abrotieren des Lösungsmittels der roten Fraktion liefert analysenreines *trans*-**5**. Kristalle werden aus Dichlormethan, mit PE (40/60) bei $+4^\circ\text{C}$ überschichtet, erhalten.

Aussehen	roter Feststoff
Ausbeute	1.03 g (1.96 mmol); 95.37%
Summenformel	C ₂₇ H ₂₄ ClMoOP
Molmasse	526.86 g/mol
EA (%)	ber.: C 61.55; H 4.59; Cl 6.73 ber.: C 61.05; H 4.75; Cl 7.32 (für <i>trans</i> - 5 · 0.1 CH ₂ Cl ₂) gef.: C 60.72; H 4.95; Cl 6.87
MS (EI) m/z [Frag.]	528 (2%) [M ⁺], 493 (60%) [M ⁺ - Cl], 463 (71%) [M ⁺ - Cp], 302 (99%) [(PP) ⁺], 287 (100%) [(PP) ⁺ - CH ₃]
IR (KBr) [cm ⁻¹]	3075 (w), 2849 (w), 1911 (s), 1437 (m), 517 (m), 489 (m)
¹ H-NMR (CDCl ₃)	7.84 (m, 14 H, <u>H</u> _{Ar}) 5.11 (d, ³ J _{P-H} = 2.60 Hz, 5 H, Cp <u>H</u>) 4.79 (dd, ³ J _{H-H} = 12.21 Hz, ⁴ J _{P-H} = 4.00 Hz, 1 H, CH ₃ CH=CH <u>C</u> ₆ H ₄) 4.29 (m, 1 H, CH ₃ CH= <u>C</u> HCHC ₆ H ₄) 2.18 (d, ³ J _{H-H} = 5.80 Hz, 3 H, CH ₃ CH=CH <u>C</u> ₆ H ₄)
¹ H{ ³¹ P}-NMR (CDCl ₃)	7.77 (m, 14 H, <u>H</u> _{Ar}) 5.08 (s, 5 H, Cp <u>H</u>) 4.76 (d, ³ J _{H-H} = 12.21 Hz, 1 H, CH ₃ CH=CH <u>C</u> ₆ H ₄) 4.27 (m, 1 H, CH ₃ CH= <u>C</u> HCHC ₆ H ₄) 2.15 (d, ³ J _{H-H} = 5.80 Hz, 3 H, CH ₃ CH=CH <u>C</u> ₆ H ₄)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	70.53 (s, 1 P)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	69.00 (s, 1 P)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	236.34 (d, ² J _{P-C} = 13.58 Hz, 1 C, <u>C</u> O) 159-126 (m, 18 C, <u>C</u> _{Ar}) 94.92 (s, 5 C, Cp <u>C</u>) 93.12 (s, 1 C, CH ₃ CH= <u>C</u> HCHC ₆ H ₄) 66.10 (s, 1 C, CH ₃ <u>C</u> HCHC ₆ H ₄) 22.42 (s, 1 C, <u>C</u> H ₃ CH=CHC ₆ H ₄)

5.3.7 Darstellung von $\text{MoCl}(\text{CO})\text{Cp}(\text{cis-}(\kappa\text{-}\eta^2\text{-C}^{1,2}:\kappa\text{-P})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{cis-5})$



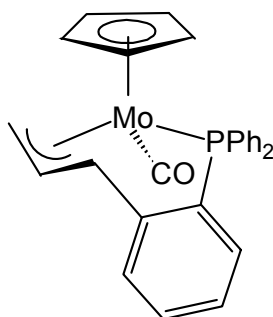
Ansatz: 0.86 g (2.86 mmol) $\text{Ph}_2\text{PPhCH}=\text{CHCH}_3$ (**PP**)
 0.56 g (2.01 mmol) $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**V**)
 150 ml Toluol

Eine Lösung von 0.06 g (0.23 mmol) **V** und 0.86 g (2.86 mmol) **PP** in 100 ml Toluol wird in einer Bestrahlungsapparatur bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in einem leichten Ar-Strom 1 h lang mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Reaktionslösung werden weitere 0.50 g (1.78 mmol) **V** in 50 ml Toluol gelöst gegeben, und unter den selben Bedingungen wird weitere 3 h bestrahlt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und das Toluol destillativ entfernt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: $\text{Ø } 3\text{ cm} \times 10\text{ cm}$). Nicht umgesetztes **PP** wird mit 25 ml PE 40/60 eluiert. Mit 25 ml PE 40/60 : Dichlormethan (2:1) werden gelbliche Verunreinigungen eluiert. Eine gelbe Fraktion, die hauptsächlich $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{Ph}_2\text{PPhC}_3\text{H}_4)$ (**6**) enthält (aber auch das Isomerengemisch **5** in kleineren Mengen), und eine rote Fraktion, die hauptsächlich das Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*-**5** enthält (*cis:trans* Verhältnis 1:1.3), werden nacheinander mit ca. 175 ml Dichlormethan : Diethylether (24:1) eluiert. Kristalle aus beide Isomere werden aus Dichlormethan, mit Hexan bei $+2\text{ }^\circ\text{C}$ überschichtet, erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	7.6-6.9 (m, 14 H, H_{Ar})
	5.11 (d, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 3.41\text{ Hz}$, 5 H, Cp H)
	4.89 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.58\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{P-H}} = 3.07\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	4.29 (m, 1 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	1.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.49$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	7.6-7.0 (m, 14 H, H_{Ar})
	5.11 (s, 5 H, Cp H)
	4.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.92$ Hz, 1 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	4.29 (m, 1 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	1.69 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.49$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	70.43 (s, 1 P)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	71.13 (s, 1 P)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	158-127 (m, 18 C, C_{Ar})
	94.60 (s, 5 C, Cp C)
	90.44 (s, 1 C, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	66.04 (s, 1 C, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
	21.58 (s, 1 C, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)

5.3.8 Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(6)^{[102, 103]}$



Variante A:

Ansatz:	1.20 g	(3.97 mmol)	$\text{Ph}_2\text{PPhCH}=\text{CHCH}_3$ (PP)
	1.20 g	(4.28 mmol)	$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (V)
	150 ml		Toluol

Eine Lösung von 1.20 g (4.28 mmol) **V** und 1.20 g (3.97 mmol) **PP** in 150 ml Toluol wird in einer Bestrahlungsapparatur bei -20 °C in einem leichten Ar-Strom 3 h lang mit UV-Licht bestrahlt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und das Toluol destillativ entfernt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch

Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: Ø 3 cm × 19 cm). Nicht umgesetztes **PP** wird mit ca. 100 ml PE 40/60 eluiert. Mit ca. 150 ml PE 40/60 : Dichlormethan (2:1) werden gelbliche Verunreinigungen eluiert. Eine gelbe Fraktion (**6**) und eine rote Fraktion (**5**) werden nacheinander mit ca. 300 ml Dichlormethan : Diethylether (24:1) eluiert. Kristalle werden aus Chloroform, mit PE (40/60) bei +4°C überschichtet, erhalten.

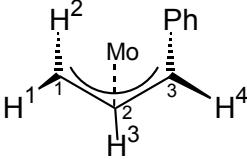
Aussehen	gelber Feststoff
Ausbeute	0.32 g (0.65 mmol); 16.44%
Summenformel	C ₂₇ H ₂₃ MoOP
Molmasse	490.40 g/mol

Variante B:

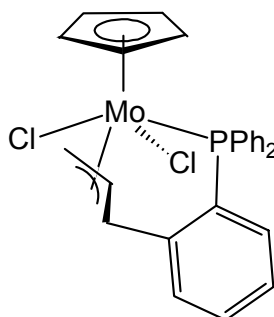
Ansatz: 1.40 g (2.66 mmol) **5**
 0.28 g (5.43 mmol) Lithiumdimethylamid
 75 ml THF

Eine Lösung von 1.40 g (2.66 mmol) **5** in 50 ml THF wird zu einer Suspension von 0.28 g (5.43 mmol) Lithiumdimethylamid in 25 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird dabei schlagartig dunkelbraun. Danach wird die Reaktionslösung mindestens 12 h gerührt und das THF destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird durch Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: Ø 3 × 19 cm) und einer Mischung aus PE 40/60 : Dichlormethan (3:2) als Eluens gereinigt.

Aussehen	gelber Feststoff
Ausbeute	0.40 g (0.82 mmol); 30.70%
Summenformel	C ₂₇ H ₂₃ MoOP
Molmasse	490.40 g/mol
EA (%)	ber.: C 66.13; H 4.73; P 6.32 ber.: C 64.39; H 4.65; P 6.10 (für 6 · 0.2 CH ₂ Cl ₂) gef.: C 64.47; H 4.79; P 6.18
MS (EI) m/z [Frag.]	493 (22%) [M ⁺], 462 (100%) [M ⁺ - CO]
IR (KBr)	3059 (w), 2967 (w), 2919 (w), 1855 (s), 1437 (m), 541 (m), 481 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	7.41 (m, 14 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$)
	4.66 (s, 5 H, Cp $\underline{\text{H}}$)
	3.89 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.19$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = 1.71$ Hz, 1 H, $\text{CH}^1\text{H}^2\text{CH}^3\text{CH}^4\text{C}_6\text{H}_4$)
	3.79 (m, 1 H, $\text{CH}^1\text{H}^2\text{CH}^3\text{CH}^4\text{C}_6\text{H}_4$)
	2.04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.40$ Hz, 1 H, $\text{CH}^1\text{H}^2\text{CH}^3\text{CH}^4\text{C}_6\text{H}_4$)
	1.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.01$ Hz, 1 H, $\text{CH}^1\text{H}^2\text{CH}^3\text{CH}^4\text{C}_6\text{H}_4$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	83.92 (s, 1 P)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	84.86 (s, 1 P)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	154-127 (m, 18 C, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$)
	89.66 (s, 5 C, Cp $\underline{\text{C}}$)
	85.35 (s, 1 C, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}_{\text{m}}\text{HCHC}_6\text{H}_4$)
	65.21 (s, 1 C, $\text{CH}_2\text{C}_{\text{m}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$)
	26.65 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_{\text{m}}\text{HCHC}_6\text{H}_4$)

5.3.9 Darstellung von $\text{MoCl}_2\text{Cp}((\kappa\text{-}\eta^3\text{-allyl}:\kappa\text{-P})\text{C}_3\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (**7**)

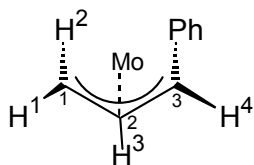


Ansatz: 0.53 g (1.08 mmol) **6**
 530 Torr (6.28 mmol) Distickstoffoxid
 15 ml Dichlormethan

Eine Lösung von 0.53 g (1.08 mmol) **6** in 15 ml Dichlormethan wird bei -196°C eingefroren. Der Reaktionsbehälter (ein Schlenkrohr mit Teflonhahn) wird evakuiert und 6.28 mmol gasförmiges Distickstoffoxid wird zukondensiert. Die Reaktionsmischung wird unter heftigem Rühren aufgetaut und bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht bestrahlt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels ^{31}P -NMR-

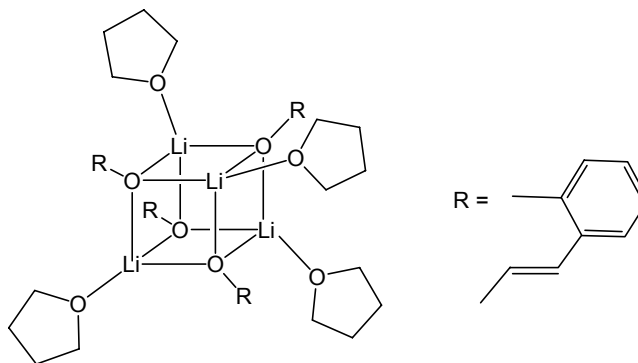
Spektroskopie, es wird solange bestrahlt bis kein Edukt mehr detektiert wird (erfahrungsgemäß nach ca. 24 h). Die entstandene dunkelbraune Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und das Dichlormethan destillativ entfernt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch Adsorptionschromatographie mit Kieselgel als Adsorptionsmittel (Säule: Ø 3 cm × 8.5 cm). Mit 125 ml Diethylether : Dichlormethan (1:24) werden Verunreinigungen eluiert. Eine orangene Fraktion wird mit 100 ml Aceton eluiert. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und die resultierende Lösung mit Hexan, bei RT, überschichtet.

Aussehen	rote Kristalle
Ausbeute	0.075 g (0.14 mmol); 13%
Summenformel	$C_{26}H_{23}Cl_2MoP$
Molmasse	533.29 g/mol
EA (%)	ber.: C 58.56; H 4.35 ber.: C 57.86; H 4.31 (für $7 \cdot 0.1 CH_2Cl_2$) gef.: C 57.62; H 4.21
MS (EI) m/z [Frag.]	534 (2%) [M^+], 499 (65%) [$M^+ - Cl$], 459 (20%) [$M^+ - Cl - CH_2=CHCH$], 383 (22%) [$M^+ - Cl - CH_2=CHCHC_6H_4$], 301 (100%) [$(Ph_2PPhCH=CHCH_3)^+ - H$]
IR (KBr) [cm^{-1}]	2964 (m), 2901 (w), 1262 (s), 1097 (vs), 1025 (vs), 861 (m), 802 (vs), 703 (w), 474 (m)
1H -NMR ($CDCl_3$)	7.45 (m, 14 H, H_{Ar}) 5.39 (d, $^3J_{P-H} = 3.07$ Hz, 5 H, CpH) 5.28 (m, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$) 4.74 (dd, $^3J_{H-H} = 10.24$ Hz, $^4J_{P-H} = 6.49$ Hz, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$) 4.38 (d, $^3J_{H-H} = 11.26$ Hz, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$) 2.54 (d, $^3J_{H-H} = 7.51$ Hz, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$)
$^1H\{^{31}P\}$ -NMR ($CDCl_3$)	7.45 (m, 14 H, H_{Ar}) 5.39 (s, 5 H, Cp H) 5.28 (m, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$) 4.74 (d, $^3J_{H-H} = 9.90$ Hz, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$) 4.38 (d, $^3J_{H-H} = 11.61$ Hz, 1 H, $CH^1H^2CH^3CH^4C_6H_4$)



	2.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.19$ Hz, 1 H, $\text{CH}^1\text{H}^2\text{CH}^3\text{CH}^4\text{C}_6\text{H}_4$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	59.53 (s, 1 P)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	59.03 (s, 1 P)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	137-126 (m, 18 C, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$)
	98.46 (s, 1 C, $\text{CH}_2\text{C}_m\text{H}\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$)
	97.83 (s, 5 C, Cp $\underline{\text{C}}$)
	71.42 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_m\text{H}\text{C}\text{HC}_6\text{H}_4$)
	69.99 (s, 1 C, $\text{CH}_2\text{C}_m\text{H}\text{C}\text{HC}_6\text{H}_4$)

5.3.10 Darstellung von $[\text{Li}(\text{THF})(\mu_3\text{-OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}\text{-CH}_3)\text{-2})]_4$ (8)

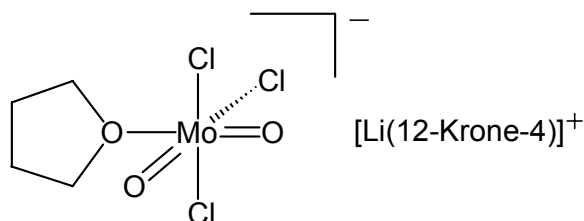


Ansatz: 1 g (7.45 mmol) 2-Propenylphenol (**POH**)
 4.66 ml (7.46 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan)
 10 ml THF

Eine Lösung von 1 g (7.45 mmol) **POH** in 10 ml THF wird mit einer Eis/Viehsalz Kühlmischung auf -20°C gekühlt. Die 4.66 ml der 1.6 M-Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan werden langsam zugespritzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtige Komponenten werden destillativ entfernt. Kristalle werden aus einer THF-Lösung, 12 h bei -30°C gelagert, erhalten.

Aussehen	hellgelbe Kristalle
Ausbeute	1.296 g (1.527 mmol); 82%
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{Li}_4\text{O}_8$
Molmasse	848.86 g/mol
EA (%)	ber.: C 73.58; H 8.07

	gef.: C 73.40; H 8.14
MS (EI/LR) m/z [Frag.]	707 (25%) [5 · (LiPO) ⁺ + Li] 560 (8%) [4 · (LiPO) ⁺] 427 (100%) [3 · (LiPO) ⁺ + Li] 287 (19%) [2 · (LiPO) ⁺ + Li] 280 (12%) [2 · (LiPO) ⁺] 147 (100%) [LiPO ⁺ + Li] 134 (100%) [POH ⁺]
MS (EI/HR) gef. m/z (ber. m/z)	707.4242 (707.4227, Δm = 1.5 mmu) C ₄₅ H ₄₅ O ₅ ⁷ Li ₆ 706.4225 (706.4219, Δm = 0.6 mmu) C ₄₅ H ₄₅ O ₅ ⁶ Li ⁷ Li ₅ 560.3282 (560.3254, Δm = 2.8 mmu) C ₃₆ H ₃₆ O ₄ ⁷ Li ₄ 427.2577 (427.2600, Δm = 2.3 mmu) C ₂₇ H ₂₇ O ₃ ⁷ Li ₄ 426.2599 (426.2591, Δm = 0.8 mmu) C ₂₇ H ₂₇ O ₃ ⁶ Li ⁷ Li ₃ 287.1790 (287.1787, Δm = 0.3 mmu) C ₁₈ H ₁₈ O ₂ ⁷ Li ₃ 280.1633 (280.1627, Δm = 0.6 mmu) C ₁₈ H ₁₈ O ₂ ⁷ Li ₄
IR (KBr) [cm ⁻¹]	3528 (w), 3054 (w), 3019 (w), 2976 (m), 2909 (w), 2876 (w), 2731 (w), 1589 (s), 1533 (m), 1476 (s), 1447 (m), 1375 (w), 1304 (m), 1271 (m), 1184 (w), 1151 (m), 1105 (w), 1045 (m), 980 (m), 895 (w), 857 (m), 798 (m), 754 (s), 727 (m), 579 (m)
¹ H-NMR (CDCl ₃)	7.02 (m, 16 H, H _{Ar}) 6.87 (d, ³ J _{H-H} = 16.39 Hz, 4 H, CH ₃ CH=CHC ₆ H ₄) 6.12 (m, 4 H, CH ₃ CH=CHC ₆ H ₄) 3.53 (s, 16 H, THF) 1.70 (d, ³ J _{H-H} = 6.49 Hz, 12 H, CH ₃ CH=CHC ₆ H ₄) 1.61 (s, 16 H, THF)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	164.15 (s, 4 C, C _{Ar} -O) 130-114 (m, 20 C, C _{Ar}) 128.57 (s, 4 C, CH ₃ CH=C ₆ H ₄) 123.41 (s, 4 C, CH ₃ CH=C ₆ H ₄) 68.46 (s, 8 C, THF) 25.64 (s, 8 C, THF)

18.84 (s, 4 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)**5.3.11 Darstellung von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})][\text{MoCl}_3\text{O}_2(\text{THF})]$ (**9**)**

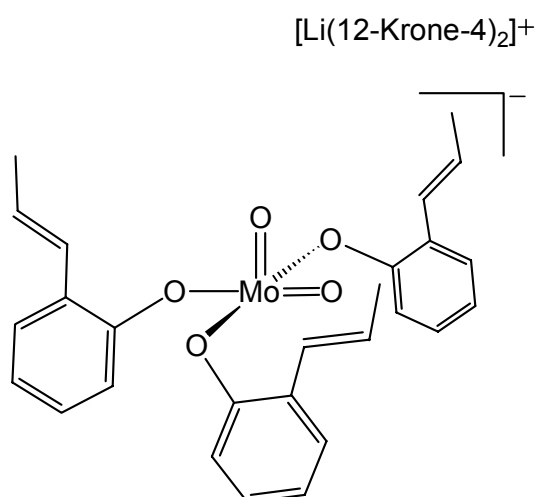
Ansatz: 0.55 g (2.79 mmol) MoCl_2O_2
 0.49 g (2.79 mmol) 12-Krone-4
 1.11 ml (2.79 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M-Lösung in Toluol)
 40 ml THF

Eine Lösung von 0.55 g (2.79 mmol) MoCl_2O_2 in 40 ml THF wird mit einer Eis/Viehsalz Kühlmischung auf -20°C gekühlt. Die äquimolare Menge an 12-Krone-4 (0.49 g) wird zugegeben und die Reaktionslösung mit 1.11 ml einer 2.5 molaren-Lösung von *n*-Butyllithium in Toluol versetzt. Bei der Zugabe von *n*-Butyllithium ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach dunkelbraun. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 0.5 h gerührt; dabei entsteht ein feiner schwarzer Niederschlag. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel der Mutterlösung destillativ entfernt. Aus dem Rückstand wird mit 40 ml Aceton das Produkt extrahiert. Kristalle von **9** werden aus einer Lösung in THF, mehrere Wochen auf -28°C gekühlt, erhalten.

Aussehen	brauner Feststoff
Ausbeute	0.553 g (1.13 mmol); 40.49%
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{LiMoO}_7$; $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{MoO}_{11}$ (+ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})]\text{Cl}$ (9'); Kristallstruktur)
Molmasse	489.55 g/mol 708.16 g/mol (+ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})]\text{Cl}$ (9'))
EA (%)	ber.: C 29.44; H 4.94 gef.: C 29.54; H 4.97

IR (KBr) [cm^{-1}]	2935 (m), 2877 (w), 1705 (m), 1452 (m), 1362 (m), 1286 (m), 1243 (m), 1136 (m), 1086 (s), 1021 (m), 985 (s), 927 (s), 860 (s), 741 (s), 529 (w), 423 (w)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_8\text{-THF}$)	3.84 (s, 16 H, 12-Krone-4) 3.63 (m, THF) 2.10 (s, Aceton) 1.78 (m, THF)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-Aceton}$)	68.93 (s, 8 C, 12-Krone-4) 68.49 (s, 2 C, THF) 24.68 (s, 2 C, THF durch $\text{d}_6\text{-Aceton}$ überlagert)

5.3.12 Darstellung von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{MoO}_2\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{-2}\}_3]$ (10)



Ansatz: 0.70 g (2.57 mmol) $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ (**X**)
 1.04 g (7.45 mmol) 2-Propenylphenol (**POH**)
 1.33 g (7.56 mmol) 12-Krone-4
 3.1 ml (7.75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M-Lösung in Toluol)
 20 ml THF

Eine Lösung von 1.04 g (7.45 mmol) **POH** und 1.33 g (7.56 mmol) 12-Krone-4 in 10 ml THF wird mit einer Eis/Viehlsalz Kühlmischung auf -20°C gekühlt. 3.1 ml (7.75 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung wird langsam zugetropft und dann noch 5 min. gerührt. Das so deprotonierte **POH** wird dann langsam zu einer Lösung von 0.70 g

(2.57 mmol) **X** in 10 ml THF, weiterhin bei -20°C , gegeben und noch 2 h gerührt. Die Lösung wird dabei gelb/braun. Die Reaktionslösung wird dann auf ca. 5 ml Volumen reduziert und 24 h lang bei -28°C gelagert, wobei das Produkt mikrokristallin ausfällt. Kristalle werden aus einer Lösung des Produktes in 1,4-Dioxan, mit Hexan bei Raumtemperatur überschichtet, erhalten.

Aussehen	gelber Feststoff
Ausbeute	0.993 g (1.120 mmol); 43.6%
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{59}\text{LiMoO}_{13}$
Molmasse	886.80 g/mol
IR (KBr) [cm^{-1}]	2974 (w), 2913 (w), 2879 (w), 1590 (s), 1555 (w), 1477 (s), 1447 (s), 1371 (w), 1304 (m), 1246 (w), 1184 (w), 1146 (w), 1090 (m), 1045 (s), 980 (s), 926 (w), 856 (s), 799 (m), 755 (s), 727 (m), 579 (m), 418 (m)
$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF)(30°C)	7.33 (br, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 7.03(d, $^3J_{\text{H-H}} = 16.04$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$) 6.9-6.7 (br, 6 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 6.42 (br, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 6.00 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$) 3.65 (s, 16 H mit THF überlagert, 12-Krone-4) 1.67 (br, 9 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF)(-30°C)	7.33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.51$ Hz, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 7.03(d, $^3J_{\text{H-H}} = 16.04$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$) 6.9-6.7 (m, 6 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 6.42 (t, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$) 6.00 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$) 3.65 (s, 16 H mit THF überlagert, 12-Krone-4) 1.67 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.49$ Hz, 9 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF)(30°C)	164.77 (s, 3 C, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar-O}}$) 130 – 114 (m, 15 C, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$) 128.77 (s, 3 C, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_4$) 120.40 (s, 3 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHC}_6\text{H}_4$) 71.25 (s, 12-Krone-4) 18.23 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$)

6 Röntgenstrukturanalyse

6.1 Experimentelle Bedingungen

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Nonius Kappa CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Daten wurden bei 173(2) K (*cis-5*), 200 K (**7**), 103(2) K (**1**, **3**, **8** und **10**) und 293(2) K (**9'**) gesammelt. Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [$I \geq 2\delta(I)$]. Die Intensitäten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97^[150] und SHELXS-97^[151]. Die Atomfaktoren wurden aus den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[152] entnommen. Bei allen Messungen erfolgte eine Absorptionskorrektur (ψ scan, $\Delta\psi = 10^\circ$). Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und R_w sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)} \right]^{0.5}$$

F_o = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

F_c = berechneter Betrag der Strukturamplitude

w = Wichtungsfaktor

In den folgenden Kristalldaten sind Standardabweichungen in Klammern hinter jedem Wert in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

6.2 Röntgenstrukturdaten

Verbindung	1	3	cis-5
Interner Name	cwr07a	cwr17	tobi01
Summenformel (Solvat-Moleküle)	$C_{23}H_{29}ClMoN_2O_2$	$C_{60}H_{90}F_6Mo_2N_4O_{20}S_2$ 18-Krone-6	$C_{27}H_{24}ClMoOP$ $2 \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	496.87	1821.69	696.67
Kristalldimension [mm^3]	$0.20 \times 0.12 \times 0.05$	$0.35 \times 0.22 \times 0.20$	$0.06 \times 0.19 \times 0.41$
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)	$P\bar{1}$ (2)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	30.684(5)	10.3645(5)	15.9258(5)
b [Å]	13.343(2)	13.1170(6)	11.1976(3)
c [Å]	24.822(4)	17.6983(9)	16.9224(4)
α [°]	90	104.8170(10)	90
β [°]	108.019(4)	100.7200(10)	102.218(2)
γ [°]	90	106.7510(10)	90
Zellvolumen [Å ³]	9664(3)	2137.93(18)	2949.43(14)
Formeleinheit pro Zelle Z	16	2	4
Dichte (ber.) [g/cm^3]	1.366	1.415	1.569
Messbereich [°]	1.68-25.00	1.72-32.01	1.31-28.28
Gemessene, unabh., beob.			
Reflexe	27517/8489/5765	47879/14659/12737	23070/7179/5503
Verfeinerte Parameter	540	733	366
Max. Restelektronen-dichte [$e/\text{Å}^3$]	3.027	3.368	1.051
R ₁ , R _w [%]	9.2, 21.0	3.8, 9.4	4.8, 11.9

Verbindung	7	8	9'
Interner Name	cwli	cwr04	cwr10
Summenformel	C ₂₆ H ₂₃ PCl ₂ Mo	C ₅₂ H ₆₈ Li ₄ O ₈	C ₄ H ₈ Cl ₃ MoO ₃ C ₁₆ H ₃₂ ClLi ₂ O ₈
(Solvat-Moleküle)			
Molmasse [g mol ⁻¹]	533.250	848.82	708.14
Kristalldimension [mm] ³	0.10 × 0.10 × 0.05	0.38 × 0.30 × 0.23	0.20 × 0.16 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	Triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /n (14)	P-1 (2)	P2 ₁ /m (11)
a [Å]	7.7360(15)	13.8574(10)	7.3426(12)
b [Å]	15.106(3)	18.6508(13)	11.878(4)
c [Å]	18.726(4)	19.2746(14)	17.197(5)
α [°]	90	86.674(2)	90
β [°]	94.05(3)	87.4470(10)	94.813(14)
γ [°]	90	79.6330(10)	90
Zellvolumen [Å ³]	2182.8(7)	4889.0(6)	1494.5(7)
Formeleinheit pro Zelle Z	4	4	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.623	1.153	1.574
Messbereich [°]		1.50-25.03	2.09-32.02
Gemessene, unabh., beob.			
Reflexe	19902/5021/3695	53344/17260/11563	18492/5346/4068
Verfeinerte Parameter	363	1506	270
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.424	0.942	2.932
R ₁ , R _w [%]	3.9, 7.6	5.9, 14.6	6.6, 13.0

Verbindung	10
Interner Name	cwr11
Summenformel	$C_{27}H_{27}MoO_5$, $C_{16}H_{32}LiO_8$
(Solvat-Moleküle)	
Molmasse [$g\text{mol}^{-1}$]	886.78
Kristalldimension [mm^3]	$0.25 \times 0.25 \times 0.20$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
a [Å]	15.9953(9)
b [Å]	12.0367(7)
c [Å]	23.3104(13)
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	106.5460(10)
γ [$^\circ$]	90
Zellvolumen [Å^3]	4302.1(4)
Formeleinheit pro Zelle Z	4
Dichte (ber.) [g/cm^3]	1.369
Messbereich [$^\circ$]	1.82-25.00
Gemessene, unabh., beob.	
Reflexe	25221/7569/5591
Verfeinerte Parameter	531
Max. Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	2.463
R_1 , R_w [%]	7.1, 16.7

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, **1977**, 22, 1.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, **1995**, S. 1457 ff.
- [3] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 15. über. Auflage, **2002**, S. 459.
- [4] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1296-1299; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1206-1208.
- [5] E. I. Stiefel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 21, 3915-3923.
- [6] R. R. Eady, B. E. Smith, *A Treatise on Nitrogen Fixation*, Eds. R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns, John Wiley and Sons, New York, **1979**, Vol. I, S. 399.
- [7] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature*, **1992**, 360, 553-560; b) M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science*, **1992**, 257, 1653; c) J. Kim, D. C. Rees, *Science*, **1992**, 257, 1677; d) D. C. Rees, M. K. Chan, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, 40, 89; e) J. T. Bolin, A. E. Ronco, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, N. H. Xuong, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 1078-1082; f) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science*, **1993**, 260, 792; g) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2965-2982; h) J. W. Peters, M. H. B. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, D. C. Rees, *Biochem.*, **1997**, 36, 1181-1187; i) S. M. Mayer, C. A. Gormal, B. E. Smith, D. M. Lawson, *J. Bio. Chem.*, **2002**, 277, 35263-35266; j) O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science*, **2002**, 297, 1696-1700.
- [8] D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Hainemann, M. Moll, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, B. A. Hess, W. Bauer, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 819-830 und darin zitierte Literatur.
- [9] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley & Sons, New York, **1992**, S. 406-422.
- [10] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Plenum, New York, **1981**.

- [11] S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, K. Asakura, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 1845-1852.
- [12] T. Ookoshi, M. Onaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, *21*, 2399-2400.
- [13] W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)*, **1991**, *1*, 26-42; W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)*, **1991**, *3*, 29-51.
- [14] W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *Metal-Oxo and Metal-Peroxo-Species in Catalytic Oxidations* (Hrsg.: B. Meunier), Springer-Verlag, Berlin, **2000**, S. 240.
- [15] a) H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim.*, **1969**, *5*, 1481-1492; b) H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 37-50; c) P. J.-M Le Carpentier, R. Schlupp, R. Weiss, *Acta Cryst.*, **1972**, *B28*, 1278-1288.
- [16] a) S. Campestrini, F. Di Furia, P. Rossi, A. Torboli, G. Valle, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *83*, 95; b) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg: G. Strukul), Kluwer, Rotterdam, **1992**; c) K. A. Jörgensen, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 431; d) *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. H. R. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**.
- [17] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1870-1871; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1737; A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1107-1114; G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3237-3251; D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10101-10108; C. D. Valentin, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rösch, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2996-3004; P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rösch, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3755-3765.
- [18] R. A. Sheldon, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2nd Ed., **2002**, *1*, 412-427 und darin zitierte Literatur.
- [19] a) J. Sundermeyer, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1195-1197; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1144; b) G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chemistry*, **2003**, *5*, 1-7.
- [20] M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1172-1178.

- [21] J. M. Aigler, V. B. Kazansky, M. Houalla, A. Proctor, D. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 11489-11493.
- [22] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1074-1095; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1048-1067.
- [23] Y. Wang, M. Schwidder, W. Gruenert, *Catalysis Letters*, **2003**, *86*, 113-119.
- [24] Y. Iwasawa, H. Ichinose, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1981**, *77*, 1763-1777.
- [25] Y. Iwasawa, Y. Nakano, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1978**, *74*, 2968-2981.
- [26] J. H. Enemark, J. J. A. Cooney, J.-J. Wang, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1175-1200.
- [27] G. C. Tucci, J. P. Donahue, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1602-1608.
- [28] B. E. Schultz, S. F. Gheller, M. C. Muetterties, M. J. Scott, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2714-2722.
- [29] W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2nd Ed., **2002**, *3*, 1297-1304; R. K. Grasselli, *Catalysis Today*, **1999**, *49*, 141-153; R. K. Grasselli, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp) VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1997**, 2302-2326.
- [30] a) G. W. Keulks, L. D. Krenzke, T. M. Notermann, *Adv. Catal.*, **1978**, *27*, 183-225; b) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **1981**, *30*, 133-163; c) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, 393-404; d) Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 273-289; e) T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 429-440.
- [31] a) J. Belgacem, J. A. Osborn, J. Kress, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *86*, 267-285; b) A. B. Anderson, D. W. Ewing, Y. Kim, R. K. Grasselli, J. D. Burrington, J. F. Brazdil, *J. Catal.*, **1985**, *96*, 222-223.
- [32] C. R. Adams, T. J. Jennings, *J. Catal.*, **1963**, *2*, 63; C. R. Adams, T. J. Jennings, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 549.
- [33] W. Martir, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3728-3732.
- [34] H. H. Voge, C. D. Wagner, D. P. Stevenson, *J. Catal.*, **1963**, *2*, 58; C. C. McCain, G. Gough, G. W. Godin, *Nature*, **1963**, *198*, 989; W. M. H. Sachtler, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1963**, *82*, 243; W. M. H. Sachtler, N. K. De Boer,

- Proc. Int. Congr. Catal.*, 3rd., **1965**, 252; R. F. Nalewajski, A. Michalak, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 20076-20088.
- [35] T. Ono, N. Ogata, Y. Mijaryo, *J. Catal.*, **1996**, 161, 78-86; T. Ono, H. Numata, N. Ogata, *J. Mol. Catal. A*, **1996**, 105, 31-37; T. Ono, N. Ogata, R. L. Kuczkowski, *J. Catal.*, **1998**, 175, 185-193.
- [36] J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 14, 1125-1127; J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1501-1502.
- [37] J. Kress, J. A. Osborn, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1585; C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, D. W. Pollock, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9770; P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10561-10562.
- [38] Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5867-5868.
- [39] K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10402-10411.
- [40] C. Limberg, Habilitation, Universität Heidelberg, **1999**; C. Limberg, R. Boese, B. Schiemenz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 9, 1633-1637; A. J. Blake, A. J. Downs, C. Limberg, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 20, 3263-3268; C. Limberg, S. Parsons, A. J. Downs, D. J. Watkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 8, 1169-1174.
- [41] R. F. Nalewajski, A. Michalak, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 20076.
- [42] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 339.
- [43] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1297.
- [44] P. Ledgins, S. J. Rettig, L. Sanchez, *Organometallics*, **1985**, 4, 1470; G. N. Schrauzer, N. H. Liu, X. Zang, E. O. Schlemper, *Organometallics*, **1988**, 7, 279 und darin zitierte Literatur; W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 382, 1; J. W. Faller, R. R. Kucharczyk, Y. Ma, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1662; N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics*, **1990**, 9, 774; J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 2379; J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 731; P. A. van der Schaaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Knoten, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5108; W. Adam, J. Putterlik, R. M. Schuhmann, J. Sundermeyer,

- Organometallics*, **1996**, *15*, 4586; V. Pfennig, K. Seppelt, *Science*, **1996**, *271*, 626 und darin zitierte Literatur; J. Sundermeyer, J. Putterlik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 289; R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 145.
- [45] C. Borgmann, C. Limberg, S. Cunsakis, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *2*, 349-352.
- [46] C. Borgmann, C. Limberg, L. Zsolnai, *Chem. Commun.*, **1998**, *24*, 2729-2730.
- [47] F. Trifirò, P. Centola, I. Pasquon, *J. Catal.*, **1968**, *10*, 86-88; B. Zhou, T. Machey, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.*, **1991**, *132*, 183-199; B. Delmon, *Heterog. Chem. Rev.*, **1994**, *1*, 219-230.
- [48] K. Wang, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1470-1471.
- [49] I. E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Guliants, J. B. Benziger, S. Sundaresan, *J. Catal.*, **1997**, *170*, 75-88.
- [50] M. Kinne, A. Heidenreich, K. Rademann, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2637-2639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 2509.
- [51] Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5997-6013.
- [52] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4389-4399; D. C. Bradley, *Nature (London)*, **1958**, *182*, 1211; D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, *2*, 299; D. C. Bradley, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1970**, *1*, 141; siehe auch Lit. [54].
- [53] R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1643-1660.
- [54] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, **1987**, *11*, 663-675.
- [55] U. Schubert, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), **2004**, *7*, 629-656 und darin zitierte Literatur; J. A. Crayston, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), **2004**, *1*, 711-730 und darin zitierte Literatur; L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorganic Chemistry Communications*, **2003**, *6*, 102-120.
- [56] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 969-995.
- [57] J. M. Mayer, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3273-3292.
- [58] C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, *24*, 1251-1252.
- [59] F. E. Kuehn, W.-M. Xue, A. Al-Ajlouni, A. M. Santos, S. Zang, C. C. Romao, G. Eickerling, E. Herdtweck, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4468-4477.

- [60] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [61] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 364; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 383.
- [62] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 20, 829-830; U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 155, 53-62; D. J. Blumer, K. W. Barnett, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 173, 71-76.
- [63] R. J. Lawson, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7433-7435.
- [64] J. C. Stichbury, M. J. Mays, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, M. R. Fullalove, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 12, 1269-1270; J. C. Stichbury, M. J. Mays, J. E. Davies, P. R. Raithby, G. P. Shields, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 13, 2309-2314.
- [65] W. Hieber, A. Lipp, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 2085-2088; S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 179, C5-C6.
- [66] W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 141-152.
- [67] S. Thomas, E. R. T. Tiekink, C. G. Young, *Organometallics*, **1996**, 15, 2428-2430.
- [68] D. D. DuMez, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12416-12423.
- [69] S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12119-12133.
- [70] P. Stössel, H. A. Mayer, C. Maichle-Mössmer, R. Fawzi, M. Steimann, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5860-5867; P. T. Matsunaga, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2075-2077; F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5651-5657; A. R. Johnson, W. M. Davis, C. C. Cummins, S. Serron, S. P. Nolan, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2071-2085; A. V. Leont'ev, O. A. Fomicheva, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, *Russian Chem. Rev.*, **2001**, 70, 91-104.
- [71] G. A. Miller, N. J. Cooper, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 528, 151-162; Y. Takashima, Y. Nakayama, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 651, 114-123.
- [72] S. Wolowiec, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 24, 1782-1784; W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. Schindler, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 2800-2803; W. Adam, R. Curci, J. O.

- Edwards, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 205-211; R. W. Murray, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1187-1201.
- [73] S. Wolowiec, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1215-1221.
- [74] W. A. Herrmann, E. Voss, M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 297, C5-C7.
- [75] J. M. Wallis, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 160, 217-221.
- [76] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, **2003**, S. 410 ff.
- [77] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, 8, 125-135.
- [78] G. C. Lloyd-Jones, S. W. Krska, D. L. Hughes, L. Gouriou, V. D. Bonnet, K. Jack, Y. Sun, R. A. Reamer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 702-703.
- [79] C. Borgmann, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [80] C. Borgmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 214-224.
- [81] C. Borgmann, C. Limberg, L. Zsolnai, K. Heinze, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54b, 473-481.
- [82] D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, M. E. G. Mosquera, S. García-Granda, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4132-4143.
- [83] S. M. Atachi, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1483-1484.
- [84] V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2293.
- [85] J. Sundermeyer, J. Putternik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 289-296; W. Adam, J. Putternik, R. M. Schuhmann, J. Sundermeyer, *Organometallics*, **1996**, 15, 4586-4596.
- [86] F. E. Kühn, W.-M. Xue, A. Al-Ajlouni, A. M. Santos, S. Zang, C. C. Romão, G. Eickerling, E. Herdtweck, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4468-4477.
- [87] H. T. Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 14, 375-385.
- [88] C. G. Hull, M. H. B. Stiddard, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 9, 519-525.
- [89] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, 1675-1702.
- [90] a) J. Pérez, L. Riera, V. Riera, S. García-Granda, E. García-Rodríguez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7469-7470; b) M. D. Curtis, N. A. Fotinos, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 272, 43-54.
- [91] D. S. Frohnapfel, P. S. White, J. L. Templeton, H. Rügger, P. S. Pregosin, *Organometallics*, **1997**, 16, 3737-3750.
- [92] M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics*, **1984**, 3, 887-895.

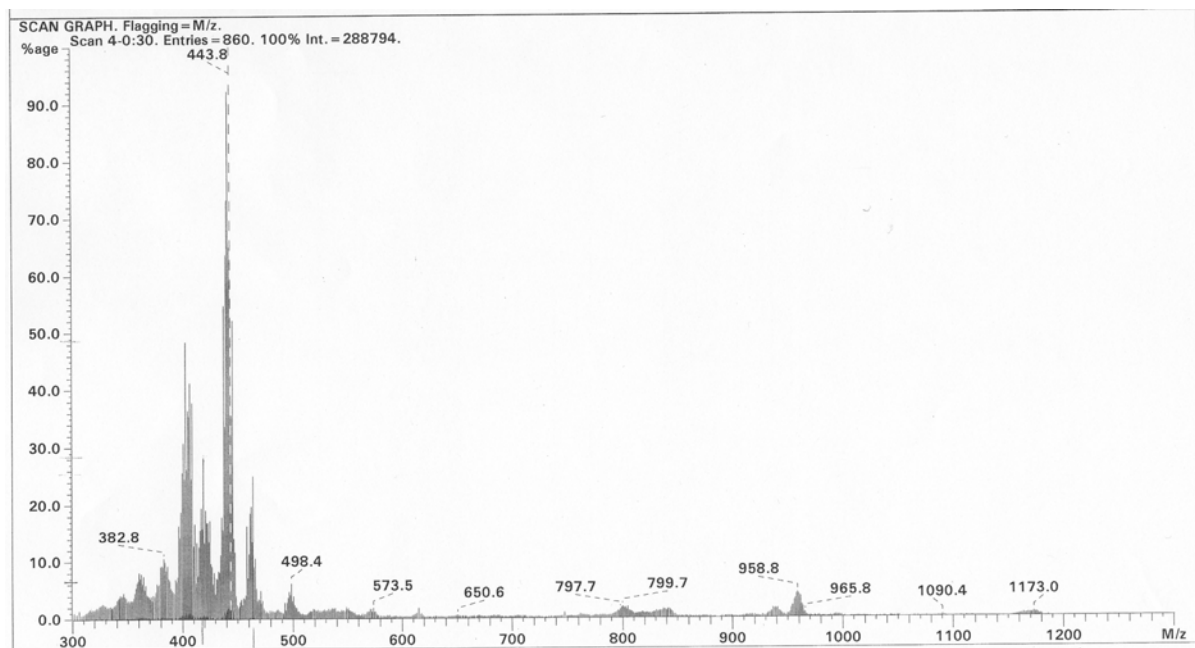
- [93] J. W. Faller, D. A. Haitko, R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1654-1655; J. W. Faller, D.A. Haitko, R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 865-876; R. A. Brown, S. Endud, J. Friend, J. M. Hill, M. W. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *339*, 283-295.
- [94] C. Limberg, A. J. Downs, T. M. Greene, T. Wistuba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2613-2618.
- [95] B. J. Brisdon, G. F. Griffin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1999-2002.
- [96] J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, M. J. Calhorda, M. A. A. F. de C. T. Carrondo, P. Costa, A. R. Dias, M. G. B. Drew, V. Félix, A. M. Galvao, C. C. Romao, *J. Organomet. Chem.* 2001, **632**, 197.
- [97] P. M. F. J. Costa, M. Mora, M. J. Calhorda, V. Félix, P. Ferreira, M. G. B. Drew, H. Wadepohl, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 57-68.
- [98] B. J. Brisdon, A. Day, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *221*, 279-285.
- [99] D. Morales, M. E. N. Clemente, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, *Organometallics*, 2002, **21**, 4934-4938.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. überarbeitete Auflage, **1991**, S. 52.
- [101] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, **1995**, S. 1465.
- [102] C. Wippert Rodrigues, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1999**.
- [103] C. Wippert Rodrigues, B. Antelmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1825-1831.
- [104] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, **2003**, S. 358 ff.
- [105] L. V. Interrante, M. A. Bennett, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 2212-2217.
- [106] H. Luth, M. R. Truter, A. Robson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, *1*, 28-41.
- [107] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1992**, S. 87.
- [108] J. W. Faller, Y. Ma, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1949-1952.
- [109] N. J. Coville, P. Johnston, A. E. Leins, A. J. Markwell, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *378*, 401-420; G. W. Harris, N. J. Coville, *Organometallics*, **1985**, *4*, 908-914.

- [110] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum Press, New York, **1990**, S. 444.
- [111] M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dressel, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 47-59.
- [112] a) K. Feenan, G. W. A. Fowles, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 310-313; b) L. Luo, G. Lanza, I. L. Fragala, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3111-3122.
- [113] a) C. Limberg, M. Büchner, K. Heinze, O. Walter, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 872-879; b) A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2652-2656.
- [114] R. McCrindle, E. C. Alyea, G. Ferguson, S. A. Dias, A. J. McAlees, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 137-144.
- [115] H. L. Kraus, W. Huber, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2864-2876.
- [116] a) V. S. Joshi, M. Nandi, H. Zhang, B. S. Haggerty, A. Sarkar, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1301-1303; b) K. R. Dunbar, A. Quillevéré, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 807; c) D.-H. Chin, G. N. La Mar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5945-5947; d) J. P. Birk, J. Halpern, A. L. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4491-4492; e) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **1967**, *79*, 62; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1967**, *6*, 92; f) K. Takao, Y. Fujiwara; T. Imanaka; S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 1153; g) A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8337-8339.
- [117] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *368*, 45-56.
- [118] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage, **1998**, S. 89 ff.
- [119] Cp*MoOCl₃: siehe Lit. [117]; Cp*MoO₂Cl: J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *340*, 56-69; auch: M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2112-2118; F. Bottomley, P. D. Boyle, J. Chen, *Organometallics*, **1994**, *13*, 370-373; F. Bottomley, J. Chen, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3404-3411; auch: (C₅H(*i*-Pr)₄)MoO₂Cl: D. Saurenz, F. Demirhan, P. Richard, R. Poli, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *6*, 1415-1424.
- [120] F. Bottomley, E. C. Ferris, P. S. White, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1166-1171.
- [121] T. A. Hanna, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 630-631.

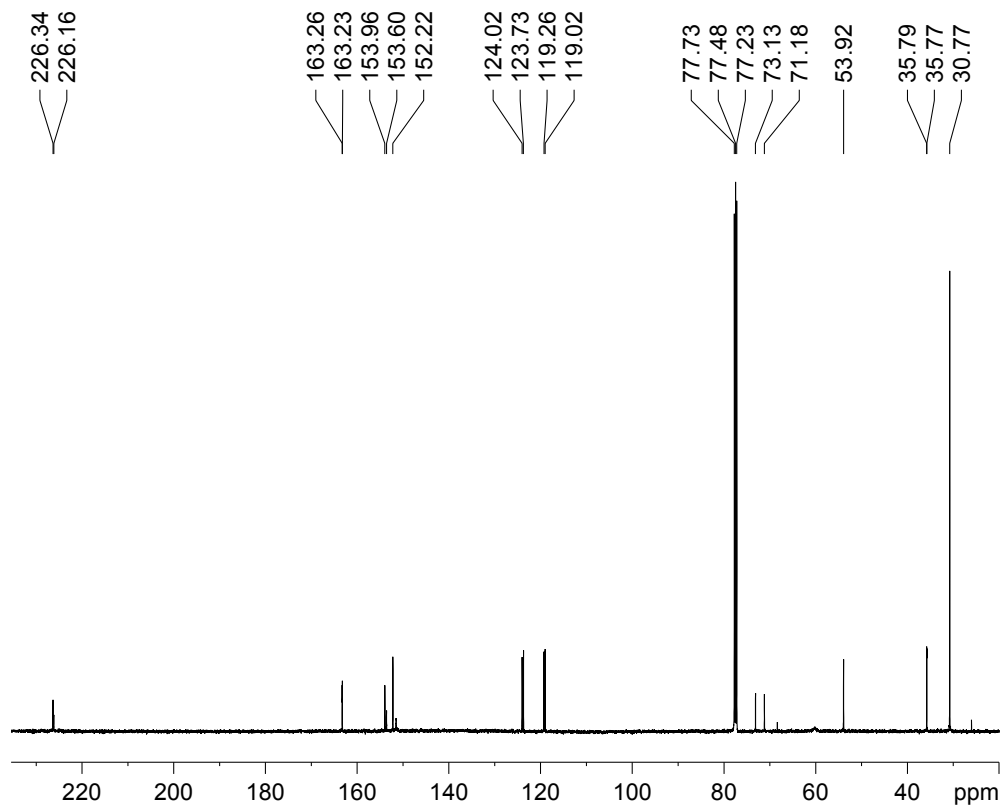
- [122] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. überarbeitete Auflage, **1991**, S. 51.
- [123] D. Walther, U. Ritter, S. Gessler, J. Sieler, M. Kunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 101-106.
- [124] L. M. Jackman, D. Cizmeciyan, P. G. Williard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6262-6267.
- [125] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, J. Loebel, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45(b), 1304-1308.
- [126] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics*, **1997**, 16, 789-792.
- [127] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, **2003**, S. 36 ff.
- [128] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, London, **2001**, S. 509.
- [129] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, **2003**, S. 47.
- [130] F. Gingl, W. Hiller, J. Strähle, H. Borgholte, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 91-96.
- [131] E. I. Stiefel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, New York, Oxford, **1987**, Vol 3, 1380-1392.
- [132] Gmelin, *Handbook of inorganic chemistry*, 8th ed., Syst. No. 53, Suppl. Vol. B6, **1990**, Springer, Berlin.
- [133] M. J. Taylor, C. E. F. Rickard, L. A. Kloo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1998**, 3195-3198.
- [134] M. T. Pope, *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 181-257.
- [135] M. Jolly, J. P. Mitchell, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 7, 1331-1332.
- [136] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [137] P. Barbaro, C. Blanchini, G. Scapacci, D. Masi, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3180-3186.

-
- [138] J. M. Hawkins; J. C. Dewan, K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1501-1503.
- [139] T. A. Hanna, A. K. Ghosh, C. Ibarra, M. A. Mendez-Rojas, A. L. Rheingold, W. H. Watson, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1511-1516.
- [140] J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 917-925.
- [141] M. Huang, C. W. DeKock, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2287-2291.
- [142] S. Bellemin-Lapponnaz, K. S. Coleman, P. Dierkes, J.-P. Masson, J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *20*, 1645-1649.
- [143] K. Most, S. Köpke, F. Dall'Antonia, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Commun.*, **2002**, *16*, 1676-1677.
- [144] D. F. Shriver, *The Manipulation of Airsensitive Compounds*, McGraw-Hill, London, **1969**.
- [145] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, (Hrsg.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, Bd. I/2, S. 765 ff.; *Organikum*, 19. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**, S. 659 ff.
- [146] L. V. Interrante, G. V. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2059-2064.
- [147] W. A. Hermann [Hrsg.], *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, vol. 8, Transition Metals, Part 2, **1997**, 103-104.
- [148] M. F. Lipton, C. M. Sorenson, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *186*, 155-158.
- [149] P. Powell, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *129*, 175-179.
- [150] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, **1997**.
- [151] SHELXS-97, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, **1997**.
- [152] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch-Press, **1974**, Birmingham.

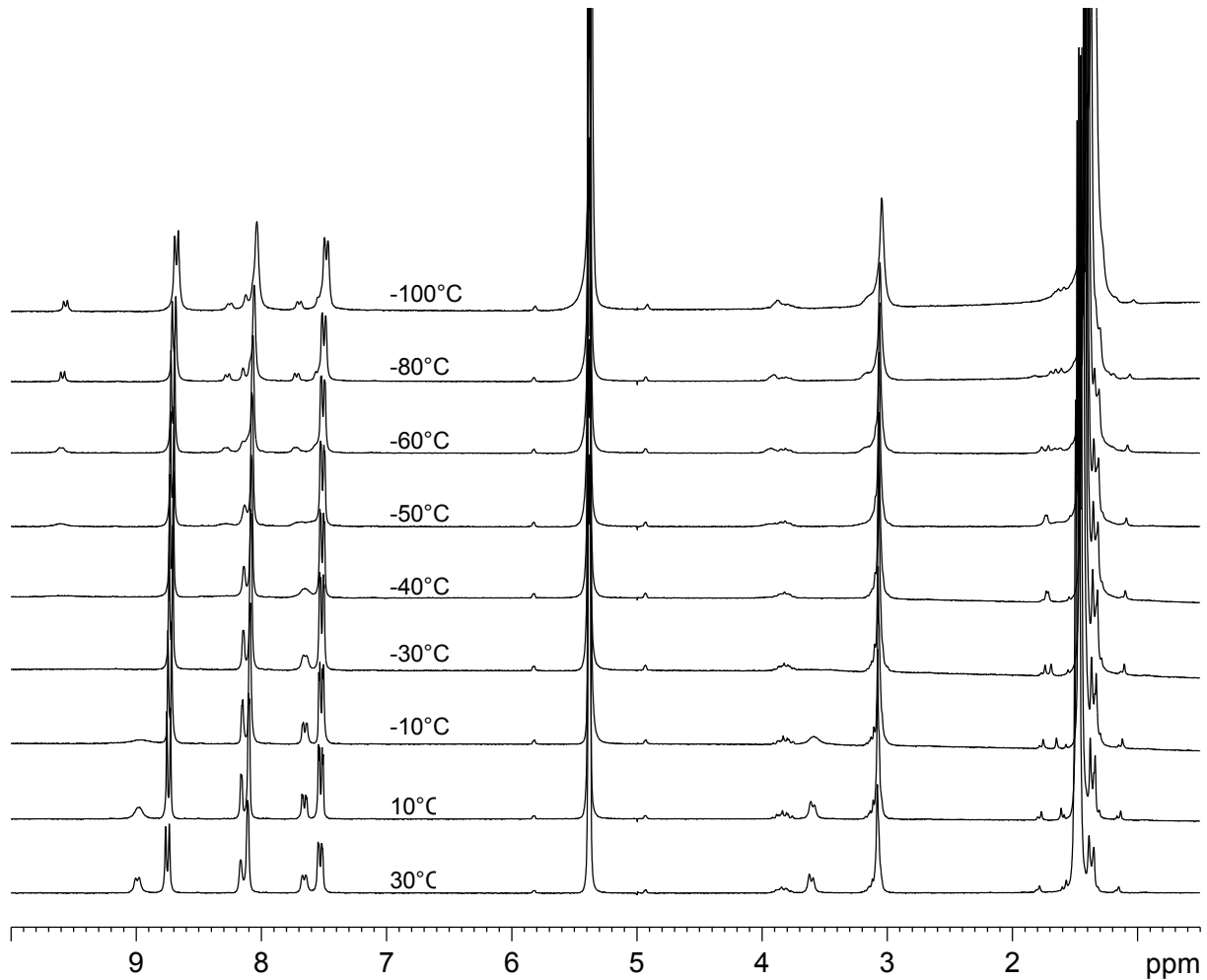
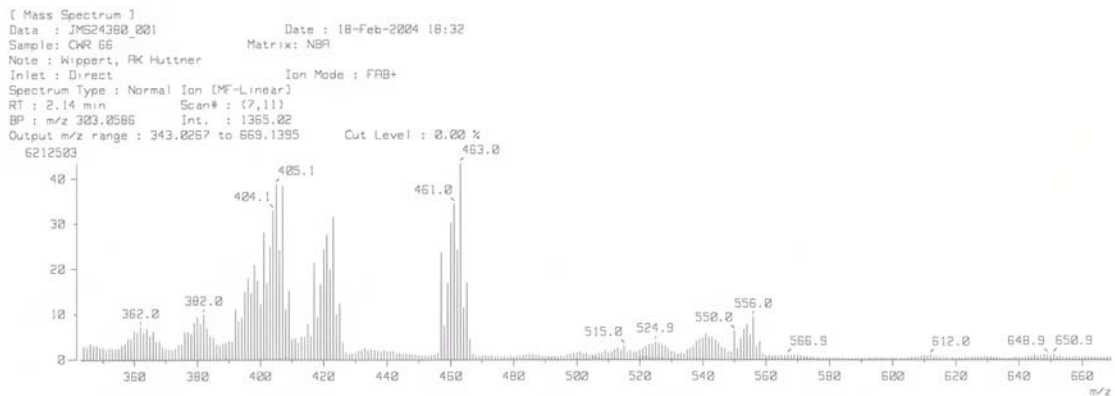
8 Spektrenanhang

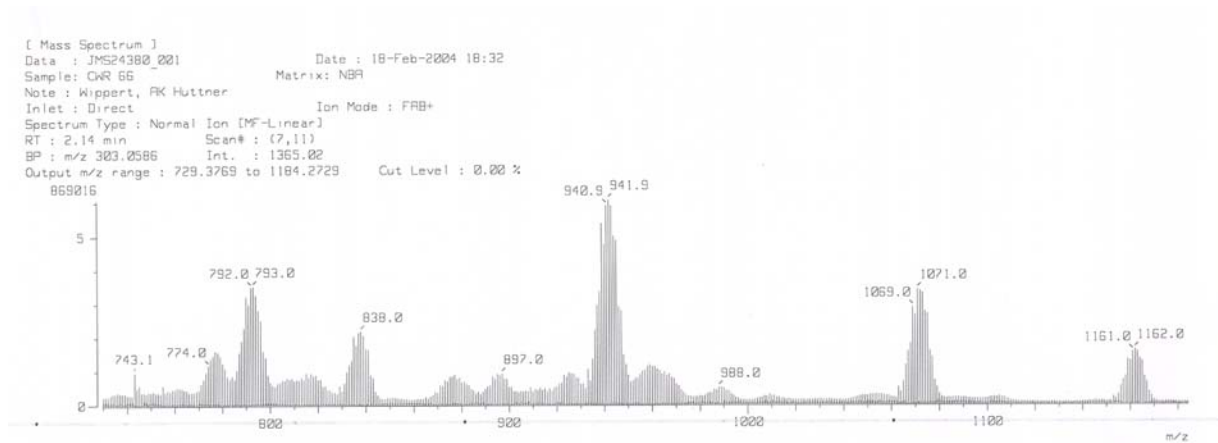
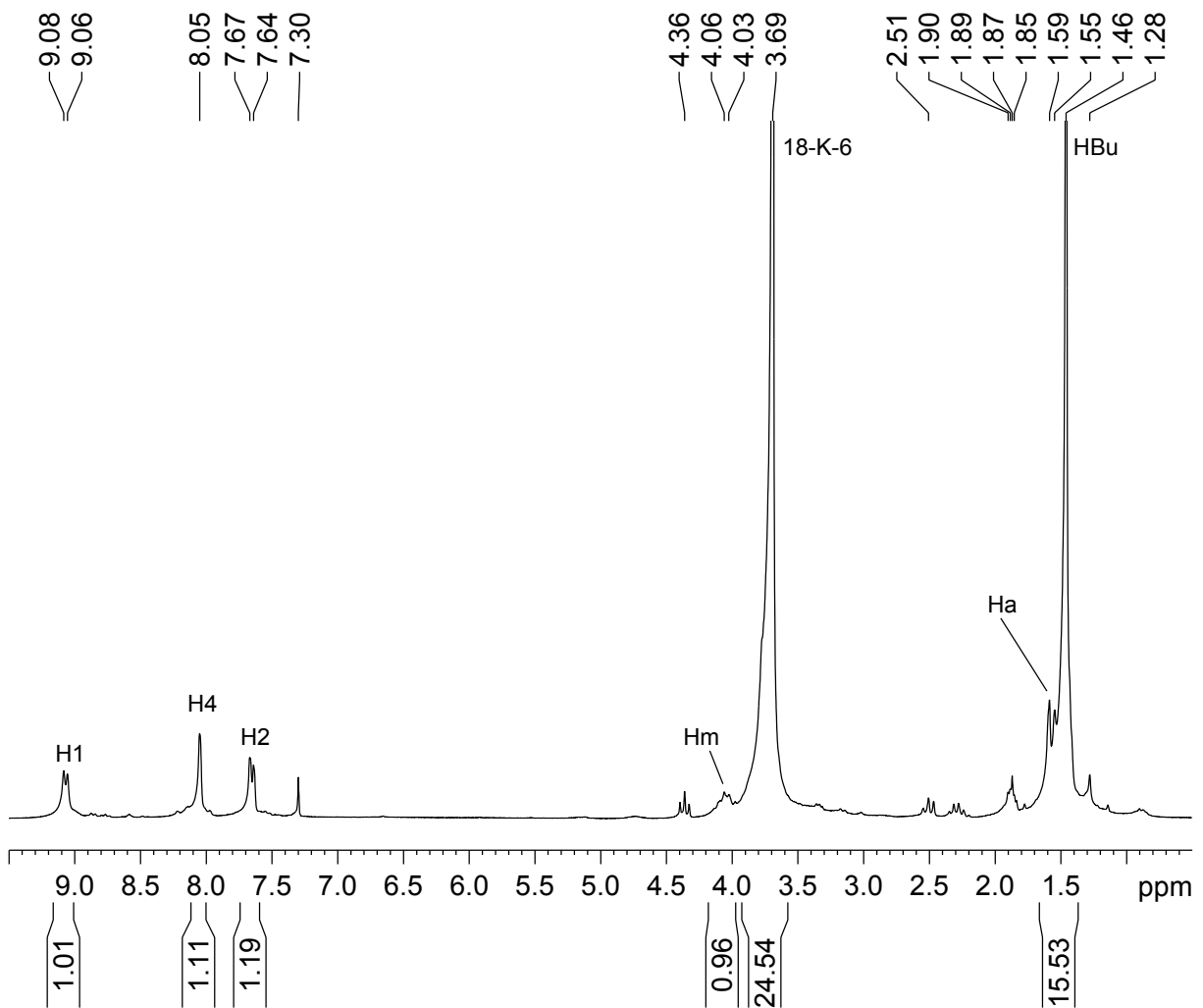


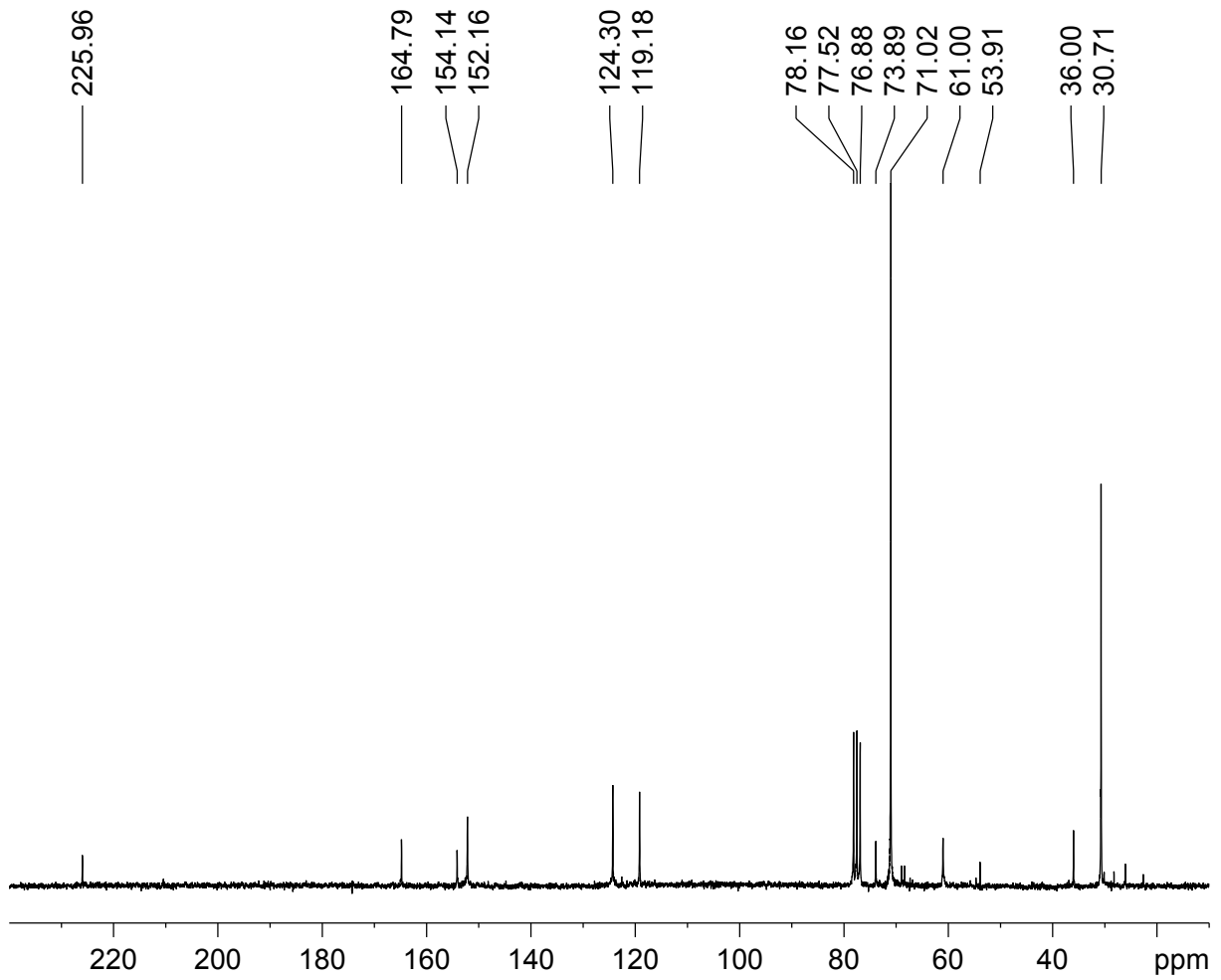
(FAB_{pos})-Massenspektrum von **1**.



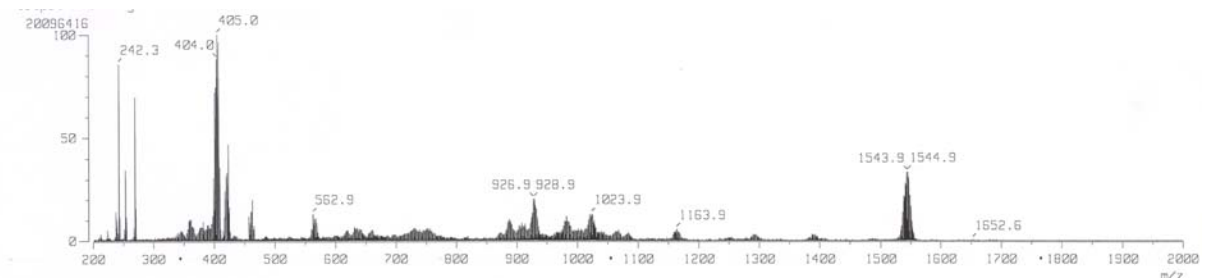
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) von **1** in CDCl_3 .

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (200.13 MHz) von **1** in CD_2Cl_2 .(FAB_{pos})-Massenspektrum von **3**.

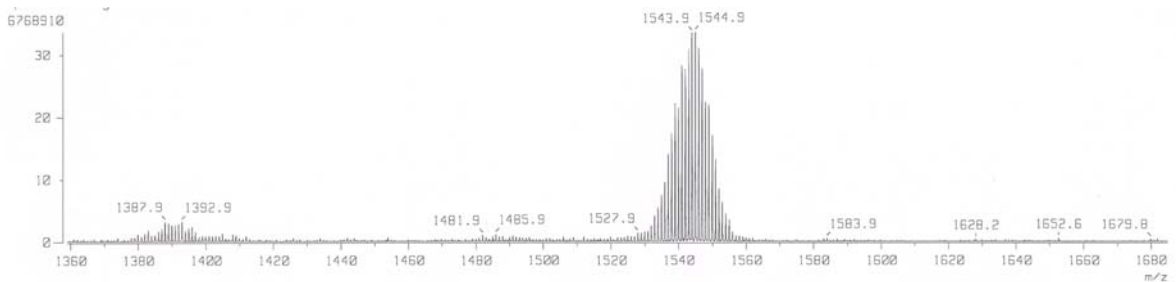
(FAB_{pos})-Massenspektrum von **3**.¹H-NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **3** in CDCl₃.



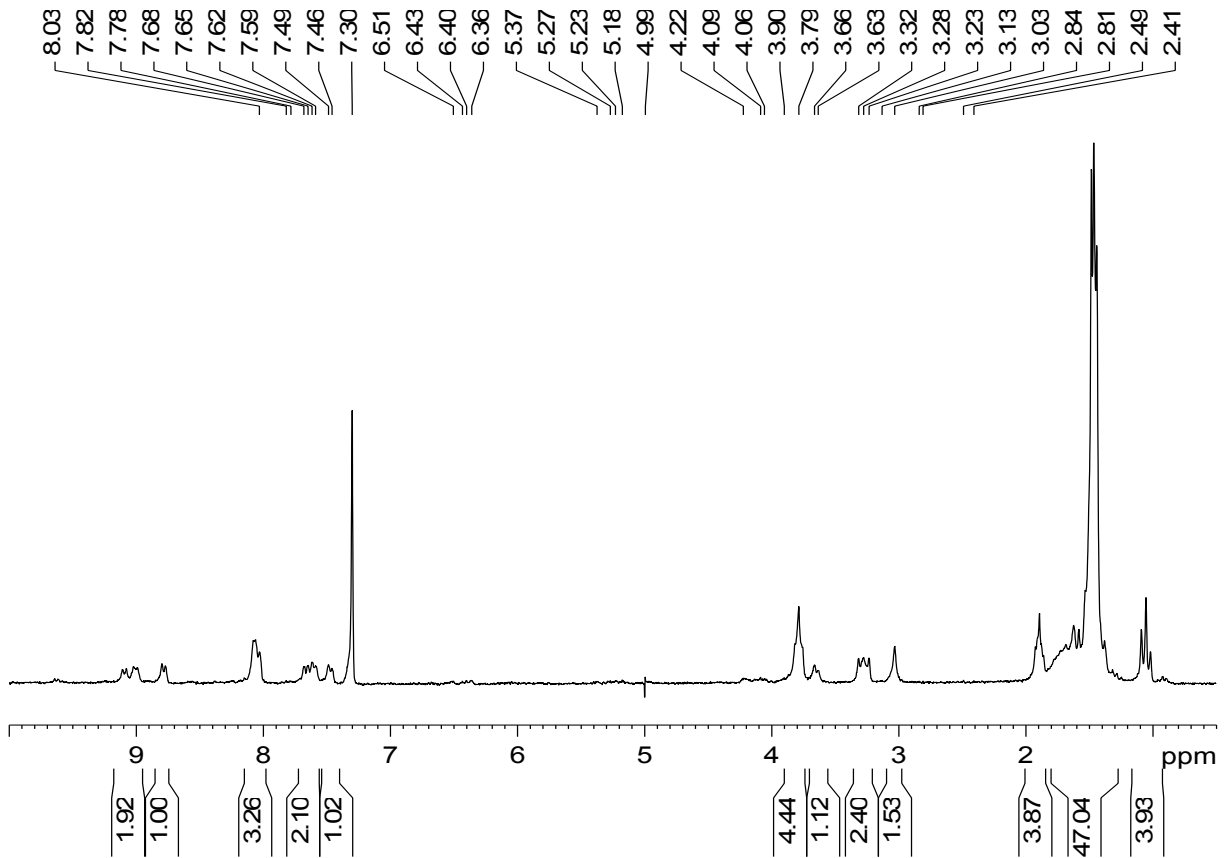
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) von **3** in CDCl_3 .



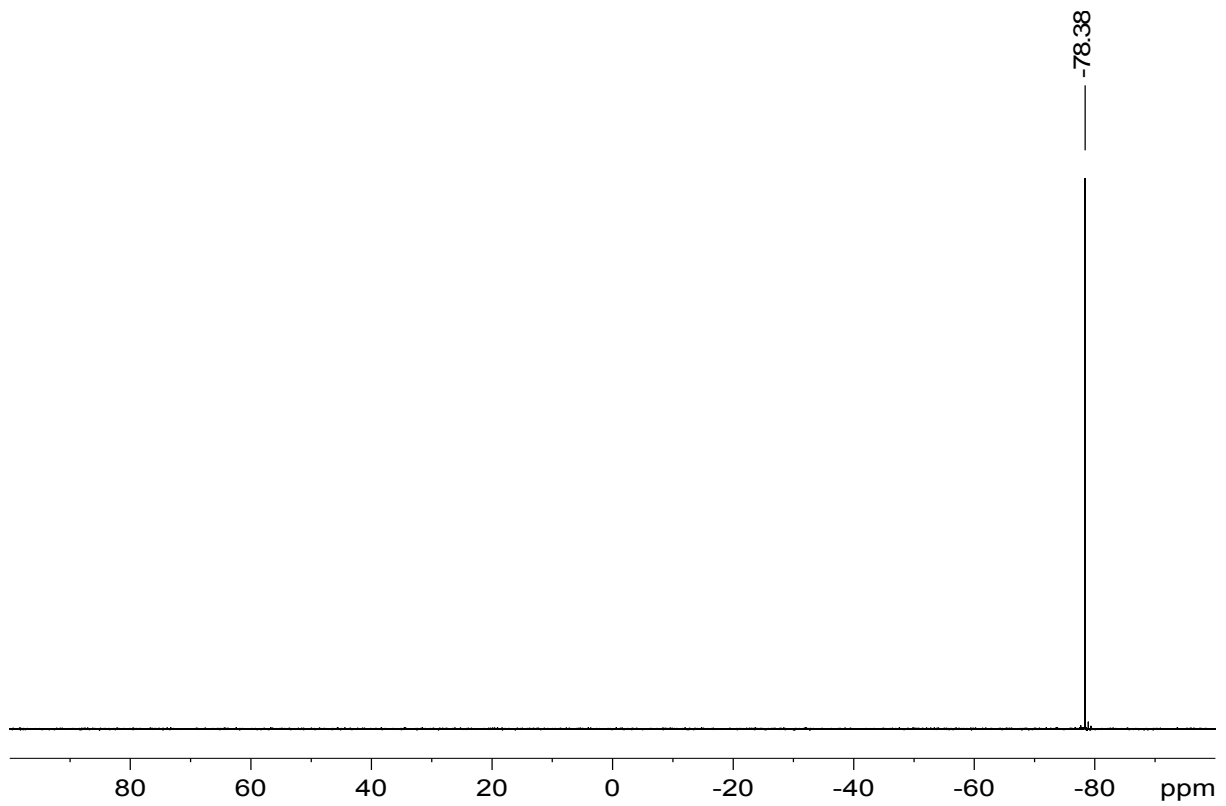
(FAB_{pos})-Massenspektrum von **4**.



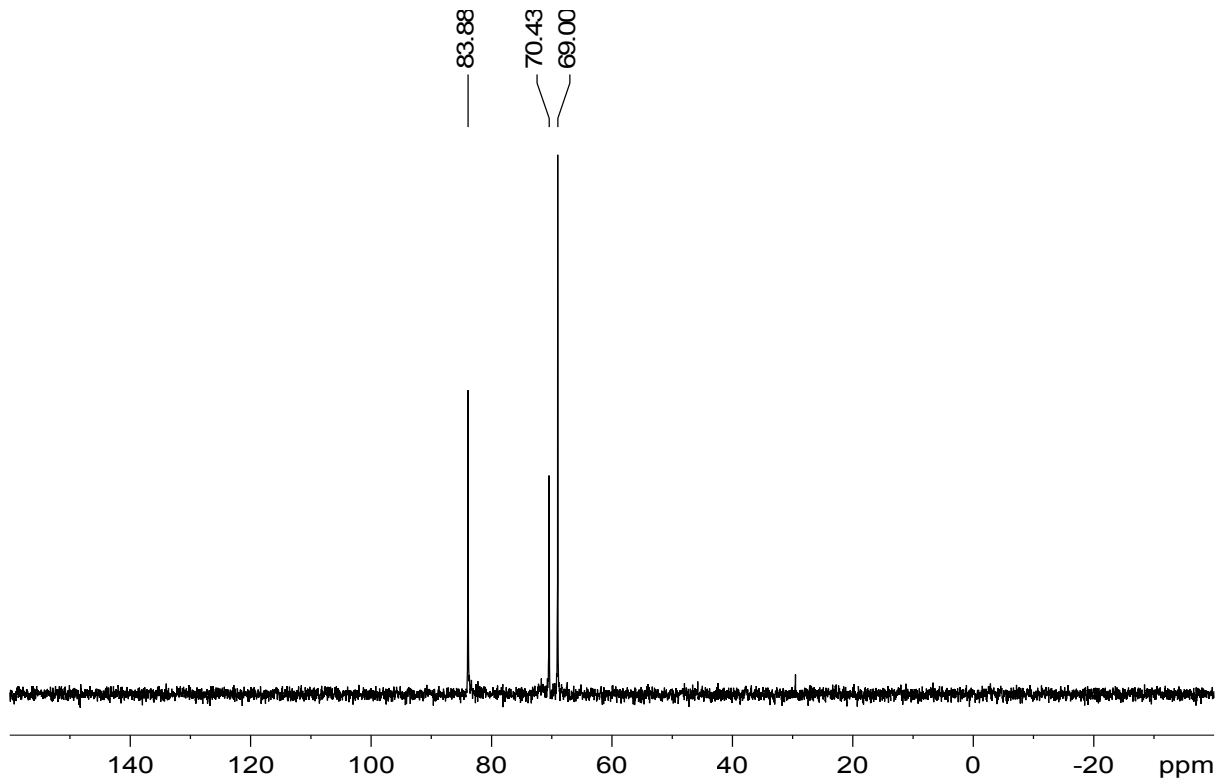
(FAB_{pos})-Massenspektrum von **4**.



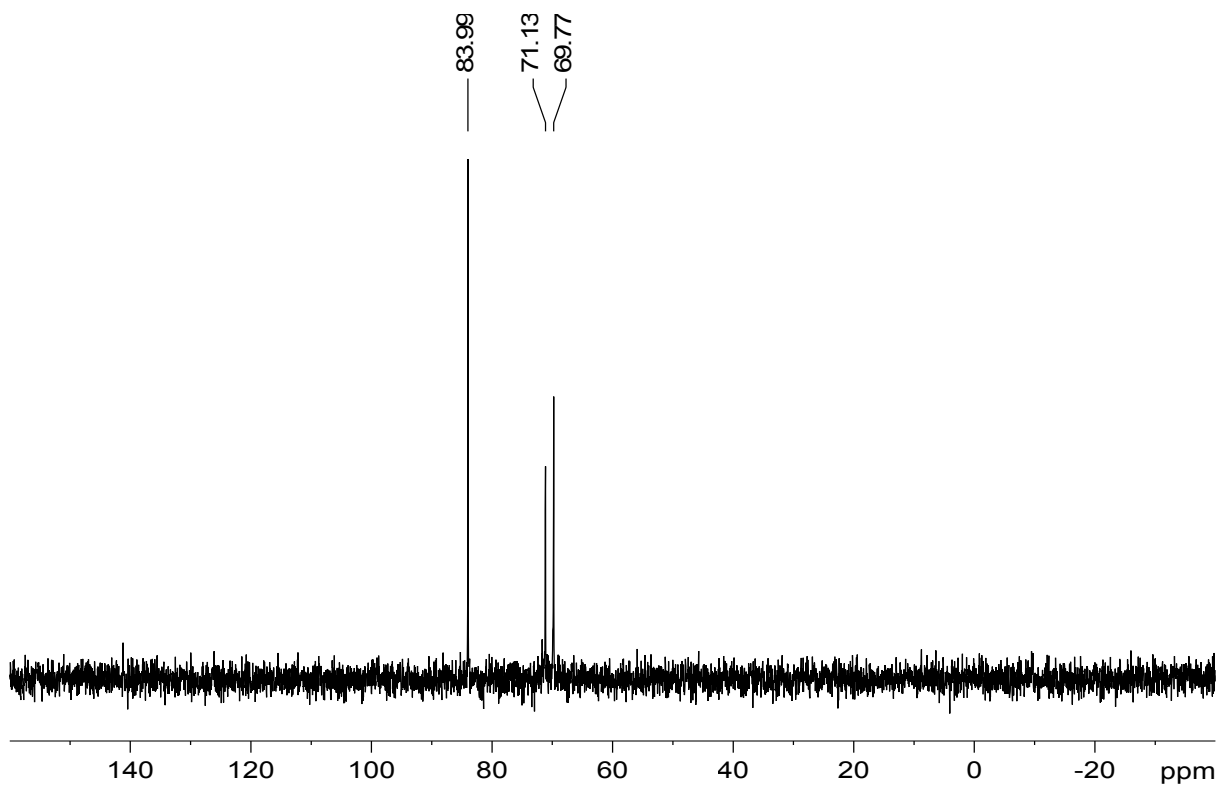
¹H-NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **4** in CDCl₃.



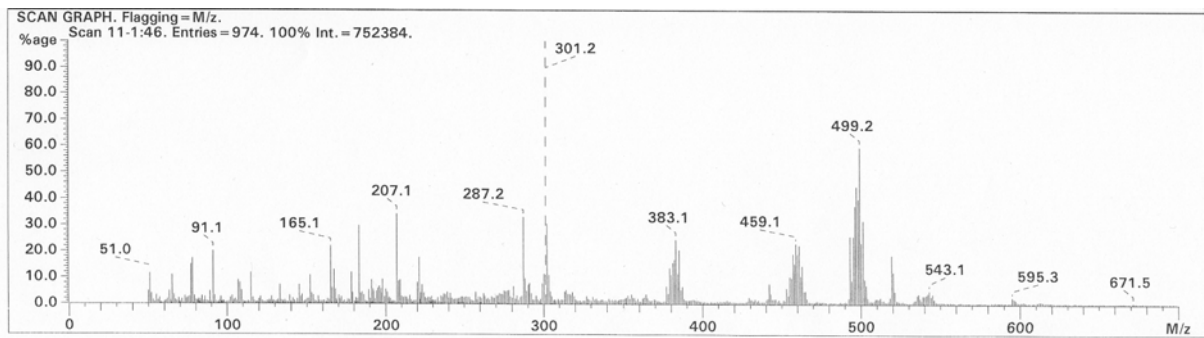
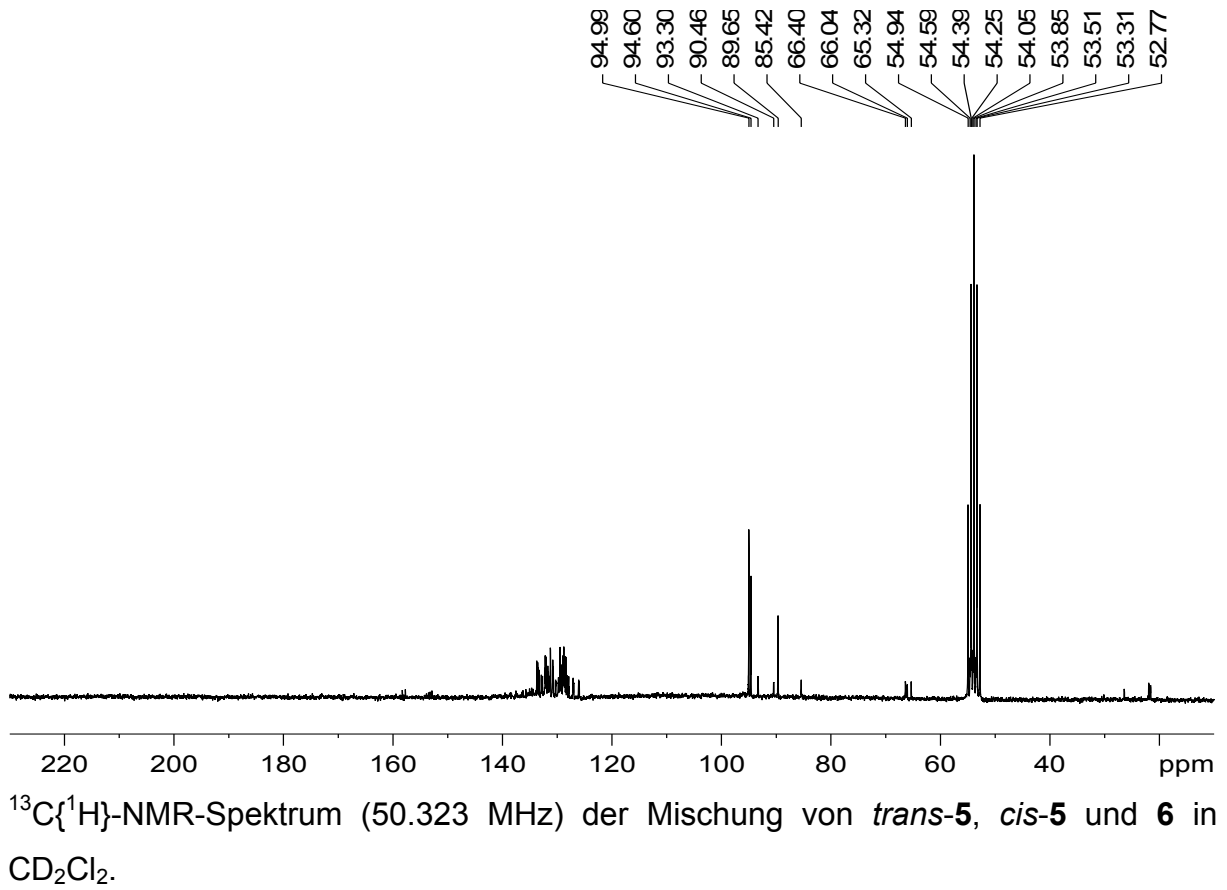
¹⁹F-NMR-Spektrum (188.31 MHz) von **4** in CDCl₃.

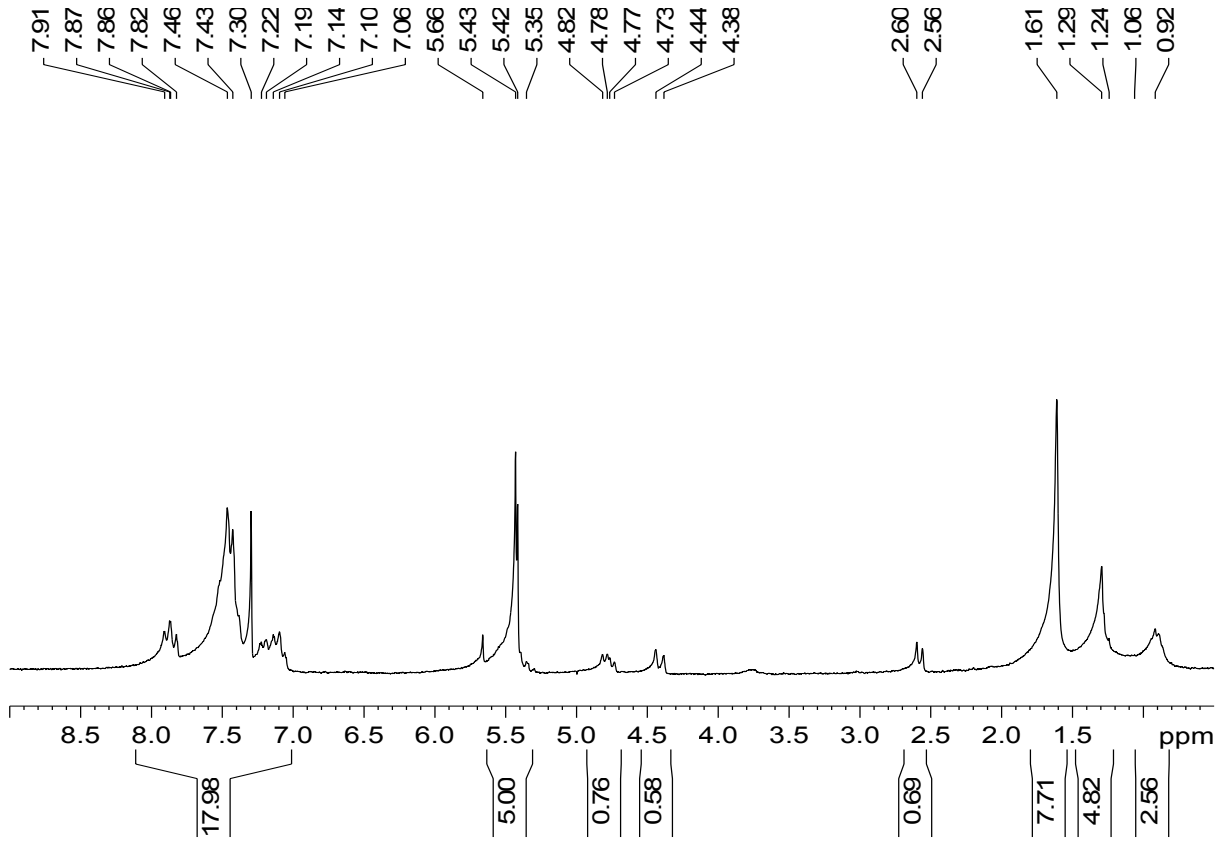


^{31}P -NMR-Spektrum (81.015 MHz) der Mischung von *trans*-**5**, *cis*-**5** und **6** in CD_2Cl_2 .

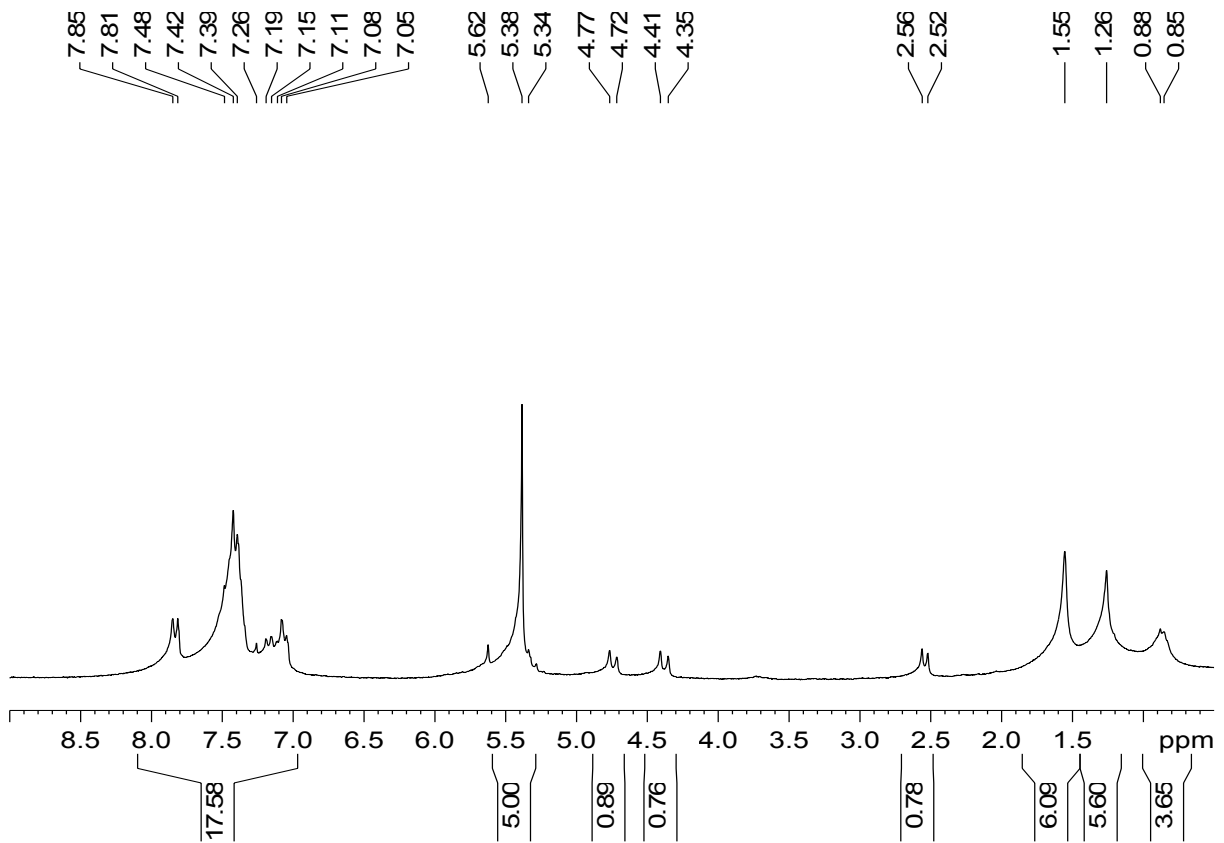


^{31}P -NMR-Spektrum (81.015 MHz) der Mischung von *trans*-**5**, *cis*-**5** und **6** in CDCl_3 .

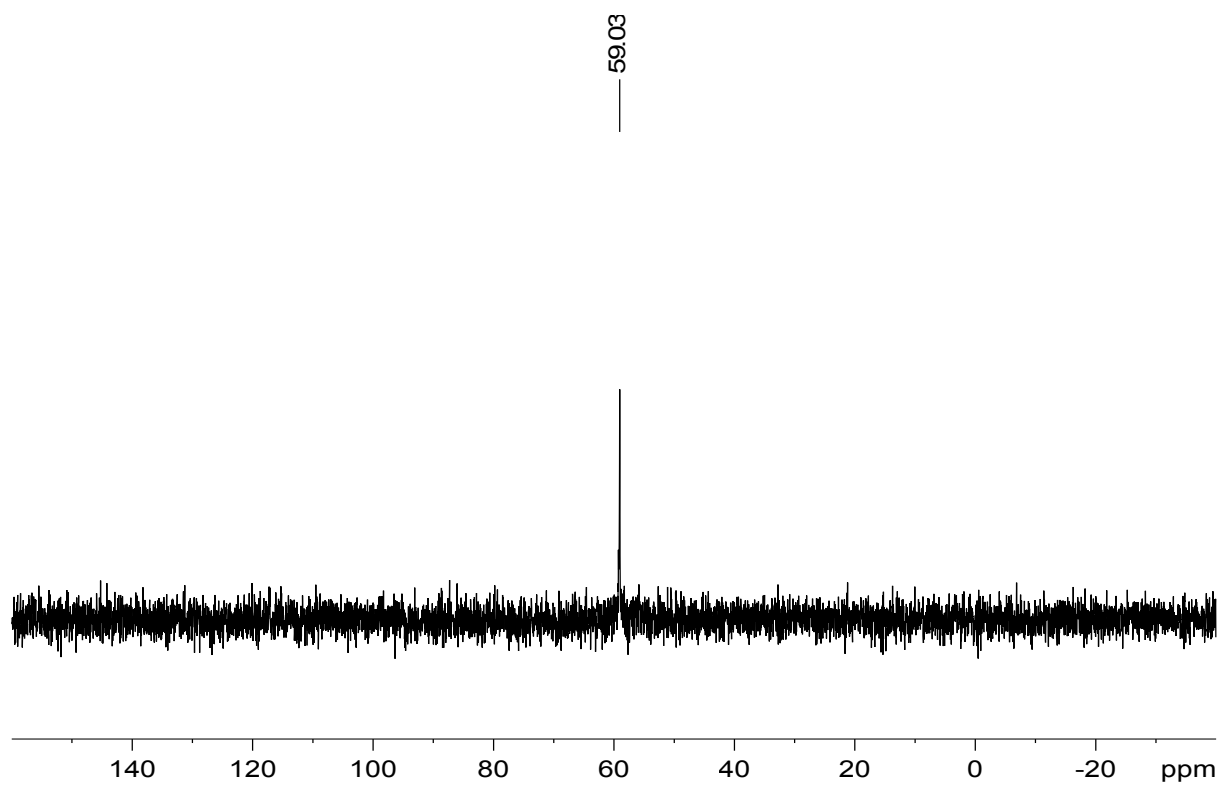
EI-Massenspektrum von **7**.



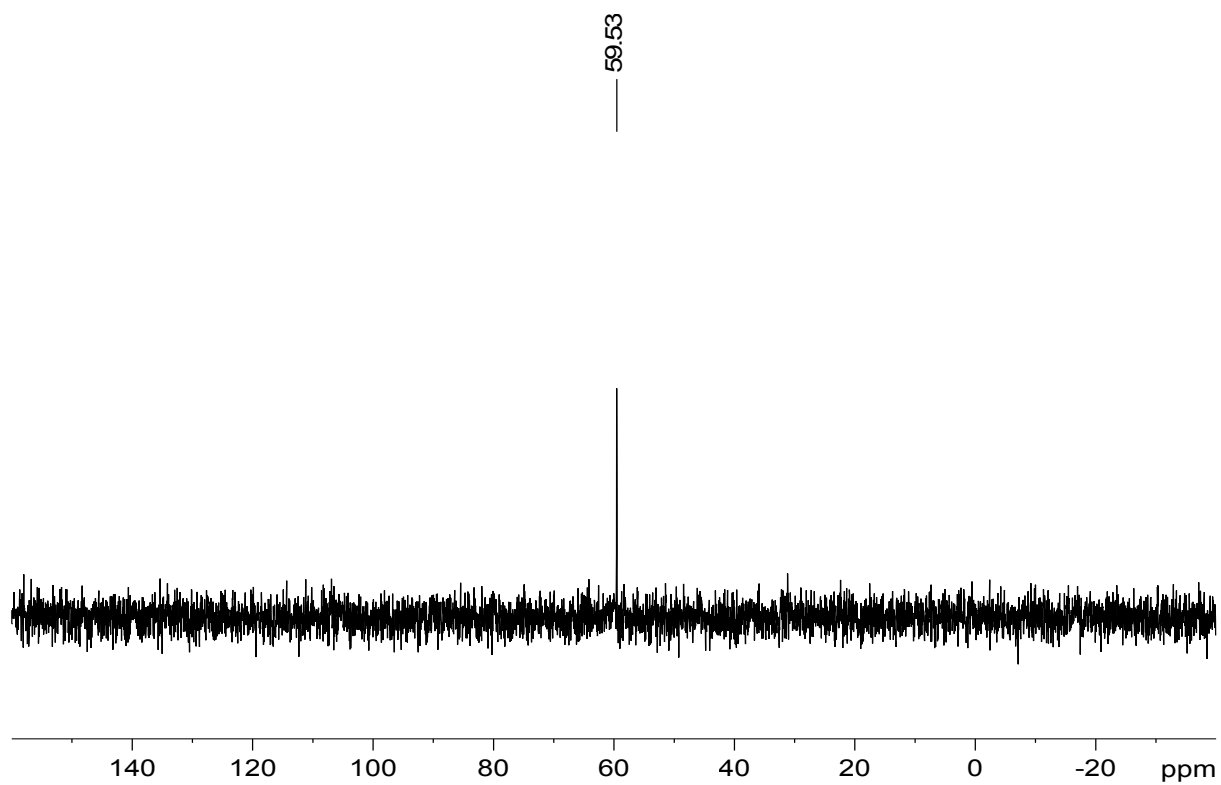
^1H -NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **7** in CDCl_3 .



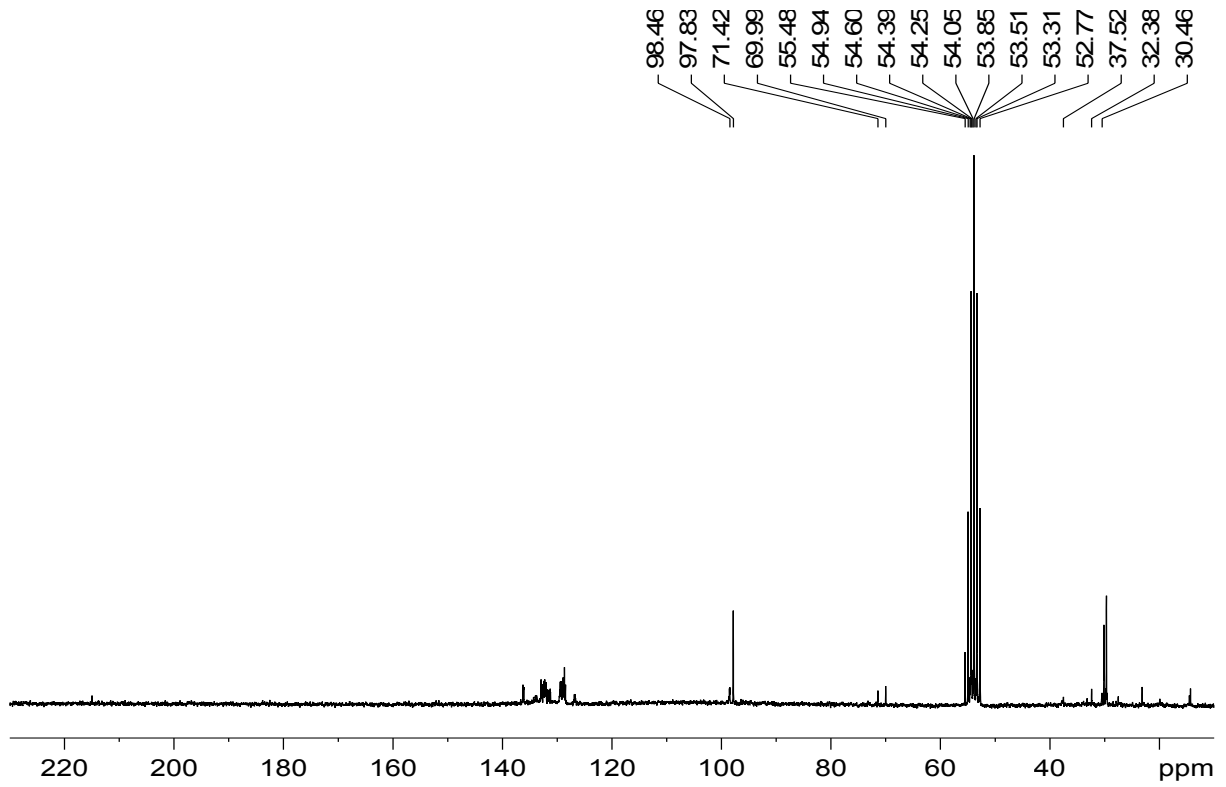
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **7** in CDCl_3 .



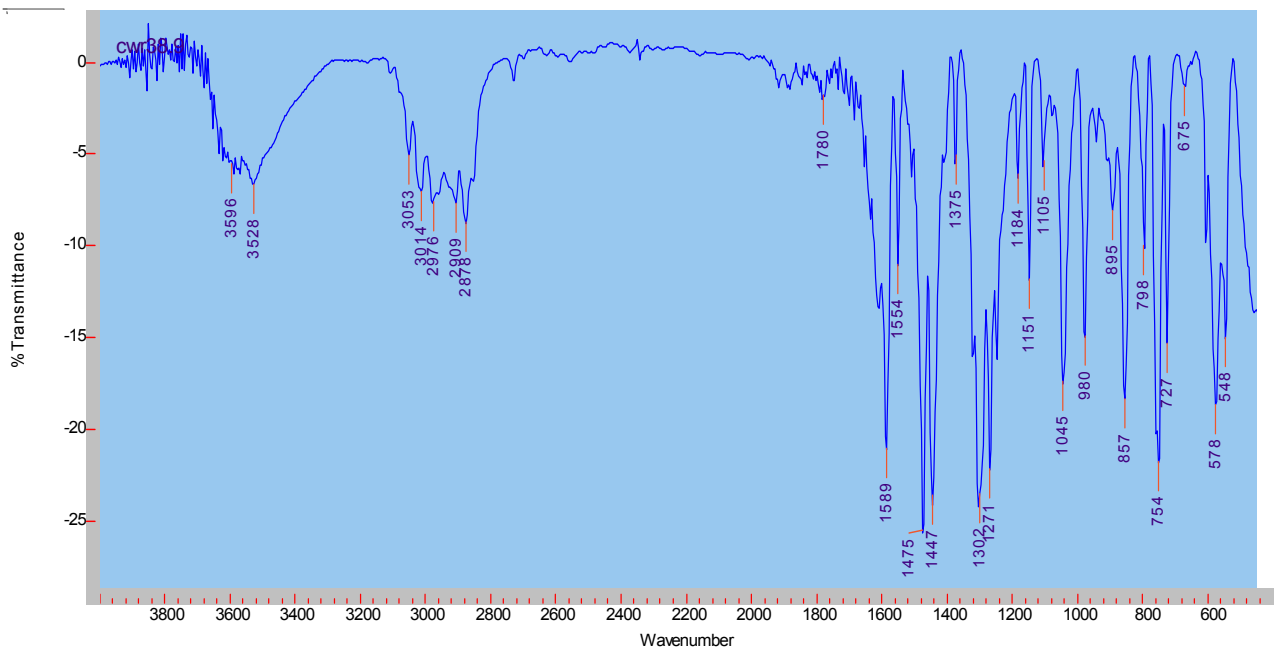
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81.015 MHz) von 7 in CDCl_3 .



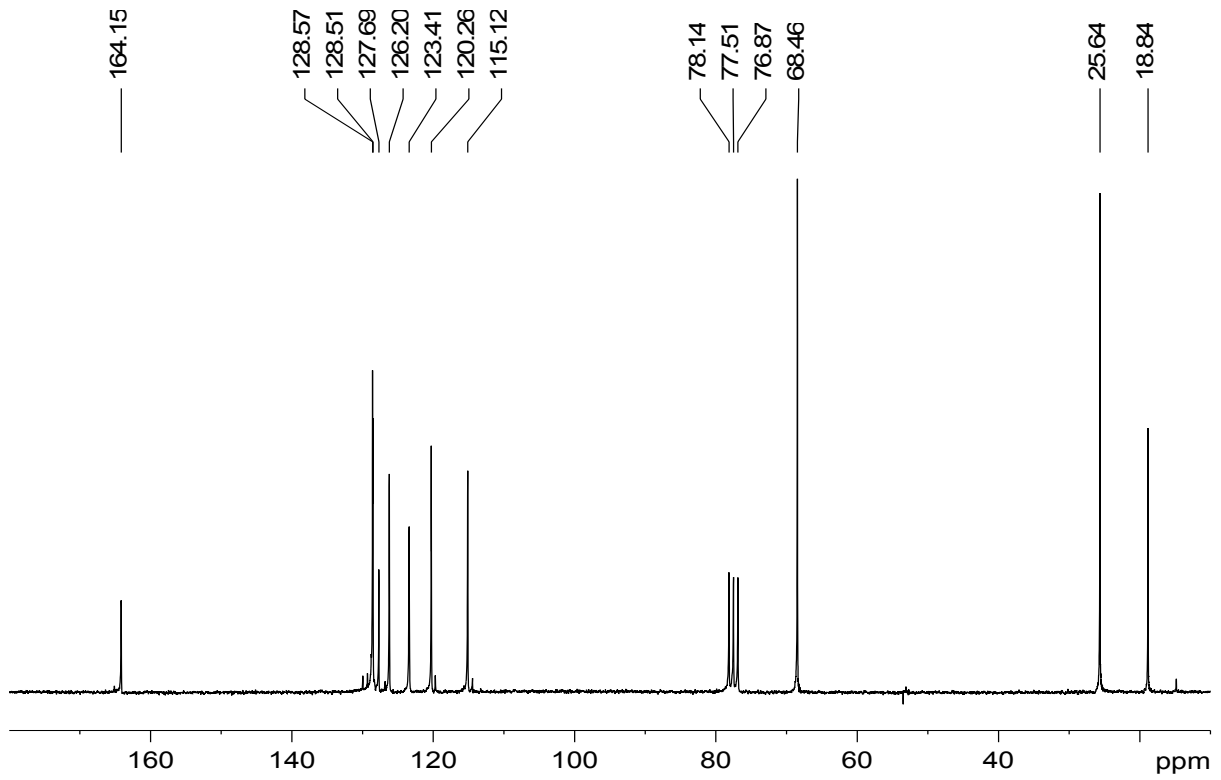
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81.015 MHz) von 7 in CD_2Cl_2 .



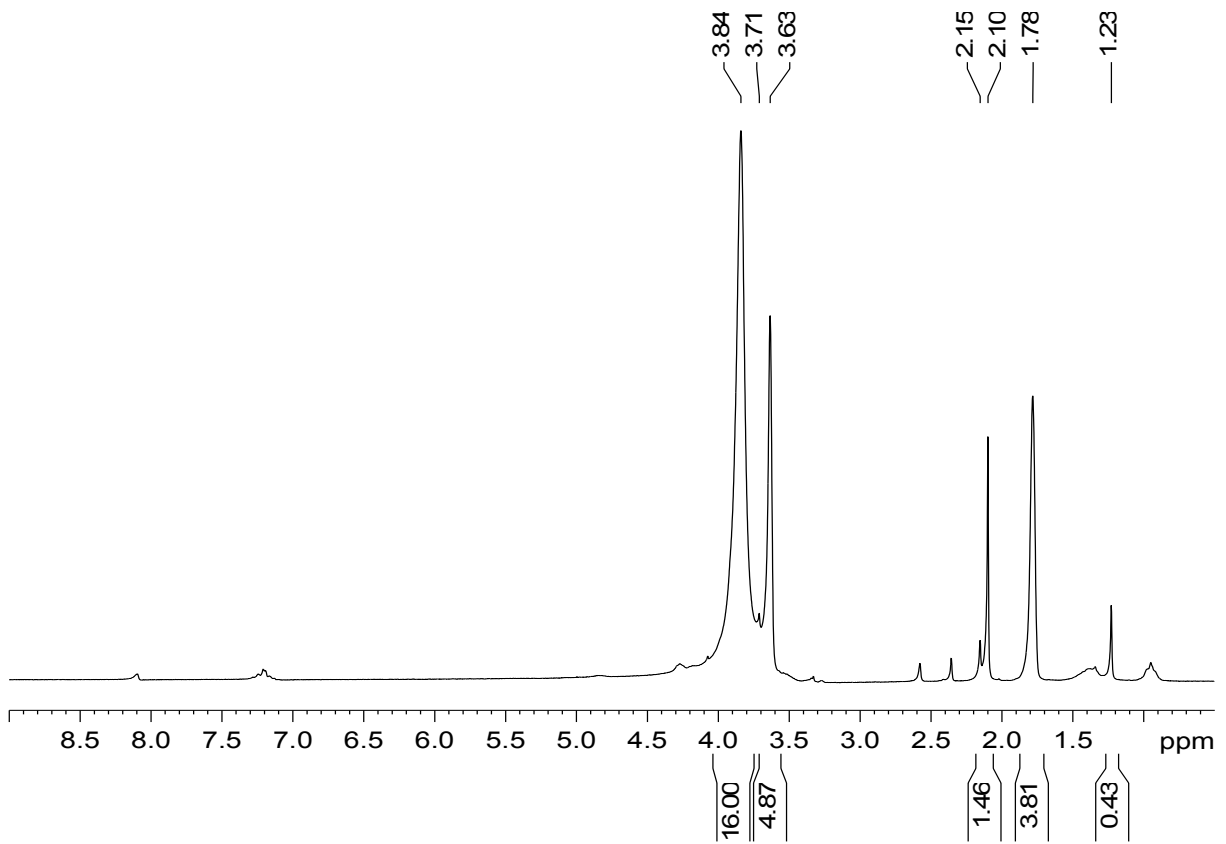
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.33 MHz) von **7** in CD_2Cl_2 .



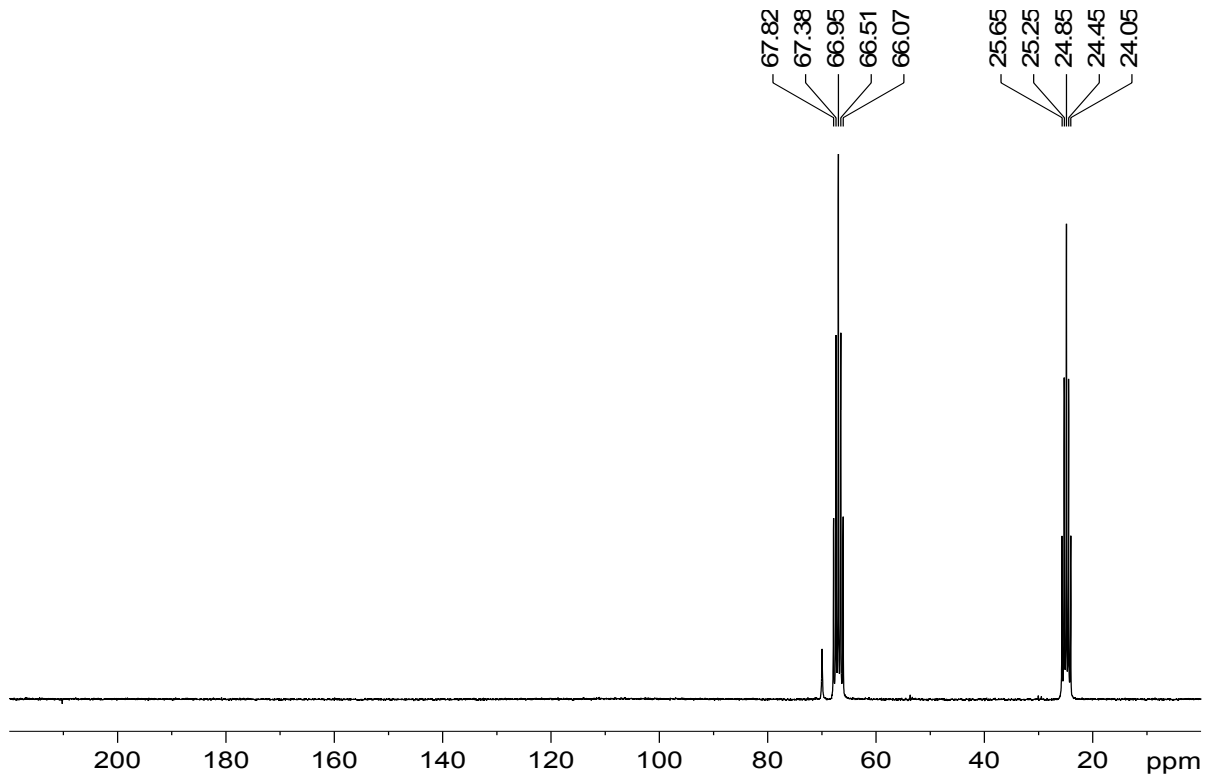
IR-Spektrum von **8** (KBr-Preßling).



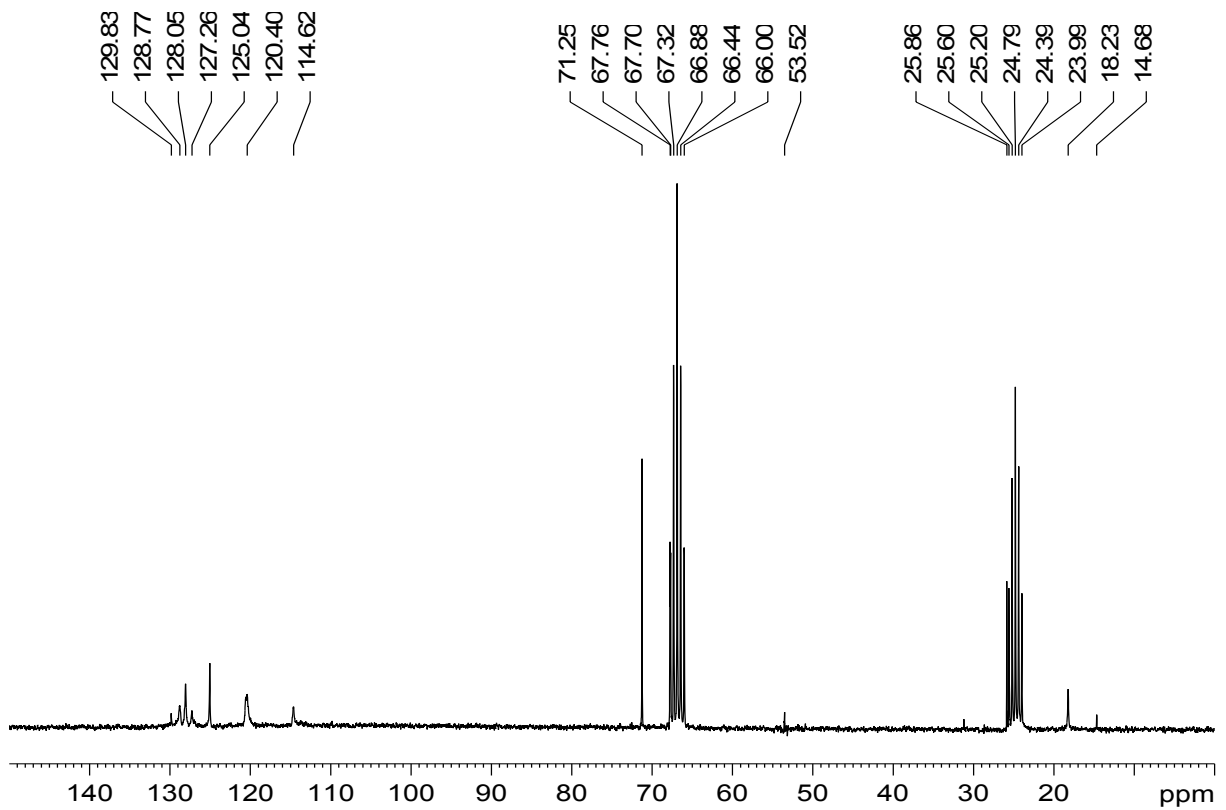
^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) von **8** in CDCl_3 .



^1H -NMR-Spektrum (200.13 MHz) von **9** in d_8 -THF.

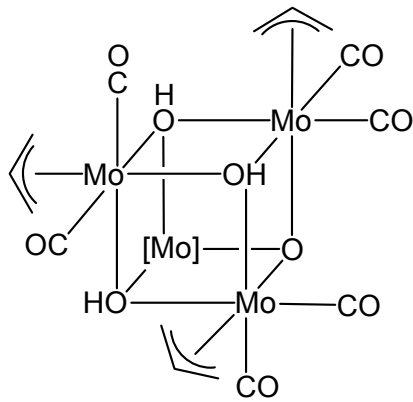


$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) von **9** in d_8 -THF.

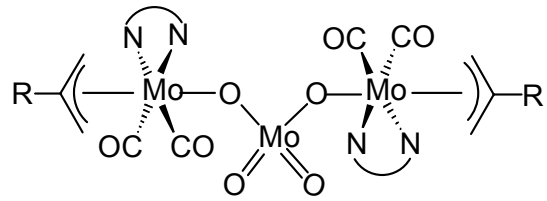


$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.323 MHz) von **10** in d_8 -THF.

9 Formelübersicht

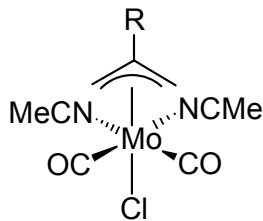


I [Mo] = Mo(π -C₃H₅)(CO)₂

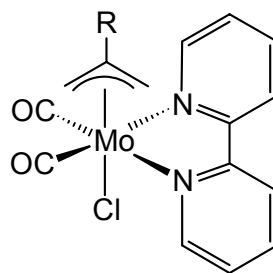


= bipy

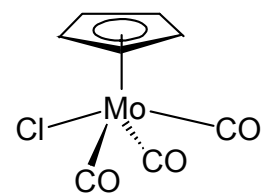
R = Me **IIa**
R = H **IIb**



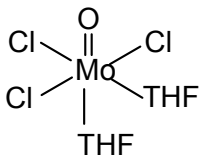
R = Me **IIIa**
R = H **IIIb**



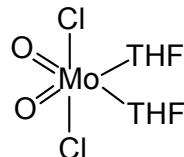
R = Me **IVa**
R = H **IVb**



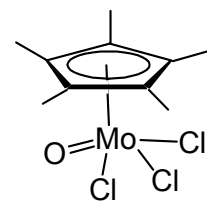
V



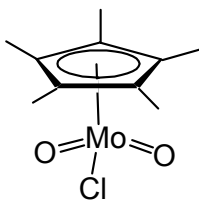
VI



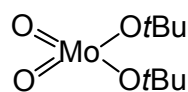
VII



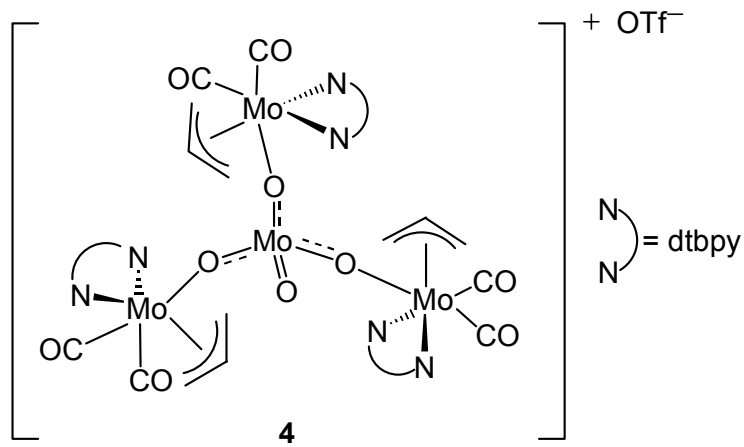
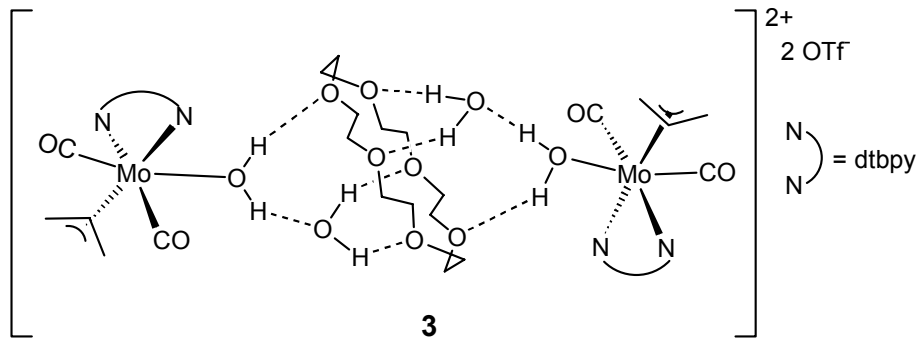
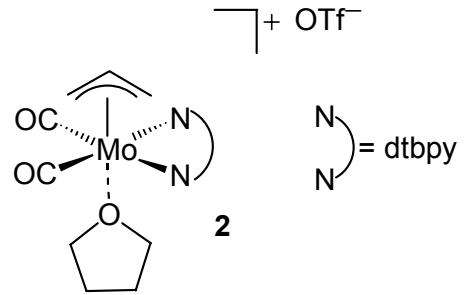
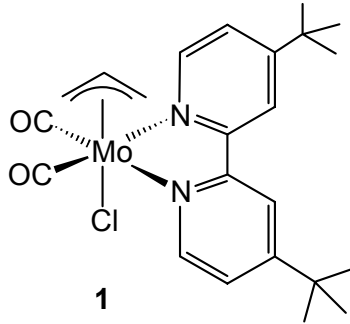
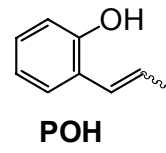
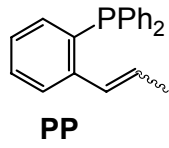
VIII

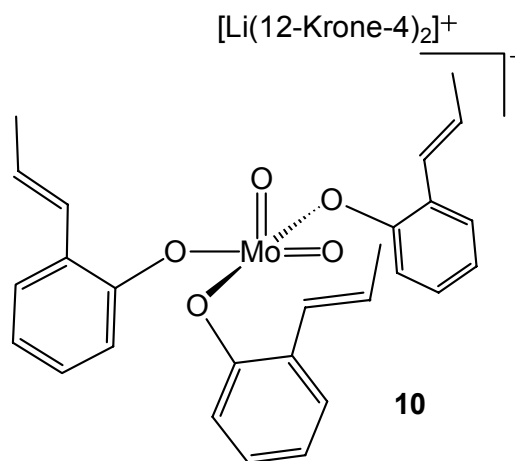
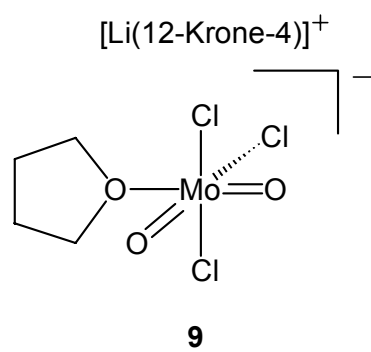
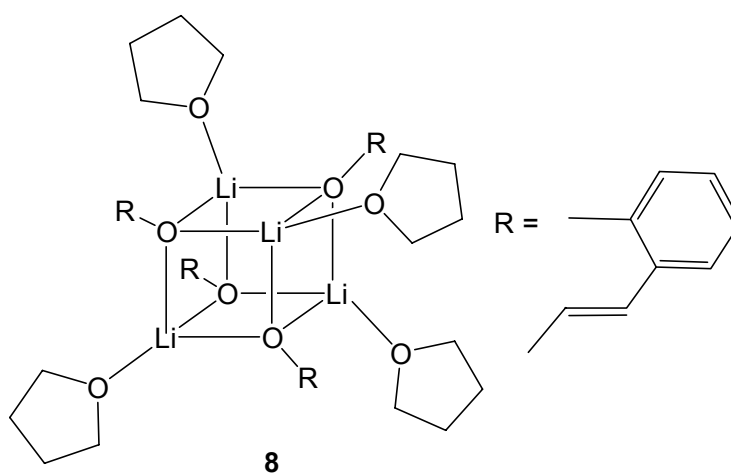
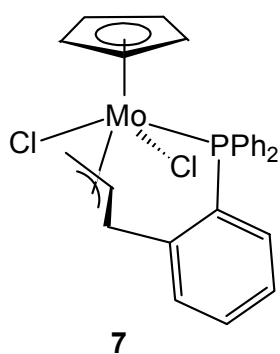
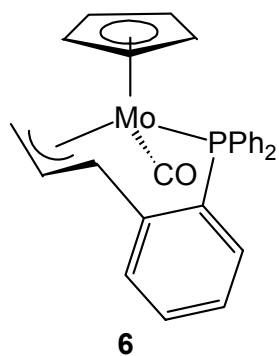
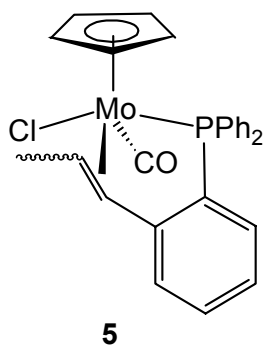


IX



X





Dank

Allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Huttner*, *Limberg*, *Meyer* und *Heinze* danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die große Hilfsbereitschaft und die lustigen „nicht-chemischen“ Stunden, die wir zusammen verbracht haben.

Christian Limberg danke ich für seinen Optimismus und seine Hilfsbereitschaft. *Prof. Gottfried Huttner* danke ich für die Einbindung in seine Gruppe, sowie für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Meinen Laborkollegen der Arbeitsgruppe *Limberg* danke ich für die vielen schönen Stunden im Assistenten-Labor. Im speziellen danke ich *Marc Hunger* für die Geduld, alle meine vielen Fragen zu beantworten, insbesondere bei der Betreuung der Glove-Box, *Tobias Wistuba* für die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung unserer zahlreichen *Bunsen-Bärchen* und für die Hilfe beim Transport von übergroßen 50 Liter Argonflaschen, *Susanne Bieller* für den Beistand in meinen zahlreichen Versuchen, etwas Ordnung im Assistenten-Labor zu erhalten, *Frederic Pilz* für das häufige Leeren des Schwefelsäurebades und sein guten Musikgeschmack, der uns alle im Assistenten-Labor bei der Arbeit begleitete, *Stefan Roggan* für seine gute Laune und aufmunternde Worte, *Markus Brandt* für die Einblicke in die IT-Welt über die Perspektive von Windows hinaus. Meiner Vorgängerin *Cornelia Borgmann* danke ich für die sehr unterstützenden Worte zum richtigen Zeitpunkt in meiner Dissertation.

Allen DoFa-Kochern danke ich für die zahlreichen Spenden an Lösungsmitteln und flüssigem Stickstoff. Für die optimale Betreuung des NMR-Geräts sowie die Hilfe bei der Aufnahme und Ausarbeitung der 2D-NMR-Spektren danke ich *Manuela Beckmann* und *Steffen Sandhöfner*. *Nils Braun* und *Johan Friedrich* danke ich für die Hilfe bei computertechnischen Fragen, *Jutta Knuppertz* für die Hilfe bei allen „Word“-Fragen. Den Kristallographen *Lizzy Kaifer* und *Hans Pritzkow* danke ich für das Messen meiner schwierigen Kristalle. *Thomas Jannack* und *Ute Wild* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. *Karin Gissmann* danke ich für die Hilfsbereitschaft bei allen bürokratischen Fragen.

Für das Messen hochaufgelöster Massenspektren und den stets freundlichen Empfang möchte ich mir bei den Mitarbeitern der MS-Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes bedanken. Auch den Mitarbeitern der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes gebührt mein Dank.

Ferner gilt mein Dank auch allen Angehörigen der Chemischen Institute die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Steffen Sandhöfner und *Lizzy Kaifer* danke ich für die unermessliche Geduld mir, einer in Strandnähe geborenen Portugiesin, das Skifahren beizubringen. *Steffen Sandhöfner* danke ich außerdem für die gute (freiwillige!) Zusammenarbeit bei der Betreuung der Studenten im Praktikum (die „Premium-Gruppe“).

Ein besonderer Dank gebührt *Carl Jokisch*, *Simone Reinhard*, *Manuela Beckmann* und *Jan Strittmatter* für die intensiven Korrekturen dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung. *Meinen Freunden* in beiden Ländern danke ich für das Verständnis mir gegenüber. *Carl Jokisch* danke ich dafür, dass er für mich da ist und so viel Geduld bei meine vielen „Problemchen“ aufbringen kann.

Teile dieser Arbeit sind in Fachzeitschriften und Tagungsbänden, sowie in Form von Posterbeiträgen publiziert worden:

Zeitschriften:

1. „Syntheses of molybdenum(II) and molybdenum(IV) complexes bearing tethered homoallylic phosphines"
C. Wippert Rodrigues, B. Antelmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Organometallics*, **2001**, 20, 1825-1831.
2. „Metalation of 2-Propenylphenol"
C. Wippert Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, im Druck.
3. „A (H₂O)₄/crown ether network spanned between organometallic complex metal fragments"
C. Wippert Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Chem. Commun.*, zur Publikation angenommen.

Posterbeiträge:

1. „Syntheses of molybdenum(II) and molybdenum(IV) complexes bearing tethered homoallylic phosphines "
C. Wippert Rodrigues, B. Antelmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, XXth. International Conference on Organometallic Chemistry, Corfu, **2002**.
2. „Syntheses of molybdenum(II) and molybdenum(IV) complexes bearing tethered homoallylic phosphines "
C. Wippert Rodrigues, B. Antelmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, XXXVth. International Conference on Coordination Chemistry, Heidelberg, **2002**.