

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

**Darstellung und Charakterisierung von  
Komplexverbindungen mit donorsubstituierten  
Alkinen**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von Woldemar Dachtler

geb. am 31.10.1979 in Karaganda

Rostock, 23. März 2013

**Gutachter:**

1. Gutachter:

Prof. Dr. Wolfram W. Seidel,  
Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Axel Schulz  
Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 23. März 2013

Datum der Verteidigung: 18. Juni 2013

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2007 bis September 2009 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und von Oktober 2009 bis Februar 2012 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

## Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Woldemar Dachtler

Rostock, 23. März 2013

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. W. Seidel für die interessante Themenstellung, eine engagierte Teilnahme am Fortgang meiner Arbeit und für ein immer offenes Ohr bei allen Problemen innerhalb und außerhalb des Labors.

Für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich bei Dr. A. Villinger bedanken.

Ich möchte mich auch bei meinen ehemaligen Laborkollegen aus Münster und insbesondere den Laborkollegen in Rostock David Schallenberg, Julia Semmler, Manuel Folk und Steffen Kleinschmidt für die ständige Hilfsbereitschaft, ein angenehmes Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit bedanken.

Ferner danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten des Instituts für Chemie der Universität Rostock, der Universität Münster und des LIKAT's für ihre kompetente und vor allem freundliche Unterstützung.

Für die Möglichkeit die EPR-Spektren aufzunehmen danke ich Frau Prof. Dr. A. Brückner.

Meinen Eltern kann ich gar nicht genug danken für all ihre Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie: meiner Frau Ljuba, die mich ständig ermuntert hat und auf viele schöne Dinge verzichtet hat, um mir beizustehen und meinen Kinder Alwina und Leonard, die mich mit ihren Lachen alle Probleme vergessen ließen.

**„Alles Gelingen hat sein Geheimnis, alles Misslingen seine Gründe“**

Joachim Kaiser

## Zusammenfassung:

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation werden Synthese und Charakterisierung von  $\eta^2$ -Alkin-Komplexen mit terminaler Benzylsulfanyl- und Diphenylphosphanyl-Gruppe am  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -Komplexbaustein diskutiert ( $\text{Tp}' = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{-borat}$ ). Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang die einfache Synthese eines Thioketenylphosphorans,  $\text{Ph}_2\text{BnPC}=\text{C}=\text{S}$ , sowie die Darstellung eines Phosphanylalkin-Komplexes durch nukleophile Substitution am koordinierten Iodoalkin. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden neue Komplexverbindungen und alternative Syntheserouten mit dem Acetylendithiolat-Liganden,  $\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}^{2-}$ , vorgestellt. Eine neue Strategie zur Darstellung von Komplexen mit zwei Thiocarbonyl-Liganden aus einem  $\eta^2$ -koordinierten Acetylendithiolat durch  $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}$ -Bindungsspaltung wurde erarbeitet und mit mehreren experimentellen Ansätzen überprüft. Zum ersten Mal wurde ein zweifach negativ geladener  $\text{W}(\text{II})$ -Acetylendithiolat-Komplex synthetisiert und erfolgreich im  $\eta^2$ - $\text{C}, \text{C}'-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'$ -Koordinationsmodus an ein  $\text{Pd}(\text{II})$ -Zentrum koordiniert. Weitergehende Untersuchungen haben ergeben, dass eine Darstellung von  $\eta^2$ - $\text{C}, \text{C}'-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'$ -Komplexen auch mit alternativen Schutzgruppen als der Benzylgruppe gut möglich ist. Die Aufklärung der elektronischen Struktur des Komplexes  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\mu\text{-C}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$  belegt eine hohe elektronische Kooperativität der Metallzentren Wolfram und Ruthenium über die Acetylendithiolat-Brücke.

## Summary:

In the first part of the thesis, synthesis and characterization of  $\eta^2$ -alkyne complexes with terminal benzylsulfanyl and diphenylphosphanyl groups at the  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -complex component are discussed ( $\text{Tp}' = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethyl-pyrazolyl})\text{borate}$ ). Within the scope of these investigations the facile synthesis of a thioketenylphosphorane,  $\text{Ph}_2\text{BnPC}=\text{C}=\text{S}$ , and the generation of a phosphanylalkyne complex by nucleophilic substitution at a coordinated iodoalkyne was achieved. In the second part of this work new complexes and alternative synthetic routes with the acetylenedithiolate ligand,  $\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}^{2-}$ , are presented. A new strategy for the formation of complexes with two thiocarbonyl ligands starting from a  $\eta^2$ -coordinated acetylenedithiolate by  $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}$ -bond cleavage was also developed and tested by several experimental approaches. For the first time a doubly negatively charged  $\text{W}(\text{II})$ -acetylenedithiolate complex was synthesized and coordinated successfully to a  $\text{Pd}(\text{II})$  center displaying the  $\eta^2$ - $\text{C}, \text{C}'-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'$ -coordination mode. Further investigations have proven that the formation of  $\eta^2$ - $\text{C}, \text{C}'-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'$ -complexes is as well possible with alternative protective groups as the benzyl group. The elucidation of the electronic structure of the complex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\mu\text{-C}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$  reveals a high electronic cooperativity of the metals tungsten and ruthenium over the acetylenedithiolate bridge.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1 Koordinationsmöglichkeiten donorstabilisierter Alkine	3
1.2 Stand der Forschung über Komplexchemie donorsubstituierter Alkine	5
1.3 Motivation und Zielsetzungen	12
<b>2. Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>18</b>
2.1 Das Koordinationsverhalten von Phosphanylalkinen am W(II)-Komplexbaustein $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_n]^+$	18
2.1.1 Synthese der P, S – gemischtsubstituierter Alkine	18
2.1.2 Koordination $\text{R}_2\text{P}$ -, $\text{BnS}$ -gemischt-substituierter Alkine an W(II)	19
2.1.3 Versuche zur Maskierung der Phosphan-Gruppe bei Alkin <b>2</b>	25
2.1.4 Bestrahlungsexperimente von <b>4</b> - $\text{PF}_6$	29
2.1.5 Alternative Darstellung von <b>7</b> - $\text{PF}_6$	32
2.2 Komplexe mit $\eta^2\text{-C,C'}$ -koordiniertem Acetylendithiolat	38
2.2.1 Entwicklung einer neuartigen Synthesestrategie zur Darstellung von Thiocarbonylkomplexen	38
2.2.1.1 Einführung von Abgangsgruppen in $\text{Tp}^*\text{W}(\text{II})$ -Alkinkomplexe	38
2.2.1.2 Versuche zur Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe bei <b>18</b> und <b>19</b> -OTf.	43
2.2.1.3 Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnSCCSBn)}\}]$	44
2.2.1.4 Versuche zur Optimierung des Redoxpotentials von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnSCCSBn)}\}]$	51
2.2.1.5 Darstellung von $\text{K}[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$	55
2.2.1.6 Alternative Darstellung von <b>[27]</b> <sup>-</sup>	56
2.2.1.7 Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(S)CC(S)}\}]^{2-}$	61
2.2.1.8 Versuche zur Abspaltung der CN-Gruppe bei $\text{K}(\text{Bu}_4\text{N})$ - <b>30</b>	65
2.2.2 Entwicklung einer solvolytischen Methode zur Darstellung von Acetylendithiolat-Komplexen	67
2.2.2.1 Synthese von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMSC}_2\text{H}_4\text{S)CC(SC}_2\text{H}_4\text{TMS)}\}]$	67
2.2.2.2 Darstellung von $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMSC}_2\text{H}_4\text{S)CC(S)}\}]$	70
2.2.2.3 Versuche zur Abspaltung der zweiten $\text{C}_2\text{H}_4\text{TMS}$ -Gruppe bei $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMSC}_2\text{H}_4\text{S)CC(S)}\}]$	72
2.2.2.4 Oxidation von $\text{Bu}_4\text{N}$ - <b>34</b>	75

2.2.2.5 Darstellung eines zweikernigen $[\text{Tp}^{\wedge}\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ -Komplexes	78
--	----

<b>3. Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
---------------------------	-----------

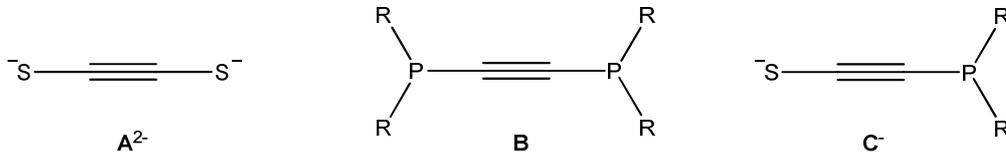
## **Anhang:**

<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>90</b>
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken	90
4.2 Methoden der Analysen	93
4.3 Verwendete Abkürzungen	93
4.4 Synthesvorschriften	94
4.5 Kristallographische Daten	131
<b>5. Lebenslauf</b>	<b>148</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>

# 1. Einleitung

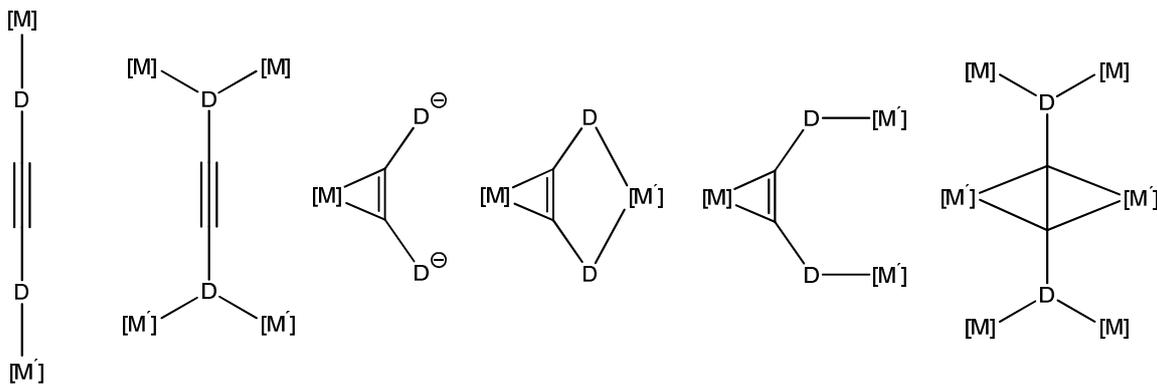
## 1.1 Koordinationsmöglichkeiten donorstabilisierter Alkine

Die Entwicklung neuer mehrkerniger Komplexverbindungen, in denen möglichst kleine Brückenliganden elektronische Kooperativität zwischen den verschiedenen Metallzentren aufrechterhalten, ist ein attraktives Forschungsthema der modernen Koordinationschemie. Dabei sind starke magnetische Wechselwirkungen, zum Beispiel bei der Entwicklung molekularer Magnete, oder aber lichtinduzierte Ladungstrennungsprozesse zwischen effektiv gekoppelten Metallzentren für die Photochemie von enormem Interesse. In diesem Zusammenhang stellen Alkine mit direkt gebundenen Donoratomen aufgrund ihrer mehrzähligen, ambidenten Natur und des ungesättigten Charakters interessante Brückenliganden dar (Abb. 1). Das Acetylendithiolat-Dianion  $A^{2-}$  besitzt insofern ein herausragendes koordinationschemisches Potenzial, da hier jedes Atom als Donorzentrum wirken kann.



**Abbildung 1:** Ausgewählte Beispiele donorsubstituierter Alkine.

Aus koordinationschemischer Sicht sind Alkine primär als *side-on*-Liganden interessant. Durch die beiden besetzten  $\pi$ -Orbitale können sie dabei sowohl als  $\sigma$ - als auch als  $\pi$ -Donoren gegenüber einem Metallzentrum fungieren. So kann die Dreifachbindung je nach geometrie- und symmetriebedingten Überlappungsmöglichkeiten der besetzten Alkinorbitale als Zwei-, Drei- oder Vierelektronendonator gegenüber unbesetzten Metallorbitalen wirken (Abb. 2).



D = O, S, PR, NR (D = anionisch) oder D = NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> (D = neutral)

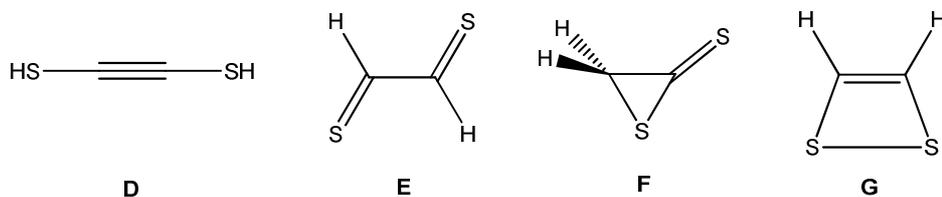
**Abbildung 2:** Koordinationsmöglichkeiten der Alkine mit Donorgruppen.

Darüber hinaus kann die Alkingruppe als Teil eines Brückenliganden infolge ihres ungesättigten Charakters äußerst effektive Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Metallzentren vermitteln. Dabei kann die Verknüpfung zum Metall entweder direkt über eine acetylidische Bindung oder aber über ein weiteres Donoratom (D= N, O, S, P), das an das Alkin gebunden ist, erfolgen. Die Metallzentren sind in solchen Komplexen elektronisch gekoppelt, so dass ein schneller Elektronentransfer zwischen M und M' möglich ist. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn zwei gleiche Übergangsmetalle einer Verbindung unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen, wobei man von gemischtvalenten Verbindungen oder Intervalenverbindungen spricht.

In Abbildung 2 sind alle denkbaren Koordinationsmodi Donor-substituierter Alkine zusammengestellt. Durch die ausschließliche Koordination an den Donoratomen wird die lineare Struktur der Alkingruppe beibehalten. Infolge einer side-on-Koordination der Dreifachbindung an einem Metallzentrum kommt es dagegen zur Abwinkelung der Donor-Substituenten (*bend back*). In diesem Modus ist entweder eine räumliche Annäherung der Metallatome, die am Donoratom gebunden sind, oder sogar eine chelatartige Koordination beider Donoratome ein und desselben Alkins an einem zweiten Metallzentrum möglich. Bei der Koordination solcher Alkine über die beiden  $\pi$ -Systeme und über die Donoratome, die theoretisch jeweils zwei Metallionen koordinieren können, wären im Extremfall bis zu sechs verbrückte Metall-Zentren möglich.

Die Koordinationschemie des Acetylendithiolats wurde trotz des vielversprechenden Potenzials bis zum Jahr 2005 nicht untersucht. Dies ist vermutlich dem schwierigen präparativen Weg zur Isolierung des intrinsisch instabilen freien Acetylendithiol-Liganden geschuldet. In theoretischen Untersuchungen des Moleküls mit der

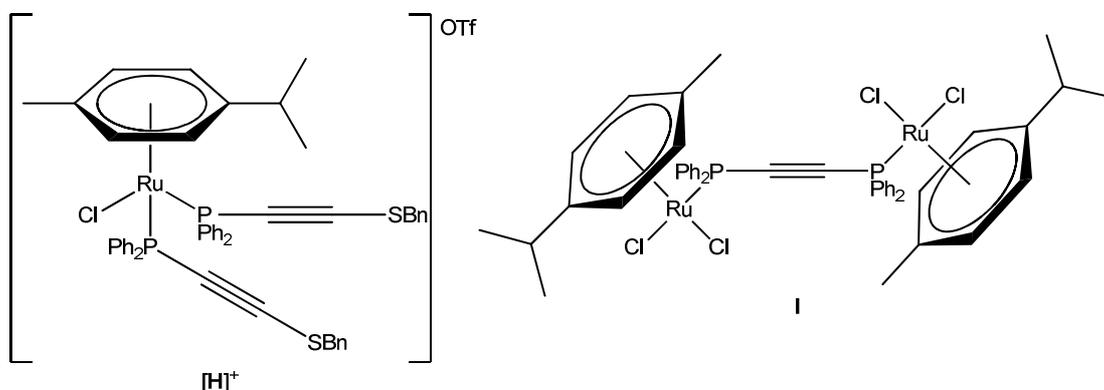
Summenformel  $C_2S_2H_2$  (Abb. 3) wurde festgestellt, dass das für die Koordination gewünschte Isomer **D** deutlich instabiler ist als die Isomere **E-G**.<sup>1</sup>



**Abbildung 3:** Konstitutionsisomere des Acetylendithiols.

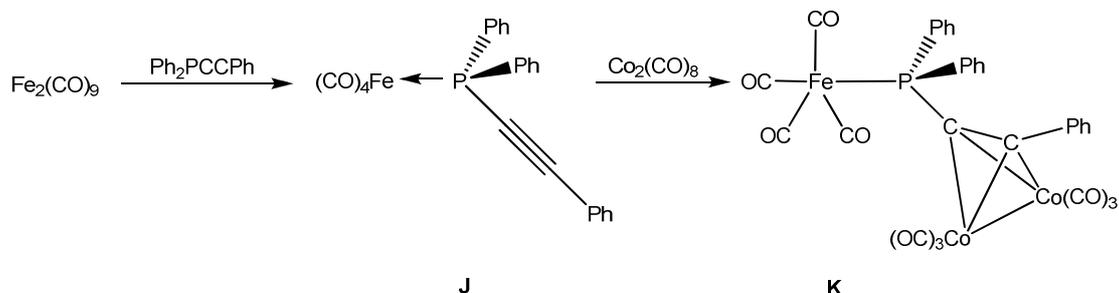
## 1.2 Stand der Forschung zur Komplexchemie donorsubstituierter Alkine

Die Anzahl der Publikationen über Komplexe donorsubstituierter Alkine variiert in Abhängigkeit von der Art der Substituenten an der Dreifachbindung und der Koordinationsart. Die Koordinationschemie von Alkinen mit Diphenylphosphanyl-Substitution ist am weitgehendsten untersucht worden. Es hat sich herausgestellt, dass die Koordination dieser Liganden aufgrund einer hohen Affinität zu Metallen überwiegend an der Phosphan-Donorgruppe erfolgt, während Komplexe mit Alkinkoordination eher selten gefunden wurden. Der Arbeitsgruppe von *Fornies* gelang die Synthese des Ru-Komplexes **[H]<sup>+</sup>** (Abb. 4) mit zwei phosphorsubstituierten Alkinen am Metall.<sup>2</sup> Zu ähnlichen Ergebnissen kamen *Ros et al.* bei der Umsetzung eines geeigneten Ru-Precursors mit Bis(diphenylphosphanyl)acetylen.<sup>3</sup> Auf diese Weise konnte der zweikernige alkinverbrückte Komplex **I** synthetisiert werden, wobei die Koordination erneut über die beiden Phosphan-Einheiten erfolgt.



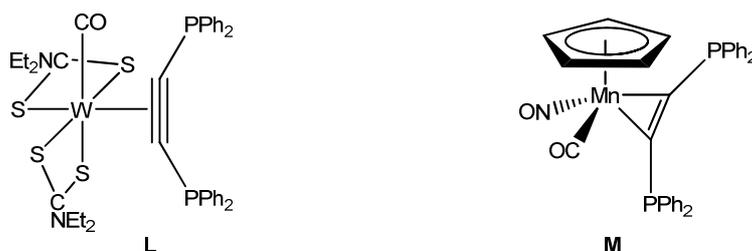
**Abbildung 4:** Beispiele der P-substituierter-Alkin-Komplexe nach *Ros* und *Fornies*.

Um die Koordination eines phosphorsubstituierten Alkins über die Dreifachbindung zu erzwingen, haben *Mays et al.* zuerst  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  mit dem Ligand  $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$  zum Phosphankomplex **J** umgesetzt (Abb. 5).<sup>4</sup> Nach der anschließenden Reaktion mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  konnte ein bimetallischer Komplex **K** mit zusätzlicher *side-on*-Koordination an der Dreifachbindung isoliert werden.



**Abbildung 5:** Synthese des mehrkernigen Komplexes **K** nach *Mays*.

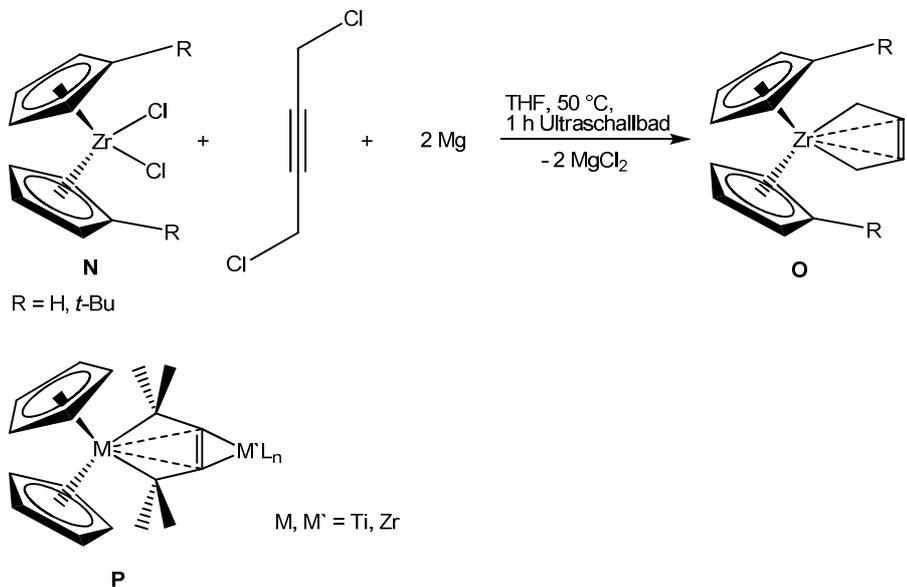
Es gibt nur äußerst wenige Berichte über Phosphinoalkin-Komplexe, bei denen eine *side-on* Alkin-Koordination bei freier d.h. nicht metallgebundener Phosphino-Einheit an ein Metallzentrum erfolgt. So konnten die Gruppen von *King* den Mangan-Komplex **M** und von *Went* den Wolfram-Komplex **L** synthetisieren (Abb. 6).<sup>5,6</sup> Dabei gelang mit der Verbindung **L** erstmals die Darstellung dinuklearer Komplexe, in denen beide P-Atome chelatartig an eine  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheit ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) koordinieren.



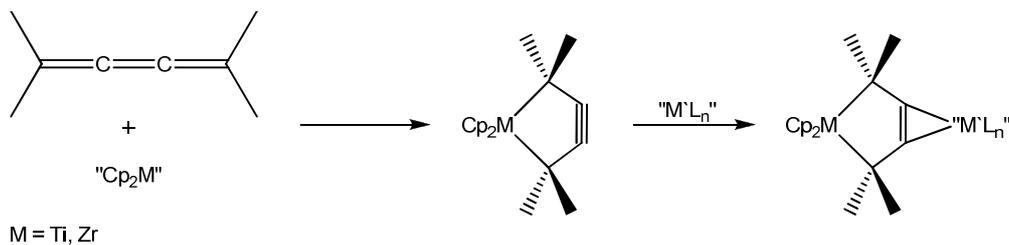
**Abbildung 6:** Seltene Beispiele Phosphinoalkin-Komplexe mit Koordination über die Dreifachbindung.

Die Gruppen von *Rosenthal* und *Suzuki* berichten in ihren Arbeiten über ungewöhnliche zweikernige Metallacyclopentene **O** bzw. **P** (Schema 1 und 2) mit terminalen Methylengruppen an der Dreifachbindung.<sup>7,8</sup> Betrachtet man die direkt metallgebundenen C-Atome als anionische Methylengruppen, so fallen diese Verbindungen in die Kategorie der Komplexe mit donorsubstituierten Alkinliganden. Der Komplex **O** konnte nach der Reduktion von Zirconocendichlorid **N** mit Magnesium in Gegenwart des Alkins  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$  isoliert werden, während **O** aus dem

entsprechenden Allen zugänglich ist. Die bemerkenswerte Stabilität dieser gespannten Cyclopentine lässt sich mit einer sekundären Wechselwirkung der Dreifachbindung mit dem Metallzentrum begründen.

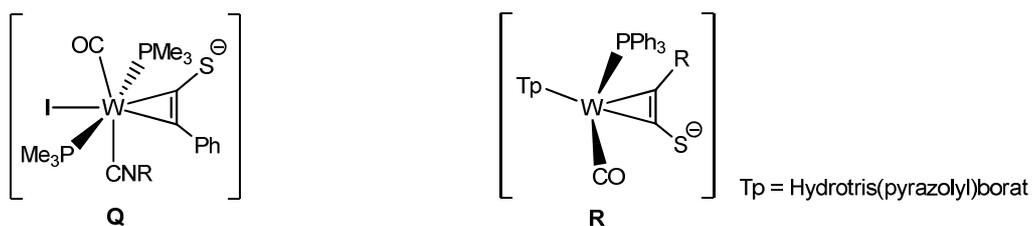


**Schema 1:** Synthetisierte Komplexe nach *Rosenthal* und *Suzuki*.



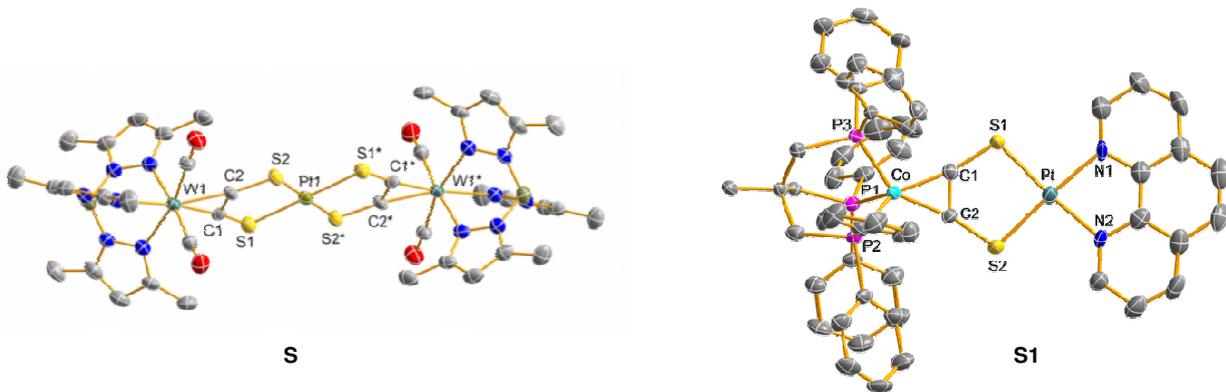
**Schema 2:** Alternative Synthese von **P**.

Die Komplexchemie schwefelsubstituierter Alkine ist vor allem durch den Arbeitskreis *Seidel* systematisch entwickelt worden. Die wenigen literaturbekannten Beispiele für  $\eta^2\text{-C,C'}$ -Alkinkomplexe beschränkten sich auf Acetylenkomplexe mit nur einem terminalen Schwefelatom in 1-Position. Über die Verbindungen **Q** und **R** berichteten bereits *Mayr et al.* und *Hill et al.* in den 90-er Jahren.<sup>9,10</sup> Dabei wurde das  $\eta^2\text{-C,C'}$ -gebundene Alkin durch eine C-C-Verknüpfung zwischen einem Carbin- und einem CS-Liganden im Komplex erzeugt.



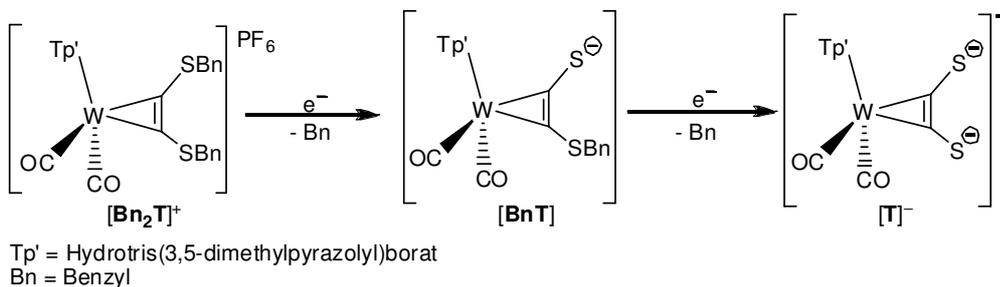
**Abbildung 7:** Einige Beispiele schwefelsubstituierter  $\eta^2\text{-C,C'}$ -Alkinkomplexe von *Mayr et al.* und *Hill et al.*

Der Kern bisheriger Forschung im Arbeitskreis *Seidel* liegt in der Entwicklung einer Koordinationschemie mit dem Acetylendithiolat-Liganden.<sup>11,12</sup> Der eigentlich linear aufgebaute Ligand liegt infolge der side-on-Koordination an der Dreifachbindung gewinkelt vor, sodass die beiden Schwefelatome chelatartig andere Metalle binden können (Abb. 8). Bei dem Komplex **S** sind beispielsweise drei Metalle über Acetylendithiolat-Einheiten miteinander verbunden.



**Abbildung 8:** Ausgewählte Beispiele von *Seidel et al.* synthetisierten mehrkernigen Acetylendithiolat-Komplexe.

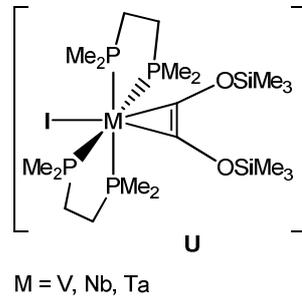
Da das freie Acetylen-Dithiol intrinsisch instabil ist, wird dieser Baustein am Metallzentrum erzeugt. Dafür werden zuerst Alkine synthetisiert, die mit Thiol-Schutzgruppen ausgestattet sind, welche nach der Koordination der Metalle an der Dreifachbindung sukzessiv abgespalten werden. Eine typische Schwefelschutzgruppe, die *Seidel et al.* verwenden, ist die Benzylschutzgruppe. Diese werden reduktiv, üblicherweise mit Kaliumgraphit, schrittweise abgespalten (Schema 3).<sup>13</sup>



**Schema 3:** Syntheseroute zur Darstellung der Acetylendithiolat-Komplexe nach *Seidel*.

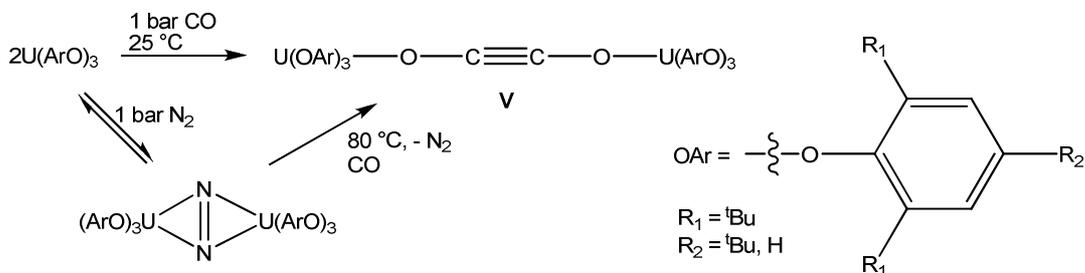
Komplexe mit Alkinliganden, die über Donoratome aus der zweiten Periode wie etwa  $\text{ROC}\equiv\text{COR}$  bzw.  $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{CNR}_2$  verfügen, können durch eine C-C-Kupplung direkt am Komplex synthetisiert werden. Der Arbeitsgruppe von *Lippard* ist es so gelungen, Alkin Komplexe des Typs **U** mit Bis(trimethylsiloxy)acetylen durch die Umsetzung von

elektronenreichen M(I)-Dicarbonyl-Komplexen (M = V, Nb, Ta) mit Trimethylsilylhalogeniden zu isolieren (Abb. 9).<sup>14</sup> Über dinuklearen Verbindungen, in denen an die Sauerstoffatome weitere Metallionen binden, ist für dieses System nicht berichtet worden.



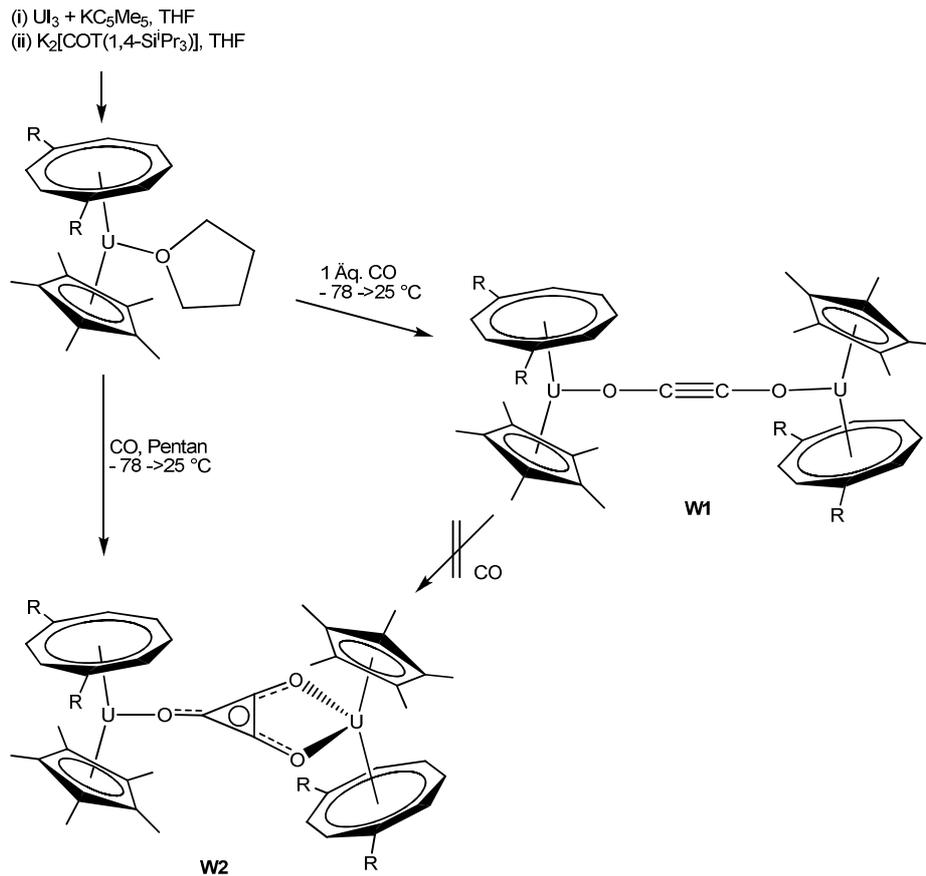
**Abbildung 9:** Alkinkomplexe mit Bis(trimethylsilyloxy)acetylen nach *Lippard*.

Aktuelle Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe von *Arnold* beinhalten einen zweikernigen Urankomplex **V**, in dem die Metallzentren im Gegensatz zu **U** über die Sauerstoff-Donorgruppen miteinander verknüpft sind.<sup>15</sup> In dieser Verbindung liegt nun eine lineare Verknüpfung ohne Koordination an der Dreifachbindung vor. Dabei gelingt die Synthese direkt durch die Umsetzung von  $U(\text{ArO})_3$ -Precursors mit Kohlenstoffmonoxid oder über den Zwischenschritt eines  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2$ -Komplexes unter C-C-Kupplungsreaktion-



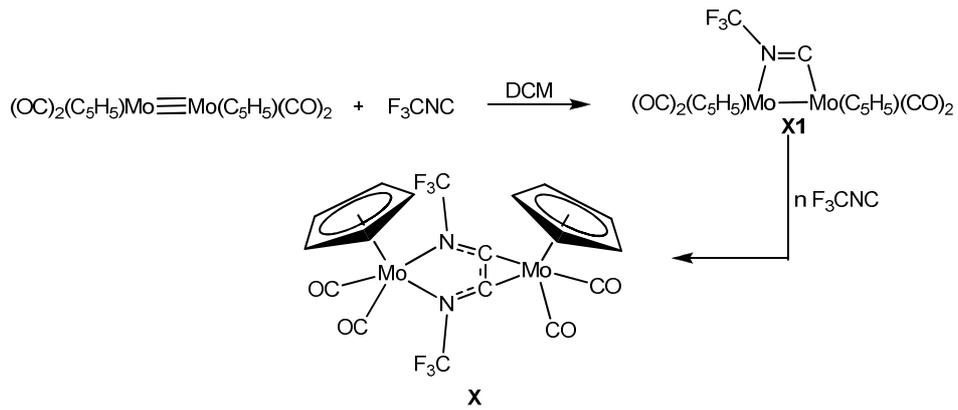
**Schema 4:** Darstellung von **V** nach *Arnold*.

Über ähnliche Ergebnisse berichteten *Cloke and Green et al.* Ausgehend von U(III)iodid wurde zuerst ein gewinkelter Sandwich-Komplex mit koordiniertem THF als potenzieller Abgangsgruppe synthetisiert (Schema 5).<sup>16</sup> Nach der anschließenden Reaktion mit Kohlenmonoxid konnte unter C-C-Bindungsknüpfung der zweikernige Uran-Komplex **W1** isoliert werden, bei dem die Metallzentren über eine  $\{\text{OC}\equiv\text{CO}\}$ -Einheit miteinander verknüpft sind. Bemerkenswert ist auch die Synthese des zweikernigen Komplexes **W2** mit einem Cyclopropenyl-Ring, wobei die schrittweise Synthese aus dem Urankomplex **W1** nicht möglich ist.



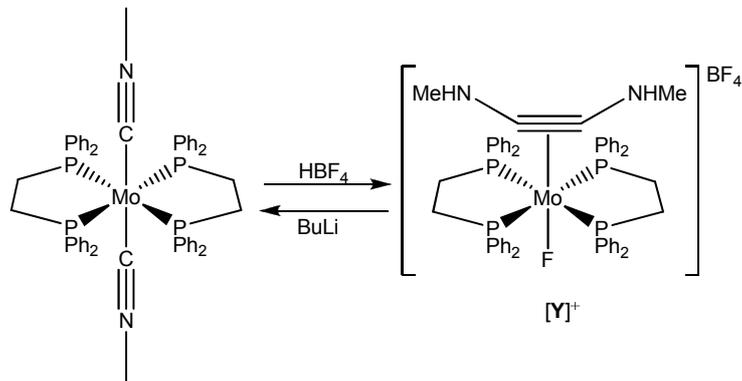
**Schema 5:** Darstellung der Uran-Komplexe **W1** und **W2** nach Green.

Zu interessanten Ergebnissen in der Komplexchemie von stickstoffsubstituierten Acetylenen kam die Gruppe von *Lentz*, der die Isolierung des zweikernigen Molybdän-Komplexes **X** gelang.<sup>17</sup> Bei der Reaktion von  $[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CO)_2]_2$  mit einem Äquivalent Trifluormethylisocyanid konnte **X1** erhalten werden, bei dem ein  $\eta^2$ -gebundener  $CF_3NC$ -Ligand als Vierelektronen-Donor fungiert. Wird Trifluormethylisocyanid im Überschuss eingesetzt, so konnte **X** isoliert werden, wobei der Alkin-Ligand mit Stickstoff-Donorgruppen erneut unter C-C-Kopplung zweier  $CF_3NC$ -Liganden resultiert. Der entstandene Brückenligand im Komplex **X** lässt sich formal als neutrales Ethylendiimin oder aber als dianionisches Acetylendiimid auffassen.



**Schema 6:** Darstellung des Molybdän-Komplexes **X** nach *Lentz*.

Nach *Filippou* und *Pombeiro* lassen sich aus Komplexen mit Isocyanid-Liganden unter bestimmten Protonierungs- bzw. Alkylierungsbedingungen Bis(dialkylamino)acetylen-Komplexe  $[Y]^+$  synthetisieren.<sup>18,19</sup>



**Schema 7:** Darstellung der Bis(dialkylamino)acetylen-Komplexe nach *Filippou* und *Pombeiro*.

Es konnte an einigen Beispielen gezeigt werden, dass durch Zugabe starker Basen die Reaktion auch reversibel abläuft, sodass aus den Alkinkomplexen unter C-C-Bindungsspaltung erneut zwei Isocyanid-Liganden resultieren. Dieses Verhalten verhindert allerdings den systematischen Aufbau von dinuklearen Komplexen vom Typ **X** durch Deprotonierung von  $[Y]^+$  und Koordination weiterer Metalle an den resultierenden Amidgruppen. Das ist ein wesentlicher Unterschied zum Acetylendithiolat-Komplex  $[T]^-$  mit anionischen Thiolatgruppen (Schema 3), welcher sich mit weiteren Metallen zu dinuklearen Komplexen umsetzen lässt, ohne dass eine Spaltung der zentralen C-C-Bindung in zwei CS-Liganden beobachtet wird. Die Frage nach dieser bisher unbekanntem Spaltung des Acetylendithiolats in zwei CS-Liganden bildet einen Ansatzpunkt für die vorliegende Arbeit.

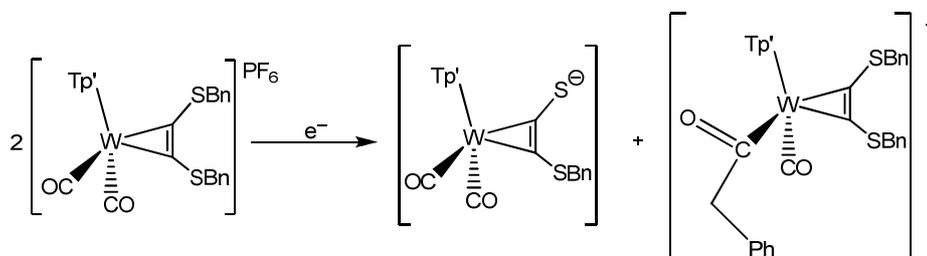
### 1.3 Motivation und Zielsetzungen

Im Rahmen der Forschung des Arbeitskreises *Seidel* konnte eine Synthesestrategie zur indirekten Herstellung des Acetylendithiolats im Komplex und zum Aufbau polynuklearer Komplexe mit Acetylendithiolat-Bausteinen entwickelt werden.

Auf dieser Basis hat die vorliegende Arbeit weiterführende Untersuchungen zur Koordinationschemie von Alkin-Liganden mit Schwefel-Donorgruppen zum Inhalt. Dabei sind in drei verschiedenen Richtungen neue Aspekte verfolgt worden. Diese einzelnen Themenfelder sind

- (i) die Verbesserung der Schutzgruppentechnik bei der Synthese von Acetylendithiolat-Komplexen insbesondere im Hinblick auf solvolytisch entfernbare Thiol-Schutzgruppen
- (ii) die Mischung verschiedener Donoren am Alkin und hier vorzugsweise von neutralem Phosphan und anionischem Thiolat-Donor
- (iii) die Entwicklung von Systemen, die eine Spaltung von Alkinkomplexen des Acetylendithiolats in zwei CS-Liganden erlauben.

*Verbesserung der Schutzgruppentechnik.* Der Schwerpunkt dieser Dissertation ist darauf gerichtet, eine neue Syntheseroute zur Darstellung zweikerniger Wolfram-Acetylendithiolat-Komplexe zu entwickeln. Dabei sollte zu den bisher routinemäßig verwendeten Benzylschutzgruppen eine Alternative ausgearbeitet werden, da deren reduktive Entfernung nur unter drastischen Reaktionsbedingungen möglich ist. Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass durch den Angriff der schon abgespaltenen Benzylradikale unerwünschte Nebenprodukte wie Acylverbindungen (Schema 8) gebildet werden.<sup>20</sup>

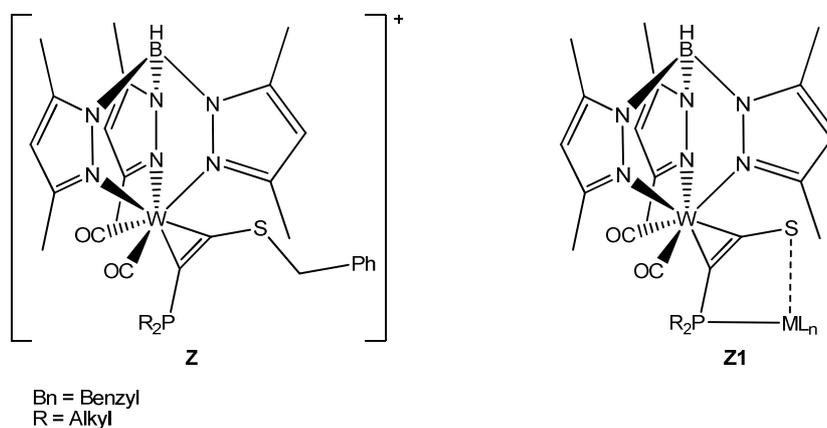


Tp' = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat  
Bn = Benzyl

**Schema 8:** Problem bei der reduktiven Abspaltung der Benzylschutzgruppe.

Alternative Schutzgruppen, die unter möglichst milden Bedingungen entfernbar sind, sollten nicht nur die bislang niedrigen Ausbeuten verbessern, sondern auch neue Alkinkomplexe des Acetylendithiolats mit moderat stabilen Metall-Kohlenstoffbindungen zugänglich machen. Eine interessante, aber für Thiole wenig etablierte, durch Fluoridionen entfernbare Schutzgruppe stellt die Trimethylsilylethyl-Gruppe dar.<sup>21</sup> In den Arbeiten von *Meel* wurde diese Schutzgruppe im  $d^8$ -Alkinkomplex des Typs [(triphos)Co(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SC≡CSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)]<sup>+</sup> (triphos: 1, 1, 1-Diphenylphosphanylmethylethan) bereits erfolgreich eingesetzt.<sup>22</sup> Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen, dieses Konzept auch bei  $d^4$ -Systemen umzusetzen, die aufgrund der höheren Stabilität deutlich vielseitiger einsetzbar sind.

*Alkine mit verschiedenen Donoren.* Bei der Entwicklung neuer Alkinliganden mit verschiedenen Donoren soll vorrangig untersucht werden, welche der zahlreichen Koordinationsmöglichkeiten in Metall-Komplexen realisiert werden. Das Hauptaugenmerk soll auf der Untersuchung der Reaktion des Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetyls mit  $d^4$ -Metall-Komplexen des Wolframs liegen. Es soll zweifelsfrei nachgewiesen werden, ob die Koordination über die Dreifachbindung mit freier Phosphan-Gruppe am Alkin möglich ist, oder aber auf welchem Wege es gelingt, eine Koordination über die Dreifachbindung zu erzwingen.

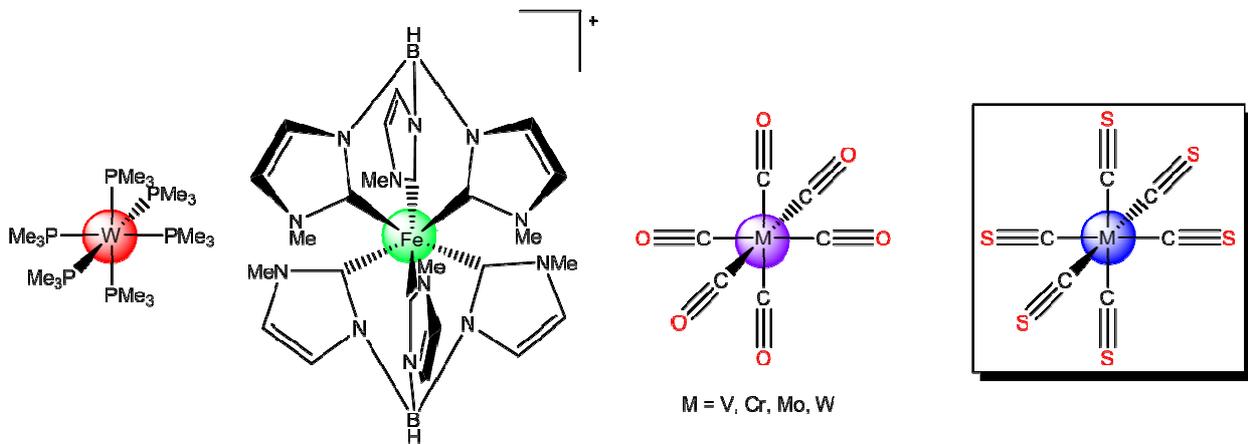


**Abbildung 10:** Gewünschte Koordination des gemischtsubstituierten Alkin-Komplexes **[Z]<sup>+</sup>** als Grundlage für die Entwicklung der mehrkernigen Komplexe **Z1**.

Letztendliches Ziel dieser Untersuchungen ist es, Alkinkomplexe mit freier Phosphangruppe und terminalem Schwefel zu erzeugen, die sich wiederum in der Synthese mehrkerniger Komplexe vom Typ **Z1** einsetzen lassen. In solchen Komplexen ist das Phosphin stabil an das Metallzentrum M gebunden, während die Schwefelkoordination eher labil ist und als „pendant arm“ in Katalyseprozessen wirksam sein könnte. Darüber hinaus zählen die Alkinkomplexe aufgrund ihrer Redoxaktivität

gegenüber den Zentralmetallen als funktionale Liganden, die mehrkernige Komplexe vom Typ **Z1** zu äußerst attraktiven Verbindungen für die Katalysatorentwicklung machen.

*Erzeugung von Thiocarbonylkomplexen.* Homoleptischen Übergangsmetall-Carbonylkomplexe spielen in der metallorganischen Chemie insbesondere als Ausgangsstoffe für Metallcarbonylverbindungen eine große Rolle. Mit vielen CO-analogen  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorliganden wie NO, CN, Isocyanid oder Carbenen sind die entsprechenden homoleptischen Komplexe ebenfalls bekannt (Abb. 11).

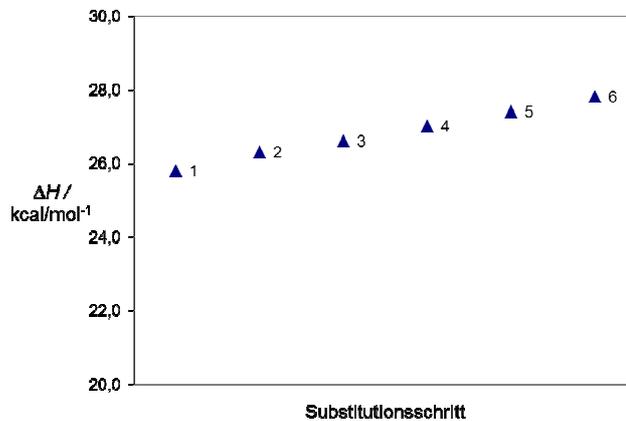
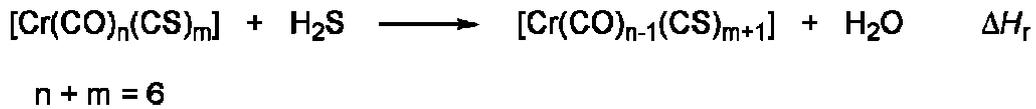


**Abbildung 11:** Ausgewählte literaturbekannte Beispiele homoleptischer Komplexe.<sup>23,24</sup>

Dies gilt allerdings nicht für Thiocarbonylliganden, den schwereren Homologen des CO. Selbst Komplexe, bei denen mehr als ein Thiocarbonylligand vorkommt, sind sehr selten.<sup>25</sup> Diese Tatsache ist verwunderlich, da theoretische und spektroskopische Befunde zeigen, dass CS ein besserer  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorligand ist als CO.<sup>26</sup> So sind beispielsweise die M-CS-Bindungen immer kürzer als entsprechende M-CO-Bindungen. Dieses wird darüber hinaus durch das Ergebnis von Bestrahlungsexperimenten mit gemischten Carbonyl-Thiocarbonyl-Komplexen gestützt.<sup>27</sup>

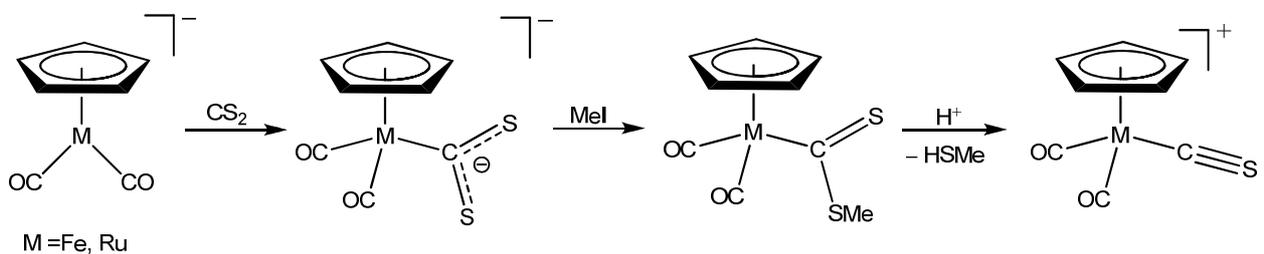
Damit stellt sich auch die Frage nach der mutmaßlichen Stabilität homoleptischer CS-Komplexe. Berechnungen an einem Modellsystem (Abb. 12) zeigen, dass der hypothetische Austausch von CO gegen CS durch Reaktion mit H<sub>2</sub>S zu H<sub>2</sub>O deutlich endotherm ist. Beim sukzessiven Austausch der CO-Liganden des Komplexes [Cr(CO)<sub>n</sub>(CS)<sub>m</sub>] gegen CS-Liganden erhöht sich die berechnete Reaktionsenthalpie schrittweise. Setzt man allerdings die Summe der Reaktionsenthalpien aller Austauschschritte (161 kcal/mol) mit der experimentell bestimmten Bildungsenthalpie

des  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  ( $-257 \text{ kcal/mol}$ ) in Beziehung, ergibt sich für  $[\text{Cr}(\text{CS})_6]$  immerhin eine thermodynamische Stabilität von  $-96 \text{ kcal/mol}$ .



**Abbildung 12:** Stabilitätsverlauf des Komplexes  $[\text{Cr}(\text{CO})_{n-1}(\text{CS})_{m+1}]$  bei sukzessivem Austausch von CO- gegen CS-Liganden.

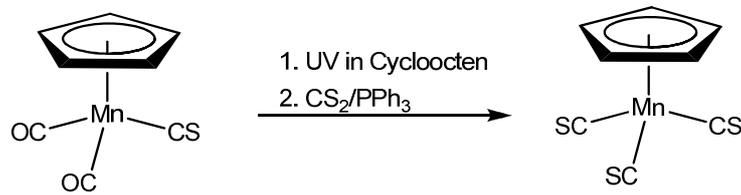
Da CS als Molekül bei Raumtemperatur instabil ist,<sup>28</sup> werden Thiocarbonylkomplexe normalerweise indirekt erhalten, wobei der CS-Ligand erst in einer Koordinationssphäre eines Komplexes erzeugt wird. Eine typische Vorgehensweise ist an einem Literaturbeispiel in dem Schema 9 verdeutlicht.<sup>29</sup> An einem anionischen Eisen oder Ruthenium-Carbonyl-Komplex wird zunächst Kohlenstoffdisulfid koordiniert, das anschließend mit Methyljodid methyliert wird. Nach Protonierung wird ein Thiol abgespalten unter Bildung einer Thiocarbonyl-Einheit. Diese Methode erweist sich als ungeeignet zur fortgesetzten Wiederholung und damit zur Darstellung von homoleptischen CS-Komplexen.



**Schema 9:** Klassische Synthese der Komplexe mit einem CS-Liganden.

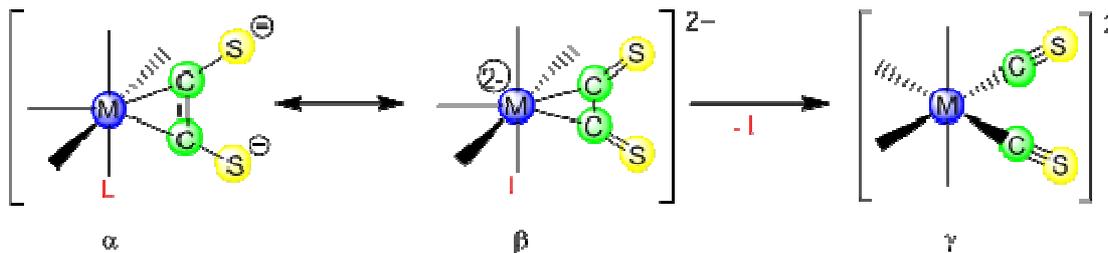
Die wenigen publizierten Beispiele für mononukleare Polythiocarbonyl-Komplexe sind sehr selten.<sup>30</sup> Diese wurden durch den sukzessiven Ersatz von CO gegen CS synthetisiert, da der Ersatz von CO durch CS, das als stärkerer  $\pi$ -Akzeptor gilt, die

anderen CO-Liganden labilisiert. Die wiederholte UV-Bestrahlung von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})]$  in Gegenwart von Cycloocten und anschließender Umsetzung mit  $\text{CS}_2/\text{PPh}_3$  führt zu dem Trithiocarbonyl-Komplex (Schema 10).



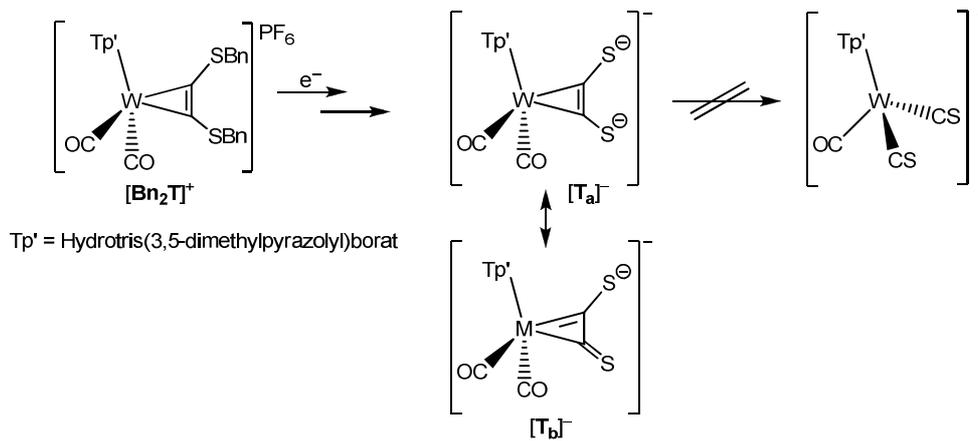
**Schema 10:** Darstellung eines mononuklearen Polythiocarbonyl-Komplexes.

Das Problem bei solchen Reaktionen sind die geringen Ausbeuten des gewünschten Produkts. Die Schwierigkeiten der Synthese sind auf viele Koordinationsmöglichkeiten des  $\text{CS}$ - und des  $\text{CS}_2$ -Liganden und deren leichte Verknüpfung zurückzuführen. Auch Umsetzungen von *in-situ* hergestelltem  $\text{CS}$  bei 10 K mit  $\ddot{\text{U}}$ M-Ausgangsverbindungen waren bisher kaum erfolgreich.<sup>31</sup>



**Schema 11:** Postulierte C-C-Spaltung nach einem Ladungstransfer.

Es ist offensichtlich, dass bei Acetylendithiolat-Komplexen wie  $\alpha$  schon zwei  $\text{CS}$ -Liganden am Komplex vorgeprägt sind. Um daraus zwei Thiocarbonylliganden zu erhalten, muss die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gespalten werden. Dafür müssen die zwei Elektronen der formal anionischen terminalen Schwefelatome auf das Metallzentrum übertragen werden, da die  $\text{CS}$ -Liganden neutral sind. Im Schema 11 wird das als Resonanzstruktur  $\beta$  angedeutet. Die notwendige Übertragung von zwei Elektronen auf das Metallzentrum erfordert wiederum die Dissoziation eines Liganden, damit weiterhin ein stabiler 18-Valenzelektronen-Komplex erhalten bleibt. Die gewünschte Umwandlung sollte damit gefördert werden, wenn einer der Liganden als Abgangsgruppe fungiert (L). Prinzipiell gilt es zu untersuchen, welches Metall, welche Oxidationsstufe und welche labilen Co-Liganden für die Reaktion notwendig sind.



**Schema 12:** Synthese des Bis(thiocarbonyl)-Komplexes.

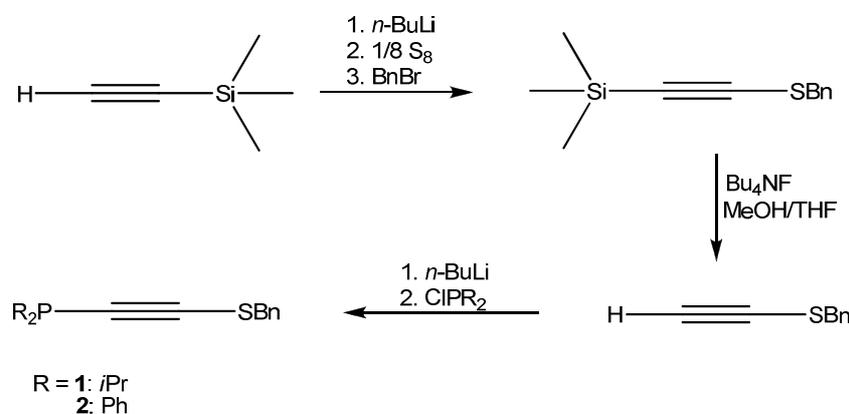
Die strukturellen und spektroskopischen (insbesondere  $^{13}\text{C}$ -NMR) Untersuchungen des Acetylendithiolat-Komplexes  $[\text{T}]^-$  haben ergeben, dass die Resonanzform  $[\text{T}_b]^-$  den größeren Beitrag zur elektronischen Struktur leistet.<sup>32</sup> Damit ist bereits eine Ladung weitgehend auf dem Metallzentrum lokalisiert. Beim 18-Valenzelektronen-Komplex  $[\text{T}]^-$  mit zwei CO-Coliganden wird jedoch keine Spaltung der Acetylendithiolats in zwei Thiocarbonyleinheiten beobachtet. Die notwendige Übertragung von 2 Elektronen auf das Metallzentrum erfordert die Dissoziation eines Liganden. Diese verläuft im Falle von CO umso schwerer, je höher die Ladungsdichte am Metall ist. Um die gewünschte Umwandlung zu fördern, muss einer der Liganden im Gegensatz zu CO einen  $\pi$ -Donor Charakter aufweisen (zum Beispiel Halogenide, Trifluormethansulfonate oder Tosylate). Diese sind umso labiler gebunden, je höher die Ladungsdichte am Metall ist. Dahingehende Untersuchungen bilden den dritten Themenkomplex der vorliegenden Arbeit.

## 2. Ergebnisse und Diskussionen

### 2.1 Das Koordinationsverhalten von Phosphanylalkinen am W(II)-Komplexbaustein $[\text{Tp}^* \text{W}(\text{CO})_n]^+$

#### 2.1.1 Synthese $\text{R}_2\text{P}$ -, $\text{RS}$ -gemischtsubstituierter Alkine

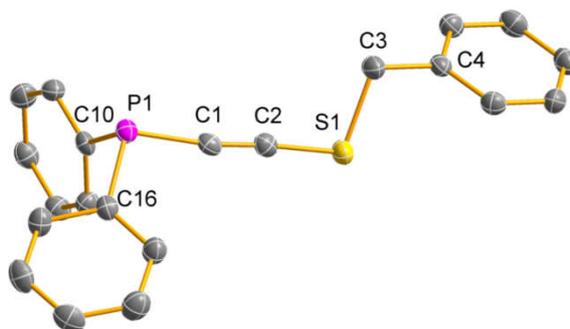
Die Synthese  $\text{R}_2\text{P}$ -,  $\text{RS}$ -gemischtsubstituierter Alkine erfolgt nach der im Arbeitskreis gebräuchlichen Methode zur Darstellung von donorsubstituierten Acetylenen.<sup>33,34</sup> Ausgehend aus dem kommerziell erhältlichen Trimethylsilylacetylen wird durch Deprotonierung, Umsetzung mit elementarem Schwefel und darauffolgender Alkylierung eine benzylgeschützte Schwefeldonorgruppe eingeführt (Schema 1.1). Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe erfolgt durch Zugabe katalytischer Menge an Fluorid-Ionen in Gegenwart von Methanol. Nach der erneuten Deprotonierung und Reaktion mit Chlordialkylphosphan werden die Liganden **1** und **2** erhalten.<sup>35</sup>



**Schema 1.1:** Synthese der P, S – gemischtsubstituierter Alkine.

Bei dem deutlich stabileren Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen **2** handelt es sich um einen weißen kristallinen Feststoff, der erstaunlicherweise einige Minuten an der Luft stabil bleibt, während **1** als gelbes Öl isoliert wird. Infolge der höheren Elektronendichte der Di(isopropylphosphanyl)-Gruppe ist das Phosphorzentrum wesentlich reaktiver, sodass eine analysenreine Probe erst nach einer säulenchromatographischen Reinigung unter Argon erhalten werden konnte. Die analytischen Daten der synthetisierten Alkin-Liganden **1** und **2** konnten im Laufe der Promotionsarbeit komplettiert, die Reaktionsbedingungen optimiert und die Reinheit verbessert werden.

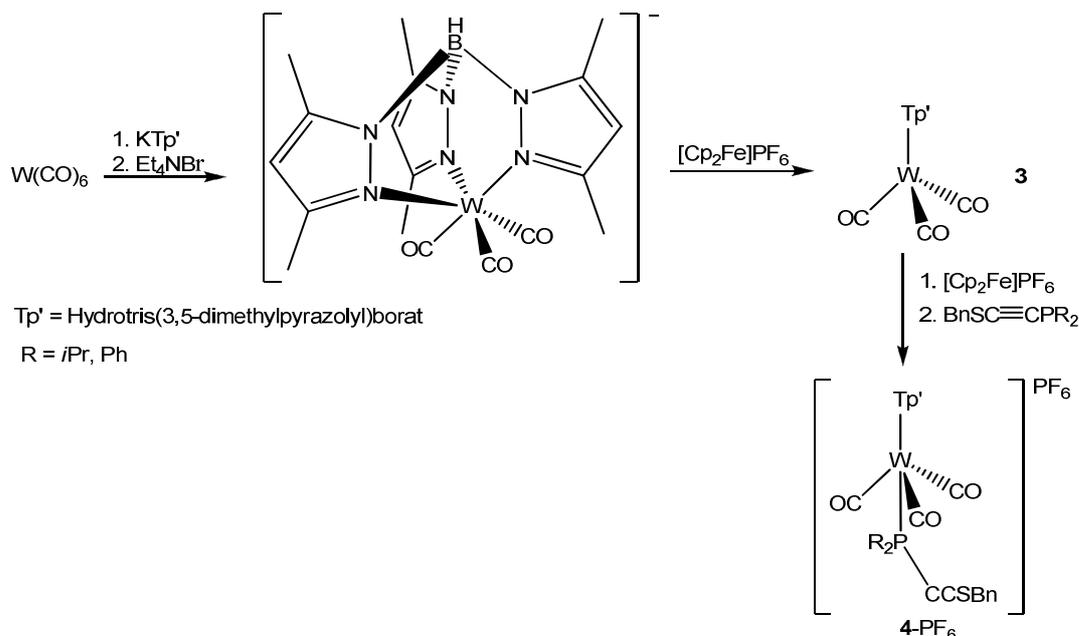
Das Mischungsverhältnis von Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungen wurde solange variiert, bis farblose Einkristalle der Verbindung **2** gezüchtet werden konnten, die für die Röntgen-Strukturanalyse geeignet waren (Abb. 1.1). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1$ . In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten vorhanden. Der Abstand zwischen den Alkinkohlenstoffatomen C1-C2 liegt im erwarteten Bereich für eine C≡C-Dreifachbindung und beträgt 1.200 Å. Die Winkel P1-C1-C2 und C1-C2-S2 betragen 171.5° bzw. 174,8° und weichen damit um 8.5° bzw. 5.2° von der idealen linearen Struktur für sp-hybridisierte Kohlenstoffatome ab. Auffällig ist der relativ große Abstand zwischen dem Schwefelatom S1 und dem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom C3, der sich um etwa 0.15 Å von der C2-S1 Bindungslänge zum sp-hybridisierten Kohlenstoffatom unterscheidet.



**Abbildung 1.1:** Molekülstruktur von Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen **2**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C10-P1: 1.8411(19); C16-P1: 1.8281(18); P1-C1: 1.764(2); C1-C2: 1.200(2), C2-S1: 1.684(2); S1-C3: 1.835(2); C3-C4: 1.506(3); C10-P1-C16: 102.00(9); C16-P1-C1: 101.95(8); P1-C1-C2: 171.55(17); C1-C2-S1: 174.84(17); C2-S1-C3: 101.81(9); S1-C3-C4: 107.72(13).

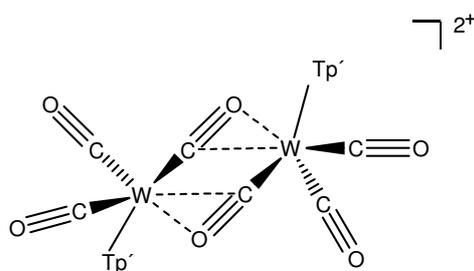
### 2.1.2 Koordination R<sub>2</sub>P-, BnS-gemischt-substituierter Alkine an W(II)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, koordinieren die phosphansubstituierten Alkine mehrheitlich über das Phosphoratom an die Übergangsmetalle. Da d<sup>4</sup>-Systeme sehr stabile Alkinkomplexe bilden, erschienen Untersuchungen mit dem W(II)-Komplexbaustein [Tp'W(CO)<sub>2</sub>(L)]<sup>+</sup> und **2** als vielversprechend für die Synthese eines Alkinkomplexes mit terminaler Phosphangruppe.



**Schema 1.2 :** Syntheseroute zur Darstellung von **4-PF<sub>6</sub>**.

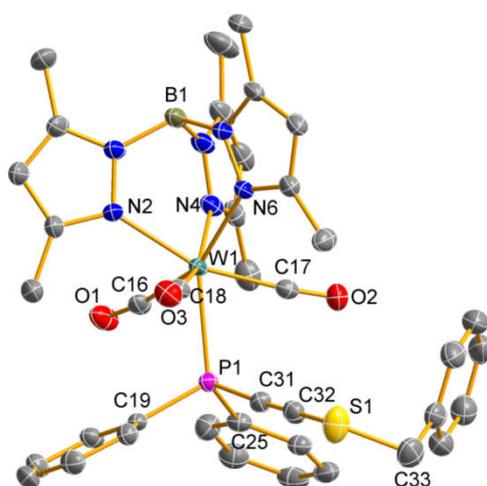
In Anlehnung an die Arbeiten von *Trofimenko*<sup>36</sup> und *Templeton*<sup>37</sup> wurde ausgehend von Wolframhexacarbonyl zuerst der Neutralkomplex **3** synthetisiert (Schema 1.2). Die anschließende Oxidation von **3** mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorosphat führte zu einer dunkelgrünen, luftempfindlichen Lösung, die eine 16-Valenzelektronen-Spezies enthält. In Abb. 1.2 ist die von *Templeton* postulierte Struktur dieser Spezies dargestellt.



**Abbildung 1.2:** 16-Valenzelektronen-Spezies nach *Templeton*.

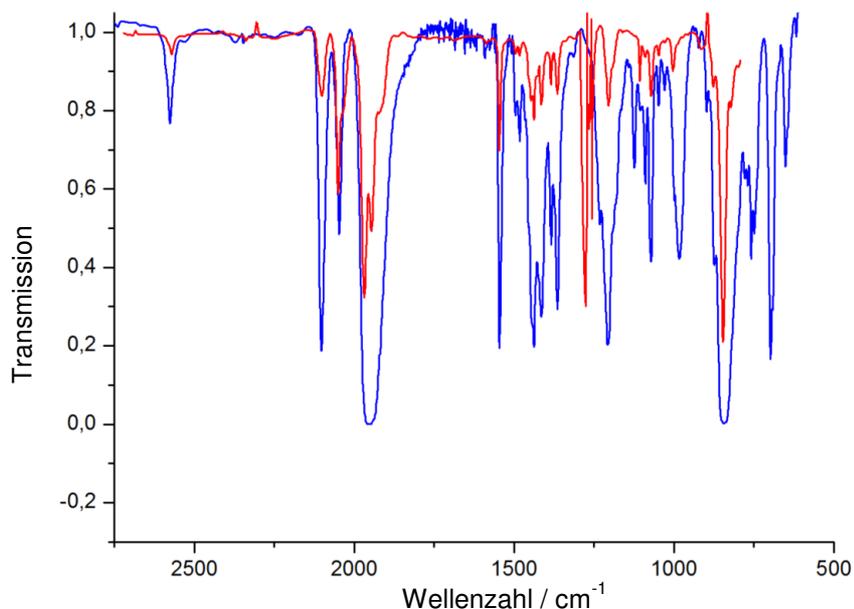
Die darauf folgende Reaktion mit einem Äquivalent **2** war von einer Farbveränderung von grün nach gelb-braun begleitet. Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung des Produktes mit Diethylether konnte der Komplex **4-PF<sub>6</sub>** in Form oranger Kristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4-PF<sub>6</sub>** ist in Abb. 1.3 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Alkynylphosphan **2** ist über das Phosphoratom und nicht über die Dreifachbindung an das Wolframatom gebunden. Letzteres ist annähernd oktaedrisch von den Stickstoffatomen der Pyrazolyllinge und drei Carbonylliganden umgeben. Die C-W-N-

Winkel der trans-ständigen Liganden liegen jedoch im Bereich zwischen  $155^\circ$  und  $160^\circ$  und weichen von den idealen Werten von  $180^\circ$  für ein perfektes Oktaeder um  $20^\circ$ - $25^\circ$  ab. Durch diese Öffnung einer Dreiecksfläche des Oktaeders kann das Phosphoratom zwischen den drei Carbonylliganden als siebter Ligand an das Metallzentrum koordinieren. Der W1-P1-Abstand ist vergleichbar mit den Phosphankomplexen von Templeton<sup>38</sup> und beträgt  $2.52 \text{ \AA}$ . Das W1-Zentralatom, die *ipso*-C-Atome der beiden Phenylringe und das Alkin-C-Atom sind wie erwartet annähernd tetraedrisch um das Phosphoratom angeordnet, wobei die Winkel maximal  $7^\circ$  von den idealen  $109^\circ$  abweichen. Die P1-C31-C32- und C31-C32-S1-Winkel betragen wie schon beim freien Alkin etwa  $175^\circ$ , womit die Atome P1-C31-C32-S1 etwa eine lineare Kette bilden.



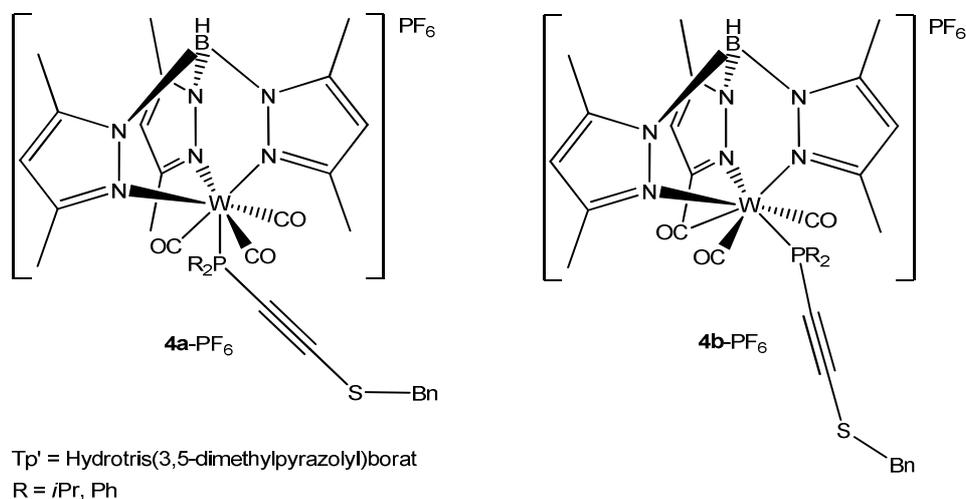
**Abbildung 1.3:** Molekülstruktur von **4-PF<sub>6</sub>**. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-P1: 2.5236(7); P1-C31: 1.755(3); C31-C32: 1.193(4); P1-C19: 1.828(3); W1-C16: 2.004(3); P1-C31-C32: 174.8(3); C31-C32-S1: 174.8(3); C16-W1-C18: 113.91(11); C16-W1-C17: 111.06(11); C18-W1-C17: 109.83(11); C16-W1-N2: 77.17(10); C18-W1-N2: 80.43(10); C17-W1-N2: 161.00(10); C16-W1-N4: 79.00(10); C16-W1-N4: 156.35(19).

Im IR-Spektrum von **4-PF<sub>6</sub>** in KBr (blaue Kurve in Abb. 1.4) ist die Koordination von **2** über das Phosphoratom gleichfalls abzuleiten. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung beträgt hier  $2100 \text{ cm}^{-1}$  und ist somit nur um  $19 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen verschoben in Bezug auf die Alkin-Schwingung beim freien **2**. Dies steht ebenso im Einklang mit der Verkürzung des  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstandes entsprechend der Röntgenstrukturanalyse, was einer Zunahme der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsordnung entspricht. Bei  $1950 \text{ cm}^{-1}$  und  $2047 \text{ cm}^{-1}$  sind die intensiven symmetrischen und antisymmetrischen CO-Valenzschwingungen zu erkennen, die für einen Komplex mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie zu erwarten sind.



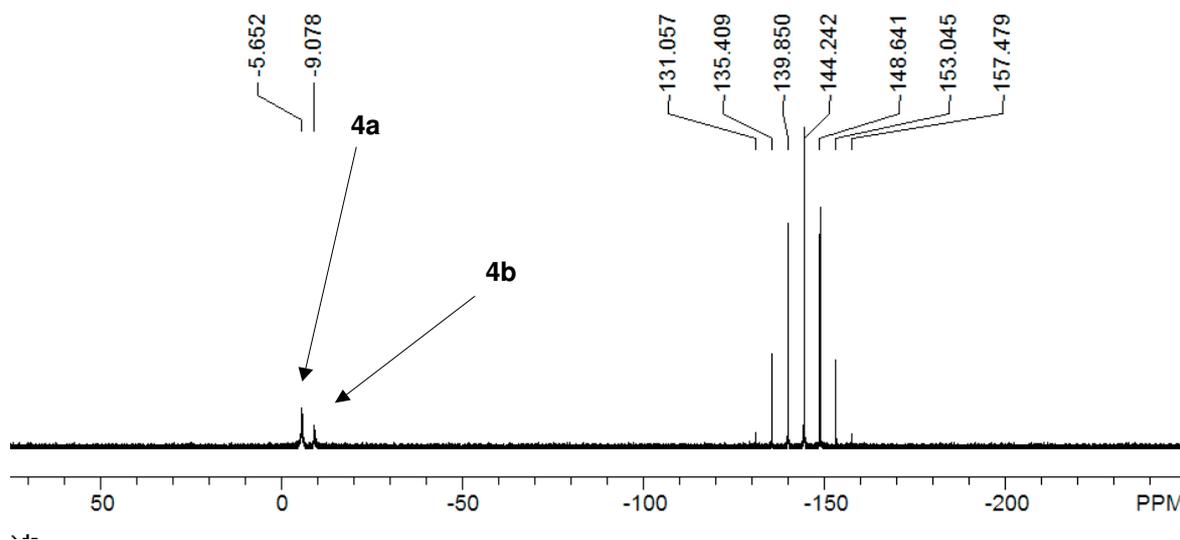
**Abbildung 1.4:** Infrarot-Spektren von **4-PF<sub>6</sub>** in KBr (blau) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (rot).

Eine IR-Aufnahme von **4-PF<sub>6</sub>** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (rote Kurve) liefert ein komplexeres Spektrum. Die Bande bei 2100 cm<sup>-1</sup> wird durch die Alkenschwingung hervorgerufen. Im Bereich zwischen 1900 cm<sup>-1</sup> und 2050 cm<sup>-1</sup> wurden fünf Banden detektiert. Die CO-Schwingungen bei 2047 cm<sup>-1</sup> und 1946 cm<sup>-1</sup> können durch den Vergleich der IR-Messung von Einkristallinen **4-PF<sub>6</sub>** in KBr der Molekulanordnung mit apikalen Stellung des Phosphoratoms zugeordnet werden, da hier nur dieses Isomer zu erkennen ist. Beim Vergleich mit den publizierten Verbindungen, die von der Arbeitsgruppe von *Templeton*<sup>39</sup> synthetisiert wurden, kann darauf geschlossen werden, dass in der Lösung zwei Isomere vorliegen müssen (Abb. 1.5), wobei die Aufspaltung der CO-Banden im Feststoff nicht deutlich zu erkennen ist, während man in der Lösung eine Aufspaltung beobachtet.



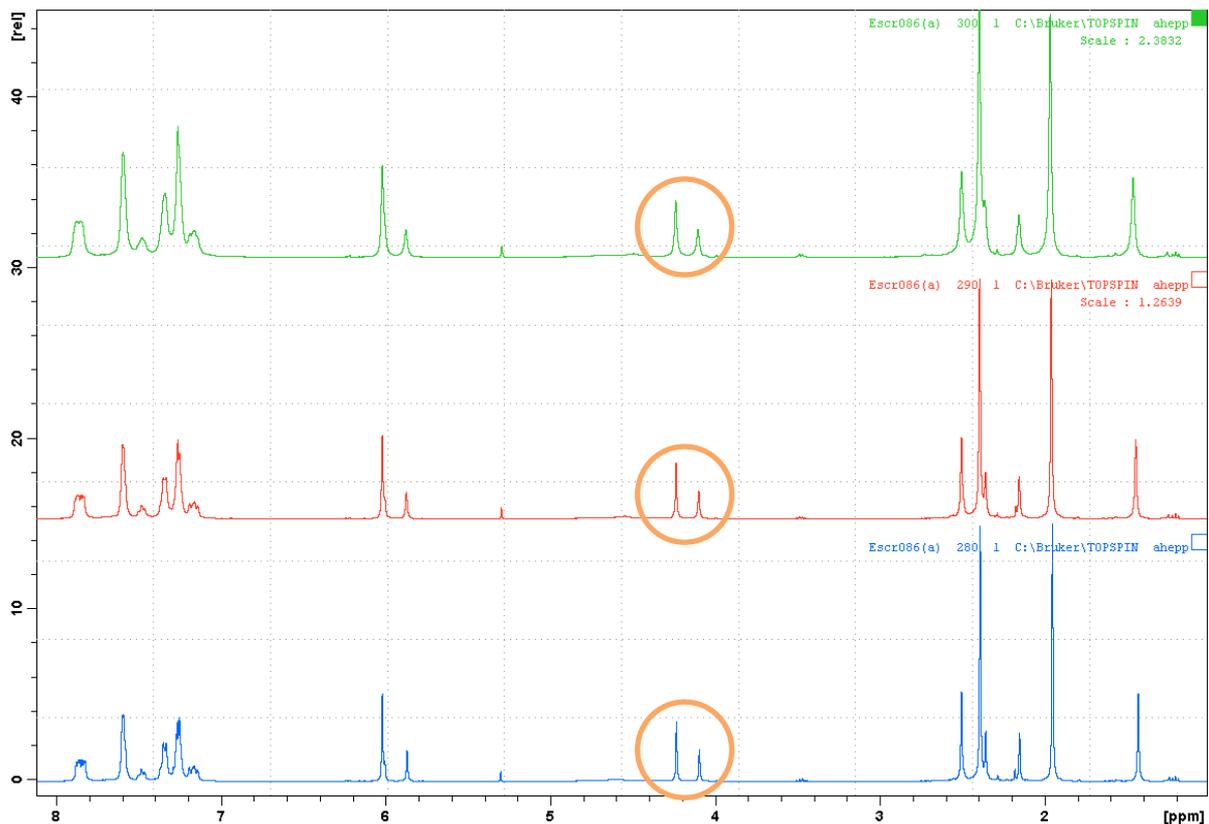
**Abbildung 1.5:** Postulierte Isomere von **4-PF<sub>6</sub>**.

Demnach wurden die CO-Schwingungen bei  $2036\text{ cm}^{-1}$ ,  $1968\text{ cm}^{-1}$  und  $1922\text{ cm}^{-1}$  durch ein weiteres Isomer  $[\mathbf{4b}]^+$  mit basaler Stellung des Phosphins und  $C_s$ -Symmetrie hervorgerufen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1.6) erkennt man außer dem Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Ions die Phosphorsignale der beiden Isomere bei  $-5.7\text{ ppm}$  ( $[\mathbf{4a}]^+$ ) und  $-9.1\text{ ppm}$  ( $[\mathbf{4b}]^+$ ). Das Verhältnis zwischen den Isomeren beträgt ungefähr 2:1, wobei sich aus der Kombination der beiden IR-Spektren anhand der Intensität voraussagen lässt, dass Isomer  $[\mathbf{4a}]^+$  den größeren Beitrag leistet.



**Abb. 1.6:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\mathbf{4}\text{-PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$ .

In den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lässt sich die Umwandlung der Isomere ineinander erkennen. Die Signale werden mit steigender Temperatur deutlich verbreitert, wie sich an den Signalen der benzylichen Protonen ablesen lässt (Abb. 1.7). Ein Koaleszenzpunkt kann durch Temperaturerhöhung jedoch nicht erreicht werden.



**Abbildung 1.7:** temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $4\text{-PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$ :  $T=300\text{ K}$  (grün);  $T=290\text{ K}$  (rot) und  $T=280\text{ K}$  (blau).

Um den Austauschprozess der Isomere trotzdem zweifelsfrei nachzuweisen, wurde ein HH-EXSY-Experiment (EXchange SpectroscopY) durchgeführt. Diese Methode ist eine Variante eines NOESY-Experiments, indem moderat schnelle Austauschprozesse ohne sichtbare Linienverbreiterung im Zeitfenster bis zu einer Minute untersucht werden können. Besonders repräsentativ lässt sich das Austauschphänomen für die benzylichen Protonen bei Resonanzen zwischen 4.05 ppm und 4.25 ppm verfolgen (Abb. 1.8). Die Crosspeaks belegen, dass ein dynamischer Austauschprozess zwischen den beiden Isomeren in der Lösung vorliegt. Auch anhand anderer Signale wie etwa von den Methylgruppen des Pyrazolylrings konnte diese Hypothese bestätigt werden.

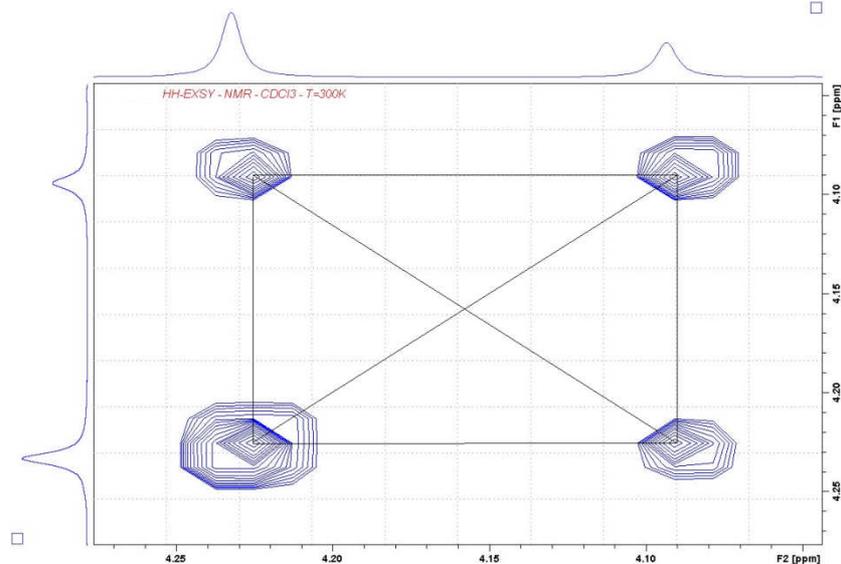
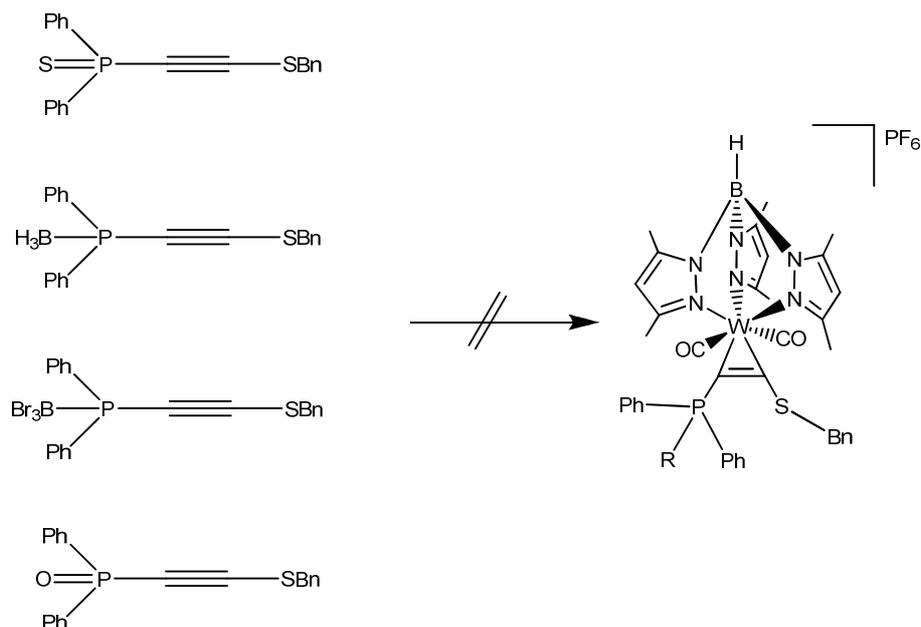


Abbildung 1.8: Ausschnitt aus dem HH-EXSY-Spektrum von **4**-PF<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

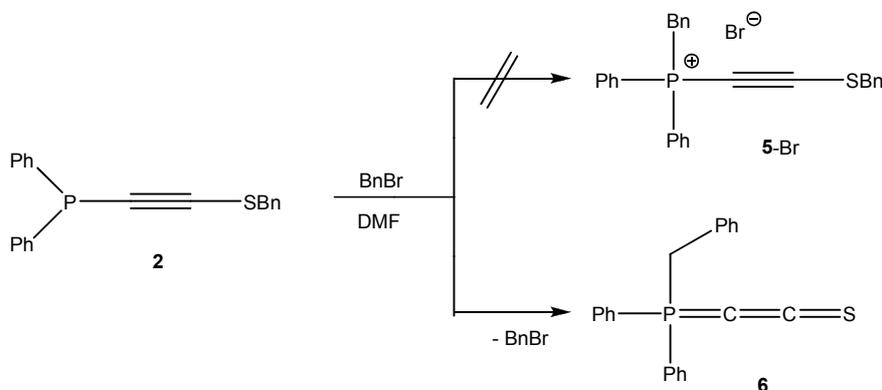
### 2.1.3 Versuche zur Maskierung der Phosphan-Gruppe bei Alkin **2**

Da die Koordination R<sub>2</sub>P-,BnS-substituierter Alkine über Phosphor verläuft, wurde im Rahmen der Diplomarbeit von *Lysenko* versucht, durch Einsatz unterschiedlicher Schutzgruppen die Koordination der Phosphangruppe zu unterbinden.<sup>40</sup> Die in dem Schema 1.3 dargestellten Phosphanderivate konnten dabei erfolgreich synthetisiert werden. Alle Koordinationsversuche führten jedoch nicht zur angestrebten η<sup>2</sup>-Koordination des Alkins.

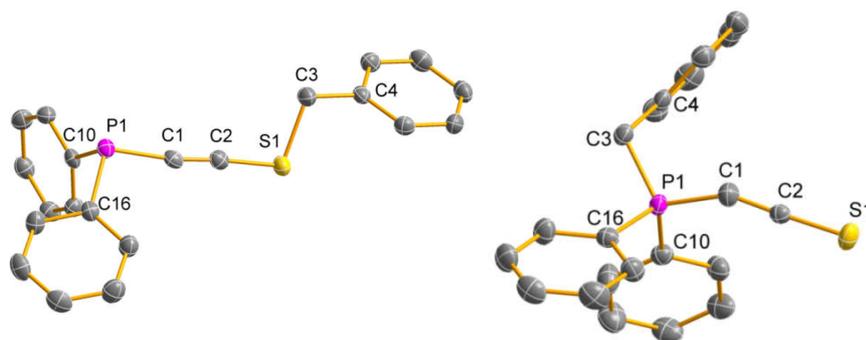


Schema 1.3: Bereits unternommene Versuche zur Anbringung einer Schutzgruppe an **2**.

Durch eine Alkylierung des Phosphans als alternative Maskierung sollte nun gezeigt werden, ob sich ein Phosponiumsalz für die Synthese von  $\eta^2$ -Alkin-Komplexen mit Phosphanylalkinen ( $[Z]^+$ , Abb. 10) eignet. In einer Additionsreaktion sollte Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen **2** in einem polaren Lösungsmittel wie Dimethylformamid mit einer äquimolaren Menge Benzylbromid zur Reaktion gebracht werden (Abb. 1.4). In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen konnte eine Verschiebung des Signals von -30.5 ppm auf -7.7 ppm verfolgt werden. Auffällig am Reaktionsverlauf waren die langen Reaktionszeiten von etwa 3 Tagen bei Raumtemperatur für eine vollständige Umsetzung. Im Protonenspektrum des Reaktionsproduktes wurde nur ein einzelnes Duplett für benzyliche H-Atome gefunden, das einer P-gebundenen Benzylgruppe zugeordnet werden konnte. Die Resonanz einer zweiten Benzylgruppe fehlte im erwarteten Bereich, sodass die Identität des Produktes als **5-Br** ausgeschlossen war. Nachdem Einkristalle der Verbindung durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Produktes gezüchtet werden konnten, wurde durch Röntgenstrukturanalyse die überraschende Identität der erhaltenen Verbindung als Thioketenylphosphoran **6** aufgedeckt. Damit handelt es sich bei **6** um ein Konstitutionsisomer des Edukts **2**.



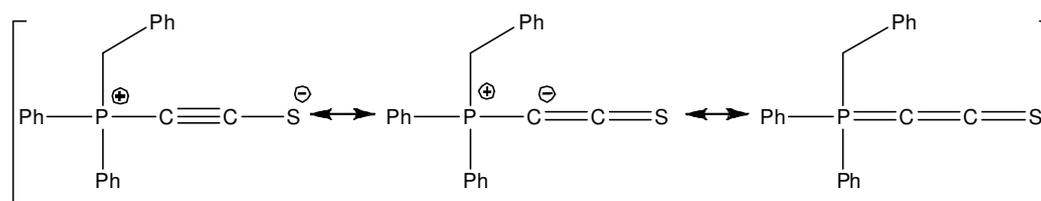
**Schema 1.4:** Umsetzung von **2** mit  $\text{BnBr}$  in  $\text{DMF}$ .



**Abbildung 1.9:** Molekülstrukturen von **2** (links) und **6** (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **6**: P1-C1: 1.6804(18); P1-C10: 1.8080(18); P1-C16: 1.8014(17); P1-C3: 1.8129(18); C1-C2: 1.233(2); C2-S1: 1.6137(17); P1-C1-C2: 150.88(17); C1-C2-S1: 177.59(16); C10-P1-C16: 108.77(8); C16-P1-C3: 106.94(8); C1-P1-C16: 110.70(9); P1-C3-C4: 109.83(11).

Beim Vergleich der beiden Bindungsisomere **2** und **6** fällt auf, dass die C1-C2-Bindungslänge bei Thioketenylphosphoran um 0.03 Å größer ist als beim Phosphanylalkin (Abb. 1.9). Die P-C1- und C2-S2-Abstände haben sich dagegen von **2** zu **6** deutlich um etwa 0.08 Å bzw. 0.07 Å verkleinert. Damit hat C1-C2-Bindungsordnung abgenommen, während die P1-C1- und C2-S1-Bindungsordnungen zugenommen haben. Folglich lässt sich auch die P1-C1-C2-Winkelverkleinerung von etwa 171° auf 150° durch den gestiegenen p-Charakter im  $\sigma$ -Bindungsgerüst des P-gebundenen Alkin-Kohlenstoffatoms begründen. Die strukturellen Parameter von **6** stehen damit im Einklang mit der in Schema 1.5 formulierten Mesomeriestabilisierung des Thioketens.

Das Thioketenylphosphoran **6** ist als Feststoff an der Luft relativ stabil, während sich beim Phosphinoalkin **2** schon nach einigen Minuten ein Farbumschlag von weiß nach braun beobachten lässt. Der Schmelzpunkt bei **2** beträgt 40 °C und bei **6** 170 °C. Berechnungen zufolge ist die Thioketen-Verbindung **6** um ca. 8 kcal/mol stabiler als das Alkin **2**. Dieses Verhalten unterstreicht die Resonanz-Stabilisierung im Thioketenylphosphoran (Schema 1.5).



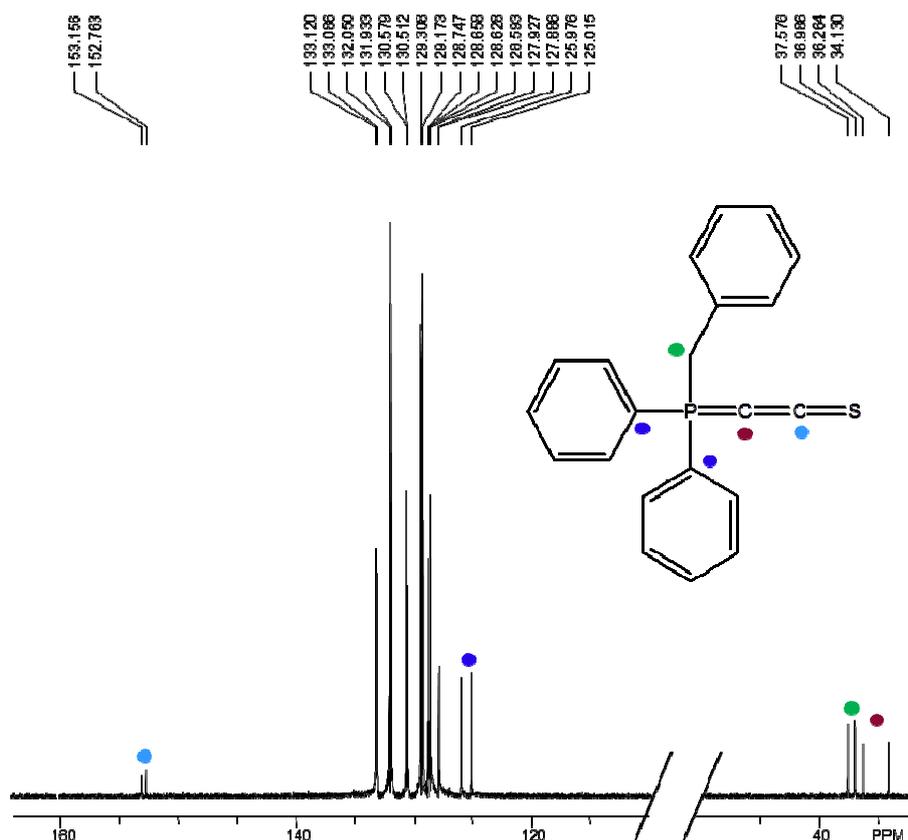
**Schema 1.5:** Mesomeriestabilisierung von **6**.

Experimente zur Umlagerung der Benzylgruppe bei **2** ohne Verwendung eines Alkylierungsmittels, zum Beispiel durch Erwärmen, führten nicht zum Zielprodukt **6**. Das Benzylbromid fungiert hier offensichtlich als ein Katalysator für die Umlagerung. In der Tabelle 1.1 sind die Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **6** zusammengefasst. Der beste Umsatz wurde bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel und einer Reaktionsdauer von 60 h bei Raumtemperatur erzielt.

**Tabelle 1.1:** Übersicht der Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung

Lösungsmittel für 500 mg Ansatz	Äquivalente BnBr	Reaktionszeit	Temperatur	Umsatz (Rest)
Toluol 100 ml	1	3 d	RT	0 % (100% Edukt)
THF 100 ml	1	3 d	RT	5 % (Edukt und NP)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 20 ml	1	90 min	55 °C	20 % (65% Edukt)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 20 ml	1	24 h	55 °C	56 % (44 % NP)
Acetonitril 100 ml	1	3 d	RT	8 % (20 % Edukt)
-	-	24 h	100 °C	Spuren (20 % Edukt)
DMF 20 ml	-	3 d	RT	0 % (100 % Edukt)
DMF 20 ml	-	3 h	130 °C	0 % (93 % Edukt)
DMF 20 ml	0.15	40 d	RT	62 % (35 % Edukt)
DMF 40 ml	0.9	60 h	RT	95 % (5 % NP)

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Thioketenylidiphenylbenzylphosphorans **6** zeigt bemerkenswerte chemische Verschiebungen (Abb. 1.10). Freie Alkine mit Schwefel-Donorsubstituenten liefern üblicherweise Resonanzen im Bereich zwischen 80-100 ppm.<sup>41</sup> Das an Schwefel gebundene Kohlenstoffatom von **6** tritt bei 153 ppm als ein Duplett mit einer <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> Kopplung von 39.6 Hz in Resonanz. Das benachbarte Kohlenstoffatom liefert ebenfalls ein Duplett extrem tieffeldverschoben bei etwa 35 ppm und mit einer <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplung von 214.3 Hz zum benachbarten Phosphoratom. Das benzyliche Signal erscheint ebenfalls als ein Duplett mit einer Kopplung von 60.3 Hz. Die aromatischen Kohlenstoffatome bis auf C<sub>para</sub> koppeln ebenfalls alle mit dem Phosphoratom.



**Abbildung 1.10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6** in  $\text{CDCl}_3$ .

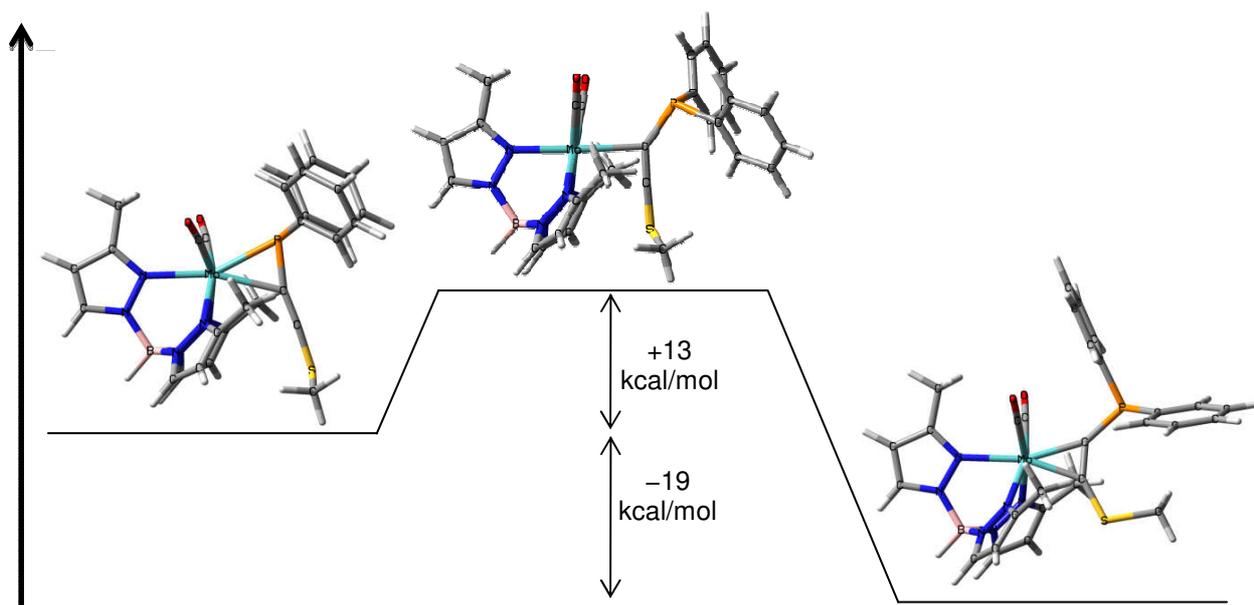
Es wurden einige Versuche unternommen, den attraktiven Thioketenyl-Liganden **6** an ein Metall zu koordinieren. Diese Versuche gestalteten sich überwiegend schwierig. Bei der Umsetzung mit  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ , das vorher mit Ferrocenium zur 16-Valenzelektronenspezies  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]^+$  oxidiert wurde, konnte massenspektroskopisch (ESI<sup>+</sup>) zumindest das Produkt  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnPh}_2\text{PCCS})]^+$  bei einer Masse von  $m/e = 869.2$  nachgewiesen werden. Auch Experimente mit **2** und alternativen Alkylierungsmitteln wie MeI führten nach  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischem Befund zu Reaktionsgemischen von **6** und der entsprechenden  $\text{Me}(\text{Ph}_2)\text{PCCS}$  Spezies.

#### 2.1.4 Bestrahlungsexperimente von 4-PF<sub>6</sub>

Im vorangegangenen Kapitel konnte nachgewiesen werden, dass der Ligand **2** aufgrund der starken Tendenz des Phosphors zur Metallkoordination über das Phosphor an das Metallzentrum koordiniert und damit nicht die alternative und gewünschte Alkin-Koordination vorliegt. Auch die Versuche, die Koordination am Phosphor durch Maskierung zu unterbinden, führten nicht zum Ziel. Es wurden deshalb zwei weitere,

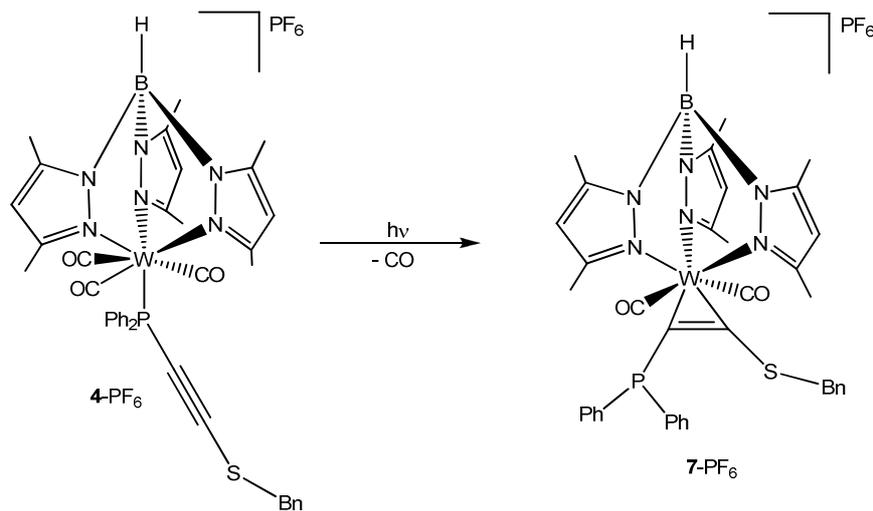
unterschiedliche Strategien entwickelt, um den gewünschten  $\eta^2$ -Alkin-Komplex mit terminaler Diphenylphosphanyl-Gruppe zugänglich zu machen.

DFT-Rechnungen zeigen, dass sich nach der Dissoziation eines CO-Liganden im Phosphantricarbonyl-Komplex **4**-PF<sub>6</sub> als Intermediat zunächst ein  $\eta^2$ -P,C-Phosphanylalkenyl-Komplex bildet (Abb. 1.11). Dieser wandelt sich mit einer Barriere von etwa 13 kcal/mol in den  $\eta^2$ -C,C'-Alkinkomplex mit terminaler Phosphan-Gruppe um. Letzterer erweist sich dabei um 19 kcal/mol stabiler als der Phosphanylalkenyl-Komplex.



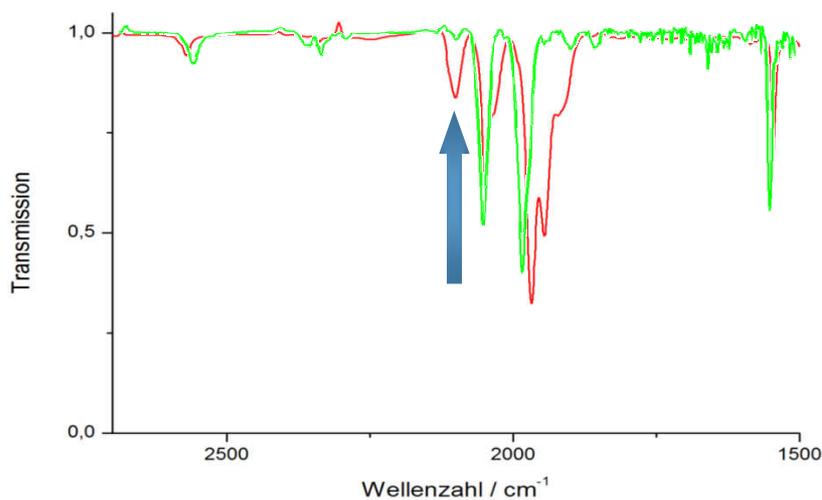
**Abbildung 1.11:** DFT-Rechnungen mit **4**-PF<sub>6</sub>. Bedingungen: b3lyp-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz für C,H,B,O,P,S und pseudorelativistisches ECP für Mo (28 Elektronen) mit 8s7p6d[6s5p3d]-Basissatz (14 Valenzelektronen).

Die Dissoziation eines der CO-Liganden in **4**-PF<sub>6</sub> unter Bestrahlung mit UV-Licht sollte somit zur Umlagerung des Phosphan- in den Alkin-Komplex führen, da das Alkin im Unterschied zum Phosphan als Vier-Elektronen-Donor die entstandene Koordinationslücke füllen kann (Schema 1.6).



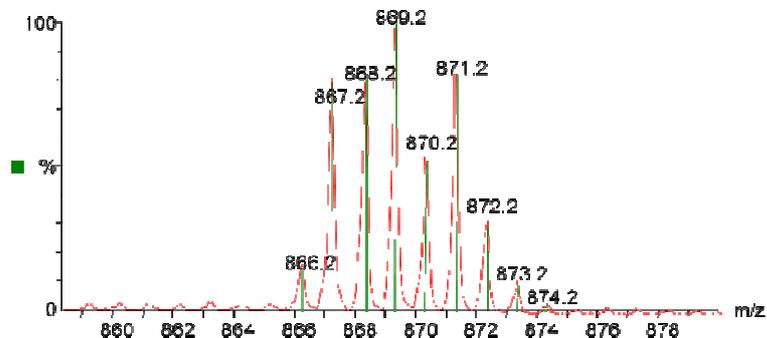
**Schema 1.6:** Gewünschter Reaktionsverlauf bei der Bestrahlung von **4-PF<sub>6</sub>**.

Eine Probe von kristallinem **4-PF<sub>6</sub>** wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit einer UV-Lampe 2 h bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. In der Abbildung 1.12 sind die Ausschnitte der Infrarotspektren des Edukts (rot) und des Produkts nach der Bestrahlung (grün) in THF als Flüssigmedium dargestellt. Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, sind im Bereich zwischen 1900 cm<sup>-1</sup> und 2050 cm<sup>-1</sup> fünf CO-Valenzschwingungen der unterschiedlichen Isomere und die C≡C-Schwingung des Alkins bei 2100 cm<sup>-1</sup>, dass über das P-Atom an das Wolfram-Zentrum koordiniert ist, zu erkennen (rot). Nach der Reaktion werden nur zwei deutlich erkennbare CO-Valenzschwingungen bei 2053 cm<sup>-1</sup> und 1981 cm<sup>-1</sup> detektiert, das auf die vollständige Reaktion von **4-PF<sub>6</sub>** hinweist. Dass es sich bei der neuen Verbindung um einen Alkinkomplex handeln kann, erkennt man an dem Verschwinden der C≡C-Schwingung der freien Alkinfunktion bei 2100 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 1.12:** Infrarot-Spektren von **4-PF<sub>6</sub>** und **7-PF<sub>6</sub>** in THF.

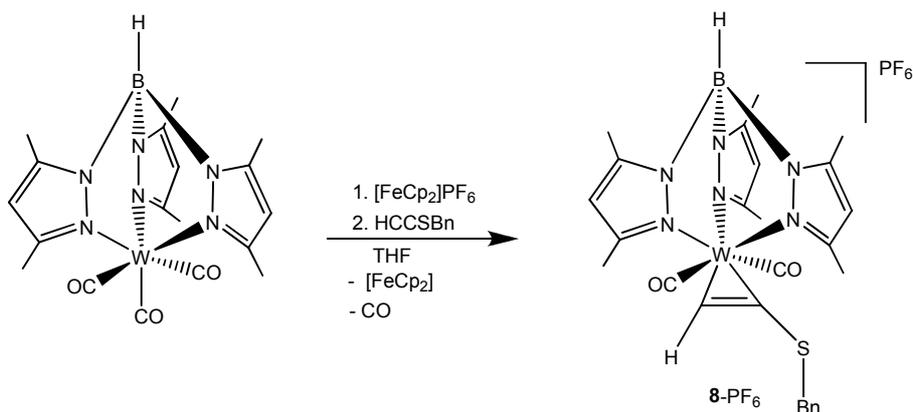
Mit Hilfe der ESI<sup>+</sup>-Massenspektroskopie konnte das gewünschte Produkt **7**-PF<sub>6</sub> bei einer Masse von  $m/e = 869.2$  detektiert werden (Abb. 1.13). Das berechnete Isotopenmuster (grün) stimmt mit dem gemessenen Spektrum (rot) exakt überein. Die Kristallisation der Verbindung und die Isolierung einer analysenreinen Probe gelangen bisher noch nicht.



**Abbildung 1.13:** Ausschnitt des ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum nach der Bestrahlung von **4**-PF<sub>6</sub>.

### 2.1.5 Alternative Darstellung von **7**-PF<sub>6</sub>

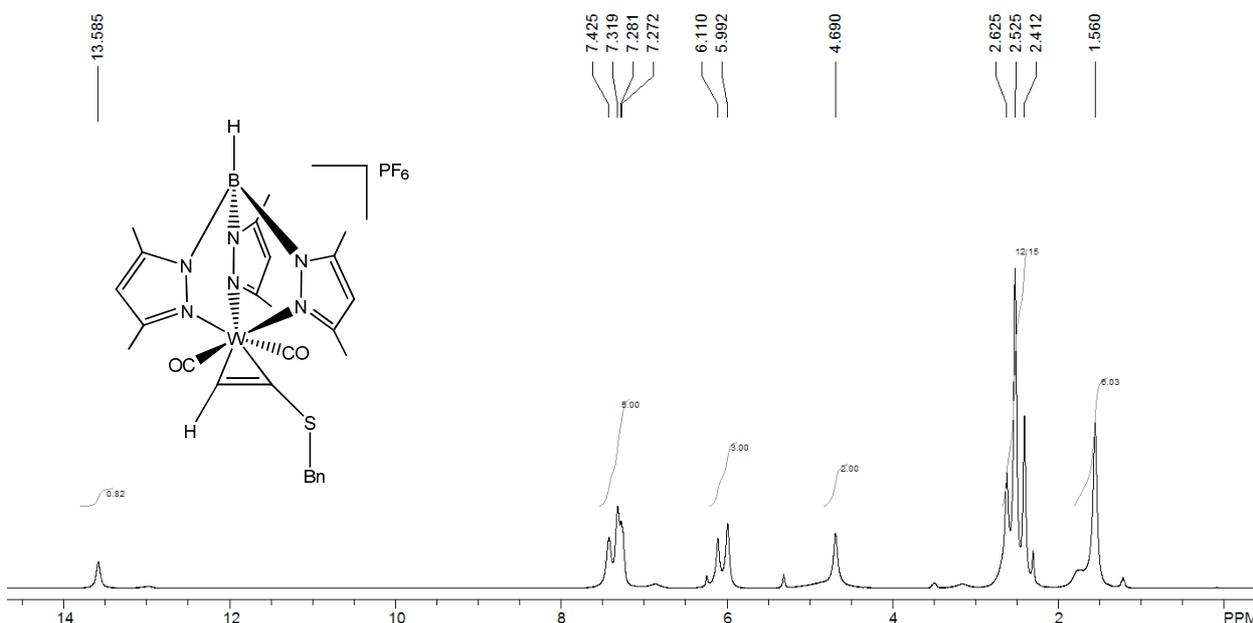
Eine weitere, alternative Route zur Darstellung eines *side-on*-Alkin-Komplexes mit terminaler Phosphinogruppe stellt die nachträgliche Einführung der Phosphinofunktion in das bereits  $\eta^2$ -C,C'-koordinierte Alkin dar. Dafür sollte ein Alkin mit Benzylthio-Substitution an der [Tp<sup>+</sup>W(CO)<sub>2</sub>]-Einheit koordiniert werden, um anschließend am zweiten C<sub>sp</sub>-Atom einen PR<sub>2</sub>-Substituenten einzuführen. Deshalb wurde zuerst der Wolfram-Komplex **8**-PF<sub>6</sub> mit einem  $\eta^2$ -C,C'-gebunden Benzylethynylsulfid, dass über ein relativ saures Proton an der terminalen Stellung verfügt, synthetisiert (Schema 1.7).



**Schema 1.7:** Darstellung von **8**-PF<sub>6</sub>.

In der Abbildung 1.14 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **8**-PF<sub>6</sub> dargestellt. Die verbreiteten Signale deuten auf eine Drehbarkeit des Alkinliganden um die Metall-Alkin-Bindung hin. Außer den Signalen der Pyrazolyl-Ringe um 2 ppm und um 6 ppm, sind die

beiden Resonanzen des Alkins von Interesse. Die benzylichen Protonen erscheinen bei 4.7 ppm als ein Singulett. Das entscheidende terminale Proton des Alkins tritt bei 13.6 ppm in Resonanz.



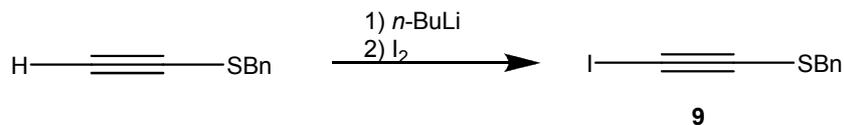
**Abbildung 1.14:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **8**-PF<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

Anschließend wurde der Komplex **8**-PF<sub>6</sub> in THF bei etwa –80 °C mit *n*-BuLi deprotoniert und mit einem Äquivalent Diphenylchlorophosphan umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Die Auswertung der analytischen Daten deutet drauf hin, dass sich **7**-PF<sub>6</sub> nicht gebildet hat. Stattdessen entstanden zahlreiche Verbindungen, die nicht identifiziert werden konnten. Offensichtlich ist die Zwischenstufe nach der Deprotonierung nicht ausreichend stabil und es kommt zu einem komplizierten Reaktionsverlauf.

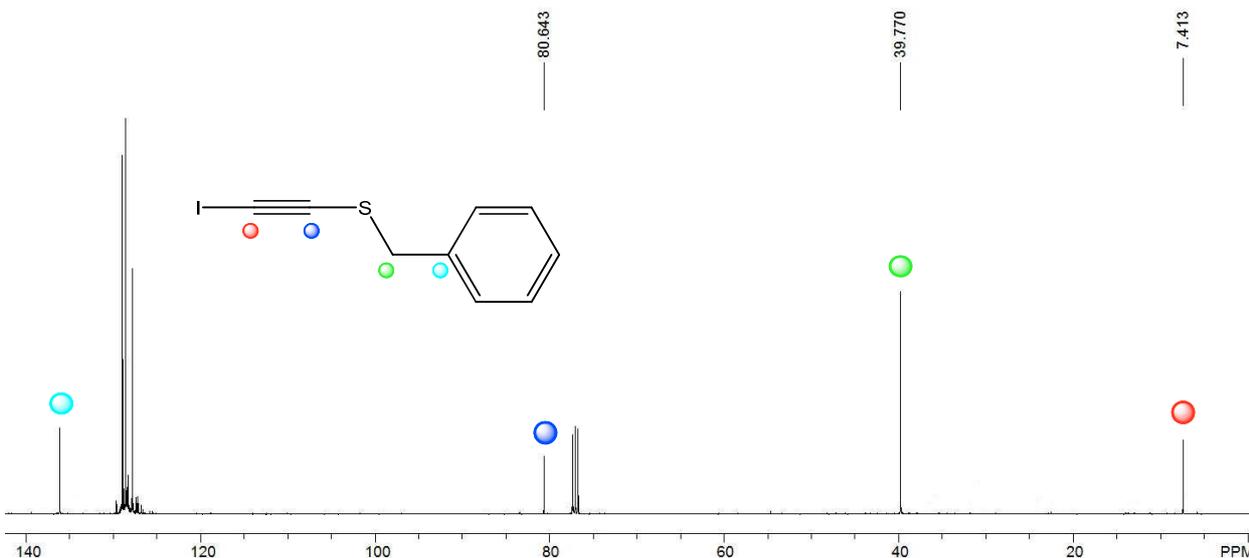
Einen hinsichtlich der Polarität entgegengesetzten Zugang zum η<sup>2</sup>-C,C'-koordinierten Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen stellt die nukleophile Substitution an einem bereits koordinierten Halogen-substituierten Alkin durch ein Alkalimetallphosphid dar. Derartige Substitutionen sind bisher allerdings nur in Ansätzen untersucht worden.<sup>42</sup> Als Ausgangsverbindung wurde das Iodo-Alkin **9** (Schema 1.8) gewählt, um eine möglichst gute Abgangsgruppe zu haben.

Das Benzylethynylsulfid wurde nach der Deprotonierung mit *n*-BuLi bei etwa – 80 °C in Diethylether mit einem Äquivalent Iod umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung mit

einer Thiosulfat-Lösung, um das überschüssige Iod zu vernichten, konnte Benzylthio(iodo)acetylen **9** mit einer Ausbeute von 86 % als gelbes Öl isoliert werden.



**Schema 1.8:** Darstellung von **9**.

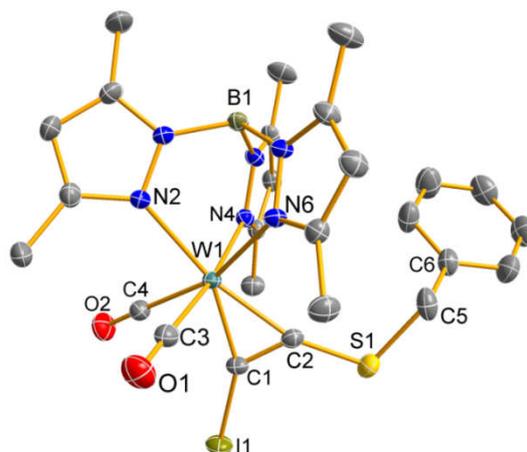


**Abbildung 1.15:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des **9** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9** (Abb. 1.15) tritt das benzyliche Kohlenstoffatom bei 40 ppm in Resonanz. Bemerkenswert ist darüber hinaus der extreme Verschiebungsunterschied der Alkin-Kohlenstoffatome: Das schwefelgebundene  $\text{C}_{\text{sp}}$ -Atom wird bei 81 ppm detektiert, während das Kohlenstoffatom am Iodid eine Resonanz weit hochfeldverschoben bei 7 ppm liefert.

Das Benzylthio(iodo)acetylen wurde anschließend an das Wolfram(II)-Zentrum koordiniert. Dabei wurde  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  zuerst mit Ferrocenium oxidiert, damit am Wolfram eine freie Koordinationsstelle entsteht und das Alkin als Zweielektronen-Donor am Metall koordiniert. Gleichzeitig wird die W-CO-Bindung durch die Oxidation geschwächt, sodass infolge der Dissoziation eines CO-Liganden Benzylthio(iodo)acetylen nunmehr als Vierelektronen-Donor an das W(II)-Zentrum gebunden ist. Der resultierende Alkinkomplex **10**- $\text{PF}_6$  konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 65 % isoliert und anschließend charakterisiert werden. Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten

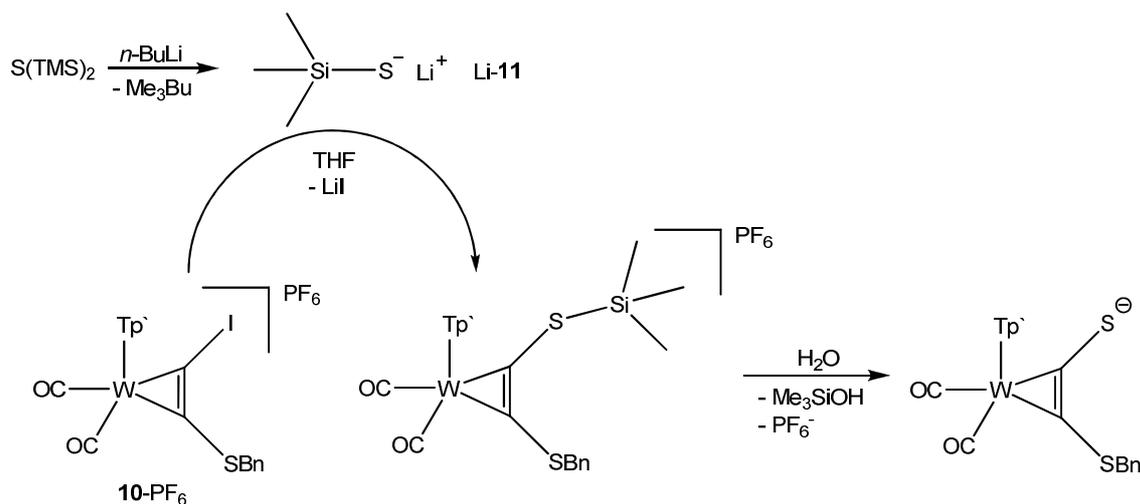
THF-Lösung von **10**-PF<sub>6</sub> auf – 30 °C konnte ein Einkristall gezüchtet werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war (Abb. 1.16).



**Abbildung 1.16:** Molekülstruktur von **10**-PF<sub>6</sub>. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.011(2); W1-C2: 2.060(2); W1-C3: 2.063(3); W1-C4: 2.030(3); C1-I1: 2.045(2); C1-C2: 1.351(3); C2-S1: 1.676(3); S1-C5: 1.832(3); I1-C1-C2: 133.82(19); C1-C2-S1: 128.2(2).

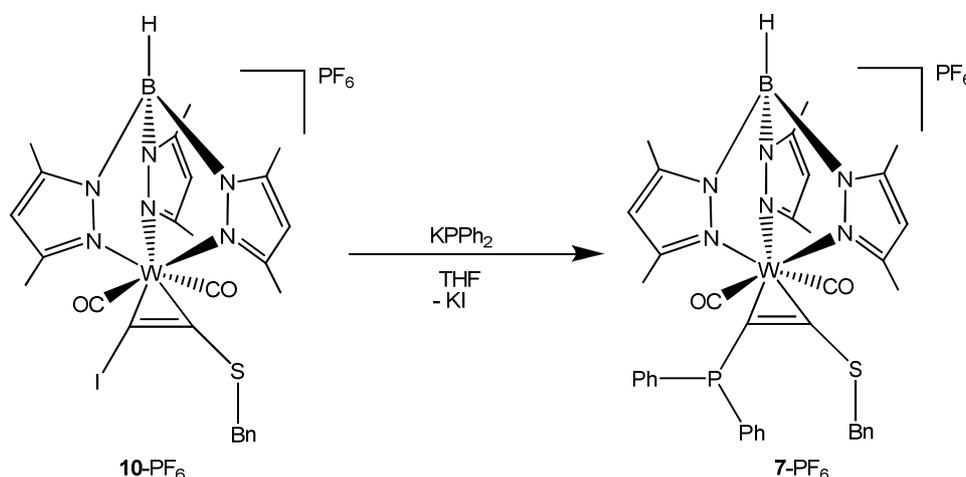
Die Komplexstruktur von **10**-PF<sub>6</sub> zeigt wie erwartet eine annähernd oktaedrische Geometrie, wenn man das Alkin als monodentat betrachtet. Die C1–C2-Bindung ist mit 1.351 Å im Vergleich zu freien Alkinen stark aufgeweitet und entspricht nahezu einer C=C-Doppelbindung. Die Abwinkelung der beiden Substituenten fällt mit 128.2° für C1-C2-S1 und 133.8° für C2-C1-I auffallend stark aus.<sup>43</sup>

Um den gezielten Austausch des Halogenids am koordinierten Alkin zu prüfen, wurde an dieser Stelle eine Testreaktion durchgeführt. Dazu wurde Bis(trimethylsilyl)sulfid zuerst mit *n*-BuLi in THF bei tiefen Temperaturen zum Trimethylsilylthiolat Li-**11** umgesetzt und dieses zum Komplex **10**-PF<sub>6</sub>, der ebenfalls in THF gelöst wurde, zugegeben (Schema 1.9). Nach anschließender säulenchromatographischen Reinigung an der Luft konnte der bekannte Komplex [Tp'W(CO)<sub>2</sub>{C<sub>2</sub>(S)(SBn)}] isoliert und mittels IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektroskopie identifiziert werden. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>44</sup> Damit konnte nicht nur gezeigt werden, dass der nukleophile Austausch des Iodids gegen eine Thiolat-Gruppe prinzipiell möglich ist, es wurde auch ein neuer alternativer Syntheseweg zur Darstellung von [Tp'W(CO)<sub>2</sub>{C<sub>2</sub>(S)(SBn)}] entwickelt.



**Schema 1.9:** Alternativer Syntheseweg zur Darstellung des  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$ -Komplexes.

Im nächsten Schritt wurde der Komplex  $\text{10-PF}_6$  mit Kaliumdiphenylphosphid, das frisch aus Diphenylphosphan und Kalium synthetisiert wurde, zur Reaktion gebracht (Schema 1.10). Dabei sollte nunmehr Iodid durch nukleophile Substitution gegen die Phosphinogruppe ausgetauscht werden. Direkt nach der Zugabe erfolgt ein Farbumschlag von grün nach braun und es fällt ein farbloser Niederschlag von  $\text{KI}$  aus.

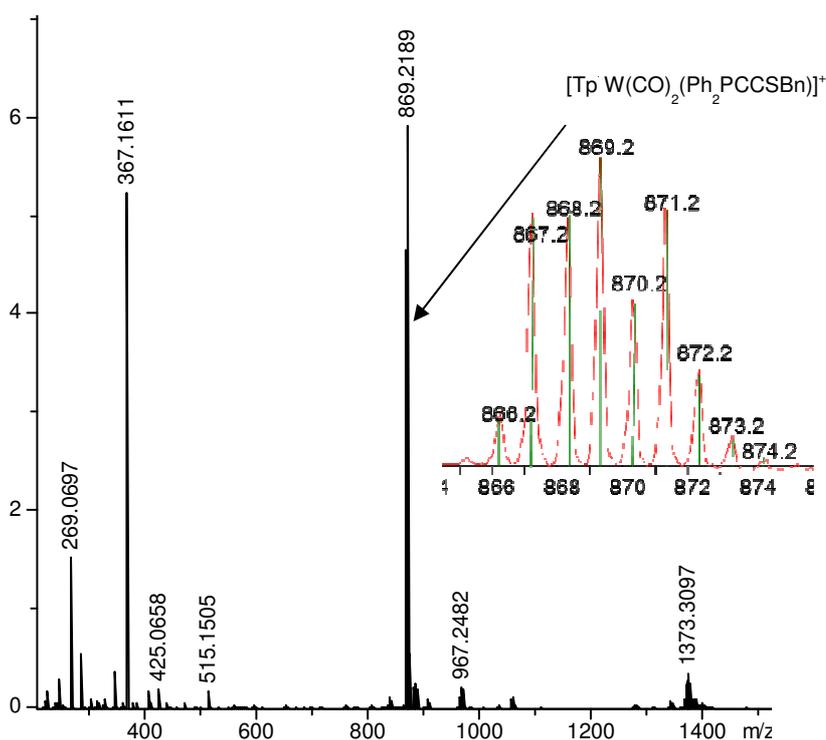


**Schema 1.10:** Alternative Darstellung von  $\text{7-PF}_6$ .

Das IR-Spektrum des Produkts in THF liefert zwei intensive CO-Banden bei  $2052\text{ cm}^{-1}$  und  $1976\text{ cm}^{-1}$ . Damit weichen die CO-Banden des Bestrahlungsproduktes ( $2053\text{ cm}^{-1}$  und  $1981\text{ cm}^{-1}$ ) nur geringfügig von diesen beiden ab. Der minimale Unterschied ist auf die verschiedenen Lösungsmittel zurückzuführen, da die beiden Reaktionsprodukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  absolut identische CO-Schwingungen liefern. Eine denkbare

Konkurrenzreaktion, bei der das Phosphid an einem der CO-Liganden oder direkt am Metallzentrum angreift, kann man durch den Vergleich der IR-Spektren ausschließen.

Das ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum (Abb.1.17) zeigt ebenfalls wie bei dem Bestrahlungsprodukt, dass sich ein W-Komplex mit einer Masse von 869 gebildet hat, wobei es sich um das Hauptprodukt handelt. Dieses entspricht wiederum der berechneten Masse des gewünschten Komplexes [7]<sup>+</sup>. Das berechnete und erhaltene Isotopenmuster stimmen ebenfalls überein.



**Abbildung 1.17** ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von **7**-PF<sub>6</sub> nach der alternativen Syntheseroute.

Damit konnte das vielversprechende  $\eta^2$ -Alkin-Komplex **7**-PF<sub>6</sub> mit terminaler Diphenylphosphanyl-Gruppe auf zwei komplett unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden. Mittels massenspektrometrischen und durch den Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte dieser analysiert werden. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um die attraktiven Komplexe **Z1** (Abb. 10) ausgehend von **7**-PF<sub>6</sub> zu synthetisieren.

## 2.2 Komplexe mit $\eta^2$ -C,C'-koordiniertem Acetylendithiolat

Im vorherigen Kapitel wurden die Reaktivität und Koordinationschemie des Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen **2** mit dem  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -Baustein diskutiert. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden neue Komplexverbindungen und alternative Syntheserouten mit dem Acetylendithiolat-Liganden vorgestellt.

### 2.2.1 Entwicklung einer neuartigen Synthesestrategie zur Darstellung von Thiocarbonylkomplexen

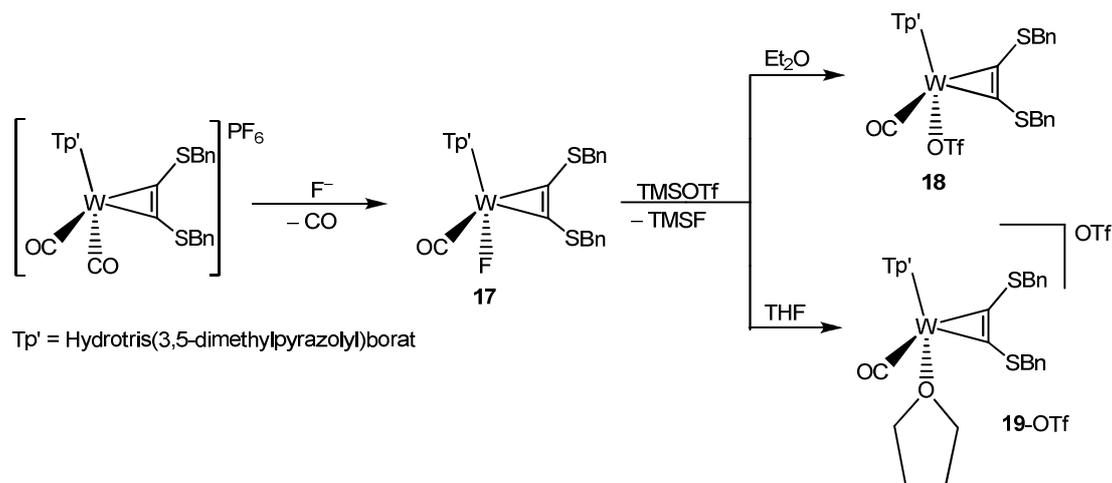
#### 2.2.1.1 Einführung von Abgangsgruppen in $\text{Tp}'\text{W}(\text{II})$ -Alkinkomplexe

Die *side-on*-Alkinkomplexe des Acetylendithiolats stellen durch die Vorprägung von zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen in einer  $[\text{MC}_2\text{S}_2]$ -Einheit interessante Ausgangsverbindungen für die Darstellung von äußerst seltenen Bis(thiocarbonyl)-Komplexen dar. Wie in der Einleitung bereits erläutert wurde, bildet der Elektronentransfer vom metallgebundenen Acetylendithiolat auf das Metall unter Ausbildung eines koordinierten, neutralen Ethendithions, eine Voraussetzung für die Spaltung der zentralen C–C in zwei CS-Liganden. Die Initiierung eines solchen Elektronentransfers durch die Dissoziation eines Liganden im 18-Valenzelektronenkomplex stellte die Arbeitshypothese dar. Dabei sollte die bislang erfolgreiche Synthesestrategie der Koordination des Bis(benzylthio)acetylen an den  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{II})]^+$ -Baustein und die nachfolgende reduktive Entfernung der Benzylgruppen adaptiert werden. Neben CO als Coligand wurden THF und  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  als labile Liganden mit ausgeprägter Dissoziationsneigung gewählt.

Insbesondere das Triflat-Ion schien als klassischer  $\pi$ -Donor geeignet. Die Einführung der Abgangsgruppe gelang durch die Umsetzung des kationischen W(II)-Komplexes  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnSC}_2\text{SBn})](\text{PF}_6)$  mit einer äquimolaren Menge  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ . Dabei findet überraschenderweise ein Ligandenaustausch zwischen CO und  $\text{F}^-$  schon bei Standardbedingungen unter Gasentwicklung statt (Schema 2.1).<sup>44</sup>

Bei der anschließenden Reaktion mit TMS-OTf sollte unter Eliminierung von TMS-F der Fluorido-Ligand gegen eine Triflat-Gruppe ausgetauscht werden. Dabei wird die hohe Affinität zwischen Silicium und Fluor ausgenutzt. Die Reaktion wurde in Tetrahydrofuran

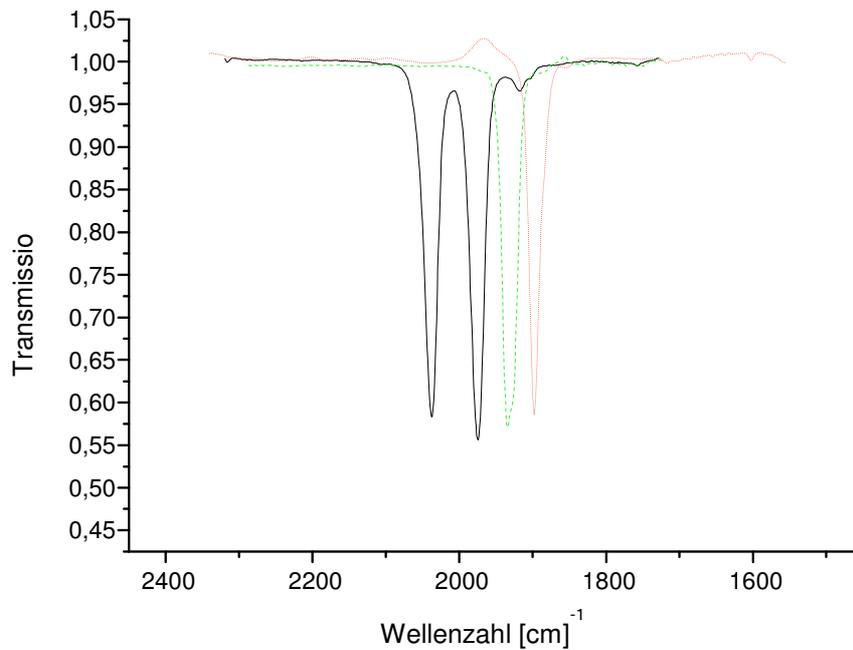
durchgeführt und nach Zugabe der Reaktanden fand ein Farbumschlag von grün nach blau statt.



**Schema 2.1:** Darstellung von **18** und **19-OTf**.

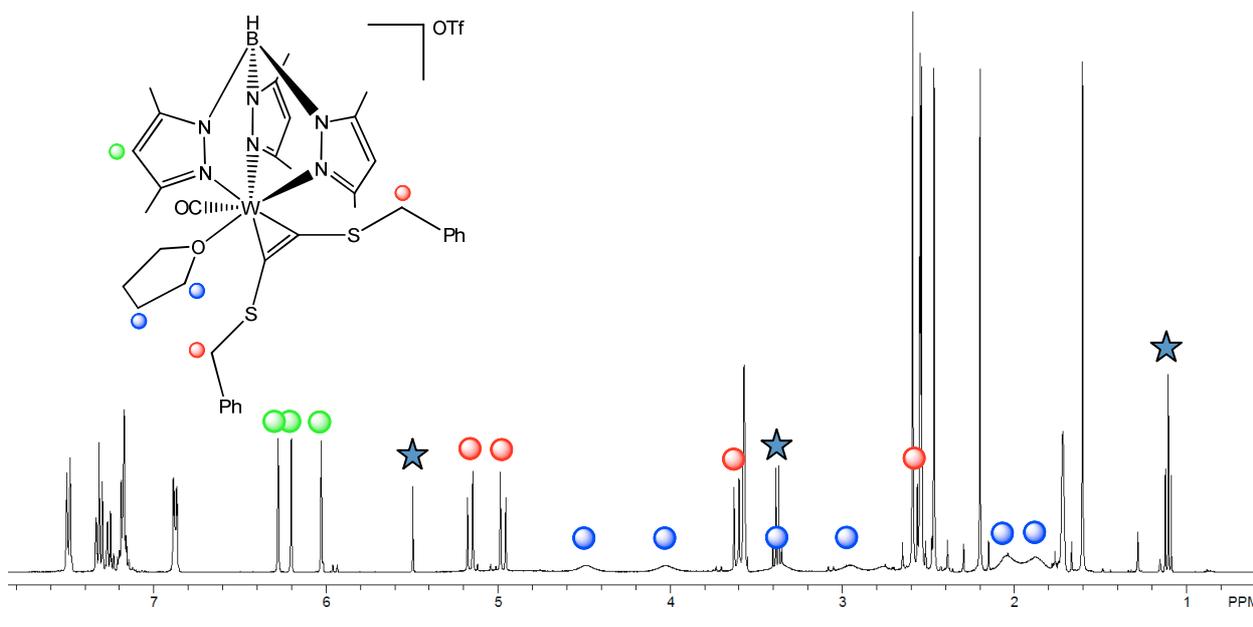
Es hat sich herausgestellt, dass die Wahl des Lösungsmittels im letzten Reaktionsschritt entscheidend ist. In Diethylether wird die gewünschte Zielverbindung **18** erhalten, während in Tetrahydrofuran das Lösungsmittel selbst ans Metall koordiniert und Triflat als Gegenion fungiert (**19-OTf**). So wurden in einer Reaktion gleich zwei Komplexe mit unterschiedlichen Abgangsgruppen synthetisiert.

Der zweifache Ligandenaustausch lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. In Abbildung 2.1 sind IR-Spektren von drei Komplexen mit CO-Valenzschwingungen dargestellt. Während das Edukt  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnSC}_2\text{SBn})](\text{PF}_6)$  durch die symmetrische und antisymmetrische CO-Valenzschwingung bei  $2051$  und  $1980\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert ist, wurde für das Produkt  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{F})(\text{CO})(\text{BnSC}_2\text{SBn})]$ , **17**, nur noch eine CO-Bande bei  $1898\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Der gelungene Austausch dieses Fluorido-Liganden gegen Triflat ist an der Verschiebung der CO-Bande zu einer höheren Wellenzahl von  $1934\text{ cm}^{-1}$  im Komplex **18** nachvollziehbar. Diese Verschiebung spiegelt die erniedrigte Elektronendichte am Wolfram infolge der schwächeren Donorwirkung des Triflato-Liganden wider. Der Carbonyl-Ligand dient dabei als hervorragende Sonde für die elektronischen Veränderungen am Metall.



**Abbildung 2.1:** CO-Streckschwingungen von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnSC}_2\text{SBn})](\text{PF}_6)$  (schwarz), **17** (rot) und **18** (grün) in THF.

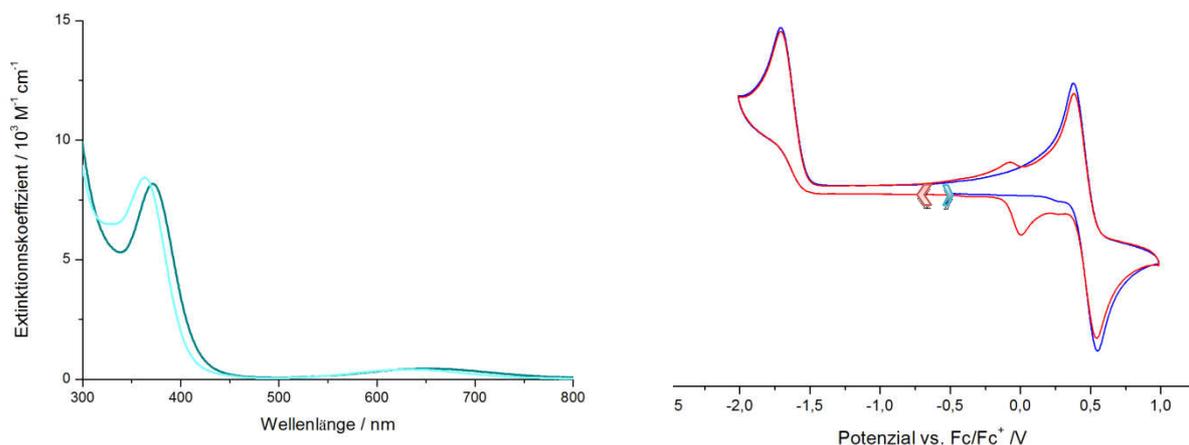
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{THF})(\text{CO})(\text{BnSC}_2\text{SBn})](\text{OTf})$  (Abb. 2.2), **19-OTf**, erscheinen die Protonen des eingeführten THF-Liganden als vier verbreitete Signale zwischen etwa 2.90 und 4.50 ppm jeweils mit der Intensität eins und als zwei verbreiterte Signale bei 1.85 und 2.05 ppm jeweils mit der Intensität zwei. Offensichtlich ist sowohl die Rotation des THF-Moleküls um die W-O-Achse als auch das Durchschwingen im Komplex gehindert. Die benzylichen Protonen sind aufgrund der Chiralität am Metallzentrum diastereotop. Die geminale Kopplung der Protonen führt jeweils zu einer Dublettaufspaltung der Signale. Die Protonen der CH-Gruppe des Pyrazolrings treten als einzelne Singulets zwischen 6.0 ppm und 6.3 ppm auf.



**Abbildung 2.2:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **19-OTf** in  $d^8$ -THF (\*  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

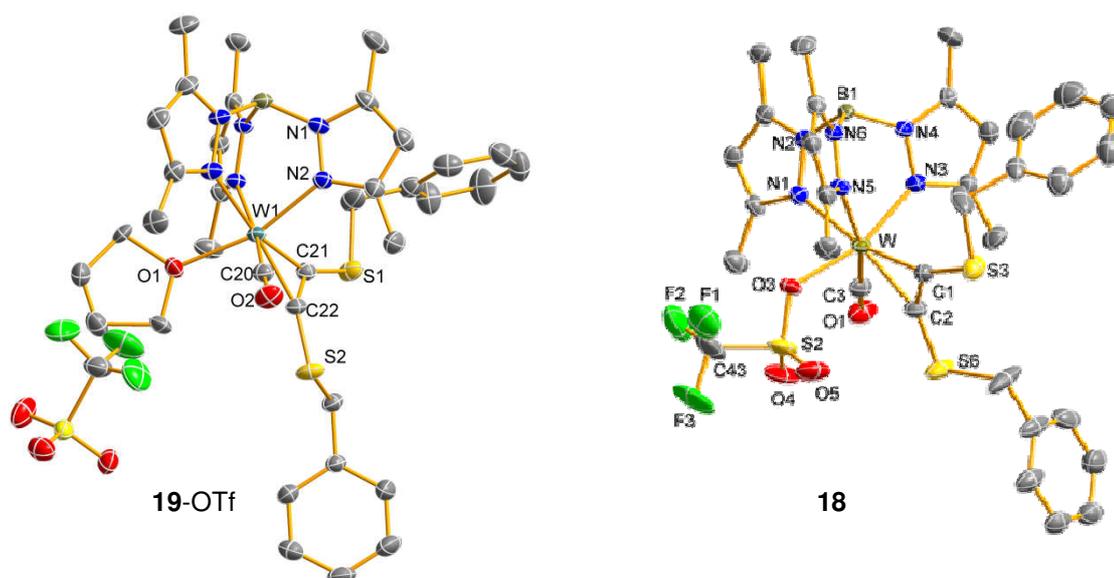
Die UV/Vis-Spektren der Komplexe **18** und **19-OTf** weisen jeweils eine starke Absorption bei 364 nm und 371 nm auf (Abb. 2.3). Die Banden sind überwiegend einem Charge-Transfer-Übergang in der Wolfram-Alkin-Komplexeinheit zuzuordnen, wobei keine signifikante Veränderung zwischen THF- und Triflat-Liganden beobachtet wird. Die Absorptionen im hohen Wellenlängenbereich betragen beim THF-Komplex 654 nm, während beim Triflat-Komplex **18** eine Bande bei 632 nm detektiert wird.

Der THF-Komplex **19-OTf** wurde auch hinsichtlich seines Redox-Potentials untersucht. Der Vergleich der Zyklovoltammogramme in der Abbildung 2.3 liefert einen interessanten Hinweis. Wird bei einer Lösung von **19-OTf** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Vorschubrichtung zuerst in Richtung eines positiven Potentials gewählt (blaue Kurve), so wird ein reversibler Redoxprozess bei einem Halbstufenpotential von 0.46 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  beobachtet, wobei es sich hier vermutlich um den  $\text{W}(\text{II})$ - $\text{W}(\text{III})$ -Übergang handelt. Im reduktiven Bereich wird dagegen nur ein irreversibles Potential bei  $-0.71$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  detektiert, was darauf hinweist, dass nach der Reduktion des  $\text{W}(\text{II})$ -Zentrums eine schnelle Folgereaktion abläuft. Ändert man die Vorschubrichtung, so werden zwei zusätzliche, weitgehend reversible Potentiale bei 0.01 V und  $-0.07$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  beobachtet, die offensichtlich zusammenhängen. Vermutlich wird nach der Reduktion des  $\text{W}(\text{II})$ -Zentrum nach dem publizierten Mechanismus eine Benzyl-Schutzgruppe unter Bildung von  $[\text{Tp}^-\text{W}(\text{THF})(\text{BnSCCS})]^-$  abgespalten, wobei sich dieser Komplex zu einem Disulfid oxidieren lassen sollte.<sup>45</sup>



**Abbildung 2.3:** Links: UV/Vis-Spektren von **18** (türkis UV/Vis) und **19-OTf** (grün); rechts: Zyklovoltammogramm von **19-OTf** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Vorschubrichtung: a) blau: zuerst Oxidation, dann Reduktion; b) rot: zuerst Reduktion, dann Oxidation.

Es ist darüber hinaus gelungen, Kristalle der beiden Verbindungen **18** und **19-OTf** zu züchten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die Strukturlösung von **18** dient allerdings lediglich als zusätzlicher Identitätsbeweis (Abb. 2.4), da sich der Datensatz nicht zufriedenstellend lösen ließ. Der kationische Wolfram-THF-Komplex **19-OTf** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Der W1-O1-Abstand ist mit etwa 2.18 Å im Vergleich zu den übrigen Liganden von **19-OTf** lang, da THF verhältnismäßig schwach an das Metallzentrum gebunden ist. Damit scheint der THF-Ligand als eine potenzielle Abgangsgruppe gut geeignet zu sein.

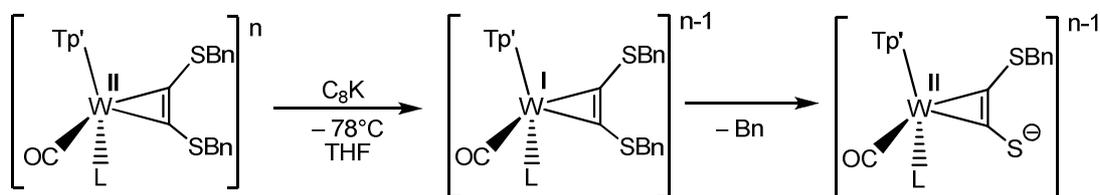


**Abbildung 2.4:** Molekülstruktur von **18** und **19-OTf**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

von **19**-OTf: W1-C21: 2.030(2); W1-C22: 2.044(2); W1-O1: 2.1785(16); W1-C20: 1.977(3); C20-O2: 1.157(3); C21-C22: 1.323(3); C21-S1: 1.704(2); C22-S2: 1.709(2); S1-C21-C22: 133.75(19); C21-C22-S2: 141.0(2).

### 2.2.1.2 Versuche zur Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe bei **18** und **19**-OTf.

Die Abspaltung der Benzylschutzgruppe von **18** und **19**-OTf sollte durch Einelektronenreduktion mit Kaliumgraphit ( $C_8K$ ) erfolgen (Schema 2.2). Mit dieser Methode wird u.a. die Synthese von  $[Tp'W(CO)_2\{\eta^2-(BnS)C_2(S)\}]$  routinemäßig durchgeführt.<sup>46</sup> Dabei wird zunächst das Metallzentrum unter Bildung des neutralen radikalischen 19-Valenzelektronenkomplexes  $[Tp'W(CO)_2\{\eta^2-(BnS)CC(SBn)\}]$  reduziert. Infolge eines intramolekularen Elektronentransfers kommt es im darauffolgenden Schritt zur Abspaltung einer der Benzylgruppen des Alkinliganden. Der Reaktionsverlauf lässt sich durch einen doppelten Farbumschlag nach der Reduktion und nach der homolytischen Spaltung der S-CH<sub>2</sub>Ph-Bindung verfolgen. Nach Zugabe von Kaliumgraphit zu der kalten Lösung von **18** (**19**-OTf) in THF, konnte man einen Farbwechsel von türkis nach weinrot bereits bei tiefen Temperaturen beobachten. Auch nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur gab es keine weiteren optischen Veränderungen mehr.



Tp' = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat  
 L = THF (n = +1)  
 = OTf (n = 0)

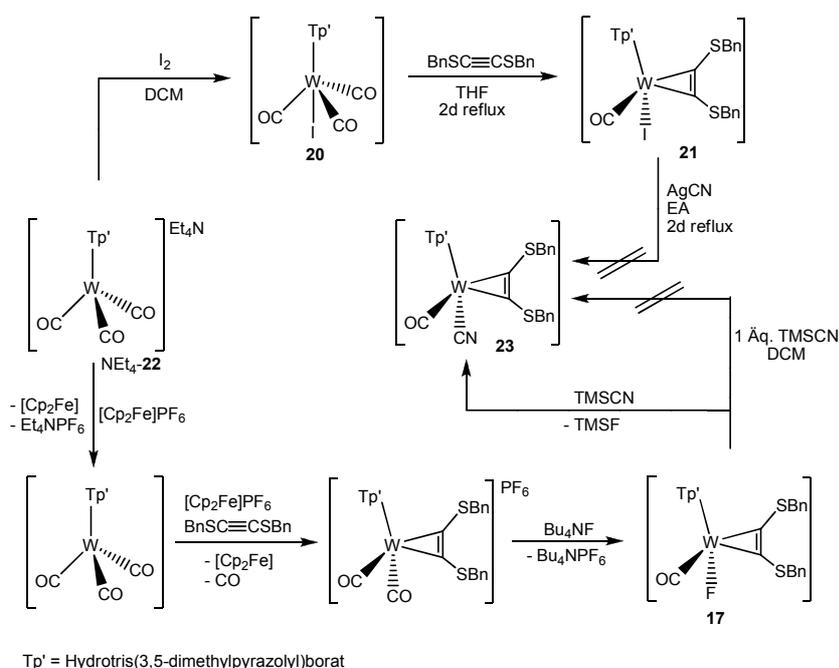
**Schema 2.2:** Reduktive Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe.

Die Auswertung der analytischen Daten deutet auf einen unklaren Reaktionsverlauf hin. Im IR-Spektrum werden mehrere CO-Banden detektiert, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Auch andere zahlreiche Versuche zur Abspaltung der Benzylgruppe (z. B. mit Na-Naphthalid als Reduktionsmittel oder Lösungsmittelvariationen) führten nicht zum gewünschten Produkt. Vermutlich sind die gewählten Abgangsgruppen THF und Triflat zu schwach am Metall gebunden, sodass es nach der Reduktion zu unerwünschten Nebenreaktionen wie die Bildung eines zweikernigen Komplexes über  $WC_2(SBn)(S)-W$ -Bindungen kommt.

### 2.2.1.3 Darstellung von $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\eta^2\text{-BnS-C}_2\text{-SBn})]$

Daraufhin wurde nach einer alternativen Abgangsgruppe gesucht, die von der elektronischen Struktur her stärker am CO orientiert ist als die bewährten Coliganden. Dabei schien der Cyanido-Ligand eine vielversprechende Wahl zu sein, da dieser eine Ähnlichkeit mit Carbonyl aufweist, aber andererseits auch ein schlechterer  $\pi$ -Akzeptor ist. Die Cyanido-Metall-Bindung sollte damit bei wachsender negativer Gesamtladung des Komplexes nicht stabiler werden als beim CO. Im Gegenteil sollte der anvisierte Komplex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{CN})(\text{C}_2\text{S}_2)]^{2-}$  zweifach negativ geladen sein. Damit könnte er durch Dissoziation des Cyanido-Liganden Ladung abbauen und durch gleichzeitige Spaltung der C–C-Bindung des  $\text{C}_2\text{S}_2^{2-}$ -Liganden zum Bis(thiocarbonyl) den 18-Valenzelektronenzustand erhalten.

Zuerst wurde auf eine literaturbekannte Synthese zur Darstellung von donorsubstituentenfreien Wolfram-Alkin-Komplexen mit einem Halogenid-Ligand zurückgegriffen. Ausgehend von dem anionischen Precursor  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3]$  konnte durch Oxidation mit Iod ein Halogenido-Ligand eingeführt werden (**20**, Schema 2.3). Anschließend wurde in einer mehrtägigen Reaktion in mäßiger Ausbeute (45 %) Bisbenzylthioacetylen koordiniert (**21**). Eine Einführung der Cyanidoeinheit durch darauffolgende Umsetzung mit Silbercyanid in Ethylacetat gelang auf diesem Weg nicht.

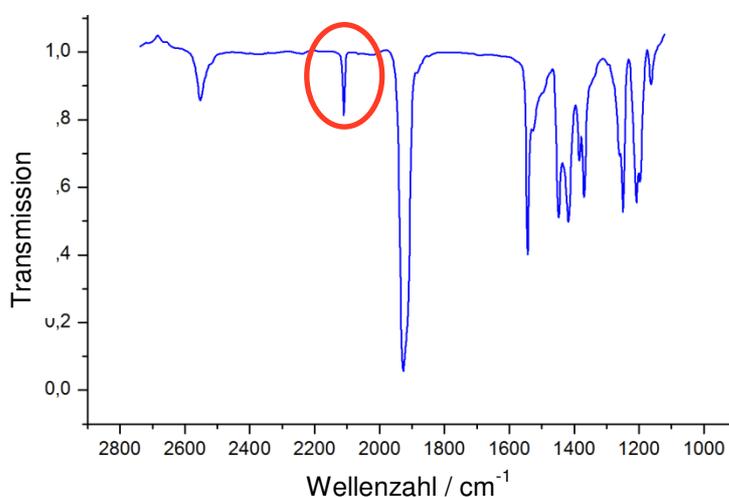


**Schema 2.3:** Übersicht zu den Darstellungsversuchen von **23**.

Die in der Gruppe *Seidel* bewährte Methode zur Koordination von Bisbenzylthioacetylen erwies sich an dieser Stelle als effizienter. Die Einführung der Cyanido-Gruppe sollte über den leicht zugänglichen W-Fluorido-Komplex **17** erfolgen. Dabei fand überraschenderweise keine Reaktion von **17** mit äquimolarer Menge Trimethylsilylcyamid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  statt. Erst in reinem TMS-CN unter erhöhter Temperatur konnte eine Umsetzung erreicht werden.

Die CN-Valenzschwingung  $\nu(\text{CN})$  ist sowohl IR- also auch Raman-aktiv. Die Banden der CN-Valenzschwingungen in Cyanidokomplexen liegen üblicherweise im Bereich von 2000 bis  $2200\text{ cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> Freie nicht gebundene Cyanide liefern im Allgemeinen Banden mit kleineren Wellenzahlen als die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen in koordinierten Metallcyaniden.<sup>48</sup> Die Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen hängt neben dem Koordinationsmodus auch von den Eigenschaften des Metallzentrums ab. Das heißt, je elektronegativer ein Metall, je höher die Oxidationsstufe und je kleiner die Koordinationszahl ist, desto stärker wird die Bande der CN-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben.

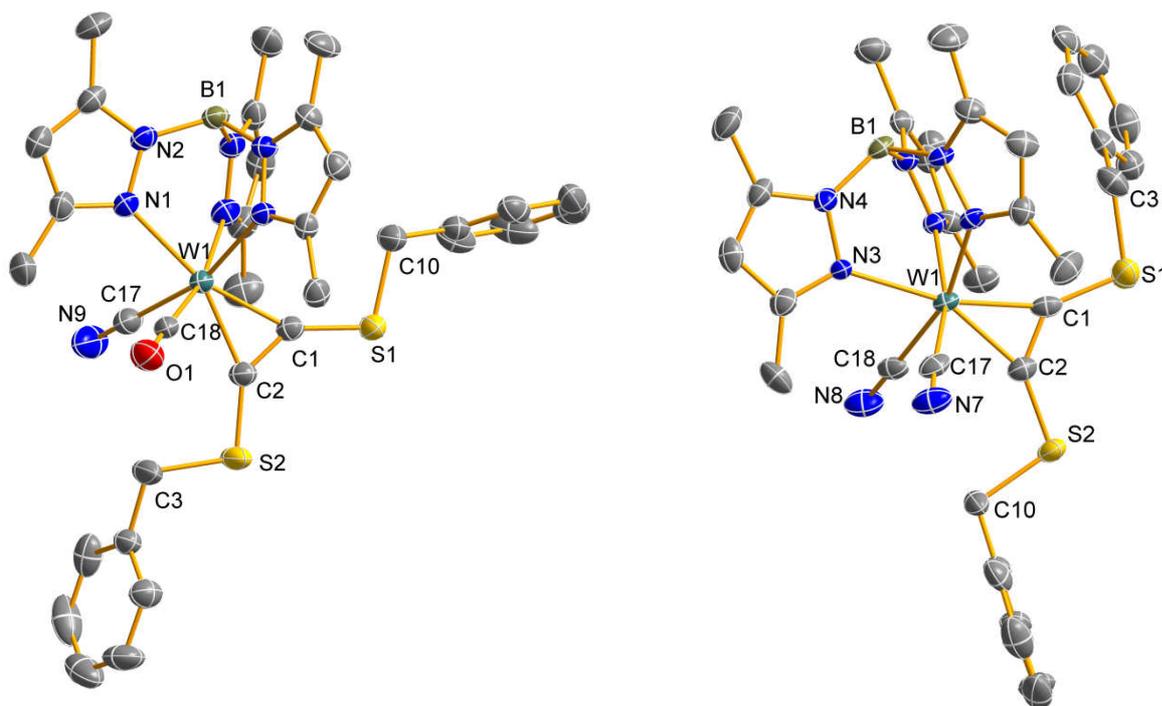
Im IR-Spektrum der Reaktionslösung ist der erfolgreiche Ligandenaustausch zu erkennen (Abb. 2.5). Es fand eine Verschiebung der CO-Bande von  $1898\text{ cm}^{-1}$  für das Edukt **17** nach  $1930\text{ cm}^{-1}$  statt. Da der Cyanido-Ligand im Gegensatz zum starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor Fluorid über  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeit verfügt, ist eine Verschiebung um  $32\text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen folgerichtig. Des Weiteren ist im IR-Spektrum eine CN-Schwingung bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die sich im erwarteten Bereich einer koordinierten Cyanido-Einheit befindet und auf das gewünschte Produkt  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\eta^2\text{-BnS-C}_2\text{-SBn})]$  **23**, (Schema 2.3) hindeutet, denn die Bande für das freie CN-Ion ist normalerweise etwa zwischen  $2050\text{ cm}^{-1}$  und  $2080\text{ cm}^{-1}$  zu finden.<sup>49</sup>



**Abbildung 2.5:** IR-Spektrum von **23** in THF.

Die Identität des Cyanido-Komplexes **23** wird durch die NMR-spektroskopischen Daten gestützt. Das Kohlenstoffatom der neu eingefügten Cyanido-Gruppe erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 152 ppm, zusammen mit den Resonanzen der quartären C-Atome der Pyrazolylringe (Zuordnung *vide infra*). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren allerdings mehrere stark verbreitete Signale aufgefallen, die eindeutig nicht von **23** hervorgerufen wurden. Auch die Elementaranalyse des Reaktionsprodukts stimmte nicht mit der gewünschten Verbindung **23** überein.

Nach der Kristallisation durch Gasphasendiffusion (*n*-Pentan in eine gesättigte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) fielen zwei verschiedene Kristalltypen in unterschiedlichen Farben an. Der größere Anteil war türkis, während noch braune Kristalle zu erkennen waren. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich bei den türkisigen Kristallen um das gewünschte **23** handelt (Abb. 2.6).



**Abbildung 2.6:** Molekülstruktur von **23** (links) und **24** (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **23**: W1-C1: 2.036(4); W1-C2: 2.042(4); C1-C2: 1.324(5); W1-C18: 2.015(4); W1-C17: 2.119(4); C18-O1: 1.137(5); C17-N9: 1.135(6); C1-S1: 1.684(4); C2-S2: 1.694(4); S1-C10: 1.836(4); S2-C3: 1.838(4); S2-C2-C1: 137.7(3); C2-W1-C1: 37.90(14); S1-C1-C2: 137.2(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **24**: W1-C1: 2.018(6); W1-C2: 2.019(5); W1-C18: 2.144(7); W1-C17: 2.156(3); S1-C1: 1.702(6); S2-C2: 1.697(5); C1-C2: 1.320(8); N7-C17: 1.147(9); N8-C18: 1.155(10); C1-W1-C2: 38.16(22); S1-C1-C2: 134.3(5).

Die Verbindung **23** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten vorhanden. Der Abstand zwischen den Alkinkohlenstoffatomen C1-C2 beträgt 1.324 Å und entspricht damit etwa einer

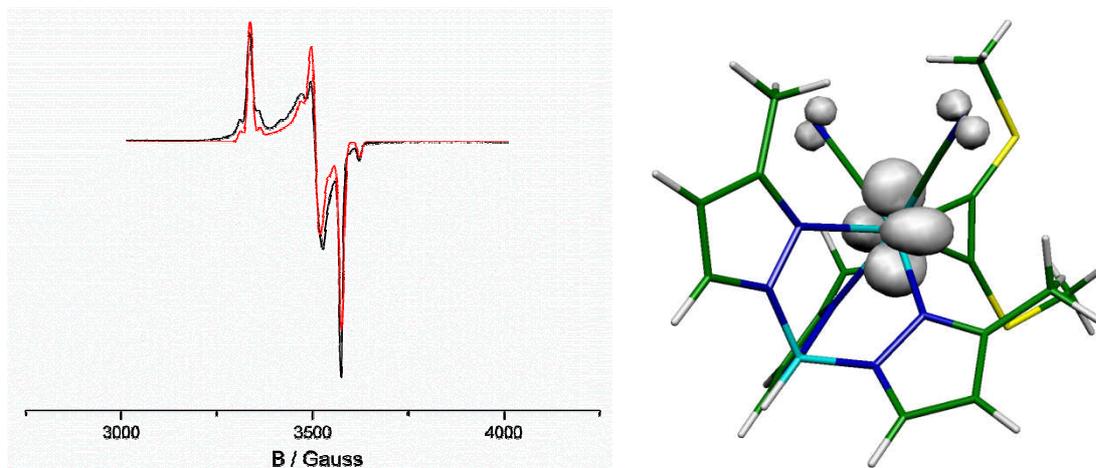
Doppelbindung.<sup>50</sup> Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen zum Alkin betragen 2.036 Å bzw. 2.042 Å und sind etwa um 0.023 Å kleiner als beim schon bekannten kationischen Komplex  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}](\text{PF}_6)$ .<sup>51</sup> Dass ein Cyanido-Ligand ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor ist, wird aus dem Bindungslängenvergleich von W1-C18 und W1-C17 ersichtlich. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Cyanid ist signifikant etwa um 0.1 Å länger und beträgt 2.119 Å. Die C1-S1- und C2-S2-Abstände sind annähernd gleich. Die für die geplante Entfernung der Benzylgruppen interessanten Bindungslängen S1-C10- bzw. S2-C3 betragen im Schnitt 1.837 Å und sind somit im Vergleich zur  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-S}$ -Bindung vergleichsweise lang.

Die Röntgenstrukturanalyse der braunen Kristalle ergab dagegen ein überraschendes Ergebnis. Im Unterschied zu **23** sind in **24** zwei Cyanido-Liganden und kein CO an das Wolfram gebunden. In Abb. 2.6 ist die ermittelte Molekülstruktur von **24** dargestellt. Die Verbindung **24** kristallisiert im Unterschied zu **23** im orthorombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{Pca}2_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die C-N-Bindungslängen sind bei dem Komplex **24** beinahe identisch und betragen 1.147 Å und 1.155 Å. Dabei weichen diese durchschnittlich etwa um 0.016 Å von dem Cyanido-Ligand **23** ab. Der Metall-Kohlenstoff-Abstand zum Alkin hat sich bei **24** im Vergleich zu **23** weiter verkleinert und liegt bei etwa 2.018 Å.

Da es sich bei **23** und **24** um zwei Neutralkomplexe handelt, sollte bei dem Wolfram-Bis(cyanido)-Komplex ein W(III)-Metallzentrum vorliegen. Damit wäre **24** mit einem  $d^3$ -Übergangsmetall paramagnetisch. Dies würde im Einklang mit den beobachteten verbreiteten Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des gemessenen Reaktionsprodukts nach der Umsetzung des Fluorido-Komplexes **17** (Schema 2.3) mit TMS-CN stehen. Die Verschiebungen bei paramagnetischen Komplexen entwerfen die empirische Korrelation von Resonanzfrequenzen mit der chemischen Umgebung, und die breiten Signale erschweren oft das Auffinden von Resonanzen.

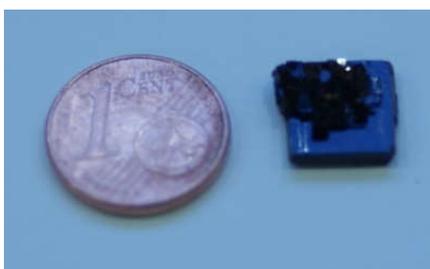
Tatsächlich konnte mittels EPR-Spektroskopie der paramagnetische Charakter des W(III)- Bis(cyanido)-Komplexes nachgewiesen werden. In Abbildung 2.8 ist das X-Band EPR-Spektrum in gefrorener Toluol-Lösung (schwarz) und eine entsprechende Simulation (rot) dargestellt. Die Simulation des Spektrums führt zu  $g$ -Werten von  $g_1 = 1.890$ ,  $g_2 = 1.927$  und  $g_3 = 2.025$ . Die Hyperfeinkopplungskonstanten zum  $^{183}\text{W}$  betragen  $A_1 = 95$  G,  $A_2 = 63$  G und  $A_3 = 49$  G. Dies deutet darauf hin, dass der Radikalcharakter im Wesentlichen am Wolfram lokalisiert ist. Eine DFT-Rechnung mit einer leicht

vereinfachten Verbindung **24'** (Me statt Benzyl und H statt Me in 5-Position der Pyrazolringe) ergab, dass die Spindichte überwiegend am Wolfram lokalisiert ist.



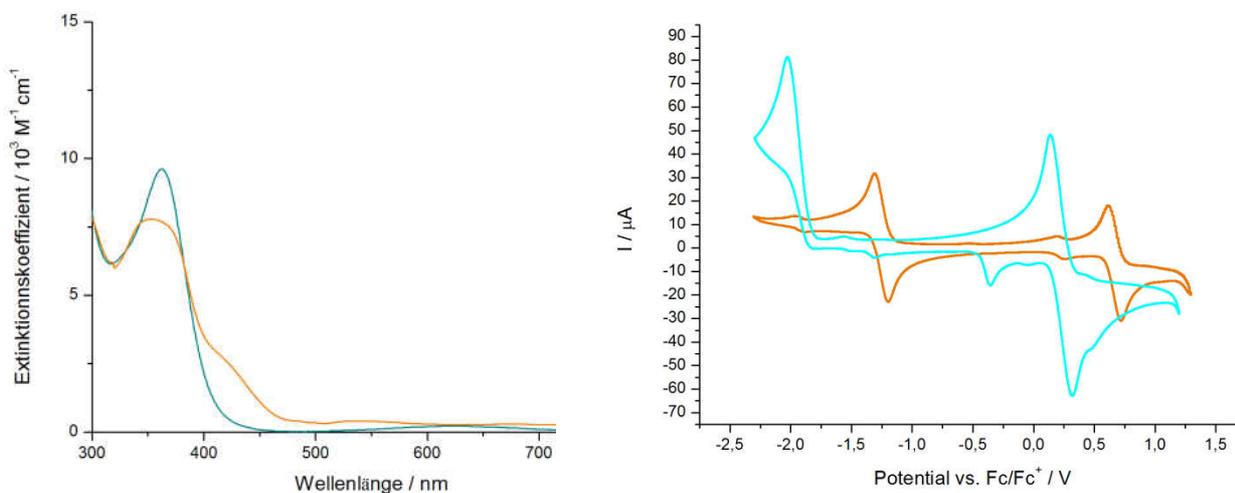
**Abbildung 2.8:** links: EPR-Spektrum von **24** in Toluol: gemessene Kurve (schwarz) und Simulation (rot); rechts: errechnete Spindichte von **24'** (b3lyp-Funktional, Basissatz 6-311G(d,p) und Stuttgart-ECP60 für W).

Die Bildung von **24** durch Umsetzung des Fluorido-Komplexes **17** mit TMS-CN ist deswegen bemerkenswert, da kein offensichtliches Oxidationsmittel in der Reaktionslösung vorhanden war. Bei den gegebenen Reaktionstemperaturen um 130 °C wirkt formal das TMS-Kation unter Bildung von Hexamethyldisilan als Oxidationsmittel, wobei auch die intermediäre Bildung von Dicyan als Oxidationsmittel für **23** in Frage kommt. Die Eliminierung von CO als Initialschritt ist bei einer CO-Valenzfrequenz von  $1930\text{ cm}^{-1}$  für **23** nicht sehr wahrscheinlich, was eine vorrangige Oxidation W(II) in **23** zu W(III) (durch Dicyan) wahrscheinlich macht. Möglicherweise ist aber auch der Angriff der TMS-Gruppe am CO-Sauerstoff entscheidend. In diesem Zusammenhang ist es eine interessante Frage, ob der Kohlenstoff der zweiten Cyanidgruppe aus dem TMS-Cyanid oder aus dem CO stammt. Dieser Frage ist im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen worden.



In Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionsdauer lassen sich die Ausbeuten von **23** und **24** in die eine oder andere Richtung verschieben, ohne dass sich ein eindeutiger Reaktionsverlauf erzwingen lässt. Auch die Kristallisation als Reinigungsschritt erwies sich als mühsam, da das Kristallisationsverhalten des Bis(cyanido)-Komplexes **24** und des CO/CN-Komplexes **23** erstaunlich ähnlich ist. Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte **24** weitgehend analysenrein erhalten werden. Dabei wird die

etwas größere Kristallisationsneigung des Bis(cyanido)-Komplexes ausgenutzt, wobei beide Verbindungen **23** und **24** erstaunlich große Einkristalle bilden können (siehe Foto des Einkristalls von **24**).



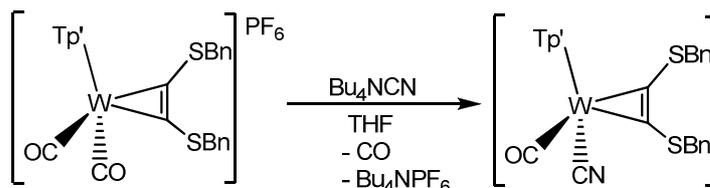
**Abbildung 2.9:** Links: UV/Vis-Spektren von **23** (türkis) und **24** (braun) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; rechts: Zyklovoltammogramme von **23** (türkis) und **24** (braun) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Zyklovoltammogramme von **23** und **24** unterscheiden sich deutlich voneinander (Abb. 2.9 rechts). Beim Bis(cyanido)-Komplex **24** wurden zwei reversible Banden mit einem Halbstufenpotential von  $-1.26$  V im reduktiven Bereich und von  $0.68$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> im oxidativen Bereich beobachtet. Bei dem Komplex **23** mit gemischten CO/CN-Liganden wurde eine weitgehend reversible Bande mit einem Halbstufenpotential von  $0.23$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> detektiert. Im reduktiven Potentialbereich sind ein irreversibles Signal mit einem Maximum bei  $-2.03$  V und eine kleinere Bande mit einem Minimum bei  $-0.36$  V zu erkennen. Durch Variation der Messparameter wie etwa die Startrichtung des Zyklovoltammogramms, konnte wie schon bei **19-OTf** nachgewiesen werden, dass die beiden irreversiblen Signale bei **23** miteinander im Zusammenhang stehen. Nach dem Überschreiten des Potentials bei  $-2.08$  V bildet sich vermutlich eine neue Spezies, die sich bei einem Potential von  $-0.36$  V wieder oxidieren lässt. Dabei scheint die reduktive Abspaltung einer Benzyl-Schutzgruppe und die darauffolgende Bildung eines Disulfids im Oxidationsvorgang am wahrscheinlichsten. Dies gibt einen klaren Hinweis darauf, dass man ein starkes Reduktionsmittel für die Entfernung der Bn-Gruppe am Schwefel benötigt.

Die UV/Vis-Spektren der Komplexe **23** und **24** weisen jeweils eine starke Absorption bei  $363$  nm und  $353$  nm auf (Abb. 2.9). Die Banden sind überwiegend einem Charge-Transfer-Übergang in der Wolfram-Alkin-Komplexeinheit zuzuordnen. Die Absorptionen im hohen Wellenlängenbereich, die farbbestimmend für die Komplexe sind, betragen bei

**23** 626 nm, während bei **24** eine Bande bei 536 nm detektiert wird. Bei **24** ist zusätzlich noch ein stark verbreitetes Signal zwischen 400 nm und 425 nm zu erkennen.

Ferner ist es gelungen, **23** auf eine alternative und einfachere Weise durch die Umsetzung von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-BnS-C}_2\text{-SBn})](\text{PF}_6)$  mit äquimolaren Mengen an  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$  in THF zu synthetisieren (Schema 2.4). Alle weiteren Versuche zur Einführung des Cyanido-Liganden wurden deshalb auf diesem Weg durchgeführt.



**Schema 2.4:** Alternative Darstellung von **23**.

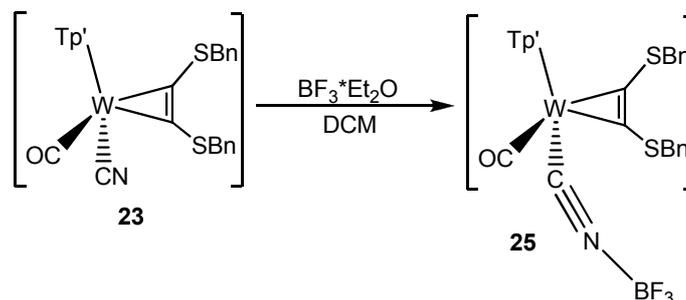
#### 2.2.1.4 Versuche zur Optimierung des Redoxpotentials von $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnSCCSBn)}\}]$

Zur reduktiven Abspaltung der benzylichen Schutzgruppen am Schwefel bei dem CO/CN-Wolfram-Komplex **23** ist wegen des niedrigen Potentials ein starkes Reduktionsmittel wie etwa Kaliumgraphit oder Natriumnaphthalid notwendig. Diese Methode hat den kritischen Nachteil, dass das abgespaltene Benzylradikal den Carbonylliganden am Wolfram angreift, was zu deutlichen Ausbeuteverlusten führt.<sup>52</sup> Das folgende Kapitel beschreibt Versuche, das Potential für die Reduktion von **23** und auch **24** so zu erhöhen, dass mildere Reduktionsbedingungen (z.B. Reaktion mit  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $E^\circ = -1.33 \text{ V}^{53}$ ) möglich werden.

Aufgrund des ambidenten Charakters des Cyanido-Liganden bietet sich die Möglichkeit, durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des Stickstoffatoms eines W-CN-Komplexes mit einer Lewis-Säure die Elektronendichte am Metallzentrum zu senken. Bortrifluorid als eine der gängigsten Lewis-Säuren schien dabei eine einfache Möglichkeit zu sein.

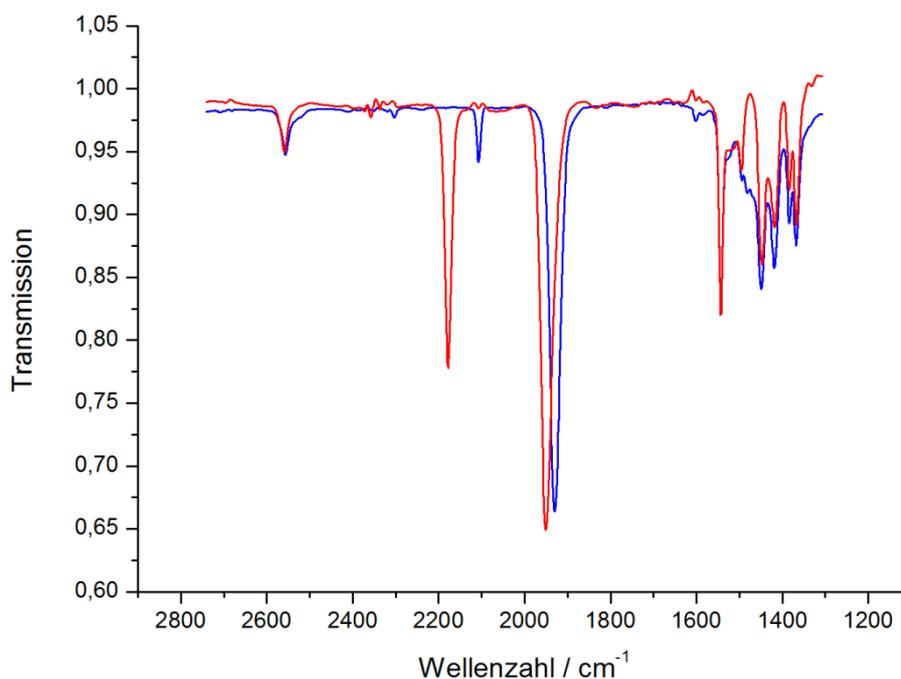
Nach der Umsetzung von **23** mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in THF fand keine Reaktion mit den Komplexen statt. Offensichtlich ist das Lösungsmittel THF angesichts des Mengenverhältnisses in Lösung eine hinreichend gute Lewis-Base, um die Bildung eines

Addukts mit dem Cyanid zu verhindern. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt auf koordinierende Lösungsmittel verzichtet und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  benutzt.



**Schema 2.5:** Koordinierung einer Lewis-Säure an den CN-Ligand bei **23**.

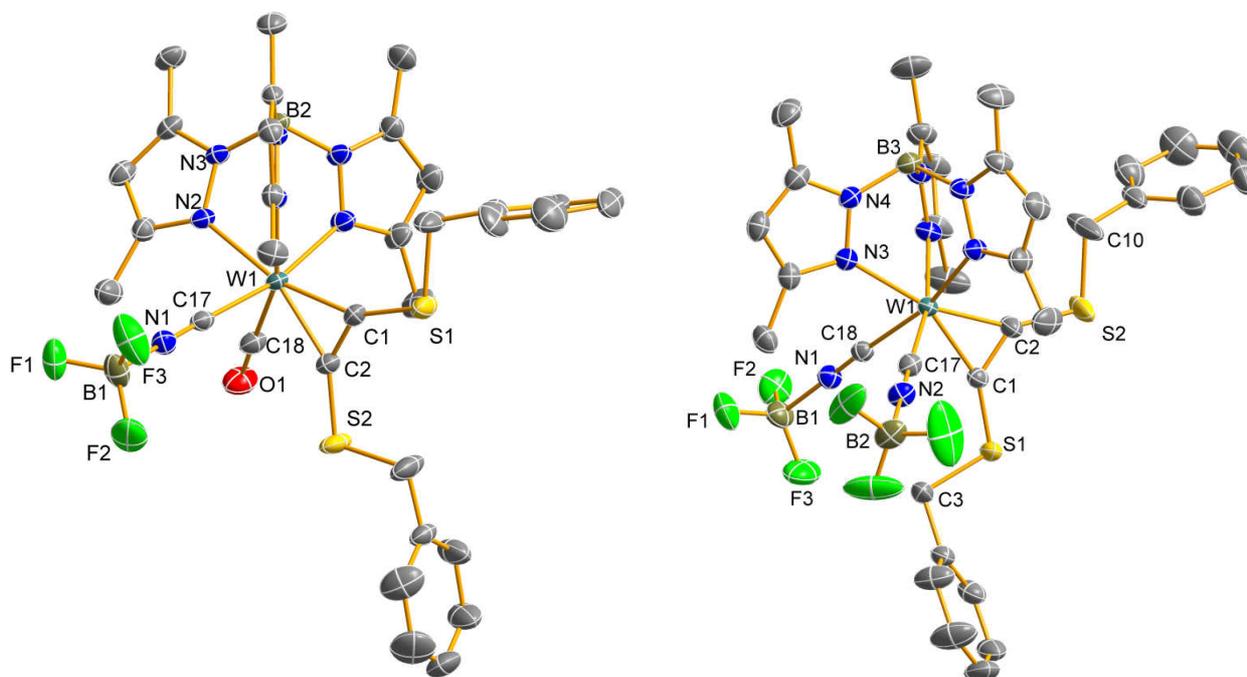
Direkt nach der Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zu **23** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Schema 2.5) konnte ein Farbumschlag von türkis nach intensiv blau beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 2.10 ist das IR-Spektrum des Wolfram-Cyanido Komplexes aus der Reaktionslösung vor der Zugabe der Lewis-Säure (blau) und danach (rot) dargestellt. Die Verschiebungen der CO-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen von  $1930 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1950 \text{ cm}^{-1}$  und insbesondere der CN-Valenzschwingung von  $2110 \text{ cm}^{-1}$  nach  $2178 \text{ cm}^{-1}$  deuten darauf hin, dass  $\text{BF}_3$  am Stickstoffatom der Cyanido-Einheit koordiniert ist. Die Elektronendichte wurde entsprechend vom Metallzentrum abgezogen, was insbesondere die Zunahme der CO-Bindungsordnung anzeigt. Die anderen markanten Schwingungen im Bereich zwischen  $1300 \text{ cm}^{-1}$  und  $2700 \text{ cm}^{-1}$  haben sich im Vergleich von **23** zu **25** kaum verändert.



**Abbildung 2.10:** IR-Spektren von **23** (blau) und **25** (rot) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Es ist darüber hinaus gelungen, die Identität von **25** durch Röntgenstrukturanalyse zu belegen (Abb. 2.11), wobei geeignete Einkristalle durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **25** erhalten wurden. Die Bindungslängen und Winkel vom Wolfram zum Alkin bei **25** bleiben im Vergleich zu **23** nahezu identisch. Auch die W1-C17- und W-C18-Distanzen zu CN und CO haben sich lediglich im Rahmen der Fehlergrenzen verändert. Die N1-B1-Bindungslänge ist dementsprechend außerordentlich lang und beträgt etwa 1.60 Å (N-B-Abstand bei  $\text{BF}_4^-$ : 1.43 Å, bei  $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ : 1.37 Å).<sup>54</sup>

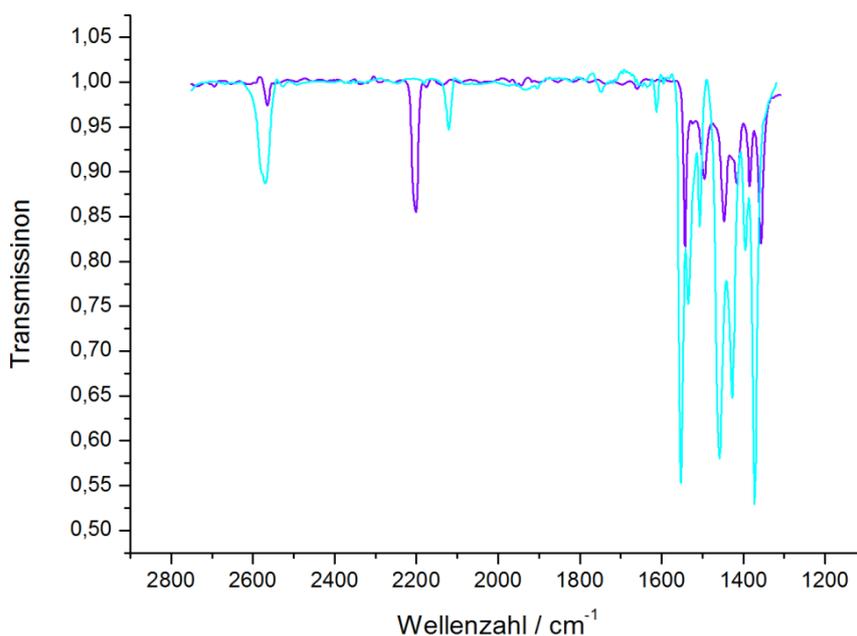
Analog zur Synthese von **25**, wurde auch **24** in Dichlormethan mit zwei Äquivalenten Bortrifluorid-Etherat umgesetzt. Vom Produkt **26** konnten ebenfalls Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass sich bei der Umsetzung von **24** mit  $\text{BF}_3$  **26** gebildet hat. Der quasi-oktaedrische Komplex **26** kristallisiert in Form brauner Kristalle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Die N-B-Bindungen sind ebenso wie bei **25** relativ lang und betragen 1.61 Å und 1.62 Å. Die Liganden  $\text{CNBF}_3$  bilden mit dem Metallzentrum etwa eine lineare Kette, wobei die Winkel maximal um 5° von den idealen 180° abweichen.



**Abbildung 2.11:** Molekülstruktur von **25** und **26**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **25**: W1-C1: 2.022(2); W1-C2: 2.036(2); W1-C18: 1.996(3); W1-C17: 2.127(3); S1-C1: 1.694(3); S2-C2: 1.699(3); C1-C2: 1.330(4); C17-N1: 1.144(3); C18-O1: 1.144(3); N1-B1: 1.597(4); B1-F1: 1.353(4); B1-F2: 1.359(4); B1-F3: 1.363(4); C1-W1-C2: 38.26(11); S1-C1-C2: 133.8(2); F1-B1-F3: 111.5(3); F1-B1-F2: 111.4(3); F3-B1-F2: 112.8(3); F1-B1-N1: 107.9(2), C17-N1-B1: 173.1(3), W1-C17-N1: 176.6(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **26**: W1-C1: 2.021(2); W1-C2: 2.021(2); W1-C18: 2.143(2); W1-C17: 2.143(2); C1-S1: 1.681(2); C2-S2: 1.675(3); C1-C2: 1.344(3); C17-N2: 1.143(3); C18-N1: 1.138(3); N1-B1: 1.609(4); B1-F1: 1.369(4); B1-F2: 1.354(4); B1-F3: 1.362(4); N2-B2: 1.621(3); C1-W1-C2: 38.84(9); S1-C1-C2: 134.3(2); F1-B1-F3: 112.8(3); F1-B1-F2: 112.3(3); F3-B1-F2: 112.0(3); F1-B1-N1: 105.7(2); C17-N2-B2: 178.2(3); W1-C17-N2: 176.8(2); W1-C18-N1: 177.1(2); C18-N1-B1: 175.2(2).

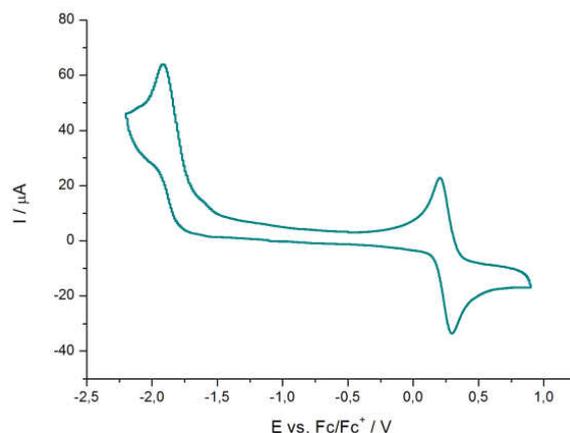
Im IR-Spektrum des Bis(cyanido)-Komplexes **24** (türkise Kurve, Abb. 2.12) wird deutlich, warum die Bildung dieses Komplexes in Reaktionsmischungen nur schwer zu erkennen war. Man findet nach mehrmaligem Umkristallisieren für **24** eine einzelne CN-Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend tritt die CO-Bande von **23** bei  $1930\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr auf, während die schwach ausgeprägte CN-Schwingung von **24** zufällig bei gleicher Wellenzahl gefunden wird wie bei **23**, so das im Spektrum der Reaktionsmischung keine zusätzlichen CN-Banden auftraten. Beim Bis(cyanido)-Komplex **24** sind darüber hinaus beide CN-Liganden offensichtlich schwach miteinander gekoppelt; sie liefern entgegen den Erwartungen nur eine unaufgelöste Bande für die symmetrische und die antisymmetrische Valenzschwingung. Dieses Verhalten von schwach gekoppelten cis-

ständigen CN-Liganden wurde ebenfalls bei anderen literaturbekannten Komplexen beobachtet.<sup>55,56</sup> Eine Frequenzanalyse im Rahmen einer DFT Rechnung mit dem Bis(cyano)-Komplex **24** hat ergeben, dass der Unterschied zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Valenzschwingung nur  $4\text{ cm}^{-1}$  beträgt, mit einem Intensitätsverhältnis von 10:1, wobei die antisymmetrische Schwingung weniger intensiv ist. Im IR-Spektrum von **26** (lila Spektrum, Abbildung 2.12), erkennt man, wie schon bei **25**, eine deutliche Verschiebung der CN-Valenzschwingung von  $2110\text{ cm}^{-1}$  nach  $2201\text{ cm}^{-1}$ . Auffällig im Spektrum ist eine deutliche Zunahme der Intensität der CN-Bande relativ zu den anderen Schwingungen, wie etwa B-H-Schwingung um  $2550\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 2.12:** IR-Spektren von **24** (türkis) und **26** (lila) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Das Zyklovoltammogramm von **25** (Abb. 2.13) zeigt eine reversible Bande bei einem Halbstufenpotential von  $0.25\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  im positiven Bereich. Das Maximum für die Reduktion von **25** liegt bei  $-1.92\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  und ist um  $0.11\text{ V}$  weniger negativ als bei **23**. Die beabsichtigte Anhebung des Redoxpotentials von **23** durch Adduktbildung mit  $\text{BF}_3$  am Cyano-Ligand ist zykovoltammetrisch nachweisbar.

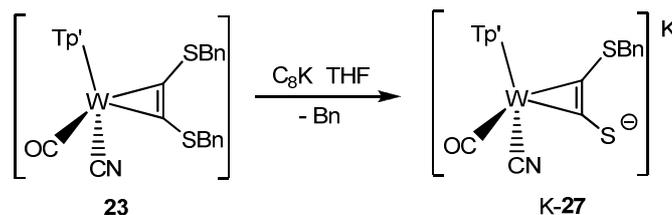


**Abbildung 2.13:** Zyklovoltammogramm von **25** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Es ist gelungen  $\text{BF}_3$  an eine Cyanido-Einheit zu koordinieren. Dennoch weist **25** keine wesentlichen Vorteile bei der reduktiven Entfernung der Benzyl-Schutzgruppen auf. Die Veränderung des Redoxpotentials um 0.11 V ist zu gering, um Reaktionen mit milden Reduktionsmitteln in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchführbar zu machen. Für Reduktionsreaktionen in THF ist das Addukt dagegen nicht ausreichend stabil.

### 2.2.1.5 Darstellung von $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$

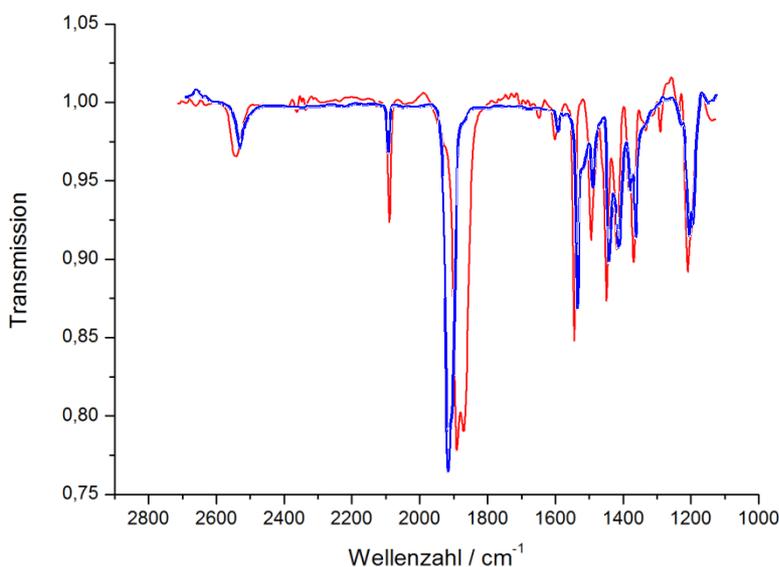
Die reduktive Abspaltung einer der beiden Benzylgruppen in **23** gelang mit Kaliumgraphit. Dabei wurden äquimolare Mengen der Einlagerungsverbindung  $\text{C}_8\text{K}$  zu der Lösung von **23** in THF bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gegeben (Schema 2.6).



**Schema 2.6:** Reduktive Abspaltung der Bn-Schutzgruppe bei **23**.

Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von türkis nach braun-grün. Im weiteren Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur wurden keine Farbveränderungen mehr beobachtet. Der Reaktionsfortschritt wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Während die CO-Valenzschwingung von **23** bei  $1930\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, wurden nach der Umsetzung mit Kaliumgraphit zwei unterschiedliche Carbonyl-Banden im niedrigeren Wellenzahlenbereich bei  $1988\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1971\text{ cm}^{-1}$  detektiert (Abb. 2.14). Die Verschiebung der CN-Schwingung von  $2100\text{ cm}^{-1}$  beim Edukt nach  $2090\text{ cm}^{-1}$  beim

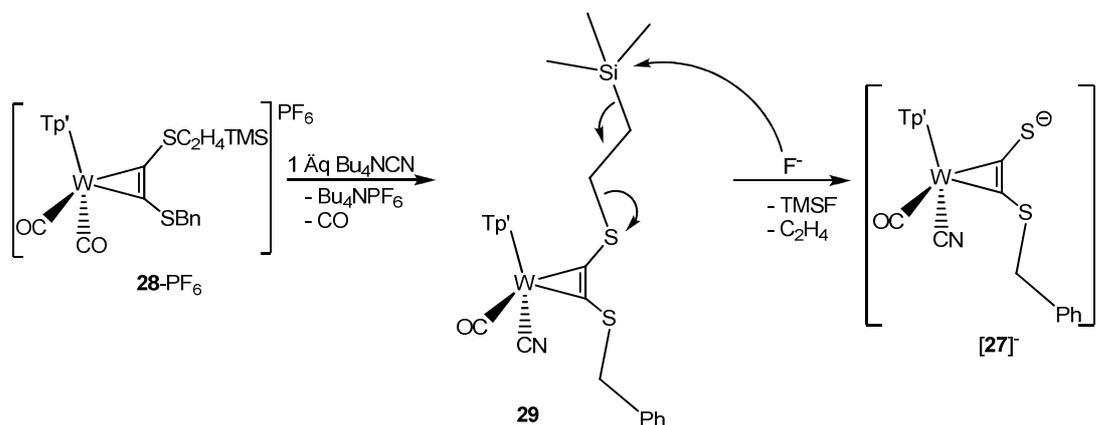
Produkt ist dagegen weniger ausgeprägt. Durch Umkristallisation wurde aus der Reaktionsmischung der gewünschte Komplex **K-27** mit einer CN-Schwingung bei  $2090\text{ cm}^{-1}$  und einer CO-Schwingung bei  $1888\text{ cm}^{-1}$  erhalten, während das Nebenprodukt mit der CO-Schwingung bei  $1971\text{ cm}^{-1}$  nicht isoliert werden konnte.



**Abbildung 2.14:** IR-Spektren von **23** (blau) und **K-27** (rot) in THF.

### 2.2.1.6 Alternative Darstellung von $[27]^-$

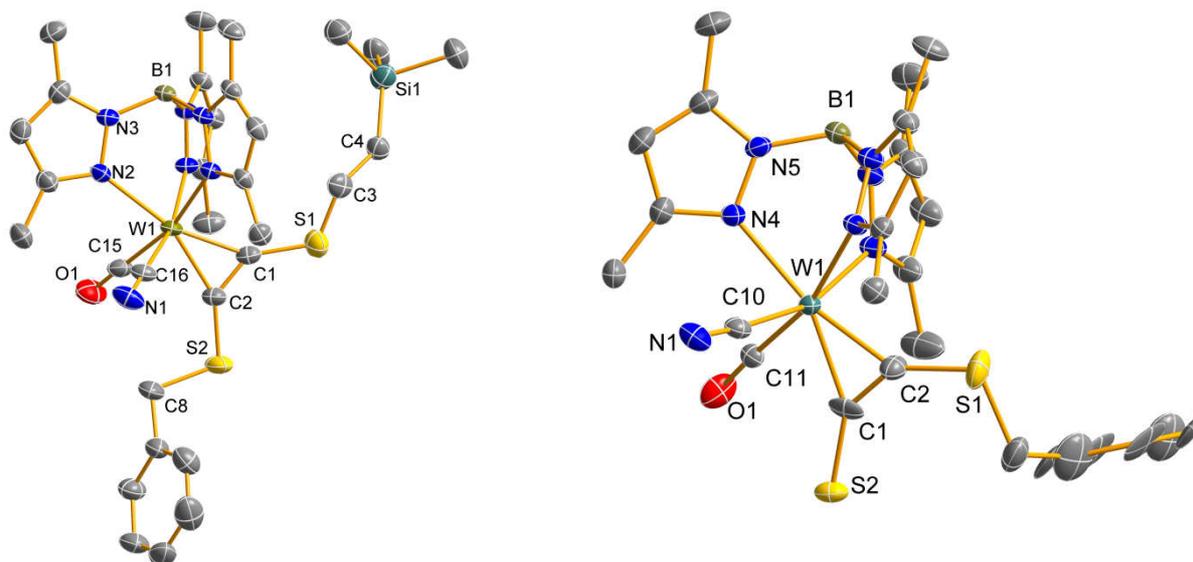
Da die Ausbeute bei der Entfernung der ersten Benzylgruppe von **23** nur bei etwa 30 % lag, wurden alternative Schutzfunktionen für S-substituierte Alkine getestet. Dabei erwies sich die TMS- $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit als geeignete Alternative. Das Alkin (Benzylthio)(trimethylsilylethylthio)acetylen wurde nach der Standardmethode<sup>57</sup> durch Umsetzung des Benzylthioacetylids mit elementarem Schwefel und darauffolgender Alkylierung mit Trimethylsilylethyl-Bromid erhalten. Die Koordination dieses Alkins an der  $[\text{Tp}^+\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -Einheit lieferte den Komplex **28**- $\text{PF}_6$ . Im nächsten Schritt wurde entsprechend Schema 2.7 ein Carbonyl- gegen einen Cyanido-Liganden unter Bildung von **29** ausgetauscht.



**Schema 2.7:** Alternative Synthese von **[27]<sup>-</sup>**.

Die Abspaltung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe erfolgt auf solvolytischem Weg durch Zugabe einer äquimolaren Menge an [Bu<sub>4</sub>N]F·nH<sub>2</sub>O in THF. Aufgrund einer hohen Affinität von Fluor und Silicium, greift das Fluorid-Ion nukleophil das Si-Atom der TMS-Gruppe an. Durch Elektronenpaarumlagerung werden TMSF und Ethylen freigesetzt unter Bildung von Bu<sub>4</sub>N-**27**. Die komplette Umsetzung dauert 12 h und die Farbe schlägt dabei von türkis nach rot-grün um. Die Ausbeuten bei diesem Reaktionsweg zur Darstellung von Bu<sub>4</sub>N-**27** sind im Gegensatz zu dem Weg über die reduktive Abspaltung der Benzyl-Gruppe bei **23** nahezu quantitativ. Die Verbindung Bu<sub>4</sub>N-**27** ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln stabil, während mit halogenierten Lösungsmitteln eine langsame Reaktion stattfindet.

Von den Komplexen **29** und Bu<sub>4</sub>N-**27** konnten Einkristalle erhalten werden, die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (Abb. 2.15).

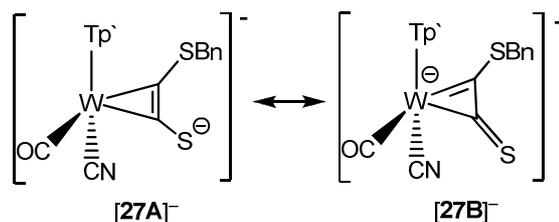


**Abbildung 2.15:** Molekülstruktur von **29** (links) und  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **29**: W1-C1: 2.029(3); W1-C2: 2.031(3); C1-C2: 1.316(4); W1-C15: 1.988(3); W1-C16: 2.119(3); C15-O1: 1.142(3); C16-N1: 1.145(4); C1-S1: 1.688(3); C2-S2: 1.697(3); S1-C3: 1.885(4); S2-C8: 1.828(3); C3-C4: 1.492(6); C4-Si1: 1.840(4); S2-C2-C1: 136.7(3); C2-W1-C1: 37.84(11); S1-C1-C2: 137.9(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$ : W1-C1: 2.084(3); W1-C2: 2.005(5); C1-C2: 1.353(4); W1-C11: 1.950(4); W1-C10: 2.130(3); C11-O1: 1.167(5); C10-N1: 1.161(3); C1-S2: 1.691(3); C2-S1: 1.688(8); S1-C3: 1.826(4); S2-C1-C2: 138.8(4); C2-W1-C1: 38.6(2); S1-C2-C1: 126.3(5).

Beim Vergleich von **23** (Abb. 2.6) mit dem Komplex **29** mit gemischt-substituierten Schwefel-Donor-Gruppen fallen keine gravierenden Veränderungen in der Molekülgeometrie auf. Erwähnenswert sind die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den S- und den C-Atomen der Schutzgruppen in **29**. Der S1-C3-Abstand ist um etwa 0.06 Å länger als S2-C8.

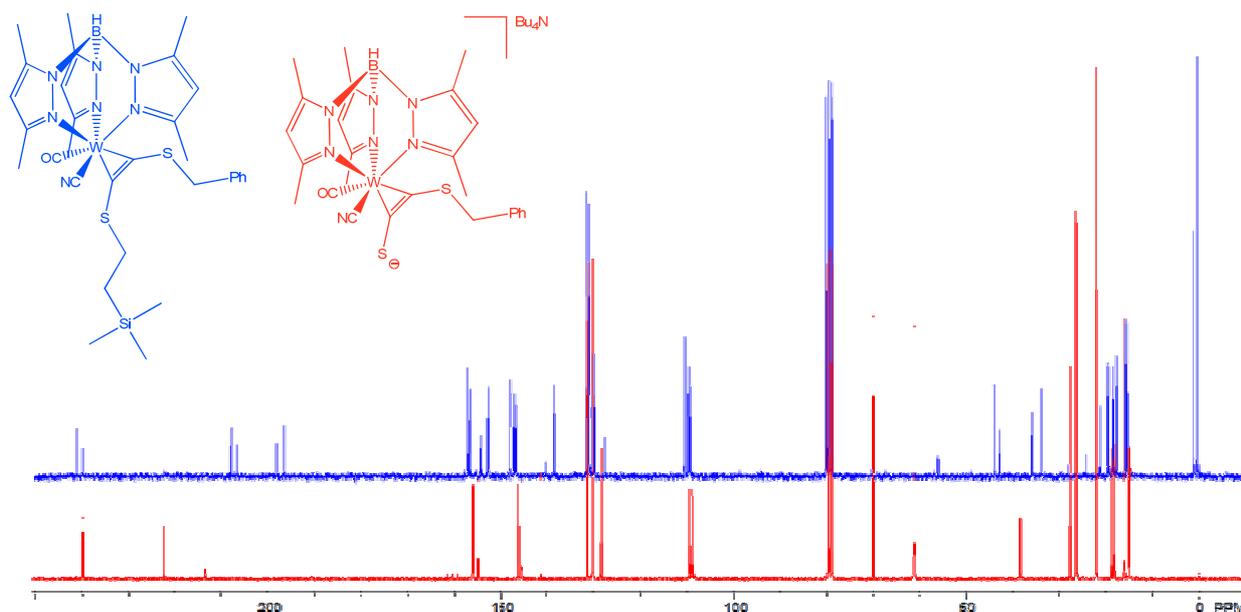
Die Verbindung  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  im monoklinen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Wie bei allen synthetisierten Wolfram-Komplexen mit CO/CN-Liganden ist die W-CO-Distanz kleiner als W-CN, aufgrund der besseren  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des CO-Liganden. Der W1-C1-Abstand ist um 0.05 Å größer geworden im Vergleich zu **23**, während die W1-C2-Bindungslänge um etwa 0.04 Å kürzer ist als in **23**. Der C1-C2-Abstand hat sich gegenüber **23** um 0.03 Å vergrößert. Die resultierende asymmetrische Koordination des Alkins deutet darauf hin, dass die Bindungssituation nur durch zwei mesomere Grenzformeln adäquat beschrieben werden kann (Abb. 2.8). Die Unterschiede sind in  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  jedoch nicht so stark ausgeprägt wie beim entsprechenden Dicarboxyl-Komplex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$ .<sup>58</sup> So sind die Bindungen zwischen den Alkin-Kohlenstoffatomen und den jeweiligen Schwefelatomen nahezu identisch. Im

Unterschied zu der Neutralverbindung  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$  kommt im Anion  $[\mathbf{27}]^-$  der größere Beitrag offenbar der Resonanzstruktur  $[\mathbf{27B}]^-$  zu.



**Schema 2.8:** Mesomere Grenzstrukturen von  $[\mathbf{27}]^-$ .

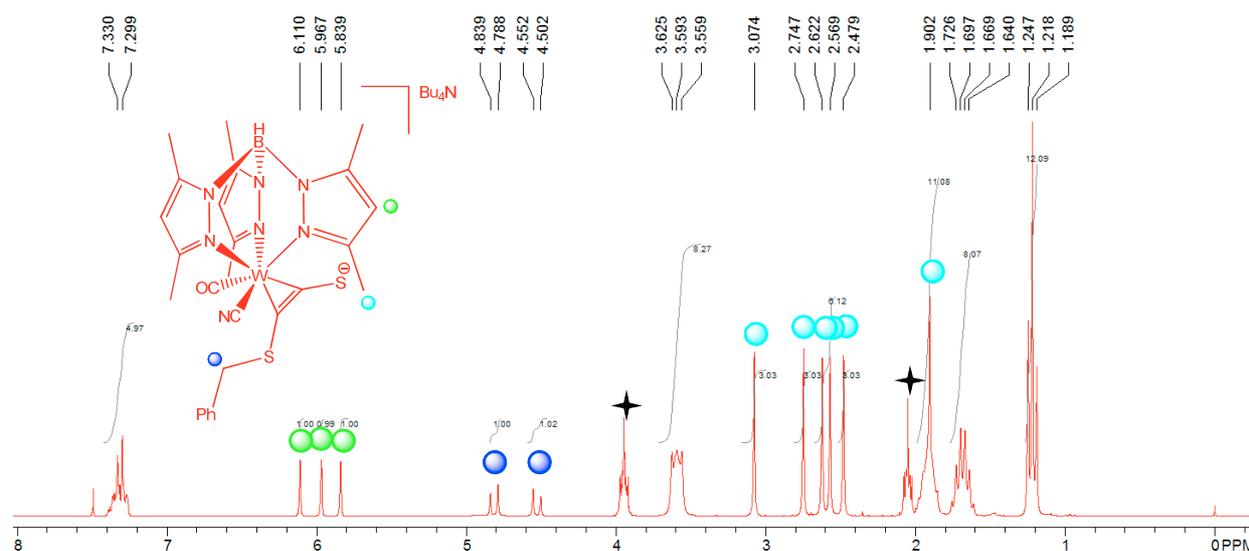
Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2.16) wird ersichtlich, dass **29** in zwei Konformationsisomeren existiert, da zu allen Atomen ein doppelter Signalsatz vorliegt. Besonders deutlich erkennt man das an den Kohlenstoffsignalen des koordinierten Alkins und des Carbonyls im Tieffeldbereich zwischen 190 ppm und 250 ppm, sowie an den Methylresten der TMS-Gruppe um 0 ppm. Diese Isomerie kann auf die eingeschränkte Drehbarkeit des (Benzylthio)(trimethylsilylethylthio)acetylen-Liganden um das Metallzentrum, bedingt durch den sperrigen  $\text{Tp}'$ -Liganden, zurückgeführt werden. Die erfolgreiche Abspaltung der  $\text{TMSC}_2\text{H}_4$ -Schutzgruppe lässt sich durch den direkten Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  und **29** feststellen. Das TMS-Signal bei 0 ppm und die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe bei 20 ppm und bei 34 ppm werden nach der Reaktion nicht mehr detektiert, da leichtflüchtige  $\text{TMSF}$  und Ethylen im Vakuum entfernt worden sind. Bemerkenswert ist auch eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Alkin-Kohlenstoff-Signale um etwa 16 ppm, während sich die Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms kaum verändert hat.



**Abbildung 2.16:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  (rot) und **29** (blau) in  $\text{CDCl}_3$ .

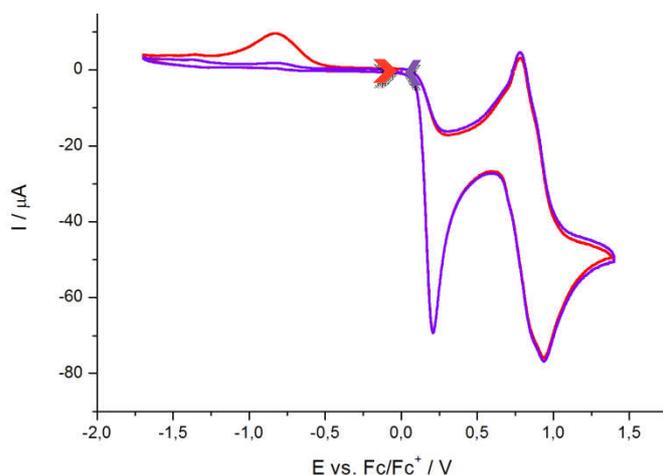
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  (Abb. 2.16) fällt insbesondere auf, dass bei Raumtemperatur in Lösung nur ein Konformationsisomer vorliegt. Vermutlich existiert bei  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  eine bevorzugte Stellung des Alkin-Liganden. In der Festkörperstruktur von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  ist die Benzylgruppe zum  $\text{Tp}^-$ -Liganden hin orientiert, während die freie Thiolat-Gruppe sich in etwa zwischen dem CO- und CN-Liganden anordnet.

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  bei Raumtemperatur findet sich nur ein einziges Rotationsisomer (Abb. 2.17). Alle Protonen der Liganden zeigen darüber hinaus keine Verbreiterung der Signale. Alle drei CH-Protonen der Pyrazolyl-Ringe erscheinen jeweils als einzelne Singulets um 6 ppm. Die benzylicischen Protonen sind diastereotop und zeigen Resonanzen bei 4.5 ppm und 4.8 ppm. Diese starke Tieffeldverschiebung ist mit einer Stellung der Benzylprotonen im Anisotropiekegel der Pyrazolringe nicht vereinbar. Wie aus sterischen Gründen auch eher zu erwarten, steht das terminale Schwefelatom zu den Pyrazolringen gedreht, wobei die Benzylprotonen im Anisotropie-Kegel des CO- und CN-Liganden stehen und eine Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfahren (Zuordnung *vide infra*).



**Abbildung 2.17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Abspaltung der Trimethylsilylethyl-Gruppe lässt sich nicht nur im NMR-Spektrum, sondern auch im IR-Spektrum beobachten. Die Wellenzahl der CO-Schwingung hat sich nach der Reaktion von  $1927\text{ cm}^{-1}$  für **29** nach  $1889\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die negative Gesamtladung in  $[\mathbf{27}]^-$ , die formal am Schwefel lokalisiert ist, führt zu einer Zunahme der W-C-Bindungsordnung und einer damit verbundenen Abnahme der CO-Bindungsstärke. Der erhöhte  $\pi$ -Rückbindungsanteil verweist auf die Delokalisation der Ladung in die Alkin-Komplex-Einheit und zum Wolfram.

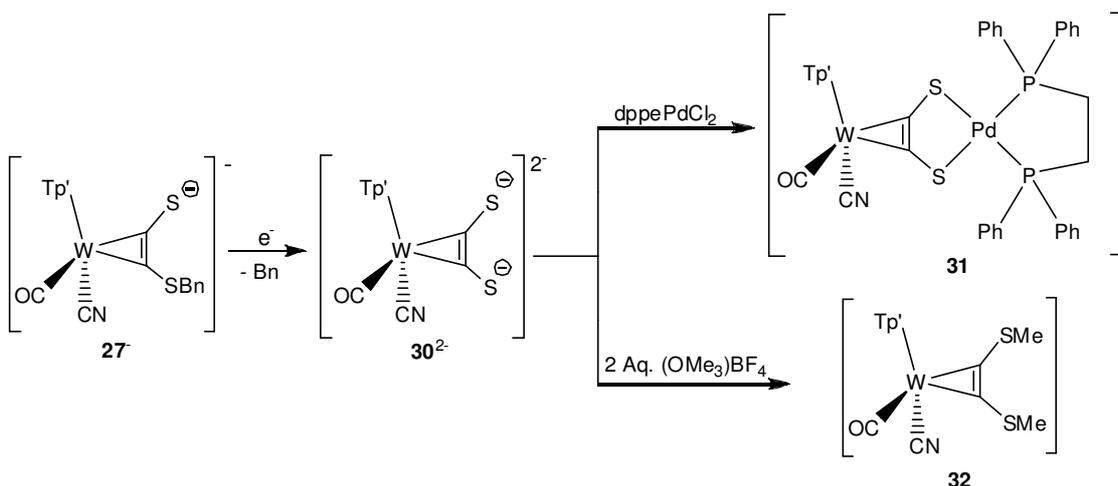


**Abbildung 2.18:** Zyklovoltammogramm von Bu<sub>4</sub>N-**27** in Acetonitril.

Im Zyklovoltammetrie-Experiment wurden je nach Startpunkt und Richtung des Potentials zwei unterschiedliche Kurven aufgenommen (Abb. 2.18). Wenn Bu<sub>4</sub>N-**27** zuerst den reduktiven Bereich durchläuft (lila Kurve; Start: 0 V), kann kein Maximum bei negativen Spannungswerten beobachtet werden, während bei positiven Potentialen eine irreversible Oxidation bei 0.21 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> und ein darauffolgender weitgehend reversibler Redoxprozess bei 0.86 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> stattfindet. Mit hoher Wahrscheinlichkeit bildet sich im ersten Oxidationsprozess das entsprechende Disulfid, welches bei weiterer Oxidation den Prozess W(II)/W(III) durchläuft. Beim umgekehrten Potentialdurchgang (rote Kurve; Start: 0 V) findet man im Bereich von -0.83 V eine Reduktion, die ausschließlich als Folge der Oxidation bei 0.21 V auftritt. Bei dieser Reduktion sollte es sich um die Spaltung der gebildeten Disulfid-Bindung handeln.

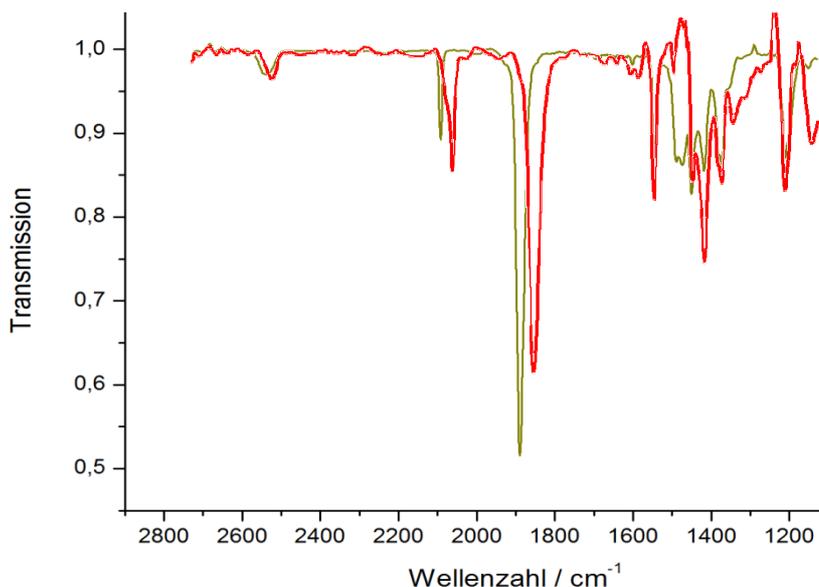
### 2.2.1.7 Darstellung von [Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(S)}]<sup>2-</sup>

Die Abspaltung der letzten Benzyl-Schutzgruppe erfolgte wie bei verwandten Systemen mit Kaliumgraphit, da dessen Reduktionspotential mit Sicherheit ausreicht (Schema 2.9). Die Reaktion muss unter strengsten Inert-Bedingungen durchgeführt werden, da die dianionische Zielverbindung K(Bu<sub>4</sub>N)-**30** sehr oxidationsempfindlich ist. Nach Zugabe des Reduktionsmittels zu einer THF-Lösung von Bu<sub>4</sub>N-**27** bei -80 °C, wurde ein Farbumschlag der Lösung von rot-grün nach weinrot beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur weiter gerührt, wobei keine weiteren optischen Veränderungen zu erkennen waren.



**Schema 2.9:** Darstellung und Nachweisreaktionen von Acetylendithiolat-Komplex  $[\mathbf{30}]^{2-}$ .

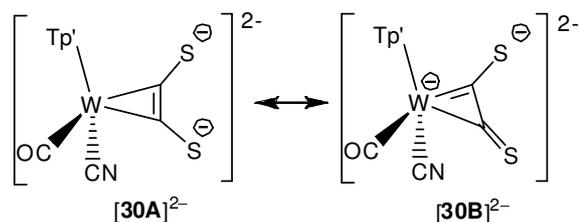
Die reduktive Abspaltung der Benzyl-Gruppe wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnten im Gegensatz zu der Reduktion von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}(\text{BnS})\text{CC}(\text{S})\}]$  keine Zwischenstufen im Reaktionsverlauf beobachtet werden. Im Dicarbonyl-System wurde eine radikalische  $\text{W}^{\text{I}}$ - Spezies detektiert, bevor in einem nachgeordneten Schritt die homolytische Spaltung der  $\text{S}-\text{CH}_2\text{Ph}$ -Bindung von statten geht.<sup>59</sup> In Abbildung 2.19 sind die IR-Spektren vor der Reaktion und danach dargestellt. Eine deutliche Verschiebung der CO-Bande um  $38\text{ cm}^{-1}$  von  $1888\text{ cm}^{-1}$  nach  $1850\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Bildung von  $[\mathbf{30}]^{2-}$  hin. Die CN-Schwingung bei  $2061\text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls zu kleineren Wellenzahlen verschoben und stützt die Vermutung, dass sich der dianionische Komplex  $[\mathbf{30}]^{2-}$  gebildet hat.



**Abbildung 2.19:** IR-Spektren von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  in THF vor der Reduktion (oliv) und danach (rot).

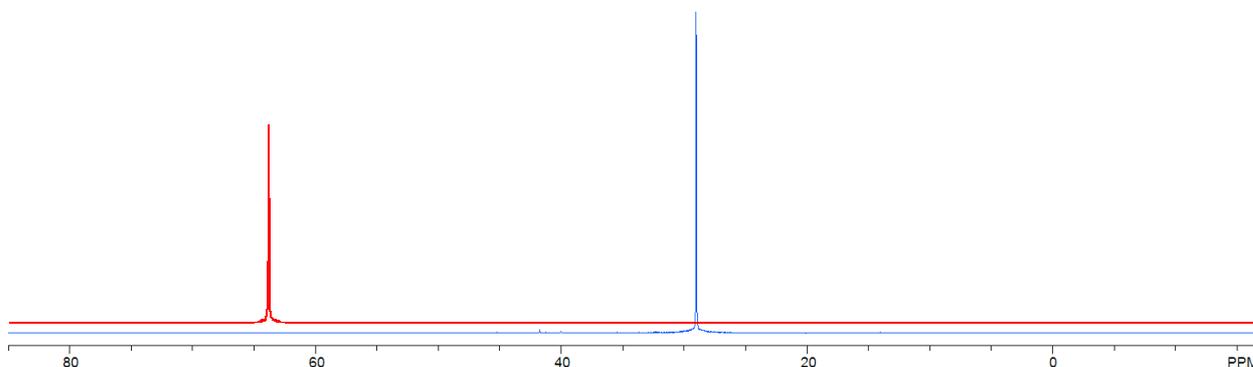
Da es sich bei der Verbindung  $[30]^{2-}$  um eine sehr reaktive und instabile Verbindung handelt, ist eine analytische Untersuchung schwierig. Deshalb wurde die Identität von  $[30]^{2-}$  durch Abfangreaktionen zweifelsfrei nachgewiesen. So konnte nach Realkylierung mit dem Meerwein-Salz  $[\text{OMe}_3](\text{BF}_4)$  der Neutralkomplex **32** synthetisiert und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Im ESI<sup>+</sup>-Spektrum wurde eine Spezies mit der Masse 654 und 676 detektiert, die dem Komplex  $[32+\text{H}]^+$  und  $[32+\text{Na}]^+$  entspricht. Auch das gemessene Isotopenmuster stimmte mit dem berechneten von **32** exakt überein.

Bei  $[30]^{2-}$  handelt es um den ersten Alkin-Komplex des Acetylendithiolats mit zweifach negativer Ladung. Allein durch den dianionischen Charakter sollte die Donorstärke deutlich größer sein als beim monoanionischen Komplex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(S)CC(S)}\}]^-$ . Im Unterschied zu letzterem verringert sich in der mesomeren Grenzstruktur  $[30\text{B}]^{2-}$  mit einer Thioketenyl-Einheit die Zahl der Formalladungen nicht (Schema 2.10). Diese Form  $[30\text{B}]^{2-}$  sollte deshalb einen geringeren Beitrag zur elektronischen Gesamtstruktur leisten, da die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Cyanido-Liganden deutlich kleiner als die des CO ist.



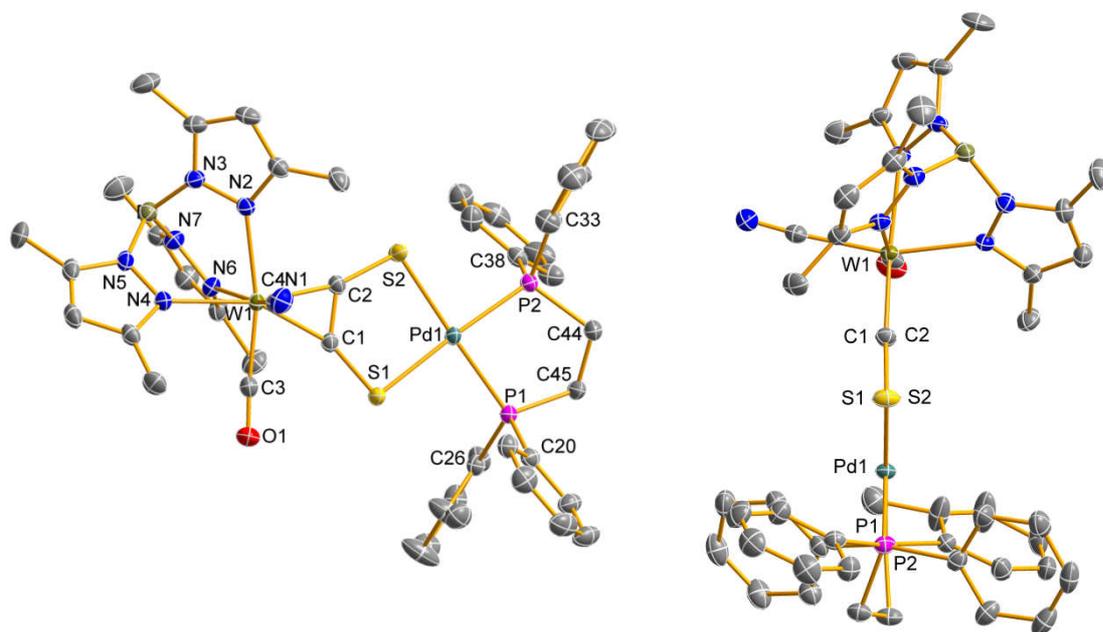
**Schema 2.10:** Mesomere Grenzstrukturen von  $[30]^{2-}$ .

Durch die Umsetzung von  $[30]^{2-}$  mit  $[(\text{dppe})\text{PdCl}_2]$  in THF gelang es daraufhin den zweikernigen Komplex **31** darzustellen. In <sup>31</sup>P-NMR-Spektren konnte eine deutliche Verschiebung des Phosphor-Signals von 64 ppm beim Edukt  $[(\text{dppe})\text{PdCl}_2]$  nach 29 ppm beim Produkt **31** beobachtet werden (Abb. 2.20).



**Abbildung 2.20:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von  $[(\text{dppe})\text{PdCl}_2]$  (rot) und **31** (blau) in  $\text{CDCl}_3$ .

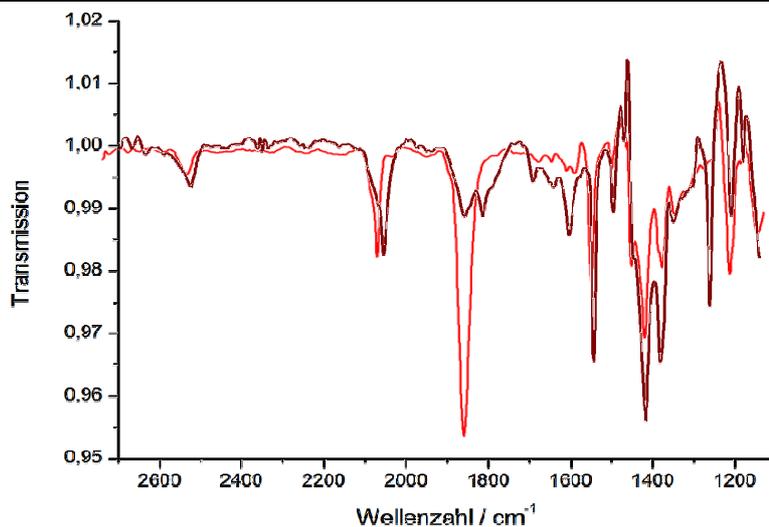
Die Identität von **31** konnte zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, nachdem Einkristalle aus THF/*n*-Pentan-Lösung bei  $-40\text{ °C}$  gezüchtet wurden (Abb. 2.21). Das Palladium-Zentrum ist quadratisch-planar von den Phosphor-Atomen des dppe-Liganden und Schwefelatomen der Acetylendithiolats koordiniert. Dabei weichen die P1-Pd1-S2- und P2-Pd1-S1-Winkel mit  $178^\circ$  und  $177^\circ$  nur minimal von den idealen Werten von  $180^\circ$  ab. Die P1-Pd1-S1-C1- und W1-C1-S1-Pd1-Diederwinkel liegen bei  $180^\circ$  bzw.  $173^\circ$ , worin sich die weitgehend planare Anordnung der W-C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Pd-P<sub>2</sub>-Einheit widerspiegelt. Die C-S-Bindungen in **31** sind mit etwa  $1.715\text{ Å}$  bzw.  $1.706\text{ Å}$  annäherungsweise gleich lang und im Vergleich zum Edukt [**27**]<sup>-</sup> um etwa  $2\text{ pm}$  bzw.  $3\text{ pm}$  länger. Die C-C-S-Winkel betragen  $123^\circ$  und  $129^\circ$  und sind somit im Durchschnitt um  $7^\circ$  kleiner als bei [**27**]<sup>-</sup>. Derartige Winkel sind für „bend back angles“ in Alkinkomplexen sehr klein<sup>60</sup> und kommen den idealen Werten von  $120^\circ$  für die sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome nahe. Diese starke Abwinkelung der Schwefel-Donoratome im koordinierten Acetylendithiolat wird offenbar durch einen wirksamen Chelateffekt hervorgerufen.



**Abbildung 2.21:** Molekülstruktur von **31**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Pd1-P2: 2.2609(5); Pd1-P1: 2.2724(5); Pd1-S1: 2.3620(5); Pd1-S2: 2.3504(5); C2-S2: 1.7154(19); C1-S1: 1.7062(19); C1-C2: 1.343(3); W1-C1: 2.0288(18); W1-C2: 2.0167(18); W1-C3: 1.967(2); W1-C4: 2.140(2); C3-O1: 1.155(3); C4-N1: 1.144(3); S2-C2-C1: 123.29(14); S1-C1-C2: 128.96(15); C2-W1-C1: 38.77(7); P1-Pd1-S2: 177.750(19); P2-Pd1-S1: 176.872(17); P1-Pd1-S1-C1: 179.53(7), P2-Pd1-S2-C2: 178.32(7); W1-C1-S1Pd1: 173.0(3).

### 2.2.1.8 Versuche zur Abspaltung der CN-Gruppe bei $K(\text{Bu}_4\text{N})\text{-30}$ .

Nachdem die reduktive Entfernung der Benzylgruppe in  $\text{Bu}_4\text{N}\text{-27}$  und die Identität des Acetylendithiolat-Komplexes  $K(\text{Bu}_4\text{N})\text{-30}$  durch Abfangreaktionen nachgewiesen war, wurden nunmehr Untersuchungen zur Dissoziation des Cyanido-Liganden mit dem Ziel einer C-C-Bindungsspaltung durchgeführt. Eine spontane Spaltung der  $(\text{SC}\equiv\text{CS})^{2-}$ -Einheit in zwei CS-Liganden durch Übertragung der zwei negativen Ladungen zum Wolfram-Zentrum und die notwendige Dissoziation der CN-Abgangsgruppe kann durch die Isolierung der Folgeprodukte **31** und **32** und auch IR-spektroskopisch ausgeschlossen werden. Die Valenzschwingungen koordinierter Thiocarbonylliganden werden als sehr stark ausgeprägte Schwingungen im Bereich um  $1250\text{ cm}^{-1}$  erwartet.<sup>61</sup> Deshalb wurden mit dem Acetylendithiolat-Komplex  $K(\text{Bu}_4\text{N})\text{-30}$  Versuche zur angestrebten C-C-Spaltung durch thermische oder photolytische Energiezufuhr durchgeführt. Dafür wurde  $K(\text{Bu}_4\text{N})\text{-30}$  in THF mit einer UV-Lampe bestrahlt und der Reaktionsfortschritt mittels IR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 2.22). Die CN-Bande des Edukts bei  $2062\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich nach der Reaktion zu kleineren Wellenzahlen und beträgt  $2054\text{ cm}^{-1}$ . Das deutet darauf hin, dass der Cyanido-Ligand tatsächlich dissoziiert ist, da das freie Cyanid-Ion in einer  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN-THF}$ -Lösung eine nahezu identische Bande bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  liefert. Die Bildung von CS-Liganden konnte im Flüssig-IR-Spektrum dagegen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Um den erwarteten Bereich von  $1250\text{ cm}^{-1}$  konnte nach der Bestrahlung eine neue Bande bei  $1261\text{ cm}^{-1}$  mit mittelstarker Intensität detektiert werden; es fehlt für den Zielkomplex  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CS})_2(\text{CO})]^-$  allerdings eine zweite Bande. Darüber hinaus werden zwei neue Carbonyl-Schwingungen bei  $1858\text{ cm}^{-1}$  und  $1813\text{ cm}^{-1}$  gefunden, was auf einen komplexen Reaktionsverlauf schließen lässt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit lag in der Lösung nach der Bestrahlung kein  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CS})_2(\text{CO})]^-$  vor, da die Gesamtladung durch die CN-Eliminierung abnehmen und damit die CO-Bindungsordnung zunehmen sollte. Richtwerte für die Valenzschwingungen in  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CS})_2(\text{CO})]^-$  wurden darüber hinaus im Rahmen einer DFT-Rechnung ermittelt (b3lyp-Funktional, ECP60 mit 8s7p6d[6s5pd3]-Datensatz für Wolfram und 6-311G(d,p)-Basissatz für alle anderen Elemente). Über eine Frequenzanalyse und einen intern ermittelten Skalierungsfaktor von 0.98 wurden folgende Erwartungswerte gefunden:  $\nu(\text{CO}) = 1905$ ,  $\nu_s(\text{CS}) = 1223$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}) = 1140\text{ cm}^{-1}$ .<sup>62</sup>



**Abbildung 2.22:** IR-Spektren von K(Bu<sub>4</sub>N)-**30** in THF vor der Bestrahlung (rot) und danach (weinrot).

Die Reaktion wurde bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C und RT) und in verschiedenen Lösungsmitteln, wie THF und Acetonitril, wiederholt. Die Auswertung der analytischen Daten lässt auf einen vergleichbar komplexen Reaktionsverlauf schließen, sodass kein eindeutiges Produkt identifiziert werden konnte. Versuche, die CN-Eliminierung durch Temperaturerhöhung zu induzieren, zeigten keine verbesserten Ergebnisse.

Der Cyanido-Ligand scheint ebenso wie THF- und Triflat-Liganden bei Wolfram(II) als Metallzentrum und bei der Verwendung von Bn-Schutzgruppen zur Darstellung von Bis(thiocarbonyl)-Komplexen nicht geeignet zu sein. Die reduktive Abspaltung der Bn-Schutzgruppe, die nur eingeschränkt selektiv zum Produkt führt, und die hohe Reaktivität des dianionischen Komplexes **[30]**<sup>2-</sup> erschweren die komplette Analytik und vermindern die Ausbeute des Produkts. Die Suche nach einer alternativen Thiol-Schutzgruppe, die unter milderem Bedingungen entfernbar ist, erscheint unumgänglich. Als mögliche Alternative bietet sich die schon verwendete TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder beispielsweise eine NC-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- Gruppe an. Das Spektrum der Abgangsgruppen im Komplex würde dadurch weniger eingeschränkt sein als bei der herkömmlichen Bn-Schutzgruppe.

## 2.2.2 Entwicklung einer solvolytischen Methode zur Darstellung von Acetylendithiolat-Komplexen.

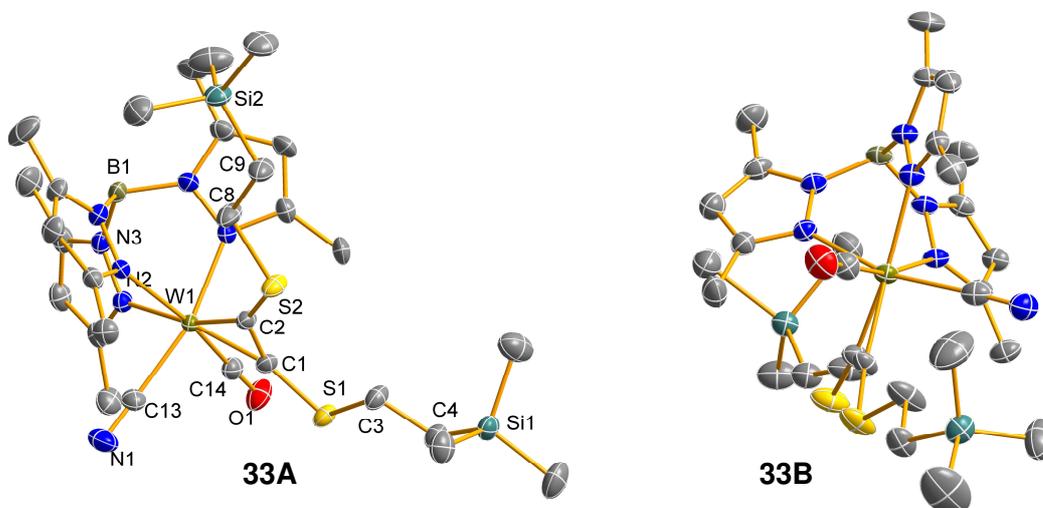
Da die Entfernung einer TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe bei **29** erfolgreich verlief, sollte darauf aufbauend untersucht werden, ob man auf die umständliche und unter drastischen Bedingungen durchgeführte reduktive Entfernung von Benzylgruppen komplett verzichten kann. Eine Syntheseroute mit ausschließlicher solvolytischer Abspaltung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe hat den mutmaßlichen Vorteil, dass die Zahl der Nebenreaktionen u.a. durch intermediäre Benzylradikale erheblich reduziert wird, wodurch die Ausbeuten verbessert und der Aufarbeitungsaufwand verringert werden könnte.

### 2.2.2.1 Synthese von [Tp'W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}].

Dafür wurde in Analogie zur Synthese von **23** zuerst Bis(trimethylsilylethylthio)acetylen unter Bildung des kationischen Komplexes [Tp'W(CO)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}](PF<sub>6</sub>) an das W(II)-Zentrum koordiniert.<sup>63</sup> Anschließend konnte ein Carbonyl-Ligand durch Umsetzung mit [Bu<sub>4</sub>N]CN gegen die Cyanido-Gruppe ausgetauscht werden, wodurch der Neutralkomplex [Tp'W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}], **33** erhalten wurde. Die Reaktion lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Dabei wurde ausgehend vom Edukt mit zwei CO-Banden bei 2048 und 1976 cm<sup>-1</sup> nur eine Bande für das Produkt bei kleineren Wellenzahlen von 1927 cm<sup>-1</sup> detektiert. Die CN-Schwingung bei 2110 cm<sup>-1</sup> entspricht dem koordinierten Cyanido-Liganden.

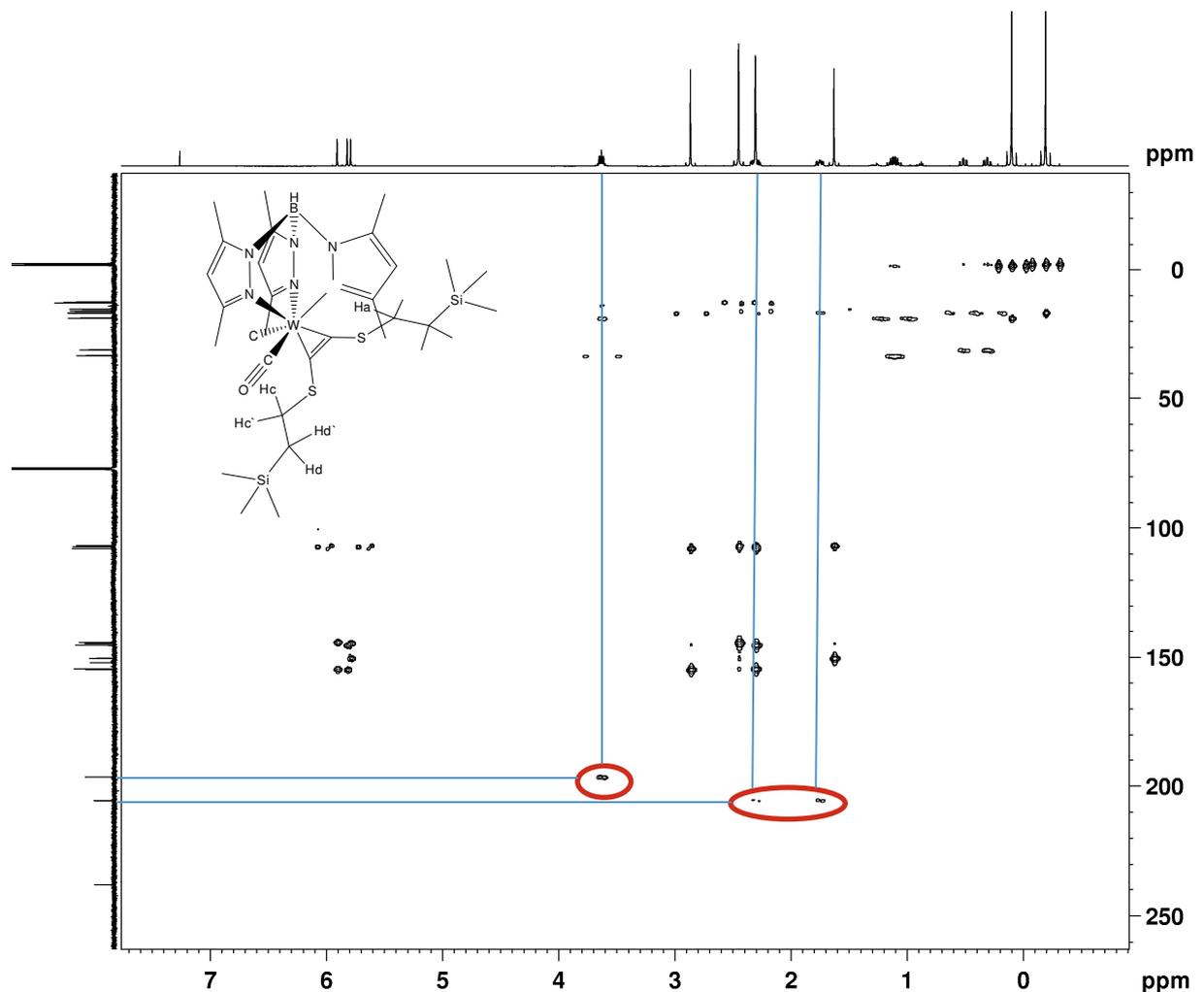
Aus einer konzentrierten Lösung von **32** in Dichlormethan war durch langsame Diffusion von *n*-Pentan die Züchtung großer blauer Einkristalle möglich. In der Abbildung 2.23 ist die Molekülstruktur von **32** dargestellt, die mittels Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde. Die asymmetrische Einheit enthält zwei verschiedene Moleküle, wobei die Stellung der TMS-Ethyl-Reste in den beiden Individuen verschieden ist. Bei **33A** zeigt die TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe weg von der Tp'W(C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)-Einheit, während bei **33B** das Alkin als lineare Zickzack-Kette vorliegt. Das führt auch dazu, dass die Stellung des Alkins im NC-W-CO-Winkel verschieden ist: einmal etwa mittig in der Pseudospiegelebene (**33A**) und einmal coaxial zu CO und senkrecht zu CN (**33B**). Der C1-C2-Abstand mit 1.339 Å liegt im typischen Bereich für einen Vier-Elektronen-Donor-Alkinkomplex. Die C-S-Bindungslängen sind mit 1.698 Å und 1.704 Å nahezu identisch innerhalb der Messgenauigkeit. Die entsprechenden Atomabstände zwischen den beiden TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppen sind ebenfalls etwa gleich, wobei die S2-C8 (S1-C3)- und insbesondere

C9-Si2 (C4-Si1)-Distanz die Sollbruchstellen innerhalb der Kette bilden. Die *cis/trans*-Stellung der beiden TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppen hinsichtlich der C<sub>sp</sub>-S-Bindung ist offensichtlich Packungskräften geschuldet (vergleiche **29**; Abb. 2.15).



**Abbildung 2.23:** Molekülstruktur von **33** mit unterschiedlichen Stellungen der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.028(3); W1-C2: 2.024(3); C1-C2: 1.339(4); W1-C14: 1.973(4); W1-C13: 2.130(4); C14-O1: 1.151(4); C13-N1: 1.149(5); C1-S1: 1.698(3); C2-S2: 1.704(3); S1-C3: 1.815(4); S2-C8: 1.818(4); C3-C4: 1.521(5); C4-Si1: 1.883(4); C8-C9: 1.513(5); C9-Si2: 1.883(4); S2-C2-C1: 135.0(3); C2-W1-C1: 37.57(13); S1-C1-C2: 142.0(3).

Die vollständige Signalzuordnung in den vergleichsweise komplexen NMR-Spektren von **33** war nur über die Kombination von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR mit 2D-NMR-Techniken (NOESY und HMBC) möglich. Aus dem Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **33** und des kationischen Komplexes [Tp<sup>+</sup>W(CO)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TMS)}](PF<sub>6</sub>) konnte zuerst die Verschiebung von 154 ppm für das CN-Kohlenstoffatom bestimmt werden. Im HMBC-Spektrum konnte der Carbonyl-Kohlenstoff zu dem Signal bei 239.2 ppm zugeordnet werden, da dieser keine Korrelation zu einer der CH<sub>2</sub>-Resonanzen und eine starke Kopplung mit dem <sup>184</sup>W-Zentrum mit <sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 68.9 Hz aufweist. Die CH<sub>2</sub>-Peaks bei 2.20 ppm und 1.64 ppm zeigen eine Korrelation zum <sup>13</sup>C-Signal bei 207.1 ppm, wobei es sich um eine SCH<sub>2</sub>-Einheit handelt, während die Resonanz bei 3.54 ppm zur zweiten SCH<sub>2</sub>-Gruppe gehört, die analog mit W-CS bei 198.1 ppm korreliert (<sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 8 Hz).



**Abbildung 2.24:** HMBC-Spektrum von **33** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im NOESY-Spektrum können in Kombination mit dem HMBC-Spektrum die Signale bei 3.5 ppm den  $\text{H}_c$ -Protonen, bei 1.00 ppm den  $\text{H}_d$ -Protonen und bei -0.01 ppm den Protonen der entsprechenden TMS-Gruppe zugeordnet werden, da diese keine NOE-Korrelation mit Methyl-Resten der Pyrazolyl-Ringe zeigen. Die Resonanz bei -0.29 ppm wurde von der TMS-Gruppe in Nachbarschaft des  $\text{Tp}'$ -Liganden hervorgerufen, da diese eine NOE-Korrelation mit den  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}$ -Gruppen eines Pyrazolyl-Rings aufweist. Entsprechendes gilt für die  $\text{H}_a$ -Protonen bei 2.5 ppm und 2.2 ppm und die  $\text{H}_b$ -Protonen bei 0.42 ppm und 0.21 ppm. Eine deutliche Verschiebung der  $\text{H}_c$ -Resonanzen ins tiefe Feld im Vergleich zu den  $\text{H}_a$ -Signalen lässt sich durch den Anisotropie-Effekt der  $\pi$ -Elektronen, die eine Entschirmung des H-Kerns verursachen, begründen. Bei den  $\text{H}_d$ -Protonen ist in Bezug auf  $\text{H}_b$ -Kerne dieser Effekt weniger ausgeprägt. Der diastereomere Charakter der Methylenprotonen, der für  $\text{H}_a/\text{H}_a'$  am deutlichsten ist, spiegelt die Chiralität am W-Zentrum wider.

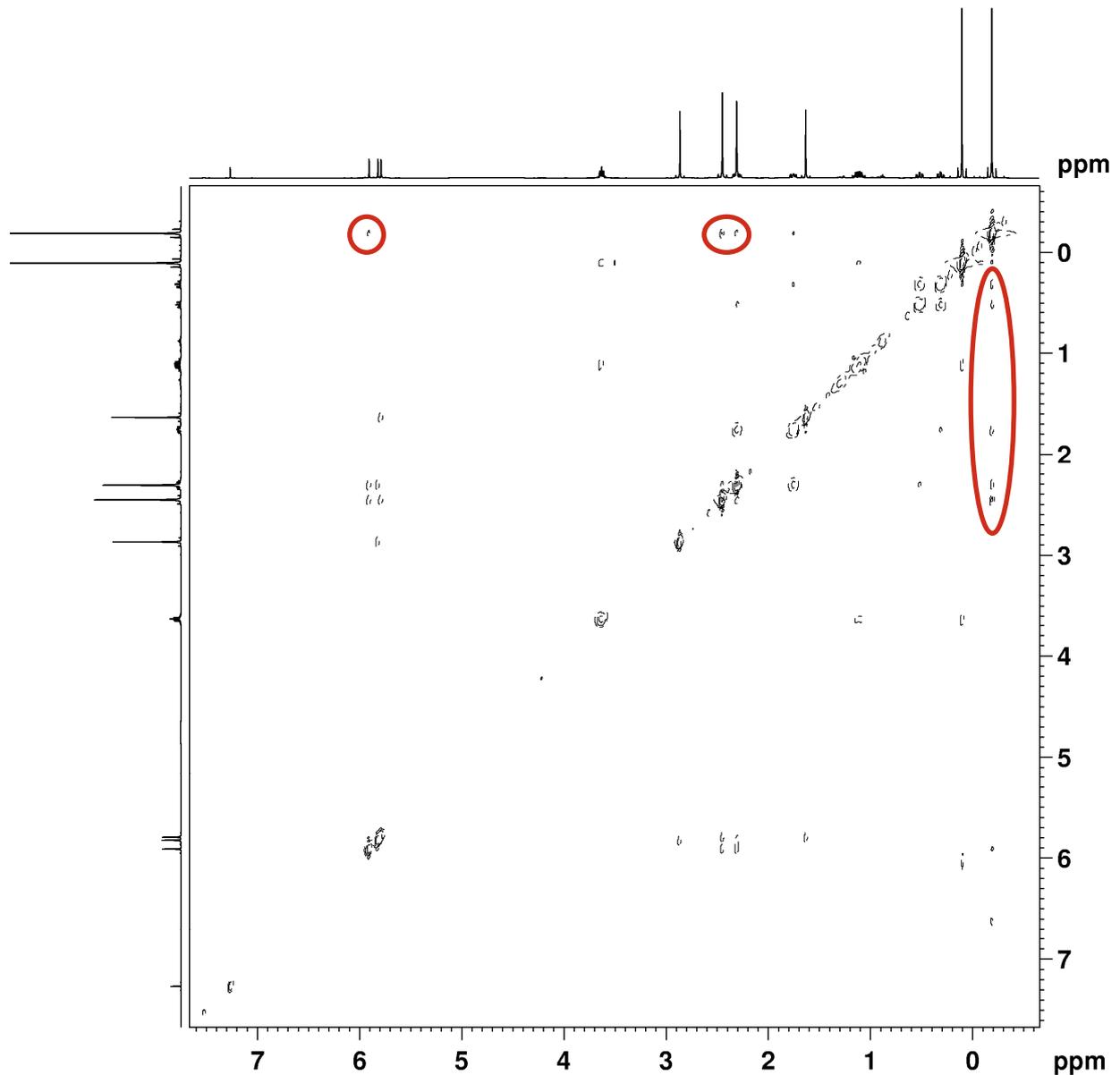
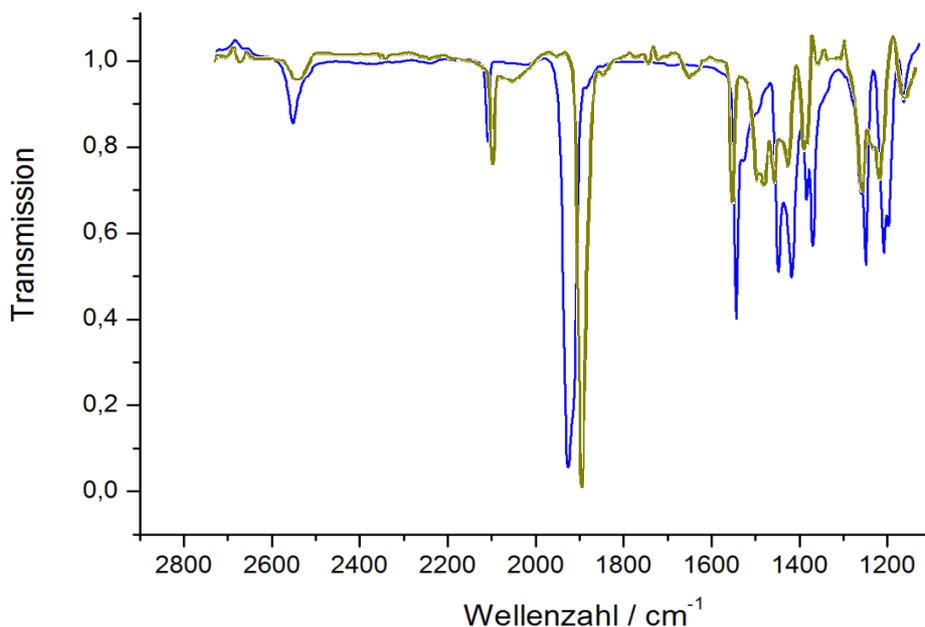


Abbildung 2.25: NOESY-Spektrum von **33** in  $\text{CDCl}_3$ .

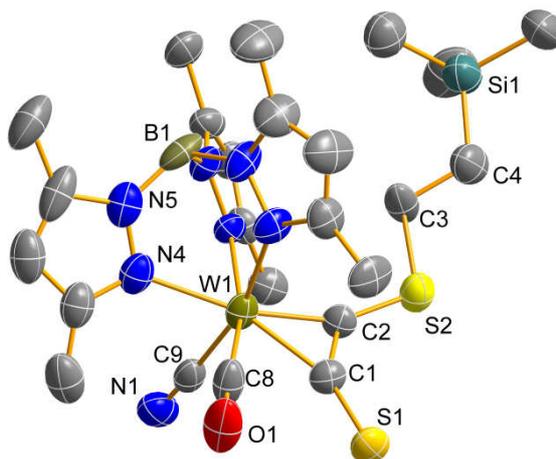
### 2.2.2.2 Darstellung von $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMS-C}_2\text{H}_4\text{S)CC(S)}\}]$

Die Abspaltung der ersten TMS- $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe im Komplex **33** erfolgte wie schon bei **29** mit äquimolarer Menge an  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Der Farbumschlag von blau nach rot-grün deutete in Analogie zur Darstellung von  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  auf eine gelungene Reaktion hin. Im IR-Spektrum (Abb. 2.26) wurde die Reaktion von einer Veränderung der CO/CN-Banden von  $1927$  bzw.  $2110 \text{ cm}^{-1}$  für **33** zur energieärmeren Schwingungen von  $1888$  bzw.  $2092 \text{ cm}^{-1}$  begleitet. Nach Übersichten mit *n*-Hexan, konnte  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  in kristalliner Form in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten und komplett analysiert werden.



**Abbildung 2.26:** IR-Spektren von **33** (blau) und  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  (oliv) in THF.

Im NMR-Spektrum konnte wie schon bei  $\text{Bu}_4\text{N-27}$  nur ein Rotationsisomer mit einer Stellung der freien Thiolat-Funktion in Richtung der Pyrazolyl-Ringe detektiert werden. Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.



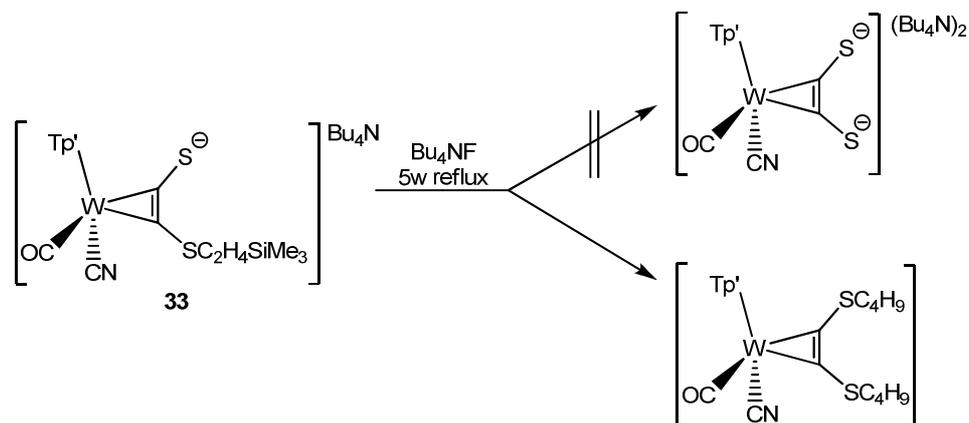
**Abbildung 2.27:** Molekülstruktur von  $\text{Bu}_4\text{N-34}$ . Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.095(7); W1-C2: 1.988(7); C1-C2: 1.331(9); W1-C8: 1.962(9); W1-C9: 2.108(10); C8-O1: 1.161(8); C9-N1: 1.159(9); C1-S1: 1.676(7); C2-S2: 1.712(7); S2-C3: 1.824(7); C3-C4: 1.511(10); C4-Si1: 1.850(6); S2-C2-C1: 127.9(6); C2-W1-C1: 37.9(3); S1-C1-C2: 139.5(6).

Der W1-C1-Abstand von 2.095 Å ist bei  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  um 0.107 Å länger als die W1-C2-Bindung. Die C1-S1-Bindungslänge beträgt 1.676 Å, während C2-S2-Bindung mit der

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>-Schutzgruppe am Schwefel 1.712 Å lang ist. Diese Unterschiede lassen sich durch die mesomere Grenzstrukturen wie bei K-**27** (Schema 2.6) gut erklären.

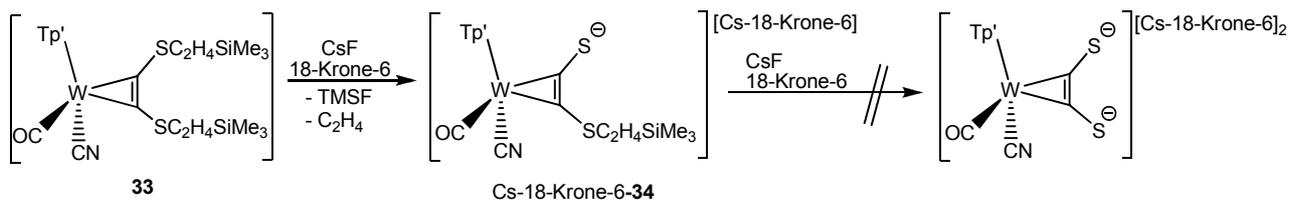
### 2.2.2.3 Versuche zur Abspaltung der zweiten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Gruppe bei (Bu<sub>4</sub>N)[Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(S)}]

Um zum gewünschten Acetylendithiolat-Komplex [Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(S)}]<sup>2-</sup> zu gelangen, sollte im nächsten Schritt die zweite TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe solvolytisch entfernt werden. Nach der Zugabe eines zweiten Äquivalents [Bu<sub>4</sub>N]F·n H<sub>2</sub>O fand überraschenderweise keine Reaktion in THF statt. Erst bei höheren Temperaturen von 90 °C konnte eine sehr langsame Reaktion mittels IR-Spektroskopie festgestellt werden, wobei die CO- und CN-Banden zu höheren Wellenzahlen hin verschoben wurden. Da die erwarteten Carbonyl- und Cyanido-Schwingungen von K(Bu<sub>4</sub>N)-**30** bereits bekannt waren (1850 cm<sup>-1</sup> bzw. 2061 cm<sup>-1</sup>, die Auswirkungen von unterschiedlichen Gegenionen wurden vernachlässigt), konnte an dieser Stelle die Bildung des Acetylendithiolat-Komplexes ausgeschlossen werden. Nach fünf Wochen Reaktionszeit war die Umsetzung vollständig abgeschlossen und es konnte ein tiefgrünes Produkt isoliert werden. Das Fehlen von TMS-Resonanzen in den NMR-Spektren verwies auf die erfolgte Abspaltung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe. Aufgrund der widersprüchlichen Indizien wurden Einkristalle der isolierten Verbindung einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Bei dem Reaktionsprodukt handelte es sich überraschend um den Neutralkomplex eines Bis(*n*-butylthio)acetylen-Liganden. Die beiden Butyl-Gruppen am Schwefel stammten offensichtlich aus dem Tetrabutylammonium-Ion, welches unter den gegebenen Bedingungen alkylierend wirkt. Im Wege der Bildung von [Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)CC(SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)}] erfolgt die Abspaltung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe im Neutralkomplex höchstwahrscheinlich erst nach dem ersten Alkylierungsschritt.



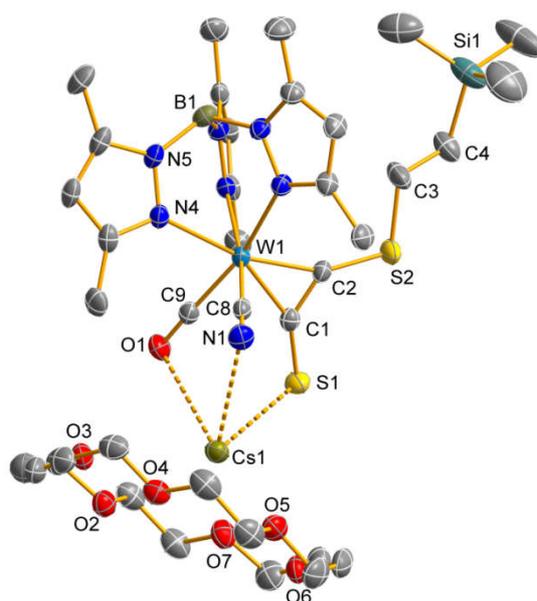
**Schema 2.11:** Umsetzung von  $\text{Bu}_4\text{N-33}$  mit  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  bei 90 °C.

Als Konsequenz aus der gewonnenen Erkenntnis wurde versucht die Abspaltung der zweiten  $\text{TMS-C}_2\text{H}_4$ -Schutzgruppe mit einem Fluorid-Reagenz ohne Alkylreste durchzuführen. Als Fluoridquelle wurde Cäsiumfluorid gewählt, wobei das Alkalimetallkation unter Bildung eines reaktiven  $\text{F}^-$ -Nukleophils mit 18-Krone-6 komplexiert wurde (Schema 2.12).



**Schema 2.12:** Umsetzung von **33** mit  $\text{CsF}$  und 18-Krone-6.

Anhand der IR- und NMR-spektroskopischen Daten erwies sich, dass bei diesem Versuch ebenfalls nur eine der Schutzgruppen entfernt wurde. Auffällig dabei war allerdings die deutlich stärkere Verschiebung der CO-Schwingung um  $64 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum Edukt **33** und um  $25 \text{ cm}^{-1}$  in Bezug auf  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  mit einer Thiolato-Gruppe, welches durch formalen Ionenaustausch von  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  mit  $\text{Cs(18-Krone-6)-34}$  nur bedingt in Einklang stand. Erst das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse lieferte die Erklärung für die niedrigeren Schwingungsfrequenzen (Abb. 2.28).

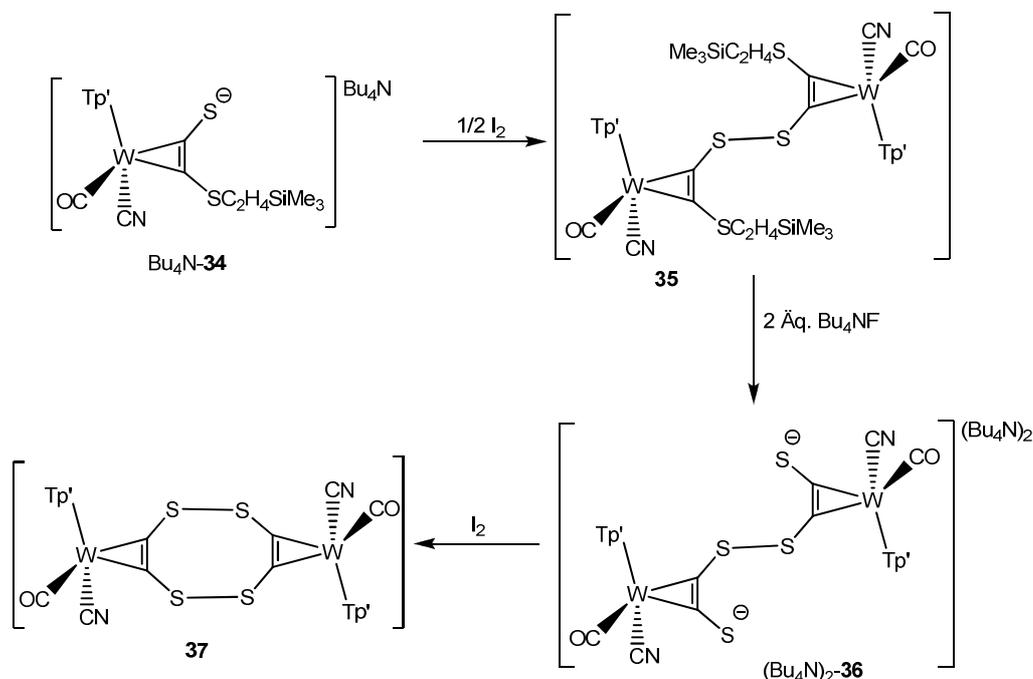


**Abbildung 2.28:** Molekülstruktur von Cs(18-Krone-6)-**34**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.110(3); W1-C2: 2.002(3); C1-C2: 1.351(5); W1-C8: 2.147(4); W1-C9: 1.945(4); C8-N1: 1.152(5); C9-O1: 1.165(4); C1-S1: 1.668(4); C2-S2: 1.704(4); S2-C3: 1.825(4); C3-C4: 1.512(6); C4-Si1: 1.870(4); Cs1-O1: 3.422(3); Cs1-N1: 3.381(3); Cs1-S1: 3.5306(11); Cs1-O2: 3.350(3); Cs1-O3: 3.128(3); Cs1-O4: 3.294(3); Cs1-O5: 3.124(3); Cs1-O6: 3.362(3); Cs1-O7: 3.090(3); S2-C2-C1: 128.4(3); C2-W1-C1: 38.24(14); S1-C1-C2: 140(3); C8-N1-Cs1: 85.3(2); C9-O1-Cs1: 88.0(2); C1-S1-Cs1: 88.40(12).

Das Cäsium-Ion befindet sich nicht allein am Thiolat-Schwefelatom des Alkins, sondern als Tetraederspitze über der Dreiecksfläche, die durch das N-Atom des Cyanids (Cs-N1: 3.381 Å), das O-Atom des Carbonyl-Liganden (Cs-O1: 3.422 Å) und das S-Atom des Alkins (Cs-S1: 3.531 Å) aufgespannt ist. Ein solcher Koordinationsmodus ist für Komplexe dieser Art bisher ohne Vorläufer. Das Cs-Ion wird zusätzlich durch den 18-Krone-6-Ether koordiniert, wobei die Abstände zu den Sauerstoff-Atomen zwischen 3.090 Å und 3.362 Å liegen. Diese Entfernungen sind kürzer als diejenigen zum N1-O1-S1-Dreieck, wobei diese wiederum viel kürzer als die Summe von van-der-Waals Radien (Cs-O: 4.95 Å) sind. Die W-C8-Bindung mit 2.147 Å in Cs(18-Krone-6)-**34** ist im Vergleich zum W-C9-Abstand von 2.108 Å in Bu<sub>4</sub>N-**34** durch den Kationenaustausch deutlich verlängert. Der Kationenaustausch von Bu<sub>4</sub>N-**34** zum Cs(18-Krone-6)-**34** lässt sich IR-spektroskopisch durch die Verschiebung der Streckschwingung des CO-Ligands von 1888 cm<sup>-1</sup> nach 1867 cm<sup>-1</sup> in THF verfolgen, wobei im festen Zustand (KBr) dieser Unterschied etwa gleich bleibt ( $\nu$  (CO)=1882 cm<sup>-1</sup> bei Bu<sub>4</sub>N-**34** und  $\nu$  (CO)=1863 cm<sup>-1</sup> bei Cs(18-Krone-6)-**34**).

2.2.2.4 Oxidation von Bu<sub>4</sub>N-34

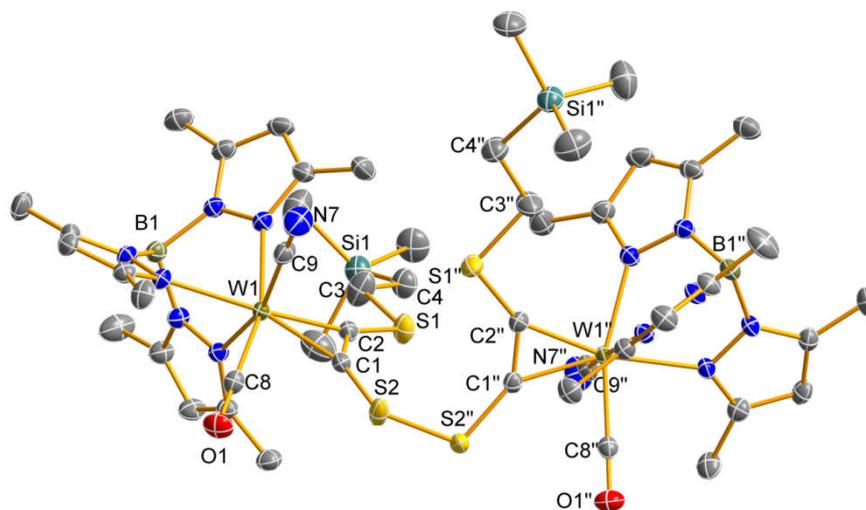
Die Abspaltung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe bei den anionischen Komplexen des Typs [Tp'W(L)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}]<sup>-</sup> (mit L = CN, F) erwies sich als problematisch. Die Ursache dafür könnte direkt in der negativen Komplexladung liegen, die im Unterschied zu den neutralen Verbindungen [Tp'W(L)(CO){η<sup>2</sup>-(RS)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}] (mit L = CN, F und R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS, Bn) den nukleophilen Angriff des Fluorid-Ions (bzw. des HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ions) erschwert. Eine einfache Möglichkeit zur Beseitigung der Komplexladung stellt die Disulfid-Bildung durch Oxidation dar. Aus diesem Grund wurde Bu<sub>4</sub>N-34 in THF mit einem halben Äquivalent Iod umgesetzt (Schema 2.13). Dabei konnte schon bei Raumtemperatur ein Farbumschlag von rot-grün nach tiefgrün beobachtet werden. Im IR-Spektrum lässt sich die erfolgte Umsetzung insbesondere durch die Verschiebung der CO-Bande von 1888 cm<sup>-1</sup> nach 1930 cm<sup>-1</sup> erkennen.



**Schema 2.13:** Oxidation vom Bu<sub>4</sub>N-34 mit Jod und Schutzgruppenabspaltung.

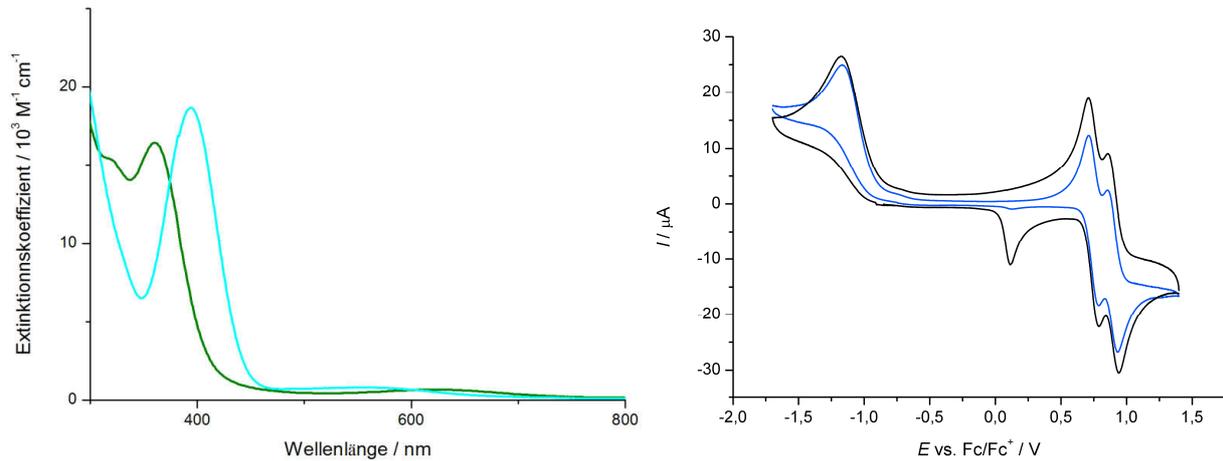
Einkristalle, die durch langsame Gasphasendiffusion von *n*-Pentan eine gesättigte Lösung von **35** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten wurden, konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 2.29). Die beiden Wolfram-Komplexeinheiten im dinuklearen Komplex **35** sind kristallographisch abhängig und weisen deshalb identische Bindungsparameter auf. Die beiden Alkin-Liganden und damit auch die Wolfram-Komplexeinheiten stehen verdreht zueinander, da der Torsionswinkel C1-S2-S2'-C1' 78.3° beträgt. Der S1-S1'-Abstand beträgt 2.07 Å und entspricht in etwa der Länge

zwischen den Schwefelatomen in der  $S_8$ -Kronenform.<sup>64</sup> Das Alkin im  $Bu_4N$ -**34** ist unsymmetrisch gebunden mit einer langen und einer kurzen W-C-Bindung (entsprechend der Thioketenylresonanzstruktur in Schema 2.8). Im Disulfid **35** sind beide W1-C1/C2-Abstände zum Alkin fast gleich, wobei W1-C1 um 0.064 Å kürzer und W1-C2 um 0.049 Å länger wird in Bezug auf  $Bu_4N$ -**34**. Die Struktur der W-Alkinkomplex-Einheit von **35** ist den Neutralverbindungen mit zwei Schutzgruppen wie etwa **23**, **29** und **33** ähnlich.



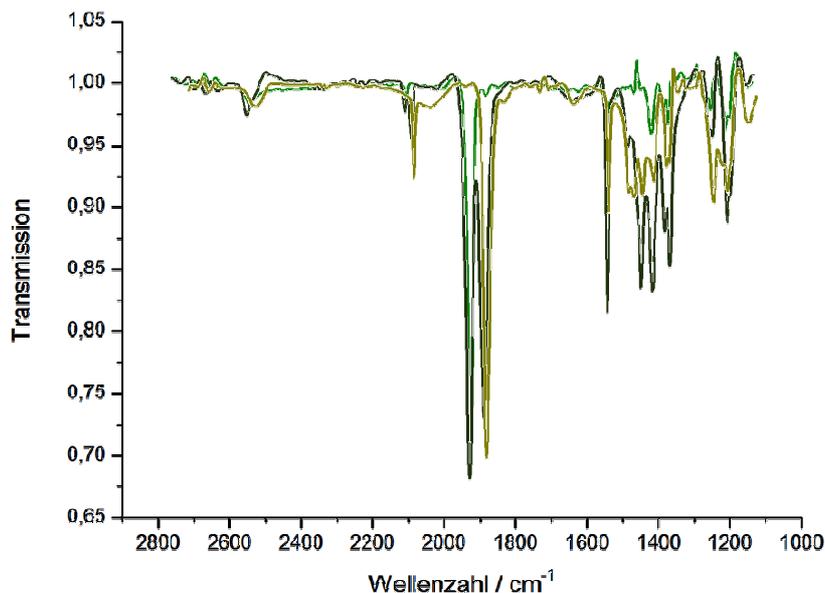
**Abbildung 2.29:** Molekülstruktur von **35**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.031 (3); W1-C2: 2.037(3); C1-C2: 1.323(4); W1-C8: 1.977(3); W1-C9: 2.142(3); C8-O1: 1.149(3); C9-N7: 1.140(4); C1-S2: 1.706(3); C2-S1: 1.699(3); S1-C3: 1.831(3); C3-C4: 1.522(4); C4-Si1: 1.868(3); S2-S2'': 2.0744(15); S2-C1-C2: 143.8(2); C2-W1-C1: 37.95(10); S1-C2-C1: 136.0(2); C1-S2-S2''-C1'': 78.281(134).

Die UV/Vis-Spektren von  $Bu_4N$ -**34** (türkis) und **35** (grün) in Acetonitril zeigen, dass die Charge-Transfer-Banden im nahen UV-Bereich bei beiden Verbindungen dominieren (Abb.2.30). Die Farbigkeit wird jedoch durch die sehr breiten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich hervorgerufen. Angesichts der starken Ähnlichkeit des Komplexzentrums ist die deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums von 561 nm für  $Bu_4N$ -**34** nach 623 nm für **35** auffällig. Die Verschiebung lässt sich möglicherweise unter anderem auf die elektronische Kommunikation der beiden W-Zentren über die Disulfidbrücke zurückführen. Eine solche Wechselwirkung lässt sich in der Tat durch zykovoltammetrische Untersuchungen mit **35** belegen. Das Zykovoltammogramm in der Abbildung 2.30 zeigt zwischen 0.5 V und 1 V zwei reversible Redoxprozesse, wobei die sukzessive Oxidation der W-Zentren die Wechselwirkung über die Disulfidbrücke belegt.



**Abbildung 2.30:** Rechts: UV-Spektren von  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  (türkis) und **35** (grün) in Acetonitril; links: Zyklovoltammogramme von **35** mit unterschiedlichen Vorschubrichtungen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde **35** zuerst mit einem Äquivalent ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )F versetzt. Es konnte eine Reaktion beobachtet werden, wobei der Farbumschlag von tiefgrün nach olivgrün erfolgte. Im IR-Spektrum wurden unter anderem zwei CO- und zwei CN-Schwingungen bei  $1888\text{ cm}^{-1}$  und  $1930\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2092\text{ cm}^{-1}$  und  $2110\text{ cm}^{-1}$  detektiert (Abb. 2.31), wobei davon auszugehen ist, dass es sich um ein Zwischenprodukt handelt, bei dem eine der beiden Schutzgruppen abgespalten ist. Auch nach mehrtägiger Reaktion konnte keine Veränderung im IR-Spektrum festgestellt werden.



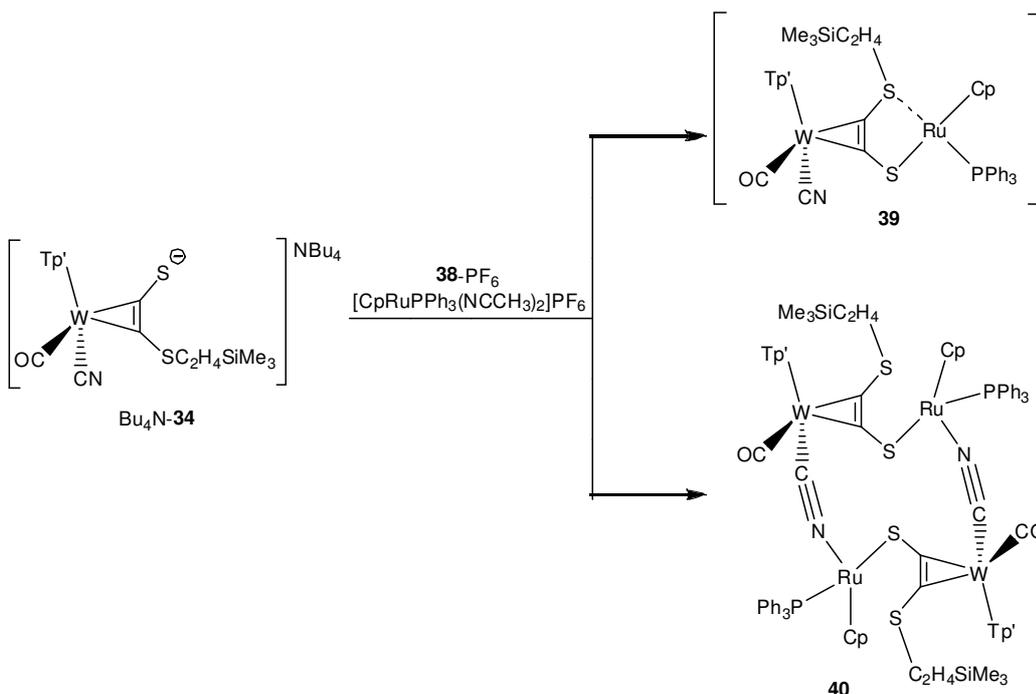
**Abbildung 2.31:** IR-Spektren von **35** (grün), nach der Zugabe von 1 Äq.  $\text{Bu}_4\text{NF}$  (schwarz) und nach der Zugabe von 2 Äq.  $\text{Bu}_4\text{NF}$  (oliv) in THF.

Nach Zugabe des zweiten Äquivalents  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$  konnte kein Edukt **35** im IR-Spektrum mehr detektiert werden. Die einzige CO-Streckschwingung beim Rohprodukt lag bei  $1888\text{ cm}^{-1}$  und die CN-Schwingung bei  $2092\text{ cm}^{-1}$ , was mit der angestrebten Entfernung der beiden TMS- $\text{C}_2\text{H}_4$ -Schutzgruppen im Einklang steht. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts zeigte allerdings die Existenz einer TMS-Gruppe bei ca. 0 ppm, was im Widerspruch zu den Ergebnissen der IR-Untersuchungen steht.

Die erneute Oxidation des Rohprodukts  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-36}$  lieferte ein übersichtliches IR-Spektrum mit einer CO-Bande bei  $1932\text{ cm}^{-1}$  und einer CN-Bande bei  $2112\text{ cm}^{-1}$ . Dass es sich dabei um das Produkt **37** mit einem 8-Ring mit jeweils zwei Alkin- und zwei Disulfid-Einheiten handelt (Schema 2.13), konnte bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es sind weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsverhaltens bei Abspaltung der zweiten TMS- $\text{C}_2\text{H}_4$ -Schutzgruppe von **35** notwendig.

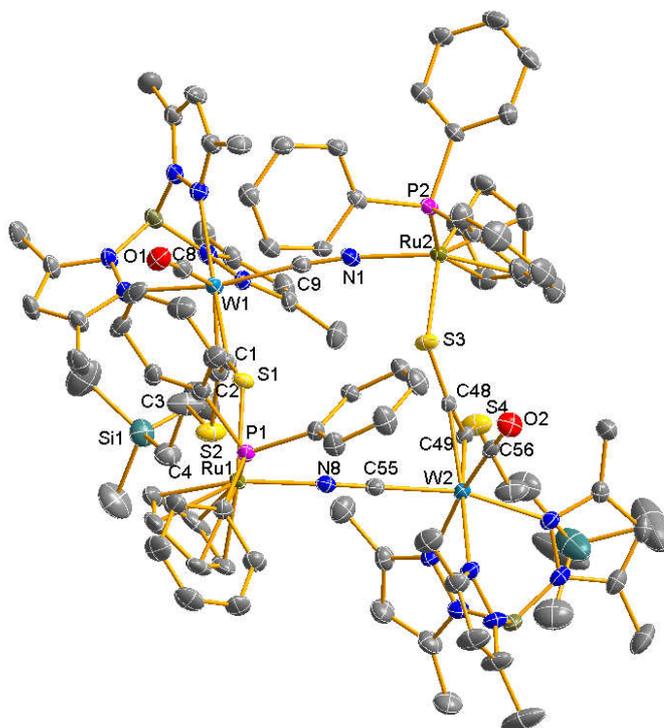
#### 2.2.2.5 Darstellung eines zweikernigen $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ -Komplexes

Eine alternative Möglichkeit zur Ladungskompensation im Komplex  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  stellt die Koordination eines Übergangsmetalls an die freie Thiolat-Gruppe dar. Daraufhin wurde der Komplex  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  mit einer äquimolaren Menge des Ruthenium-Precursor-Komplexes **38**- $\text{PF}_6$  mit zwei labil gebundenen Acetonitril Liganden in THF umgesetzt. Ein rascher Farbumschlag bei Raumtemperatur von rot-grün nach weinrot konnte beobachtet werden. Im IR-Spektrum wurde nach 24 h kein Edukt mehr detektiert, sondern ein Produkt mit einer CO-Bande bei  $1917\text{ cm}^{-1}$  und zwei CN-Banden bei  $2110\text{ cm}^{-1}$ . Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt aus Toluol kristallisiert werden, wobei für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus einer Toluol/*n*-Pentan - Mischung im Tiefkühler gezüchtet wurden.



**Schema 2.14:** Umsetzung von **Bu<sub>4</sub>N-34** mit  $[\text{CpRuPPh}_3(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$ .

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse entsprach nicht den Erwartungen, da das Ru-Zentrum nicht chelatartig über die Schwefel-Atome (**39**, Schema 2.14) koordiniert ist. Es hat sich vielmehr ein Tetramer **40** aus jeweils zwei  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-}(\text{S})\text{CC}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})\}]^-$  und  $[\text{CpRuPPh}_3]$ -Einheiten gebildet, wobei Ruthenium über eine Thiolat-Gruppe mit einem Wolfram-Zentrum und über einen Cyanido-Liganden mit einem anderen Wolfram-Atom verbunden ist. Der Komplex **40** kristallisiert in der Raumgruppe P21/c im monoklinen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Die Wolfram-Zentren sind oktaedrisch von Tp', CN, CO und Alkin umgeben, während die Ruthenium-Atome tetraedrisch von Cp, PPh<sub>3</sub>, NC und einem Thiolat koordiniert sind (Abb. 2.32). Die Bindungslängen der verbrückenden CN-Liganden liegen bei 1.157 Å und 1.164 Å. Die W-CN-Bindungslängen von 2.134 Å und 2.115 Å bei **40** sind um 0.08 Å länger als die entsprechenden Ru-NC-Abstände. Die Koordination der Thiolato-Gruppe an ein Ru-Metall-Zentrum bewirkt eine Vergrößerung des C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>-S-Winkels um etwa 10° im Vergleich zu **Bu<sub>4</sub>N-34**. Auffällig bei dem Tetramer **40** ist die aufgeweitete Bindung zwischen dem Si- und dem C-Atom der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schwefel-Schutzgruppe (C4-Si1: 1.887 Å) um etwa 0.037 Å im Vergleich zum anionischen W-Komplex **Bu<sub>4</sub>N-34**.

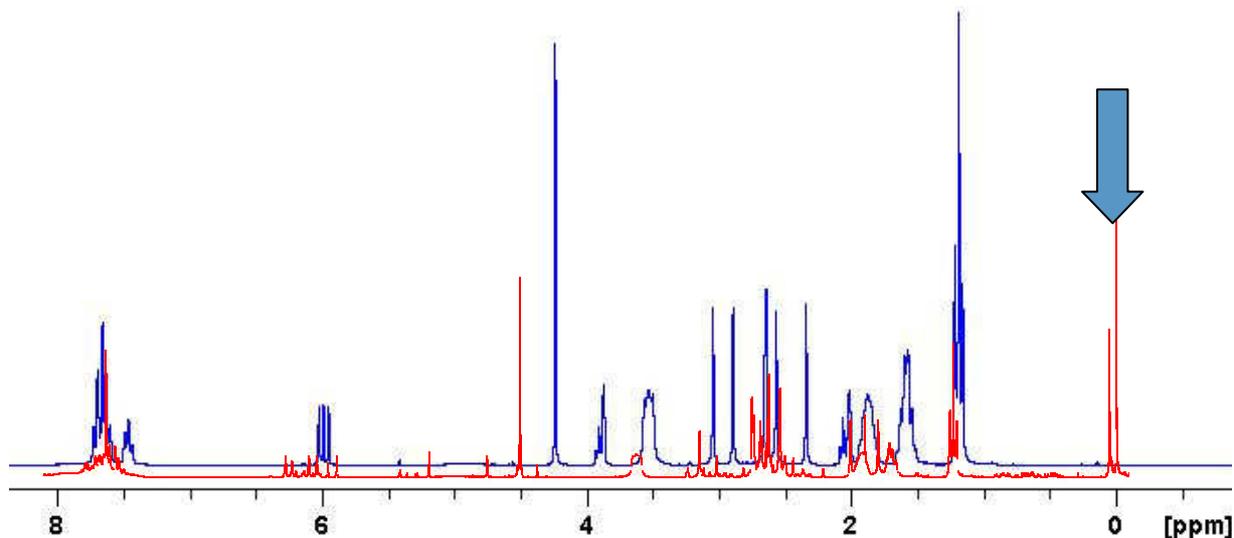


**Abbildung 2.32:** Molekülstruktur von **40**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W1-C1: 2.102(3); W1-C2: 2.020(4); C1-C2: 1.338(5); C1-S1: 1.674(3); C2-S2: 1.715(4); S2-C3: 1.822(5); C3-C4: 1.525(6); C4-Si1: 1.887(4); W1-C8: 1.975(4); C8-O1: 1.159(5); W1-C9: 2.134(3); C9-N1: 1.157(4); N1-Ru2: 2.055(2); Ru2-P2: 2.298(1); Ru2-S3: 2.405(1); S3-C48: 1.672(3); C48-C49: 1.335(5); C49-S4: 1.708(3); S4-C50: 1.832(5); C50-C51: 1.513(6); C51-Si2: 1.877(5); C48-W2: 2.099(3); C49-W2: 2.023(4); W2-C56: 1.980(3); C56-O2: 1.149(4); W2-C55: 2.115(3); C55-N8: 1.164(4); N8-Ru1: 2.040(2); Ru1-P1: 2.304(1); Ru1-S1: 2.405(1); S1-C1-C2: 152.8(3); C2-W1-C1: 37.8(1); S2-C2-C1: 138.3(3); W1-C9-N1: 173.9(3); Ru2-N1-C9: 172.5(2); Ru2-S3-C48: 118.1(1); S3-C48-C49: 151.3(3); C48-C49-S4: 138.5(3); C48-W2-C49: 37.7(1); W2-C55-N8: 175.9(3); Ru1-N8-C55: 172.6(2); Ru1-S1-C1: 119.0(1).

Nähere IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass in Lösung mehrere verschiedene Spezies und u.a. auch der bimetallische Komplex **39** mit einer Thioether-Koordination am Ru-Zentrum vorliegt. Die Koordinationssphäre des Ru wird hier über die beiden Schwefel-Donor-Gruppen komplettiert. Im Flüssig-IR-Spektrum des Produkts in THF konnte eine scharfe CN-Bande bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, die vermutlich von einer CN-Dreifachbindung ohne Verbrückungsfunktion hervorgerufen wird. Im ATR-IR-Spektrum dagegen findet man zwei CN-Banden bei  $2105\text{ cm}^{-1}$  und  $2093\text{ cm}^{-1}$ , wobei die energiereichere dem CN-Verbrückten-Komplex zuzuordnen ist. Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte die postulierte Aussage bestätigt werden. Die Protonen der  $\text{SCH}_2$ -Gruppe treten in einer der Spezies bei 3.8 ppm in Resonanz, während beim Edukt  $\text{Bu}_4\text{N-34}$  die entsprechenden Signale bei 2.9 ppm und 2.57 ppm zu finden sind. Die Thioether-Koordination an das Ruthenium bei **39** bewirkt eine Entschirmung des H-Kerns der  $\text{SCH}_2$ -Einheit, welche anhand der Verschiebung zum

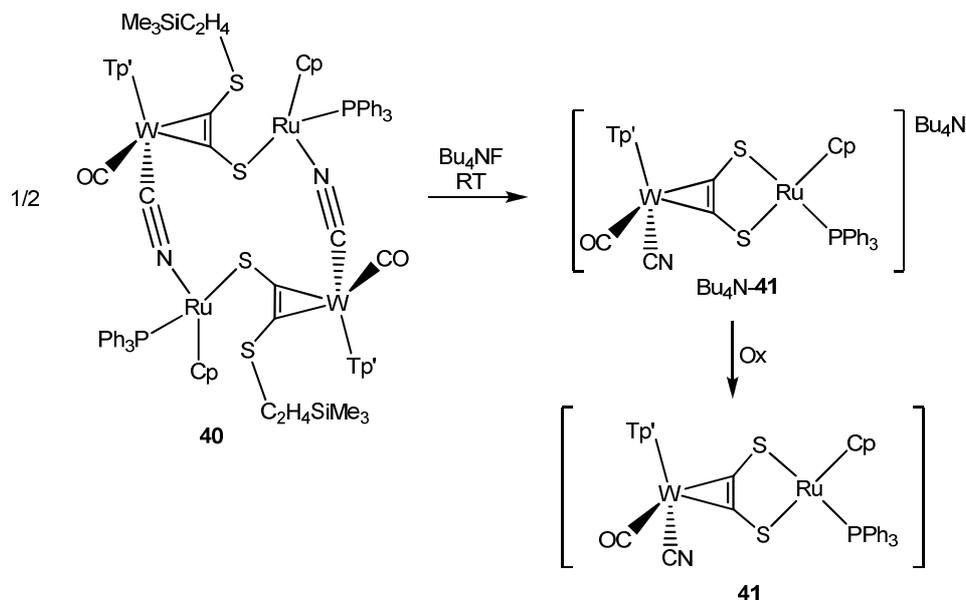
Tiefeld zu erkennen ist. Vermutlich liegen beide Formen **39** und **40** in Lösung im Gleichgewicht vor, wobei das Tetramer **40** ein besseres Kristallisationsverhalten zeigt.

Nach der Umsetzung von **39/40** in THF mit einem Äquivalent  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$  pro W-Komplexeinheit, konnte das in der Abbildung 2.33 dargestellte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts aufgenommen werden.



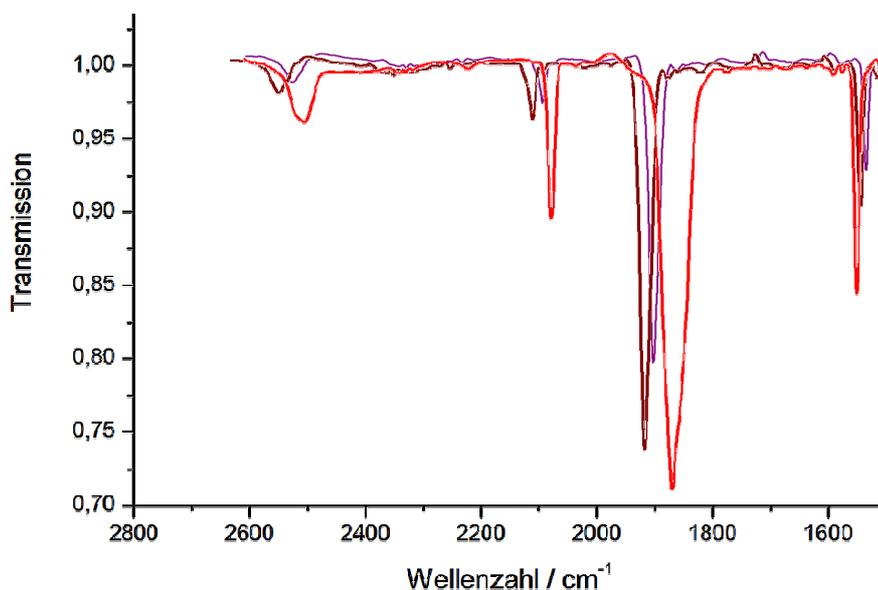
**Abbildung 2.33:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **39/40** vor der Reaktion mit  $\text{Bu}_4\text{NF}$  (rot) und danach (blau).

Es ist eindeutig zu erkennen, dass keine Trimethylsilyl-Gruppe im Bereich um 0 ppm vorhanden ist, was auf eine gelungene Abspaltung der  $\text{TMS-C}_2\text{H}_4$ -Einheit hindeutet. Über die Detektion des Molekülpeaks bei  $m/e = 1052$  im ESI-Massenspektrum, über die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten und unter Hinzuziehung einer Elementaranalyse konnte das Produkt als  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\text{CN})(\mu\text{-}\eta^2\kappa^2\text{-C}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ,  $\text{Bu}_4\text{N-41}$ , identifiziert werden (Schema 2.15).



**Schema 2.15:** Umsetzung von **40** mit  $\text{Bu}_4\text{NF}$  und anschließenden Oxidation.

Bei dem Versuch, das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch an Luft mit Diethylether als Laufmittel zu reinigen, erfolgte ein Farbumschlag von rot nach lila. Im Flüssig-IR-Spektrum konnte eine eindeutige Verschiebung der CO- und CN-Banden zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden (Abb. 2.34). Sowohl diese Veränderung der CO- und CN-Valenzbanden als auch die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Toluol deutete auf eine Oxidation von  $\text{Bu}_4\text{N-41}$  zur Neutralverbindung **41** hin.

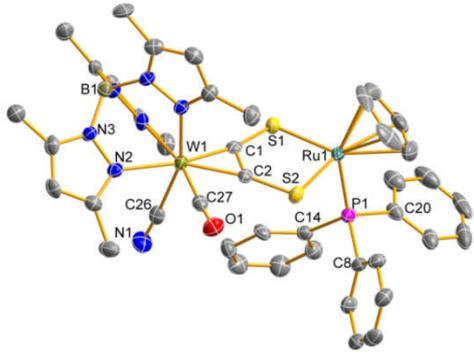
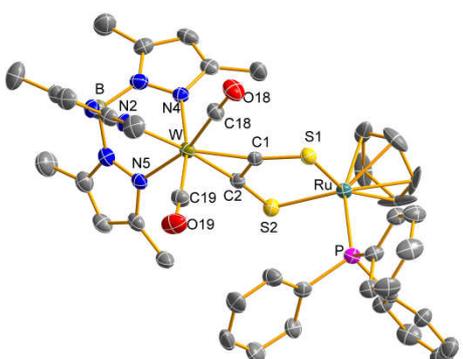


**Abbildung 2.34:** IR-Spektren von **39/40** (weinrot),  $\text{Bu}_4\text{N-41}$  (rot) und **41** (lila) in THF.

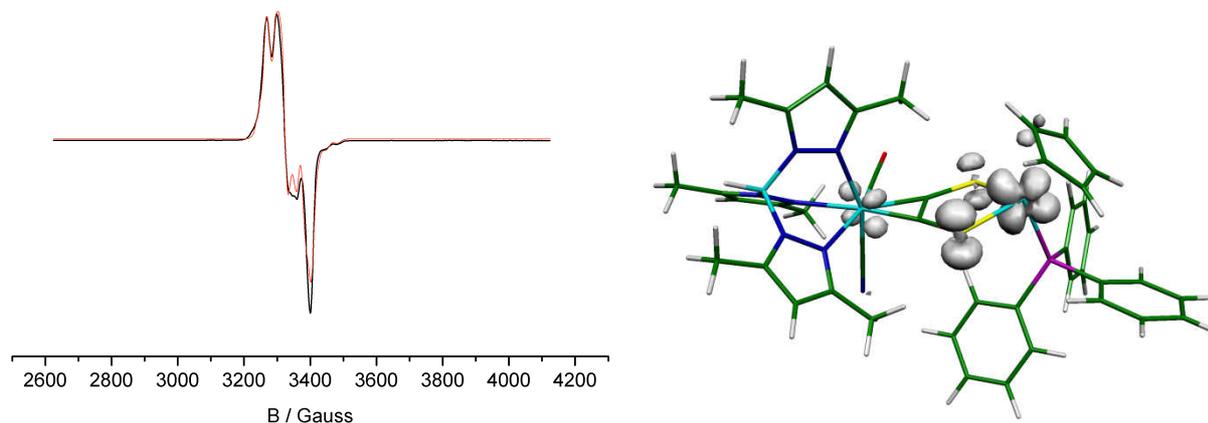
Einkristalle des dinuklearen Acetylendithiolato-Komplexes **41** konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung des Produkts

gezüchtet werden. In der Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungsparameter von **41**, aufgeführt. Interessanterweise sind die W1-C1- und die W1-C2-Bindungslängen bei **41** mit 2.023 Å und 2.030 Å nahezu gleich lang. Die C1-C2-S2- und C2-C1-S1-Winkel betragen 126.2° und 120.5°, wobei unter der Chelat-Koordination der intramolekulare S1-S2-Abstand 3.228 Å beträgt. Der Chelat-Fünfring C1-C2-S2-Ru1-S1 ist relativ planar. Zum Vergleich ist der verwandte Komplex [Tp'W(CO)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>k<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)Ru(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] **42**, den *M. Schaffrath* in seiner Promotionsarbeit untersucht hat, gegenübergestellt.<sup>65</sup> Bei beiden Verbindungen handelt es sich um zweikernige W/Ru-Komplexe, wobei die Metallzentren über eine Acetylendithiolato-Einheit miteinander verbrückt sind. Am Wolframatom von **41** sind ein CO- und ein CN-Ligand koordiniert, während bei **42** zwei CO-Liganden an Wolfram gebunden sind. Da beide Komplexe als Neutralkomplexe vorliegen, weist der zentrale [WC<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ru]-Kern in **41** und **42** verschiedene Oxydationsstufen auf. Der höheren Oxidationsstufe in **41** entsprechend sind die Ru1-S1/S2- und die W1-C1/C2-Bindungslängen im Vergleich zu **42** kürzer. Die formale Oxidation des [WC<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ru]-Kerns bei **41** beeinflusst beide Metallzentren, wobei am Ruthenium stärkere Veränderungen zu beobachten sind (Ru1-S1: 2.318 Å und Ru1-S2: 2.361 Å bei **41** und Ru1-S2: 2.368 Å und Ru1-S1: 2.396 Å bei **42**). Die C1-C2-Bindungslängen von 1.355 Å bei **41** sind im Vergleich zu **42** (C1-C2: 1.389 Å) kürzer, während die C-S-Abstände in **41** länger sind (1.716 Å/1.693 Å bei **41** und 1.664 Å/1.676 Å bei **42**). Beide Phänomene stehen mit dem ausgeprägteren Dithiolat-Charakter bei **41** im Einklang. Interessanterweise ist der Ru1-P1-Abstand von 2.330 Å bei **41** um 0.051 Å deutlich länger als bei **42**, was auf die verringerte π-Donor-Fähigkeit des Ru in der oxidierten Form zurückzuführen ist. Durch den Vergleich der Komplexe **41** und **42** lässt sich die starke Kooperativität der beiden Metallzentren über die Acetylendithiolat-Gruppe erkennen, da der formelle Ersatz von CN- gegen den CO-Liganden am Wolfram deutliche Auswirkungen am Ruthenium-Zentrum zeigt.

**Tabelle 2.1:** Vergleich von **41** (links) und **42** (rechts).

		
Farbe	lila	blau
Stabilität	stabil an der Luft	stabil an der Luft
Kristall- system	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
Ausgewählte Bindungs- längen [Å]	W1-C27: 1.970(5) C27-O1: 1.155(6) W1-C26: 2.142(6) C26-N1: 1.145(6) W1-C1: 2.023(5) W1-C2: 2.030(4) C1-C2: 1.355(6) C1-S1: 1.716(5) C2-S2: 1.693(4) S1-Ru1: 2.318(1) S2-Ru1: 2.361(1) Ru1-P1: 2.330(1)	W1-C18: 1.990(6) C18-O18: 1.154(8) W1-C19: 1.991(7) C19-O19: 1.136(9) W1-C1: 2.066(6) W1-C2: 2.048(6) C1-C2: 1.389(8) C1-S1: 1.664(6) C2-S2: 1.676(6) S1-Ru1: 2.396(1) S2-Ru1: 2.368(1) Ru1-P1: 2.279(1)
Ausgewählte Bindungs- winkel [°]	W1-C27-O1: 177.1(5) W1-C26-N1: 175.7(7) C2-C1-S1: 120.5(3) C1-C2-S2: 126.2(4) C1-W1-C2: 39.0(1) C1-S1-Ru1: 104.2(1) C2-S2-Ru1: 101.4(1) S1-Ru1-P1: 103.5(5) S2-Ru1-P1: 89.3(5)	W1-C19-O19: 174.9(6) W1-C18-C18: 177.7(6) C2-C1-S1: 127.6(5) C1-C2-S2: 119.5(5) C1-W1-C2: 39.4(2) C1-S1-Ru1: 101.3(2) C2-S2-Ru1: 105.1(2) S1-Ru1-P1: 92.4(6) S2-Ru1-P1: 93.4(6)

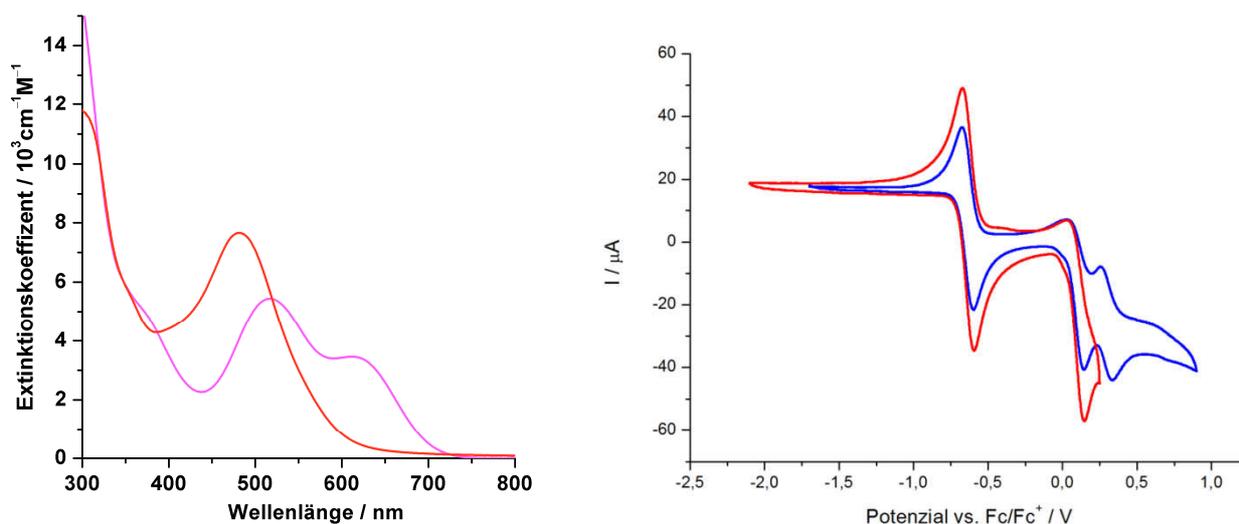
Das EPR Spektrum von **41** und eine Simulation sind in der Abbildung 2.35 dargestellt. In der eingefrorenen THF/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung wird ein rhombisches Signal mit  $g_1 = 1.997$ ,  $g_2 = 2.017$  und  $g_3 = 2.057$  beobachtet. Außerdem wird eine teilweise überlagerte Hyperfeinkopplung zu Phosphor und Ruthenium in der Simulation sichtbar. Die Hyperfeinkopplungskonstanten  $\langle A_{Ru} \rangle = 18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und  $\langle A_P \rangle = 38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  zeigen den starken Beitrag eines Ru(III)-Zentrums bei **41**. DFT Berechnungen mit paramagnetischen **41** haben gezeigt, dass 40.9 % der Spindichte am Ruthenium und nur 16.2 % am Wolfram lokalisiert ist.



**Abbildung 2.35:** links: EPR-Spektrum von **41**: gemessene Kurve (schwarz) in gefrorener THF/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung und Simulation (rot); rechts: errechnete Spindichte von **41**.

Abbildung 2.36 zeigt die UV/Vis-Spektren von Bu<sub>4</sub>N-**41** (rote Kurve) und **41** (lila Kurve). Der anionische Komplex Bu<sub>4</sub>N-**41** liefert eine Absorption bei 482 nm, die einem  $\pi/\pi^*$ -Übergang in der WC<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ru-Einheit zuzuordnen ist. Durch die Oxidation von Bu<sub>4</sub>N-**41** zu **41** erfolgt eine bathochrome Verschiebung des Übergangsmaximas (lila Kurve) zu  $\lambda = 515 \text{ nm}$ . Damit verschiebt sich der äquivalente Übergang durch die Oxidation um 35 nm zu größeren Wellenlängen hin. Die zusätzliche, energieärmste Bande in **41** bei  $\lambda = 615 \text{ nm}$  ist einem Transfer in des SOMO zuzuordnen.

Das Zyklovoltammogramm von **41** zeigt einen reversiblen Elektronübertragungsprozess mit einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -0.65 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ , wobei es sich vermutlich um die Rückreaktion zum anionischen Komplex Bu<sub>4</sub>N-**41** handelt. Der Elektronübertragungsprozess des entsprechenden Redox-Paares **42/42**<sup>+</sup> liegt bei  $E_{1/2} = -0.25 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ . Offensichtlich lässt sich durch den Ersatz eines CO-Liganden durch einen CN-Ligand der anionische Komplex Bu<sub>4</sub>N-**41** leichter oxidieren als der neutrale Komplex **42**. Erstaunlicherweise findet man bei positiven Spannungsbereichen zwei annähernd reversible Potentiale bei 0.15 V und 0.3 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, wobei davon auszugehen ist, dass es sich hier um die sukzessiven Übergänge W(II)/Ru(III)/W(III)Ru(III) bzw. W(III)Ru(III)/W(III)Ru(IV) handelt.



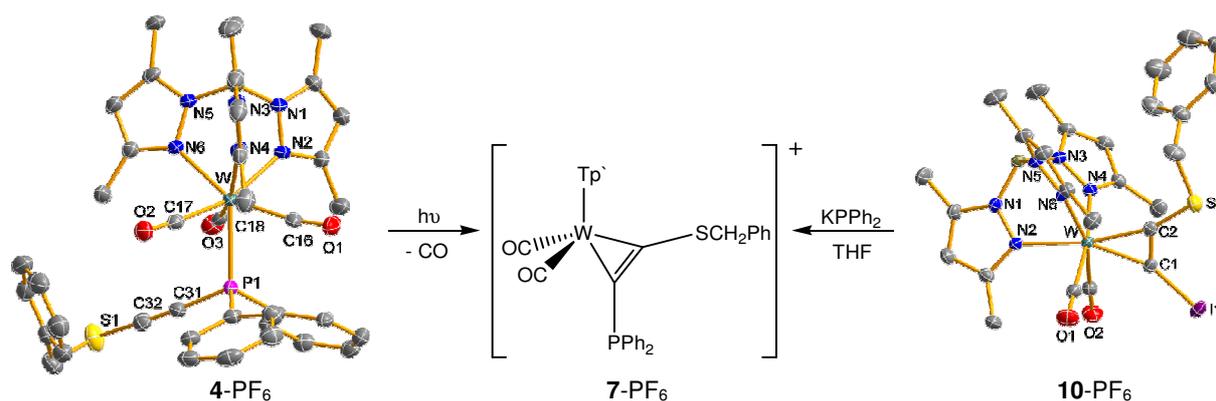
**Abbildung 2.36:** Links: UV/Vis-Spektren von Bu<sub>4</sub>N-**41** (rot) und **41** (lila); rechts: Zyklovoltammogramme von **41** (blau) in Acetonitril und im kleineren Messbereich (rot).

Durch die erfolgreiche Synthese von Bu<sub>4</sub>N-**41** bzw. **41** konnte zum ersten Mal ein zweikerniger Komplex mit einer Acetylendithiolat-Brücke auf solvolytischem Wege und damit unter Verzicht auf problematische reduktive Verfahren dargestellt werden. Durch die Verwendung der TMS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schutzgruppe, die unter milden Bedingungen entfernbar ist, wird ein komplett neuer Zugang zur Darstellung von mehrkernigen Komplexen mit Acetylendithiolat im  $\eta^2$ -C-C'- $\kappa^2$ -S-S'-Koordinationsmodus eröffnet.

### 3. Zusammenfassung

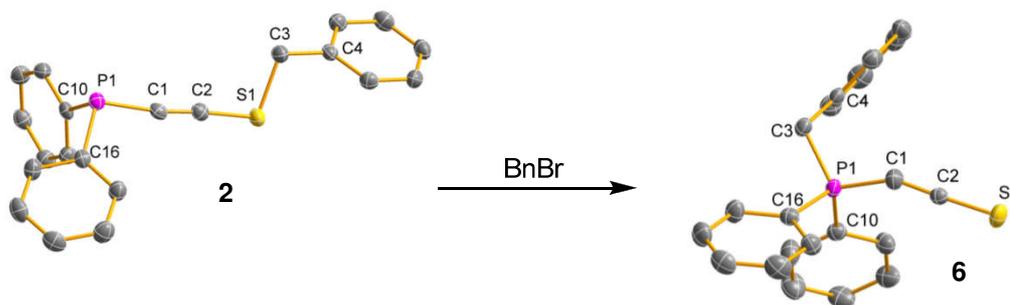
Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Erweiterung des Konzepts, Komplexe mit donorstabilisierten Alkinliganden aufzubauen. Dabei sollten einerseits neue Strategien für die Darstellung heterobimetallischer Komplexe mit Acetylendithiolat-Brücken entwickelt werden. Darüberhinaus stand die synthetische Perspektive, über Alkin-Komplexe des Acetylendithiolats zu Bis(thiocarbonyl)-Komplexen zu gelangen, im Fokus der experimentellen Untersuchungen.

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation werden Synthese und Charakterisierung von  $\eta^2$ -Alkin-Komplexen mit terminaler Benzylsulfanyl- und Diphenylphosphanyl-Gruppe am  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -Komplexbaustein diskutiert. Die Zielverbindung wurde sowohl aus einem Phosphankomplex mit terminaler Alkinylgruppe als auch durch nukleophile Substitution an einem Iodoalkin-Komplex erhalten und spektroskopisch charakterisiert.



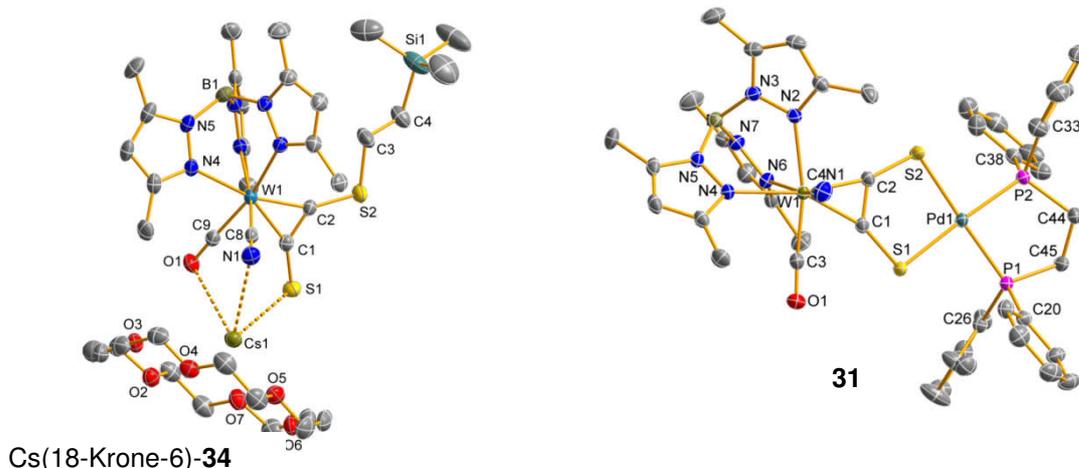
**Schema 3.1:** Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von 7-PF<sub>6</sub>.

Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang die einfache Synthese eines Thioketenylphosphorans durch Alkylierung des gemischt-substituierten Alkins  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SBn}$ . Diese äußerst interessante Umwandlung eines Alkins mit Thioether-Substitution in eine Wittig-artige Thioketenyl-Verbindung beleuchtet die besondere Reaktivität Donor-substituierter Alkine und eröffnet einen neuen Syntheseweg zu Heterocumulenen.



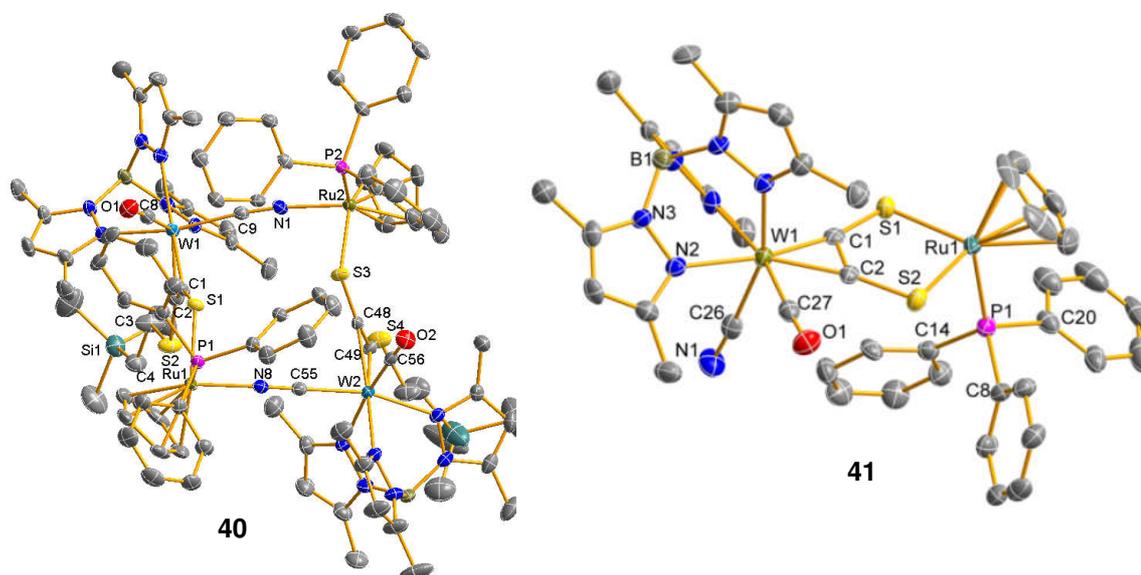
**Abbildung 3.1:** Umwandlung von **2** in ein Isomer **6**.

Eine neue Strategie zur Darstellung von Komplexen mit zwei Thiocarbonyl-Liganden aus einem  $\eta^2$ -koordinierten Acetylendithiolat durch  $C_{sp}$ - $C_{sp}$ -Spaltung wurde erarbeitet und mit mehreren experimentellen Ansätzen überprüft. Unter anderem wurden dafür Wolfram-Komplexe vom Typ  $[Tp^*W(CO)L(BnSC_2SBn)]^+$  mit Liganden mit ausschließlicher  $\sigma$ -Donor-Eigenschaft ( $L = OTf^-$ , THF) oder schwach ausgeprägter  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeit ( $L = CN^-$ ) synthetisiert und umfassend charakterisiert. Im Rahmen der Untersuchungen wurde jedoch deutlich, dass diese als Abgangsgruppen vorgesehene Liganden in Kombination mit der reduktiven Entfernung von Benzyl-Schutzgruppen am Schwefel-Atom keinen Zugang zu Thiocarbonyl-Liganden erlauben. Im Laufe der Untersuchungen, insbesondere mit dem Cyanido-Liganden am  $d^4$ - und  $d^3$ -W-Zentrum, konnten eine große Palette an Komplexen synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. So wurde beispielsweise für Alkinkomplexe mit terminaler Thiolatgruppe ein bislang unbekannter Koordinationsmodus über Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel von  $CO^-$ ,  $CN^-$  und  $\eta^2-SC\equiv CSR$  an ein zweites Metall-Zentrum vorgestellt.



**Abbildung 3.2:** Alkinkomplex Cs(18-Krone-6)-**34** mit einem bislang unbekanntem Koordinationsmodus und Pd-W-Komplex **31** mit einem  $\eta^2-C, C'-\kappa^2-S, S'$ -Modus.

Zum ersten Mal wurde ein zweifach negativ geladener W(II)-Acetylendithiolat-Komplex synthetisiert und erfolgreich über den  $\eta^2-C,C'-\kappa^2-S,S'$ -Koordinationsmodus an ein Pd-Zentrum koordiniert. Weitergehende Untersuchungen haben ergeben, dass eine Darstellung von  $\eta^2-C,C'-\kappa^2-S,S'$ -Komplexen auch mit alternativen Schutzgruppen als der Benzylgruppe gut möglich ist. Die wesentlich milderen Reaktionsbedingungen bei der solvolytischen Abspaltung der  $C_2H_4TMS$ -Gruppe führen dazu, dass die Ausbeute enorm gesteigert werden konnte im Gegensatz zur klassischen reduktiven Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe am Schwefel-Donor-Atom des koordinierten Alkins. Auch die deutlich geringeren Reaktionszeiten bei der neuen Methode sind hervorzuheben. Bei der Synthese von  $[Tp^*W(CN)(CO)\{\eta^2-C,C'-C_2S_2-Ru(C_5H_5)(PPh_3)\}]$  auf dem solvolytischen Weg konnte ein vierkerniger Wolfram/Ruthenium-Komplex kristallographisch nachgewiesen werden, der nach IR- und NMR-spektroskopischen Indizien in Lösung ebenfalls als zweikerniger  $[Tp^*W(CN)(CO)\{\eta^2-C,C'-TMSC_2H_4SC_2S-Ru(C_5H_5)(PPh_3)\}]$ -Komplex vorliegt. Die Aufklärung der elektronischen Struktur des Komplexes **41** durch Zyklovoltammetrie, IR-, EPR- und UV-vis-Spektroskopie und der Vergleich mit der verwandten Dicarboxyl-Verbindung  $[Tp^*W(CO)_2\{\eta^2-C,C'-C_2S_2-Ru(C_5H_5)(PPh_3)_2\}]$  belegt eine hohe elektronische Kooperativität der Metallzentren Wolfram und Ruthenium über die Acetylendithiolat-Brücke.



**Abbildung 3.3:** Synthetisierte mehrkernige W-Ru-Komplexe **40** und **41**.

## Anhang

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in aufgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Die Reinigung des Schutzgases erfolgte über einen BASF-Cu-Mischoxid-Katalysator R 3-11 (150 °C) und  $P_4O_{10}$ . Tieftemperaturreaktionen wurden im Aceton/Trockeneis oder Ethanol/Stockstoff durchgeführt.

Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, *n*-Pentan und Toluol wurden mit Natriumdraht vorgetrocknet. Die für präparative Arbeit unter Argon-Schutzatmosphäre benötigten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss in Umlaufapparaturen unter Verwendung der in der Tabelle 4.1 aufgelisteten Trocknungsmittel absolutiert, mit Argon gesättigt und vor der Verwendung frisch destilliert. Bei Lösungsmitteln Diethylether, THF, *n*-Hexan und *n*-Pentan wurde Benzophenon als  $H_2O/O_2$ -Indikator zugefügt, wobei bei *n*-Hexan und *n*-Pentan zusätzlich Tetramethylen glykoldimethylether beigemischt wurde.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Diethylether	Natrium
THF	Natrium
Dichlormethan	$CaH_2$
Acetonitril	$CaH_2$
Toluol	Natrium
<i>n</i> -Hexan	Natrium
Methanol	Magnesium
<i>n</i> -Pentan	Natrium

**Tabelle 4.1:** Verwendete Trocknungs- und Lösungsmittel.

## 4.2 Methoden der Analysen

Folgende Geräte für die Analytik wurden verwendet:

Kernresonanzspektroskopie: NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 und Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen (Münster: Bruker AVANCE I 400, AVANCE II 200, AVANCE III 400). Die Kalibrierung erfolgte intern auf das deuterierte Lösungsmittel oder auf protischen Verunreinigungen im deuterierten Lösungsmittel. Bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard verwendet.

Cyclische Voltammetrie: ECO / Metrom, PGSTAT 30

Elementaranalyse: Vario EL III; Analysator Flash EA 1112 von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco

EPR-Spektroskopie: ELEXSYS E500

Infrarotspektroskopie: Bruker Vektor 22, Bruker Alpha-T, Nicolet 380 FT-IR mit einer Smart Orbit ATR-Einheit

Massenspektrometrie: Bruker Reflex IV (MALDI), Micromass, Waters-Micromass Quattro LC (ESI), Bruker MicroTof (ESI)

UV/Vis-Spektroskopie: Varian Cary 50

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ) aufgenommen (Münster: Bruker AXS / APEX mit rotierender Mo-Anode Bruker AXS / SMART mit rotierender Cu-Anode). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

Die Reaktionskontrollen wurden mittels Dünnschichtchromatographie anhand von Folien mit Kieselgelbeschichtung 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt. Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 mit Korngröße 0.063–0.200 mm der Firma Merck verwendet. Die Detektion der farblosen Substanzen erfolgte mittels UV-Licht (254 nm).

Wenn die Verbindungen die Elemente Fluor und Schwefel in Kombination enthielten, dann wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

### 4.3 Verwendete Abkürzungen

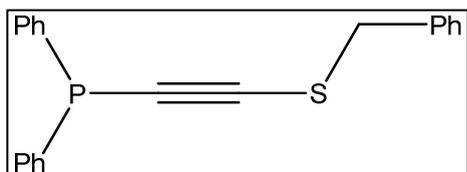
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bn	Benzyl (-CH <sub>2</sub> Ph)
Cp	Zyklopentadien
d	Dublett
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
gef.	gefunden
IR	Infrarot
K	Kelvin
M	Molmasse
m	Multiplett
MALDI	Matrix-assistierte Laser Desorption/Ionisation
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
OTf	siehe Triflat
PE	<i>n</i> -Pentan
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tp <sup>+</sup>	Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
Triflat	Trifluormethansulfonat
z	Ladungszahl

## 4.4 Synthesevorschriften

### 4.4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende nicht kommerziell erhältliche bzw. sehr teure Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden hergestellt: Benzylthioacetylen,<sup>66</sup> Bis(benzylthio)acetylen,<sup>67</sup> Kaliumhydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat,<sup>68</sup> Trimethylsilylethylbromid,<sup>69</sup> Ferrocenium-hexafluorophosphat,<sup>70</sup> Kaliumgraphit,<sup>71</sup> [Pd(Cl)<sub>2</sub>(dppe)], (TMS)S<sup>-</sup> Li<sup>+</sup>,<sup>72</sup> [CpRu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (PF<sub>6</sub>),<sup>73</sup> (Trimethylsilyl)(trimethylsilylethylthio)acetylen.<sup>74</sup>

### 4.4.2 Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen 2



6.1 g (41.2 mmol) Benzylthioacetylen werden in 200 ml Diethylether gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. 16.5 ml (41.2 mmol) einer 2.5 M. *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan werden langsam hinzugegossen. Nachdem die

gelbe Lösung 10 min gerührt wurde, werden 7.6 ml (9.1 g, 41.2 mmol) Diphenylchlorophosphin langsam zugegeben, während die Lösung sich nach rot-braun verfärbt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und weiter über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Feststoff in Toluol aufgenommen und das Lithiumchlorid über Filterpapier entfernt. Der Niederschlag wird dreimal mit jeweils 30 ml Toluol gewaschen und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Das braune ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Diethylether/*n*-Hexan als Laufmittel gereinigt, wobei das Produkt nur kurzzeitig an der Luft stabil ist. Die gelbe Fraktion wird gesammelt und solange im Vakuum eingengt bis die Lösung trüb wird. Anschließend wird der Kolben im Tiefkühler über Nacht gelagert, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>PS (M = 332.4 g/mol)

Ausbeute: 10.3 g (75 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ, ppm):

7.52 - 7.47 (m, 4H, Ph-H), 7.35 - 7.26 (m, 11H, Ph-H), 4.01 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$ , ppm):

136.8 (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25$  Hz, Ph $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12$  Hz, PCC $_{\text{ortho}}$ ), 129.3, 128.9, 128.7 (Ph-C), 128.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, PCCC $_{\text{metha}}$ ), 127.9 (Ph-C), 99.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2$  Hz, PCCS), 93.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12$  Hz, PCCS), 40.9 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 4$  Hz, SCH $_2$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz,  $\delta$ , ppm):

– 30.9 (Ph $_2\text{PC}$ )

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2084 (s, C $\equiv$ C).

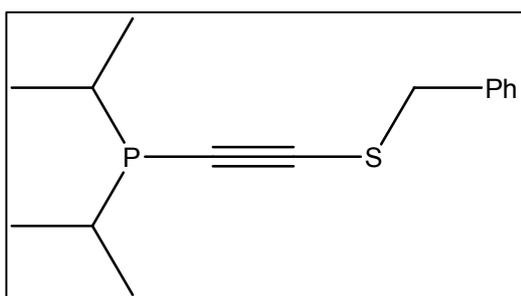
MS (EI $^+$ ):  $m/z$ :

332 [M–e $^-$ ] $^+$ .

CHNS-Analyse + Hexan (%):

ber.: C 77.47	H 7.46	S 7.66
gef.: C 75.99	H 7.27	S 7.89

#### 4.4.3 Benzylsulfanyl(diisopropylphosphanyl)acetylen 1



Die Reaktion wird Analog zu der Synthesevorschrift von **2** durchgeführt, unter Verwendung von 6.6 ml (6.29 g, 41.2 mmol) Diisopropylchlorophosphin.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{PS}$  (M = 264.37 g/mol)

Ausbeute: 7.73 g (71 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.28 - 7.11 (m, 5H, Ph-H), 3.61 (s, 2H, SCH $_2$ ), 1.85 (dsep,  $^2J_{\text{HP}} = 1.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H, PCH(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.23 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H, PCH(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.13 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 16.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H, PCH(CH $_3$ ) $_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm):

136.4 (Ph- $C_{\text{ipso}}$ ), 129.0, 128.3, 127.3 (Ph-C), 96.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 24$  Hz, PCCS), 95.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 114$  Hz, PCCS), 40.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 16$  Hz,  $\text{SCH}_2$ ), 23.8, 23.7 ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.7, 19.4, 19.1, 19.0 ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

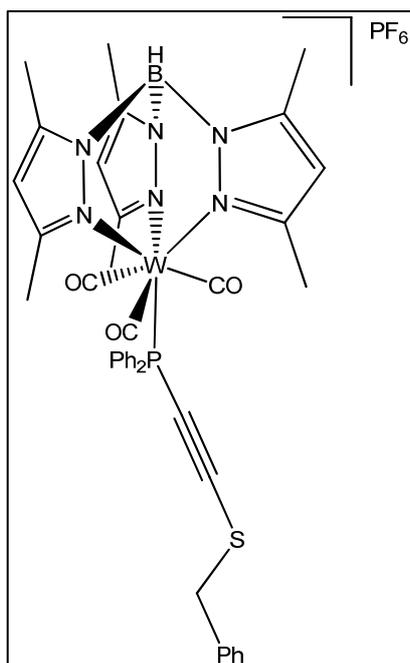
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

– 11.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{PC}$ ).

MS ( $\text{EI}^+$ ):  $m/z$ :

264 [ $\text{M}-\text{e}^-$ ] $^+$ .

#### 4.4.4 [{"Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen}tricarbonyl {hydro-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)] hexafluoro-phosphat 4-PF<sub>6</sub>



0.3 g (0.53 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert, mit 0.18 g (0.53 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat portionsweise versetzt und die Mischung 5 min gerührt. Eine Lösung von 0.196 g (1.1 Äq, 0.59 mmol) Benzylthiophenylphosphinoacetylen in 20 ml Dichlormethan wird langsam mit Hilfe eines Tropftrichters zugegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt und danach im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird aus Dichlormethan/Diethylether (1:3) umkristallisiert, wobei 4-PF<sub>6</sub> in Form orangefarbiger Kristalle erhalten wird.

$\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{SW}$  ( $M = 1042.42$  g/mol)

Ausbeute: 376 mg (68 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere):

7.89-7.84 (m, 4H, PPh-H), 7.60 (m, 8H, PPh-H), 7.48-7.46 (m, 2H, PPh-H), 7.35-7.34 (m, 6H, PPh-H), 7.26-7.25 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{Ph-H}$ ), 7.19-7.14 (m, 4H,  $\text{SCH}_2\text{Ph-H}$ ), 6.02 (s, 4H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.88 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 4.50 (br, 2H, BH), 4.24 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.10 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 6H,

$CH_3$ ), 2.36 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.29 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.16 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.97 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere):

225 (d,  $^2J_{CP} = 33.5$  Hz, WCO), 154.5, 153.1, 152.7, 151.8, 150.2, 149.4, 147.8, 147.8 ( $CCH_3$ )<sub>2</sub>, 132.2 (d,  $^1J_{CP} = 65.5$  Hz, PPh- $C_{ipso}$ ), 132.2 (d,  $^1J_{CP} = 65.5$  Hz, PPh- $C_{ipso}$ ), 131.1 (d,  $^2J_{CP} = 10.1$  Hz, PPh- $C_{metha}$ ), 131.5 (d,  $^2J_{CP} = 9.6$  Hz, PPh- $C_{metha}$ ), 129.4 (d,  $^2J_{CP} = 12.0$  Hz, PPh- $C_{ortho}$ ), 129.4 (d,  $^2J_{CP} = 12.0$  Hz, PPh- $C_{ortho}$ ), 132.2 (PPh- $C_{para}$ ), 133.0 (PPh- $C_{para}$ ), 128.5, 128.3, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2 (SCH<sub>2</sub>Ph-C), 135.2, 135.0 (SCH<sub>2</sub>Ph- $C_{ipso}$ ), 112.9 (d,  $^2J_{CP} = 13.9$  Hz, PCCS), 109.9, 109.0 (CH( $CCH_3$ )<sub>2</sub>), 107.8 (br, PCCS), 86.9 (d,  $^1J_{CP} = 120.5$  Hz, PCCS), 81.9 (d,  $^1J_{CP} = 112.2$  Hz, PCCS), 40.2, 40.5 (SCH<sub>2</sub>), 16.1, 15.9, 15.6, 15.2, 13.2, 13.1, 13.0, 12.9 ( $CH_3$ ).

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 81 MHz,  $\delta$ , ppm):

– 5.7 (Ph<sub>2</sub>PW), – 9.0 (Ph<sub>2</sub>PW).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ):

2103 (m, C $\equiv$ C), 2047 (s, CO), 1950 (s, CO), 1546 (m, Pyr).

IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ):

2100 (m, C $\equiv$ C), 2050 (s, CO), 2036 (m, CO), 1968 (s, CO), 1946 (s, CO), 1923 (m, CO), 1546 (m, Pyr).

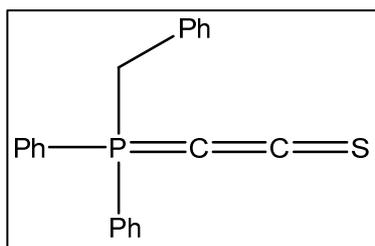
MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ :

897 [M].

CHN-Analyse (%):

ber.: C 44.94	H 3.75	N 8.06
gef.: C 44.70	H 3.75	N 8.00.

### 4.4.5 Diphenylbenzylphosphinothioketen 6



500 mg (1.5 mmol) Benzylsulfanyldiphenylphosphanylacetylen (**2**) werden mit 40 ml DMF gelöst und mit 230 mg (1.4 mmol, 0.9 Äq.) Benzylbromid versetzt. Nachdem die braune Lösung 60 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel in einen anderen Schlenkkolben überkondensiert und der Rückstand über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mit einer doppelten Menge *n*-Hexan überschichtet. Das Produkt wird in Form gelblicher Kristalle isoliert.

$C_{21}H_{17}PS$  ( $M = 332.4$  g/mol)

Umsatz: 90 %.

Ausbeute: 50 mg (10 %).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.73-7.56 (m, 10H, Ph-*H*), 7.18-7.06 (m, 5H, Ph-*H*), 3.81 (d,  $^2J_{HP} = 13.9$  Hz, 2H,  $CH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm):

152.8 (d,  $^2J_{CP} = 39.6$  Hz, PCCS), 133.0-127.8 (Ar-*C*), 125.4 (d,  $^1J_{CP} = 96.9$  Hz, PC), 37.2 (d,  $^1J_{CP} = 60.3$  Hz,  $PCH_2$ ), 35.1 (d,  $^1J_{CP} = 214.3$  Hz, PCCS).

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 81 MHz,  $\delta$ , ppm):

– 7.7 (PCCS).

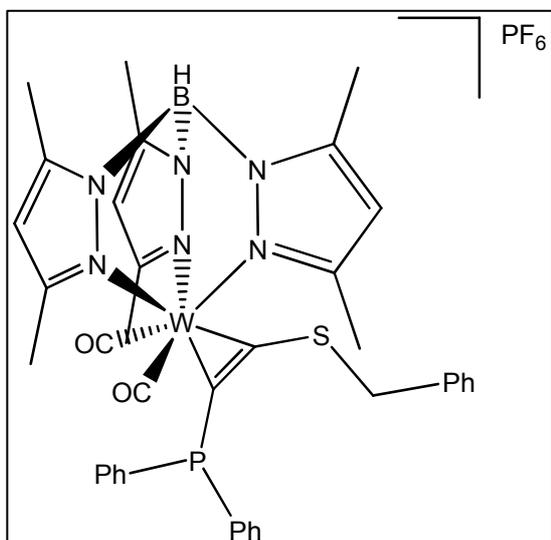
MS ( $EI^+$ ):  $m/z$ :

332 [ $M-e^-$ ] $^+$ .

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 75.88	H 5.15	S 9.65
gef.: C 74.63	H 5.11	S 9.79

#### 4.4.6 $[\{\eta^2\text{-C,C}'\text{-Benzylthiodiphenylphosphinacetylen}\}\text{dicarbonyl-}\{\text{Hydrotris (3,5-dimethylpyrazolyl)borato}\}\text{wolfram(II)}]\text{hexafluorophosphat } 7\text{-PF}_6$



A: 0.4 g (0.38 mmol)  $[\text{Tp}'(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn})]\text{-PF}_6$  werden in einem Schlenkcolben in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und diese mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Flüssig-IR-Spektroskopie. Die Lösung wird aufkonzentriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

B: 250 mg (0.26 mmol) **10**- $\text{PF}_6$  werden in 30 ml THF gelöst und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Eine

Lösung von 59 mg (0.26 mmol)  $\text{KPPH}_2$  in 10 ml THF wird anschließend hinzugegeben. Die braune Suspension wird eine Stunde bei Kälte gerührt, danach auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht weiter gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert, das Filtrat aufkonzentriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{SW}$  ( $M = 1014\text{ g/mol}$ )

Ausbeute: A: 152 mg (38 %)

B: 169 mg (64 %)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

$\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2553 (m, BH), 2054, 1982 (s, CO), 1543 (m, Pyr)

IR (THF):

$\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2554 (m, BH), 2054, 1973 (s, CO), 1543 (m, Pyr)

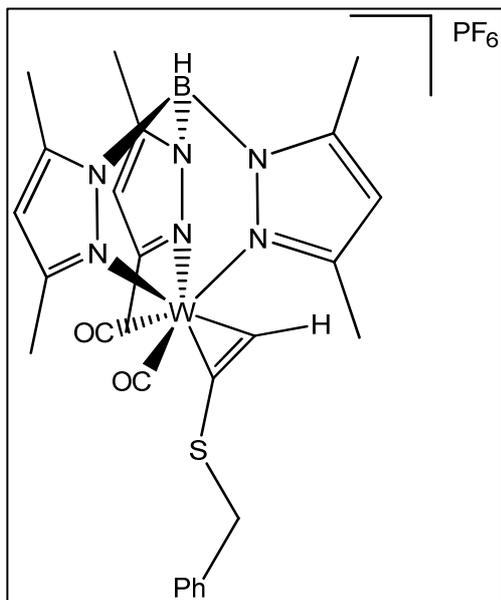
IR (KBr):

$\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2555 (m, BH), 2051, 1981 (st, CO), 1544 (m, Pyr)

MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ :

869 [M]

#### 4.4.7 [(Benzylthio)acetylen]dicarbonyl{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)](hexafluorophosphat) **8**



2.0 g (3.54 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  werden in 80 ml Dichlormethan suspendiert und mit 1.17 g  $[\text{FeCp}_2](\text{PF}_6)$  versetzt. Die grüne Suspension wird 5 min gerührt und danach mit 525 mg (3.54 mmol) Benzylthioacetylen umgesetzt. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt wurde, kann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Der Feststoff wird dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether gewaschen, getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit der dreifachen Menge Diethylether überschichtet. Grüne Kristalle von **8**- $\text{PF}_6$  werden mit 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{PSW}$  (M = 830.24 g/mol)

Ausbeute: 2.4 g (82 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm, alle Signale br):

13.59 (s, 1H, CCH), 7.42-7.25 (m, 5H, Ph-H), 6.11 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.99 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 4.69 (s, 2H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.63 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.53 (s, 6H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 1.56 (s, 6H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm):

238.8 (WCS), 204.9 (WCO), 213.4 (WCS), 155.0, 151.8, 149.6, 146.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 135.4 ( $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$ ), 129.5, 129.1, 128.2 (Ph-C), 109.9, 109.7, 108.4 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 46.1 ( $\text{SCH}_2$ ), 16.2, 15.1, 13.1, 12.5 ( $\text{CCH}_3$ ).

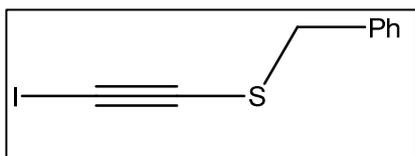
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2566 (m, BH), 2063 (s, CO), 1990 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ :

685 [M], 593 [M-Bn-H].

### 4.4.8 Benzylthio(iodo)acetylen 9



3.71 g (25.0 mmol) Benzylthioacetylen in 100 ml Diethylether werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 10 ml (2.5 M, 1 Äq.) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Nach 15 min Rühren werden über einen Tropftrichter 6.35 g (25 mmol) Iod in 100 ml Diethylether gegeben. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 10 min weiter gerührt. Die Lösung transferiert man in 100 ml einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung. Nachdem die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether gewaschen wurde, werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als gelbes Öl anfällt.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{IS}$  ( $M = 274.12\text{ g/mol}$ )

Ausbeute: 5.89 g (21.5 mmol, 86 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.37-7.32 (m, 5H, Ph-*H*), 4.01 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm):

136.2 (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.0-127.8 (Ph-*C*), 80.7 (ICCS), 39.8 ( $\text{SCH}_2$ ), 7.4 (ICCS).

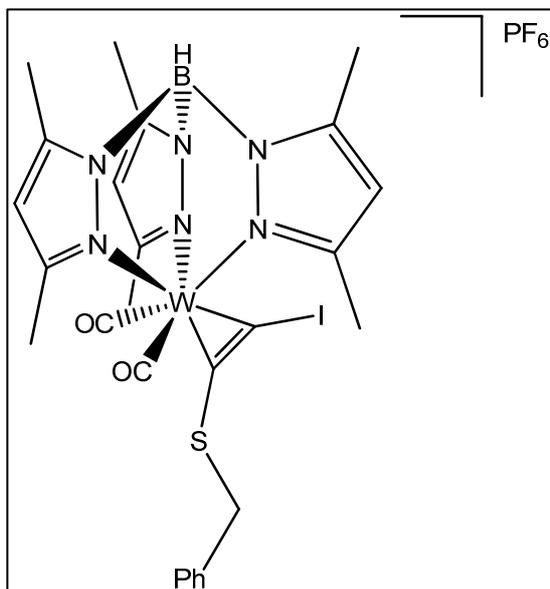
MS ( $\text{EI}^+$ ):  $m/z$ :

274 [ $\text{M}-\text{e}^-$ ] $^+$ , 147 [ $\text{M}-\text{I}^-$ ] $^+$ .

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 39.43	H 2.57	S 11.70
gef.: C 38.30	H 2.50	S 11.96

#### 4.4.9 [(Benzylthio)iodoacetylen]dicarbonyl{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)](hexafluorophosphat) 10-PF<sub>6</sub>



2.0 g (3.54 mmol) [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] werden in 80 ml Dichlormethan suspendiert und mit 1.17 g [FeCp<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) versetzt. Die grüne Suspension wird 5 min gerührt und danach mit 971 mg (3.54 mmol) **9** umgesetzt, wobei eine CO-Entwicklung zu beobachten ist. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt wurde, kann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Der Feststoff wird dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether gewaschen, getrocknet, in wenig Dichlormethan gelöst und säulen-

chromatographisch unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel, nach der Elution einer ersten braunen Fraktion unter Zusatz von 10 % Aceton, gereinigt. Die grüne Fraktion wird bis zur Trockene eingeeengt, in THF gelöst und über Blauband filtriert. Das Filtrat wird erneut im Vakuum eingeeengt und das gewünschte Produkt als grüner Feststoff erhalten. Zur Züchtung von Einkristallen kann der Komplex in THF gelöst und bei Kälte umkristallisiert werden.

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>BF<sub>6</sub>IN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PSW (M = 956.13 g/mol)

Ausbeute: 2.2 g (65 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ, ppm, alle Signale br):

7.26 (s, 4H, Ph-H), 6.84 (s, 1H, Ph-H), 6.17 (m, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.92 (s, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 3.25 (s, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.67 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.40 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (m, 6H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ, ppm):

236.9 (WCS), 223.4 (WCO), 213.5 (WCS), 155.8, 152.8, 149.9, 147.2 (CCH<sub>3</sub>), 135.1 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 129.1, 128.9, 128.2 (Ph-C), 109.2, 109.3, 108.0 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.1 (SCH<sub>2</sub>), 16.0, 15.1, 13.3, 12.3 (CCH<sub>3</sub>).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2551 (m, BH), 2056 (s, CO), 1982 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol), 844 (s, PF<sub>6</sub>).

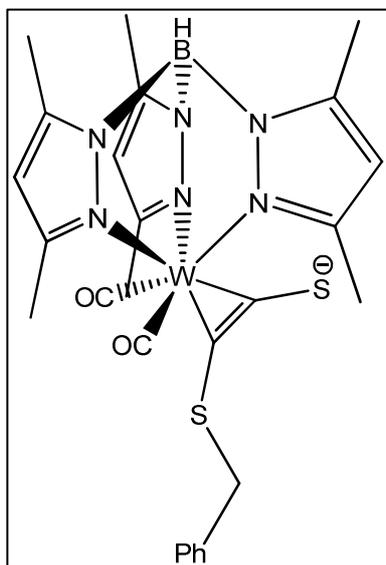
IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2564 (m, BH), 2056 (s, CO), 1984 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol), 846 (s,  $\text{PF}_6$ ).

MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ :

811 [M], 593 [M-Bn-I].

#### 4.4.10 Alternative Darstellung von [Benzylthioacetylen-thiolat-dicarbonyl{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)]



0.1 ml (0.48 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid werden in 15 ml THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht. 0.3 ml (1.6 M, 1 Äq) einer *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan werden langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht, 1 h lang gerührt und erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die gelbe Lösung wird zu 453 mg (0.48 mmol) **10**- $\text{PF}_6$ , das vorher in 20 ml THF gelöst und ebenfalls auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht wurde, zugetropft. Es findet ein Farbumschlag von grün nach olivgrün statt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt

und das Rohprodukt an der Luft säulenchromatographisch mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Zur Züchtung von Kristallen kann das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit einer sechsfachen Menge *n*-Hexan überschichtet werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BN}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  ( $M = 716.33\text{ g/mol}$ )

Ausbeute: 198 mg (58 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 213 K,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere)<sup>44</sup>:

7.42-6.95 (m, 10H, Ph-H), 6.07 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 6.05 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 6.04 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.96 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.66 (s, br, 2H, BH), 3.27 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

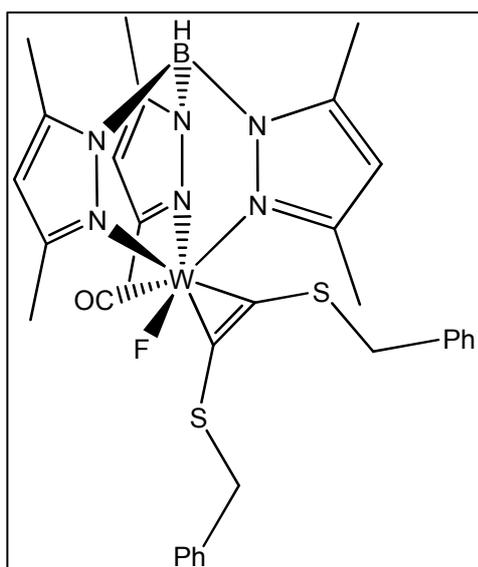
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, 213 K,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere)<sup>44</sup>:

238.1, 233.5 ( $\text{WCSCCH}_2$ ), 221.1, 219.8 ( $\text{WCO}$ ), 214.7, 214.3 ( $\text{WCS}$ ), 155.3, 155.0, 152.0, 151.3, 146.9, 146.8, 145.3, 144.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 137.5, 136.2 ( $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$ ), 129.7, 129.3, 128.8, 128.7, 127.6, 127.0 ( $\text{Ph-C}$ ), 108.7, 108.3, 106.9, 106.9 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 40.5, 36.9 ( $\text{SCH}_2$ ), 16.2, 16.1, 15.5, 14.9, 13.3, 13.1, 12.8, 12.6 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2559 (m, BH), 1995 (s, CO), 1924 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol).

#### 4.4.11 [**{Bis(benzylthio)acetylen}(carbonyl)(fluorido){hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazolyl)borato}wolfram(II)] 17**



10 g (10.5 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}]$  ( $\text{PF}_6$ ) werden in 200 ml THF gelöst und mit 3.31 g (10.5 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat umgesetzt. Es tritt eine rasche CO-Entwicklung statt. Nach 2 h Rührzeit bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in einer minimalen Menge Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch mit Toluol/Diethylether (1:1) als Laufmittel gereinigt. Große türkise Kristalle von **17** können durch Überschichten einer Lösung

des Komplexes in wenig Dichlormethan mit dem zehnfachen Überschuss *n*-Pentan erhalten werden.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BFN}_6\text{OS}_2\text{W}$  ( $M = 798.45$  g/mol)

Ausbeute: 7.36 g (88 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.41-7.18 (m, 8H, Ph-H), 6.85-6.83 (m, 2H, Ph-H), 5.92 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.82 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 4.86 (d,  $^2J = 12.8$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.78 (d,  $^2J = 12.8$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.50 (d,  $^2J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.77 (d,  $^2J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.72

(s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.44 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ, ppm):

245.8 (WCO), 191.1 (WCSCCH<sub>2</sub>), 187.0 (WCSCCH<sub>2</sub>), 153.0, 152.6, 151.2, 145.7, 144.4, 144.0 (CCH<sub>3</sub>), 136.7, (Ph-C<sub>ipso</sub>), 129.3, 128.8, 128.6, 128.5, 127.5, 127.3 (Ph-C), 107.5, 107.3, 107.2 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.9, 39.6 (SCH<sub>2</sub>), 15.8, 15.1, 13.5, 12.8, 12.5, 12.4 (CCH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz, δ, ppm):

-136.5 (WF).

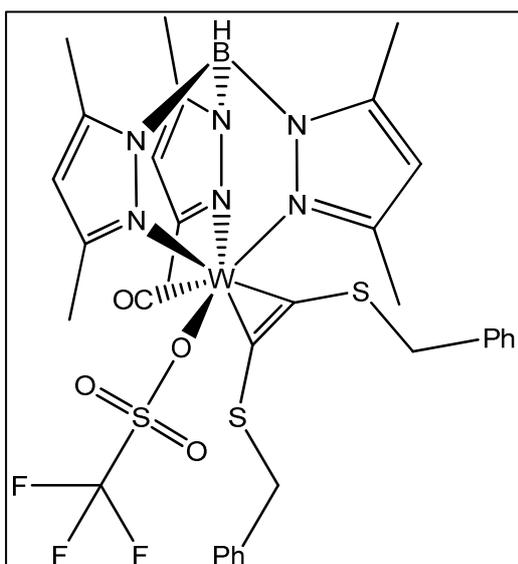
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2550 (m, BH), 1888 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol).

CHN-Analyse (%):

ber.: C 48.14	H 4.54	N 10.53
gef.: C 48.92	H 4.59	N 10.41

#### 4.4.12 [**{Bis(benzylthio)acetylen}(carbonyl)(trifluormethansulfonato){hydro-tris(3,5-dimethyl-pyrazolyl)borato}wolfram(II)] 18**



1 g (1.25 mmol) [Tp'WF(CO){η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}] werden in 120 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 12.5 ml (0.1 M-Lsg in Toluol, 1 Äq) Trimethylsilyltriflat versetzt. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht und 16 h weiter gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das türkise Produkt aus Dichlormethan/*n*-Pentan umkristallisiert.

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>W (M = 928.52 g/mol)

Ausbeute: 728 mg (63 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.39-7.11 (m, 8H, Ph-*H*), 6.79-6.77 (m, 2H, Ph-*H*), 5.88 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.82 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.76 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.01 (d,  $^2J = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.92 (d,  $^2J = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.56 (d,  $^2J = 12$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.90 (d,  $^2J = 12$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.59 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.29 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 1.56 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm):

235.2 (WCO), 200.9 (WC $\text{SCH}_2$ ), 193.7 (WC $\text{SCH}_2$ ), 164.5 (CF<sub>3</sub>), 154.8, 154.1, 152.1, 146.4, 145.8, 144.7 (CCH<sub>3</sub>), 136.1, (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.6, 128.8, 128.7, 128.7, 127.6, 127.6 (Ph-C), 108.1, 107.6, 107.6 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 41.1, 39.9 ( $\text{SCH}_2$ ), 15.6, 15.3, 14.1, 12.9, 12.8, 12.6 (CCH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz,  $\delta$ , ppm):

-76.6 (CF<sub>3</sub>).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2550 (m, BH), 1926 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol).

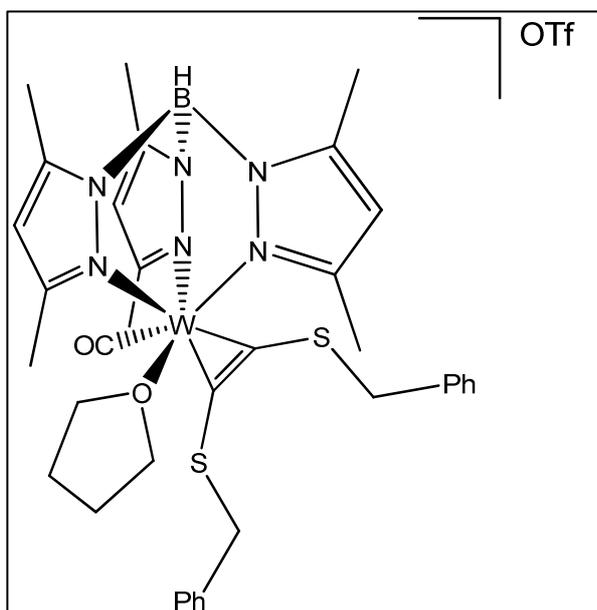
MS (MALDI-TOF):  $m/z$ :

1150 [ $\text{M} + \text{TMSOTf}$ ], 809 [ $\text{M} - \text{CO} - \text{Bn}$ ], 779 [ $\text{M} - \text{OTf}$ ].

CHN-Analyse (%):

ber.: C 42.69	H 3.91	N 9.05
gef.: C 43.02	H 3.95	N 8.89.

**4.4.13**    **[[Bis(benzylthio)acetylen](carbonyl)(tetrahydrofuran)-  
{hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazolyl)borato}wolfram(II)]-  
(trifluormethansulfonat) 19-OTf**



730 mg (0.91 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{WF}(\text{CO})\{\eta^2\text{-}(\text{BnS})\text{CC}(\text{SBn})\}]$  werden in 70 ml THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 9.2 ml (0.1 M-Lsg in Toluol, 1 Äq) Trimethylsilyltriflat versetzt. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht und 18 h weiter gerührt. Danach wird die Suspension im Vakuum getrocknet und das Produkt aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Der gewünschte Komplex wird in Form türkiser Kristalle isoliert.

$\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{BF}_3\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_3\text{W}$  (M = 1000.62 g/mol)

Ausbeute: 695 mg (76 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $d^8\text{-THF}$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.56-7.22 (m, 8H, Ph-H), 6.94-6.92 (m, 2H, Ph-H), 6.33 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 6.26 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 6.08 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.21 (d,  $^2J = 12.4$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 5.02 (d,  $^2J = 12.4$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.54 (br, 1H, W-THF-H), 4.08 (br, 1H, W-THF-H), 3.67 (d,  $^2J = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.36 (br, 1H, W-THF-H), 3.00 (br, 1H, W-THF-H), 2.64 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.59 (d,  $^2J = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.60 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.60 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.52 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 3.10 (br, 2H, W-THF-H), 1.92 (br, 2H, W-THF-H), 1.66 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $d^8\text{-THF}$ , 100 MHz,  $\delta$ , ppm, W-THF-Signale wurden bei RT nicht gefunden):

234.0 (WCO), 203.1 (WC $\text{SCH}_2$ ), 191.9 (WC $\text{SCH}_2$ ), 154.2, 154.2, 152.4, 148.1, 147.9, 146.6, ( $\text{CCH}_3$ ), 136.3, 135.3 (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.4, 128.9, 128.6, 128.6, 127.8, 127.6 (Ph-C), 108.9, 108.1, 107.7 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 41.6, 40.0 ( $\text{SCH}_2$ ), 15.3, 14.7, 14.0, 11.8, 11.8, 11.7 ( $\text{CCH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $d^8\text{-THF}$ , 376 MHz,  $\delta$ , ppm):

-78.9 ( $\text{CF}_3$ ).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2550 (m, BH), 1923 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol).

MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ :

851 [M], 779 [M-THF].

CHN-Analyse (%):

ber.: C 44.41

H 4.43

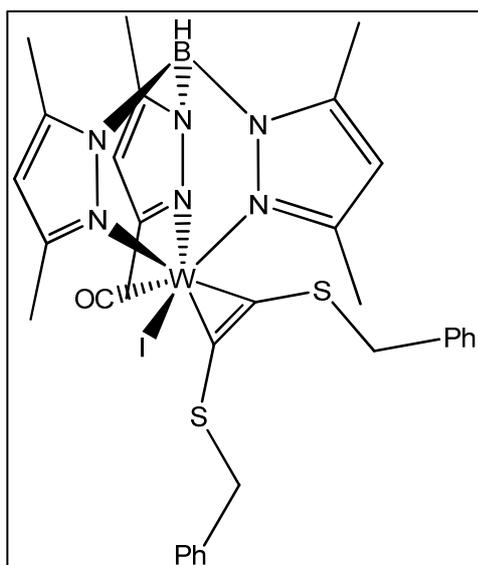
N 8.40

gef.: C 44.50

H 4.52

N 8.21.

#### 4.4.14 **[{Bis(benzylthio)acetylen}carbonyl(iodo){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)] 21**



692 mg (1.0 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  werden zusammen mit 378 mg (1.4 mmol) Bisbenzylthioacetylen eingewogen und in 30 ml THF suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 2 d bei 90 °C refluxiert wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Als Laufmittel wird Diethylether verwendet. Das Produkt wird als grünes Pulver isoliert

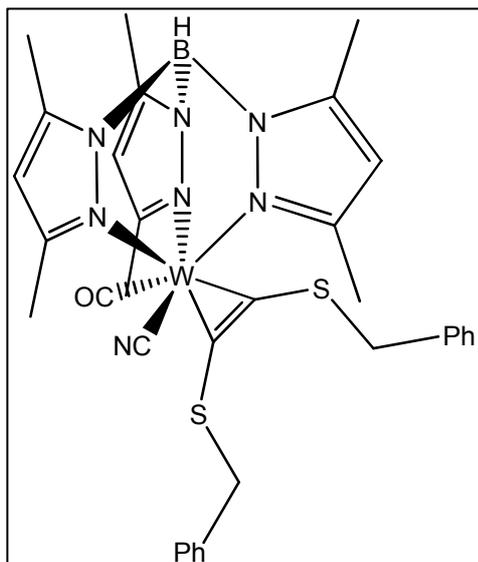
$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BIN}_6\text{OS}_2\text{W}$  (M = 906.35 g/mol)

Ausbeute: 309 mg (45 %)

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2565 (b, BH), 2050 (s, CO), 1978 (s, CO), 1605 (m, CC), 1543 (m, Pyrazol).

#### 4.4.15 [**Bis(benzylthio)acetylen**]carbonyl(cyanido){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II) 23



1.0 g (1.05 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}]$  ( $\text{PF}_6$ ) werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit 282 mg (1.05 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  umgesetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag von grün nach türkis unter einer Gasentwicklung. Das Lösungsmittel wird nach 2 h Rührzeit im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dafür wird das Rohprodukt in wenig (!) Dichlormethan gelöst, während Diethylether/Toluol in einem Mischungsverhältnis von 1:1 als Laufmittel verwendet wird. Zur Kristallzucht wird das

Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit einer 10-fachen Menge *n*-Pentan überschichtet.

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{BN}_7\text{OS}_2\text{W}$  ( $M = 805.47 \text{ g/mol}$ )

Ausbeute: 694 mg (82 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.38-7.10 (m, 8H, Ph-*H*), 6.80-6.76 (m, 2H, Ph-*H*), 5.89 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.78 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.76 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 4.91 (d,  $^2J = 12.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 4.86 (d,  $^2J = 12.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 3.44 (d,  $^2J = 12.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.88 (d,  $^2J = 12.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.82 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.29 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 1.57 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$ , ppm):

238.8 (WCO), 204.9 (WCS), 197.3 (WCS), 154.9, 154.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 151.8 (WCN), 150.6, 145.8, 145.0, 144.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 136.0, 135.9, (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.5, 128.9, 128.8, 128.7, 128.3, 127.6 (Ph-C), 108.2, 107.4, 107.0 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 41.7, 40.3 ( $\text{SCH}_2$ ), 17.0, 13.0, 15.3, 13.0, 12.7, 12.5 ( $\text{CCH}_3$ ).

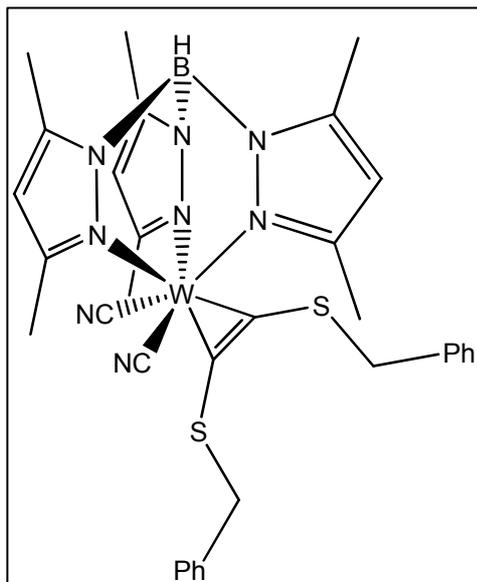
IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2553 (m, BH), 2110 (m, CN), 1930 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 49.21	H 4.50	N 12.17	S 7.96
gef.: C 48.52	H 4.45	N 12.26	S 8.15

#### 4.4.16 [**Bis(benzylthio)acetylen**]**Bis(cyanido)**{**hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato**}**wolfram(II)**] **24**



1.0 g (1.25 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{WF}(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}]$  werden in 5 ml Trimethylsilylcyanid suspendiert und 60 h lang bei 130 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich schleichend von türkis nach braun. Danach wird das überschüssige Trimethylsilylcyanid in einen anderen Schlenkkolben überkondensiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert, um große analysenreine rot-braune Kristalle von **24** zu erhalten.

 $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{BN}_8\text{S}_2\text{W}$  (M = 803.47 g/mol)

Ausbeute: 623 mg (62 %).

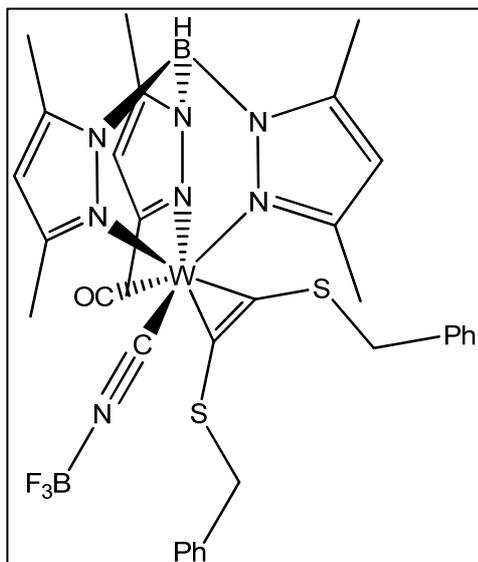
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2569 (m, BH), 2110 (w, CN), 1545 (m, Pyrazol).

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 49.33	H 4.52	N 13.95	S 7.98
gef.: C 50.21	H 4.65	N 13.76	S 7.89

#### 4.4.17 [{"Bis(benzylthio)acetylen}carbonyl(trifluorboratcyanido)-{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)] 25



200 mg (0.25 mmol) [Tp\*W(CN)(CO){ $\eta^2$ -(BnS)CC(SBn)}] werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 2.5 ml einer 0.1 M-Lsg BF<sub>3</sub>\*Et<sub>2</sub>O in Dichlormethan versetzt. Nach 10 min Rühren wird die Lösung auf etwa 5 ml eingeeengt und mit 30 ml *n*-Pentan überschichtet. Das gewünschte Produkt wird in Form blauer Nadeln isoliert.

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>7</sub>OS<sub>2</sub>W (M = 837.27 g/mol)

Ausbeute: 205 mg (98 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

7.40-7.13 (m, 8H, Ph-*H*), 6.79-6.75 (m, 2H, Ph-*H*), 5.90 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.84 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.83 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.90 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 4.81 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 3.37 (d, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.91 (d, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.69 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.40 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.05 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.57 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz,  $\delta$ , ppm):

231.6 (WCO), 209.8 (WCS), 194.8 (WCS), 155.1, 154.0, 151.0 (CCH<sub>3</sub>), 149.7 (WCNBF<sub>3</sub>), 147.0, 145.6, 145.4 (CCH<sub>3</sub>), 135.0, 135.0, (Ph-C<sub>ipso</sub>), 129.4, 128.9, 128.8, 128.3, 128.0, 127.9 (Ph-C), 108.8, 107.7, 107.3 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.8, 40.6 (SCH<sub>2</sub>), 16.4, 15.1, 15.0, 13.0, 12.6, 12.5 (CCH<sub>3</sub>).

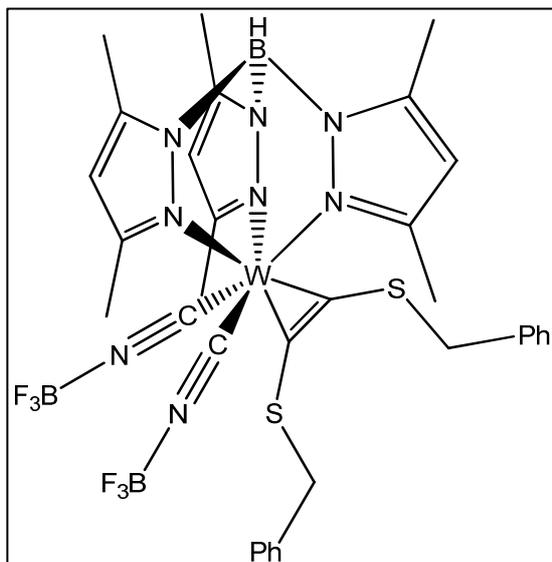
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz,  $\delta$ , ppm):

-144.8 (BF<sub>3</sub>)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2559 (m, BH), 2178 (m, CN), 1950 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

#### 4.4.18 [**Bis(benzylthio)acetylen**]bis(trifluorboratcyanido)- **{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)**] **26**



Die Reaktion wird Analog zu der Synthesevorschrift von **25** durchgeführt, unter Verwendung von 161 mg (0.2 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}]$  und 2 Äq.  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

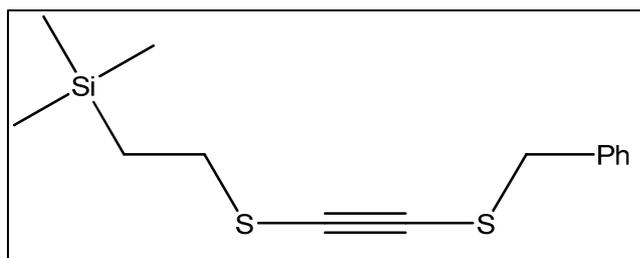
$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_8\text{OS}_2\text{W}$  (M = 939.09 g/mol)

Ausbeute: 178 mg (95 %)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2565 (m, BH), 2201 (m, CN), 1543 (m, Pyrazol).

#### 4.4.19 **(Benzylthio)(trimethylsilylethylthio)acetylen**



10 g (67.5 mmol) Benzylthioacetylen in 200 ml Diethylether werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 27 ml (2.5 M, 1 Äq.) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan umgesetzt. Nach 15 min Rühren werden 2.16 g (25 mmol) über Nacht

getrocknetes Schwefel hinzugegeben und die Suspension auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiteren 3 h Reaktionszeit werden 12.24 g (67.6 mmol) Trimethylsilylethylbromid langsam bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft, wobei die braune Lösung über Nacht bei Umgebungstemperatur weiter gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit etwa 100 ml *n*-Pentan aufgenommen. Das Lithiumbromid wird abfiltriert und der Rückstand fünfmal mit jeweils 30 ml *n*-Pentan gewaschen. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit *n*-Pentan als Laufmittel gereinigt, wobei das Produkt als gelbliches Öl isoliert wird.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>Si (M = 280.52 g/mol)

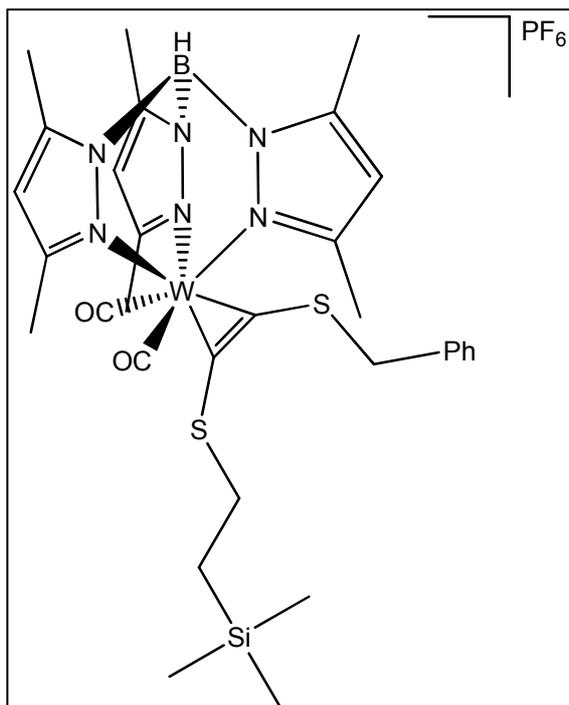
Ausbeute: 17.4 g (62.0 mmol, 92 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ, ppm):7.41-7.11 (m, 5H, Ph-H), 3.88 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.66 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.91 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), - 0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, δ, ppm):138.4 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 130.3, 130.1, 129.4 (PhC), 90.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCC), 88.1 (PhCH<sub>2</sub>SCC), 40.6 (PhCH<sub>2</sub>S), 33.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 19.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), - 0.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).MS (EI<sup>+</sup>): m/z:280 [M], 252 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>].

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 59.94	H 7.19	S 22.86
gef.: C 60.86	H 7.29	S 22.42.

#### 4.4.20 [(Benzylthiotrimethylsilylethylthioacetylen)dicarbonyl- {hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)]- (hexafluorophosphat) **28**-PF<sub>6</sub>



Das Produkt **28**-PF<sub>6</sub> wird Analog zu der Vorschrift 4.4.26 unter Verwendung von 2.98 g (10.62 mmol) (Benzylthio)(trimethylsilylethylthio)acetylen synthetisiert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wird das gewünschte Produkt als grüner Feststoff erhalten.

C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>SiW (M = 962.53 g/mol)

Ausbeute: 8.08 g (79 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 7.63 – 7.43 ppm (m, 5 H, Ph-H), 6.34 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.30 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.22 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.84 (m, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 3.65 (m, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.69 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.12 (m, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.04 (m, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.72 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.24 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.00 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

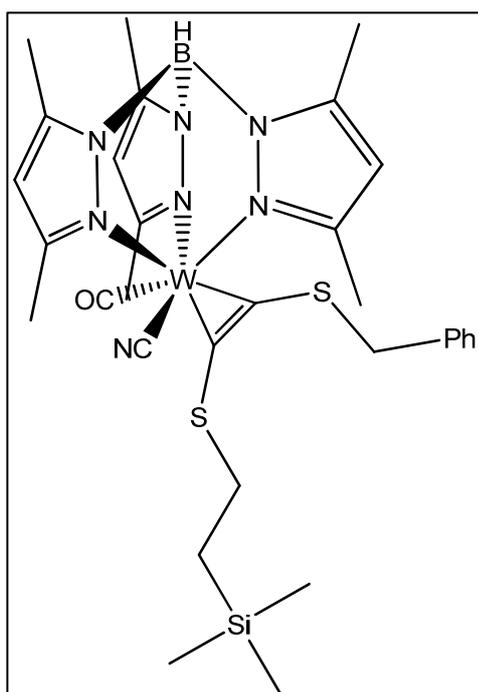
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz, 300K):

δ (ppm) = 216.3 (WCO, <sup>1</sup>J(C, W) = 68.7 MHz), 196.5 (WCS), 157.2, 155.0, 152.3, 152.2, 149.7, 149.4 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 137.1 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 131.4, 131.1, 130.9 (Ph-C), 112.3, 110.7, 110.5 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 45.9 (SCH<sub>2</sub>-Bn), 35.7 (SCH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 18.5, 18.1, 17.3, 17.1, 15.4, 14.9 (CCH<sub>3</sub>), 0.0 (SiCH<sub>3</sub>).

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2565 (b, BH), 2050 (s, CO), 1978 (s, CO), 1605 (m, CC), 1543 (m, Pyrazol).

#### 4.4.21 [(Benzylthiotrimethylsilylethylthioacetylen)carbonylcyanido{hydrotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}-wolfram(II)] **29**



Die Reaktion wird Analog zu der Synthesevorschrift von **23** durchgeführt, unter Verwendung von 2.0 g (2.08 mmol) [Tp<sup>W</sup>(CO)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SBn)}] (PF<sub>6</sub>) in 30 ml THF und 559 mg (2.08 mmol) Bu<sub>4</sub>NCN. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wird die türkise Fraktion aufgefangen und bis zur Trockene eingengt.

$C_{31}H_{42}BN_7OS_2SiW$  (M = 815.58 g/mol)

Ausbeute: 1.32 g (78 %)

 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere):

7.68-7.34 (m, 8 H, Ph-H), 7.05-7.01 (m, 2 H, Ph-H), 6.15 (s, 1 H,  $CH(CCH_3)_2$ ), 6.10 (s, 1 H,  $CH(CCH_3)_2$ ), 6.05 (s, 1 H,  $CH(CCH_3)_2$ ), 6.02 (s, 2 H,  $CH(CCH_3)_2$ ), 6.00 (s, 1 H,  $CH(CCH_3)_2$ ), 5.22 (d,  $^2J = 12.5$  Hz, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 5.15 (d,  $^2J = 12.5$  Hz, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.80 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 3.08 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.65 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.64 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.58 (s, 3 H,  $CCH_3$ ), 2.50 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.48 (s, 3 H,  $CCH_3$ ), 2.45 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.98 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.85 (s, 3 H,  $CCH_3$ ), 1.81 (s, 3 H,  $CCH_3$ ), 1.28 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 0.72 (m, 1 H,  $CH_2SiMe_3$ ), 0.52 (m, 1 H,  $CH_2SiMe_3$ ), 0.25 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.00 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ).

 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere):

241.3, 240.2 (WCO), 208.1, 207.0 (WCS), 198.4, 196.8 (WCS), 157.0, 156.7, 156.5 ( $CH(CCH_3)_2$ ), 154.2, 154.3 (WCN), 147.8, 147.1, 146.9, 146.7 ( $CH(CCH_3)_2$ ), 138.5, 138.3 (Ph- $C_{ipso}$ ), 131.6, 131.3, 131.0, 131.0, 130.9, 130.5, 129.8, 129.7 (Ph-C), 110.3, 109.5, 109.2, 109.1 ( $CH(CCH_3)_2$ ), 43.7, 42.5 ( $CH_2$ ), 35.6, 33.3, 20.8 ( $CH_2$ ), 19.2, 19.1, 18.9, 18.3, 18.0, 17.6, 17.5, 15.2, 14.9, 18.8, 14.7 ( $CCH_3$ ), 0.6, 0.0 ( $Si(CH_3)_3$ ).

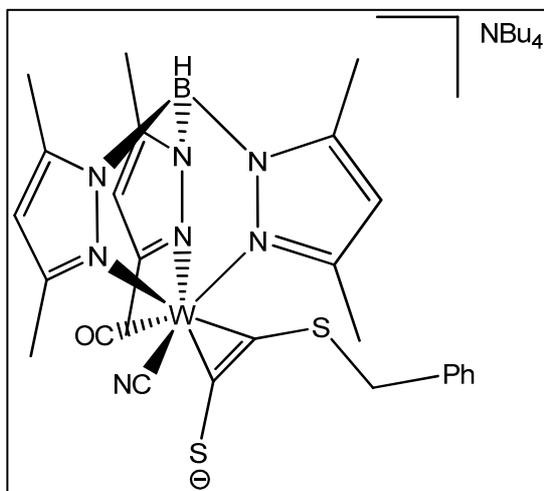
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ):

2553 (m, BH), 2108 (w, CN), 1920 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 45.65	H 5.19	N 12.02	S 7.86
gef.: C 45.04	H 5.29	N 12.05	S 8.03.

#### 4.4.22 Tetrabutylammonium[(Benzylthioacetylenthio)carbonyl-(cyanido){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolframmat(II)] Bu<sub>4</sub>N-27



In Analogie zu der Vorschrift für Bu<sub>4</sub>N-34 werden 3.0 g (3.68 mmol) [Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S) CC(SBn)}] in 50 ml mit 1.16 mg (3.68 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat zur Reaktion gebracht und die Reaktionsmischung 12 h weiter gerührt. Nach der Kristallisation aus THF/*n*-Hexan bei tiefen Temperaturen werden grünlich-rote Kristalle von Bu<sub>4</sub>N-27 isoliert.

C<sub>42</sub>H<sub>65</sub>BN<sub>8</sub>OS<sub>2</sub>W (M = 956.80 g/mol)

Ausbeute: 3.45 g (98 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ, ppm):

7.36-7.27 (m, 5H, Ar-*H*), 6.11 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.97 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.84 (s, 1H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.82 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 4.53 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, SCH<sub>2</sub>Ph), 3.59 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.75 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.62 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.57 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.48 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.01-1.82 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.68 (tq, 8H, <sup>2</sup>J = 7.5 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, 12H, <sup>2</sup>J = 7.5 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz, δ, ppm):

239.9 (WCSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Ph, <sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 76.7 Hz), 222.4 (WCO), 213.7 (WCS, <sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 31.5 Hz), 160.5 (WCN, <sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 66.0 Hz), 156.1, 156.0, 154.8, 146.2, 145.6, 145.5 (CCH<sub>3</sub>), 141.5 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 131.3, 130.2, 128.4 (Ph-C), 109.4, 109.0, 108.6 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 61.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.3 (SCH<sub>2</sub>), 27.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.8, 18.4, 18.1 (CCH<sub>3</sub>), 15.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9, 14.8, 14.7 (CCH<sub>3</sub>).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2534 (m, BH), 2096 (w, CN), 1888 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2537 (m, BH), 2092 (w, CN), 1890 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol).

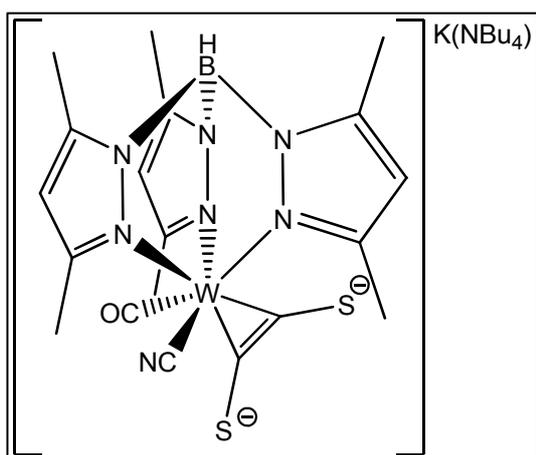
MS (ESI<sup>-</sup>):  $m/z$ :

714 [M].

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 52.72	H 6.85	N 11.71	S 6.70
gef.: C 53.59	H 6.96	N 11.53	S 6.64.

#### 4.4.23 [Acetylendithiolato(carbonyl)cyanido{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}-wolfram(II)](kalium-tetrabutylammonium) 30<sup>2-</sup>



250 mg (0.261 mmol) Bu<sub>4</sub>N-27 werden in 50 mL THF gelöst und für 30 Minuten bei -40 °C gelagert. Anschließend werden 125 mg (0.925 mmol) Kaliumgraphit hinzugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Das Graphit wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

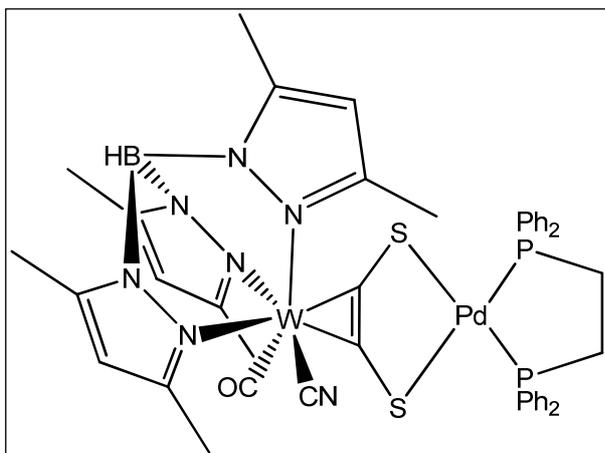
C<sub>35</sub>H<sub>58</sub>BKN<sub>8</sub>OS<sub>2</sub>W (M = 904.77 g/mol)

Ausbeute: 0.124 g (0.137 mmol, 52.4 %)

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2522 (m, BH), 2062 (m, CN), 1850 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol).

#### 4.4.24 [Carbonyl(cyano){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato} wolfram(II)]-( $\eta^2$ -C-C'-acetylendi-thiolato)[{1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan}palladium(II)] **31**



250 mg (0.26 mmol) Bu<sub>4</sub>N-**27** werden in 50 ml THF gelöst und auf -40 °C abgekühlt. 125 mg (0.925 mmol) Kaliumgraphit werden schnell zugegeben und die Suspension anschließend über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Danach gibt man 150 mg (0.26 mmol) [dppePdCl<sub>2</sub>] hinzu und lässt weitere 24 h rühren. Das Rohprodukt wird unter Vakuum getrocknet

und mit vier mal 10 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat entfernt. **31** wird zur Reinigung in 5 ml THF gelöst und 25 ml *n*-Pentan mittels Gasdiffusion in der Kälte bis zur Kristallisation werden eingeleitet.

C<sub>45</sub>H<sub>46</sub>BN<sub>7</sub>OP<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>W (M = 1128.04 g/mol)      Ausbeute: 0.012 g (0.01 mmol, 4 %)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapillare in THF), 81 MHz,  $\delta$ , ppm):

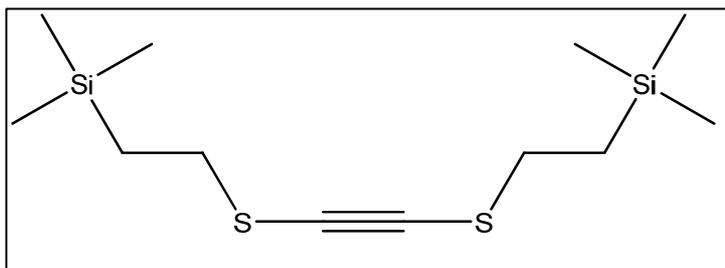
29 (Ph<sub>2</sub>PPd).

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2558 (m, BH), 2102 (m, CN), 1904 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

MS (MALDI): *m/z*:

1101 [M-CN].

**4.4.25 Bis(trimethylsilylethylthio)acetylen**

10 g (43.4 mmol) (Trimethylsilyl) (trimethylsilylethylthio)acetylen in 150 ml THF werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 29 ml (1.5 M, 1 Äq.) MeLi-Lösung in Diethylether zur Reaktion gebracht

und 30 min weiter gerührt. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden 1.39 g (43.4 mmol) getrocknetes Schwefel hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, bis der Schwefel komplett aufgebraucht ist. Danach werden 7.80 g (43.4 mmol) Trimethylsilylethylbromid langsam bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft und die braune Lösung über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit etwa 150 ml *n*-Pentan aufgenommen und das Lithiumbromid abfiltriert. Der Niederschlag wird mit fünfmal jeweils 40 ml *n*-Pentan gewaschen und das Filtrat von Lösungsmittel im Vakuum befreit. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit *n*-Pentan gereinigt, wobei das Produkt als gelbliches Öl anfällt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{Si}_2$  (M = 290.64 g/mol)

Ausbeute: 10.34 g (82 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

2.72 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.95 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.00 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

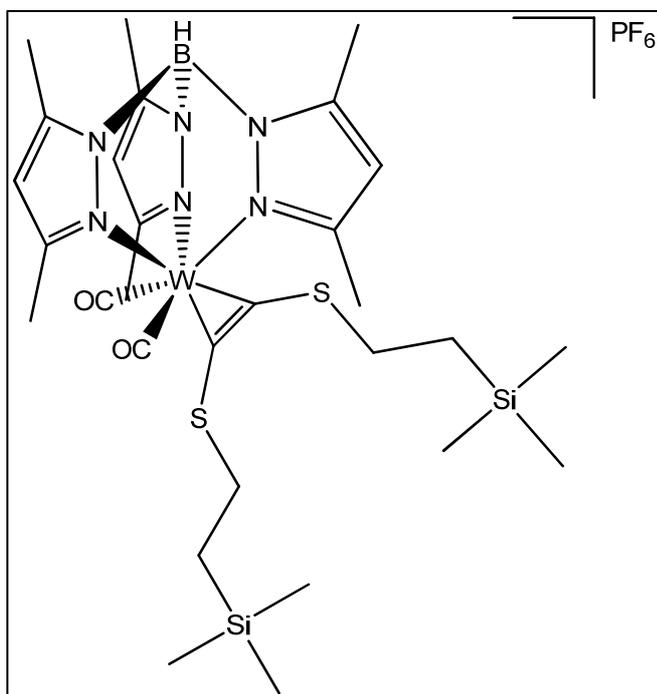
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

88.7 ( $\text{CH}_2\text{CS}$ ), 34.9 ( $\text{SCH}_2$ ), 18.9 ( $\text{SiCH}_2$ ), 0.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

MS ( $\text{EI}^+$ ): *m/z*:

290 [M], 262 [M –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ]

#### 4.4.26 **[{Bis(trimethylsilylethylthio)acetylen}dicarbonyl- {hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)]- (hexafluorophosphat)**



6.0 g (10.62 mmol) [Tp'W(CO)<sub>3</sub>] werden in 200 ml Dichlormethan suspendiert und zuerst mit 3.51 g (10.62 mmol) [FeCp<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) umgesetzt. Zu der grünen Suspension werden nach 15 min Rührzeit 3.09 g (10.62 mmol) Bis(trimethylsilylethylthio)acetylen zuge tropft. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt wurde, kann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Das Rohprodukt wird dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether gewaschen, getrocknet, in wenig

Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel, nach der Elution einer ersten braunen Fraktion unter Zusatz von 10 % Aceton, gereinigt. Die grüne Fraktion wird bis zur Trockene eingeeengt und das gewünschte Produkt als grüner Feststoff erhalten. Zur Züchtung von Einkristallen, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, kann der Komplex in Dichlormethan/Diethylether (1:4) umkristallisiert werden.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>W (M = 972.65 g/mol)

Ausbeute: 8.47 g (82 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K)

δ (ppm) = 6.02 (s, 1 H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.96 (s, 2 H, CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.18 (s, br, 1 H, BH), 3.57 (m, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (m, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 1.69 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.00 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.28 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2K)

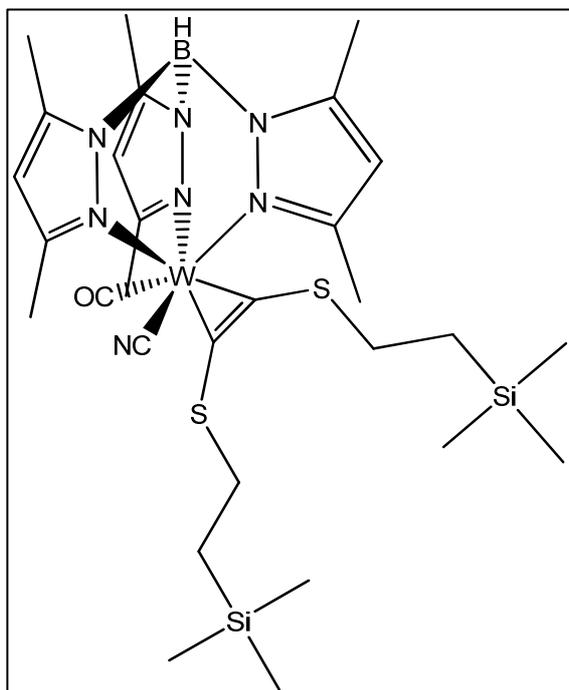
δ (ppm) = 222.0 (WCS, <sup>1</sup>J (C, W) = 26.3 Hz), 216.5 (WCO, <sup>1</sup>J (C, W) = 69 Hz), 197.1 (WCS, <sup>1</sup>J (C,W) = 5.5 Hz), 157.1, 154.9, 152.2, 149.5 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 112.3,

110.5 (CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.0, 35.6 (SCH<sub>2</sub>), 22.0, 17.2 (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 18.5, 18.1, 15.4, 14.9 (CCH<sub>3</sub>), 0.62, 0.0 (SiCH<sub>3</sub>)

CHN – Analyse (%)

ber.:	C 35.81	H 4.97	N 8.64
gef.:	C 35.80	H 4.90	N 8.51

#### 4.4.27 [[Bis(trimethylsilylethylthio)acetylen]carbonylcyanido- {hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)] 33



300 mg (0.31 mmol) [Tp<sup>2</sup>W(CO)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)}](PF<sub>6</sub>) werden in 10 ml THF gelöst und mit 83 mg (0.31 mmol) Bu<sub>4</sub>NCN versetzt. Das Lösungsmittel wird nach 2 h Rührzeit im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Dafür wird das Rohprodukt in wenig (!) Dichlormethan gelöst und Diethylether/Toluol (1:1) als Laufmittel verwendet. Zur Kristallzucht wird das Produkt in sehr wenig Dichlormethan gelöst und mit einer 50-fachen Menge *n*-Pentan überschichtet.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>BN<sub>7</sub>OS<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>W (M = 825.69 g/mol)

Ausbeute: 218 mg (85 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ, ppm):

5.81 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.72 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.69 (s, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.54 (m, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.77 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.64 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.53 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.00 (m, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 0.42 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.21 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.01 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.29 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

239.2 (WCO,  $^1J_{WC} = 28.3$  Hz), 207.1 (WCS,  $^1J_{WC} = 68.9$  Hz), 198.1 (WCS,  $^1J_{WC} = 8$  Hz), 156.4, 156.1 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 153.8 (WCN,  $^1J_{WC} = 67.7$  Hz), 152.1, 147.0, 146.3, 146.0 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 109.6, 108.9, 108.5 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 34.85, 32.67 ( $\text{SCH}_2$ ), 20.4, 18.3 ( $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 18.4, 17.6, 16.9, 14.5, 14.3, 14.2 ( $\text{CCH}_3$ ), – 0.01, – 0.62 ( $\text{SiCH}_3$ ).

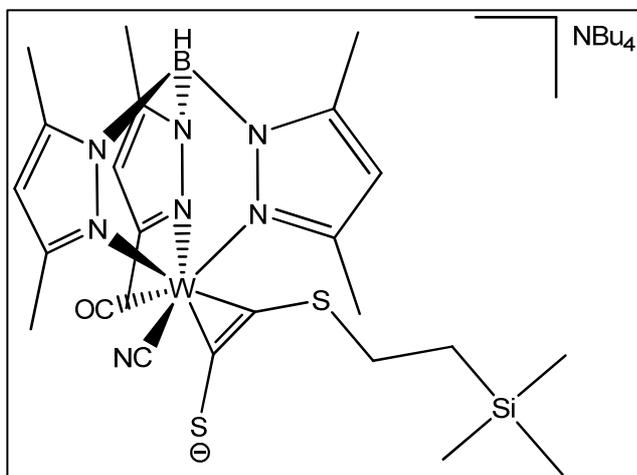
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2553 (s, BH), 2110 (s, CN), 1927 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

CHNS – Analyse (%)

ber.:	C 42.18	H 5.86	N 11.87	S 7.77
gef.:	C 42.28	H 5.81	N 11.70	S 7.91

#### 4.4.28 Tetrabutylammonium[(Trimethylsilylethylthioacetylen-thiolat)carbonyl(cyanido){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)] $\text{Bu}_4\text{N}$ -34



600 mg (0.73 mmol)  $[\text{Tp}^-\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMSC}_2\text{H}_4\text{S)CC(SC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3)\}]$  werden in 15 ml THF gelöst. Zu der türkisen Lösung werden 230 mg (0.73 mmol)

Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat, gelöst in 5 ml THF, gegeben. Nach 36 h Rührzeit wird die rot-grüne Lösung mit 60 ml *n*-Pentan überschichtet. Zur Komplettierung der Kristallisation wird der

Kolben am nächsten Tag für 5 h in den Tiefkühler gelegt. Die Mutterlauge wird abdekantiert, Kristalle mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{40}\text{H}_{71}\text{BN}_8\text{OS}_2\text{SiW}$  ( $M = 966.91$  g/mol)

Ausbeute: 698 mg (99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

6.10 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.97 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.83 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.60 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.08 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.89 (m, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.69 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.64 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.57 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.57 (m, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.49 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.91 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.68 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.21 (t, 12 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.69 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.46 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.00 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

240.3 ( $\text{WCO}$  223.8 ( $\text{WCS}$ ,  $^1J_{\text{WC}} = 75$  Hz),), 216.8 ( $\text{WCS}$ ,  $^1J_{\text{WC}} = 33.2$  Hz), 160.4 ( $\text{WCN}$ ,  $^1J_{\text{WC}} = 69.5$  Hz), 156.2, 156.1, 154.8, 146.1, 145.5, 145.4 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 109.4, 108.9, 108.5 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 61.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.2 ( $\text{SCH}_2$ ), 26.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.8, 18.2, 17.8, 14.9, 14.8, 14.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 16.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.0 ( $\text{SiCH}_3$ ).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2539 (m, BH), 2091 (m, CN), 1882 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2536 (m, BH), 2092 (m, CN), 1888 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol).

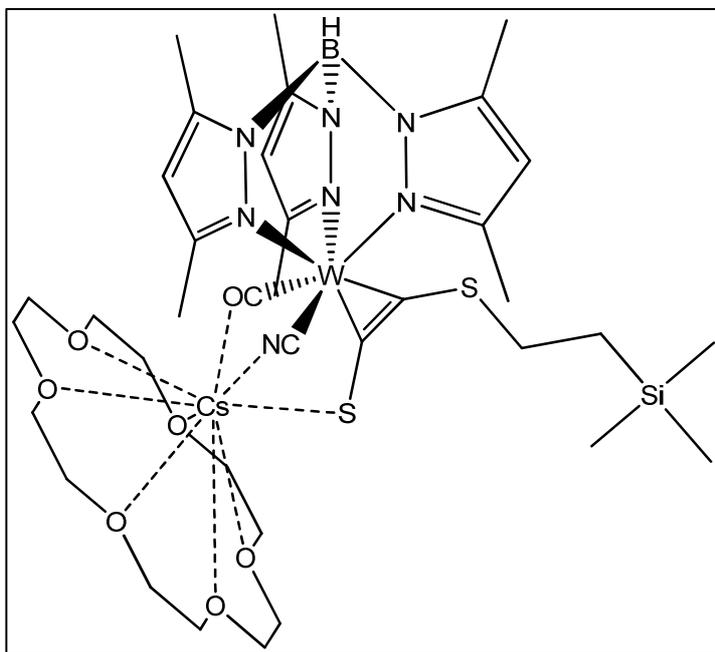
MS ( $\text{ESI}^-$ ):  $m/z$ :

724 [M].

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 49.69	H 7.40	N 11.59	S 6.63
gef.: C 50.32	H 7.52	N 11.45	S 6.43.

#### 4.4.29 Cäsium-18-Krone-6-[(trimethylsilylethylthioacetylen-thiolato)carbonyl(cyanido){hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazolyl)borato}wolframat(II)] Cs-18-Krone-6-34



250 mg (0.30 mmol) [Tp\*W(CN)(CO){ $\eta^2$ -(TMS $C_2H_4S$ )CC(SC $_2H_4SiMe_3$ )}] werden in einer Reaktionsbombe in 20 ml THF gelöst und mit 138 mg (0.9 mmol) CsF sowie 238 mg (0.9 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 3 d bei 100 °C erhitzt. Danach wird die abgekühlte Suspension abfiltriert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in

wenig Acetonitril gelöst und in der Kälte auskristallisiert.

$C_{36}H_{59}BCsN_7O_7S_2SiW$  (M = 1121.67 g/mol)

Ausbeute: 203 mg (60 %)

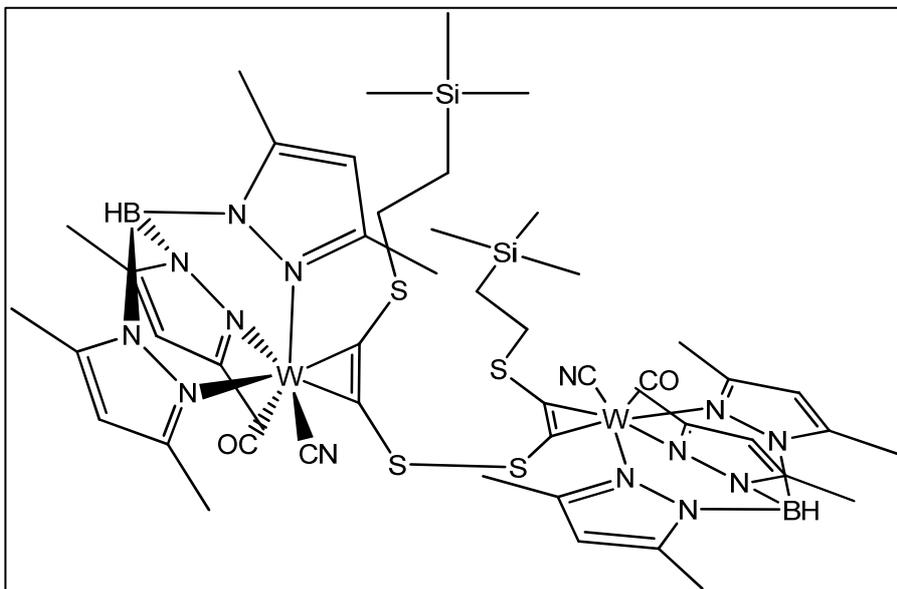
IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ):

2543 (m, BH), 2092 (m, CN), 1863 (s, CO), 1542 (m, Pyrazol).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ):

2545 (m, BH), 2090 (m, CN), 1867 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

**4.4.30 Bis[(Trimethylsilylethylthioacetylen)carbonyl(cyano)-  
{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato}wolfram(II)]disulfid  
35**



500 mg (0.52 mmol)  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(TMSC}_2\text{H}_4\text{S)CCS}\}](\text{Bu}_4\text{N})$  werden in 20 ml THF gelöst. Zu der Lösung werden 66 mg (0.26 mmol)  $\text{I}_2$ , das in 10 ml THF gelöst wurde, zuge tropft. Nach 15 min Rührzeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Feststoff in 20 ml Toluol aufgenommen und der Niederschlag mit Filterpapier abfiltriert. Anschließend wird die grüne Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Große grüne Kristalle werden durch Überschichten einer Lösung von **35** in Dichlormethan mit einer 10-fachen Menge *n*-Pentan erhalten.

$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Si}_2\text{W}_2$  (M = 1448.90 g/mol)

Ausbeute: 273 mg (73 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

5.87 (s, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.79 (s, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.78 (s, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.81 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.42 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.32 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.4-2.1 (m, überlagert, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.67 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.51 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.21 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), - 0.26 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), - 0.28 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm):

239.8, 238.9 (WCO), 210.5, 210.5 (WCS), 194.5, 194.3 (WCS), 157.2, 156.9, 156.9, 156.8 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 154.1, 152.7 (WCN), 152.5, 152.5, 147.9, 147.9, 147.3, 147.2, 146.9, 146.8 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 110.4, 110.3, 109.6, 109.5, 109.4, 109.4

(CH(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.3, 33.0 (SCH<sub>2</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.2, 19.2, 18.7, 18.7, 18.4, 18.3, 17.9, 15.2, 15.0, 14.9, 14.8 (CCH<sub>3</sub>), 0.0 (SiCH<sub>3</sub>).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2553 (m, BH), 2110 (m, CN), 1930 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

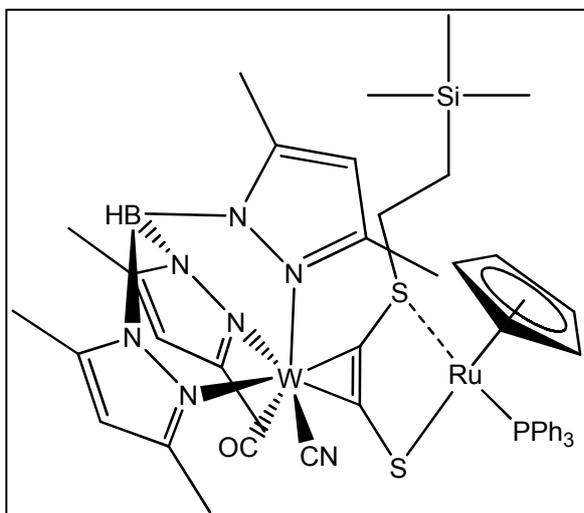
IR (THF,  $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>):

2554 (m, BH), 2112 (m, CN), 1931 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 39.79	H 4.87	N 13.53	S 8.85
gef.: C 40.19	H 4.92	N 13.33	S 8.74

#### 4.4.31 [Carbonyl(cyano){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)bora-to}wolfram(II)]-( $\eta^2$ -C-C'-trimethylsilylethylthioacetylen-thio-lato)[cyklopentadienyl(triphenylphosphan)ruthenium(II)] 39/40



In einer Glove-Box werden 400 mg (0.41 mmol) [Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){ $\eta^2$ -(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CCS}](Bu<sub>4</sub>N) in 20 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 271 mg (0.41 mmol) [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) in 15 ml THF umgesetzt. Nach dem Rühren über Nacht kommt es zu einer Farbveränderung von rot-grün nach tief rot. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol

aufgenommen und der Niederschlag über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird aufkonzentriert und im Tiefkühler gelagert. Die gewünschte Verbindung wird in Form roter Nadeln isoliert. Einkristalle werden aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung bei -40 °C erhalten.

C<sub>94</sub>H<sub>110</sub>B<sub>2</sub>N<sub>14</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>W<sub>2</sub> (M = 2305.79 g/mol)

Ausbeute: 296 mg (62 %)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$ , ppm, zwei Isomere):

7.57-7.29 (m, 30 H, Ph-*H*), 6.09 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 6.04 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.92 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.82 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.78 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 5.71 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 4.36 (s, 10 H, Cp-*H*), 3.8 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.91 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.64 (s, 9 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.58 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.51 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.40 (m, überlagert, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.27 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.92 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.81 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.71 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.9-0.3 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.00 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.05 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$ , ppm):

243.9 (WCO), 235.5 (WCS), 232.4 (WCS), 157.2, 156.9, 155.6, 154.3, 147.3, 146.1 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 140.2, 139.1, 138.5 (Ph- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.1, 135.9, 134.5, 134.4, 134.3, 131.6, 131.4, 130.7, 130.6 (Ph-*C*), 110.2, 110.0, 109.7 ( $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$ ), 79.2 (Cp-*C*), 44.9 ( $\text{SCH}_2$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 19.5, 19.0, 18.7, 15.2, 14.9, 14.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 0.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2550 (m, BH), 2110 (m, CN), 1917 (s, CO), 1544 (m, Pyrazol).

IR (ATR,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2533 (m, BH), 1913 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).



2530 (m, BH), 2090 (m, CN), 1875 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol)

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2530 (m, BH), 2090 (m, CN), 1875 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol)

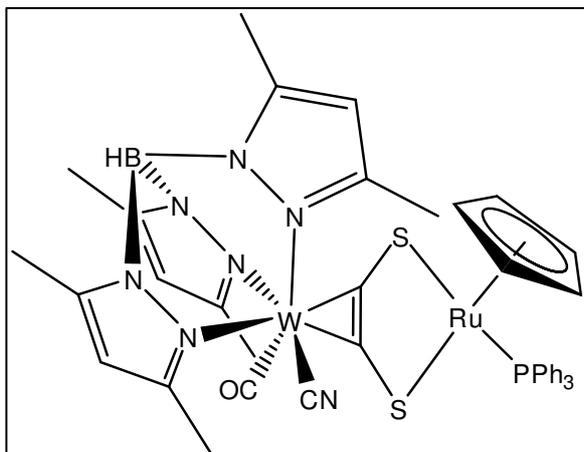
MS (ESI<sup>-</sup>):  $m/z$ :

1052 [M].

CHNS-Analyse (M\*THF, %):

ber.: C 54.51	H 6.34	N 8.20	S 4.69
gef.: C 55.69	H 6.56	N 7.98	S 4.52

#### 4.4.33 [Carbonyl(cyanido){hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)-borato}wolfram(II)]-( $\eta^2$ -C-C'-acetylendithiolato)-[Zyklopentadienyl(triphenylphosphan)ruthenium(III)] 41



Bu<sub>4</sub>N-**41** wird an der Luft in wenig THF gelöst und säulenchromatographisch mit Diethylether als Laufmittel gereinigt, wobei aus dem roten Produkt entstehende violette Fraktion gesammelt wird. Die Lösung wird aufkonzentriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Mutterlauge wird verworfen und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Zum Züchten von Einkristallen wird das

Produkt in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet.

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>BN<sub>7</sub>OPRuS<sub>2</sub>W (M = 1051.65 g/mol)

IR (THF,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2551 (m, BH), 2107 (m, CN), 1908 (s, CO), 1545 (m, Pyrazol).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

2558 (m, BH), 2102 (m, CN), 1904 (s, CO), 1543 (m, Pyrazol).

MS (MALDI-TOF):  $m/z$ :

429 [CpRuPPh<sub>3</sub>], 762 [M-PPh<sub>3</sub>-CO]

CHNS-Analyse (%):

ber.: C 47.97	H 4.03	N 9.32	S 6.10
gef.: C 47.21	H 3.97	N 9.18	S 6.02

## 4.5 Kristallographische Daten

### Ph<sub>2</sub>PCCBn

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> PS
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	332.38
Z	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>
Zellparameter:	
a / Å	5.7286(11)
b / Å	8.1521(16)
c / Å	18.251(4)
α / °	90
β / °	90.485(3)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	852.3(3)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.19 × 0.12
Farbe	farblos
Temperatur / K	153(1)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	4048
Beobachtete Reflexe	3701
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.295
Parameterzahl	348

**[Tp<sup>W</sup>(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCCSBn)](PF<sub>6</sub>)**

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>39</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> SW
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1042.42
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellparameter:	
a / Å	11.0563(6)
b / Å	11.087686)
c / Å	17.7568(10)
α / °	105.4470(8)
β / °	100.7490(8)
γ / °	95.5020(9)
V / Å <sup>3</sup>	2036.82(19)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.12 × 0.09 × 0.04
Farbe	orange
Temperatur / K	153(1)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	10903
Beobachtete Reflexe	9579
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.295
Parameterzahl	1036

**Ph<sub>2</sub>BnPCCS**

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> PS
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	332.38
Z	3
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 3(2)
Zellparameter:	
a / Å	10.5699(3)
b / Å	10.5699(3)
c / Å	13.7063(9)
α / °	90
β / °	120
γ / °	1326.15(10)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.19 × 0.10 × 0.08
Farbe	farblos
Temperatur / K	153(1)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	4780
Beobachtete Reflexe	4236
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.249
Parameterzahl	208

**[Tp<sup>W</sup>(CO)(THF){η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}](OTf)**

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>3</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1000.62
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Zellparameter:	
a / Å	11.5565(4)
b / Å	17.8470(7)
c / Å	21.5758(8)
α / °	90
β / °	103.4840(10)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	4327.3(3)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.07 × 0.06 × 0.02
Farbe	grün
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	12560
Beobachtete Reflexe	10185
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.591
Parameterzahl	525

**[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}]**

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	890.39
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellparameter:	
a / Å	17.6130(8)
b / Å	10.6959(4)
c / Å	19.8061(7)
α / °	90
β / °	96.356(2)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	3708.3(3)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.65 × 0.35 × 0.10
Farbe	blau
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	13389
Beobachtete Reflexe	11423
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.595
Parameterzahl	453

**[Tp<sup>W</sup>(CN)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}]**

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> BN <sub>8</sub> S <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	803.48
Z	4
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	Pca2 <sub>1</sub>
Zellparameter:	
a / Å	13.7801(5)
b / Å	14.6797(5)
c / Å	16.4364(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	3324.88(19)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.13 × 0.03
Farbe	orange
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	8427
Beobachtete Reflexe	5006
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.605
Parameterzahl	416

**[Tp<sup>W</sup>(CNBF<sub>3</sub>)(CO){η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}]**

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>7</sub> OS <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	958.2
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (2)
Zellparameter:	
a / Å	10.1851(3)
b / Å	12.8928(4)
c / Å	16.3183(5)
α / °	106.51(0)
β / °	102.56(0)
γ / °	96.83(0)
V / Å <sup>3</sup>	1967.48(172)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.12 × 0.02
Farbe	blau
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	39997
Beobachtete Reflexe	10397
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.61733
Parameterzahl	520

**[Tp<sup>W</sup>(CNBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-(BnS)CC(SBn)}]**

Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1108.95
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellparameter:	
a / Å	12.2295(6)
b / Å	12.9816(7)
c / Å	16.3471(13)
α / °	99.14(0)
β / °	104.51(0)
γ / °	110.86(0)
V / Å <sup>3</sup>	2257.9(41)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.12 × 0.02
Farbe	braun
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	48502
Beobachtete Reflexe	13077
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.63102
Parameterzahl	651

**[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SBn)}]**

Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> BCN <sub>7</sub> OS <sub>2</sub> SiW
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	815.59
Z	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (2)
Zellparameter:	
a / Å	9.8605(4)
b / Å	11.3721(4)
c / Å	16.4815 (5)
α / °	74.13(0)
β / °	79.76(0)
γ / °	80.34(0)
V / Å <sup>3</sup>	1736.59(115)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.33 × 0.16 × 0.15
Farbe	grün
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	41138
Beobachtete Reflexe	11049
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.55965
Parameterzahl	438

**(Bu<sub>4</sub>N)[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(Bn)}]**

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>73</sub> BCN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1028.9
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 1 21/c1
Zellparameter:	
a / Å	9.6419(5)
b / Å	31.1641(13)
c / Å	16.7339(7)
α / °	90
β / °	93.97(0)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	5016.17(80)
Kristalldimension /mm <sup>3</sup>	0.65 × 0.35 × 0.10
Farbe	blau
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	13389
Beobachtete Reflexe	11423
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.36234
Parameterzahl	453

**[Tp'W(CN)(CO){ $\eta^2$ -C,C'-SCCS-Pd(dppe)}]**

Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>50</sub> BCl <sub>4</sub> N <sub>7</sub> OP <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1297.86
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 1 21/n
Zellparameter:	
a / Å	17.4616(5)
b / Å	14.9797(4)
c / Å	19.7098(6)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	94.61(2)
$\gamma$ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	5138.8(3)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.31 × 0.29 × 0.06
Farbe	braun
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	87622
Beobachtete Reflexe	17639
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.678
Parameterzahl	605

**[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(TMSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}]**

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> BN <sub>7</sub> OS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	825.70
Z	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
Zellparameter:	
a / Å	10.2528(5)
b / Å	17.9024(8)
c / Å	41.509(2)
α / °	90
β / °	91.626(2)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	7615.9(6)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.32 × 0.11
Farbe	grün
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	135103
Beobachtete Reflexe	27538
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.440
Parameterzahl	825

**(Bu<sub>4</sub>N)[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}]**

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>71</sub> BN <sub>8</sub> OS <sub>2</sub> SiW
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	966.92
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Zellparameter:	
a / Å	17.0321(11)
b / Å	14.2346(9)
c / Å	20.2164(13)
α / °	90
β / °	105.603(3)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	4720.7(5)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.17 × 0.14 × 0.02
Farbe	violett
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	33654
Beobachtete Reflexe	9313
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.360
Parameterzahl	552

**(Cs-18-Krone-6)[Tp<sup>+</sup>W(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}]**

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>59</sub> BCsN <sub>7</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> SiW
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1121.67
Z	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 1 21/n 1
Zellparameter:	
a / Å	14.6864(3)
b / Å	26.7311(6)
c / Å	16.4407(4)
α / °	90
β / °	115.1410(10)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	5842.9(2)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.56 × 0.20 × 0.03
Farbe	violett
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	75841
Beobachtete Reflexe	16441
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.595
Parameterzahl	640

**[Tp<sup>W</sup>(CN)(CO){η<sup>2</sup>-(S)CC(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)}]₂**

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1448.92
Z	4
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	P b c n
Zellparameter:	
a / Å	24.3579(8)
b / Å	14.8108(5)
c / Å	16.7620(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	6036.2(3)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.47 × 0.7 × 0.04
Farbe	grün
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	49995
Beobachtete Reflexe	6562
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.594
Parameterzahl	347

**[Tp'W(CN)(CO){ $\eta^2$ -C,C'-SCCS-Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>**

Summenformel	C <sub>94</sub> H <sub>110</sub> B <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	2305.79
Z	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c`
Zellparameter:	
a / Å	26.2331(6)
b / Å	23.9353(5)
c / Å	17.7476(3)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	103.358(1)
$\gamma$ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	10842.2(4)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.47 × 0.08 × 0.07
Farbe	rot
Temperatur / K	142(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	111156
Beobachtete Reflexe	31261
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.597
Parameterzahl	1143

**[Tp'W(CN)(CO){ $\eta^2$ -C,C'-SCCS-Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}**

Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>7</sub> OPRuS <sub>2</sub> W
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1054.51
Z	8
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zellparameter:	
a / Å	19.8419(5)
b / Å	21.0074(6)
c / Å	22.1875(6)
$\alpha$ / °	69.433(1)
$\beta$ / °	75.799(1)
$\gamma$ / °	89.862(1)
V / Å <sup>3</sup>	8358.4(4)
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.09 × 0.08 × 0.04
Farbe	schwarz
Temperatur / K	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	148622
Beobachtete Reflexe	39974
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.676
Parameterzahl	2079



## **6. LITERATURVERZEICHNIS**

- <sup>1</sup> F. Diehl, J. Fabian, B.A. Hess, H. Meyer, A. Schweig, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7651 f.
- <sup>2</sup> J. R. Berenguer, M. Bernechea, J. Fornies, A. Garcia, E. Lalinde, *Organometallics* **2004**, *23*, 4288-4300.
- <sup>3</sup> I. Moldes, E. Encarnación, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 165-174.
- <sup>4</sup> M. J. Mays, K. Sarveswaran, G. A. Solan, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *354*, 21-28.
- <sup>5</sup> R. B. King, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2374-2379.
- <sup>6</sup> (a) T. M. Nickel, S. Y. W. Yau, M. J. Went, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 775 f  
(b) A. K. Powell, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 439-445.
- <sup>7</sup> (a) M. A. Bach, P. Parameswaran, E. D. Jemmis, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 2149-2156; (b) T. Beweries, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241-244.
- <sup>8</sup> N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 60-61.
- <sup>9</sup> T.-Y. Lee, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10300 f.
- <sup>10</sup> A.F. Hill, J.N. Malget, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 1177 f.
- <sup>11</sup> W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- <sup>12</sup> W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 624-631.
- <sup>13</sup> (a) M. Schaffrath, *Diplomarbeit*, Universität Münster **2003**. (b) W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *21*, 3526-3532. (c) W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. C. Ariza, T. Pape, *Chem. Sci.* **2007**, *62*, 791-798. (d) W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791-4800.
- <sup>14</sup> (a) J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6564-6570; (b) B. S. Bronk, J. D. Protasiewicz, L. E. Pence, S. J. Lippard, *Organometallics* **1995**, *14*, 2177-2187.
- <sup>15</sup> (a) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chemical Science* **2011**, *2*, 77-79. (b) S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051.

- <sup>16</sup> (a) A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816–13817; (b) G. Aitken, N. Hazari, A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, O. Summerscales, J. C. Green, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11080-11088.
- <sup>17</sup> (a) D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 511-512; (b) D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. of Organometallic Chem.* **1986**, *299*, C38-C42.
- <sup>18</sup> A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 224 f.
- <sup>19</sup> Y. Wang, J. J. R. Fraústo Da Silva, A. J. L. Pombeiro, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, R. A. Henderson, L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1183 f.
- <sup>20</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- <sup>21</sup> (a) A. Sawabe, S.A. Filla, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7685 f. (b) T. Wada, M. Sekine, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 757 f.
- <sup>22</sup> M. J. Meel, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2009**.
- <sup>23</sup> D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5381–5383.
- <sup>24</sup> U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, *3*, 333–335.
- <sup>25</sup> (a) A. E. Fenster, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 915-920; (b) A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1996**, *15*, 3791-3797; (c) G. J. Collins, W. R. Poper, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, C9-C12.
- <sup>26</sup> P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801-1846.
- <sup>27</sup> (a) M. Poliakoff, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2022-203; (b) R. A. Pickering, R. J. Angelici *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2035-2037.
- <sup>28</sup> E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391-406.
- <sup>29</sup> P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801-1846.
- <sup>30</sup> A. F. Fenster, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2035-2037.
- <sup>31</sup> W. Yarbrough II, G. V. Calder, J. G. Verkade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 705-706.
- <sup>32</sup> W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- <sup>33</sup> E. Schaumann, J. Lindstaedt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1728–1738.
- <sup>34</sup> T. R. Klein, M. Bergemann, N. A. M. Yehia, E. Fanghanel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4626–4631.
- <sup>35</sup> S. Lysenko, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2008**.
- <sup>36</sup> S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.

- <sup>37</sup> S. G. Feng, A. S. Gamble, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3504 f.
- <sup>38</sup> C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3825-3830.
- <sup>39</sup> C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3825-3830.
- <sup>40</sup> S. Lysenko, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2008**.
- <sup>41</sup> (a) R. Klein, M. Bergemann, N. A. M. Yehia, E. Fanghänel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4626–4631; (b) S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 1008 f.
- <sup>42</sup> M. Okazaki, M. Takano, K. Yoshimura, *J. of Organometallic Chem.* **2005**, *690*, 5318–5332.
- <sup>43</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- <sup>44</sup> M. Schaffrath, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2006**.
- <sup>45</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053-2054.
- <sup>46</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053-2054.
- <sup>47</sup> C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, 4. Auflage, „Riedel: Moderne Anorganische Chemie“, S. 543.
- <sup>48</sup> C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, 4. Auflage, „Riedel Moderne Anorganische Chemie“, S. 543.
- <sup>49</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
- <sup>50</sup> J. Buddrus, 4. Auflage, „Grundlagen der organischen Chemie“, S. 369.
- <sup>51</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- <sup>52</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- <sup>53</sup> N. G. Conelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- <sup>54</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, 101. Auflage, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, S. 992-993.
- <sup>55</sup> C. Loschen, G. Frenking *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 778–784.
- <sup>56</sup> B. Minaeva, V. Minaeva, G. Baryshnikova, M. Girtub and H. Agren, *Molecular Simulation* **2011**, *37*, 670–677.

- <sup>57</sup> W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3526–3532.
- <sup>58</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053-2054.
- <sup>59</sup> W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- <sup>60</sup> W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- <sup>61</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 8. Auflage, S. 54.
- <sup>62</sup> private Mitteilung W. W. Seidel
- <sup>63</sup> M. Schaffrath, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2006**.
- <sup>64</sup> P. Petzold, „Chemie: Eine Einführung“, S. 738.
- <sup>65</sup> M. Schaffrath, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2006**.
- <sup>66</sup> (a) R. Klein, M. Bergemann, N. A. M. Yehia, E. Fanghänel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4626–4631; (b) S.J. Harris, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 1008 f.
- <sup>67</sup> M. Schaffrath, „Synthese und Koordinationschemie neuartiger Metallthiolatliganden“, Diplomarbeit Münster 2003.
- <sup>68</sup> S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288 f.
- <sup>69</sup> M. Schaffrath, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2006**.
- <sup>70</sup> U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P.G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3333 f.
- <sup>71</sup> D. Tamarkin, M. Rabinovitz, *Synthesis* **1987**, *2*, 196.
- <sup>72</sup> D. Taher, A. I. Wallbank, E. A. Turner, H. L. Cuthbert, J. F. Corrigan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4616–4620.
- <sup>73</sup> E. Rüba, W. Simanko, K. Mauthner, K.M. Soldouzi, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3843 f.
- <sup>74</sup> M. Schaffrath, *Dissertationsschrift*, Universität Münster, **2006**.